

Universidade Federal do Rio Grande do Sul

Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais

**Nanoestruturas de SrTiO_3 , SrTiO_xN_y e $\text{SrTiO}_{3\pm\delta}$: Síntese e caracterização
para aplicação em conversão de energia**

Anderson Thesing

Tese de Doutorado
Porto Alegre, março de 2019.

Universidade Federal do Rio Grande do Sul

Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais

**Nanoestruturas de SrTiO_3 , SrTiO_xN_y e $\text{SrTiO}_{3\pm\delta}$: Síntese e caracterização
para aplicação em conversão de energia**

Anderson Thesing

Tese realizada sob a orientação da Prof. Dra. Jacqueline Ferreira Leite Santos e co-orientação do Prof. Dr. Marcos José Leite Santos, apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais da Universidade Federal do Rio Grande do Sul, em preenchimento parcial dos requisitos para a obtenção do título de Doutor em Ciência dos Materiais.

Porto Alegre, março de 2019.

AGRADECIMENTOS

A minha família. Sem o apoio e confiança de todos não conseguiria completar esta etapa de crescimento profissional. Em especial, aos meus irmãos Miguel Henrique e Lorena.

A minha namorada Lara, por estar presente incondicionalmente em todos os momentos do desenvolvimento deste trabalho. Por todas as colaborações e ajuda. Obrigado por todo amor, competência e dedicação.

A minha orientadora, Prof. Dra. Jacqueline Ferreira Leite Santos, e ao meu co-orientador, Prof. Dr. Marcos José Leite Santos, por toda orientação, dedicação, paciência, incentivo e amizade em todos os momentos da minha formação profissional.

A Universidade Federal do Rio Grande do Sul, pela infraestrutura fornecida para o desenvolvimento do trabalho. Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) pela bolsa de doutorado.

A Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES), pela bolsa Programa de Doutorado Sanduíche no Exterior. Ao professor Alexandre G. Brolo, da University of Victoria – Canada, pela recepção e apoio durante 5 meses de pesquisa.

Aos integrantes do Laboratório de Materiais Aplicados e Interfaces pelo convívio. Em especial, aos meus colegas Lara Loguercio, Eduardo Damiani e Maurício de Oliveira Vaz, pelas colaborações neste trabalho.

Ao grupo do professor André Rodrigues Muniz, em especial ao Pedro Demingos, pela colaboração e discussão neste trabalho através de simulações de dinâmica molecular.

Aos professores Sergio Ribeiro Teixeira, Edilson Valmir Benvenuti e Sherdil Khan pela participação e colaboração como banca examinadora do exame de qualificação e sugestões ao trabalho. Ao Dr. Jesum Fernandes por todas as sugestões construtivas ao trabalho.

Ao Centro de Microscopia Eletrônica da UFRGS, pelas análises de microscopia eletrônica, em especial ao Rodolfo, Mateus, Aline, Cris e Raquel. Ao Centro de Ciência e Nanotecnologia da UFRGS, pelas análises de difração de raios X e microscopia eletrônica, em especial ao Tao, Otelo e Lucas. Ao Laboratório Multiusuário de Análises de Superfície da UFRGS, pelas análises de espectroscopia de fotoelétrons, em especial ao Professor Daniel E. Weibel e Kathlin.

E, a todos aqueles que de alguma forma contribuíram para que a realização deste trabalho fosse possível.

LISTA DE TRABALHOS GERADOS

Artigos publicados em periódicos científicos durante o período de doutorado:

1. **A. Thesing**, L. F. Loguercio, B. S. Noremberg, J. H. Alano, R. M. Silva, M. O. Orlandi, G. Marin, J. F. L. Santos, N. L. V. Carreno, Tunable graphene oxide inter-sheet distance to obtain graphene oxide–silver nanoparticle hybrids, *New J. Chem.*, vol. 43, n. 3, pp. 1285–1290, 2019.
2. **A. Thesing**, J. E. R. do Nascimento, R. G. Jacob, J. F. L. Santos, Eucalyptus Oil-Mediated Synthesis of Gold Nanoparticles, *J. Chem. Chem. Eng.*, vol. 12, n. 2, pp. 52–59, 2018.
3. R. M. E. Silva, **A. Thesing**, V. G. Deon, A. G. Osório, B. S. Noremberg, N. H. Marins, M. O. Orlandi, F. V. Motta, R. M. Nascimento, N. L. V. Carreno, Flexible composite via rapid titania coating by microwave-assisted hydrothermal synthesis, *Bull. Mater. Sci.*, vol. 40, n. 3, 2017.
4. **A. Thesing**, L. F. Loguercio, M. J. L. Santos, e J. Ferreira, Simple Approach to Obtain a Localized Surface Plasmon Resonance Sensor Based on poly(dimethylsiloxane)/ Gold Nanoparticles Nanocomposite, *J. Nanosci. Nanotechnol.*, vol. 16, n. 9, 2016.
5. J. F. L. Santos, M. J. L. Santos, **A. Thesing**, F. Tavares, J. Griep, M. R. F. Rodrigues, Localized surface plasmon resonance applied to biosensors and solar cells, *Quim. Nova*, vol. 39, n. 9, 2016.
6. J. W. Menezes, **A. Thesing**, C. Valsecchi, L. E. Armas, A. G. Brolo, Improving the performance of gold nanohole array biosensors by controlling the optical collimation conditions, *Appl. Opt.*, vol. 54, n. 21, 2015.
7. M. C. Oliveira, A. L. S. Fraga, **A. Thesing**, R. L. Andrade, J. F. L. Santos, M. J. L. Santos, Interface dependent plasmon induced enhancement in dye-sensitized solar cells using gold nanoparticles, *J. Nanomater.*, vol. 2015, 2015.
8. L. F. Loguercio, C. C. Alves, **A. Thesing**, e J. Ferreira, Enhanced electrochromic properties of a polypyrrole-indigo carmine-gold nanoparticles nanocomposite, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 17, n. 2, 2015.

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS	viii
LISTA DE TABELAS.....	xv
RESUMO.....	xvi
ABSTRACT.....	xvii
1. INTRODUÇÃO	18
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	20
2.1. MATERIAIS DE ESTRUTURA PEROVSKITA.....	20
2.1.1. Óxidos de Perovskita	21
2.1.2. Defeitos em óxidos de perovskita.....	23
2.1.3. Dopagem de óxidos de perovskita.....	26
2.2. TITANATO DE ESTRÔNCIO.....	27
2.2.1. Dopagem em SrTiO ₃ : vacâncias de oxigênio e nitrogênio	30
2.3. ROTAS DE SÍNTESE DE ÓXIDOS DE PEROVSKITA	31
2.3.1. Síntese hidrotermal/solvotermal de óxidos de perovskita.....	33
2.4. ENERGIA SOLAR	33
2.4.1 Produção de hidrogênio	34
2.4.1.1 Fotoeletrólise	35
2.4.1.2 Fotólise.....	35
2.4.1.2.1. Agentes de sacrifício	38
2.4.1.2.2. Co-catalisadores.....	38
3. MATERIAIS E MÉTODOS	39
3.1. MATERIAIS.....	39
3.2. MÉTODOS.....	39
3.2.1. Síntese de TiO ₂ amorfo, anatásio e rutilo	39
3.2.2. Síntese do SrTiO ₃ a partir do TiO ₂ polimórfico	39

3.2.3. Dopagem das nanopartículas de SrTiO ₃	40
3.2.3.1. Dopagem com vacâncias de oxigênio	40
3.2.3.2. Dopagem com nitrogênio	41
3.2.4. Síntese de estruturas “ <i>flower-like</i> ” de SrTiO ₃	41
3.2.4.1 Dopagem com vacâncias de oxigênio das partículas <i>flower-like</i> de SrTiO ₃	42
3.2.5. Caracterizações	42
3.2.6. Métodos computacionais.....	44
3.2.7. Produção de hidrogênio	45
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	46
4.1. CARACTERÍSTICAS DOS PRECURSORES DE TiO ₂	46
4.2. SÍNTESE DE NANOPARTÍCULAS DE SrTiO ₃	50
4.2.1. Influência da proporção molar Sr/Ti.....	50
4.2.2. SrTiO ₃ obtido a partir de TiO ₂ amorfo	52
4.2.3. SrTiO ₃ obtido a partir de TiO ₂ anatasio e TiO ₂ rutilo	59
4.2.4. Mecanismo de crescimento das nanopartículas de SrTiO ₃	61
4.3. DOPAGEM DAS NANOPARTÍCULAS DE am-SrTiO ₃ -200 °C	68
4.3.1. Dopagem por vacâncias de oxigênio	68
4.3.2. Dopagem com nitrogênio	75
4.4. OBTENÇÃO DE PARTÍCULAS “ <i>FLOWER-LIKE</i> ” DE SrTiO ₃	81
4.4.1. Efeito do tempo de tratamento solvotermal	81
4.4.2. Efeito da temperatura no tratamento térmico sem controle de atmosfera	85
4.4.3. Efeito da temperatura no tratamento térmico em atmosfera de argônio.....	92
4.4.4. Mecanismo de crescimento das partículas “ <i>flower-like</i> ” de SrTiO ₃	101
4.5. PRODUÇÃO DE HIDROGÊNIO ATRAVÉS DA FOTÓLISE DA ÁGUA	108
4.5.1. Amostras SrTiO _{3±δ} e SrTiO _x N _y	108
4.5.2. Amostras <i>fl</i> -SrTiO ₃ -3h_T e <i>fl</i> -SrTiO _{3±δ} -3h_T.....	109

4.5.3. Mecanismo de produção de H ₂ para as amostras SrTiO _{3±δ} , SrTiO _x N _y , <i>fl</i> -SrTiO ₃ -3h_T e <i>fl</i> -SrTiO _{3±δ} -3h_T.....	110
5. CONCLUSÃO	113
6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	114

LISTA DE FIGURAS

- Figura 1. Exemplo dos elementos que podem ocupar os três sítios (A, B e X) da estrutura perovskita com 100 % de ocupação. Adaptado da ref. 8.20
- Figura 2. Estrutura cristalina cúbica de óxido de perovskita ABO_3 . Cátions A em amarelo, cátions B em azul e oxigênio em violeta.21
- Figura 3. Variação da energia livre (ΔG) em um cristal com o aumento do número de defeitos.23
- Figura 4. Representação esquemática de possíveis defeitos pontuais em sólidos cristalinos. Defeitos intersticial (vermelho), deslocamento de borda (laranja), Frenkel (roxo), vacância ou Schottky (marrom) e substitucional (azul).24
- Figura 5. (a) Representação da banda de energia eletrônica para um material sólido na separação interatômica de equilíbrio. (b) Energia eletrônica em função da separação interatômica de n átomos na formação da banda eletrônica. Em laranja: BC; em azul, BV, em vermelho: nível de energia atômico.25
- Figura 6. Duas das possíveis configurações das bandas eletrônicas de uma estrutura ABO_3 através de dopagem.26
- Figura 7. Estrutura da perovskita $BaTiO_3$ (óxido) convertido em $BaTiO_{3-x}H_x$ (oxihidreto) pela redução através de CaH_2 .⁴² A estrutura $BaTiO_{3-x}H_x$ é convertida em $BaTiO_{3-x}N_{2x/3}$ (oxinitreto) pelo tratamento a baixa temperatura (375-550 °C) com NH_3 . Em verde escuro os átomos de Ba, cinza os átomos de Ti, vermelho os átomos de O, azul os átomos de H e em verde claro os átomos de N.⁴³ Os círculos representam as cores das respectivas perovskitas.27
- Figura 8. Imagens de MEV do $SrTiO_3$ sintetizado em diferentes valores de pKa e concentração de alcoóis. As linhas correspondem aos diferentes álcoois utilizados. As colunas (esquerda para direita) correspondem ao aumento da concentração utilizada de cada álcool. (a) etanol, (b) 1,4-butanodiol, (c) 1,2-propanodiol, (d) etileno glicol e (e) pentaeritritol. As linhas (a) e (b) possuem uma barra de escala de 200 nm, como mostrado em (a) I. As linhas (c), (d) e (e) possuem uma barra de escala de 100 nm como mostrado em (c) I.⁴⁷28
- Figura 9. Imagens de MEV e desenhos esquemáticos correspondentes dos nanocristais de $SrTiO_3$ sintetizados com a evolução da morfologia de uma estrutura do tipo cubo para um dodecaedro rômbo truncado com o aumento da adição de 1,3-propanodiol de (a) 0 ml, (b) 1 ml, (c) 3 ml e (d) 5 ml. Barra de escala = 100 nm.⁴⁸29

Figura 10. (a) Ilustração esquemática da absorção seletiva de proteínas (em roxo) nas facetas {100} do SrTiO ₃ . Imagem de MEV para (b) albumina de soro bovino, (c) imunoglobulina G de suíno e (d) salmão. Barra de escala = 100 nm. ⁴⁸	30
Figura 11. Ciclo sustentável para produção de hidrogênio através do processo de separação da água.	34
Figura 12. Etapas para separação da molécula de água pela fotólise. (i) absorção do fóton; (ii) separação do éxciton; (iii) transporte e difusão dos portadores de carga; (iv) eficiência catalítica; e (v) transferência de massa dos reagentes e produtos.....	36
Figura 13. E _{gap} e posições relativas de diferentes semicondutores em relação ao potencial de redox da água. Adaptado da ref	37
Figura 14. Esquema experimental para a dopagem das amostras de SrTiO ₃	41
Figura 15. (a) Difratomogramas das amostras de am-TiO ₂ submetidas a diferentes temperaturas e tempos de tratamento térmico. (b) Detalhe dos picos entre 24° e 28°. (a=anatásio e r=rutilo).	47
Figura 16. Imagens de MET para as nanopartículas de (a) am-TiO ₂ , (b) A-TiO ₂ e (c) R-TiO ₂ . (d) Distribuição de tamanhos para A-TiO ₂ e R-TiO ₂	48
Figura 17. Espectro de absorção óptica das amostras de am-TiO ₂ , A-TiO ₂ e R-TiO ₂ . Inserção: E _{gap} óptico das amostras de TiO ₂ obtidos por Tauc.	48
Figura 18. (a) Espectro Raman das amostras am-TiO ₂ , A-TiO ₂ e R-TiO ₂ . λ = 633 nm.....	49
Figura 19. Difratomogramas das amostras de am-TiO ₂ , A-TiO ₂ e R-TiO ₂ após tratamento hidrotermal em pH alcalino a 160 °C por 12 horas. (a=anatásio e r=rutilo).	50
Figura 20. (a) Difratomogramas das amostras de am-TiO ₂ submetidas a diferentes proporções molares Sr/Ti na síntese hidrotermal a 160 °C por 12 horas. (b) Detalhe do deslocamento do plano (110) e (c) parâmetro de rede a ₀ para diferentes proporções. As linhas são “apenas para guiar os olhos”.....	51
Figura 21. Imagem de MEV (1) e MET (2) para as nanopartículas de SrTiO ₃ obtidas a partir do am-TiO ₂ após reação hidrotermal na temperatura de (a) 20 °C, (b) 40 °C, (c) 60 °C, (d) 80 °C, (e) 120 °C, (f) 160 °C e (g) 200 °C.	53
Figura 22. (a) Imagem de MET de alta resolução para as nanopartículas de am-SrTiO ₃ -200 °C. Inserção: padrão de difração de elétrons em área selecionada.	54
Figura 23. (a) Difratomogramas das amostras de SrTiO ₃ obtidas em diferentes temperaturas usando o am-TiO ₂ como precursor de titânio. (b) Detalhe do deslocamento do pico (110) para diferentes temperaturas de síntese. (c) Variação da intensidade relativa para o plano	

	(110), do parâmetro de rede a_0 e D_{hkl} para o pico (110) em $2\theta \sim 32^\circ$. As linhas são “apenas para guiar os olhos”.....	55
Figura 24.	Espectro de absorção óptica das amostras de SrTiO_3 obtidas com am- TiO_2 em diferentes temperaturas. Inserção: E_{gap} óptico das amostras de SrTiO_3 obtidos por Tauc.	56
Figura 25.	(a) Espectro Raman das amostras de am- SrTiO_3 -t. Inserção: Deslocamento Raman para o modo TO_4 . $\lambda = 633 \text{ nm}$	57
Figura 26.	(a) Espectro de XPS Survey para as amostras am- SrTiO_3 -60 °C e am- SrTiO_3 -200 °C. (b) Espectro de XPS para o pico Ti $2p_{3/2}$	59
Figura 27.	Imagem de MET para as nanopartículas de SrTiO_3 obtidas de (a) A- TiO_2 e (b) R- TiO_2 após reação hidrotermal a 160 °C por 12 horas.....	60
Figura 28.	Difratogramas das amostras de SrTiO_3 obtidas em diferentes temperaturas usando (a) A- TiO_2 e (b) R- TiO_2 como precursor de titânio após reação hidrotermal por 12 horas.	61
Figura 29.	Mecanismos de formação hidrotermal de partículas de SrTiO_3 . Adaptado da ref. 101.	62
Figura 30.	(a) Difratogramas das amostras de am- SrTiO_3 -200 °C obtidas em diferentes tempos de síntese. A fim de comparação, a amostra sintetizada com A- TiO_2 a 200 °C por 48 horas foi inserida. (b) Detalhe do deslocamento do pico (110) para diferentes tempos de síntese. (c) Variação da intensidade do pico (110) e do parâmetro de rede a_0 para o pico (110) em $2\theta \sim 32^\circ$. As linhas são “apenas para guiar os olhos”.....	65
Figura 31.	Difratogramas das amostras de (a) A- TiO_2 e (b) R- TiO_2 na formação das nanopartículas de SrTiO_3 na presença e ausência de NaOH 0,01M com tempo de reação hidrotermal de 12 horas.	66
Figura 32.	Imagem de MET de alta resolução para as nanopartículas de A- SrTiO_3 -160 °C_NaOH.	67
Figura 33.	Representação do mecanismo de dissolução-precipitação por nucleação homogênea para formação das nanopartículas de SrTiO_3 a partir do TiO_2 polimórfico.	68
Figura 34.	(a) Difratogramas das amostras de am- SrTiO_3 -200 °C obtidas em diferentes temperaturas de tratamento térmico em atmosfera de argônio. (b) Detalhe do deslocamento do pico (110) para diferentes temperaturas. (c) Variação da intensidade relativa para o plano $I_{(110)}/I_{(100)}$, do parâmetro de rede a_0 e D_{hkl} para o pico (110) em $2\theta \sim 32^\circ$. As linhas são “apenas para guiar os olhos”.....	69

Figura 35. Imagem de MET de alta resolução para as nanopartículas de am-SrTiO ₃ -200 °C após calcinação em a 500 °C em atmosfera argônio. Inserção: padrão de difração de elétrons em área selecionada.....	70
Figura 36. (a) Espectro de absorção óptica e (b) energia E _{gap} das amostras de am-SrTiO ₃ -200 °C obtidas com tratamento térmico em atmosfera de argônio em diferentes temperaturas. Para fins de comparação, a linha pontilhada preta representa a amostra am-SrTiO ₃ -200 °C. Inserção: foto das amostras.....	72
Figura 37. Espectro Raman das amostras de am-SrTiO ₃ -200 °C obtidas em diferentes temperaturas de calcinação em atmosfera de argônio. λ = 633 nm.	73
Figura 38. (a) Espectro de XPS Survey para as amostras am-SrTiO ₃ -200 °C após tratamento térmico a 500 °C em atmosfera de argônio. (b) Espectro de XPS para o pico Ti 2p _{3/2} . A fim de comparação, o espectro da amostra am-SrTiO ₃ -200 °C foi adicionado.	74
Figura 39. (a) Difratoogramas das amostras de am-SrTiO ₃ -200 °C obtidas em diferentes temperaturas de calcinação em atmosfera de amônia. (b) Detalhe do deslocamento do pico (110) para diferentes temperaturas. (c) Variação da intensidade relativa para o plano I ₍₁₁₀₎ /I ₍₁₀₀₎ , do parâmetro de rede a ₀ e D _{hkl} para o pico (110) em 2θ ~ 32°.	76
Figura 40. Imagem de MET de alta resolução para as nanopartículas de am-SrTiO ₃ -200 °C após calcinação em a 600 °C em atmosfera de amônia. Inserção: padrão de difração de elétrons em área selecionada.	77
Figura 41. (a) Espectro de absorção óptica e (b) E _{gap} das amostras de am-SrTiO ₃ -200 °C obtidas com tratamento térmico em atmosfera de amônia em diferentes temperaturas. Para fins de comparação, a linha pontilhada preta representa a amostra am-SrTiO ₃ -200 °C.....	78
Figura 42. Espectro Raman das amostras de am-SrTiO ₃ -200 °C obtidas em diferentes temperaturas de calcinação em atmosfera de amônia. λ = 633 nm.....	79
Figura 43. (a) Espectro de XPS Survey para a amostra am-SrTiO ₃ -200 °C após tratamento térmico a 600 °C em atmosfera de amônia. (b) Espectro de XPS para o pico Ti 2p _{3/2} e (c) N 1s. A fim de comparação, o espectro da amostra am-SrTiO ₃ -200 °C foi adicionado.....	80
Figura 44. (1) Imagem de MEV e (2-3) imagem de MET para as nanopartículas de fl-SrTiO ₃ obtidas após (a) 3, (b) 6, (c) 12 e (d) 24 horas de reação solvotermal.	82
Figura 45. DRX das nanopartículas de fl-SrTiO ₃ obtidas em diferentes tempos de reação solvotermal.	83
Figura 46. Espectro FTIR-ATR das amostras de fl-SrTiO ₃ obtidas em diferentes tempos de tratamento solvotermal.	84

Figura 47. Espectro de absorção óptica das amostras de <i>fl</i> -SrTiO ₃ obtidas em diferentes tempos de tratamento solvotermal. Inserção: E_{gap} óptico das amostras obtidos por Tauc.	84
Figura 48. Espectro Raman das amostras de <i>fl</i> -SrTiO ₃ obtidas em diferentes tempos de tratamento solvotermal. $\lambda = 633$ nm.	85
Figura 49. Imagem de MEV (1) e imagem de MET (2-3) para as nanopartículas de <i>fl</i> -SrTiO ₃ -3h obtidas com tratamento térmico a (a) 300, (b) 400, (c) 500, (d) 750 e (e) 1000 °C.	86
Figura 50. Distribuição de espessura das pétalas para as nanopartículas de <i>fl</i> -SrTiO ₃ -3h obtidas com tratamento térmico em diferentes temperaturas, correspondente as imagens da Figura 49.....	87
Figura 51. (a) Imagem de MET de alta resolução para as nanopartículas de <i>fl</i> -SrTiO ₃ -3h_1000 °C. (b) padrão de difração de elétrons.....	88
Figura 52. (a) DRX das nanopartículas de <i>fl</i> -SrTiO ₃ -3h com tratamento térmico em diferentes temperaturas. (b) Detalhe do deslocamento do pico (110) para diferentes temperaturas de tratamento térmico. (c) Variação da intensidade relativa da razão $I_{(110)}/I_{(100)}$, do parâmetro de rede a_0 e D_{hkl} para o pico (110) em $2\theta \sim 32^\circ$ das amostras de <i>fl</i> -SrTiO ₃ -3h obtidas com diferentes temperaturas de tratamento térmico.	89
Figura 53. Espectro FTIR das nanopartículas de <i>fl</i> -SrTiO ₃ -3h após tratamento térmico em diferentes temperaturas. Inserção: Detalhe da banda em ca. 1450 cm ⁻¹	90
Figura 54. Espectro de absorção óptica das amostras de <i>fl</i> -SrTiO ₃ -3h obtidas em diferentes temperaturas de tratamento térmico. Inserção: E_{gap} óptica das amostras obtidos por Tauc.....	91
Figura 55. Espectro Raman das amostras de <i>fl</i> -SrTiO ₃ -3h obtidas em diferentes temperaturas de tratamento térmico. $\lambda = 633$ nm.	91
Figura 56. (a) Espectro Survey de XPS para a amostra <i>fl</i> -SrTiO ₃ -3h após tratamento térmico a 400 °C. (b) Espectro de XPS para o pico Ti 2p _{3/2}	92
Figura 57. Imagem de MEV (1) e imagens de MET (2-3) para as nanopartículas de <i>fl</i> -SrTiO ₃ -3h obtidas com tratamento térmico em atmosfera de argônio a (a) 300, (b) 400, (c) 500, (d) 750 e (e) 1000 °C.....	94
Figura 58. Distribuição de tamanho das pétalas para as nanopartículas de <i>fl</i> -SrTiO ₃ -3h obtidas com tratamento térmico em diferentes temperaturas em atmosfera de argônio, correspondente as imagens da Figura 57.....	95
Figura 59. (a) Imagem de MET de alta resolução para as nanopartículas de <i>fl</i> -SrTiO ₃ -3h_1000 °C em atmosfera de argônio. (b) padrão de difração de elétrons...	95

Figura 60. (a) DRX das nanopartículas de <i>fl</i> -SrTiO ₃ -3h com tratamento térmico em atmosfera de argônio em diferentes temperaturas. (b) Detalhe do deslocamento do pico (110) para diferentes temperaturas de tratamento térmico. (c) Variação da intensidade relativa da razão $I_{(110)}/I_{(100)}$, do parâmetro de rede a_0 e D_{hkl} em das amostras de <i>fl</i> -SrTiO ₃ -3h obtidas com diferentes temperaturas de tratamento térmico em atmosfera de argônio.	96
Figura 61. Espectro FTIR das nanopartículas de <i>fl</i> -SrTiO ₃ -3h com tratamento térmico em diferentes temperaturas em atmosfera de argônio. Inserção: Detalhe da banda em ca. 1450 cm ⁻¹	97
Figura 62. (a) Espectro de absorção óptica e (b) energia E_{gap} das amostras de <i>fl</i> -SrTiO ₃ -3h obtidas com tratamento térmico em diferentes temperaturas em atmosfera de argônio. As linhas pretas pontilhadas representam as respectivas amostras calcinadas sem controle de atmosfera.	98
Figura 63. Espectro Raman das amostras de <i>fl</i> -SrTiO ₃ -3h obtidas em diferentes temperaturas de tratamento térmico em atmosfera de argônio. $\lambda = 633$ nm.	99
Figura 64. (a) Espectro de XPS Survey para a amostra <i>fl</i> -SrTiO ₃ -3h em atmosfera de argônio a 400, 750 e 1000 °C. (b) Espectro de XPS para o pico Ti 2p _{3/2} . A fim de comparação, o espectro da amostra com tratamento térmico a 400 °C foi adicionado.	100
Figura 65. Imagem de MET em diferentes magnificações para as nanopartículas de <i>fl</i> -SrTiO ₃ -12h sintetizadas na ausência de PVP.	102
Figura 66. DRX das amostras de <i>fl</i> -SrTiO ₃ -12h sintetizadas na ausência e presença de PVP.	103
Figura 67. Imagem de MEV (1) e imagem de MET (2-3) para as nanopartículas <i>fl</i> -SrTiO ₃ -t submetidas a tratamento térmico a 1000 °C e tratamento solvotermal de (a) 6, (b) 12 e (c) 24 horas.	104
Figura 68. (a) DRX e (b) intensidade relativa ($I_{(110)}/I_{(100)}$), parâmetro de rede a_0 e D_{hkl} para as amostras de <i>fl</i> -SrTiO ₃ obtidas após diferentes tempos de reação solvotermal e tratamento térmico de 1000 °C. As linhas são “apenas para guiar os olhos.”	105
Figura 69. Simulações de dinâmica molecular para oligômeros de PVP em três faces do <i>fl</i> -SrTiO ₃ . Em verde os íons de Sr ²⁺ ; em cinza os íons de Ti ⁴⁺ ; em vermelho os íons O ²⁻	107
Figura 70. Representação do efeito do tempo de tratamento solvotermal (superior) e da temperatura (inferior) no crescimento das estruturas de <i>fl</i> -SrTiO ₃	108
Figura 71. Performace fotocatalítica da produção de H ₂ através da fotólise da água para as amostras (a) SrTiO _{3±δ} e (b) SrTiO _x N _y	109

Figura 72. Performace fotocatalítica da produção de hidrogênio através da fotólise da água para as amostras (a) *fl*-SrTiO₃-3h_T e (b) *fl*-SrTiO_{3±δ}-3h_T.110

Figura 73. Mecanismo fotocatalítico proposto para geração de H₂ para as amostras de SrTiO₃ dopadas com vacâncias de oxigênio e com nitrogênio.111

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Óxidos de perovskitas, suas respectivas propriedades estruturais e ópticas.....	22
Tabela 2. Condições experimentais utilizadas para síntese de SrTiO ₃ a partir do TiO ₂ polimórfico.	40
Tabela 3. Condições experimentais utilizadas para síntese de <i>fl</i> -SrTiO ₃	42
Tabela 4. Performance de fotocatalizadores na produção de H ₂ através da fotólise da água.	112

RESUMO

Este trabalho teve como objetivo a obtenção e o estudo das propriedades de nanopartículas de SrTiO₃ sintetizadas por rota hidrotermal e solvotermal. Diferentes mecanismos de crescimento foram explorados com objetivo de se obter SrTiO₃ com diferentes morfologias e para posterior dopagem e obtenção de estruturas do tipo SrTiO_xN_y e SrTiO_{3±δ}. Esse estudo teve como intuito correlacionar o nível de dopagem e morfologia dos diferentes materiais com a eficiência fotocatalítica para produção de H₂. Os materiais foram caracterizados por difração de raios-X, microscopia eletrônica de varredura e transmissão, espectroscopia UV-Vis, Raman, infravermelho e de fotoelétrons excitados por raios-X. Por rota hidrotermal, foi observada que a fase cristalina do TiO₂ utilizado como fonte de titânio determina a cinética de formação das nanopartículas de SrTiO₃, em um processo governado pelo crescimento por dissolução-precipitação por nucleação homogênea. Por rota solvotermal foi observada a formação de estruturas “*flower-like*” de SrTiO₃. Este efeito está atribuído principalmente à presença do surfactante polivinilpirrolidona, que interage preferencialmente nas facetas {110} do SrTiO₃, induzindo o crescimento das facetas {100}. A dopagem para a obtenção de estruturas do tipo SrTiO_xN_y e SrTiO_{3±δ} resultou na modulação das propriedades ópticas. A dopagem com vacâncias de oxigênio proporcionou maiores taxas de produção de H₂, atribuído principalmente a posição dos níveis energéticos em relação ao potencial para separação da molécula de água.

ABSTRACT

The main goal of the present work was to obtain and study the properties of SrTiO₃ nanoparticles synthesized by hydrothermal and solvothermal routes. Different growth mechanisms were explored in order to obtain SrTiO₃ with different morphologies and for latter doping to obtain SrTiO_xN_y and SrTiO_{3±δ} type structures. This study aimed to correlate the doping level and morphology of the different materials with the photocatalytic efficiency for H₂ production. The materials were characterized by X-ray diffraction, scanning and transmission electron microscopy, UV-Vis, Raman, infra-red and X-ray photoelectron spectroscopy. By hydrothermal route, it was observed that the crystalline phase of TiO₂ used as titanium source determines the formation kinetics of SrTiO₃ nanoparticles, in a process governed by the growth by dissolution-precipitation by homogeneous nucleation. By the solvothermal route the formation of flower-like structures of SrTiO₃ was observed. This effect is mainly attributed to the presence of the surfactant polyvinylpyrrolidone, which interacts preferentially in the {110} facets of SrTiO₃, inducing the growth of facets {100}. Doping to obtain SrTiO_xN_y and SrTiO_{3±δ}-like structures resulted in the modulation of optical properties. Doping with oxygen vacancies provided higher rates of H₂ production, attributed mainly to the position of the energy levels in relation to the potential for separation of the water molecule.

1. INTRODUÇÃO

Atualmente, o desenvolvimento e funcionamento de novas tecnologias são processos de alto gasto energético, que são abastecidos majoritariamente por energia proveniente de combustíveis fósseis. Este tipo de fonte finita de energia tem alterado significativamente os níveis de dióxido de carbono na atmosfera.^{1,2} Segundo Hosseini e colaboradores,² desde a metade do século XX, o aumento de gases causadores do efeito estufa, como CO₂, tem sido o maior responsável pelo aquecimento global. Segundo Hoffert e colaboradores,³ estima-se que até 2050 o nível de CO₂ atmosférico pode ser de 450 ppm. Portanto, dado o inevitável esgotamento dos combustíveis fósseis, aliado a demanda por energia e um cenário ambiental que exige drásticas mudanças, a busca por fontes energéticas renováveis tem se tornado um dos principais desafios de nossa sociedade. Dentro deste contexto, o desenvolvimento de novas fontes energéticas, modos de conversão, armazenamento, tecnologias de distribuição e políticas de desenvolvimento energético “limpo” se tornam necessárias e urgentes.

O interesse econômico e ambiental em fontes alternativas de energia tem crescido enormemente nos últimos anos e o hidrogênio é certamente um dos candidatos mais promissores para suprir parte da demanda energética mundial. Seu rendimento energético é de 122 kJ.g⁻¹, ou seja, muito maior que a energia gerada pela mesma massa de combustíveis fósseis, como a gasolina (40 kJ.g⁻¹).⁴ A geração de hidrogênio molecular (H₂) através da fotólise da água é considerada uma das alternativas mais promissoras, principalmente por ser uma fonte renovável, abundante e livre da emissão de gases nocivos. No entanto, este processo é inviável cineticamente, levando vários pesquisadores a desenvolverem materiais catalíticos para possibilitar esta reação. Desde a descoberta de Honda–Fujishima em 1972 que utilizaram eficientemente TiO₂ como fotocatalizador na fotólise da água,⁵ vários avanços têm sido relatados a respeito de sistemas fotocatalíticos estáveis utilizando diferentes semicondutores. Recentemente, semicondutores do tipo perovskita tem sido muito explorados.^{6,7} Dentre as perovskitas, os óxidos de perovskita apresentam propriedades interessantes, como estabilidade térmica, química, robustez e fácil obtenção.⁶

Embora óxidos de perovskita têm apresentado excelentes performances em sistemas fotocatalíticos, é imprescindível que novas nanoestruturas com propriedades melhoradas sejam investigadas, objetivando sistemas mais eficientes de produção de H₂. Uma alternativa para direcionar propriedades do material de modo a reduzir taxa de recombinação elétron-buraco, aumentar a absorção na região da visível e a área superficial disponível no processo catalítico, consiste em entender e controlar o processo de síntese e dopagem do semicondutor.

No presente trabalho foram obtidas estruturas do tipo óxidos de perovskitas que foram utilizadas para produção de H_2 através de fotólise. Estruturas do tipo $SrTiO_3$ foram sintetizadas por rota hidrotermal e solvotermal, para posterior dopagem e obtenção de estruturas do tipo $SrTiO_xN_y$ e $SrTiO_{3\pm\delta}$ com diferentes morfologias. O estudo e compreensão do crescimento das perovskitas através das caracterizações estruturais, morfológicas e espectroscópicas desses materiais permitiu a aplicação na fotólise da água para produção de H_2 . Fica evidente que a compreensão de estruturas do tipo perovskita contribui tanto para a produção de conhecimento científico quanto de inovação tecnológica, devido suas potenciais capacidades de melhorar o desempenho de materiais para produção de energia limpa.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. MATERIAIS DE ESTRUTURA PEROVSKITA

Em 1839 Gustav Rose classificou o mineral titanato de cálcio (CaTiO_3) como perovskita, em homenagem ao mineralogista Count Lev Aleksevich Von Perovski. Estruturas do tipo perovskita são classificadas genericamente como ABX_3 , onde normalmente A e B são cátions e X é um ânion. Exemplos de perovskita são o titanato de estrôncio (SrTiO_3) e o $(\text{CH}_3\text{NH}_3)\text{PbI}_3$.

O estudo e o desenvolvimento de perovskitas têm recebido muita atenção devido a sua versatilidade em termos dos seus elementos constituintes, sendo possível arranjar diferentes elementos de forma a obter um arranjo atômico que caracteriza a estrutura do tipo perovskita, mantendo suas estruturas básicas similares. Além disso, a estequiometria, vacância e valência podem ser amplamente variadas, alterando as características do material.⁸ Como descrito por Schlom e colaboradores⁹ e ilustrado na Figura 1, se considerarmos o ânion da estrutura sendo oxigênio, 30 elementos químicos podem ser substituídos no sítio A da estrutura de perovskita, e aproximadamente metade dos elementos da tabela periódica podem ocupar o sítio B. Isso nos proporciona a oportunidade de rearranjar diferentes elementos com estruturas de perovskita, com a capacidade de modular as propriedades eletrônicas, magnéticas e ópticas, que não são possíveis com semicondutores convencionais.

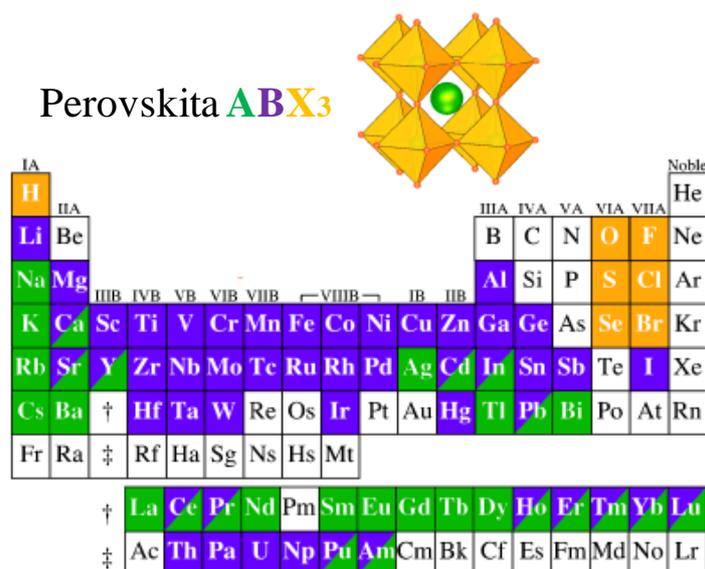


Figura 1. Exemplo dos elementos que podem ocupar os três sítios (A, B e X) da estrutura perovskita com 100 % de ocupação. Adaptado da ref. 9.

Devido à vasta possibilidade dessa classe de materiais, perovskitas e seus derivados têm sido amplamente estudados, dada sua importância relacionada tanto à pesquisa fundamental quanto ao alto potencial de aplicação tecnológica. A potencialidade dessa classe de materiais

está atribuída principalmente à modulação estrutural.¹⁰ Muitos esforços têm sido feitos para obtenção de metodologias com baixo custo, alta eficiência e reprodutibilidade, gerando materiais estáveis que possam ser explorados na obtenção de energia limpa, materiais fotoluminescentes e sensores.

2.1.1. Óxidos de Perovskita

Os óxidos de fórmula estequiométrica ABO_3 são estruturas do tipo perovskitas, onde A e B são cátions, sendo A um átomo normalmente maior que B e de número de coordenação 12 e estado de oxidação 2+, enquanto B é coordenado 6 vezes com ânions de oxigênio e número de oxidação 4+, sendo assim classificados como óxidos do tipo perovskita.¹⁵ A Figura 2 apresenta a estrutura cristalina cúbica de óxido de perovskita de estrutura $A^{2+}B^{4+}O_3^{2-}$.

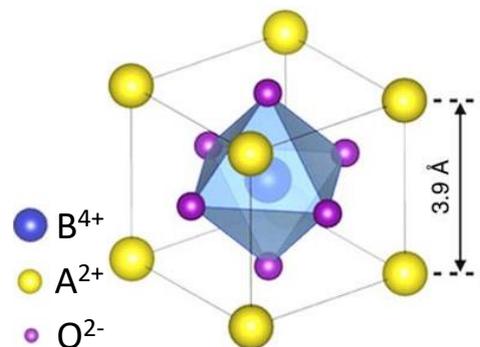


Figura 2. Estrutura cristalina cúbica de óxido de perovskita ABO_3 . Cátions A em amarelo, cátions B em azul e oxigênio em violeta.^{11,12}

Uma estrutura ideal, como a apresentada na Figura 2, não é comumente encontrada na natureza, devido às distorções e impurezas em nível atômico na estrutura cristalina dos materiais. O estudo da estrutura cristalina das perovskitas foi primeiramente investigado em 1920 por Goldsmith,^{13,14} que conseguiu correlacionar parâmetros estruturais com a composição química do material, através do fator de tolerância t . O fator de tolerância é uma correlação geométrica entre o raio iônico das espécies que constituem a estrutura e o parâmetro de rede a_0 , sendo uma medida qualitativa do grau de desvio da estrutura real em relação à cúbica ideal. O nível de distorção da estrutura cristalina em relação ao ideal assim como a provável estrutura cristalina pode ser estimada através da Equação 1:

$$t = \frac{r_a + r_o}{\sqrt{2}(r_b + r_o)} \quad \text{Equação 1}$$

onde t é o fator de tolerância, r_a , r_b e r_o são os raios iônicos dos elementos A, B e oxigênio, respectivamente. De acordo com a Equação 1, uma estrutura cúbica ideal possui $t = 1$. O $SrTiO_3$

é uma estrutura do tipo óxido de perovskita que possui o fator de tolerância ideal ($r_a = 1,44 \text{ \AA}$, $r_b = 0,605 \text{ \AA}$ e $r_o = 1,40 \text{ \AA}$). Para uma composição cúbica estável, mas não necessariamente ideal, espera-se que $0,89 < t < 1$. Quando t foge do intervalo da estrutura cúbica, estruturas de simetria ortorrômbica, romboédrica, hexagonal e tetragonal são formadas. Além disso, a neutralidade eletrônica da estrutura, a natureza dos cátions A e B e a coordenação de cada elemento deve ser considerada.¹⁵ A Tabela 1 apresenta exemplos de óxidos de perovskitas, suas estruturas cristalinas, fator de tolerância e respectivas energias de *band gap* (E_{gap}).

Tabela 1. Óxidos de perovskitas, suas respectivas propriedades estruturais e ópticas.

Perovskita	Estrutura cristalina	t^*	E_{gap} (eV)	Ref.
CaTiO ₃	Cúbica ou ortorrômbica	0.96632	3,6	16
SrTiO ₃	Cúbica	1.00159	3,1 - 3,7	15
BaTiO ₃	Cúbica	1.06154	3,0 - 3,3	17
MnTiO ₃	Romboédrica	0.81114	3,1	15
FeTiO ₃	Romboédrica	0.76882	2,8	18
CoTiO ₃	Romboédrica	0.75648	2,28	19
NiTiO ₃	Romboédrica	0.73708	2,18	20
ZnTiO ₃	Cúbica, hexagonal ou romboédrica	0.80409	2,87 - 3,7	21
CdTiO ₃	Romboédrica	0.85699	2,8	22
PbTiO ₃	Tetragonal	1.01922	2,75	23
CaVO ₃	Cúbica	0.97852	-	15
SrVO ₃	Cúbica	1.01424	3,22	24
BaVO ₃	Cúbica	1.07495	3,2	24
CaSnO ₃	Hexagonal, romboédrica ou ortorrômbica	0.92702	3,8 - 4,96	25
SrSnO ₃	Ortorrômbica	0.96085	4,1	26
BaSnO ₃	Cúbica	1.01837	3,0	27

*os valores de raio iônico foram retirados da literatura.²⁸

Além do desvio da estrutura ideal, as perovskitas podem também sofrer desvios da composição ideal ABO₃, através da dopagem dos sítios A, B e/ou O, por exemplo. Na verdade, uma das principais vantagens destes óxidos é a possibilidade de substituir parcial ou totalmente os cátions e ânions da estrutura, ou causar deficiência de oxigênio, formando estruturas do tipo A_{1-x}A'_xB_{1-y}B'_yO_{3±δ}., sendo x e $y \leq 1$. Como consequência da transformação estrutural,

características ferroelétricas, piezoelétricas e piroelétricas são alteradas, ocasionando efeitos elétricos e ópticos, como por exemplo, alteração do tempo de vida do éxciton, alteração e/ou criação de estados intermediários de energia e localização dos elétrons em sítios preferenciais.^{15,29-31} Isso permite aplicações tecnológicas dessas estruturas nas mais diversas áreas, como por exemplo, em reações fotocatalíticas, preparações de eletrólitos sólidos, sensores, biossensores, dispositivos fotovoltaicos e produção de H₂.²⁹⁻³⁴

2.1.2. Defeitos em óxidos de perovskita

A presença de defeitos em semicondutores pode ser discutida de forma geral em termos da energia livre de Gibbs, através das contribuições entálpica e entrópica (Equação 2).

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad \text{Equação 2}$$

onde ΔG é a variação da energia livre de Gibbs, ΔH é a variação da entalpia, T é a temperatura absoluta e ΔS é a entropia. A entropia é a medida da desordem do sistema. Todos os sólidos (quando não em zero absoluto) têm uma tendência termodinâmica em adquirir defeitos pontuais, pois estes causam desordem dentro da estrutura perfeita, aumentando sua entropia. Qualquer sólido no qual alguns de seus átomos não estão na posição ideal têm a entropia aumentada. Este termo contribui com a parte negativa da Equação 2, induzindo uma menor energia livre. De acordo com a Figura 3, na formação de defeitos ΔH é geralmente alta, mas com $T > 0$ haverá um ponto no qual a ΔG é mínima pela compensação do aumento de ΔS . Dessa forma, a formação do sólido com defeito será espontânea até este ponto (ponto de equilíbrio).^{35,36}

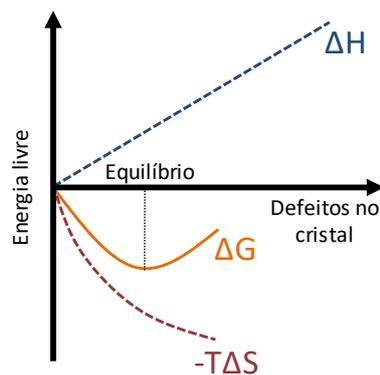


Figura 3. Variação da energia livre (ΔG) em um cristal com o aumento do número de defeitos.

Os defeitos pontuais intrínsecos são aqueles criados espontaneamente no cristal e difíceis de serem detectados diretamente. A difração de raios-X, por exemplo, para amostras onde a estrutura periódica se repete por milhares de ângstrons, faz com que pequenos desvios desta periodicidade não sejam notados. Os defeitos pontuais extrínsecos ocorrem quando impurezas

são introduzidas intencionalmente, como nas dopagens do tipo n e p em semicondutores, nos defeitos intersticiais e substitucionais. Como são propositais, podem ser mais facilmente detectados e muitas vezes controlados. Desde que seja intencionalmente adicionado a estrutura, qualquer tipo de defeito pode ser um defeito extrínseco.^{35,36}

Alguns exemplos de defeitos pontuais são o de Schottky, Frenkel, intersticiais e substitucionais, ilustrados na Figura 4. Estas imperfeições podem ocorrer concomitantemente ou não no material, e independente do tipo de defeito, toda uma vizinhança é afetada. Um defeito de Schottky é uma vacância em um retículo perfeito, no qual um átomo ou íon está faltando no seu lugar no retículo (Figura 4 - região destacada em marrom). A estequiometria total do sólido não é afetada pela presença destes defeitos, pois eles ocorrem de igual maneira entre os cátions e ânions, preservando assim o seu balanço de carga. Um defeito de Frenkel é um defeito pontual no qual um átomo ou íon é deslocado para dentro de um sítio intersticial (região destacada em roxo). Estes defeitos também não afetam a estequiometria da amostra. Outra possível imperfeição é o defeito substitucional, que consiste de troca de átomos em posições específicas da rede cristalina (região destacada em azul). Os defeitos intersticiais também podem ocorrer, e consistem na presença de um átomo num espaço intersticial do retículo cristalino (região destacada em vermelho). O deslocamento de borda ocorre quanto a ausência de um átomo interrompe a periodicidade da rede, rearranjando a vizinhança (região destacada em laranja).^{35,36}

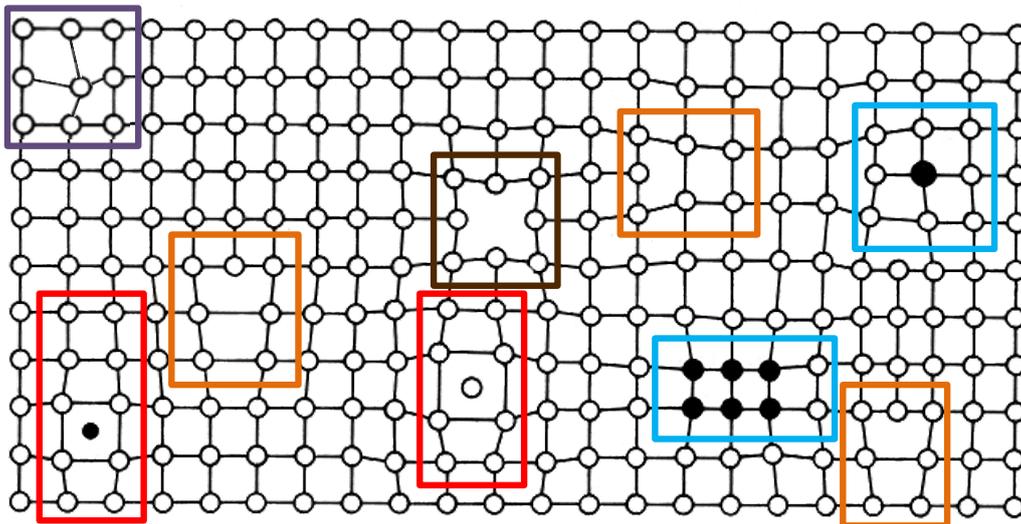


Figura 4. Representação esquemática de possíveis defeitos pontuais em sólidos cristalinos. Defeitos intersticial (vermelho), deslocamento de borda (laranja), Frenkel (roxo), vacância ou Schottky (marrom) e substitucional (azul).

As propriedades eletrônicas de um material sólido são dependentes da sua estrutura de banda eletrônica e os defeitos pontuais associados ao material cristalino. Um óxido de perovskita constituído por n átomos que estão separados uns dos outros são ligados e agrupados para formar um arranjo periódico que constitui a rede cristalina. Se as distâncias forem grandes o suficiente, o átomo possui configurações eletrônicas e níveis de energia como se estivesse isolado. Porém, isso não acontece. Quando a distância entre átomos é suficiente para que elétrons interajam entre si, essa perturbação causa mudança nos níveis de energia do material. Essa perturbação eletrônica é tal que cada estado atômico diferente pode ser dividido em uma série de estados eletrônicos próximos entre si, formando a banda eletrônica de energia. Em cada banda, os estados de energia são discretos e a diferença entre cada um é pequena. Em um espaçamento no equilíbrio entre átomos, podem existir espaçamentos entre bandas adjacentes (Figura 5), onde normalmente essa energia entre bandas não está disponível para ocupação de elétrons. Ao introduzir defeitos pontuais em semicondutores, como defeitos substitucionais e de Schottky, as bandas eletrônicas descritas na Figura 5 podem ser alteradas, dando origem, por exemplo, a estados intermediários de energia acima da banda de valência (BV) ou abaixo da banda de condução (BC). Como consequência, pode haver absorção de fótons em diferentes energias, diferente tempo de vida do éxciton e maior/menor mobilidade de portadores de carga.^{35,36}

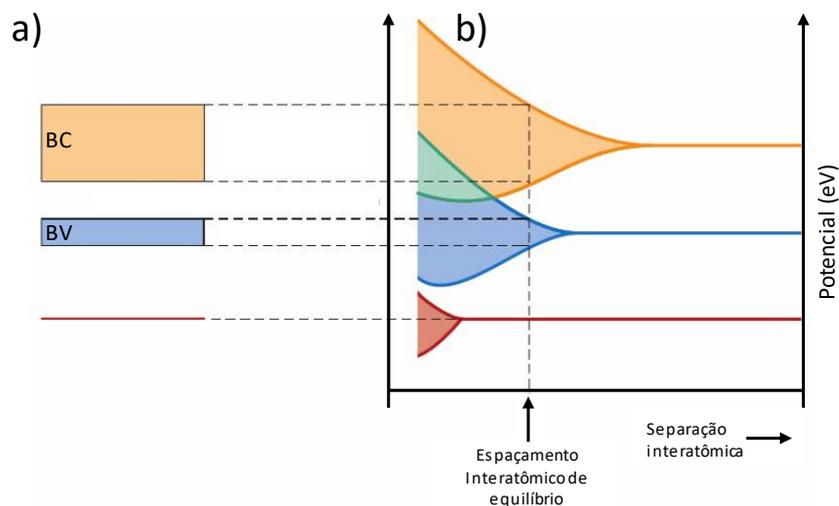


Figura 5. (a) Representação da banda de energia eletrônica para um material sólido na separação interatômica de equilíbrio. (b) Energia eletrônica em função da separação interatômica de n átomos na formação da banda eletrônica. Em laranja: BC; em azul: BV; em vermelho: nível de energia atômico.

As propriedades de óxidos de perovskita são dependentes da quantidade e tipo de imperfeições. Dessa forma, concentrações controladas de impurezas específicas podem ser benéficas para a aplicação de interesse. Para isso, o processo controlado na indução de defeitos em sólidos cristalinos, ou dopagem, é interessante para maximizar a eficiência na aplicação.

2.1.3. Dopagem de óxidos de perovskita

A alteração das bandas eletrônicas resultante da dopagem nos semicondutores se dá por dois diferentes efeitos: (i) pode haver formação de um estado intermediário de energia entre a BV e a BC. Este efeito pode ocorrer, por exemplo, quando a estrutura ABO_3 é dopada por N ou Cr, criando um estado intermediário imediatamente acima da BV referente aos orbitais 2p do N e 3d do Cr; (ii) pode haver o deslocamento das BV e BC. Este efeito pode ocorrer, por exemplo, quando o semiconductor passa por um tratamento hidrotérmal em meio básico, ou é dopado com F ou S.^{15,37} A Figura 6 exemplifica os possíveis efeitos que podem acontecer na estrutura de bandas eletrônicas do semiconductor quando dopado com diferentes elementos.

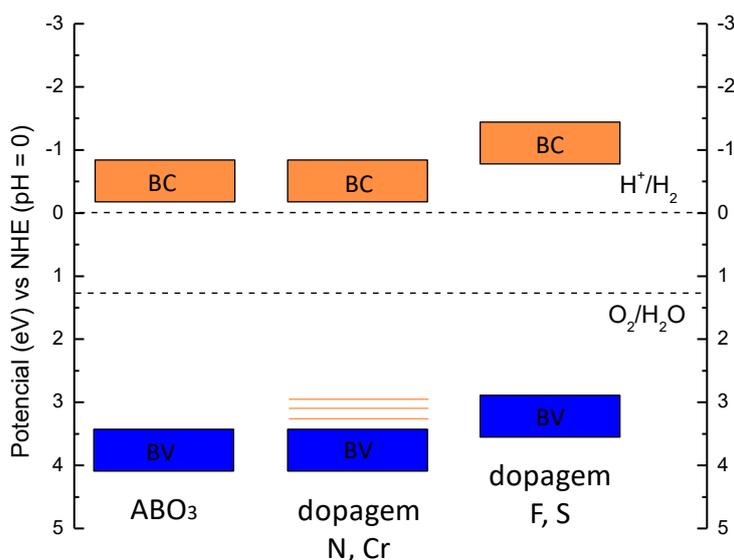


Figura 6. Duas das possíveis configurações das bandas eletrônicas de uma estrutura ABO_3 através de dopagem.

A dopagem tem sido adotada como uma estratégia eficiente na modulação das propriedades do material. A literatura dispõe de diversos trabalhos onde a perovskita foi dopada com diferentes elementos (como, S, C, F, N, La, Rh, Cr e Sb) criando novas bandas de absorção. A dopagem estudada em detalhe para cada trabalho foi capaz de melhorar propriedades específicas, tornando mais eficiente a fotodegradação de corantes, produção de H_2 e desempenho de células solares, por exemplo.³⁷⁻⁴²

Kageyama e colaboradores descreveram trabalhos onde estudaram a substituição de átomos de oxigênio por átomos de hidrogênio, nitrogênio, flúor e D₂ na estrutura do BaTiO₃.⁴³⁻⁴⁵ As estruturas de oxihidretos e oxinitretos obtidas tiveram suas propriedades estruturais, elétricas, ópticas e magnéticas drasticamente alteradas. Apesar das grandes mudanças observadas, os autores conseguiram controlar de forma eficiente a substituição dos ânions. A Figura 7 apresenta o esquema de duas etapas para obtenção das estruturas de oxinitretos de forma BaTiO_{3-x}N_{2x/3}.

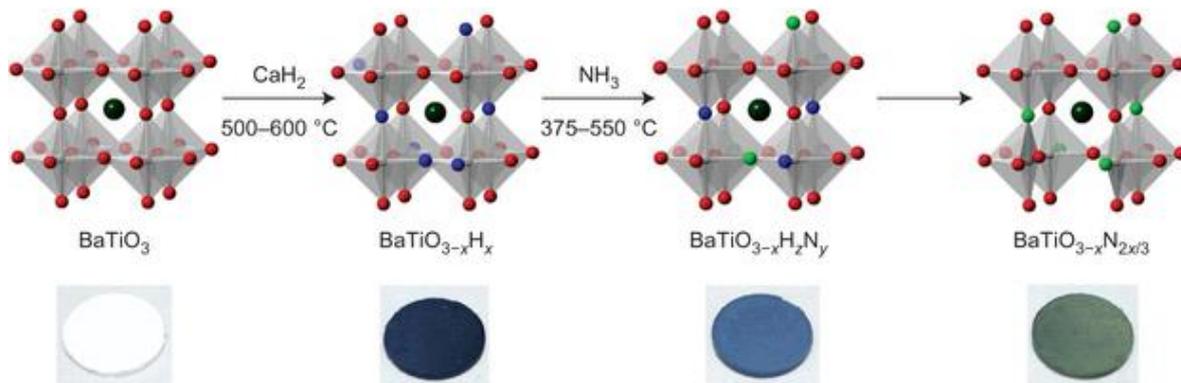


Figura 7. Estrutura da perovskita BaTiO₃ (óxido) convertido em BaTiO_{3-x}H_x (oxihidreto) pela redução através de CaH₂.⁴³ A estrutura BaTiO_{3-x}H_x é convertida em BaTiO_{3-x}N_{2x/3} (oxinitreto) pelo tratamento a baixa temperatura (375-550 °C) com NH₃. Em verde escuro os átomos de Ba, cinza os átomos de Ti, vermelho os átomos de O, azul os átomos de H e em verde claro os átomos de N.⁴⁴ Os círculos representam as cores das respectivas perovskitas.

Dessa forma, fica evidente que estruturas do tipo óxidos de perovskita possibilitam a modulação de bandas eletrônicas. A introdução de defeitos pontuais pode afetar significativamente a eficiência em processos catalíticos do semicondutor, como produção de H₂.

2.2. TITANATO DE ESTRÔNCIO

O SrTiO₃ é uma cerâmica com estrutura do tipo óxido de perovskita, com fator de tolerância ideal, de estrutura cúbica e parâmetro de rede $a = 3,905 \text{ \AA}$.^{15,46} Na estrutura cúbica, os átomos de Sr²⁺ ocupam os vértices do cubo, estando rodeado por quatro octaedros TiO₆ e portanto coordenado a doze íons O²⁻. Os átomos de Ti⁴⁺ ocupam a posição centrossimétrica do octaedro, estando coordenado seis vezes aos íons O²⁻, que por sua vez ocupam o centro das faces do cubo. Dentro do octaedro de TiO₆, ocorre uma ligação covalente em decorrência da hibridização dos orbitais O 2p e Ti 3d, por outro lado, o Sr²⁺ e O²⁻ exibem caracter de ligação iônica.⁴⁷

Suas propriedades físico-químicas, como alta estabilidade, variedade morfológica, E_{gap} entre 3,1-3,7 eV, resposta elétrica e absorção do ultravioleta o tornam um semiconductor com diversas aplicações práticas, como por exemplo, em células solares, biossensores, sensores de gás e produção de H_2 .^{15,29-31,59,62} O interesse no composto SrTiO_3 se dá não somente por essas propriedades e aplicações tecnológicas, mas também devido a potencialidade na área industrial.

Diversas formas de obtenção do SrTiO_3 têm sido reportadas na literatura, como precursores poliméricos, método sol-gel, síntese hidrotermal e reação de estado sólido, buscando correlacionar suas propriedades com sua estrutura, cristalinidade, tamanho e área superficial.^{15,59} O tamanho e a forma das partículas de perovskita são determinantes na eficiência da aplicação desejada. Por isso, controlar esses parâmetros é um fator fundamental.

Nanopartículas de SrTiO_3 foram sintetizadas por Dong e colaboradores⁴⁸ pelo método hidrotermal. Nesse trabalho, a influência do pKa e quantidade de alcoóis no meio reacional foram estudados com o intuito de avaliar as diferentes morfologias obtidas. A Figura 8 apresenta os resultados. O método usado pelos autores mostrou-se eficiente também na síntese do BaTiO_3 , confirmando a versatilidade do método.

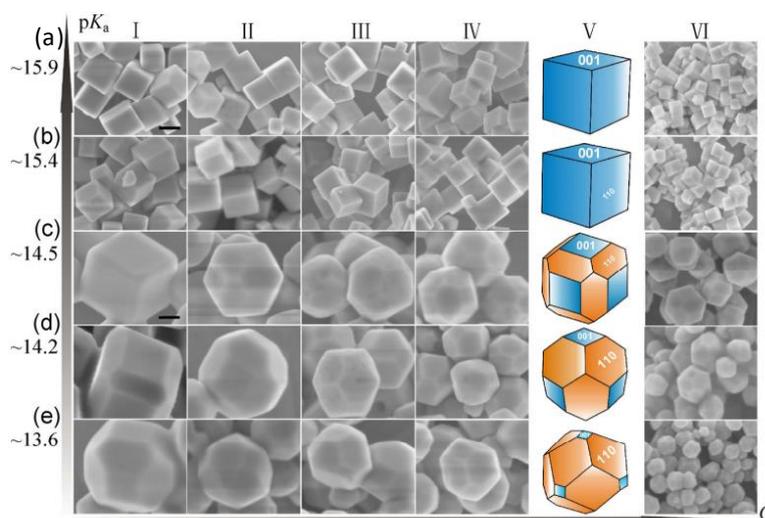


Figura 8. Imagens de MEV do SrTiO_3 sintetizado em diferentes valores de pKa e concentração de alcoóis. As linhas correspondem aos diferentes álcoois utilizados. As colunas (esquerda para direita) correspondem ao aumento da concentração utilizada de cada álcool. (a) etanol, (b) 1,4-butanodiol, (c) 1,2-propanodiol, (d) etileno glicol e (e) pentaeritritol. As linhas (a) e (b) possuem uma barra de escala de 200 nm, como mostrado em (a) I. As linhas (c), (d) e (e) possuem uma barra de escala de 100 nm como mostrado em (c) I.⁴⁸

Além de diferentes formas, Dong e colaboradores⁴⁹ reportaram um trabalho que mostra diferentes planos cristalinos expostos na estrutura do SrTiO_3 obtido através do método

hidrotermal. A alta cristalinidade e planos cristalinos específicos expostos podem alterar a interação de moléculas específicas com o semiconductor. Como demonstrado na Figura 9, os autores observaram a formação de poliedros de SrTiO₃, aumentando a quantidade de lados com o aumento da concentração de 1,3-propanodiol no meio reacional.

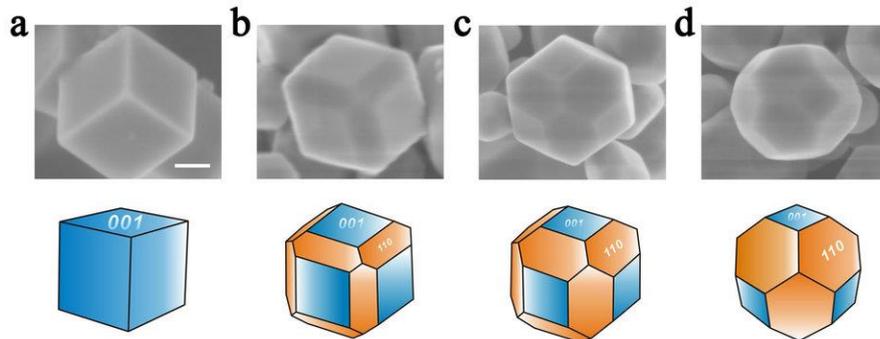


Figura 9. Imagens de MEV e desenhos esquemáticos correspondentes dos nanocristais de SrTiO₃ sintetizados com a evolução da morfologia de uma estrutura do tipo cubo para um dodecaedro rômbo truncado com o aumento da adição de 1,3-propanodiol de (a) 0 ml, (b) 1 ml, (c) 3 ml e (d) 5 ml. Barra de escala = 100 nm.⁴⁹

Os autores observaram através de caracterizações morfológicas e estruturais que para o cubo de SrTiO₃, todos os lados possuem as facetas {100} expostas, enquanto para a estrutura do dodecaedro rômbo há as facetas {100} e {110} expostas, conforme indicado no desenho esquemático da Figura 9. Dessa forma, os autores conseguiram controlar e demonstrar a seletividade da interação das proteínas como albumina, imunoglobulina G de suíno e de salmão nas facetas {100} e nada nas facetas {110} do dodecaedro rômbo, conforme ilustrado na Figura 10. Esse estudo contribui na compreensão fundamental de seletividade de proteínas em nanomateriais do tipo perovskita.⁴⁹

Kuang e Yang⁵⁰ descreveram em seu trabalho a síntese hidrotermal de SrTiO₃ com elevada área superficial devido a arquitetura 3D do material. Nanopartículas porosas de semicondutores são conhecidas por aumentar a eficiência na atividade fotocatalítica devido a sua maior área superficial e consequente maiores sítios ativos para reações. Como consequência, os autores obtiveram rendimento mais elevado na produção de hidrogênio e atividade fotocatalítica quando comparado a partículas cerâmicas sintetizadas pelo método de reação de estado-sólido.

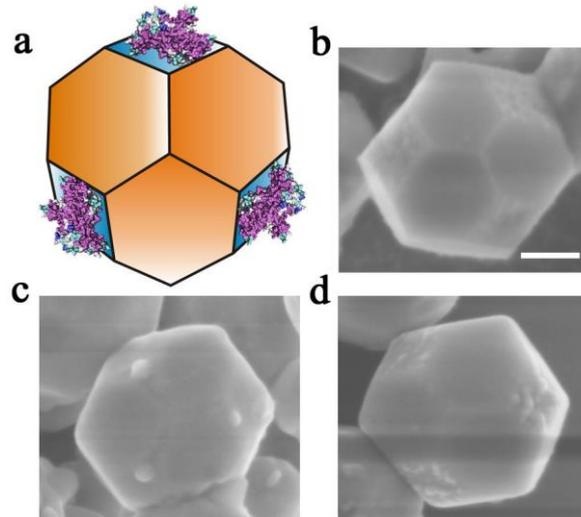


Figura 10. (a) Ilustração esquemática da absorção seletiva de proteínas (em roxo) nas facetas {100} do SrTiO₃. Imagem de MEV para (b) albumina de soro bovino, (c) imunoglobulina G de suíno e (d) salmão. Barra de escala = 100 nm.⁴⁹

2.2.1. Dopagem em SrTiO₃: vacâncias de oxigênio e nitrogênio

Na ausência de defeitos, o SrTiO₃ é considerado um semicondutor do tipo-n, com a BV e BC em potenciais que permitem que os elétrons sejam deslocalizados quando excitados com energias $\geq E_{\text{gap}}$, que é um dos primeiros requisitos para alta eficiência em processos fotocatalíticos.^{51,52} Entretanto, a E_{gap} intrínseca de ca. 3,2 eV (ca. 380 nm) dessa perovskita permite a utilização de luz UV, majoritariamente, para criação do par e^-/h^+ (elétron/buraco), o que representa ca. de 5 % da radiação solar.

Para que a radiação UV-Vis (entre ca. 200 e 700 nm) possa ser utilizada, a estrutura eletrônica do material precisa ser alterada. Uma alternativa é realizar a dopagem do semicondutor. A literatura mostra um grande número de trabalhos utilizando metais e não-metais para a dopagem do SrTiO₃.^{37,52-54} A dopagem com metais pode criar uma fase impura que pode servir como centro de recombinação de pares e^-/h^+ fotoinduzidos, o que acarreta a diminuição significativa de eficiência em processos fotocatalíticos.⁵² Neste sentido, uma estratégia alternativa é utilizar não metais e quebra de estequiometria na estrutura cristalina da perovskita, com o intuito de criar estados intermediários de energia. A literatura tem demonstrado resultados promissores nestes tipos de dopagem em óxidos de perovskita, acarretando aumento de eficiência na região do visível.^{51,52,55}

Estruturas do tipo SrTiO_xN_y apresentam menor taxa de recombinação do par e^-/h^+ e alta estabilidade térmica, além de absorver maior quantidade de radiação na região do visível. Essas mudanças nas propriedades eletrônicas estão principalmente associadas ao orbital 2p do

nitrogênio, que resulta na criação de um nível intermediário de energia imediatamente acima da BV (ver Figura 6).⁵⁶ Zou e colaboradores⁵⁵ sintetizaram estruturas mesoporosas de SrTiO₃ dopado com nitrogênio. A elevada área superficial e porosidade resultaram em eficiente fotodegradação de corantes sob radiação visível. Sulaeman e colaboradores⁵⁷ sintetizaram nanopartículas de SrTiO₃ dopado com nitrogênio para degradação de NO_x, que se mostrou mais eficiente sob radiação visível que a perovskita não dopada.

No mesmo sentido, a quebra da estequiometria através da deficiência de oxigênio dará origem a dois elétrons na estrutura do SrTiO_{3±δ}, provenientes dos ânions O²⁻. Mesmo com concentrações de vacâncias elevadas, o SrTiO_{3±δ} pode manter sua integridade estrutural. Dessa forma, a vacância de oxigênio pode ser considerada um defeito doador de elétrons.⁵¹ As vacâncias de oxigênios resultam na criação de níveis intermediários de energia imediatamente abaixo da BC, alterando as propriedades eletrônicas do SrTiO₃.⁵⁶ De acordo com o trabalho de Wang e colaboradores,²⁹ a criação de vacâncias de oxigênio em camadas de ca. de 2 nm na superfície de nanopartículas de SrTiO₃ aumentou a absorção de luz na região do UV-Vis e promoveu a transferência de elétrons e buracos no semicondutor e no eletrólito, respectivamente. Esse processo acelerou a reação de oxidação do metanol e a produção de H₂ na superfície do SrTiO₃, aumentando a eficiência de fotocatalise do material. Tan e colaboradores³⁰ descreveram um trabalho similar, onde uma camada com ca. de 1,2 nm altera as propriedades elétricas do material, maximizando a produção de hidrogênio e a eficiência de conversão de fóton incidente em corrente. Jeschke e colaboradores⁵⁸ estudaram a estrutura eletrônica e cristalina do SrTiO₃ com múltiplas vacâncias de oxigênio através de simulação. De acordo com os resultados, considerando vacâncias de oxigênio em diferentes configurações, puderam estimar a origem dos estados entre o E_{gap} causados pela deficiência de oxigênio.

2.3. ROTAS DE SÍNTESE DE ÓXIDOS DE PEROVSKITA

A comunidade científica, em especial cientistas da área de materiais, buscam constantemente novas rotas sintéticas e novos métodos de processamento de materiais cerâmicos, especialmente óxidos de perovskita devido a vasta aplicação. A constante pesquisa nessa área se deve ao fato da necessidade de baixar o custo de produção e gasto energético envolvido na sua transformação, homogeneidade cristalina, alto controle da morfologia, rotas menos agressivas ao meio ambiente e substituição controlada de elementos na estrutura.⁵⁹ Na maioria das vezes, isso não é alcançado usando rotas sintéticas convencionais.

O método convencional de síntese de pós cerâmicos é a reação de estado-sólido.⁶⁰ Essa reação tem como objetivo reagir dois precursores sólidos, normalmente óxidos e carbonatos, a

altas temperaturas, para precipitação do produto desejado. Uma das principais vantagens desse método é a utilização de precursores de baixo custo, além do fácil aparato experimental exigido tanto para escala industrial como para escala laboratorial. Porém, temperaturas em torno de 1200 °C são exigidas para a formação do produto devido ao limite de difusão dos íons durante a calcinação. Como consequência, subprodutos podem ser formados, a cerâmica precipitada pode se decompor e há um alto custo energético associado à formação do material. Além disso, o tempo associado à síntese e o controle da taxa de nucleação e crescimento são parâmetros difíceis de controlar. Um exemplo está na síntese de BaTiO₃ pela reação de estado sólido. Devido à alta temperatura, ocorre a formação de grandes grãos, baixa uniformidade e pode ser formada uma fase secundária caracterizada como BaTi₂O₅.^{60,61}

O método do precursor polimérico, ou método de Pechini, é outra forma de obter materiais cerâmicos a elevada temperatura. Basicamente, polímeros contendo os cátions precursores de perovskita são produzidos através de uma reação química que ocorre entre precursores organometálicos e solventes líquidos. O precursor polimérico é obtido em temperaturas em torno de 300 °C e cristalizados por calcinação em temperaturas mais elevadas. As principais desvantagens desse método, assim como o da reação de estado-sólido, é a alta energia requerida para eliminar a matéria orgânica (o que acaba ocasionando também o crescimento do grão) e o baixo rendimento, que torna a técnica inviável para produção em larga escala.^{59,61}

Em torno de 1960, surgiu uma forma promissora de obtenção de pós cerâmicos, a rota “sol-gel”. Nesse método, o controle de características físicas da amostra, como tamanho, forma e dispersão é obtido através da formação de coloides em meio aquoso e a baixas temperaturas. Os reagentes que iniciam o processo “sol-gel”, geralmente sais com cátions de interesse, são misturados em condições de síntese controladas. O produto obtido é então calcinado em temperatura elevada, porém, muito abaixo da temperatura dos métodos convencionais de reações de estado-sólido.^{19,59,61}

No entanto, a rota hidrotermal têm sido um dos processos mais eficientes de produção de óxidos de perovskita das últimas três décadas, sendo amplamente explorado no crescimento de cristais. Esse processo caracteriza-se por usar um solvente (geralmente água) e os precursores do material desejado em um reator com atmosfera, pressão, volume e temperatura controlados. A principal vantagem desse método é o menor uso de energia para formação do material, além da eliminação de uma segunda etapa de tratamento térmico.^{29,30,59,62}

2.3.1. Síntese hidrotermal/solvotermal de óxidos de perovskita

O significado de hidrotermal (proveniente de das palavras “hidro” e “termal”, que significam água e calor, respectivamente) indica reações que em seu processo utilizam água como solvente. Quando a reação ocorre em um solvente diferente de água, é então chamada de solvotermal. Esse conceito foi primeiramente empregado pelo geólogo Roderick Murchinson, que descreveu que as formações de algumas espécies de minerais ocorriam na crosta terrestre devido a condições de altas temperaturas e pressões que a água se encontrava. Além disso, reações químicas heterogêneas na presença de um solvente é também um conceito usado para definir reações hidrotermais.^{59,63}

As reações hidrotermais têm se mostrado bastante eficientes na precipitação de óxidos de perovskita devido à combinação de parâmetros de síntese, como por exemplo, temperatura, pressão e meio reacional, devido à alta mobilidade iônica no meio de síntese. Uma das principais vantagens dessa tecnologia é a de permitir aumentar a taxa de cristalização e orientação de crescimento de partículas. Além disso, a solubilidade dos reagentes (como sais, hidróxidos ou óxidos) pode ser controlada pela pressão de vapor atingida no meio reacional, pH e temperatura.⁵⁹

A síntese hidrotermal de óxidos de perovskitas tem sido empregada para uma variedade de elementos e estruturas cristalinas dessa classe de material. Para a estrutura ABO_3 , já foram reportadas perovskitas sintetizadas pelo método hidrotermal que no sítio do cátion A são ocupadas pelos elementos da família IA ou IIA (Na, K, Mg, Ca, Sr, Ba), e no sítio do cátion B são ocupadas por metais de transição (Ti, V, Cr, Mn, Fe, Nb, Co, Sn). Isso demonstra a versatilidade deste método de síntese. Além disso, os recentes avanços científicos e tecnológicos mostram que este método é economicamente viável, sendo possível aplicá-lo na produção de cerâmicas em escala industrial.^{59,62}

2.4. ENERGIA SOLAR

Comparada com outras fontes de energia, como petróleo, eólica e hidroelétrica, a energia solar é a fonte mais abundante, renovável e de menor custo.⁶⁴ Isso a torna uma promissora fonte energética para ser usada em larga escala nos próximos anos. Segundo Navarro e colaboradores,⁶⁵ a energia solar que atinge a superfície do planeta em uma hora está na mesma ordem de grandeza que a energia necessária para abastecer a humanidade em um ano. Neste cenário, o Brasil é um dos países mais privilegiados do mundo, uma vez que possui incidência solar de alta intensidade ao longo de todo o ano na região do equador.

A radiação solar pode ser convertida em energia através de células fotovoltaicas. A principal vantagem é a não emissão de poluentes. Entretanto, dentre os desafios associados a esta tecnologia, como diminuição de custo, durabilidade e alta eficiência,⁶⁵ há dois principais problemas neste tipo de conversão: (i) a natureza intermitente de incidência solar, isto é, a não incidência noturna e a imprevisibilidade climática; e (ii) a capacidade de armazenamento deste tipo de energia.

Neste cenário, a produção de H₂ através da radiação solar tem se tornado uma alternativa promissora. O hidrogênio molecular gerado em períodos de radiação contínuos pode ser armazenado e transportado. Isso é uma vantagem que permite utilizar o combustível quando necessário e em todas as partes do mundo.

2.4.1 Produção de hidrogênio

Assim como a eletricidade, o hidrogênio pode ser produzido a partir de diversas fontes de energia, como por exemplo, a biomassa, combustíveis fósseis, energia nuclear, energia eólica e energia solar. O processo renovável de separação da molécula de água, utilizando somente fontes renováveis, é uma rota atraente para geração de energia. Um dos motivos que potencializa o sucesso da produção de H₂ é que a água é uma fonte abundante em todo planeta e geograficamente mais distribuída que combustíveis fósseis.⁶⁶

O processo de obtenção de hidrogênio através da água se caracteriza por ser um ciclo “fechado”, isto é, sem geração de subprodutos ofensivos ao meio ambiente, além da alta geração energética.⁶⁶ Conforme sugerido na Figura 11, o ciclo de ganho energético através da produção de H₂ é um sistema sustentável de energia.

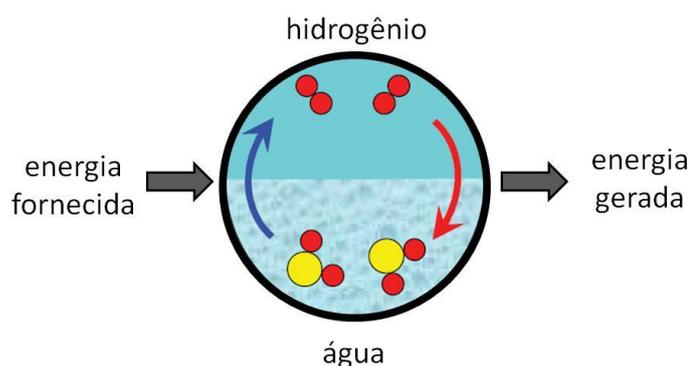


Figura 11. Ciclo sustentável para produção de hidrogênio através do processo de separação da água.

Neste sentido, pesquisadores têm dedicado esforços para aumento de eficiência, diminuição de custos e fácil obtenção de combustível químico como o hidrogênio molecular

através da separação da molécula de água. Algumas abordagens utilizando energia solar incluem a fotólise e a fotoeletrólise.

2.4.1.1 Fotoeletrólise

Em 1972 Fujishima e Honda relataram pela primeira vez a utilização de uma cela fotoeletroquímica para produção de H₂ utilizando um eletrodo de TiO₂.⁶⁷ O processo de fotoeletrólise da água pode ser feito em uma célula fotoeletroquímica, e o processo de produção de H₂ e O₂ ocorrem no ânodo (semicondutor) e no cátodo (eletrodo de platina), respectivamente.

Nesse processo, a aplicação de uma diferença de potencial entre o eletrodo de trabalho e o contra eletrodo, sob iluminação solar, faz com que o elétron fotogerado no semicondutor gere uma carga positiva, que é compensada oxidando a água e formando O₂ na superfície do contra eletrodo. Ao mesmo tempo, o H⁺ é reduzido pela carga negativa do elétron fotogerado, formando H₂ na superfície do eletrodo contendo o semicondutor.^{67,74,75}

A técnica de fotoeletrólise da água necessita, entre outras coisas, maior durabilidade e diminuição nos custos relativos à fabricação e análise do eletrodo.⁶⁸ Dessa forma, têm-se muitas oportunidades de pesquisa e desenvolvimento do processo. Uma maneira de contornar esse problema é utilizando o processo de fotólise para produção de H₂.

2.4.1.2 Fotólise

Um fotocatalisador é um material com a capacidade de absorver fótons que irão resultar em estados excitados em um determinado material. A reação que ocorre na superfície deste fotocatalisador para a produção de H₂ e O₂ (processo de divisão da molécula de água) pode ser descrita pela Equação 3. Para que isso ocorra, há necessidade de uma fonte de energia, uma vez que é necessário o ganho energético suficientemente grande para equivaler à energia livre de Gibbs da reação de produção do H₂ e O₂.⁷³ Dessa forma, o processo envolve uma reação química induzida pela irradiação solar (hν), transformando luz em energia química na presença de um fotocatalisador.



O processo de fotólise envolve diversos processos físico-químicos, mas de forma geral, pode ser dividido em cinco etapas: (i) absorção do fóton; (ii) separação do éxciton; (iii) transporte e difusão dos portadores de carga; (iv) eficiência catalítica; e (v) transferência de massa dos reagentes e produtos. Como estas etapas acontecem de forma sequencial, o processo de separação da molécula de água é dividido em escalas de tempo distintas. O processo fotocatalítico, envolvendo as cinco etapas e descrito pela Equação 3, pode ser exemplificado de acordo com a Figura 12.

O processo começa quando um fóton ($h\nu$) atinge o fotocatalisador em um comprimento de onda suficiente para excitar o elétron da BV para a BC (etapa i). A energia necessária para a criação do éxciton é \geq ao E_{gap} do semiconductor. A probabilidade de ocupação desses estados depende da estrutura eletrônica do fotocatalisador empregado. Esta etapa é seguida pelo relaxamento do e^- e h^+ para o fundo da BV e o topo da BC, respectivamente. Toda etapa (i) ocorre em uma escala de tempo de femtosegundos. Como há intenção de utilizar radiação solar como fonte de energia para esta etapa, semicondutores com E_{gap} entre ca. 1,8 e 5 eV (ca. 700 a 250 nm) são utilizados. Em uma escala de tempo de pico a nanosegundos, o e^-/h^+ são criados (etapa ii). Logo após (em uma escala de tempo de nano a microsegundos), o par e^-/h^+ gerado é separado em portadores de carga e conduzido até a interface da partícula (etapa iii), onde ocorrerá a reação catalítica. Nesse processo, o e^-/h^+ podem reduzir e oxidar as espécies em contato com a superfície da partícula, respectivamente (etapa iv). Adicionalmente, pode haver a recombinação das cargas e/ou o aprisionamento em defeitos na estrutura da partícula (*trap states*); conseqüentemente, a eficiência do processo é diminuída. Uma transferência de carga eficiente da superfície da partícula até o eletrólito se dá quando os potenciais do doador/receptor do par e^-/h^+ , respectivamente, estão alinhados, diminuindo a taxa de recombinação. Por fim, ocorre o transporte de massa (etapa v).

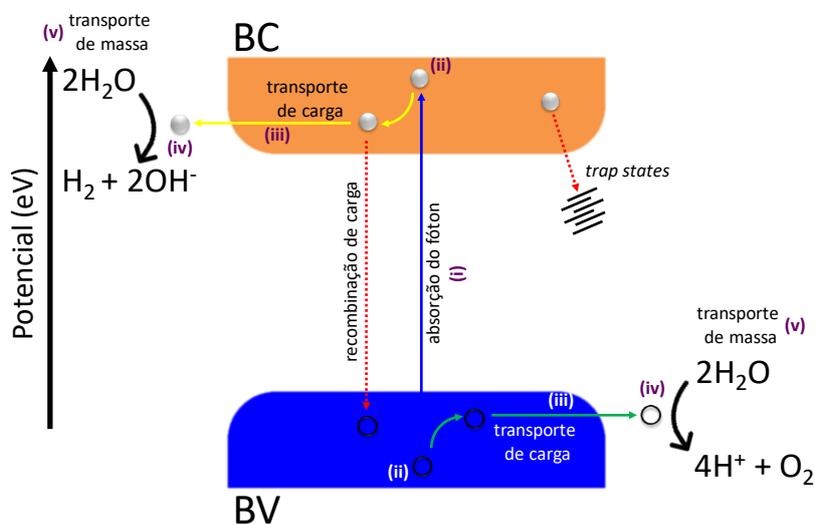


Figura 12. Etapas para separação da molécula de água pela fotólise. (i) absorção do fóton; (ii) separação do éxciton; (iii) transporte e difusão dos portadores de carga; (iv) eficiência catalítica; e (v) transferência de massa dos reagentes e produtos.

Para a produção de H_2 a partir da água, o sistema fotocatalítico requer processos de transferência de carga, doação de elétrons e um semiconductor para absorção da radiação solar.⁶⁹ Especificamente, o semiconductor deve respeitar algumas exigências:

- (i) boa estabilidade físico-química em meio aquoso;
- (ii) ter $E_{\text{gap}} \geq 1,23$ eV, uma vez que essa é a energia mínima necessária para a quebra da molécula de água;
- (iii) a BC mínima deve estar localizada em potenciais mais negativos do que o potencial de redução da água ou o íon hidrogênio;
- (iv) a BV máxima deve ser posicionada mais positivamente do que o potencial de oxidação da água.

Alguns exemplos de semicondutores e suas respectivas posições de BV e BC estão apresentados na Figura 13. Dentre os catalisadores apresentados, o WO_3 e Fe_2O_3 possuem E_{gap} suficiente para o processo de fotólise da água, porém posições inadequadas da BC; o Si possui E_{gap} menor que 1,23 eV, e portanto, insuficiente; o CdS e o CdSe possuem E_{gap} suficiente e posições adequadas, mas de acordo com a literatura,^{70,71} podem sofrer foto-oxidação e degradar-se durante o processo; os óxidos de titânio, estrôncio, zircônio e tântalo possuem os requisitos listados para a fotocatalise da água. Porém, com um $E_{\text{gap}} \geq 3$ eV é necessário a absorção de fótons na região do ultravioleta.

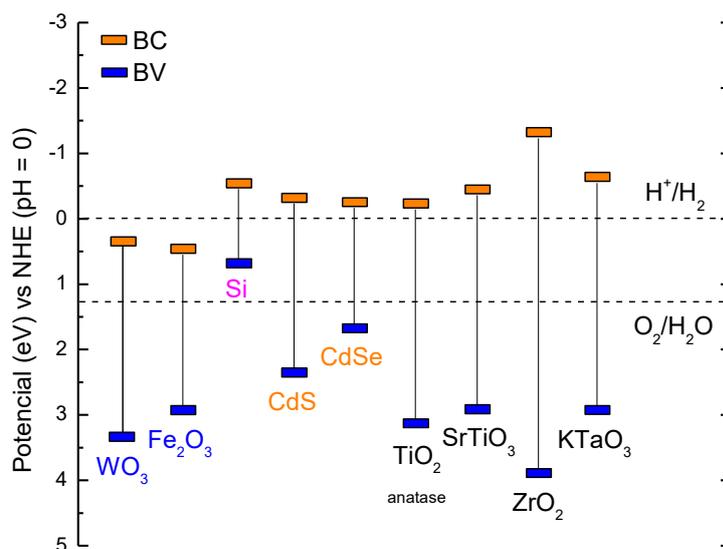


Figura 13. E_{gap} e posições relativas de diferentes semicondutores em relação ao potencial de redox da água. Adaptado da ref 72.

Portanto, a limitação da E_{gap} de semicondutores pode ser um dos principais problemas na produção de H_2 com alto desempenho. Dessa forma, torna-se interessante estudar métodos de dopagem de semicondutores, com o intuito de modular a E_{gap} do material de modo a maximizar a produção de H_2 utilizando radiação solar de alta intensidade.

2.4.1.2.1. Agentes de sacrifício

A velocidade das reações fotocatalíticas para produção de H₂ ocorre na ordem de nano a microsegundos.⁷³ Dessa forma, uma maneira de aumentar a quantidade de elétrons fotogerados que podem participar da reação fotocatalítica é adicionando um agente de sacrifício ao meio reacional. O agente de sacrifício atua como uma molécula doadora de elétrons. A partir do momento que elétrons são fotoexcitados da BV para a BC, o agente de sacrifício pode doar elétrons para a lacuna gerada, aumentando o tempo de vida dos elétrons excitados, evitando a recombinação.⁷⁴ Como consequência, pode haver um aumento de eficiência de produção de H₂.

O metanol, etanol, butanol e glicerol são agentes de sacrifício comumente empregados. Dentre estes, o etanol é o mais utilizado devido a sua atoxicidade, fácil manuseio, alta disponibilidade e baixo custo.

2.4.1.2.2. Co-catalisadores

Alguns semicondutores não conseguem realizar a produção de H₂, mesmo na presença de um agente de sacrifício. A razão disso é à alta taxa de recombinação, o que não permite que as reações de superfície utilizem as cargas geradas e separem a molécula de água.⁷⁵ É possível utilizar nanopartículas metálicas (como Au, Ag, Pt, Ni e Cu) e óxidos metálicos (como RuO₂ e NiO) na superfície do semicondutor para aumentar a eficiência na produção de H₂.^{76,77} O metal age como um “centro de captura” de elétrons na superfície do fotocatalisador.

Nanopartículas metálicas possuem uma função trabalho maior que dos semicondutores, e por isso, um nível de Fermi menor, permitindo que atuem facilmente como *trapping states* para os elétrons.⁷⁵ Os elétrons fotoexcitados podem ser transferidos da BC do semicondutor para o metal. Esse fenômeno evita a recombinação e aumenta a transferência de e⁻/h⁺ para as moléculas de água e do agente de sacrifício, respectivamente. Como consequência, há um aumento de eficiência da reação fotocatalítica. É importante ressaltar que a eficiência de “captura e transferência” de elétrons do metal depositado depende de fatores como tamanho de partícula metálica, dispersão e quantidade de metal depositado.^{75,76}

3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1. MATERIAIS

Butóxido de titânio (IV) ($\text{TiC}_{16}\text{H}_{36}\text{O}_4$, $\text{Ti}(\text{OBU})_4$) 97 %, hidróxido de estrôncio octahidratado ($\text{Sr}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$) 95%, hidróxido de sódio (NaOH) 98 % e solução de hidróxido de amônio (NH_4OH) 28-30 % foram adquiridos da Sigma Aldrich. Polivinilpirrolidona (PVP) foi adquirido da Vetec. Etilenoglicol e isopropanol P.A. foram obtidos da Química Moderna. Etanol P.A. foi adquirido da Synth. Em todos os experimentos foi utilizado água ultrapura (MilliQ).

3.2. MÉTODOS

3.2.1. Síntese de TiO_2 amorfo, anatásio e rutilo

TiO_2 amorfo (am- TiO_2) foi preparado de acordo com procedimento descrito na literatura.⁷⁸ O procedimento consiste na adição de 15 mL de $\text{Ti}(\text{OBU})_4$ em 150 mL de água ultrapura sob constante agitação por 2 horas. A amostra foi centrifugada 3 vezes a 2500 rpm por 5 minutos e lavada com água ultrapura, seguida por secagem na estufa a 50 °C por 12 horas. Para obtenção de TiO_2 anatásio (A- TiO_2) e rutilo (R- TiO_2), a amostra de TiO_2 amorfo foi calcinada em forno do tipo mufla em diferentes temperaturas e tempos, com taxa de aquecimento de 4 °C.min⁻¹.

3.2.2. Síntese do SrTiO_3 a partir do TiO_2 polimórfico

As reações para formação do SrTiO_3 foram realizadas em um reator revestido com teflon com capacidade de 170 mL. Para as reações, $\text{Sr}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, TiO_2 e NaOH foram adicionados ao reator, mantendo o volume fixo de 60 mL e concentração molar de TiO_2 5,00 mM. Em todos os casos, a solução permaneceu em constante agitação por 30 minutos antes da reação hidrotermal. A taxa de aquecimento foi de 4,5 °C.min⁻¹. As condições experimentais e nome das amostras estão listados na Tabela 2, onde as amostras foram nomeadas como fc- TiO_2 _T ou fc- SrTiO_3 _T, onde fc e T indicam a fase cristalina do TiO_2 e a temperatura do tratamento hidrotermal, respectivamente. Todas as amostras foram centrifugadas 5 vezes a 2500 rpm por 5 minutos e lavadas com água ultrapura, seguida por secagem na estufa a 50 °C por 12 horas.

Tabela 2. Condições experimentais utilizadas para síntese de SrTiO₃ a partir do TiO₂ polimórfico.

Nome da amostra	Fase cristalina do polimorfo de TiO ₂	Temperatura de tratamento hidrotermal (°C)	NaOH (M)	Tempo de reação (h)
am-TiO ₂ _160 °C	amorfo	160	-	12
A-TiO ₂ _160 °C	anatasio	160	-	12
R-TiO ₂ _160 °C	rutilo	160	-	12
am-SrTiO ₃ -20 °C	amorfo	20	-	12
am-SrTiO ₃ -40 °C	amorfo	40	-	12
am-SrTiO ₃ -60 °C	amorfo	60	-	12
am-SrTiO ₃ -80 °C	amorfo	80	-	12
am-SrTiO ₃ -120 °C	amorfo	120	-	12
am-SrTiO ₃ -160 °C	amorfo	160	-	12
am-SrTiO ₃ -200 °C	amorfo	200	-	12
A-SrTiO ₃ -160 °C	anatasio	160	-	12
A-SrTiO ₃ -200 °C	anatasio	200	-	12
A-SrTiO ₃ -200 °C, 48h	anatasio	200	-	48
R-SrTiO ₃ -160 °C	rutilo	160	-	12
R-SrTiO ₃ -200 °C	rutilo	200	-	12
A-SrTiO ₃ -160 °C_NaOH	anatasio	160	0,01	12
R-SrTiO ₃ -160 °C_NaOH	rutilo	160	0,01	12

3.2.3. Dopagem das nanopartículas de SrTiO₃

3.2.3.1. Dopagem com vacâncias de oxigênio

Para o processo de dopagem por vacâncias de oxigênio, 500 mg de amostra foram colocadas em uma barca de alumina e posicionadas no meio do tubo de quartzo dentro do forno com fluxo constante de gás argônio 99,999 % de 100 mL.min⁻¹. O processo de dopagem foi testado em temperaturas entre 400 – 1000 °C por 3 horas. Em todos os processos, a taxa de aquecimento e resfriamento das amostras foi de 4 °C.min⁻¹. O esquema para o processo de dopagem é apresentado na Figura 14. O fluxo de gás passa pelo tubo de quartzo, onde é aquecido e atinge a amostra. A pressão do cilindro de gás é mantida em 5 bar.

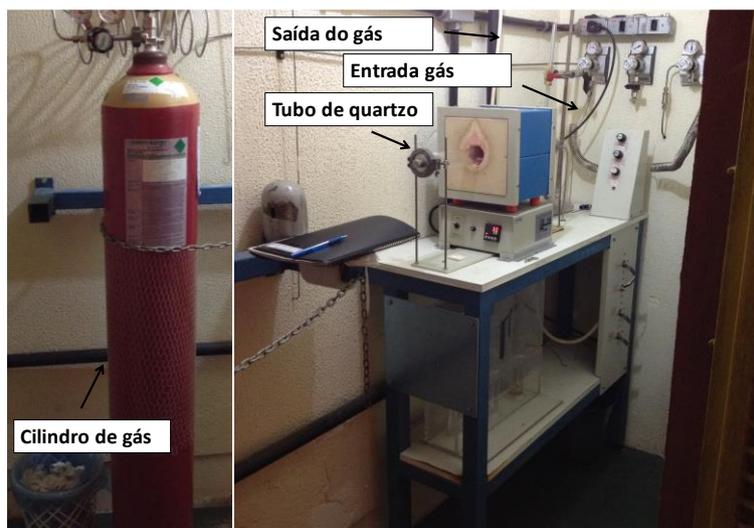


Figura 14. Esquema experimental para a dopagem das amostras de SrTiO₃.

3.2.3.2. Dopagem com nitrogênio

Para o processo de dopagem com nitrogênio, 500 mg de amostra foram colocadas em uma barca de alumina e posicionadas no meio do tubo de quartzo dentro do forno com fluxo constante de gás NH₃ de 100 mL.min⁻¹. O processo de dopagem foi testado em temperaturas entre 400 – 1000 °C por 3 horas. Em todos os casos, a taxa de aquecimento e resfriamento das amostras foi de 4 °C.min⁻¹. A mistura de gás no cilindro é composta de amônia e argônio na proporção 1:9. O esquema para o processo de dopagem é o mesmo apresentado na Figura 14.

3.2.4. Síntese de estruturas “flower-like” de SrTiO₃

Nanopartículas com estruturas “flower-like” de SrTiO₃ (*fl*-SrTiO₃) foram sintetizadas através do controle da hidrólise do Ti(OBu)₄ usando etilenoglicol como solvente. Primeiramente, 4,252 g de Sr(OH)₂.8H₂O, 0,74 g de PVP e 8 mL de NH₄OH foram adicionados a 40 mL de etilenoglicol, que permaneceu por agitação durante 30 minutos. Em seguida, 5,445 g de Ti(OBu)₄ foram adicionados à solução, permanecendo por mais 30 minutos em constante agitação.

A solução foi então transferida para um reator revestido com teflon com capacidade de 170 mL para passar por um tratamento solvotermal a 160 °C em diferentes tempos. Depois disso, as amostras foram submetidas a tratamento térmico entre 300 e 1000 °C por 4 horas, com taxa de aquecimento de 4 °C.min⁻¹. As amostras resultantes foram nomeadas como *fl*-SrTiO₃-t_T, onde t e T indicam o tempo de tratamento solvotermal e a temperatura do tratamento térmico, respectivamente. As condições experimentais e nomes das amostras estão listados na Tabela 3. Todas as amostras foram centrifugadas 5 vezes a 2500 rpm por 5 minutos e lavadas com etanol, seguido por secagem na estufa a 50 °C por 12 horas.

Tabela 3. Condições experimentais utilizadas para síntese de *fl*-SrTiO₃.

Nome da amostra	Tempo de tratamento solvotermal (h)	Temperatura de calcinação (°C)
<i>fl</i> -SrTiO ₃ -3h	3	-
<i>fl</i> -SrTiO ₃ -3h_300 °C	3	300
<i>fl</i> -SrTiO ₃ -3h_400 °C	3	400
<i>fl</i> -SrTiO ₃ -3h_500 °C	3	500
<i>fl</i> -SrTiO ₃ -3h_750 °C	3	750
<i>fl</i> -SrTiO ₃ -3h_1000 °C	3	1000
<i>fl</i> -SrTiO ₃ -6h	6	-
<i>fl</i> -SrTiO ₃ -6h_1000 °C	6	1000
<i>fl</i> -SrTiO ₃ -12h	12	-
<i>fl</i> -SrTiO ₃ -12h_1000 °C	12	1000
<i>fl</i> -SrTiO ₃ -24h	24	-
<i>fl</i> -SrTiO ₃ -24h_1000 °C	24	1000

3.2.4.1 Dopagem com vacâncias de oxigênio das partículas *flower-like* de SrTiO₃

Para o processo de dopagem por vacâncias de oxigênio, 500 mg de amostra foram colocadas em uma barca de alumina e posicionadas no meio do tubo de quartzo dentro do forno com fluxo constante de gás argônio de 100 mL.min⁻¹. O processo de dopagem foi testado em temperaturas entre 300 – 1000 °C por 4 horas. Em todos os casos, a taxa de aquecimento e resfriamento das amostras foi de 4 °C.min⁻¹. O gás utilizado é composto de argônio com 99,999 % de pureza. O esquema para o processo de dopagem é apresentado na Figura 14. O fluxo de gás passa pelo tubo de quartzo, onde é aquecido e atinge a amostra. A pressão do cilindro de gás é mantida em 5 bar. A nomenclatura das amostras é a mesma utilizada na seção 3.2.4.

3.2.5. Caracterizações

As análises de Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET) foram realizadas em um microscópio JEOL JEM 1200 ExII, operando a 80 kV. As análises de MET de alta resolução foram obtidas em dois microscópios: JEOL JEM 2010, operando a 200 kV e Hitachi HF-3300V STEHM, operando a 300 kV. O preparo das amostras foi realizado adicionando uma pequena quantidade de amostra a um béquer contendo isopropanol, seguido por tratamento em banho ultrassônico por 20 minutos. Em seguida, 20 µL de amostra foram gotejados três vezes sobre uma grade de cobre (SPI *supplies*, 200 mesh) coberta com um filme de carbono (com furos).

As análises de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) foram realizadas em um microscópio Zeiss Auriga, operando a 2 kV.

As medidas de Espectroscopia de absorção na região do Ultravioleta e Visível (UV-Vis) foram realizadas utilizando um espectrofotômetro Shimadzu UV-2450PC com o auxílio do suporte contendo uma esfera integradora, no intervalo de 300 a 800 nm e incremento de 1 nm. A E_{gap} óptica dos materiais foi calculada usando a equação de Tauc:⁷⁹

$$\alpha h\nu = (h\nu - E_g)^{\frac{1}{n}} \quad \text{Equação 4}$$

onde, α é o coeficiente de absorção, h é a constante de Planck, ν é frequência do fóton, E_{gap} é a energia de *gap*, e n é um número associado a diferentes tipos de transições eletrônicas. Plotando $(\alpha h\nu)^{1/n}$ versus $(h\nu)$ é possível determinar os valores de E_{gap} extrapolando a porção linear da curva no eixo $h\nu$ para valores de $\alpha = 0$. Para transição direta, onde a transição é estimulada apenas pela absorção de fótons, n é igual a $1/2$.^{80,81}

Espectroscopia de Infravermelho no modo de refletância total atenuada (FTIR-ATR) foi realizada em um equipamento FTIR-ATR Bruker Alpha-P, no intervalo de 500 cm^{-1} a 1750 cm^{-1} , realizando a aquisição de 24 espectros por amostra.

Espectroscopia Raman foi realizada em um microscópio Renishaw utilizando um laser He-Ne (Melles Griot) com $\lambda = 633 \text{ nm}$ e uma objetiva de 20x (Leyca Microsystems). O detector utilizado foi uma CCD (Andor) termoeletricamente resfriada.

Análises de Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios-X (XPS) foram adquiridas em um equipamento equipado com um analisador hemisférico com sete canais de elétrons (NT Omicron GmbH). A fonte de excitação usada foi radiação $K\alpha$ de Al (1486,6 eV). O passo de energia usado para adquirir o espectro na região de energia de ligação entre 0 e 700 eV foi 50 eV; para os espectros de cada elemento individualmente, o passo de energia foi de 10 eV. Todos os espectros foram calibrados com relação ao pico do C 1s em 284,8 eV. Os espectros foram analisados utilizando o software CasaXPS. Para realizar o ajuste dos picos do Ti 2p, a FWHM (largura a meia altura) foi considerada igual para os componentes Ti^{4+} e Ti^{3+} na mesma amostra.⁸²

As medidas de Difração de raios X (DRX) foram realizadas em um difratômetro Siemens D500, no intervalo de 10° a 80° com incremento de $0,05^\circ \cdot \text{min}^{-1}$. As análises foram efetuadas utilizando radiação $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1,54 \text{ \AA}$). Os parâmetros de rede foram obtidos através da relação entre a equação de Bragg (Equação 5) e a equação que relaciona a distância interplanar com o parâmetro de rede a_0 aos planos hkl (Equação 6) para um sistema cúbico.

$$d_{hkl} = \frac{n\lambda}{2 \sin \theta} \quad \text{Equação 5}$$

$$d_{hkl} = \frac{a_0}{\sqrt{(h^2 + k^2 + l^2)}} \quad \text{Equação 6}$$

A Equação de Scherrer (Equação 7) foi usada para calcular o tamanho médio de domínio cristalino na direção hkl (D_{hkl}):

$$D_{hkl} = \frac{K\lambda}{B \cos \theta} \quad \text{Equação 7}$$

onde K é a constante de Scherrer (0,89), e B é a largura a meia altura do pico do plano hkl . Sempre que possível, as amostras foram comparadas com as estruturas da base de dados *Joint Committee on Power Diffraction Standarts* (JCPDS).

As análises de MET operando a 300 kV e Raman foram realizadas na *University of Victoria* – Canada, no laboratório do professor Alexandre Brolo, durante o período de doutorado sanduíche. As demais análises foram realizadas na UFRGS, em parceria com o Laboratório de Materiais Aplicados e Interfaces, Centro de Nanociência e Nanotecnologia, Centro de Microscopia, Laboratório Multiusuário de Análises de Superfície, Laboratório de Catálise Molecular e Laboratório de Filmes Finos e Fabricação de Nanoestruturas.

3.2.6. Métodos computacionais

Simulações de dinâmica molecular foram realizadas durante 10 ns para cada uma das três superfícies do SrTiO₃ ({100} terminada em TiO₂, {100} terminada em SrO e {110} deficiente de Sr). Oligômeros com três unidades repetitivas de PVP foram modelados com o potencial Charmm General Force Field,⁸³ com parâmetros adicionais otimizados para o polímero.⁸⁴ O cristal permanece imóvel durante as simulações, e suas cargas e parâmetros de Lennard-Jones foram obtidos da literatura.⁴⁹ Foram simulados sistemas com pelos menos 45 x 45 Å² no plano da superfície exposta. As simulações foram realizadas com o pacote LAMMPS,⁸⁵ em *ensemble* NVT a 433 K (temperatura da síntese solvotermal, 160 °C) mantidos com o termostato de Nosé-Hoover. A densidade utilizada foi estimada a partir do *bulk* na mesma temperatura e a 1,0 atm. A posição dos átomos foi salva a cada 50 ps para cálculo do Potencial de Força Média (PMF). O PMF expressa a energia livre de um sistema em função de uma determinada coordenada de uma reação genérica. O PMF em função do eixo perpendicular à superfície é calculado a partir de $PMF(z) = -R \cdot T \cdot \ln(d(z)/d_0)$; onde $d(z)$ é a densidade média em função da posição e d_0 é a densidade *bulk* do oligômero. A densidade do polímero foi estimada a partir da contagem de átomos de oxigênio da carbonila, uma vez que há um por unidade estrutural e que interagem fortemente com os átomos positivamente carregados da superfície.

3.2.7. Produção de hidrogênio

A produção de H₂ foi realizada utilizando um reator fotocatalítico com volume total de 53,8 mL, com paredes duplas para circulação de água através de um banho termostático (mantido a 25 °C). O meio reacional consiste em 10 mg de fotocatalisador, 7,5 mL de água ultrapura e 2,5 mL de etanol. Antes de todas as medidas, a solução foi mantida a temperatura ambiente em banho de ultrassom por 30 minutos. Em seguida, a remoção de gases residuais do reator foi feita com a utilização de uma linha de gás argônio e vácuo. A solução foi aerada com argônio por 15 minutos e desairada por 15 minutos. Por fim, o reator fotocatalítico foi iluminado por um simulador solar (lâmpada de Xe, 180 W) para produção do H₂. O H₂ produzido foi quantificado por cromatografia gasosa (Agilent) equipado com colunas Porapak MS 5A. A quantidade total de amostra injetada foi de 300 µL. A quantidade de H₂ produzido foi calculado de acordo com a Equação 8:

$$n_{H_2} = \left(\frac{A_{med}}{A_{CG}} \right) \left(\frac{V_{inj}}{V_{total} - V_{inj}} \right) \quad \text{Equação 8}$$

onde n_{H_2} é o número de mols de hidrogênio produzido, A_{med} é a área do pico medida no cromatógrafo, A_{CG} é a área do cromatógrafo para o hidrogênio puro, V_{inj} é o volume injetado com a seringa e V_{total} é o volume total do reator.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. CARACTERÍSTICAS DOS PRECURSORES DE TiO₂

Para avaliar o efeito da fase polimórfica do TiO₂ utilizado como reagente de partida na síntese das perovskitas, foram realizados tratamentos térmicos a diferentes temperaturas e tempos de calcinação, partindo-se da amostra de am-TiO₂ (amorfo). O estudo da dependência estrutural das amostras de TiO₂ com a variação de temperatura e tempo de tratamento térmico foi realizado através de medidas de DRX (Figura 15a, onde “a” e “r” identificam os picos das fases anatásio e rutilo, respectivamente). É possível observar para a amostra de TiO₂ sem tratamento térmico um halo largo, sem picos definidos, que indica caráter amorfo da amostra. Observe que em 420 °C tem-se somente a fase anatásio, enquanto que em 700 °C houve a conversão completa para a fase rutilo. Ampliando o difratograma para a região entre 24 e 28°, (Figura 15b) é possível observar que o aumento de temperatura induz o aumento de intensidade no pico de difração em $2\theta \sim 27,5^\circ$, característico da fase rutilo do TiO₂; de forma oposta, o pico em $2\theta \sim 25,3^\circ$ característico da fase anatásio do TiO₂ diminui em intensidade. Dessa forma, 420 °C e 700 °C são as temperaturas adequadas para obtenção das amostras A-TiO₂ (JCPDS no. 21-1272) e R-TiO₂ (JCPDS no. 76-1940), respectivamente, em uma única fase cristalina, após 2 horas de tratamento térmico.

A Figura 16 apresenta as imagens obtidas por MET das amostras de am-TiO₂, A-TiO₂ e R-TiO₂. Como pode ser observado, as nanopartículas de TiO₂ apresentam morfologias dependentes da fase cristalina. A amostra am-TiO₂ é formada por aglomerados de partículas ≤ 10 nm. As amostras A-TiO₂ e R-TiO₂ possuem tamanhos médios de ca. 16 nm e 45 nm, respectivamente (Figura 16d).

O valor do E_{gap} óptico dos materiais foi estimado a partir dos espectros de absorção na região do UV-Vis e estão apresentados na Figura 17. A partir dos espectros, foi possível estimar o valor de E_{gap} óptico para o am-TiO₂, A-TiO₂ e R-TiO₂ como sendo 3,3, 3,2 e 3,0 eV, respectivamente. Estes resultados estão de acordo com trabalhos da literatura.⁸⁶

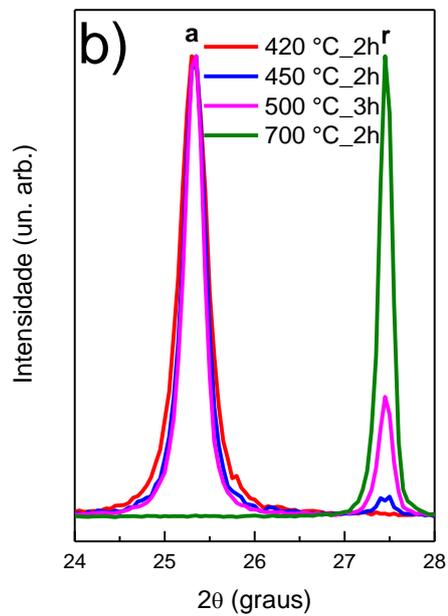
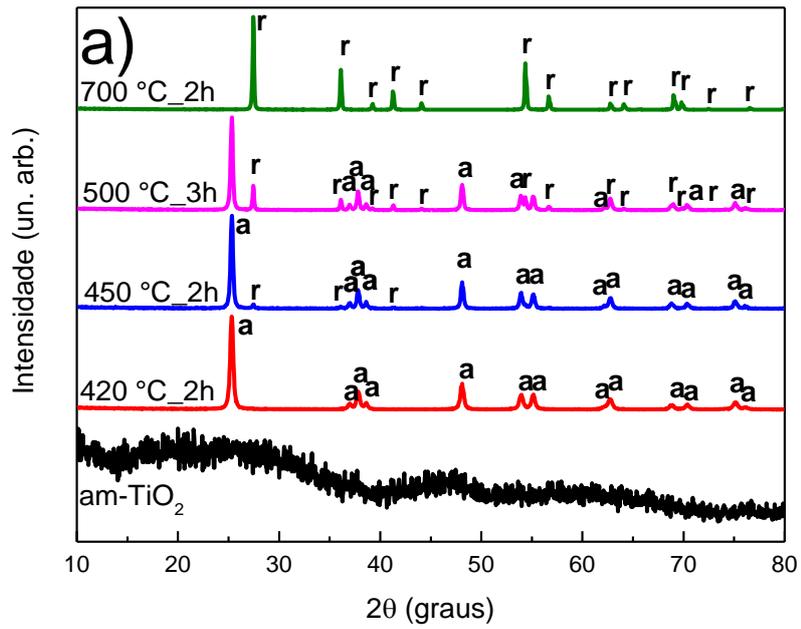


Figura 15. (a) Difratogramas das amostras de am-TiO₂ submetidas a diferentes temperaturas e tempos de tratamento térmico. (b) Detalhe dos picos entre 24° e 28°. (a=anatásio e r=rutilo).

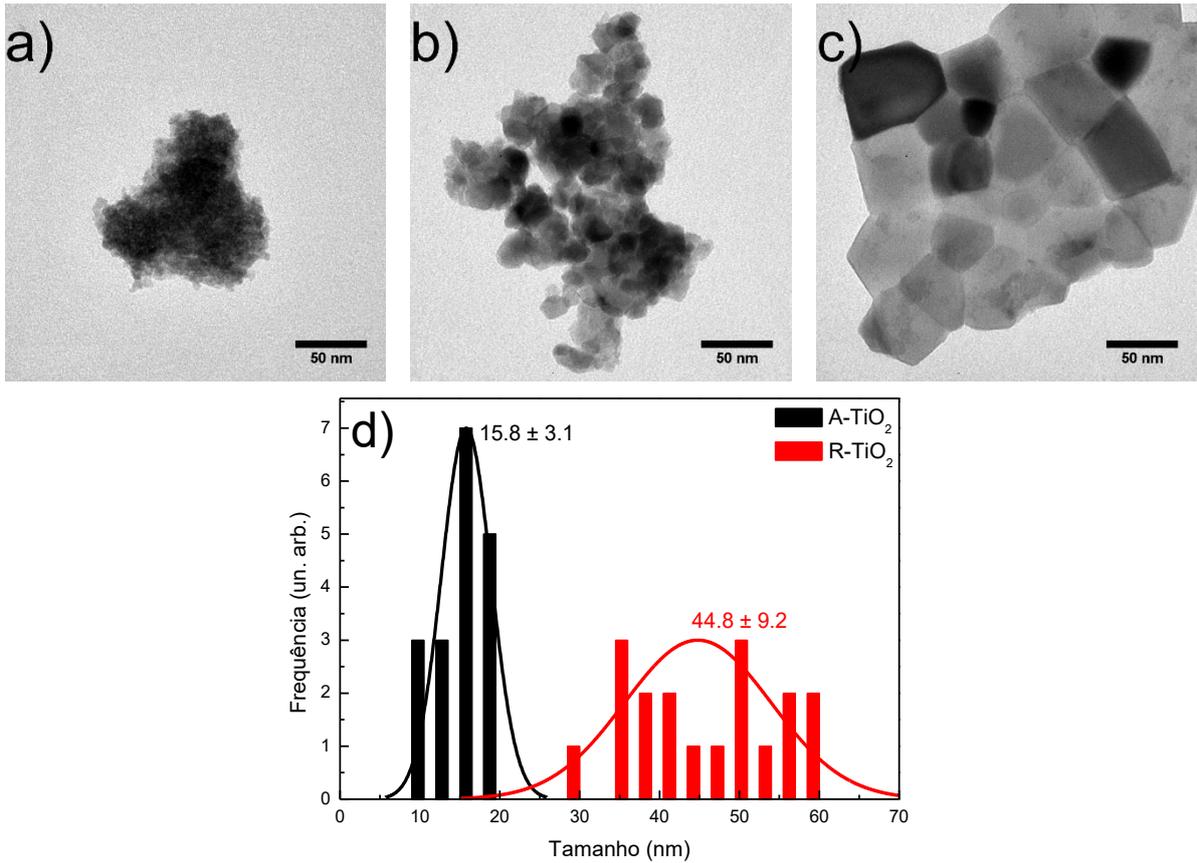


Figura 16. Imagens de MET para as nanopartículas de (a) am-TiO₂, (b) A-TiO₂ e (c) R-TiO₂. (d) Distribuição de tamanhos para A-TiO₂ e R-TiO₂.

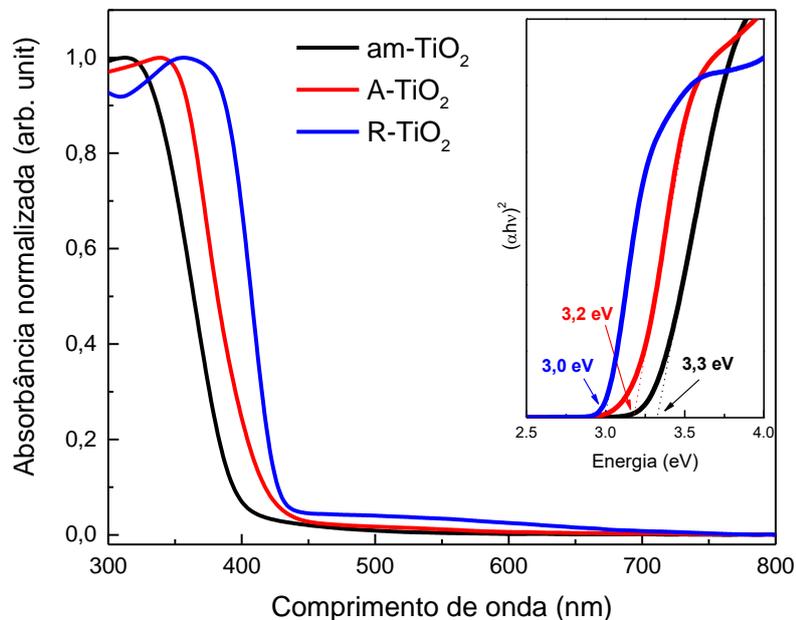


Figura 17. Espectro de absorção óptica das amostras de am-TiO₂, A-TiO₂ e R-TiO₂. Inserção: E_{gap} óptico das amostras de TiO₂ obtidos por Tauc.

Análises de espectroscopia Raman foram empregadas para as amostras de am-TiO₂, A-TiO₂ e R-TiO₂. Conforme observado nos resultados da Figura 18, as bandas em 193, 392,

511 e 636 cm^{-1} (correspondente aos modos E_g , B_{1g} , $A_{1g}+B_{1g}$ e E_g , respectivamente) podem ser atribuídas à fase anatásio, enquanto as bandas em 443 e 605 cm^{-1} (correspondente aos modos E_g e A_{1g} , respectivamente) podem ser atribuídas à fase rutilo, sendo a banda em 230 cm^{-1} atribuída aos modos de segunda ordem. O am- TiO_2 apresenta bandas largas não definidas, característica de estrutura amorfo.^{87,88} Estes resultados estão de acordo com os resultados de DRX da Figura 15.

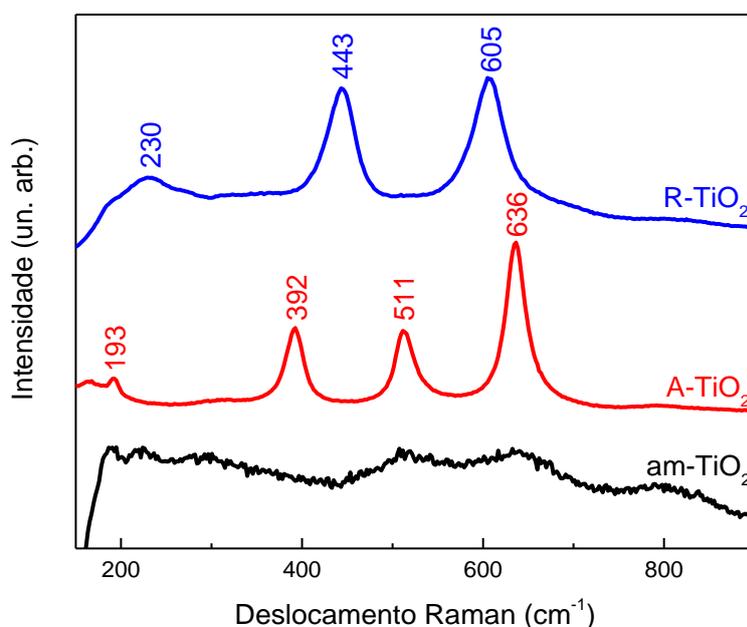


Figura 18. (a) Espectro Raman das amostras am- TiO_2 , A- TiO_2 e R- TiO_2 . $\lambda = 633 \text{ nm}$.

Antes de realizar a síntese das nanopartículas de SrTiO_3 por rota hidrotermal, foi avaliado se as condições de síntese poderiam afetar a estrutura cristalina das nanopartículas de TiO_2 (precursoras da perovskita). Para isso, as amostras am- TiO_2 , A- TiO_2 e R- TiO_2 foram submetidas a tratamento hidrotermal em pH alcalino (simulando reação de síntese do SrTiO_3). Nos difratogramas das nanopartículas de TiO_2 obtidas após a reação hidrotermal a 160 °C por 12 horas em pH ~ 14 (Figura 19), é possível observar que a amostra de am- TiO_2 apresenta picos da fase anatásio (JCPDS no. 21-1272), mesmo que em um sistema com grande desorganização estrutural, é observado o aumento de cristalinidade. A mudança estrutural se deve ao fato de que a energia livre de superfície para a fase anatásio, nessas condições, é menor que para o am- TiO_2 , favorecendo a cristalização. Os perfis de difração correspondentes ao A- TiO_2 e R- TiO_2 não foram alterados após rota hidrotermal.

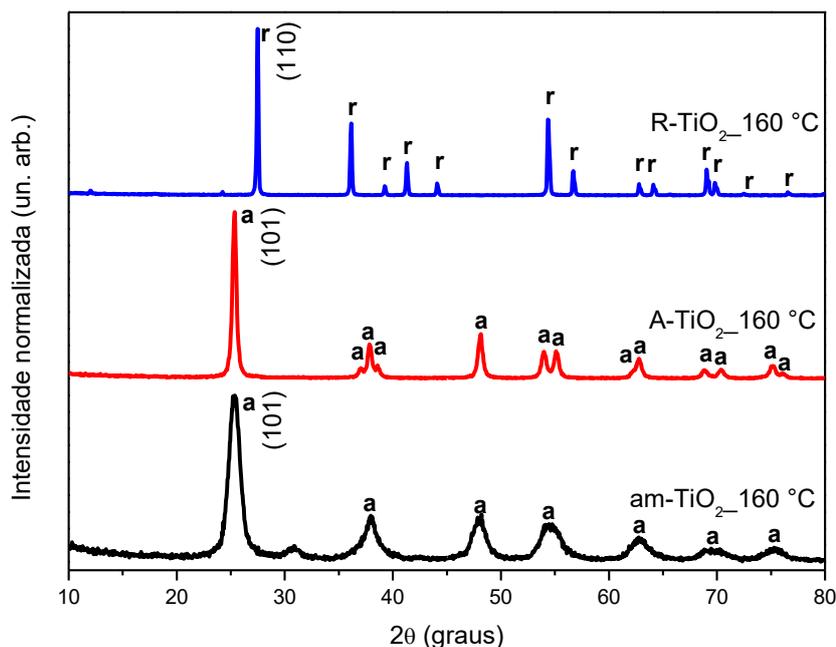


Figura 19. Difratomogramas das amostras de am-TiO₂, A-TiO₂ e R-TiO₂ após tratamento hidrotermal em pH alcalino a 160 °C por 12 horas. (a=anatásio e r=rutilo).

4.2. SÍNTESE DE NANOPARTÍCULAS DE SrTiO₃

4.2.1. Influência da proporção molar Sr/Ti

Para o estudo sistemático da obtenção de nanopartículas de SrTiO₃, as soluções de síntese foram mantidas nas mesmas condições de temperatura, pressão e volume durante o processo hidrotermal. Primeiramente foi investigada a influência da proporção molar entre Sr²⁺ e Ti⁴⁺ no meio reacional. De acordo com os difratogramas (Figura 20a), podemos observar a formação do SrTiO₃ de estrutura cúbica (JCPDS no. 35-0734). Devido ao deslocamento para maiores valores de ângulo de difração do pico (110) do SrTiO₃ (Figura 20b), o parâmetro de rede torna-se ligeiramente maior com o aumento da razão Sr/Ti (Figura 20c). Esse comportamento está associado à quantidade de íons Sr²⁺ em solução, pois quando se inicia o processo de nucleação com o tratamento hidrotermal, o maior número de íons Sr²⁺ resulta em uma nucleação mais rápida, e como consequência, observa-se maiores valores no parâmetro de rede devido a maior distorção na rede cristalina.⁸⁹ Além disso, é possível observar pelo pico em 2θ = 25,1° a formação de SrCO₃ (JCPDS no. 05-0418) em todas as proporções de Sr²⁺ e Ti⁴⁺, sendo que a menor quantidade foi obtida quando se utilizou Sr/Ti = 1. A formação de SrCO₃ nas reações está associada aos íons CO₃²⁻ presentes na solução de síntese, proveniente do CO₂ e água. Dessa forma, os íons Sr²⁺ provenientes do Sr(OH)₂ podem reagir com os íons CO₃²⁻, resultando em SrCO₃. A baixa solubilidade do SrCO₃ (K_{ps} = 9,3.10⁻¹⁰) permite a formação desse sólido mesmo a baixas concentrações de CO₂.⁹⁰

Para evitar a formação de SrCO_3 , além de um possível maior número de defeitos devido a rápida nucleação pelo excesso de íons Sr^{2+} e a não conversão de TiO_2 em SrTiO_3 , as sínteses posteriores foram realizadas usando a proporção molar $\text{Sr}/\text{Ti} = 1$.

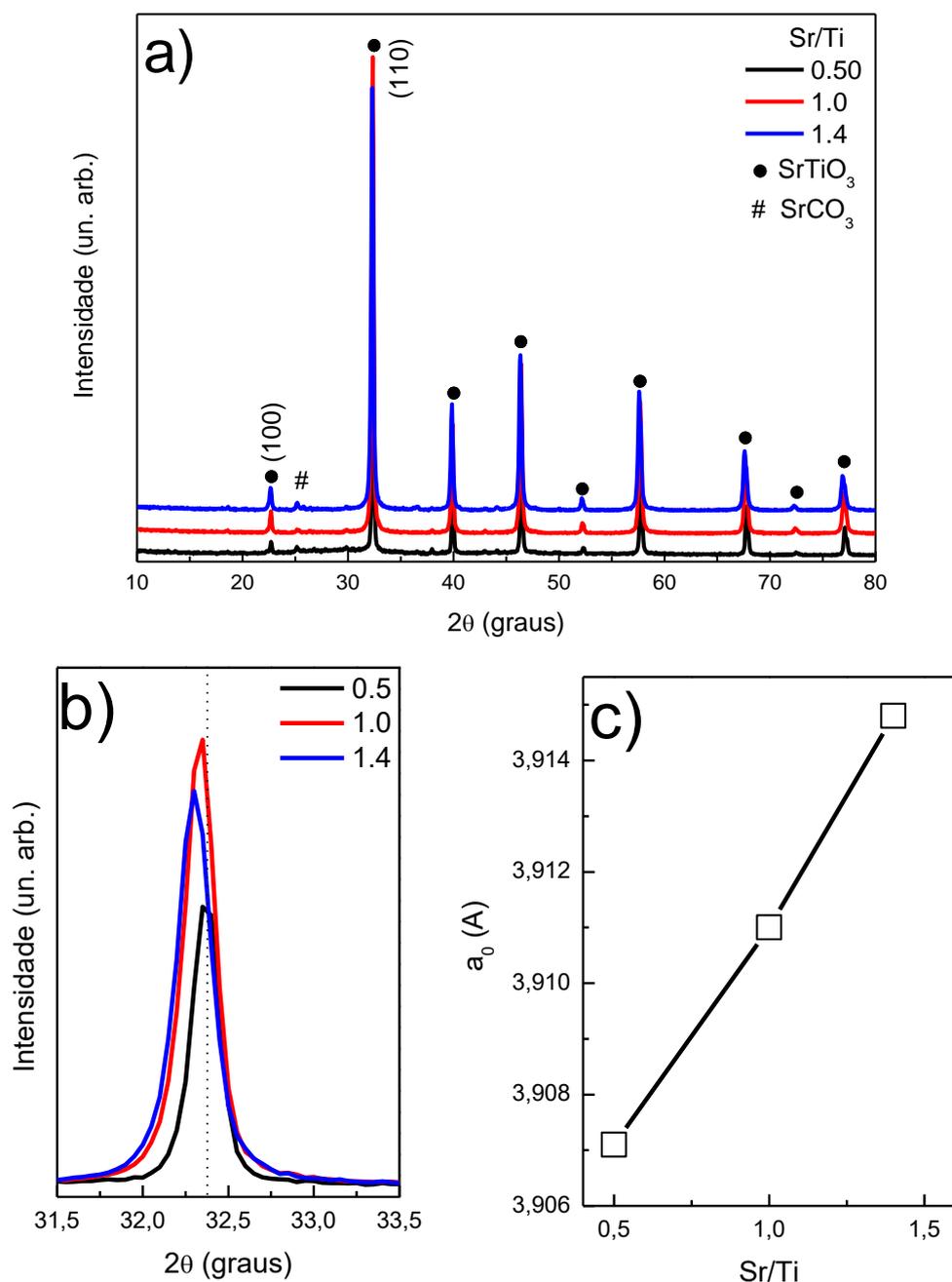
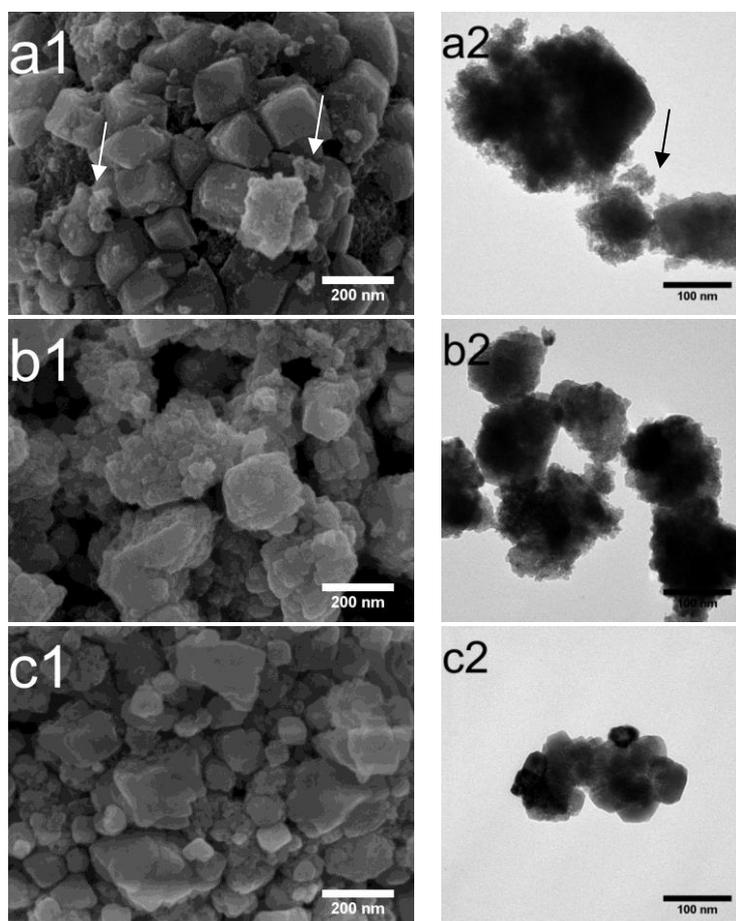


Figura 20. (a) Difrátogramas das amostras de am-TiO₂ submetidas a diferentes proporções molares Sr/Ti na síntese hidrotérmica a 160 °C por 12 horas. (b) Detalhe do deslocamento do plano (110) e (c) parâmetro de rede a_0 para diferentes proporções. As linhas são “apenas para guiar os olhos”.

4.2.2. SrTiO₃ obtido a partir de TiO₂ amorfo

Com a proporção Sr/Ti definida e o tempo de tratamento hidrotérmal mantido em 12 horas, foi realizada a síntese de SrTiO₃ em diferentes temperaturas. Para as nanopartículas de SrTiO₃ obtidas a partir de am-TiO₂, foram avaliadas as morfologias das amostras por MEV e MET (Figura 21). Pode ser observado que as nanopartículas obtidas a 20 °C (Fig 21a) apresentam morfologia predominante na forma de nanocubos. Com o aumento de temperatura de 40 °C para 200 °C observa-se morfologia predominantemente arredondada. Esses nanocubos e/ou nanopartículas formadas eventualmente agregam, devido principalmente à baixa estabilidade coloidal, tendendo a se atrair por forças de Van der Waals.^{91,95} De acordo com Souza e colaboradores,⁹⁶ as nanopartículas menores (< 10 nm, indicadas com setas na Figura 21a) podem ser decorrentes da presença do subproduto SrCO₃, observados principalmente à menores temperaturas de síntese.



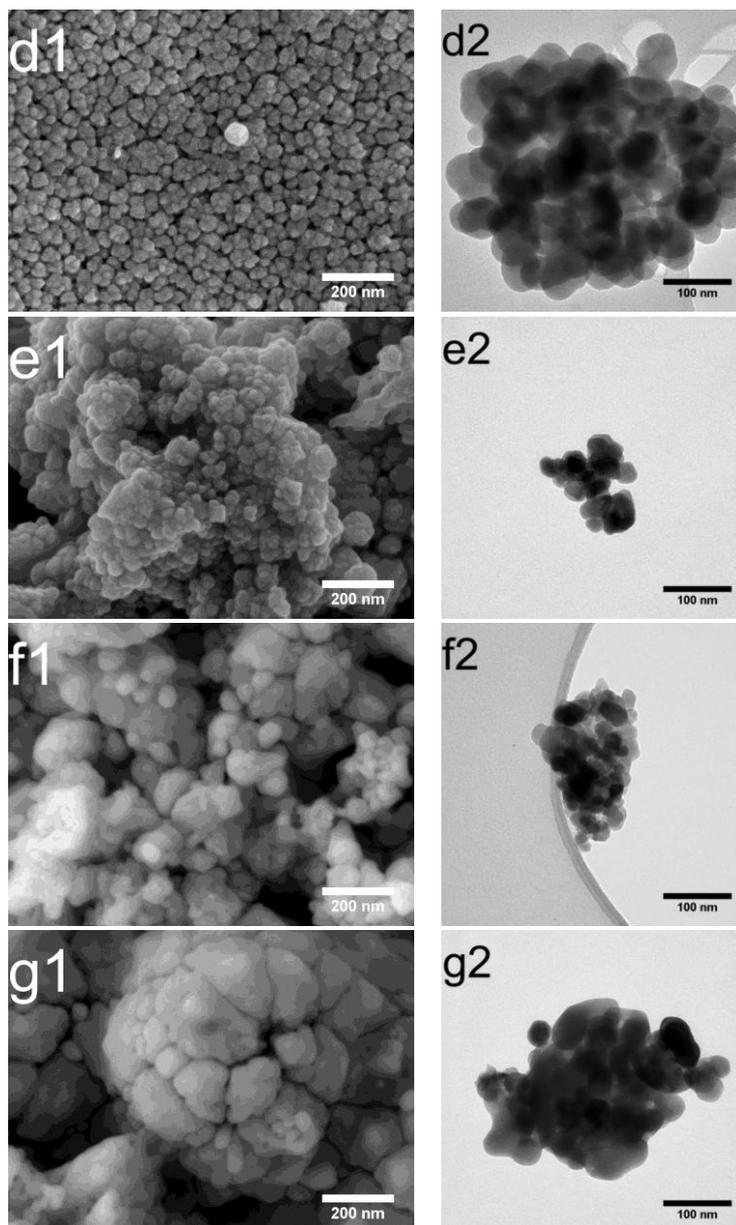


Figura 21. Imagem de MEV (1) e MET (2) para as nanopartículas de SrTiO_3 obtidas a partir do am- TiO_2 após reação hidrotermal na temperatura de (a) 20, (b) 40, (c) 60, (d) 80, (e) 120, (f) 160 e (g) 200 °C.

A morfologia apresentada por esses materiais, de maneira geral, permite o arranjo conformacional em que a forma de equilíbrio do cristal corresponde a uma tentativa de minimizar a energia.⁹⁶ Dessa forma, é plausível sugerir que as partículas passem por um processo de aglomeração esférica inicialmente. Entretanto, o cristal tende a crescer na direção das facetas da superfície da partícula, que possuem diferentes energias de superfície atribuído às diferentes ligações químicas e densidade atômica.⁹² Dessa forma, na tentativa de diminuir sua energia livre, as faces com maior energia livre de superfície irão crescer mais rapidamente, enquanto que as faces com maior estabilidade crescerão lentamente.

Na Figura 22 é apresentada a imagem de MET de alta resolução para a amostra am-SrTiO₃-200 °C. Através da imagem podemos observar a alta cristalinidade da amostra, atribuída às linhas aparentes do plano cristalino (110) do SrTiO₃ (JCPDS no. 35-0734), correspondente a distância interplanar de 0,28 nm. A inserção apresenta a difração de elétrons em área selecionada da Figura 22. É possível identificar o comportamento cristalino devido aos *spots* difratados. Todos os pontos de difração correspondem à estrutura cúbica da perovskita.

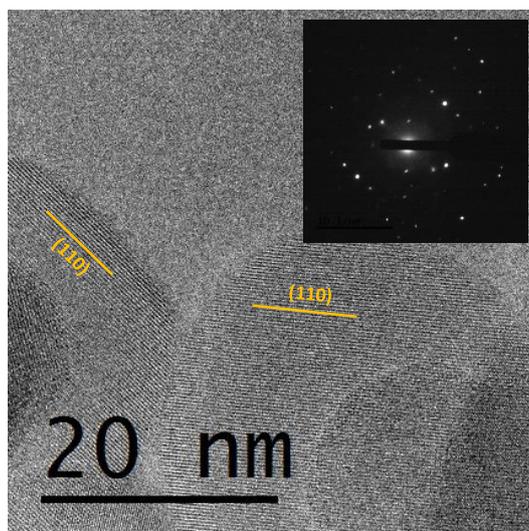


Figura 22. (a) Imagem de MET de alta resolução para as nanopartículas de am-SrTiO₃-200 °C. Inserção: padrão de difração de elétrons em área selecionada.

A Figura 23 apresenta os difratogramas das amostras de SrTiO₃ obtidas com o precursor am-TiO₂ variando a temperatura de síntese. Em todas as amostras foram identificados os picos de difração referentes aos planos do SrTiO₃ de estrutura cúbica (JCPDS no. 35-0734). Com o aumento de temperatura, é possível observar o aumento de intensidade no pico de difração do SrTiO₃ em $2\theta \sim 32^\circ$, além do deslocamento para maiores valores de ângulo de difração (Figura 23b). Foram identificados também os picos de difração para a estrutura de SrCO₃ (JCPDS no. 05-0418), que diminuem com o aumento da temperatura de síntese, corroborando com as imagens apresentadas na Figura 21. O aumento de intensidade relativa observada na Figura 23b está relacionado com o aumento de cristalinidade do material,⁹³ e o deslocamento para maiores valores de ângulos de difração está associado ao menor parâmetro de rede da estrutura (veja Equação 5 e Equação 6).

A Figura 23c quantifica os valores de intensidade relativa ($I_{(110)}$), parâmetro de rede a_0 e o D_{hkl} das amostras de SrTiO₃ obtidas em diferentes temperaturas a partir do am-TiO₂. É possível observar que à medida que a temperatura aumenta, o parâmetro de rede da estrutura cristalina do SrTiO₃ diminui, sendo que a intensidade relativa do pico (110) do SrTiO₃ se torna

estável em temperaturas ≥ 160 °C. O aumento de temperatura da reação indica uma estrutura termodinamicamente mais estável e com ligações de menor alcance, uma vez que o parâmetro de rede calculado para a amostra sintetizada a 200 °C ($a_0 = 3,9076$ Å) se aproxima do ideal ($a_0 = 3,9050$ Å, de acordo com JCPDS no. 35-0734). Utilizando a relação de Scherrer descrita pela Equação 7, podemos relacionar a forma do pico (FWHM) e posição em função da temperatura, e observa-se que o tamanho médio do domínio cristalino na direção do plano (110) aumenta de 59 para 84 nm.

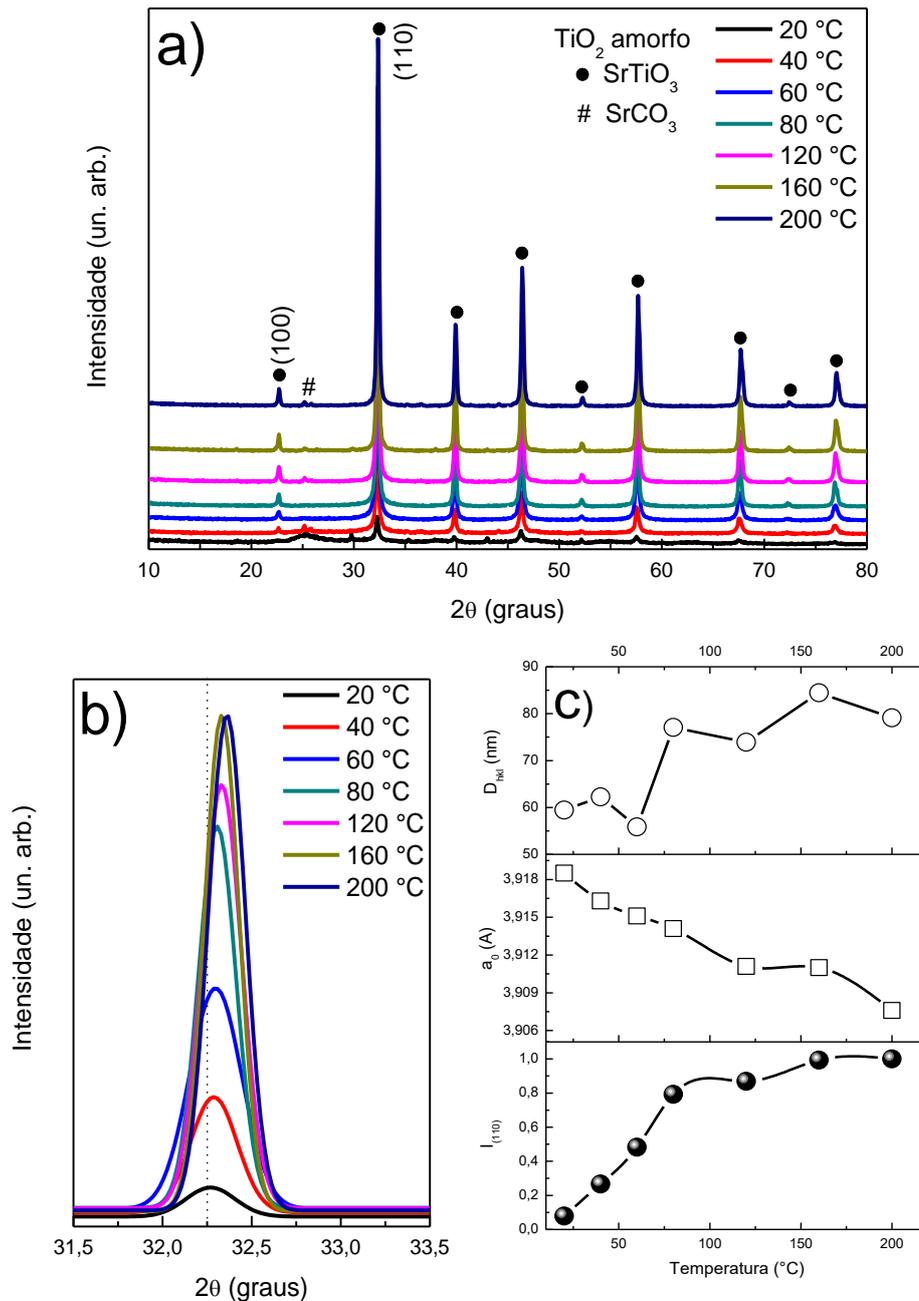


Figura 23. (a) Difratogramas das amostras de SrTiO₃ obtidas em diferentes temperaturas usando o am-TiO₂ como precursor de titânio. (b) Detalhe do deslocamento do pico (110) para diferentes

temperaturas de síntese. (c) Variação da intensidade relativa para o plano (110), do parâmetro de rede a_0 e D_{hkl} para o pico (110) em $2\theta \sim 32^\circ$. As linhas são “apenas para guiar os olhos”.

A partir dos espectros de absorção UV-Vis, foi possível estimar o valor do E_{gap} óptico das perovskitas de SrTiO_3 obtidas em diferentes temperaturas a partir do am- TiO_2 . De acordo com os resultados apresentados na Figura 24, a temperatura não afeta significativamente o E_{gap} , uma vez que se observa valores entre 3,4 e 3,3 eV. Os valores encontrados neste trabalho estão de acordo com os descritos na literatura para amostras similares.¹⁵

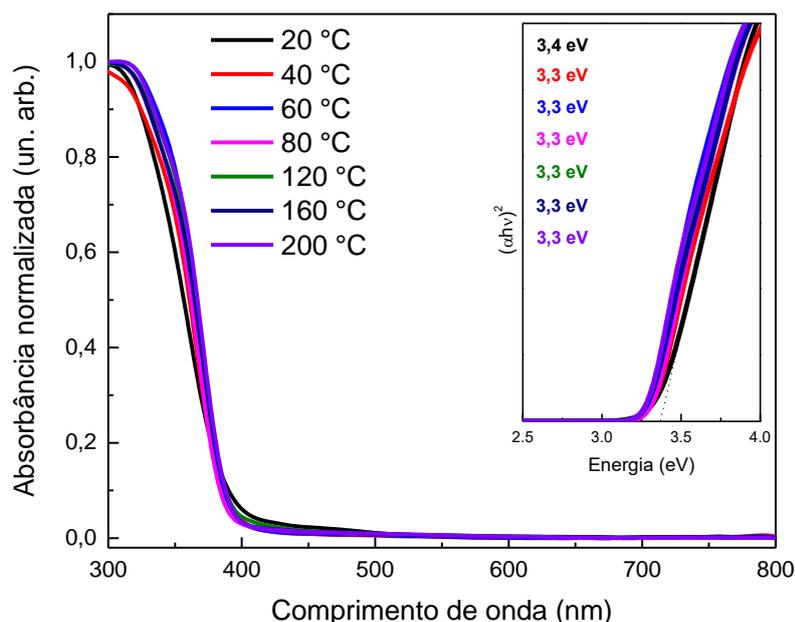


Figura 24. Espectro de absorção óptica das amostras de SrTiO_3 obtidas com am- TiO_2 em diferentes temperaturas. Inserção: E_{gap} óptico das amostras de SrTiO_3 obtidos por Tauc.

Análise de absorção UV-Vis é uma ferramenta útil para monitorar o grau de desordem local de materiais. Entretanto, não é possível indicar as distorções estruturais as quais estas mudanças estão associadas. Neste sentido, espectroscopia Raman pode ser empregada para detectar distorções locais da rede e defeitos estruturais/cristalográficos específicos em nível molecular. A Figura 25 apresenta os espectros Raman das amostras de SrTiO_3 obtidas com o precursor am- TiO_2 variando a temperatura de síntese. Para uma estrutura cúbica ideal de SrTiO_3 , as frequências de vibração Raman de primeira ordem não são permitidas devido à regra de seleção do momento do fônon ser nula próximo à zona de Brillouin.⁹⁴ Entretanto, estudos de espalhamento Raman para amostras de SrTiO_3 mostram que essas amostras podem ser modificadas fazendo com que os modos de primeira ordem apareçam na temperatura ambiente. Isso pode acontecer devido à quebra do centro de simetria, que pode estar relacionado a

imperfeições no cristal.⁹⁶ Como consequência haverá variação da polarizabilidade do composto durante a vibração, tornando os modos ativos no Raman.

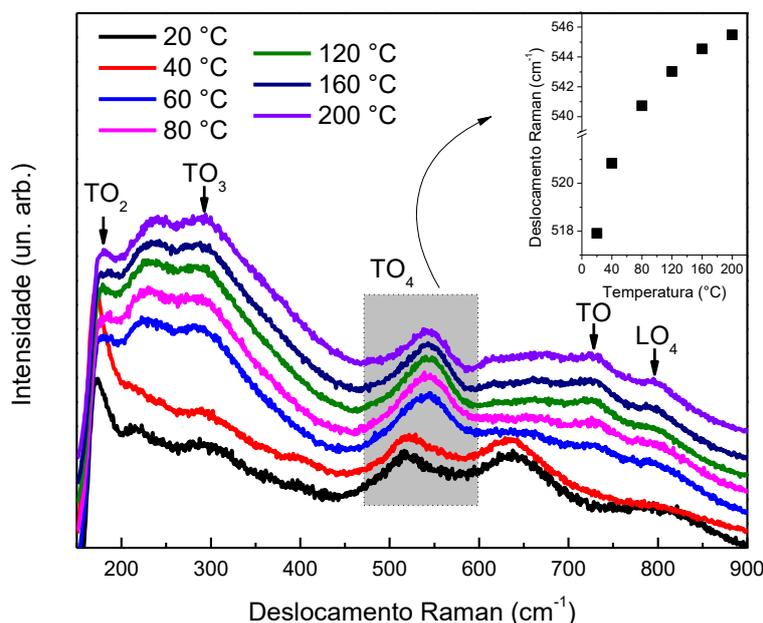


Figura 25. (a) Espectro Raman das amostras de am-SrTiO₃-t. Inserção: Deslocamento Raman para o modo TO₄. $\lambda = 633$ nm.

Conforme apresentado nos espectros Raman, podemos identificar o espalhamento de primeira ordem nas amostras (óptico transversal (TO) e óptico longitudinal (LO)), indicados no gráfico em ca. de 180, 288, 544, 727 e 793 cm⁻¹, referentes aos modos TO₂, TO₃, TO₄, TO e LO₄, respectivamente.^{95,96} A banda em 172 cm⁻¹ para as temperaturas de 20 e 40 °C está associada a presença do SrCO₃.⁹⁷ Os modos TO₂ e TO₄ são modos polares, enquanto que TO₃ é apolar. Um aumento na frequência de vibração do modo TO₄ (Inserção Figura 25) indica a polarização característica das nanopartículas de SrTiO₃ e ligações mais fortes com aumento de temperatura. Esse deslocamento da banda é decorrente do deslocamento dos átomos das suas posições de equilíbrio, resultando em uma expansão ou contração da rede e mudanças nas forças interatômicas, que se tornam mais fortes.¹⁰⁷

A simetria do modo TO indica um acoplamento do modo transversal da fase cúbica do SrTiO₃. A intensidade da banda relacionada com este modo é mais intensa em temperaturas superiores a 40 °C, sugerindo o predomínio da estrutura cúbica nestas temperaturas. O modo vibracional LO está associado aos modos ópticos do octaedro [TiO₆]. As distorções locais da ocupação do átomo de Ti no cluster [TiO₆] observadas no espectro Raman estão associadas com imperfeições no cristal.⁹⁶ Esses resultados corroboram com resultados de DRX da Figura 23.

Com o intuito de investigar as ligações químicas e valência dos átomos na superfície das nanopartículas de SrTiO₃, análises de XPS foram realizadas nas amostras sintetizadas a 60 °C e 200 °C. A Figura 26a apresenta o espectro Survey das amostras, onde é possível identificar os picos referentes aos elementos Sr, Ti, O e C. O pico do C 1s é proveniente de compostos orgânicos fisicamente adsorvidos na superfície da perovskita.

O pico do Ti 2p_{3/2} está apresentado na Figura 26b. Para a temperatura de 60 °C, podemos observar a presença do pico Ti⁴⁺ do SrTiO₃ estequiométrico, além do pico em menor energia de ligação associado ao Ti³⁺. Para a temperatura de 200 °C, o pico do Ti³⁺ não é observado. A linha contínua no gráfico representa os ajustes. Além disso, é possível observar deslocamento para os picos do Ti 2p_{3/2} (ca. 0,4 eV) para menores energias de ligação com aumento de temperatura de tratamento hidrotermal. A maior energia de ligação para a amostra sintetizada a 60 °C está relacionada com a maior densidade eletrônica de equilíbrio proveniente dos sítios Ti³⁺ e/ou vacâncias de oxigênio, que empurram o nível de Fermi para maiores valores.

Um menor estado de oxidação do Ti está comumente atribuído a criação de defeitos estruturais, como vacâncias de oxigênio. Isso indica uma menor quantidade de defeitos na superfície do SrTiO₃ sintetizado a 200 °C.

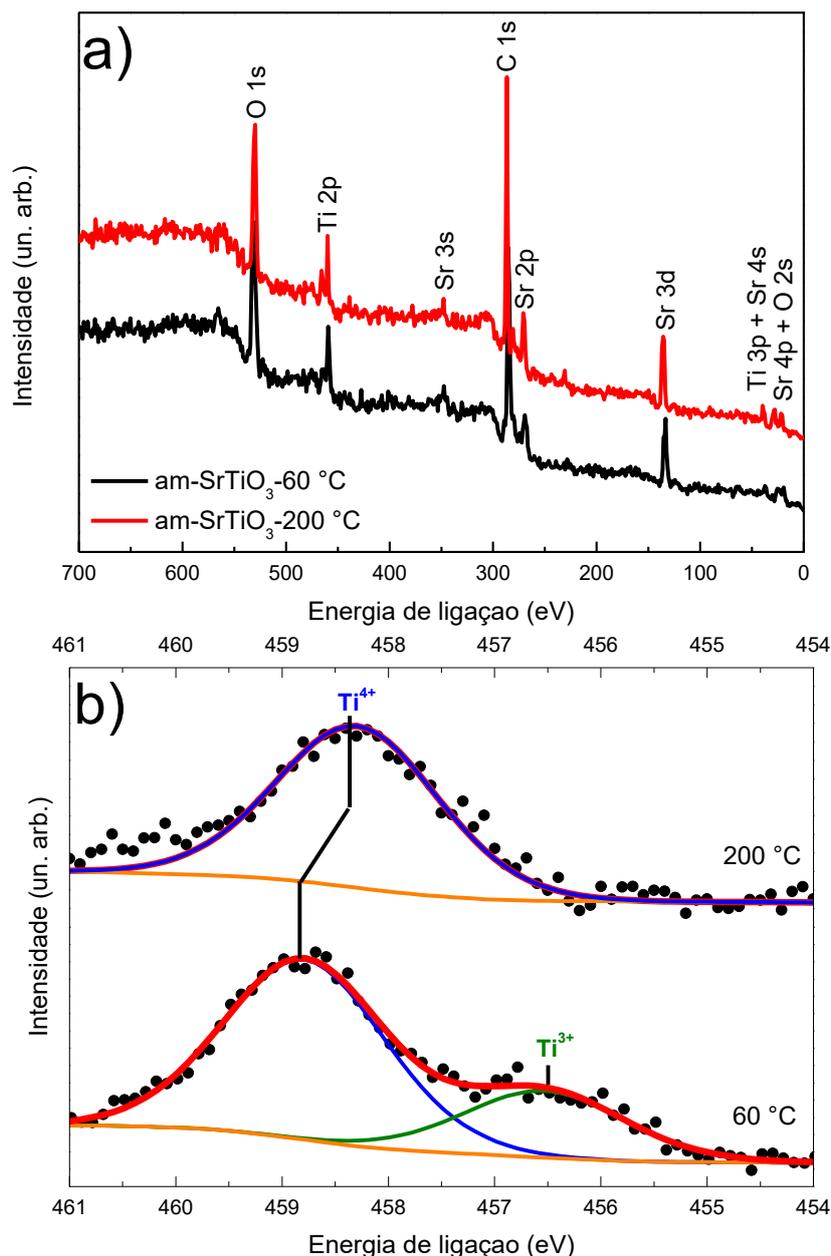


Figura 26. (a) Espectro de XPS Survey para as amostras am-SrTiO₃-60 °C e am-SrTiO₃-200 °C. (b) Espectro de XPS para o pico Ti 2p_{3/2}.

4.2.3. SrTiO₃ obtido a partir de TiO₂ anatásio e TiO₂ rutilo

As imagens de MET do SrTiO₃ obtido a 160 °C por 12 horas a partir de A-TiO₂ e R-TiO₂ (Figura 27a e b) mostram a formação de nanopartículas com diferentes morfologias. Adicionalmente, verifica-se a presença de nanopartículas com tamanho médio diferente do respectivo precursor, sugerindo a formação das nanopartículas de perovskita SrTiO₃.

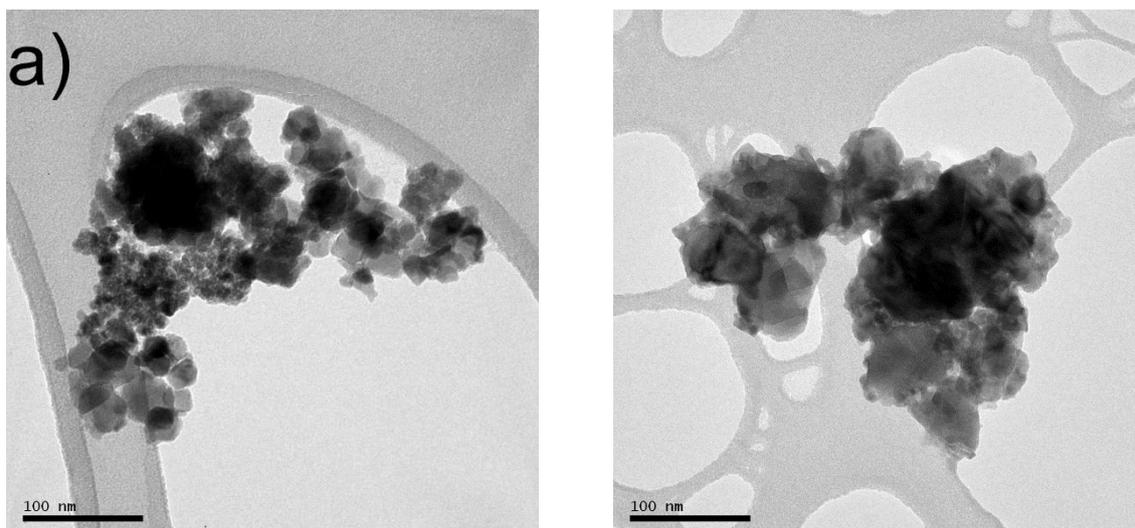


Figura 27. Imagem de MET para as nanopartículas de SrTiO_3 obtidas de (a) A-TiO_2 e (b) R-TiO_2 após reação hidrotermal a $160\text{ }^\circ\text{C}$ por 12 horas.

A Figura 28 apresenta os difratogramas dos produtos resultantes da reação hidrotermal utilizando o A-TiO_2 e R-TiO_2 como fonte de titânio e o precursor de estrôncio. Em ambos os difratogramas, podemos observar os picos referentes à estrutura cúbica do SrTiO_3 , assim como os picos de difração do precursor de titânio que não reagiu, estando de acordo com as observações feitas para as imagens de MET apresentados na Figura 27, que sugerem uma conversão parcial do A-TiO_2 e R-TiO_2 em SrTiO_3 . Ainda, de forma semelhante ao observado para o am-TiO_2 (Figura 23a), a maior temperatura de síntese resulta em maior quantidade de SrTiO_3 formado, também para os precursores nas fases anatásio e rutilo. Avaliando quantitativamente a razão entre os picos de maior intensidade para SrTiO_3 e as fases anatásio e rutilo (A-TiO_2 $2\theta \sim 25,3^\circ$; R-TiO_2 $2\theta \sim 27,4^\circ$; SrTiO_3 $2\theta \sim 32^\circ$), obtém-se com o aumento da temperatura, um aumento de 0,21 para 0,83 da razão $\text{SrTiO}_3/\text{anatásio}$. Por outro lado, a mesma análise em relação à fase rutilo, resulta no aumento de 0,16 para 0,62 da razão $\text{SrTiO}_3/\text{rutilo}$.

É interessante ressaltar que a conversão de A-TiO_2 e R-TiO_2 para SrTiO_3 ocorreu de forma diferente, sendo obtido um maior rendimento para o A-TiO_2 quando comparados os picos de maior intensidade relativa para cada material. Conforme observado por Hanaor e Sorrell,⁹⁸ o TiO_2 na fase rutilo é mais estável em uma ampla faixa de pressão e temperatura (0 a 2500 K). Dessa forma, a menor taxa de conversão da estrutura tetragonal do R-TiO_2 está associada à sua alta estabilidade termodinâmica, o que torna mais difícil a formação da estrutura cúbica do SrTiO_3 nas condições deste trabalho.

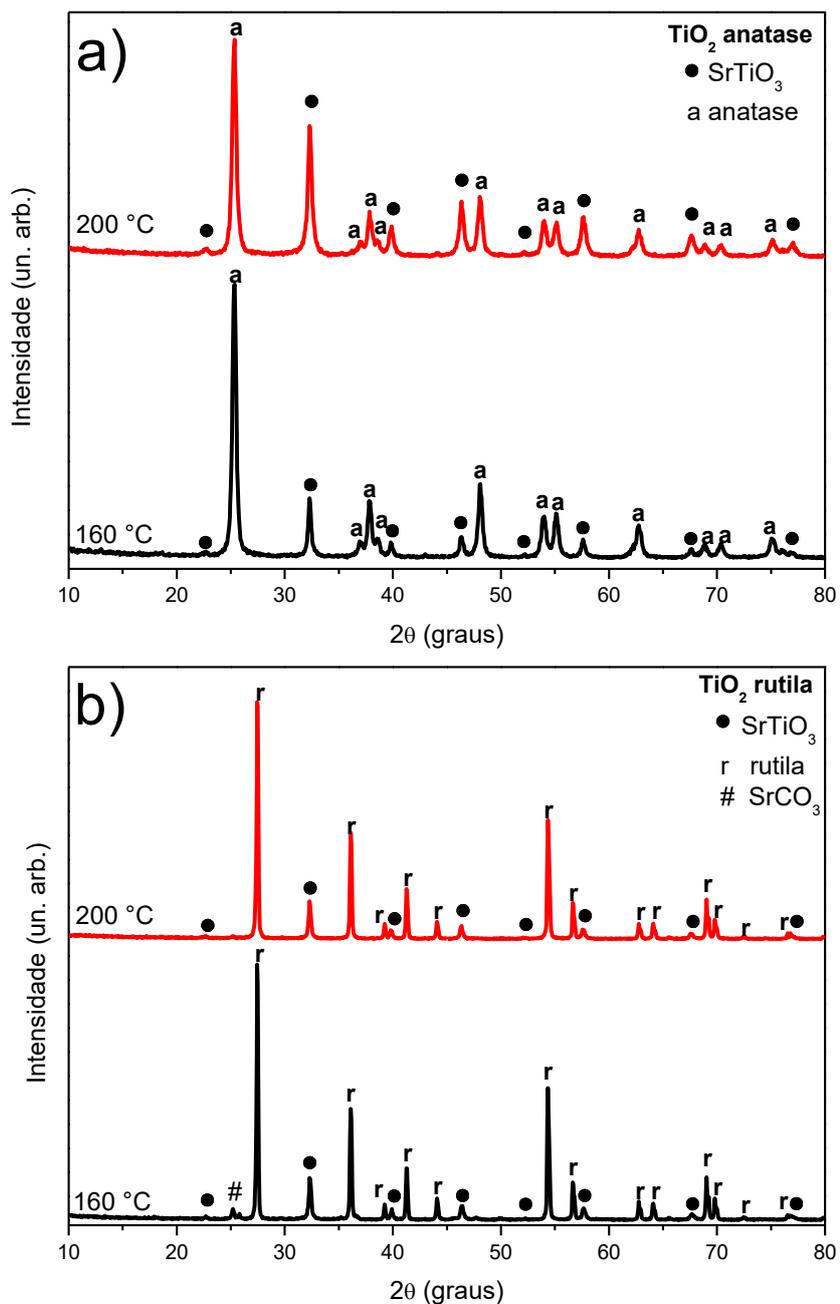


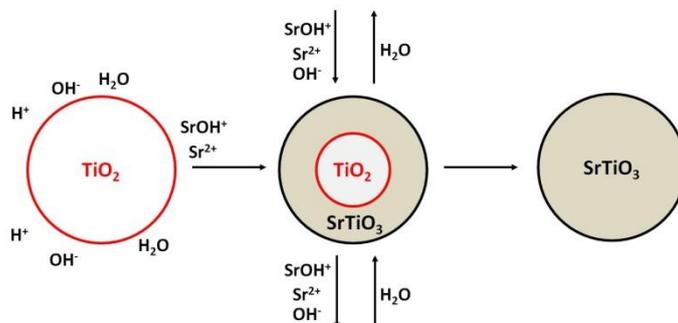
Figura 28. Difratomogramas das amostras de SrTiO_3 obtidas em diferentes temperaturas usando (a) A- TiO_2 e (b) R- TiO_2 como precursor de titânio após reação hidrotermal por 12 horas.

4.2.4. Mecanismo de crescimento das nanopartículas de SrTiO_3

Devido aos diferentes precursores de TiO_2 e partículas de SrTiO_3 com diferentes morfologias, assim como a conversão incompleta de A- TiO_2 e R- TiO_2 para SrTiO_3 e a formação SrCO_3 em alguns casos após 12 horas de reação hidrotermal, torna-se interessante estudar e compreender o mecanismo de formação deste material.

Os mecanismos de transformação propostos para a síntese hidrotérmal de SrTiO_3 são representados na Figura 29 e descrito por Eckert Jr e colaboradores⁹⁹: i) transformação *in situ* e ii) transformação através de dissolução e precipitação.

i) Processo *in-situ*



ii) Processo dissolução-precipitação

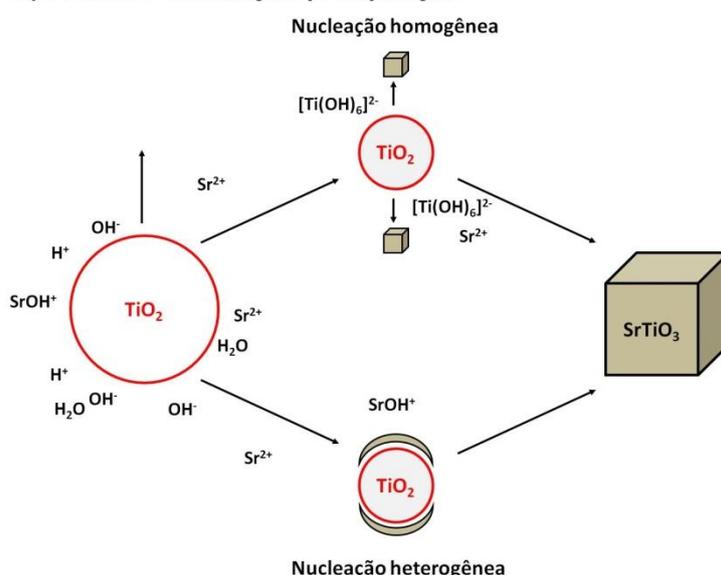


Figura 29. Mecanismos de formação hidrotérmal de partículas de SrTiO_3 . Adaptado da ref. 99.

O processo de transformação *in situ* assume que o Sr^{2+} reage na superfície do TiO_2 . Uma camada de SrTiO_3 é formada na superfície da nanopartícula de TiO_2 , onde os íons Sr^{2+} difundem e a reação deve continuar até o fornecimento de TiO_2 se esgotar. Há duas formas de controlar a taxa do processo nesse mecanismo: através do controle de difusão de íons Sr^{2+} na superfície do SrTiO_3 formado na partícula de TiO_2 ou através da reação entre íons Sr^{2+} e TiO_2 . Além disso, à medida que a camada de SrTiO_3 se forma na superfície do TiO_2 , a difusão se torna mais lenta. Por esse mecanismo, estruturas do tipo caroço@casca ou mesocristais podem ser obtidas. Hu e colaboradores¹⁰⁰ reportaram em um trabalho de síntese de BaTiO_3 por processo hidrotérmal, a formação da perovskita com morfologia idêntica à do precursor utilizado, indicando que o processo de conversão ocorre por um processo *in situ*. No mesmo sentido, Habib e

colaboradores¹⁰¹ também reportaram a influência do precursor de titânio na morfologia de nanopartículas de BaTiO₃, indicando um processo *in situ* para formação da perovskita.

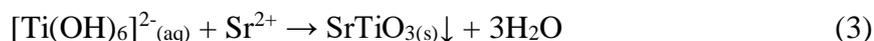
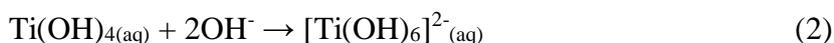
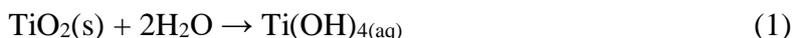
O mecanismo de transformação por dissolução-precipitação de TiO₂ para SrTiO₃ é mais complexo, podendo dividir-se em dissolução-precipitação por nucleação homogênea e/ou heterogênea. Para processos de nucleação homogênea, ligações Ti-O no TiO₂ anidro devem ser rompidas para formação do complexo [Ti(OH)₆]²⁻, que reagirá com os íons Sr²⁺ presentes na solução. Devido ao baixo valor da constante de solubilidade do SrTiO₃, o produto precipitará. Para a transformação por nucleação heterogênea, normalmente o TiO₂ é hidratado.⁷⁸ Dessa forma, pode haver o crescimento topotático quando alguns núcleos formam-se diretamente na superfície do TiO₂. Esse fenômeno de formação de núcleos limita a disponibilidade de TiO₂ na reação, o que torna a taxa de conversão da reação mais lenta a medida que o produto é formado.

Ahn e colaboradores⁶², de forma diferente aos trabalhos de Hu,¹⁰⁰ Habib¹⁰¹ e colaboradores, atribuíram que a formação do BaTiO₃ em uma síntese hidrotermal ocorre principalmente pelo processo de dissolução-precipitação. Foi observado que o mecanismo de formação está relacionado à taxa de dissolução, que é diretamente afetada pela área superficial do precursor de TiO₂ utilizado, sendo o fator determinante na formação do tamanho de cristal de BaTiO₃.

Com base nestes estudos, sugere-se, portanto, que o mecanismo predominante de obtenção de perovskita nas condições deste trabalho, é o de dissolução-precipitação e não o processo *in situ*. Esta hipótese se baseia nos tamanhos distintos do precursor de titânio e das nanopartículas de SrTiO₃ formadas (ver seção anterior). Adicionalmente, os diferentes rendimentos podem ser resultado das diferentes solubilidades devido às diferentes áreas superficiais (Figura 16) e energias de ligação dos precursores.

De maneira geral, as nanoestruturas obtidas com menores tempos de reação e temperatura são menos organizadas, havendo um menor rendimento de produção e conseqüente morfologia menos uniforme (Figura 44 e Figura 49). Inicialmente, as partículas podem passar por um processo de aglomeração e crescimento isotrópico, que resulta em partículas esféricas. Porém, devido à diferença de ligações químicas e densidade atômica de diferentes facetas, os cristais podem crescer anisotropicamente.¹⁰² As nanopartículas obtidas em diferentes temperaturas de síntese apresentam, em geral, uma morfologia que representa uma tentativa de minimizar a energia de superfície.⁹⁶ Esta morfologia é resultado de um processo espontâneo no meio reacional, uma vez que não foram usados surfactantes ou agentes para direcionar o crescimento do cristal.⁹⁵

O mecanismo de formação de SrTiO₃ por dissolução-precipitação pode ser representado pelas reações 1, 2 e 3:



De acordo com as reações 1, 2 e 3, a conversão de TiO₂ para SrTiO₃, obtidas de diferentes precursores de TiO₂ pode ser explicada. A taxa de nucleação do SrTiO₃ pode ser determinada pela reação 1 e 2 que representam a taxa de dissolução de TiO₂ em água ou pela reação 3 que representa a taxa de precipitação de SrTiO₃. Se, nas condições desse trabalho, a taxa de nucleação fosse determinada pela reação 3 (assumindo que todo TiO₂ está dissolvido na forma de [Ti(OH)₆]²⁻), poderíamos esperar conversão completa de TiO₂ em SrTiO₃. Porém, não é esse o resultado apresentado pelas análises de MET e DRX (ver Figura 27 e Figura 28), fortalecendo a hipótese de que a taxa de nucleação seja governada pelas reações 1 e 2, o que indica que a dissolução de TiO₂ em água é diferente para os diferentes precursores de titânio, e alterada pela temperatura e tempo de reação. De fato, estudos teóricos e resultados experimentais descritos na literatura demonstram que a solubilidade das espécies Ti(OH)₄ preparada à partir do TiO₂ amorfo é significativamente maior que das fases anatásio e rutilo em uma ampla faixa de temperatura.¹⁰³ Portanto, devido a facilidade de formação de [Ti(OH)₆]²⁻ a partir do am-TiO₂, isto é, maior solubilidade destas espécies, um maior número de núcleos de SrTiO₃ será formado com menor gasto de energia. Isso é evidenciado nos resultados de DRX da Figura 23, onde há conversão parcial de am-TiO₂ em SrTiO₃ para temperaturas < 60 °C, e maior que 98 % para temperaturas ≥ 60 °C (considerando o pico do em 2θ ~ 32° para SrTiO₃ e 2θ ~ 25° para SrCO₃). Dessa forma, podemos concluir que a solubilidade do precursor de titânio determina a quantidade e forma de SrTiO₃ sintetizado.

Quando comparamos os tempos de síntese da perovskita SrTiO₃ a 200 °C (Figura 30a), verifica-se que partindo do am-TiO₂ são necessários apenas 15 minutos para obtenção de perovskita como fase predominante, enquanto que partindo de A-TiO₂ são necessárias ca. de 48 horas (A-SrTiO₃-200 °C 48h). As análises de DRX das amostras de am-SrTiO₃-200 °C obtidas em diferentes tempos de síntese mostram um deslocamento do plano de difração (110) para maiores valores (Figura 30b), indicando menor parâmetro de rede, além de um aumento de intensidade de pico, que está relacionado com o maior grau de cristalinidade, ambos fortemente dependentes do tempo de reação (Figura 30c). A fim de comparação, os dados da amostra am-SrTiO₃-200 °C (isto é, sintetizado com 12 horas) foram inclusos no gráfico da

Figura 30c, mostrando que a tendência é de pouca variação da estrutura cristalina com tempo de reação ≥ 10 horas.

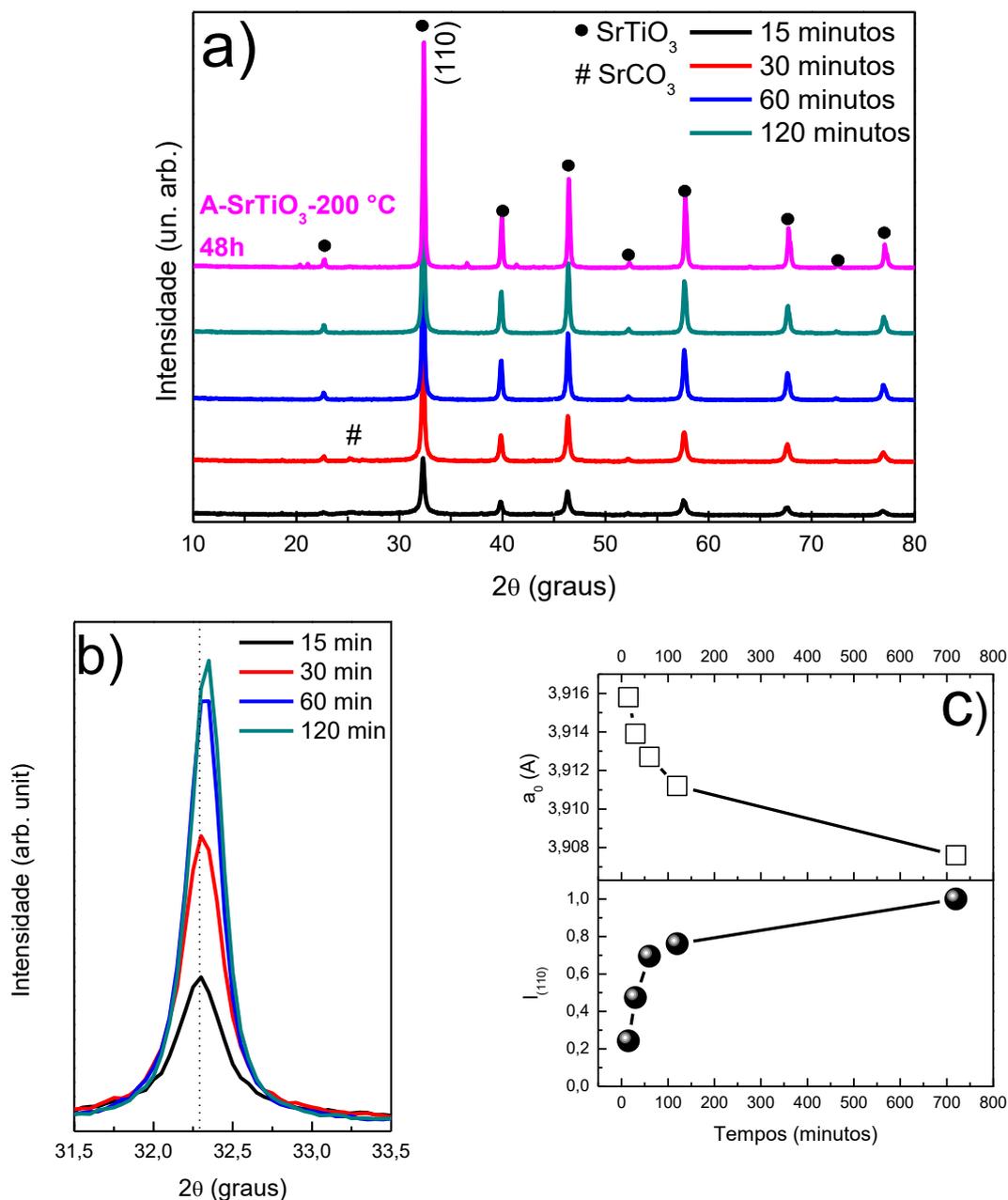


Figura 30. (a) Difratomogramas das amostras de am-SrTiO₃-200 °C obtidas em diferentes tempos de síntese. A fim de comparação, a amostra sintetizada com A-TiO₂ a 200 °C por 48 horas foi inserida. (b) Detalhe do deslocamento do pico (110) para diferentes tempos de síntese. (c) Variação da intensidade do pico (110) e do parâmetro de rede a_0 para o pico (110) em $2\theta \sim 32^\circ$. As linhas são “apenas para guiar os olhos”.

O mecanismo proposto com base na dissolução-precipitação sugere uma forte dependência da dissolução com o pH. Trabalhos descritos na literatura demonstram que o meio

básico na reação hidrotermal para a formação de perovskita favorece a dissolução de TiO_2 .^{29,30,48,50,62}

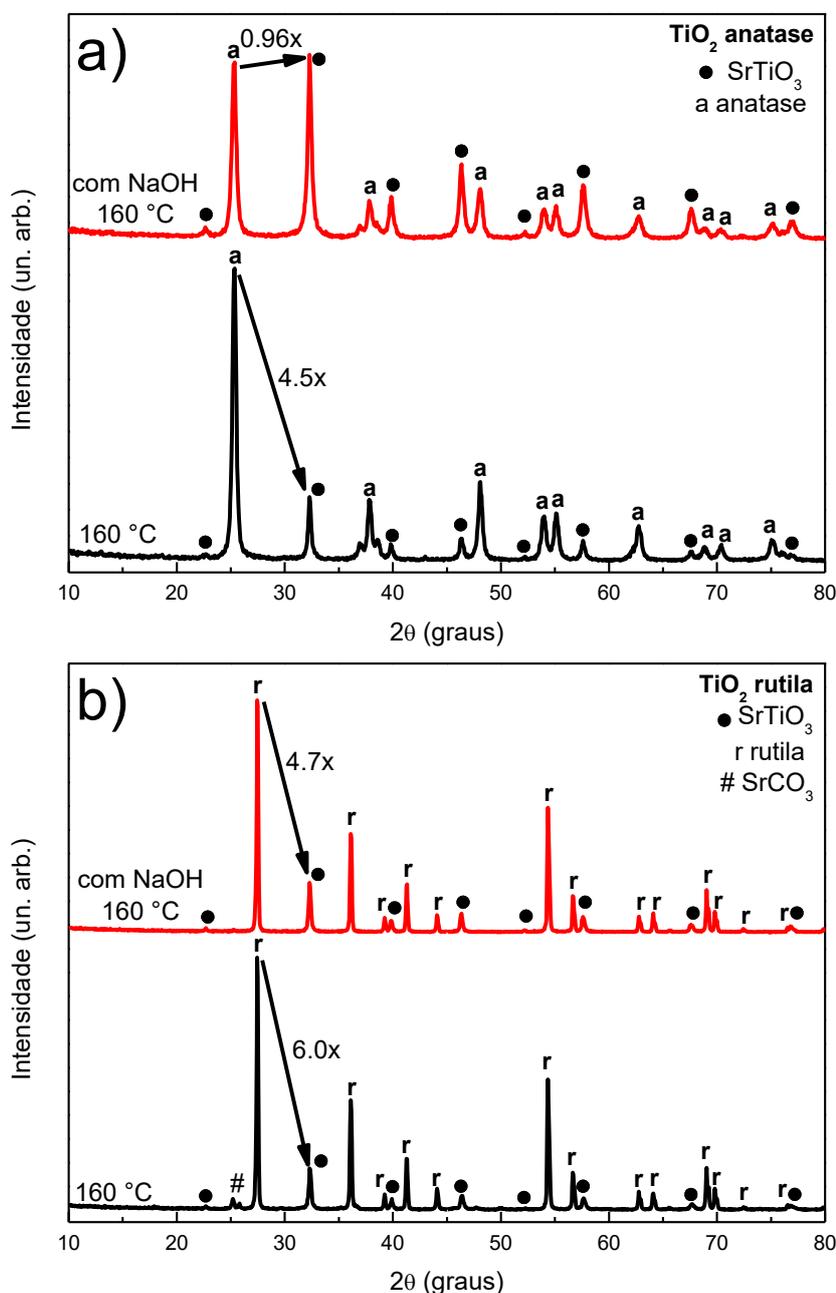


Figura 31. Difratomogramas das amostras de (a) A- TiO_2 e (b) R- TiO_2 na formação das nanopartículas de SrTiO_3 na presença e ausência de NaOH 0,01M com tempo de reação hidrotermal de 12 horas.

Afim de investigar esta dependência da síntese com os precursores que possuem diferentes solubilidades, realizou-se a caracterização por DRX das nanopartículas sintetizadas em uma solução aquosa de 0,01 M de NaOH, utilizando A- TiO_2 e R- TiO_2 como fontes de titânio (Figura 31). Considerando que as condições de síntese são idênticas, as conversões se

mostraram distintas. Comparando os valores da razão entre o pico de difração mais intenso do TiO_2 e da perovskita (correspondente ao plano (101) para fase anatásio, (110) para fase rutilo e (110) para a estrutura de perovskita), podemos observar que sem a adição de NaOH , temos uma maior quantidade de SrTiO_3 formado ao usar o A- TiO_2 . Após a adição de NaOH , há um aumento na quantidade de SrTiO_3 formado em ambos os casos. Entretanto, o aumento é maior para o precursor de A- TiO_2 . Esses resultados estão de acordo com o esperado, uma vez que a maior formação de $[\text{Ti}(\text{OH})_6]^{2-}$ na fase anatásio se dá com maior facilidade, conforme discutido anteriormente.^{62,98}

Com o intuito buscar suporte para a hipótese de que o mecanismo de formação do SrTiO_3 não ocorre predominantemente na superfície do TiO_2 através do mecanismo de dissolução-precipitação por nucleação heterogênea, mas sim por dissolução-precipitação por nucleação homogênea nas partículas dissolvidas na forma de $[\text{Ti}(\text{OH})_6]^{2-}$, foram obtidas imagens de MET de alta resolução para a amostra A- SrTiO_3 -160 °C_ NaOH . A Figura 32 apresenta nanopartículas distintas com os planos cristalinos adjacentes em distâncias de 0,35 nm e 0,28 nm, correspondentes aos planos (101) do TiO_2 anatásio e (110) do SrTiO_3 , respectivamente. Esse resultado demonstra que o mecanismo de formação não é *in situ* ou dissolução-precipitação por nucleação heterogênea, uma vez que não se observa formação de estruturas do tipo caroço@casca, mesocristais, crescimento epitaxial, ou ainda, nanopartículas de SrTiO_3 sobre as nanopartículas de TiO_2 . Esse resultado corrobora com o mecanismo proposto de dissolução-precipitação por nucleação homogênea.

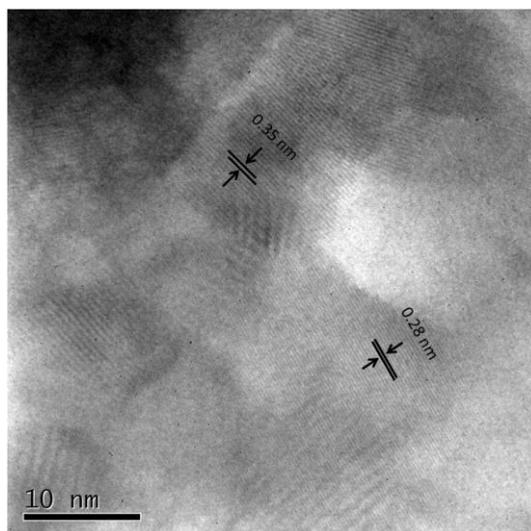


Figura 32. Imagem de MET de alta resolução para as nanopartículas de A- SrTiO_3 -160 °C_ NaOH .

Baseando-se nas caracterizações morfológicas e estruturais, é possível propor uma representação esquemática do mecanismo de formação das nanopartículas de SrTiO₃ através de TiO₂ polimórfico. O esquema da Figura 33 mostra a dissolução do TiO₂ e formação do intermediário [Ti(OH)₆]²⁻ para posterior nucleação e crescimento de nanopartículas de SrTiO₃. A nucleação é diretamente dependente da taxa de dissolução, sendo cineticamente conduzida e fortemente dependente da fase cristalina do precursor de Ti. Contudo, o crescimento da perovskita não depende da fase cristalina do precursor de Ti, sendo a morfologia associada a temperatura de síntese hidrotermal.

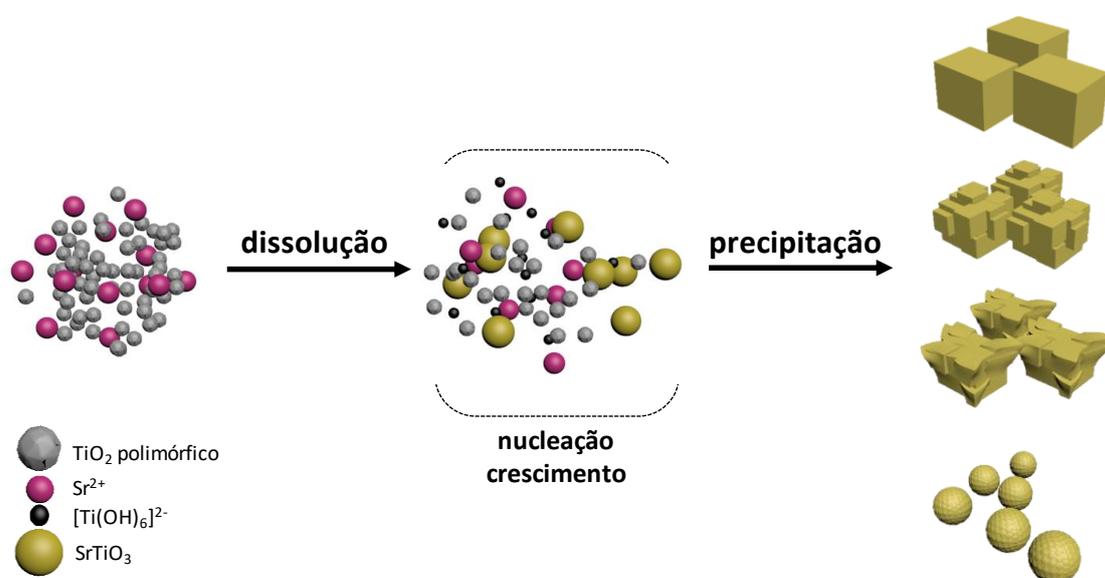


Figura 33. Representação do mecanismo de dissolução-precipitação por nucleação homogênea para formação das nanopartículas de SrTiO₃ a partir do TiO₂ polimórfico.

4.3. DOPAGEM DAS NANOPARTÍCULAS DE am-SrTiO₃-200 °C

4.3.1. Dopagem por vacâncias de oxigênio

DRX foi utilizada para caracterizar as mudanças de fase no SrTiO₃ causadas com o efeito do tratamento térmico em atmosfera de argônio em diferentes temperaturas, conforme apresentado na Figura 34. Os difratogramas apresentam picos referentes ao SrTiO₃ de estrutura cúbica (JCPDS no. 35-0734) em toda faixa de temperatura. Além disso, foi possível identificar pouca formação de SrCO₃ (JCPDS no. 05-0418) apenas em temperaturas ≤ 700 °C.

A Figura 34c quantifica os valores de intensidade relativa, parâmetro de rede a_0 e o D_{hkl} das amostras de SrTiO₃ obtidas em diferentes temperaturas em atmosfera de argônio. É possível observar que à medida que a temperatura aumenta, o parâmetro de rede da estrutura cristalina do SrTiO₃ apresenta ligeira mudança (deslocamento 2θ para maiores valores, Figura 34b). Para uma estrutura ideal, o aumento de temperatura indica uma estrutura termodinamicamente mais

estável e com ligações de menor alcance. De forma semelhante, a intensidade relativa $I_{(110)}/I_{(100)}$ ($2\theta \sim 32^\circ$ e $\sim 23^\circ$, respectivamente) e o tamanho médio do domínio cristalino na direção do plano (110) não apresenta mudanças significativas até 900°C . Na temperatura de 1000°C , sugere-se um leve aumento na cristalinidade indicado pelo aumento da intensidade relativa $I_{(110)}/I_{(100)}$ e um tamanho médio de cristalito maior, consequente do maior crescimento das partículas em altas temperaturas.¹⁰⁴

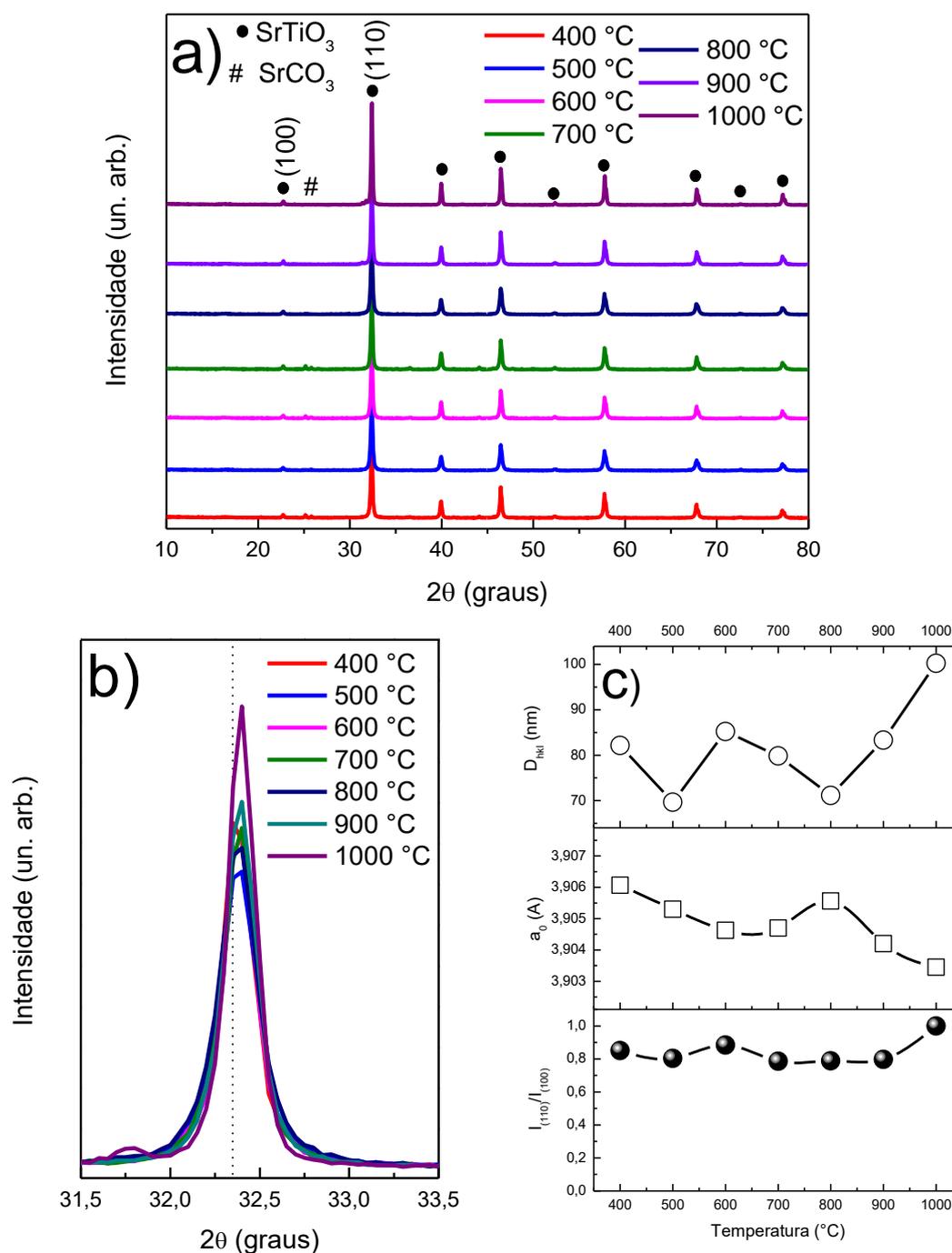


Figura 34. (a) Difratoogramas das amostras de am-SrTiO₃-200 °C obtidas em diferentes temperaturas de tratamento térmico em atmosfera de argônio. (b) Detalhe do deslocamento do pico (110) para diferentes temperaturas. (c) Variação da intensidade relativa para o plano

$I_{(110)}/I_{(100)}$, do parâmetro de rede a_0 e D_{hkl} para o pico (110) em $2\theta \sim 32^\circ$. As linhas são “apenas para guiar os olhos”.

Na Figura 35 é apresentado a imagem de MET de alta resolução para a amostra de am-SrTiO₃-200 °C após tratamento térmico a 500 °C em atmosfera de argônio. Através da imagem podemos observar a alta cristalinidade da amostra, atribuído as linhas aparentes do plano cristalino (110) do SrTiO₃ (JCPDS no. 35-0734), correspondente a distância interplanar de 0,28 nm. A inserção apresenta a difração de elétrons em área selecionada da Figura 35. É possível identificar o comportamento cristalino devido aos *spots* de formato esférico. Todos os pontos de difração correspondem à estrutura cúbica da perovskita.

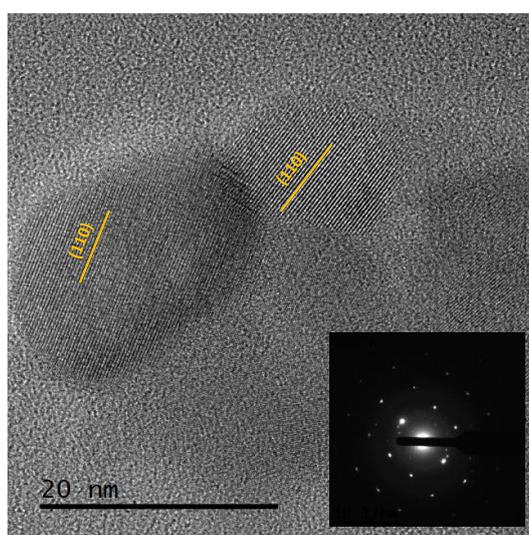


Figura 35. Imagem de MET de alta resolução para as nanopartículas de am-SrTiO₃-200 °C após calcinação em a 500 °C em atmosfera argônio. Inserção: padrão de difração de elétrons em área selecionada.

A Figura 36a apresenta os espectros de absorção do am-SrTiO₃-200 °C submetido a diferentes temperaturas de tratamento térmico em atmosfera de argônio. É possível observar uma borda de absorção similar em todos os espectros na região do ultravioleta, que está relacionada com a transição da BV para BC do SrTiO₃ (~ 3,2 eV). Isso sugere que não houve mudança da BV e/ou BC na perovskita após o tratamento térmico em atmosfera de argônio.¹⁰⁵ Entretanto, observa-se o aparecimento de um ombro no espectro, e conseqüente crescimento na absorção óptica na região do visível. Para evidenciar essas mudanças, a Figura 36b apresenta individualmente os espectros das amostras obtidos através da equação de Tauc (Equação 4). É evidente um aumento de absorção na região entre 2,0 e 3,0 eV para as amostras tratadas termicamente em atmosfera de argônio entre 400 e 600 °C, sendo que a maior absorção ocorre

na temperatura de 500 °C. A variação de absorção no visível está de acordo com a mudança de coloração das amostras (inserção Figura 36a).

A alteração de absorção no espectro está relacionada ao grau de desordem estrutural, que, por sua vez, no nosso caso está diretamente relacionado a vacâncias de oxigênio. De acordo com trabalhos teóricos da literatura, a BV do SrTiO₃ deriva dos orbitais 2p do oxigênio, e a BC deriva de orbitais 3d do titânio. Dessa forma, sugere-se que a variação na absorção está atribuída a criação de vacâncias de oxigênio no SrTiO₃, que resulta na redução de alguns sítios de Ti⁴⁺ para Ti³⁺.^{30,116} Como consequência, novos níveis de energia entre bandas são criados. Trabalhos prévios da literatura demonstram que esses efeitos são introduzidos abaixo da BC.^{30,117,118}

A Figura 37 apresenta o espectro Raman das amostras de SrTiO₃ obtidas em diferentes temperaturas de calcinação em atmosfera de argônio. Conforme apresentado nos espectros Raman, podemos identificar o espalhamento de primeira ordem nas amostras, indicados no gráfico em ca. de 180, 288, 544, 727 e 793 cm⁻¹, referentes aos modos TO₂, TO₃, TO₄, TO e LO₄, respectivamente.^{95,96,106,107} Dessa forma, torna-se plausível sugerir que há uma fração de sítios ocupados em posições não centrossimétricas. Isso indica a distorção local induzida pela dopagem na estrutura do SrTiO₃.

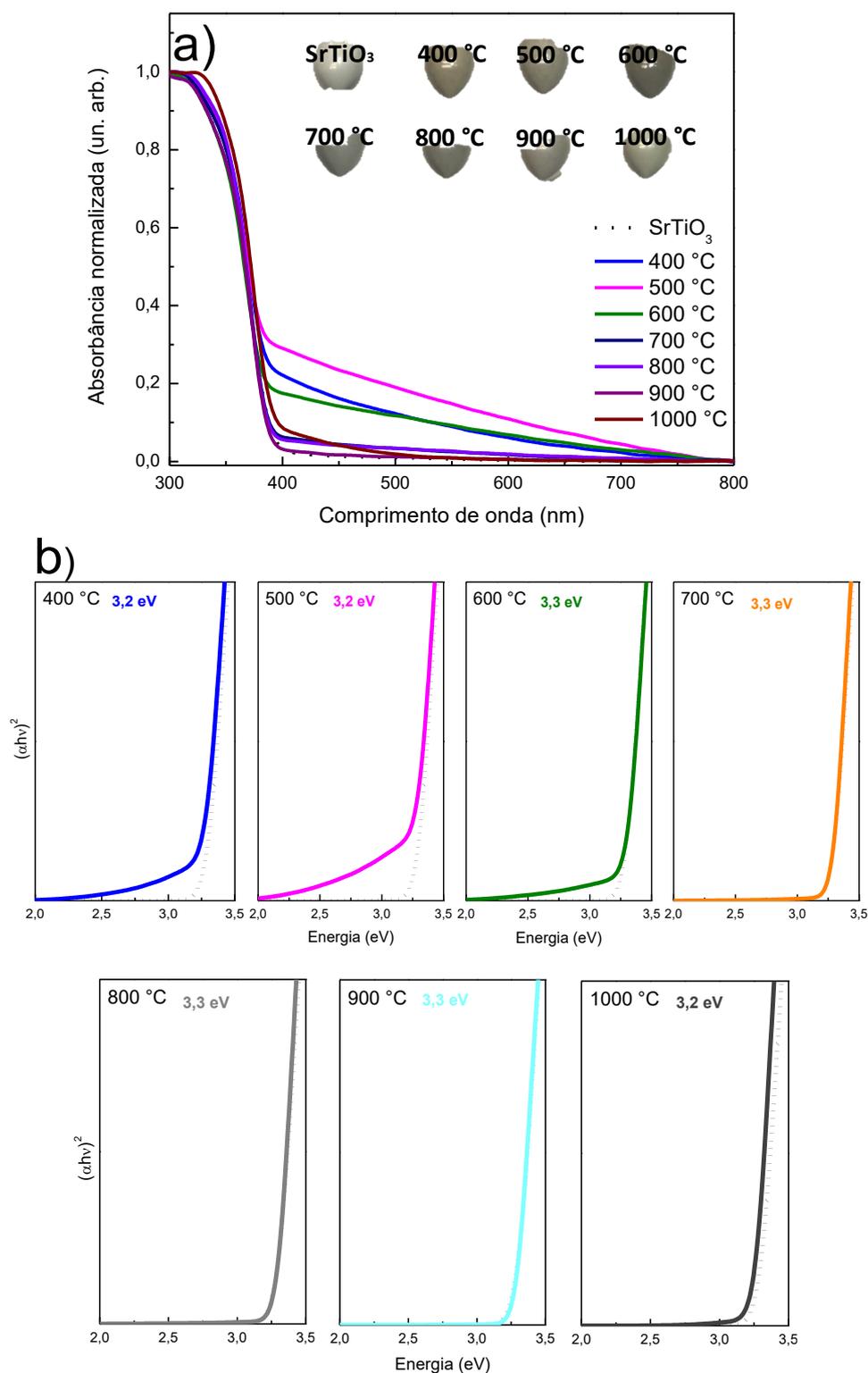


Figura 36. (a) Espectro de absorção óptica e (b) energia E_{gap} das amostras de am-SrTiO₃-200 °C obtidas com tratamento térmico em atmosfera de argônio em diferentes temperaturas. Para fins de comparação, a linha pontilhada preta representa a amostra am-SrTiO₃-200 °C. Inserção: foto das amostras.

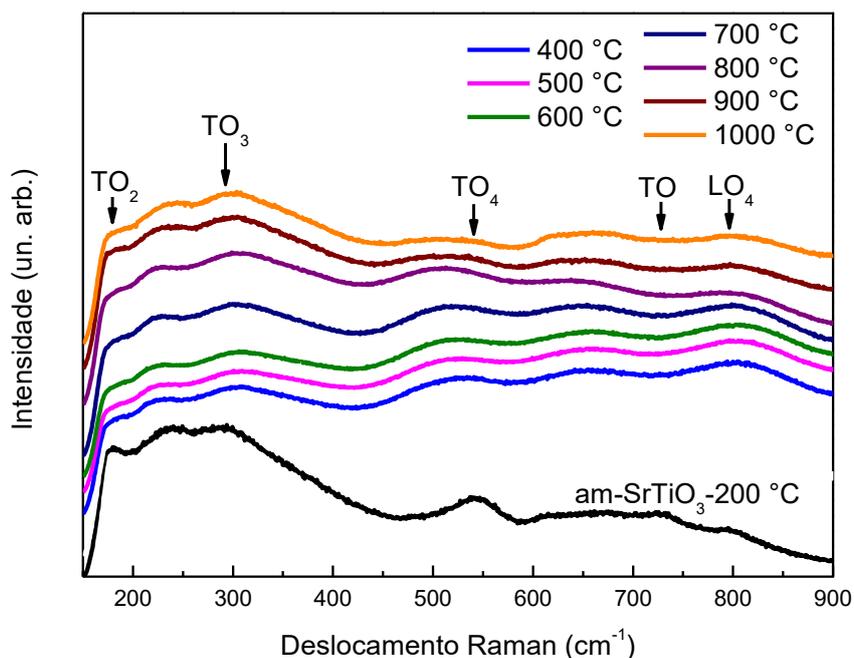


Figura 37. Espectro Raman das amostras de am-SrTiO₃-200 °C obtidas em diferentes temperaturas de calcinação em atmosfera de argônio. $\lambda = 633$ nm.

Com o intuito de investigar a composição e as ligações químicas dos átomos na superfície das nanopartículas de SrTiO₃ após tratamento térmico a 500 °C em atmosfera de argônio, análises de XPS foram realizadas. A Figura 38a apresenta o espectro Survey das amostras, onde é possível identificar os picos referentes aos elementos Sr, Ti, O e C. O pico do C 1s é proveniente de compostos orgânicos fisicamente adsorvidos na superfície da perovskita. O pico do Ti 2p_{3/2} está apresentado na Figura 38b. Podemos observar a presença do pico Ti⁴⁺ do SrTiO₃ estequiométrico, e o pico em menor energia de ligação associado ao Ti³⁺. Além disso, é possível observar deslocamento para o pico do Ti 2p_{3/2} para maior energia de ligação (ca. 0,8 eV) quando comparado a amostra não dopada. A maior energia de ligação para a amostra após tratamento térmico a 500 °C está relacionada com a maior densidade eletrônica de equilíbrio proveniente dos sítios Ti³⁺ e/ou vacâncias de oxigênio, que empurram o nível de Fermi para maiores valores.

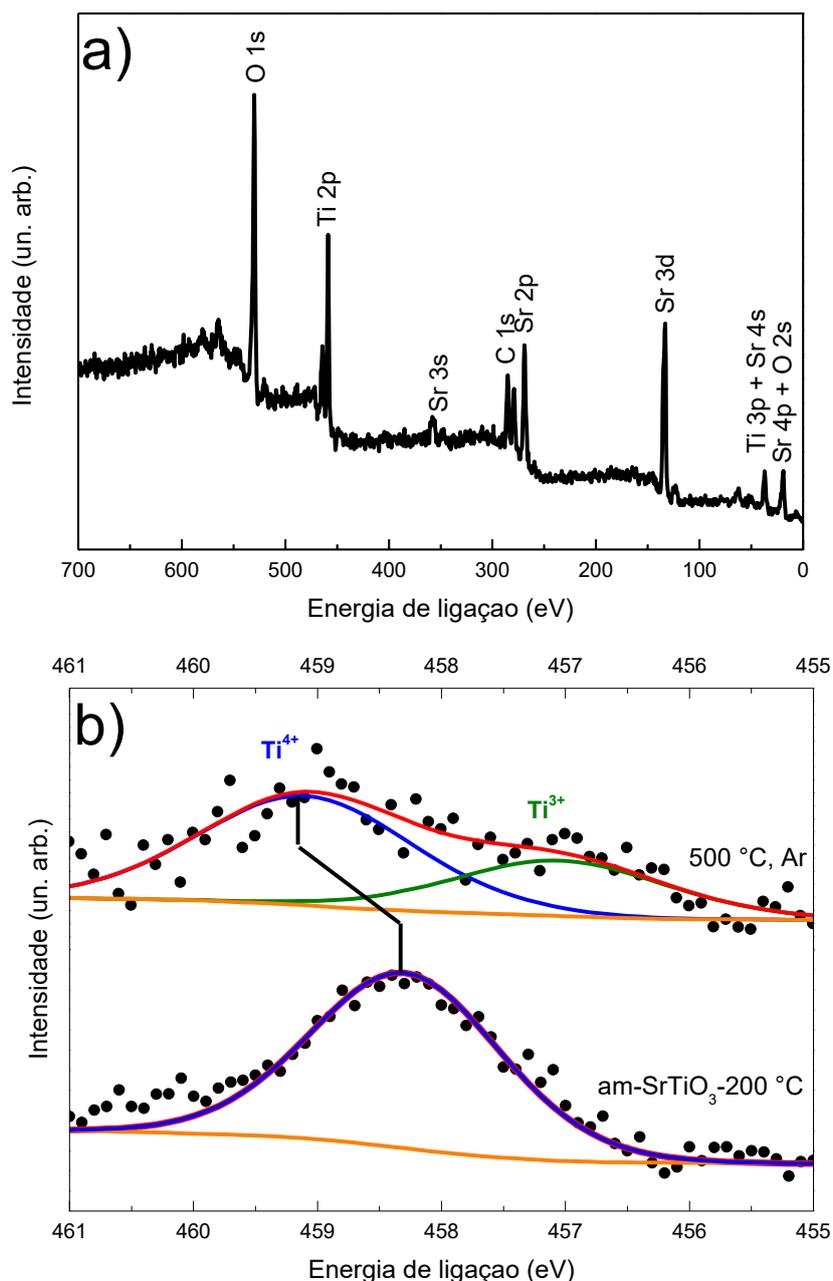


Figura 38. (a) Espectro de XPS Survey para as amostras am-SrTiO₃-200 °C após tratamento térmico a 500 °C em atmosfera de argônio. (b) Espectro de XPS para o pico Ti 2p_{3/2}. A fim de comparação, o espectro da amostra am-SrTiO₃-200 °C foi adicionado.

Um menor estado de oxidação do Ti está comumente atribuído a criação de defeitos estruturais, como vacâncias de oxigênio. Isso indica que o tratamento térmico em atmosfera de argônio induz defeitos estruturais e sítios Ti³⁺. Esses resultados de superfície corroboram com as medidas espectroscópicas da Figura 36 e Figura 37.

4.3.2. Dopagem com nitrogênio

DRX foi usada para caracterizar as mudanças de fase no SrTiO_3 causadas com o efeito do tratamento térmico em atmosfera de amônia em diferentes temperaturas (Figura 39). Os difratogramas apresentam picos referentes ao SrTiO_3 de estrutura cúbica (JCPDS no. 35-0734) em todas as temperaturas de tratamento termico.

A Figura 39c quantifica os valores de intensidade relativa ($I_{(110)}/I_{(100)}$), parâmetro de rede a_0 e o D_{hkl} das amostras de SrTiO_3 obtidas em diferentes temperaturas em atmosfera de amônia. É possível observar que à medida que a temperatura aumenta, o parâmetro de rede da estrutura cristalina do SrTiO_3 apresenta algumas variações, tendendo a ser ligeiramente maior. A intensidade relativa $I_{(110)}/I_{(100)}$ não apresenta mudanças significativas. O tamanho médio do domínio cristalino na direção do plano (110) diminui na temperatura de 500 °C, e mantém-se similar para maiores temperaturas. Esses resultados sugerem que o aumento da temperatura, nesse meio, não favorece aumento de cristalinidade das amostras.

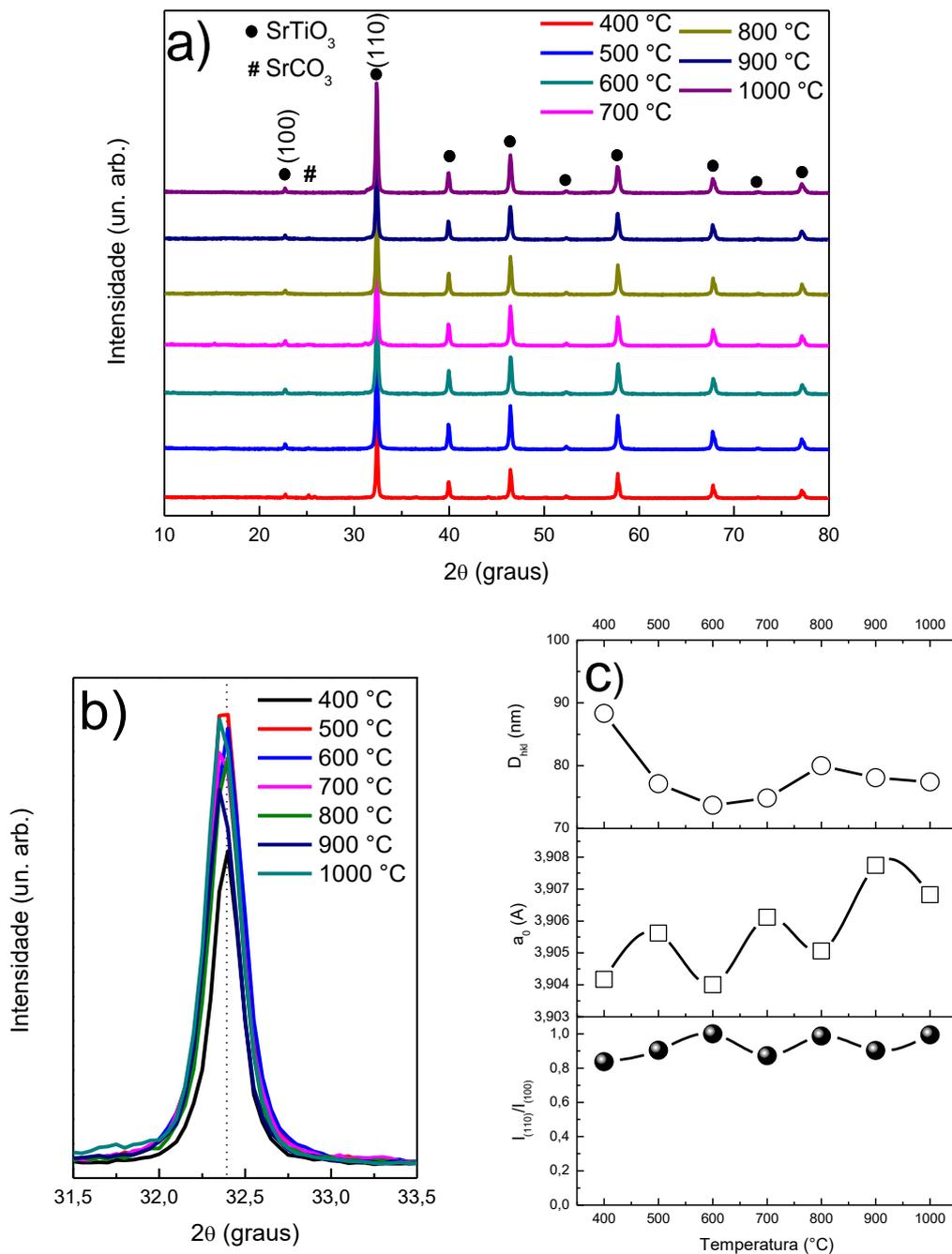


Figura 39. (a) Difratomogramas das amostras de am-SrTiO₃-200 °C obtidas em diferentes temperaturas de calcinação em atmosfera de amônia. (b) Detalhe do deslocamento do pico (110) para diferentes temperaturas. (c) Variação da intensidade relativa para o plano $I_{(110)}/I_{(100)}$, do parâmetro de rede a_0 e D_{hkl} para o pico (110) em $2\theta \sim 32^\circ$.

Na Figura 40 é apresentada a imagem de MET de alta resolução para a amostra am-SrTiO₃-200 °C após calcinação em a 600 °C em atmosfera de amônia. Através da imagem podemos observar a alta cristalinidade da amostra atribuído as linhas aparentes do plano cristalino (110) do SrTiO₃ (JCPDS no. 35-0734), correspondente a distância interplanar de

0,28 nm. A inserção apresenta a difração de elétrons em área selecionada da Figura 40. É possível identificar o comportamento cristalino devido aos *spots* de formato esférico. Todos os pontos de difração correspondem à estrutura cúbica da perovskita.

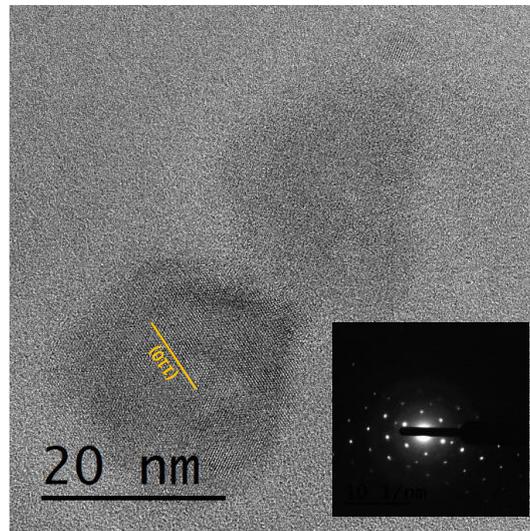


Figura 40. Imagem de MET de alta resolução para as nanopartículas de am-SrTiO₃-200 °C após calcinação em a 600 °C em atmosfera de amônia. Inserção: padrão de difração de elétrons em área selecionada.

A Figura 41 apresenta os espectros de absorção do am-SrTiO₃-200 °C submetido a diferentes temperaturas de tratamento térmico em atmosfera de amônia. É possível observar uma borda de absorção similar em todos os espectros na região do ultravioleta para temperaturas ≤ 700 °C, que está relacionada com a transição da BV para BC do SrTiO₃ (~ 3,2 eV). Isso sugere que não houve mudança da BV e/ou BC na perovskita após o tratamento térmico em atmosfera de amônia.¹⁰⁵ Para as temperaturas ≥ 800 °C, houve uma leve alteração no E_{gap} . Observa-se o aparecimento de um ombro nos espectros, e conseqüente crescimento na absorção óptica na região do visível. Para evidenciar essas mudanças, a Figura 41b apresenta individualmente os espectros das amostras obtidos através da equação de Tauc (Equação 4). Nas temperaturas entre 800 e 1000 °C ocorrem as maiores mudanças de absorção, atingindo um máximo para região do visível a 900 °C, que está de acordo com a mudança de coloração das amostras (inserção Figura 41).

Essa variação na absorção pode estar atribuída ao orbital do N 2p, sugerindo a dopagem de nitrogênio na estrutura da perovskita. Como consequência, novos níveis de energia entre bandas podem estar sendo criados. Trabalhos prévios da literatura demonstram que esses efeitos são introduzidos acima da BV.^{56,57}

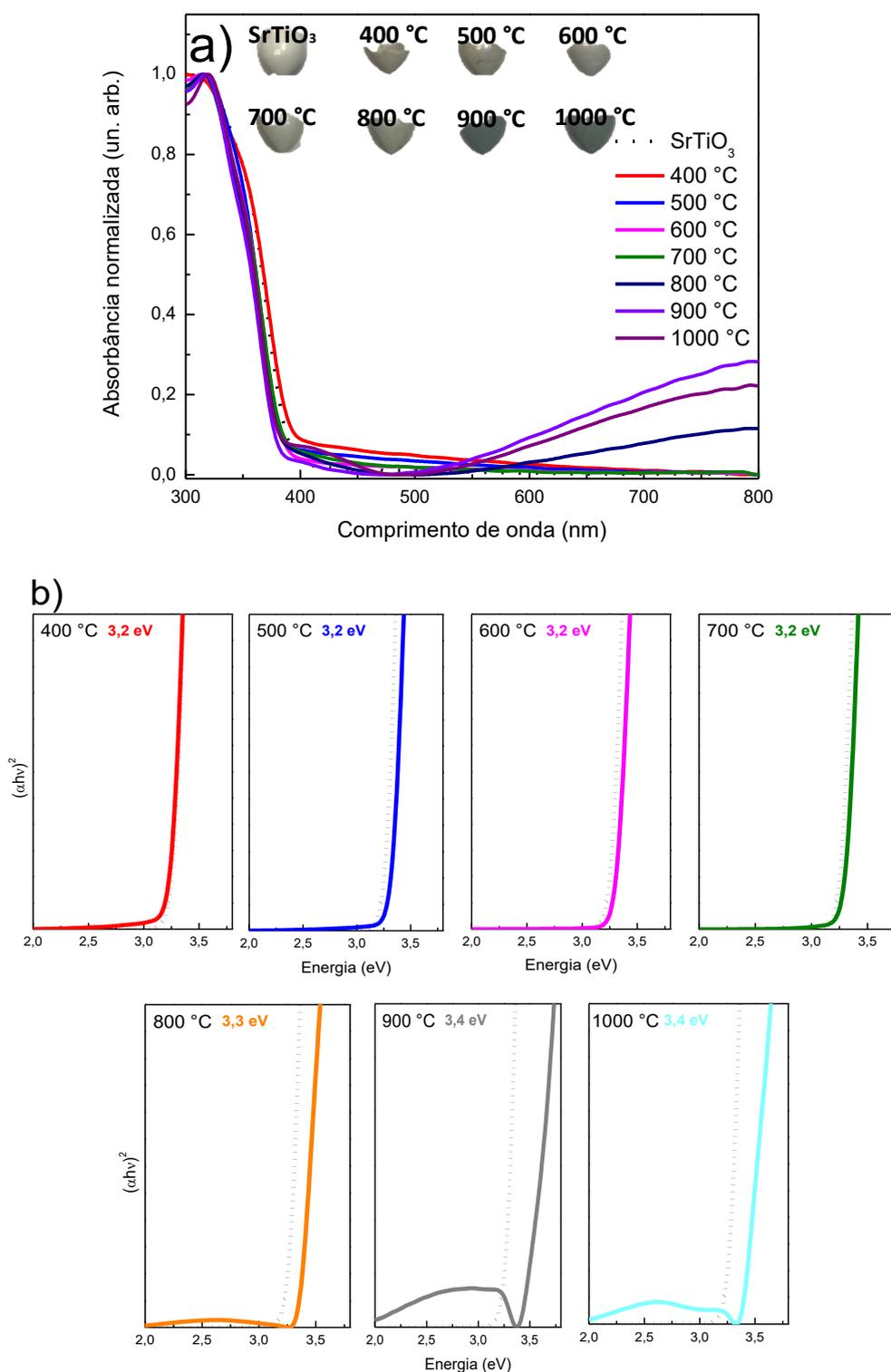


Figura 41. (a) Espectro de absorção óptica e (b) E_{gap} das amostras de am-SrTiO₃-200 °C obtidas com tratamento térmico em atmosfera de amônia em diferentes temperaturas. Para fins de comparação, a linha pontilhada preta representa a amostra am-SrTiO₃-200 °C.

A Figura 42 apresenta o espectro Raman das amostras de am-SrTiO₃-200 °C obtidas em diferentes temperaturas de calcinação em atmosfera de amônia para identificar distorções e defeitos estruturais específicos em nível molecular. Conforme apresentado nos espectros Raman, podemos identificar o espalhamento de primeira ordem nas amostras, indicados no gráfico em ca. de 180, 288, 544, 727 e 793 cm⁻¹, referentes aos modos TO₂, TO₃, TO₄, TO e LO₄, respectivamente.^{95,96,106,107} Dessa forma, torna-se plausível sugerir que há uma fração de sítios ocupados em posições não centrossimétricas. Isso indica a distorção local induzida pela dopagem na estrutura do SrTiO₃.

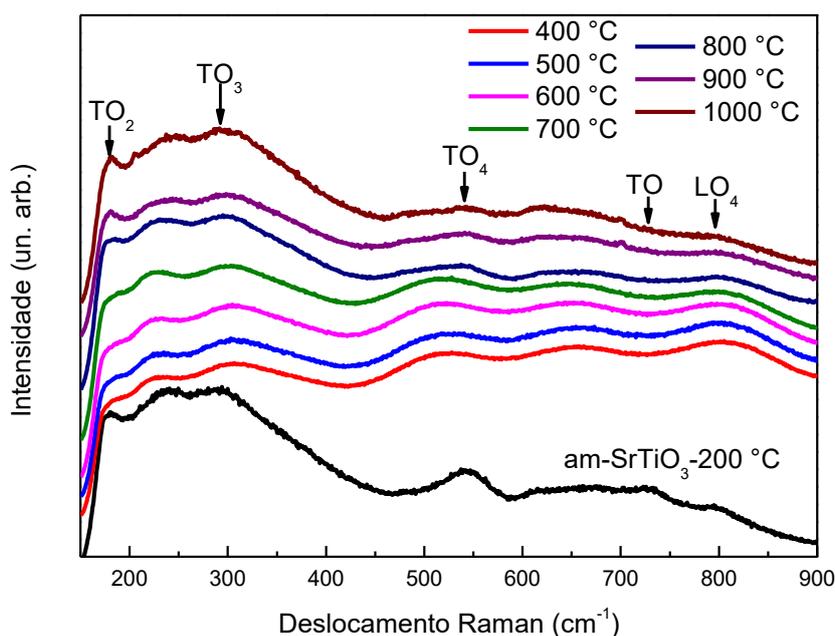


Figura 42. Espectro Raman das amostras de am-SrTiO₃-200 °C obtidas em diferentes temperaturas de calcinação em atmosfera de amônia. $\lambda = 633$ nm.

Com o intuito de investigar a composição e as ligações químicas dos átomos na superfície das nanopartículas de SrTiO₃ após tratamento térmico a 600 °C em atmosfera de amônia, análise de XPS foi realizada. A Figura 43a apresenta o espectro Survey da amostra, onde é possível identificar os picos referentes aos elementos Sr, Ti, O, N e C. O pico do C 1s é proveniente de compostos orgânicos fisicamente adsorvidos na superfície da perovskita.

O pico do Ti 2p_{3/2} está apresentado na Figura 43b. Podemos observar a presença do pico Ti⁴⁺ do SrTiO₃ estequiométrico. Além disso, é possível observar deslocamento para os picos do Ti 2p_{3/2} para menores energias de ligação (ca. 0,7 eV) após tratamento térmico em atmosfera de amônia quando comparado a amostra não dopada. A menor energia de ligação pode estar relacionada com a presença de nitrogênio incorporado na estrutura, uma vez que a eletronegatividade do N é menor que do O, aumentando a densidade de elétrons no Ti.¹⁰⁸

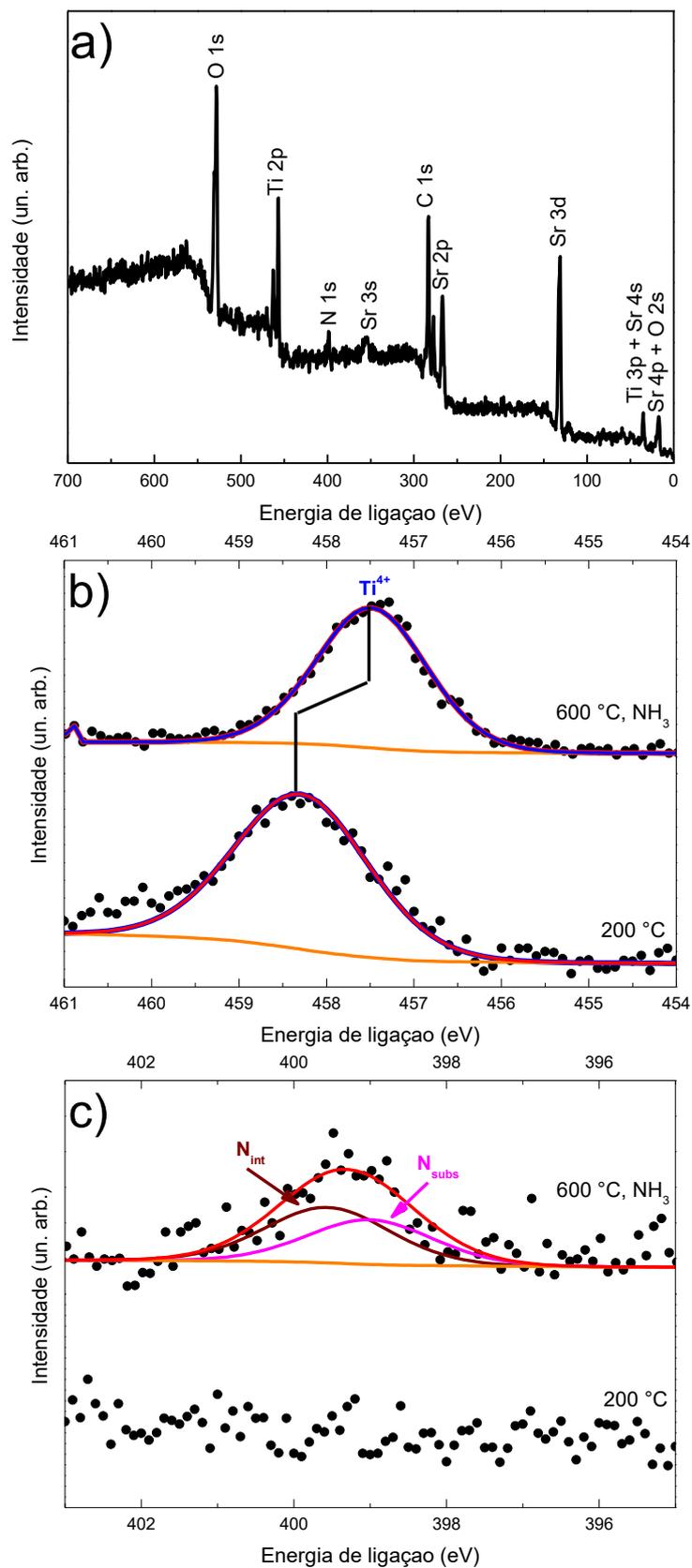


Figura 43. (a) Espectro de XPS Survey para a amostra am-SrTiO₃-200 °C após tratamento térmico a 600 °C em atmosfera de amônia. (b) Espectro de XPS para o pico Ti 2p_{3/2} e (c) N 1s. A fim de comparação, o espectro da amostra am-SrTiO₃-200 °C foi adicionado.

O espectro do N 1s está demonstrado na Figura 43c. O pico em em 399,5 eV confirma a presença de nitrogênio na estrutura da perovskita. Esse valor de pico para N 1s está de acordo com a literatura para amostras de SrTiO₃ dopadas com nitrogênio.^{57,108} De acordo com Humayun e colaboradores,¹⁰⁹ esse pico provavelmente representa átomos de nitrogênio que substituíram oxigênio. Entretanto, em alguns casos envolvendo estruturas com ligações Ti-O, esse pico é definido como nitrogênio substitucional (N_{subs}) assim como nitrogênio intersticial (N_{int}).¹¹⁰ Xing e colaboradores¹⁰⁸ descrevem em seu trabalho um espectro similar, ajustando em dois picos distintos e, por isso, separando as contribuições de N_{subs} e N_{int}. O pico de maior energia de ligação está atribuído ao nitrogênio intersticial (N_{int}), enquanto o pico em menor energia de ligação está atribuído ao nitrogênio substitucional (N_{subs}) com ligações Ti-N na estrutura do SrTiO₃. As diferentes atribuições do N 1s ainda estão em constante debate, e dependem do método de preparo e condições do experimento. Dessa forma, é razoável sugerir a presença de espécies com diferentes ambientes químicos na superfície da amostra.

4.4. OBTENÇÃO DE PARTÍCULAS “FLOWER-LIKE” DE SrTiO₃

4.4.1. Efeito do tempo de tratamento solvotermal

As imagens de MEV (Figura 44a-d) obtidas para as amostras sintetizadas com diferentes tempos de tratamento solvotermal demonstram que o produto é composto por estruturas “flower-like”, com tamanhos médios que variam de 1200 a 350 nm para os tempos de 3 a 24 horas de tratamento solvotermal, respectivamente. Adicionalmente, as imagens de microscopia da Figura 44 mostram que a largura média das pétalas não apresenta diferença significativa para tempos ≤ 12 h. Para reação realizada por 24 horas, é possível observar uma nanoestrutura mais compacta, com nanopartículas aglomeradas.

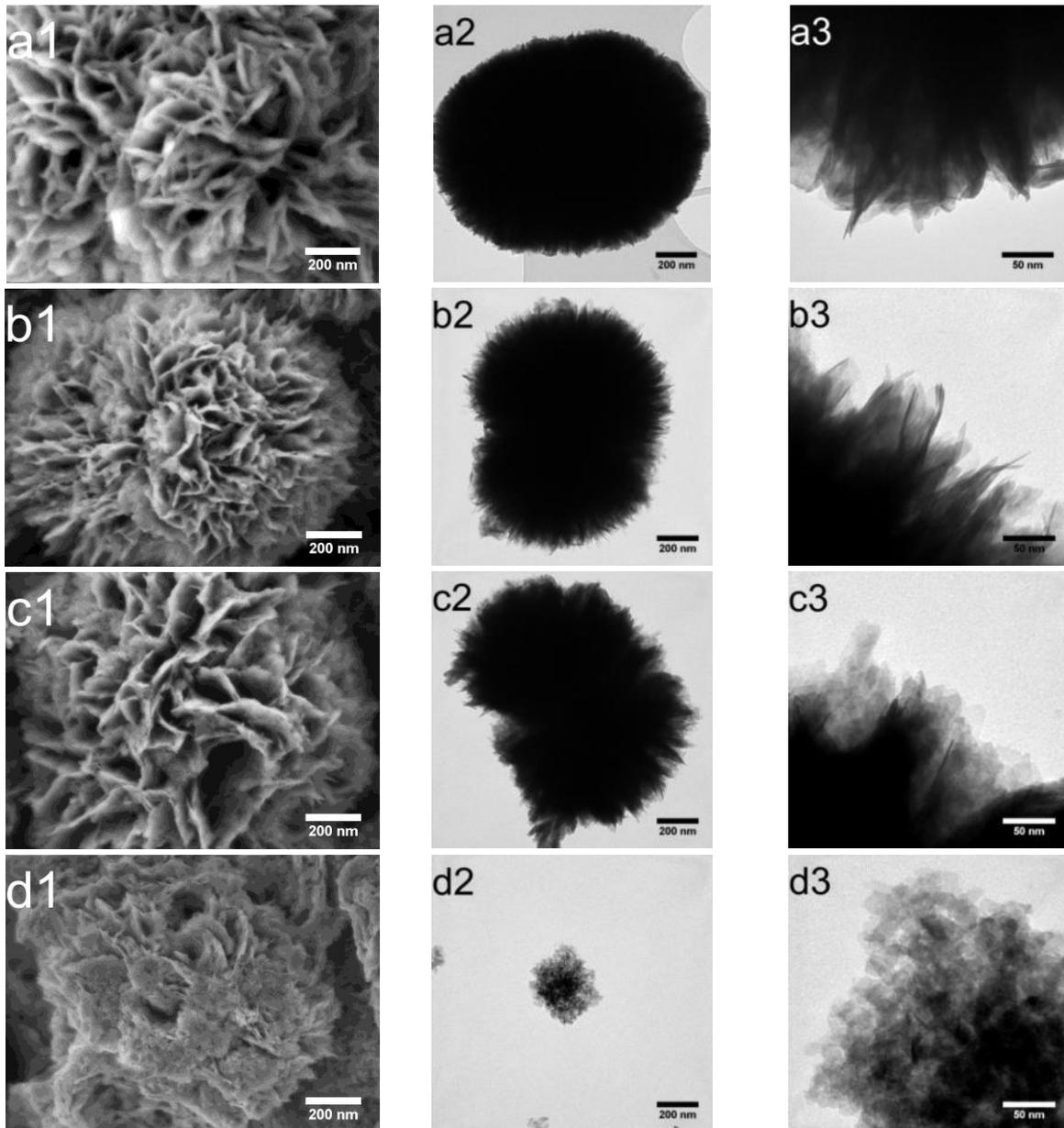


Figura 44. (1) Imagem de MEV e (2-3) imagem de MET para as nanopartículas de *fl*-SrTiO₃ obtidas após (a) 3, (b) 6, (c) 12 e (d) 24 horas de reação solvotermal.

A estrutura das amostras obtidas com diferentes tempos de tratamento solvotermal foi investigada por DRX (Figura 45). Analisando os difratogramas, verifica-se a presença dos picos referentes à estrutura cúbica do SrTiO₃ (JCPDS no. 35-0734) e estrutura do SrCO₃ (JCPDS no. 05-0418) em todas as amostras, independentemente do tempo de tratamento solvotermal. O maior tempo de tratamento solvotermal tende a diminuir a quantidade de SrCO₃.

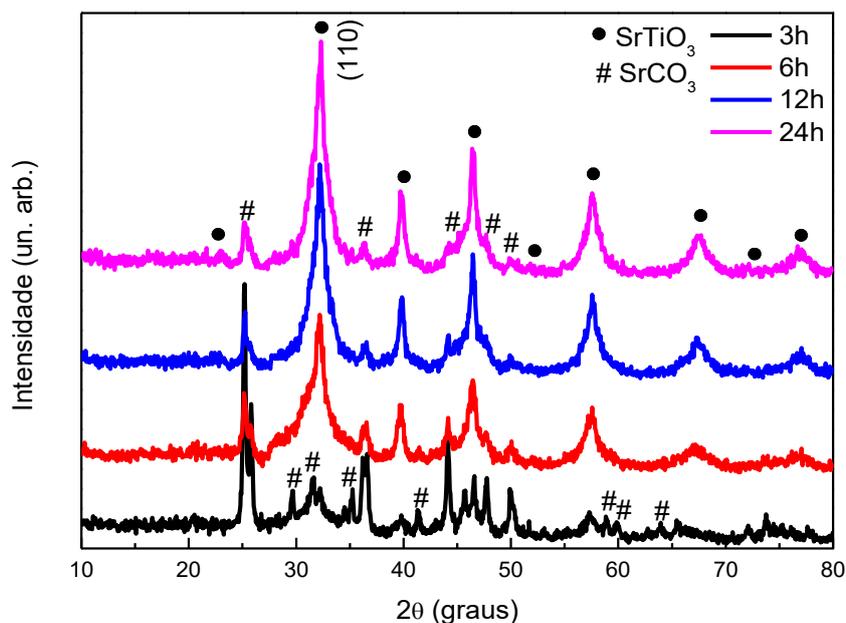


Figura 45. DRX das nanopartículas de *fl*-SrTiO₃ obtidas em diferentes tempos de reação solvotermal.

Os resultados obtidos por FTIR estão apresentados na Figura 46. As bandas em 1084 cm⁻¹ e 1030 cm⁻¹ estão relacionadas com a vibração C-C-O do etilenoglicol adsorvidas na superfície.^{111,112} As bandas em 1650 cm⁻¹ e 1460 cm⁻¹ estão relacionadas a bandas características dos grupamentos C=O e pirrolidinilo das cadeias do PVP.¹¹³ Uma banda pouco intensa em 856 cm⁻¹ pode ser observada para todas as amostras, aparecendo com menor intensidade nos maiores tempos de reação. Esta banda está relacionada com a vibração do CO₃²⁻,¹¹⁴ confirmando a presença de uma pequena quantidade de SrCO₃, conforme observado por DRX. A larga banda entre 650 e 545 cm⁻¹ está relacionada com o estiramento das ligações Ti-O,^{48,115} presentes no SrTiO₃. As bandas relativas ao etilenoglicol e PVP parecem mais intensas no espectro das partículas submetidas ao tratamento solvotermal de 3 horas. De acordo com isso, podemos sugerir a formação de uma camada orgânica que recobre as partículas, formada por moléculas de etilenoglicol e cadeias de PVP.

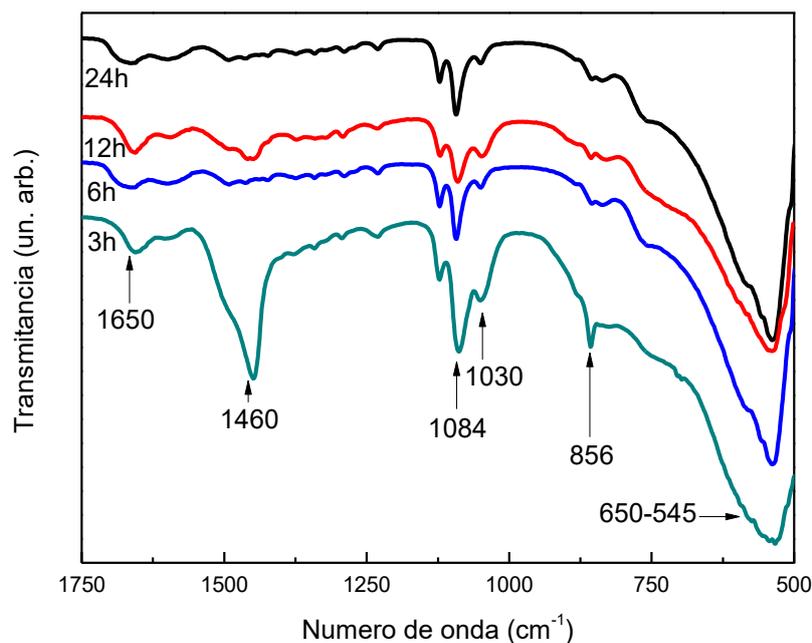


Figura 46. Espectro FTIR-ATR das amostras de *fl*-SrTiO₃ obtidas em diferentes tempos de tratamento solvotermal.

A partir dos espectros de absorção UV-Vis, foi possível estimar o valor da E_{gap} óptico dos materiais sintetizados. De acordo com os resultados apresentados na inserção da Figura 47, é possível observar que o valor da E_{gap} parece não ser afetado significativamente pelo tempo de tratamento solvotermal, variando entre 3,3 e 3,4 eV. Os valores encontrados neste trabalho estão de acordo com os descritos na literatura para amostras similares.¹⁵

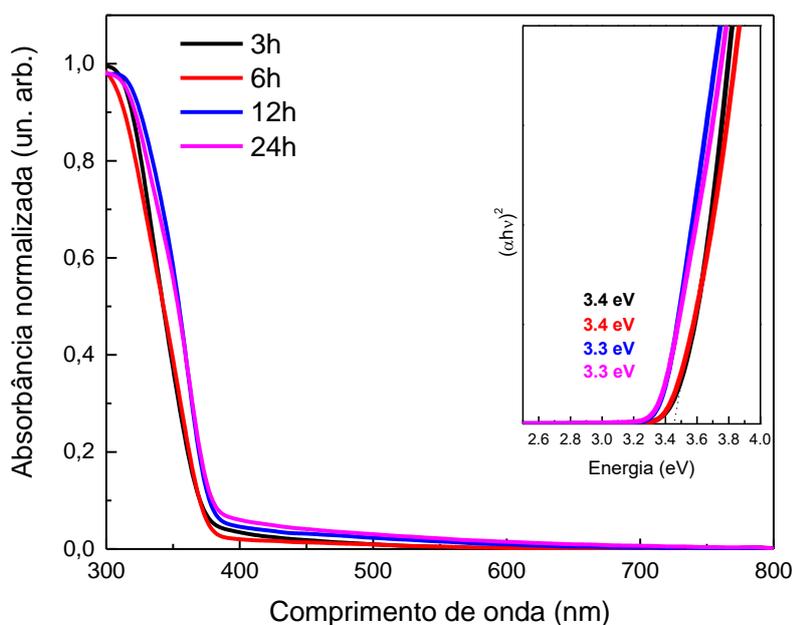


Figura 47. Espectro de absorção óptica das amostras de *fl*-SrTiO₃ obtidas em diferentes tempos de tratamento solvotermal. Inserção: E_{gap} óptico das amostras obtidos por Tauc.

A Figura 48 apresenta o espectro Raman das amostras de *fl*-SrTiO₃ obtidas em diferentes tempos de tratamento solvotermal, onde podemos identificar o espalhamento de primeira ordem nas amostras, indicados no gráfico em ca. de 180, 288, 544, 727 e 793 cm⁻¹, referentes aos modos TO₂, TO₃, TO₄, TO e LO₄, respectivamente. Conforme discutido nas seções anteriores, isso pode sugerir a presença de defeitos na estrutura cristalina.^{95,96}

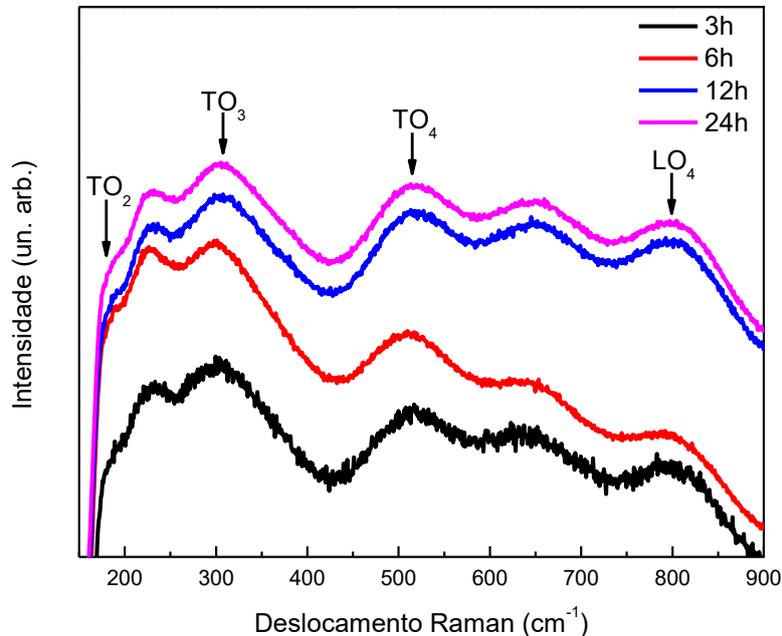


Figura 48. Espectro Raman das amostras de *fl*-SrTiO₃ obtidas em diferentes tempos de tratamento solvotermal. $\lambda = 633$ nm.

4.4.2. Efeito da temperatura no tratamento térmico sem controle de atmosfera

Com o intuito de aumentar a cristalinidade da amostra e manter uma partícula com elevada área superficial, a amostra *fl*-SrTiO₃-3h foi submetida a um tratamento térmico em diferentes temperaturas. De acordo com as imagens de MEV obtidas para as partículas tratadas termicamente a 300, 400, 500, 750 e 1000 °C (Figura 49a1-e1), é possível observar que o tamanho médio das partículas aglomeradas diminui com o aumento de temperatura (Figura 49a2-e2). Através das imagens de MET (Figura 49a3-e3) observa-se que as pétalas aumentam a espessura média com o aumento de temperatura, tendo uma diferença significativa e a formação de cubos a partir de 500 °C (Figura 50). Além disso, uma tendência de separação das esferas é observada também a partir de 500 °C (Figura 49a2-e2). Sendo assim, torna-se possível controlar a morfologia das amostras de *fl*-SrTiO₃ através da temperatura de tratamento térmico.

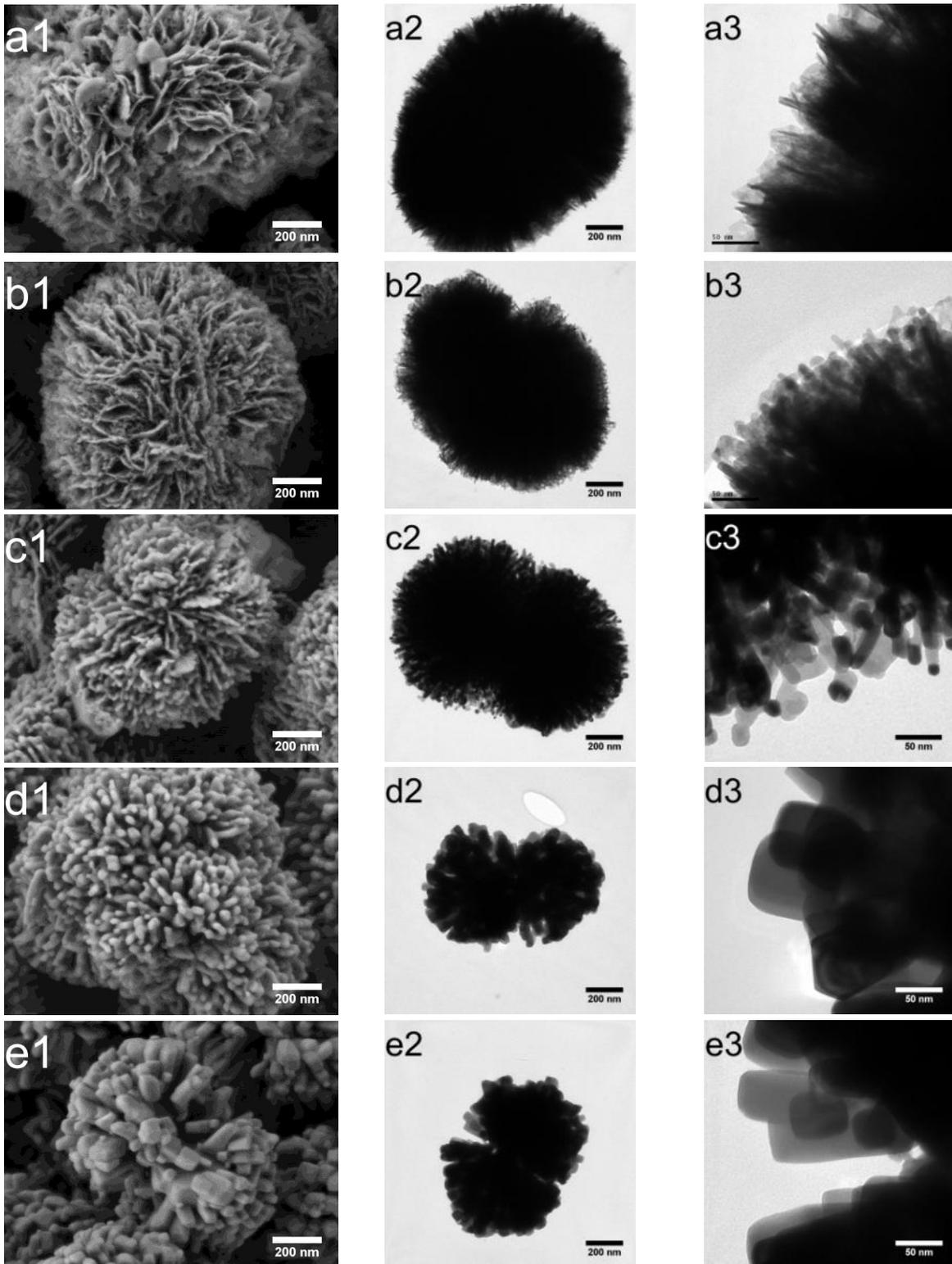


Figura 49. Imagem de MEV (1) e imagem de MET (2-3) para as nanopartículas de *fl*-SrTiO₃-3h obtidas com tratamento térmico a (a) 300, (b) 400, (c) 500, (d) 750 e (e) 1000 °C.

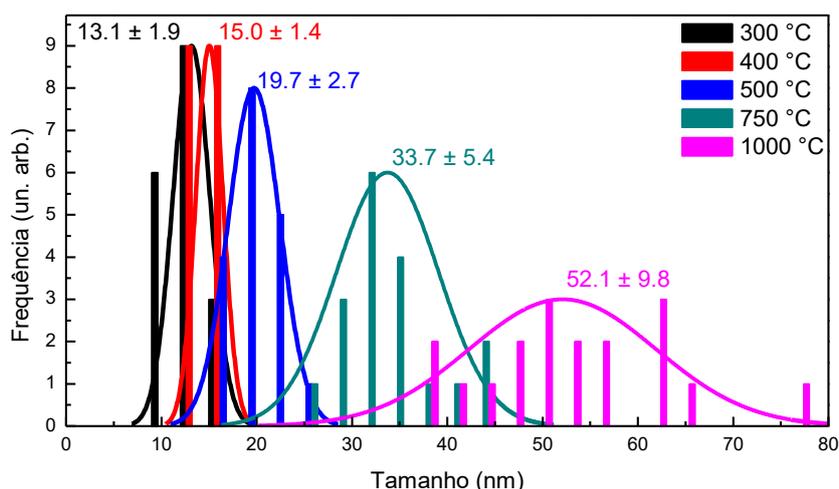


Figura 50. Distribuição de espessura das pétalas para as nanopartículas de *fl*-SrTiO₃-3h obtidas com tratamento térmico em diferentes temperaturas, correspondente as imagens da Figura 49.

Na Figura 51a é apresentado a imagem de MET de alta resolução para a amostra *fl*-SrTiO₃-3h submetida ao tratamento térmico de 1000 °C. Através da imagem podemos observar a alta cristalinidade da amostra, atribuído as linhas aparentes do plano cristalino (110) do SrTiO₃ (JCPDS no. 35-0734), correspondente a distância interplanar de 0,28 nm. Além disso, a difração de elétrons com área selecionada (inserção) demonstra o comportamento cristalino dos cubos que formam a partícula devido aos *spots* de formato esférico. A Figura 51b apresenta a difração de elétrons de várias partículas, onde é possível identificar os anéis de difração da estrutura cúbica da perovskita obtida após o tratamento térmico, confirmando a cristalinidade da amostra.

A estrutura das amostras após o tratamento térmico em diferentes temperaturas foi investigada por DRX (Figura 52). Analisando os difratogramas, verifica-se a presença dos picos referentes à estrutura cúbica do SrTiO₃ (JCPDS no. 35-0734) em todas as amostras. Além disso, picos referentes à estrutura do SrCO₃ (JCPDS no. 05-0418) são também identificados. À medida que a temperatura de calcinação aumenta, as amostras apresentam maior cristalinidade, indicada pelo aumento de intensidade dos picos de difração,⁹³ e a presença de SrCO₃ é menos pronunciada devido a diminuição do pico de difração em $2\theta \sim 25^\circ$.

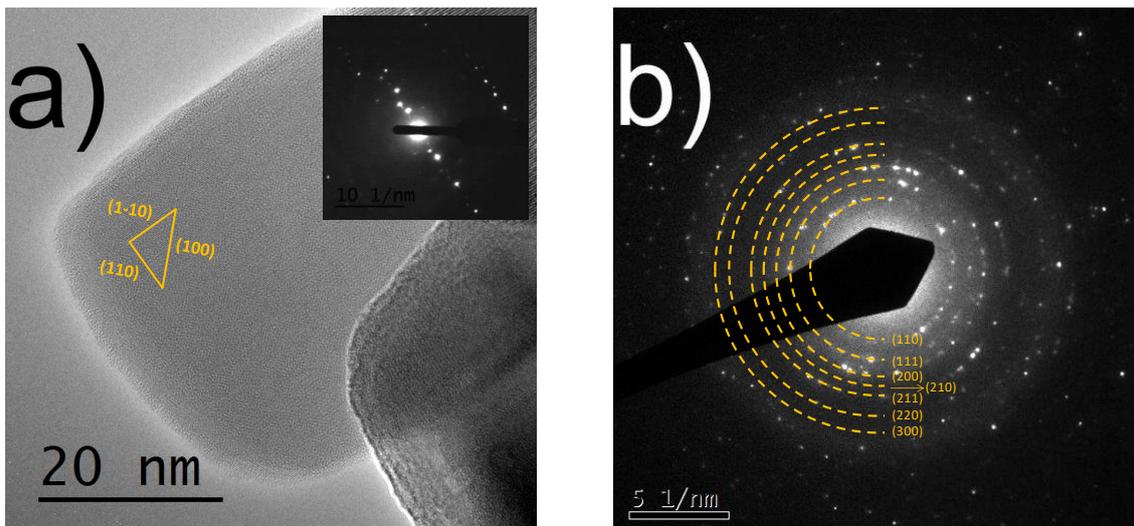


Figura 51. (a) Imagem de MET de alta resolução para as nanopartículas de *fl-SrTiO₃-3h_1000 °C*. (b) padrão de difração de elétrons.

A Figura 52c quantifica a intensidade relativa correspondentes $I_{(110)}/I_{(100)}$, parâmetro de rede a_0 e D_{hkl} das amostras de *fl-SrTiO₃-3h* obtidas em diferentes temperaturas de tratamento térmico. A intensidade relativa $I_{(110)}/I_{(100)}$ do $SrTiO_3$ aumenta até 750 °C, sugerindo o maior crescimento dos planos (110), e mantém-se estável a 1000 °C. Assim como para intensidade relativa, é possível observar que à medida que a temperatura aumenta o parâmetro de rede diminui, tornando-se estável em temperaturas ≥ 750 °C. O aumento de temperatura da reação indica uma estrutura termodinamicamente mais estável e com ligações de menor alcance, uma vez que o parâmetro de rede calculado para a amostra sintetizada a 750 °C ($a_0 = 3,8998$ Å) possui valor próximo do ideal ($a_0 = 3,9050$ Å, de acordo com JCPDS no. 35-0734). Utilizando a relação de Scherrer descrita pela Equação 7, podemos relacionar a forma do pico (FWHM) e posição em função da temperatura de tratamento térmico, e observa-se que o tamanho médio do domínio cristalino na direção do plano (110) aumenta linearmente de 6 para 38 nm. Estes resultados estão de acordo com as tendências observadas na Figura 50.

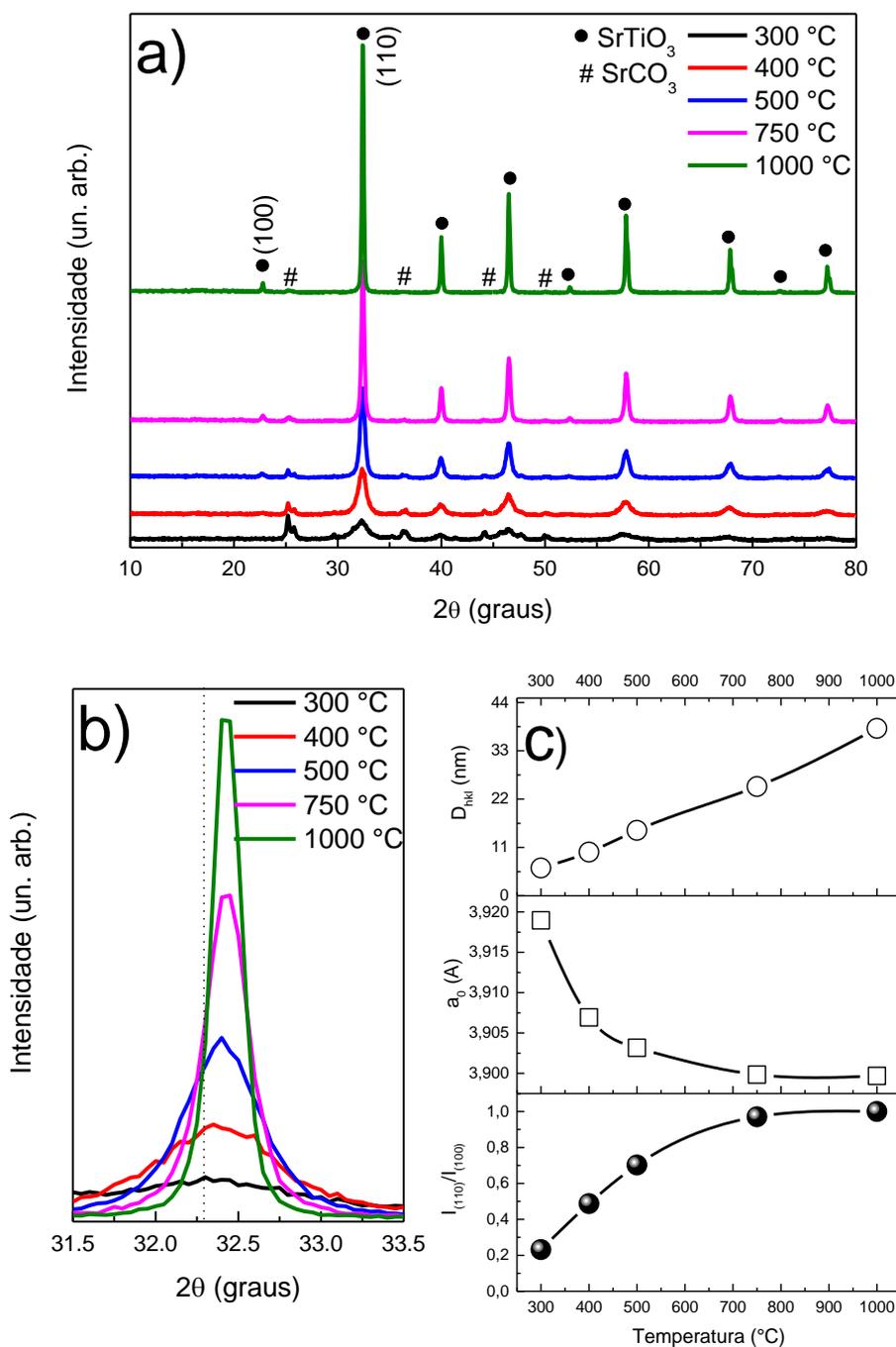


Figura 52. (a) DRX das nanopartículas de *fl*-SrTiO₃-3h com tratamento térmico em diferentes temperaturas. (b) Detalhe do deslocamento do pico (110) para diferentes temperaturas de tratamento térmico. (c) Variação da intensidade relativa da razão $I_{(110)}/I_{(100)}$, do parâmetro de rede a_0 e D_{hkl} para o pico (110) em $2\theta \sim 32^\circ$ das amostras de *fl*-SrTiO₃-3h obtidas com diferentes temperaturas de tratamento térmico.

A caracterização obtida por FTIR das amostras após o tratamento térmico é apresentada na Figura 53. O espectro não apresenta as bandas referentes ao etilenoglicol. Por outro lado, o espectro apresenta a banda em 1450 cm^{-1} relacionada ao grupamento pirrolidinilo das cadeias

do PVP,¹¹³ e a banda em 856 cm⁻¹ relacionada ao CO₃²⁻.¹¹⁴ Essas bandas desaparecem quando a temperatura de calcinação é ≥ 750 °C. A região do espectro correspondente a banda em 545 cm⁻¹ é características das ligações Ti-O.^{48,115} Dessa forma, sugere-se que as espécies orgânicas são eliminadas da superfície das partículas com o aumento de temperatura de calcinação, e a formação de SrCO₃ é menos evidenciada. Estas observações estão de acordo com as análises de DRX (Figura 52).

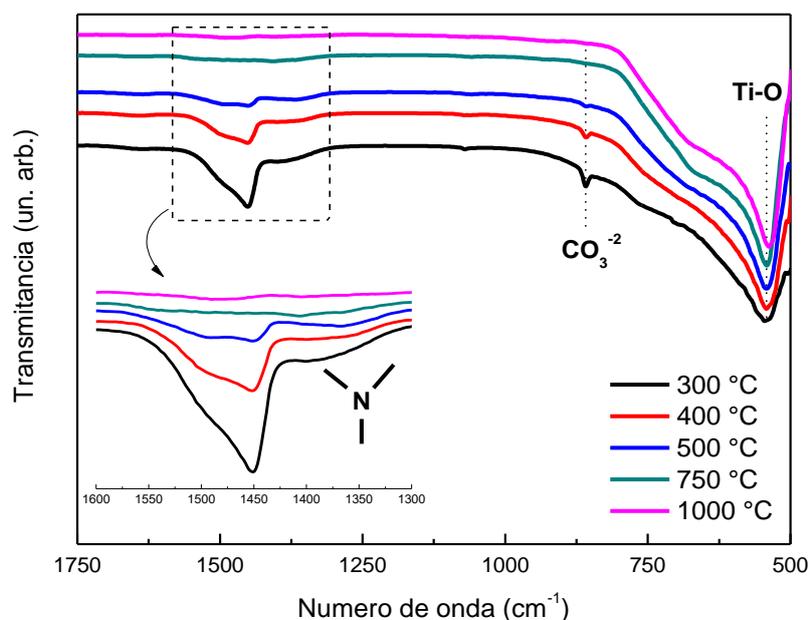


Figura 53. Espectro FTIR das nanopartículas de *fl*-SrTiO₃-3h após tratamento térmico em diferentes temperaturas. Inserção: Detalhe da banda em ca. 1450 cm⁻¹.

A partir dos espectros de absorção UV-Vis apresentados na Figura 54, foi possível estimar o valor da E_{gap} óptica dos materiais sintetizados. De acordo com os resultados apresentados na inserção da Figura 54, é possível observar que o valor da E_{gap} não teve uma mudança significativa com o aumento da temperatura de calcinação. Os valores encontrados neste trabalho estão de acordo com os descritos na literatura para amostras similares.¹⁵

A Figura 55 apresenta o espectro Raman das amostras de *fl*-SrTiO₃-3h obtidas em diferentes temperaturas de tratamento térmico, onde podemos identificar o espalhamento de primeira ordem, indicados no gráfico em ca. de 180, 288, 544, 727 e 793 cm⁻¹, referentes aos modos TO₂, TO₃, TO₄, TO e LO₄, respectivamente.^{95,96,106} Dessa forma, torna-se plausível sugerir que há uma fração de sítios ocupados em posições não centrossimétricas.

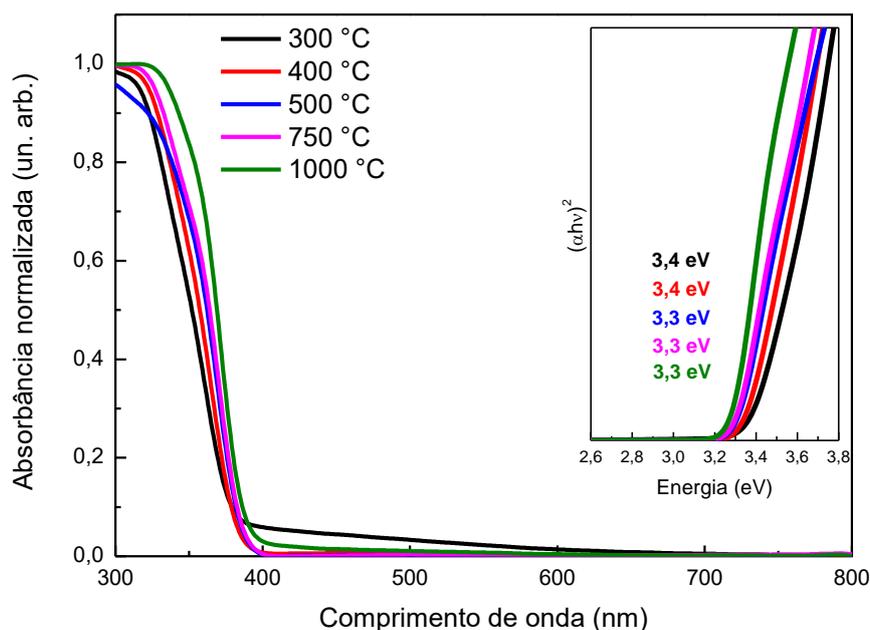


Figura 54. Espectro de absorção óptica das amostras de *fl*-SrTiO₃-3h obtidas em diferentes temperaturas de tratamento térmico. Inserção: E_{gap} óptica das amostras obtidos por Tauc.

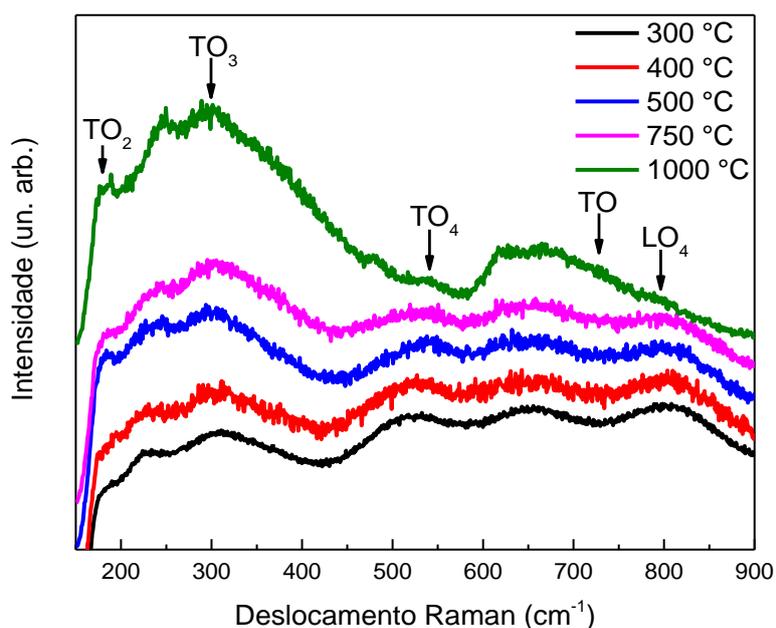


Figura 55. Espectro Raman das amostras de *fl*-SrTiO₃-3h obtidas em diferentes temperaturas de tratamento térmico. $\lambda = 633$ nm.

Com o intuito de investigar a composição e as ligações químicas dos átomos na superfície das nanopartículas de *fl*-SrTiO₃-3h, análises de XPS foram realizadas na amostra após tratamento térmico a 400 °C. A Figura 56a apresenta o espectro Survey, onde é possível identificar os picos referentes aos elementos Sr, Ti, O e C. O pico do C 1s é proveniente de compostos orgânicos fisicamente adsorvidos na superfície da perovskita.

O pico do Ti 2p_{3/2} está apresentado na Figura 56b. Podemos observar a presença do pico Ti⁴⁺ do SrTiO₃ estequiométrico. Conforme discutido na Figura 26, a ausência de picos referente a diferentes estados de oxidação do Ti indica uma superfície com poucos defeitos, como vacâncias de oxigênios.

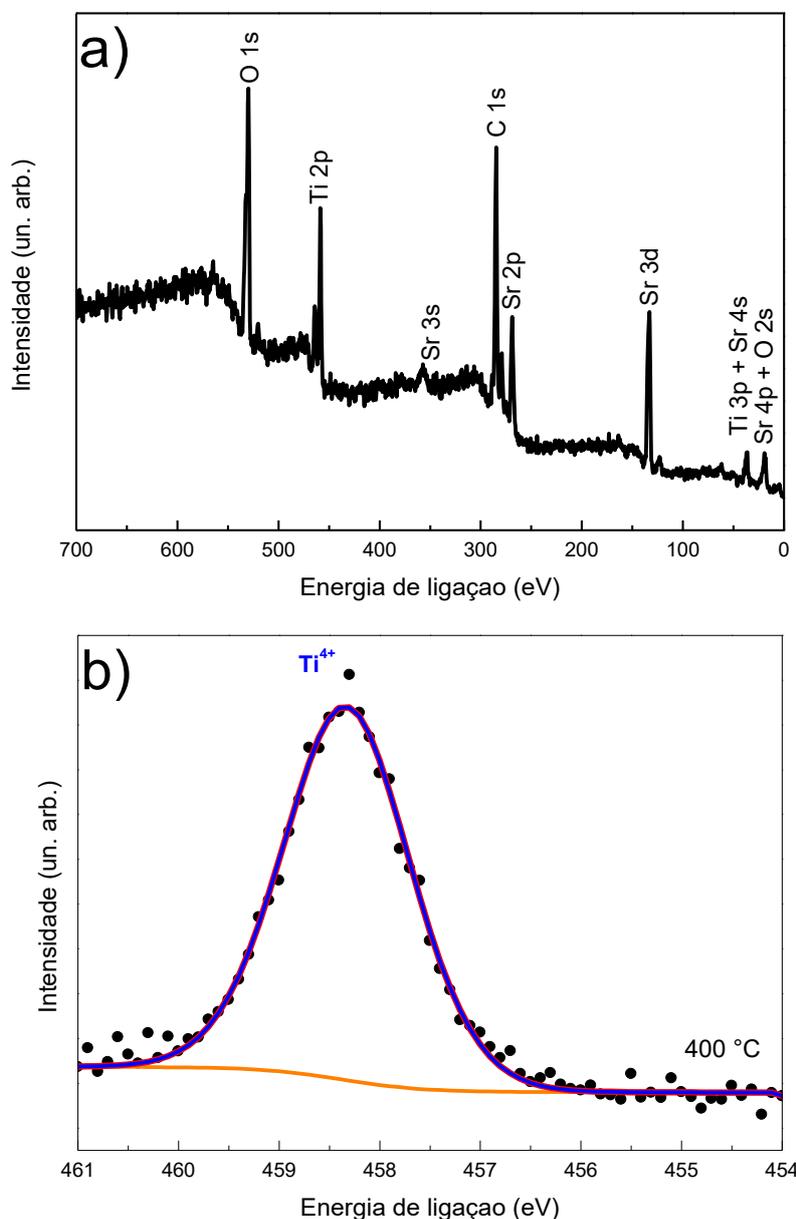


Figura 56. (a) Espectro Survey de XPS para a amostra *fl*-SrTiO₃-3h após tratamento térmico a 400 °C. (b) Espectro de XPS para o pico Ti 2p_{3/2}.

4.4.3. Efeito da temperatura no tratamento térmico em atmosfera de argônio

Com o intuito de aumentar a cristalinidade da amostra, manter uma partícula com elevada área superficial e realizar a dopagem por vacâncias de oxigênio no SrTiO₃, a amostra *fl*-SrTiO₃-3h foi submetida a um tratamento térmico em diferentes temperaturas em atmosfera

de argônio. Através das imagens de MEV obtidas para as partículas tratadas termicamente a 300, 400, 500, 750 e 1000 °C (Figura 57a1-e1) observa-se que o tamanho médio das partículas diminui com o aumento da temperatura. De acordo com as imagens de MET (Figura 57 lado direito), há também um aumento na espessura média das pétalas, passando de 10 para 49 nm (Figura 58) e a formação de cubos a partir de 750 °C. Além disso, uma tendência de separação das esferas é observada também a partir de 750 °C (Figura 57a2-e2). Sendo assim, torna-se possível controlar a morfologia das amostras de *fl*-SrTiO₃-3h através da temperatura de calcinação em atmosfera de argônio.

Na Figura 59a é apresentado a imagem de MET de alta resolução para a amostra *fl*-SrTiO₃-3h submetida ao tratamento térmico de 1000 °C em atmosfera de argônio. Através da imagem podemos observar a alta cristalinidade da amostra, atribuído as linhas aparentes do plano cristalino (110) do SrTiO₃ (JCPDS no. 35-0734), correspondente a distância interplanar de 0,28 nm. A Figura 59b apresenta a difração de elétrons, onde é possível identificar os anéis de difração da estrutura cúbica da perovskita obtida após o tratamento térmico, confirmando a cristalinidade da amostra.

A estrutura das amostras após o tratamento térmico em diferentes temperaturas em atmosfera de argônio foi investigada por DRX (Figura 60). Analisando os difratogramas, verifica-se a presença dos picos referentes à estrutura cúbica do SrTiO₃ (JCPDS no. 35-0734) em todas as amostras. Além disso, picos referentes à estrutura do SrCO₃ (JCPDS no. 05-0418) são também identificados. À medida que a temperatura de calcinação aumenta, as amostras apresentam maior cristalinidade, indicada pelo aumento de intensidade dos picos de difração,⁹³ e a presença de SrCO₃ não é evidenciada para temperaturas > 500 °C, devido a ausência do pico de difração em $2\theta \sim 25$.

A Figura 60c quantifica a intensidade relativa $I_{(110)}/I_{(100)}$, parâmetro de rede a_0 e D_{hkl} das amostras de *fl*-SrTiO₃-3h obtidas em diferentes temperaturas de tratamento térmico em atmosfera de argônio. A intensidade relativa correspondente a $I_{(110)}/I_{(100)}$ do SrTiO₃ aumenta em todo intervalo de temperatura, sugerindo o maior crescimento dos planos (110). É possível observar que à medida que a temperatura aumenta, o parâmetro de rede diminui e torna-se estável em temperaturas ≥ 750 °C. O aumento de temperatura da reação leva à formação de uma estrutura termodinamicamente mais estável e com ligações de menor alcance, uma vez que o parâmetro de rede calculado para a amostra sintetizada a 1000 °C ($a_0 = 3,9011$ Å) possui valor próximo do ideal ($a_0 = 3,9050$ Å, de acordo com JCPDS no. 35-0734).

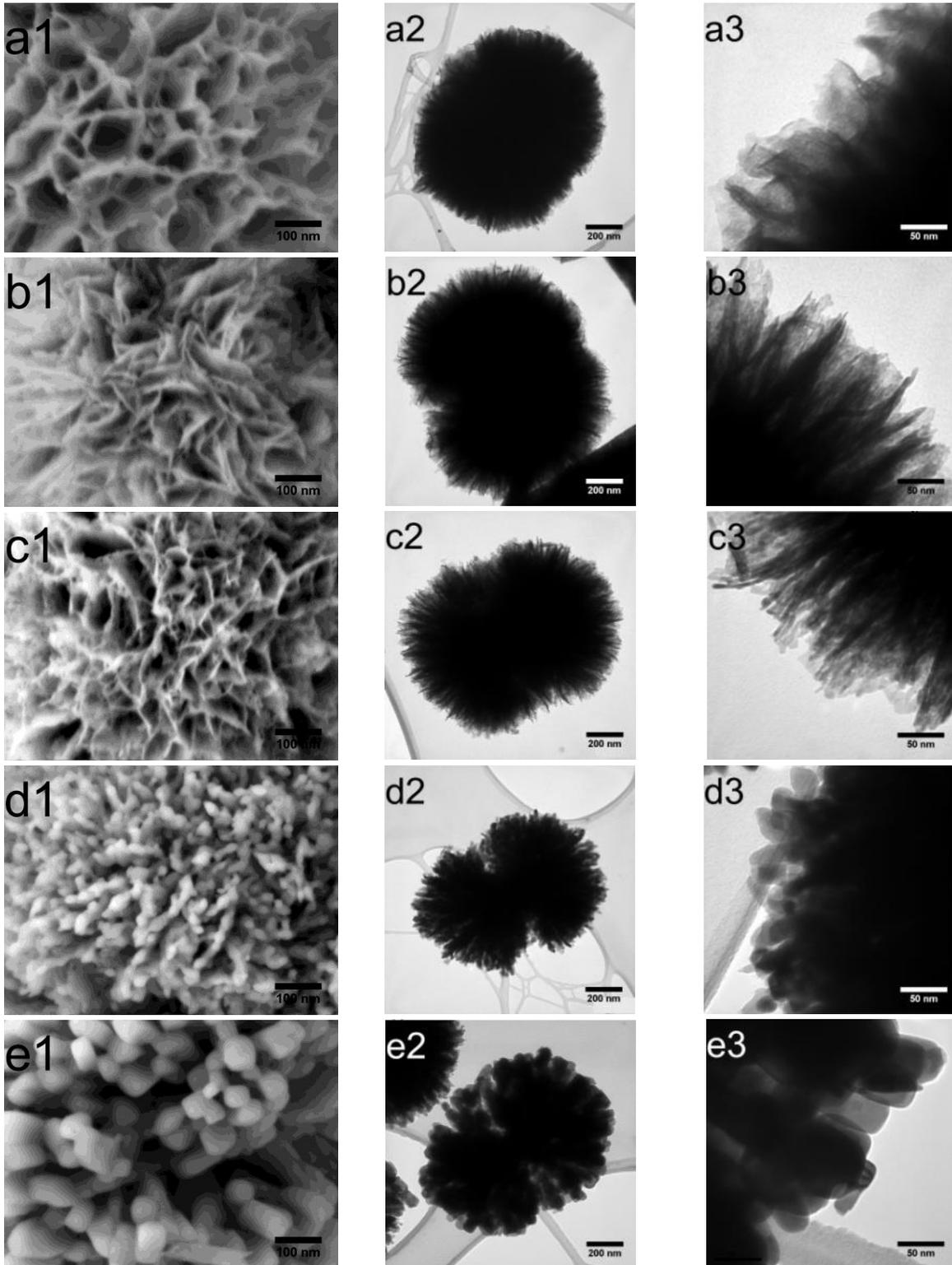


Figura 57. Imagem de MEV (1) e imagens de MET (2-3) para as nanopartículas de *fl*-SrTiO₃-3h obtidas com tratamento térmico em atmosfera de argônio a (a) 300, (b) 400, (c) 500, (d) 750 e (e) 1000 °C.

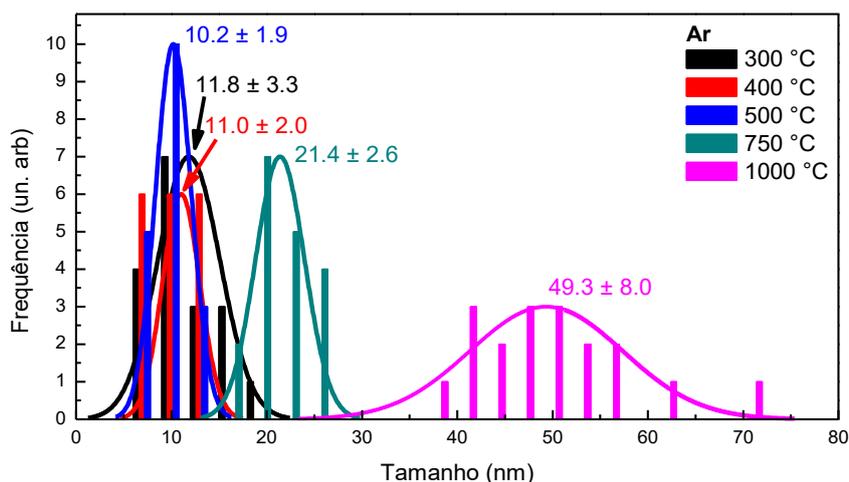


Figura 58. Distribuição de tamanho das pétalas para as nanopartículas de *fl*-SrTiO₃-3h obtidas com tratamento térmico em diferentes temperaturas em atmosfera de argônio, correspondente as imagens da Figura 57.

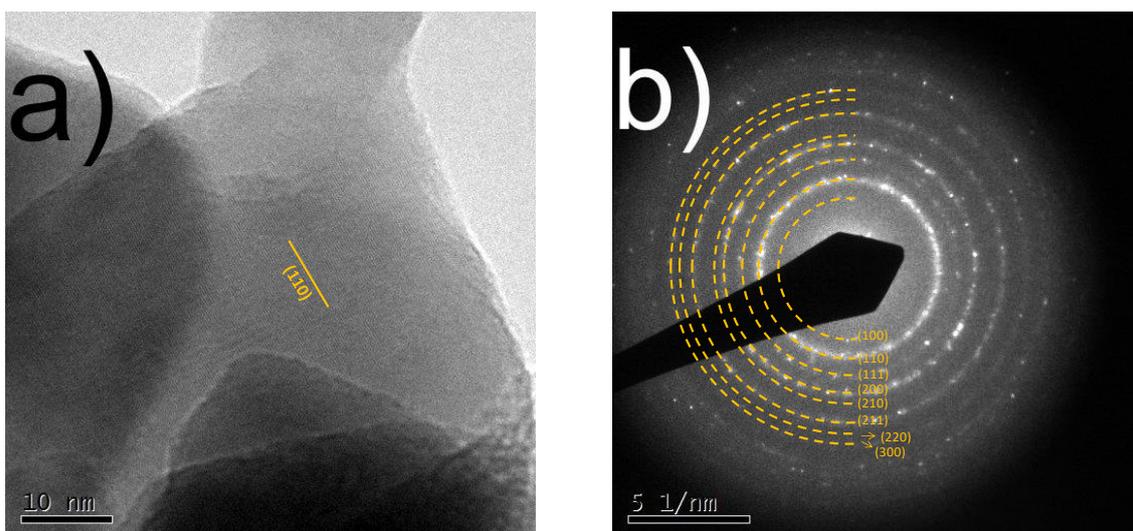


Figura 59. (a) Imagem de MET de alta resolução para as nanopartículas de *fl*-SrTiO₃-3h_1000 °C em atmosfera de argônio. (b) padrão de difração de elétrons.

Utilizando a relação de Scherrer descrita pela Equação 7, podemos relacionar a forma do pico (FWHM) e posição em função da temperatura de tratamento térmico, e vimos que o tamanho médio do domínio cristalino na direção do plano (110) aumenta de 15 para 57 nm. O valor do D_{hkl} da amostra a 300 °C (indicada com a flexa vermelha na Figura 60c) pode ter influência da FWHM distorcida, obtida do difratograma da amostra *fl*-SrTiO₃-3h em $2\theta \sim 32^\circ$. Estes resultados estão de acordo com as observações da Figura 58.

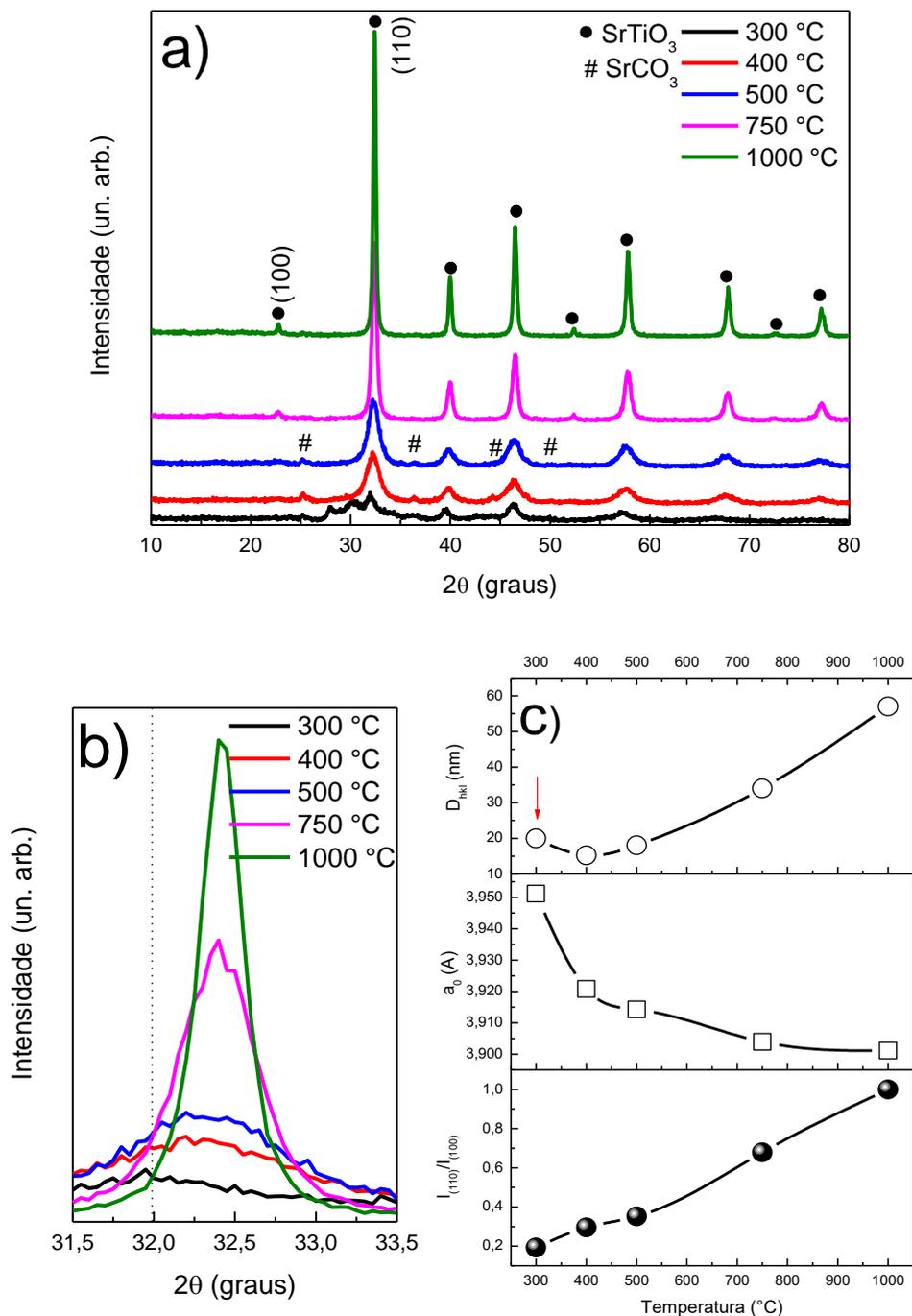


Figura 60. (a) DRX das nanopartículas de *fl*- SrTiO_3 -3h com tratamento térmico em atmosfera de argônio em diferentes temperaturas. (b) Detalhe do deslocamento do pico (110) para diferentes temperaturas de tratamento térmico. (c) Variação da intensidade relativa da razão $I_{(110)}/I_{(100)}$, do parâmetro de rede a_0 e D_{hkl} em das amostras de *fl*- SrTiO_3 -3h obtidas com diferentes temperaturas de tratamento térmico em atmosfera de argônio.

A caracterização obtida por FTIR das amostras após o tratamento térmico em atmosfera de argônio é apresentada na Figura 61. O espectro não apresenta as bandas referentes ao etilenoglicol. Por outro lado, o espectro apresenta a banda em 1450 cm^{-1} relacionada ao

grupamento pirrolidinilo das cadeias do PVP,¹¹³ e a banda em 856 cm^{-1} relacionada ao CO_3^{2-} .¹¹⁴ Essas bandas desaparecem quando a temperatura de calcinação é $\geq 750\text{ }^\circ\text{C}$. A região do espectro correspondente a banda em 545 cm^{-1} é características das ligações Ti-O.^{48,115} Dessa forma, sugere-se que as espécies orgânicas são eliminadas da superfície das partículas com o aumento de temperatura de calcinação, e a formação de SrCO_3 é menos evidenciada. Estas observações estão de acordo com as análises de DRX (Figura 60).

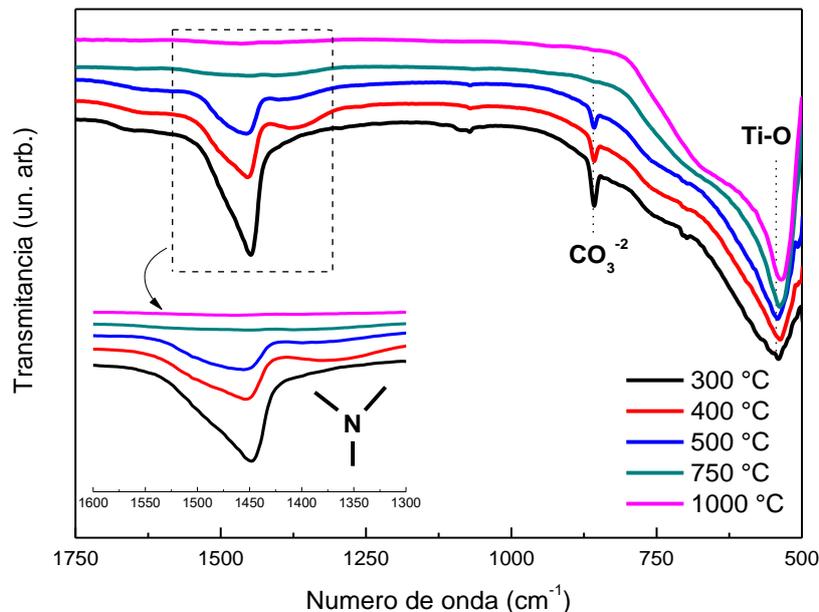


Figura 61. Espectro FTIR das nanopartículas de *fl*- SrTiO_3 -3h com tratamento térmico em diferentes temperaturas em atmosfera de argônio. Inserção: Detalhe da banda em ca. 1450 cm^{-1} .

A Figura 62a apresenta os espectros de absorção do *fl*- SrTiO_3 -3h submetido a diferentes temperaturas de tratamento térmico em atmosfera de argônio. É possível observar uma borda de absorção similar em todos os espectros na região do ultravioleta para temperaturas $\geq 400\text{ }^\circ\text{C}$, que está relacionada com a transição da BV para BC do SrTiO_3 ($\sim 3,2\text{ eV}$). Isso sugere que não houve mudança significativa da BV e/ou BC na perovskita após o tratamento térmico em atmosfera de argônio.¹⁰⁵ Entretanto, observa-se o aparecimento de um ombro no espectro, e consequente crescimento na absorção óptica na região do visível. Para evidenciar essa mudança, a Figura 62b apresenta individualmente os espectros das amostras obtidos através da equação de Tauc (Equação 4). É evidente um aumento de absorção na região entre 2,0 a 3,0 eV para as amostras tratadas termicamente em atmosfera de argônio, sendo que a maior absorção ocorre na temperatura de $500\text{ }^\circ\text{C}$. A variação de absorção no visível está de acordo com a mudança de coloração das amostras (inserção Figura 62).

A alteração de absorção no espectro está relacionada ao grau de desordem estrutural, que, por sua vez, no nosso caso está diretamente relacionado a vacâncias de oxigênio. De acordo com trabalhos teóricos da literatura, a BV do SrTiO₃ deriva dos orbitais 2p do oxigênio, e a BC deriva de orbitais 3d do titânio. Dessa forma, a variação na absorção está atribuída a criação de vacâncias de oxigênio na superfície do SrTiO₃, que resulta na redução de alguns sítios de Ti⁴⁺ para Ti³⁺.^{30,116} Como consequência, novos níveis de energia entre bandas são criados. Trabalhos prévios da literatura demonstram que esses efeitos são introduzidos abaixo da BC.^{30,117,118}

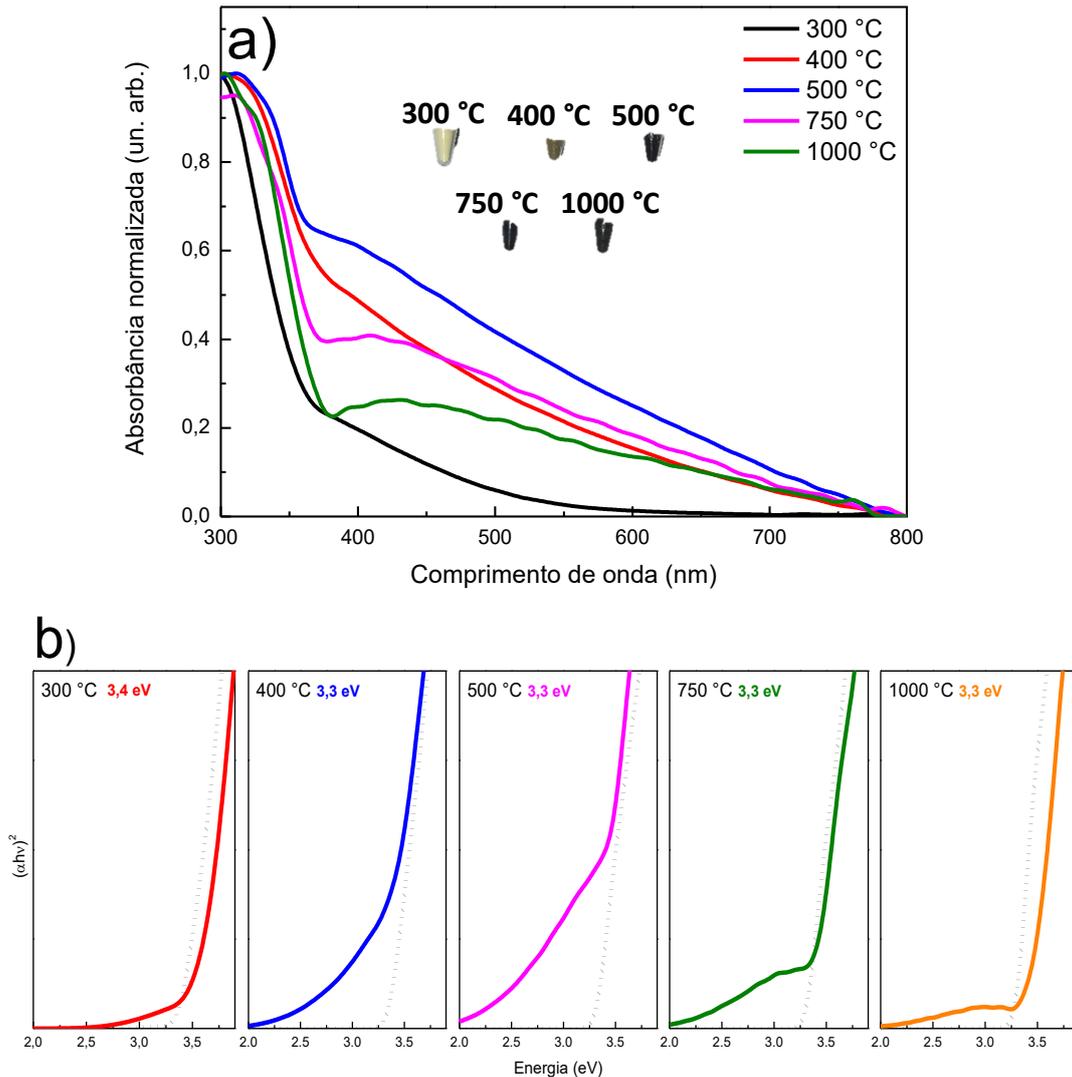


Figura 62. (a) Espectro de absorção óptica e (b) energia E_{gap} das amostras de *fl*-SrTiO₃-3h obtidas com tratamento térmico em diferentes temperaturas em atmosfera de argônio. As linhas pretas pontilhadas representam as respectivas amostras calcinadas sem controle de atmosfera.

A Figura 63 apresenta o espectro Raman das amostras de *fl*-SrTiO₃-3h obtidas em diferentes temperaturas de tratamento térmico em atmosfera de argônio. Conforme apresentado nos espectros Raman, podemos indicar o espalhamento de primeira ordem nas amostras,

indicados no gráfico em ca. de 180, 288, 544, 727 e 793 cm^{-1} , referentes aos modos TO_2 , TO_3 , TO_4 , TO e LO_4 , respectivamente.^{95,96} Esses modos se tornam mais evidentes em maiores temperaturas, como decorrência do maior número de defeitos resultantes das vacâncias de oxigênio. Desta forma, torna-se plausível sugerir que há uma fração de sítios ocupados em posições não centrossimétricas.

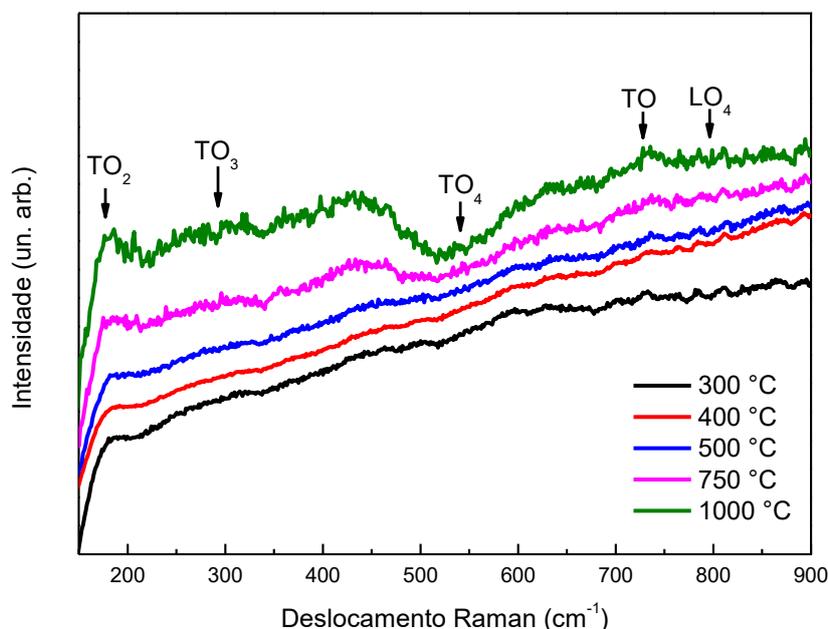


Figura 63. Espectro Raman das amostras de *fl*- SrTiO_3 -3h obtidas em diferentes temperaturas de tratamento térmico em atmosfera de argônio. $\lambda = 633 \text{ nm}$.

Com o intuito de investigar as ligações químicas e valência dos átomos na superfície das nanopartículas de *fl*- SrTiO_3 , análises de XPS foram realizadas nas amostras após tratamento térmico a 400, 750 e 1000 $^\circ\text{C}$ em atmosfera de argônio. A Figura 64a apresenta o espectro Survey das amostras, onde é possível identificar os picos referentes aos elementos Sr, Ti, O e C. O pico do C 1s é proveniente de compostos orgânicos fisicamente adsorvidos na superfície da perovskita.

Os picos do Ti $2p_{3/2}$ estão apresentados na Figura 64b. Independente da temperatura de tratamento térmico, podemos observar a presença do pico Ti^{4+} do SrTiO_3 estequiométrico, e o pico em menor energia de ligação associado ao Ti^{3+} , sendo o último mais pronunciado para maiores temperaturas. Além disso, é possível observar deslocamento para os picos do Ti $2p_{3/2}$ para maiores energias de ligação (ca. 1,0 eV) com aumento de temperatura. A maior energia de ligação para a amostra sintetizada a 1000 $^\circ\text{C}$ está relacionada com a maior densidade eletrônica de equilíbrio proveniente dos sítios Ti^{3+} e/ou vacâncias de oxigênio, que empurram o nível de Fermi para maiores valores.

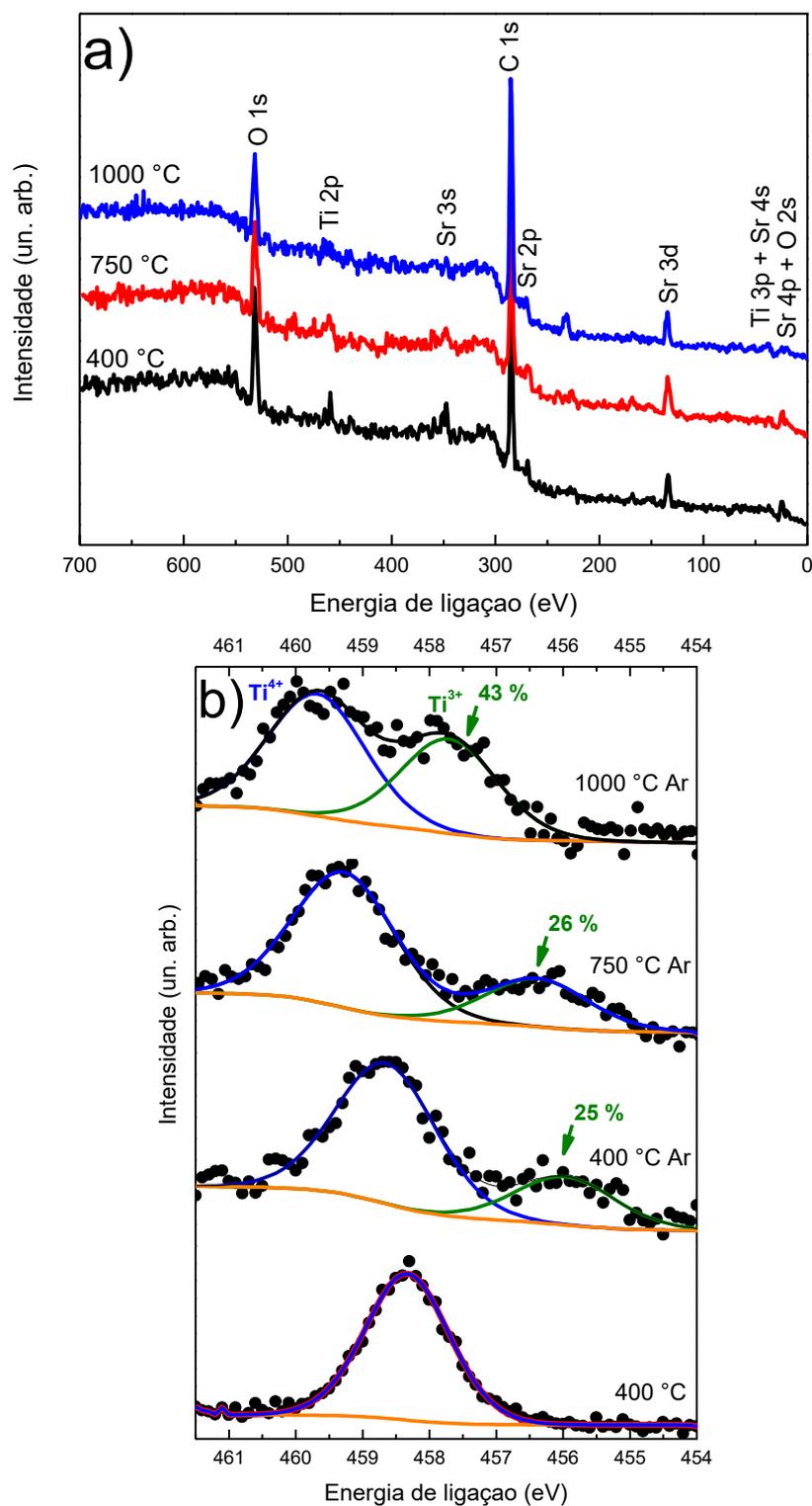


Figura 64. (a) Espectro de XPS Survey para a amostra *fl-SrTiO₃-3h* em atmosfera de argônio a 400, 750 e 1000 °C. (b) Espectro de XPS para o pico Ti 2p_{3/2}. A fim de comparação, o espectro da amostra com tratamento térmico a 400 °C foi adicionado.

Um menor estado de oxidação do Ti está comumente atribuído a criação de defeitos estruturais, como vacâncias de oxigênio. Isso indica que o tratamento térmico em atmosfera de argônio induz defeitos estruturais e sítios Ti^{3+} , sendo mais pronunciado a 1000 °C.

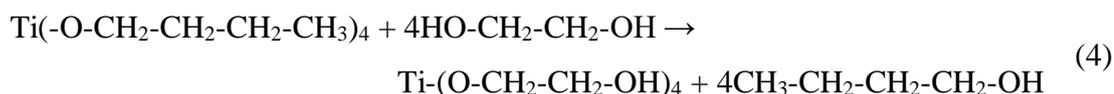
Podemos comparar a proporção de Ti^{3+} e Ti^{4+} para as amostras em diferentes temperaturas. De acordo com a Figura 64b, observamos que maiores temperaturas induzem maior concentração de vacâncias de oxigênio na superfície, representando um máximo de 43 % para temperatura de 1000 °C.

4.4.4. Mecanismo de crescimento das partículas “*flower-like*” de $SrTiO_3$

O aumento na cristalinidade da estrutura de perovskita, assim como a diminuição do $SrCO_3$ para maiores temperaturas de tratamento térmico podem ocorrer devido à alta energia térmica adquirida pelas nanopartículas, permitindo que haja um rearranjo da estrutura e alteração da morfologia para a configuração de menor energia livre, formando agregados de perovskita.^{49,50,120,121} As caracterizações feitas para as partículas de *fl*- $SrTiO_3$ mostraram que a formação de uma estrutura “*flower-like*” que compõe uma esfera de $SrTiO_3$ varia com o tempo de tratamento solvotermal, apresentando pétalas e/ou nanopartículas em sua estrutura. Além disso, a influência da temperatura de calcinação e controle de atmosfera mostrou um ordenamento e crescimento das nanoestruturas, acontecendo principalmente a temperaturas maiores que 500 °C.

Como apresentado na Figura 45, verifica-se a presença de picos de difração referentes à estrutura do $SrCO_3$ (difratograma da amostra de *fl*- $SrTiO_3$ -3h). A formação de $SrCO_3$ nas reações está associada aos íons CO_3^{2-} presentes na solução de síntese (ver seção 4.2.1). Quando as amostras sofrem tratamento térmico, há formação de $SrTiO_3$ e eliminação do $SrCO_3$. A temperatura em que isso acontece é menor para as amostras calcinadas em atmosfera de argônio. Isso está principalmente atribuído a menor quantidade de CO_3^{2-} presente.

A reação de substituição do $Ti(OBu)_4$ em etilenoglicol pode ser descrita de acordo com as reações 4, 5 e 6:



Quando há a reação de substituição dos átomos de Ti por cadeias de álcool, torna-se mais difícil de ocorrer a hidrólise.¹¹⁹ Por isso, a taxa de nucleação e crescimento, assim como a cristalização de estrutura, é controlada pela taxa de hidrólise (reações 5 e 6). Dessa forma, a

maior precipitação de SrTiO₃ em maiores tempos de tratamento solvotermal é atribuída a total hidrólise do butóxido de titânio e precipitação da perovskita.

Acredita-se que a estrutura “*flower-like*” obtida através da organização de pétalas de perovskita é atribuída a presença do PVP. A presença da molécula de PVP no meio reacional pode coordenar íons metálicos através dos grupamentos –N e/ou C=O, induzindo, dessa forma, o crescimento de um plano preferencial.^{120,121} Trabalhos na literatura demonstram que o etilenoglicol pode induzir facetas {100} nos cristais de SrTiO₃.⁴⁹ A Figura 65 apresenta as imagens de MET da síntese do *fl*-SrTiO₃-12h na ausência de PVP. É possível observar a formação de partículas com ca. 15 nm, além de aglomerados. Isso demonstra a dependência da morfologia “*flower-like*” com a presença do surfactante.

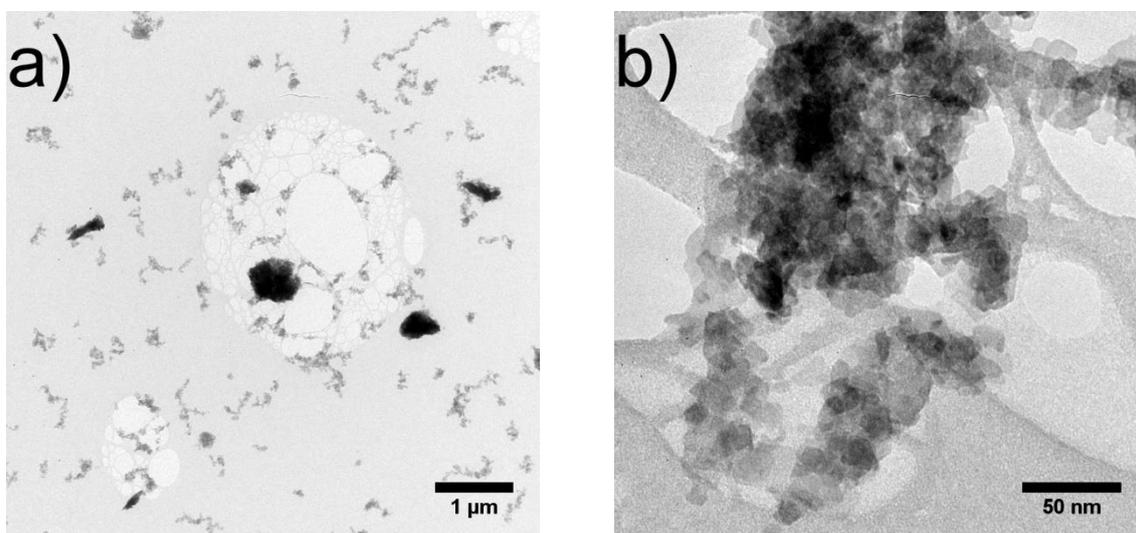


Figura 65. Imagem de MET em diferentes magnificações para as nanopartículas de *fl*-SrTiO₃-12h sintetizadas na ausência de PVP.

Adicionalmente, os difratogramas apresentados na Figura 66 permitem uma análise da intensidade relativa de difração $I_{(110)}/I_{(100)}$ das amostras *fl*-SrTiO₃-12h sem PVP em relação a *fl*-SrTiO₃-12h com PVP, resultando numa diminuição de 6,7 para 3,3. Esse resultado sugere fortemente um aumento das facetas {100} na presença do PVP.

Com o intuito de investigar se o mecanismo de formação da estrutura *fl*-SrTiO₃ e posterior rearranjo estrutural para esferas formadas por nanocubos é induzido pela temperatura de calcinação e independe do tempo de tratamento solvotermal, as amostras de *fl*-SrTiO₃-6h, *fl*-SrTiO₃-12h e *fl*-SrTiO₃-24h foram submetidas a tratamento térmico de 1000 °C e investigadas por MET e DRX.

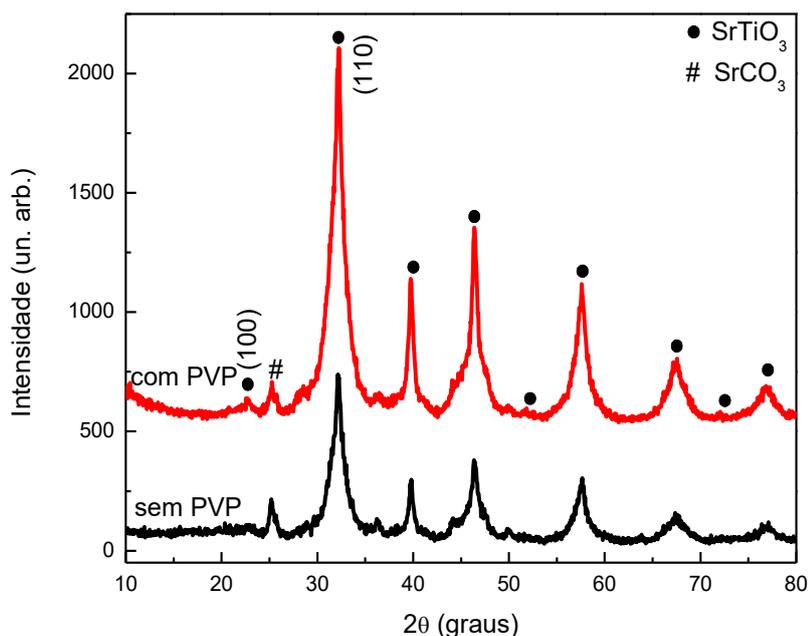


Figura 66. DRX das amostras de *fl*-SrTiO₃-12h sintetizadas na ausência e presença de PVP.

A Figura 67 apresenta as imagens obtidas por MEV e MET, onde é possível observar a mesma tendência de formação de partículas observada para as amostras de *fl*-SrTiO₃-3h submetidas ao tratamento térmico de 1000 °C (Figura 49), uma vez que o tamanho médio de aglomerados esféricos diminui e mantém morfologia similar à respectiva amostra que não sofreu calcinação, sendo menos compacta para maiores tempos de tratamento solvotermal.

As caracterizações estruturais de DRX da Figura 68 mostram que as amostras de *fl*-SrTiO₃ obtidas em diferentes tempos de tratamento solvotermal e submetidos ao tratamento térmico de 1000 °C apresentam alta cristalinidade e diferença na intensidade de difração dos picos correspondentes a estrutura cúbica do SrTiO₃ (JCPDS no. 35-0734). Conforme demonstrado na Figura 68b, a razão $I_{(110)}/I_{(100)}$ do SrTiO₃ tende a aumentar para maiores tempos de tratamento solvotermal, sugerindo o crescimento do plano (110) mais acentuado. O parâmetro de rede torna-se ligeiramente maior com o aumento de tempo de tratamento solvotermal para as amostras calcinadas a 1000 °C. Isso pode ser explicado devido ao menor caráter cristalino das amostras de *fl*-SrTiO₃ sintetizadas a menores tempos de reação solvotermal (ver Figura 45). Utilizando a relação de Scherrer descrita pela Equação 7, podemos relacionar a forma do pico (FWHM) e posição em função do tempo de tratamento solvotermal, e vimos que o tamanho médio do domínio cristalino na direção do plano (110) sofre uma leve alteração de 38 para 34 nm. Estes resultados estão de acordo com as observações da Figura 67.

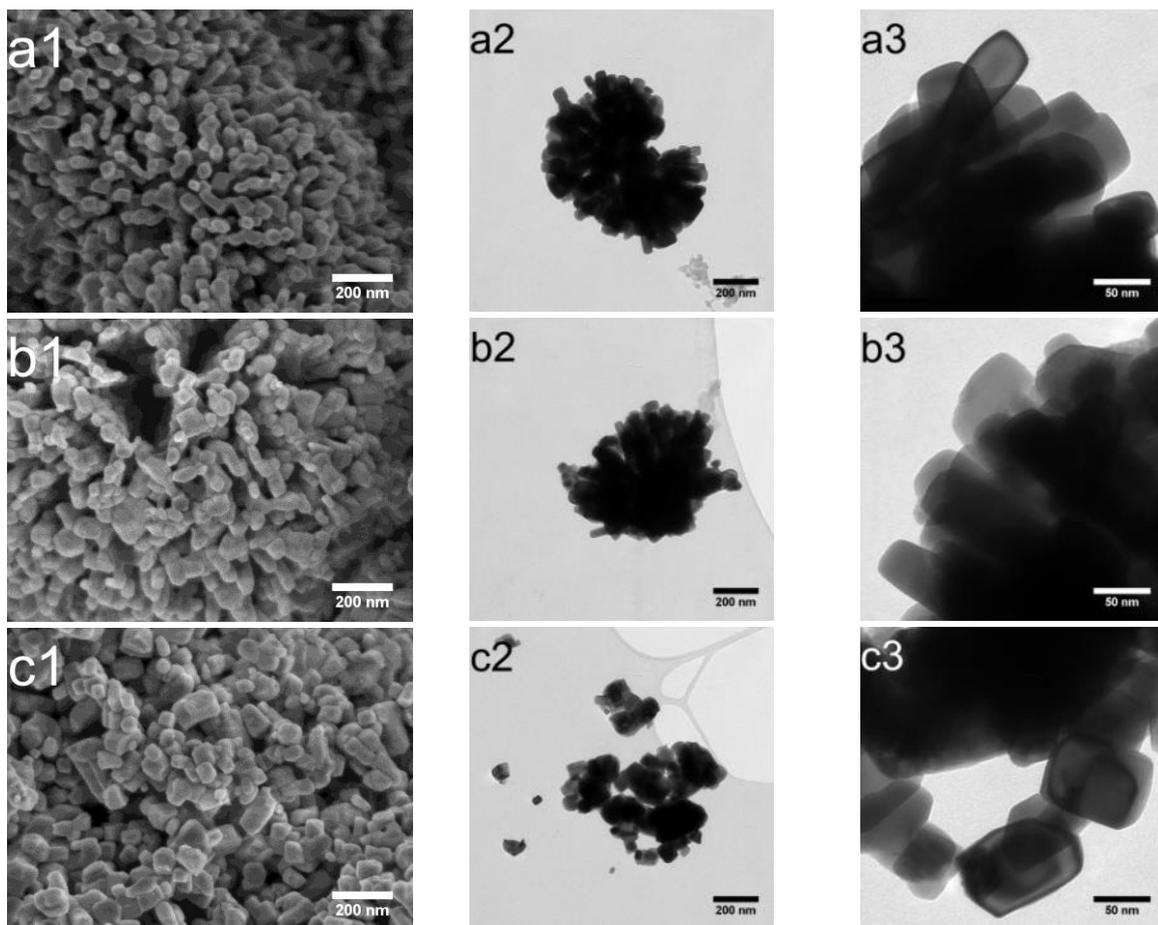


Figura 67. Imagem de MEV (1) e imagem de MET (2-3) para as nanopartículas *fl*-SrTiO₃-t submetidas a tratamento térmico a 1000 °C e tratamento solvotermal de (a) 6, (b) 12 e (c) 24 horas.

Dessa forma, a superfície das partículas de *fl*-SrTiO₃ possuem diferentes planos cristalográficos, que possuem valores de energia livre de superfícies diferentes. No início da reação, os núcleos formados se aglomeram com o intuito de diminuir a energia livre de superfície.¹²² À medida que a energia necessária é fornecida ao sistema, o maior crescimento de um plano cristalino é devido à diferença de energia livre de superfície. O crescimento mais rápido vai ocorrer na direção perpendicular à face com a menor energia livre.¹²³ A adição de uma molécula orgânica e/ou inorgânica ao meio reacional pode mudar ou acelerar o crescimento preferencial.¹²³

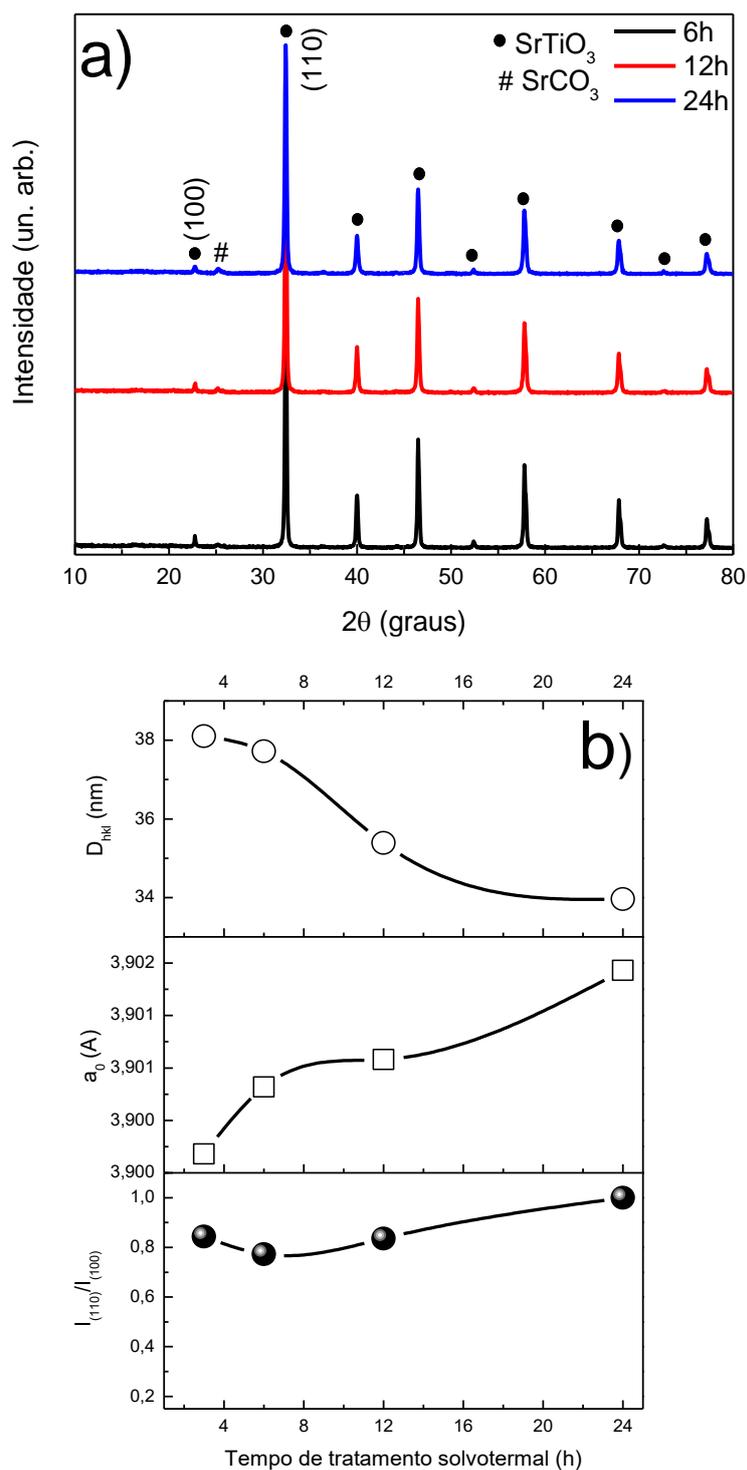


Figura 68. (a) DRX e (b) intensidade relativa ($I_{(110)}/I_{(100)}$), parâmetro de rede a_0 e D_{hkl} para as amostras de fl-SrTiO_3 obtidas após diferentes tempos de reação solvotermal e tratamento térmico de 1000 °C. As linhas são “apenas para guiar os olhos.”

Os resultados experimentais sugerem que as facetas {100} são induzidas em tratamento solvotermal para menores tempos. Quando a molécula de PVP é removida da superfície do cristal através de tratamento térmico, há um crescimento mais acentuado das facetas {110} com

o intuito de aumentar a proporção entre planos $I_{(110)}/I_{(100)}$ (ver Figura 52c e Figura 60c). Entretanto, não é possível afirmar em que plano a molécula de PVP está preferencialmente ancorada, e se ela inibe ou facilita o crescimento do mesmo. Dessa forma, com a finalidade de comparar a probabilidade de adsorção do PVP às faces {100} e {110} das partículas de *fl*-SrTiO₃, um estudo a nível molecular se torna interessante. Para isso, foram realizadas simulações de dinâmica molecular de oligômeros de PVP (três unidades repetitivas) em contato com as diferentes terminações do cristal. As faces {100} estudadas foram as terminadas em TiO₂ e SrO, e a face {110} teve átomos de Sr removidos para estabilizar a superfície (Figura 69).

O PMF em função da distância à superfície para o PVP está apresentado na Figura 69. É possível observar uma variação de energia de adsorção (ΔF_{ads}) menor para as facetas {110} (-9,5 kJ.mol⁻¹) e {100}TiO₂ (-9,2 kJ.mol⁻¹) em relação a {100}SrO (-7,2 kJ.mol⁻¹), uma vez que somente nesta última há predomínio de íons Sr²⁺ na superfície. Isso está atribuído a menor polarizabilidade da facetas {100}SrO, sendo menos atraída pela carga parcial negativa do monômero de PVP. A variação da energia de ativação de dessorção (ΔF_{des}) é maior para a faceta {110} (21,1 kJ.mol⁻¹) em relação a faceta {100}TiO₂ (17,6 kJ.mol⁻¹), indicando que a barreira cinética associada a dessorção é maior para esta interação.

Apesar da ΔF_{ads} não apresentar mudanças significativas (para {110} e {100}TiO₂), a barreira energética de ΔF_{des} é mais expressiva. Dessa forma, é plausível assumir que o PVP está preferencialmente ancorado nas facetas {110}, onde há apenas Ti⁴⁺ que atua como um ácido de Lewis, não havendo impedimento pela presença dos íons O²⁻, bases de Lewis. Como consequência, há diminuição da energia livre de superfície em relação a faceta {100}, induzindo seu crescimento.

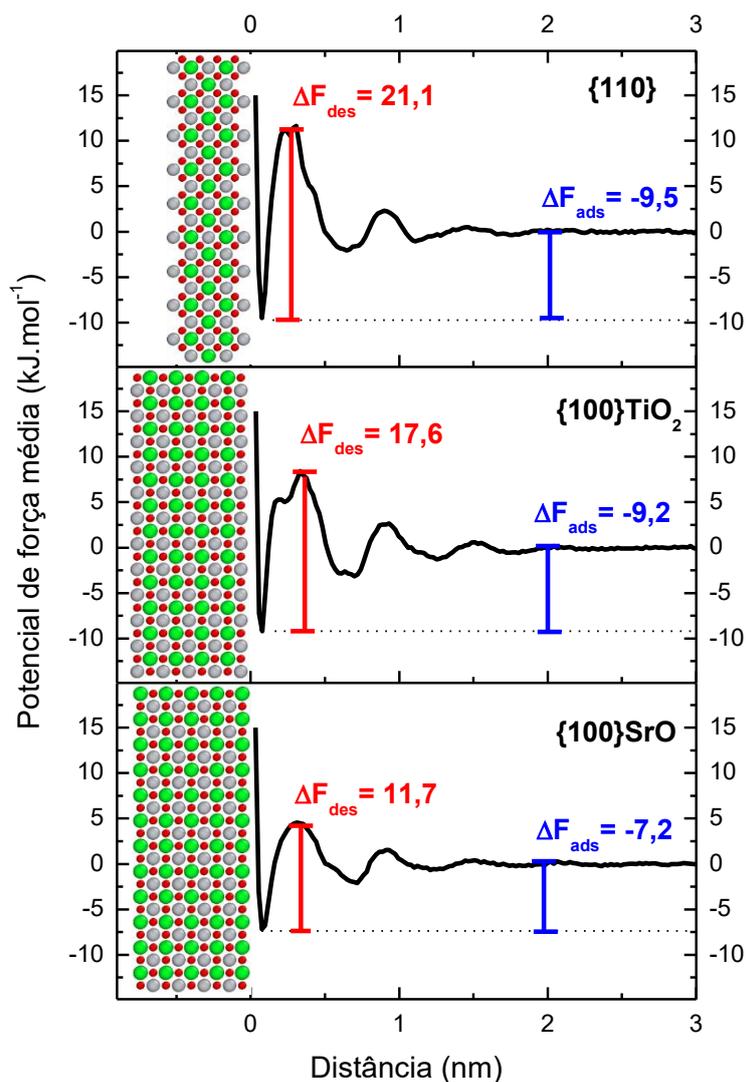


Figura 69. Simulações de dinâmica molecular para oligômeros de PVP em três faces do *fl*-SrTiO₃. Em verde os íons de Sr²⁺; em cinza os íons de Ti⁴⁺; em vermelho os íons O²⁻.

Com base nos dados espectroscópicos, morfológicos e estruturais, é possível propor o mecanismo de formação para a estrutura tridimensional de *fl*-SrTiO₃. O processo de formação de SrTiO₃ em estrutura “*flower-like*” depende do tempo de tratamento solvotermal e da temperatura de tratamento térmico. Conforme demonstrado na Figura 70, para o nosso procedimento, a estrutura “*flower-like*” é fortemente dependente a presença do PVP durante a reação solvotermal, que interage preferencialmente com as facetas {110} do cristal de *fl*-SrTiO₃, diminuindo a energia de superfície e induzindo o crescimento das facetas {100}. O aumento no tempo de tratamento solvotermal resulta em agregados com tamanho médio menor. O aumento da temperatura de tratamento térmico resulta na reorganização da estrutura e eliminação das moléculas de PVP, de modo a obter cristais na forma de cubos que compõe a estrutura “*flower-like*” de perovskita, devido ao crescimento acentuado dos planos {110}.

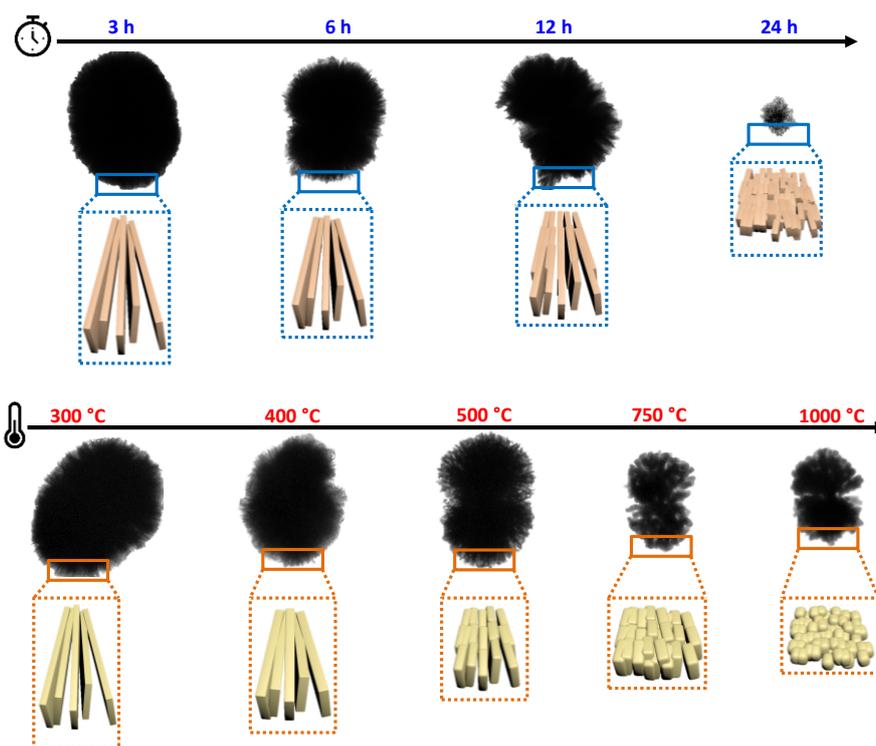


Figura 70. Representação do efeito do tempo de tratamento solvotermal (superior) e da temperatura (inferior) no crescimento das estruturas de *fl*-SrTiO₃.

4.5. PRODUÇÃO DE HIDROGÊNIO ATRAVÉS DA FOTÓLISE DA ÁGUA

A produção de hidrogênio através da fotólise da água sob iluminação UV-Vis foi realizada para se avaliar a performance fotocatalítica das amostras de SrTiO_{3±δ} e SrTiO_{3-x}N_y, *fl*-SrTiO₃-3h_T e *fl*-SrTiO_{3±δ}-3h_T.

4.5.1. Amostras SrTiO_{3±δ} e SrTiO_xN_y

A Figura 71a mostra a evolução na produção de H₂ obtida das amostras dopadas por vacância de oxigênio em diferentes temperaturas. A maior produção de H₂ foi atingida a uma taxa de 303 μmol.g⁻¹.h⁻¹ da amostra tratada termicamente a 500 °C, o que representa um aumento de ca. 3,5x em relação a amostra não dopada (87 μmol.g⁻¹.h⁻¹). A Figura 71b mostra a evolução na produção de H₂ para as amostras dopadas com nitrogênio em diferentes temperaturas. A maior produção de H₂ foi atingida a uma taxa de 134 μmol.g⁻¹.h⁻¹ na temperatura de 700 °C, o que representa um aumento de ca. 1,5x em relação a amostra não dopada. Como pode ser observado, a dopagem por vacâncias de oxigênio em relação a dopagem por nitrogênio também se mostrou mais eficiente em todas as amostras, comparando as mesmas temperaturas.

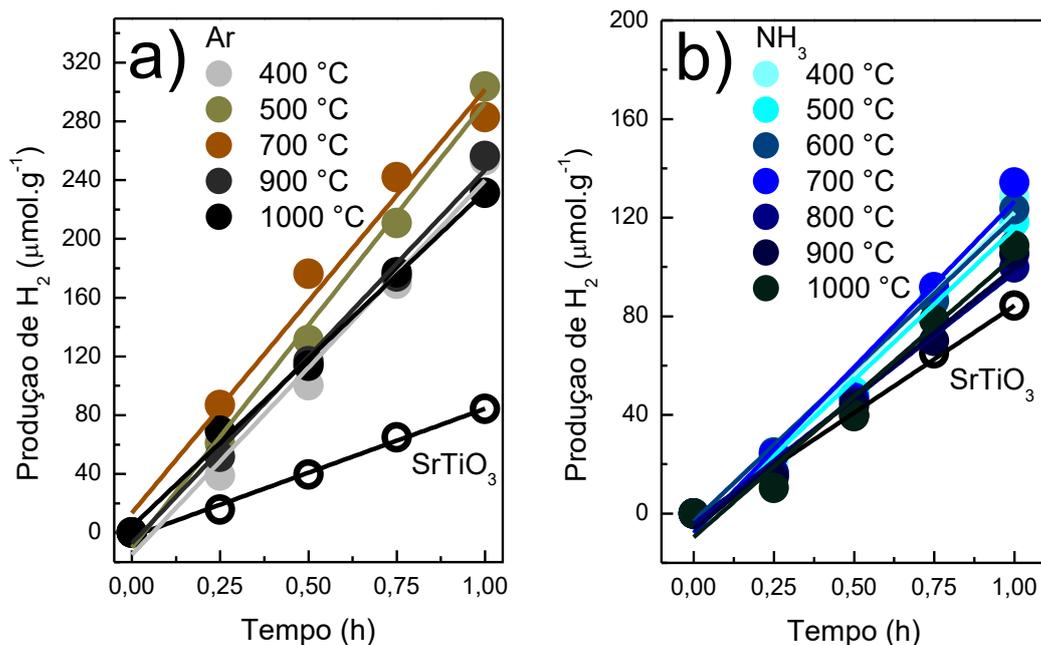


Figura 71. Performace fotocatalítica da produção de H₂ através da fotólise da água para as amostras (a) SrTiO_{3±δ} e (b) SrTiO_xN_y.

4.5.2. Amostras *fl*-SrTiO₃-3h_T e *fl*-SrTiO_{3±δ}-3h_T

As Figura 72a e b mostram respectivamente a evolução na produção de H₂ para as amostras não dopadas e dopadas por vacância de oxigênio em diferentes temperaturas. A amostra dopada com vacâncias e tratada termicamente a 500 °C (878 μmol.g⁻¹.h⁻¹) apresenta produção de H₂ cerca de 22 vezes maior que a obtida da amostra não dopada. A amostra dopada e tratada a 750 °C (246 μmol.g⁻¹.h⁻¹) apresenta produção cerca de 5 vezes maior que da amostra não dopada.

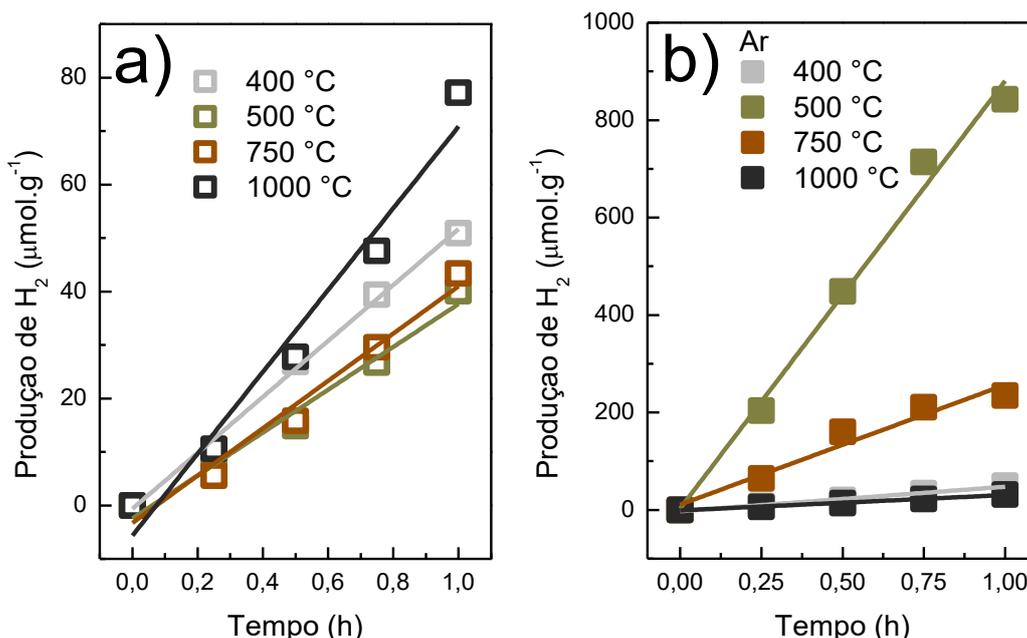


Figura 72. Performace fotocatalítica da produção de hidrogênio através da fotólise da água para as amostras (a) *fl*-SrTiO₃-3h_T e (b) *fl*-SrTiO_{3±δ}-3h_T.

4.5.3. Mecanismo de produção de H₂ para as amostras SrTiO_{3±δ}, SrTiO_xN_y, *fl*-SrTiO₃-3h_T e *fl*-SrTiO_{3±δ}-3h_T

Com base nas análises das seções anteriores e nos resultados de produção de H₂, um mecanismo fotocatalítico pode ser proposto e está ilustrado na Figura 73. A estrutura eletrônica do SrTiO₃ é composta pela hibridização dos orbitais Ti 3d (BC) e O 2p (BV). Os elétrons fotoexcitados da BV para BC, assim como as respectivas lacunas, devem migrar para a superfície da partícula. Os elétrons tendem a reagir com o H⁺, enquanto que as lacunas tendem a ser consumidas pelo etanol, evitando a recombinação.

No caso da dopagem com nitrogênio, estados intermediários de energia provenientes do orbital do N 2p são criados acima da BV, provenientes da hibridização dos orbitais O 2p e N 2p.¹²⁴ Isso resulta na absorção na região ultravioleta e visível.^{56,57} Trabalhos teóricos^{125,126} demonstram que a BV é ligeiramente mais alterada (deslocada mais negativamente) quando há o N_{int} em comparação ao N_{subs}. De acordo com as análises de XPS da Figura 43, no nosso caso, assumimos que ambas espécies podem estar presentes.

No caso da dopagem por vacâncias de oxigênio, há criação de estados intermediários de energia imediatamente abaixo da BC, atribuídos aos átomos de Ti³⁺.^{127,128} Além disso, as vacâncias podem atuar como doadores de elétrons e aumentar a densidade eletrônica do fotocatalisador, resultando em um aumento na habilidade de transferência de carga na

partícula.^{129,130} A maior densidade de doadores de elétrons na partícula desloca o nível de Fermi no sentido da BC, aumentando a curvatura da banda.²⁹ Como consequência, a separação de carga no fotocatalisador/eletrólito é facilitada. Quando um excesso de vacâncias é criado, principalmente para as maiores temperaturas, pode haver a criação de *trap states*, que resultam em recombinação de carga e diminuição da atividade fotocatalítica do fotocatalisador.^{29,30,128-130} No nosso caso, o ponto de maior eficiência foi da amostra calcinada a 500 °C.

Dessa forma, o aumento na produção de H₂ nas amostras calcinadas em atmosfera controlada pode ser atribuída ao aumento na transferência e separação de carga e alinhamento dos níveis de energia com os respectivos potenciais de oxidação e redução da água. O melhor alinhamento e maior densidade de elétrons é causada na presença de vacâncias de oxigênio.

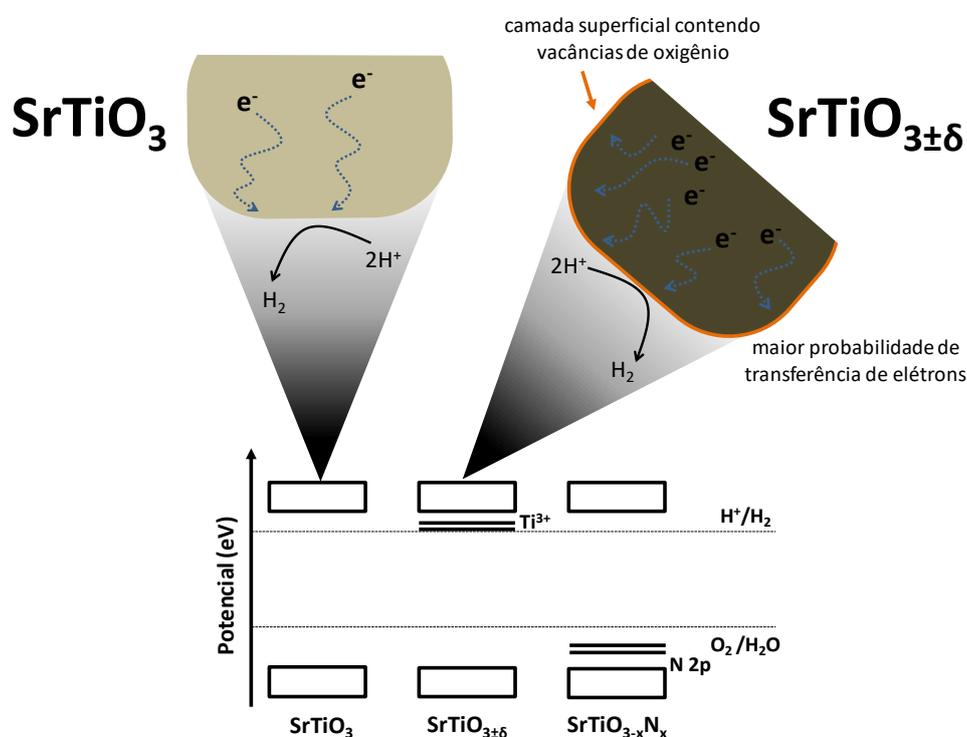


Figura 73. Mecanismo fotocatalítico proposto para geração de H₂ para as amostras de SrTiO₃ dopadas com vacâncias de oxigênio e com nitrogênio.

Em resumo, controlando-se tanto o percentual de dopagem por nitrogênio quanto as vacâncias de oxigênio pode-se aumentar a absorção de luz na região do visível, promovendo a geração de fotoelétrons e separação de cargas, resultando no aumento significativo da atividade fotocatalítica. A dopagem com vacâncias de oxigênio resulta em maiores taxas de produção de H₂ em comparação a dopagem com nitrogênio, atribuído principalmente a posição dos níveis energéticos em relação ao potencial para separação da molécula de água. Entretanto, o excesso de dopagem pode acarretar na formação de *trap states*, resultando na diminuição da atividade

fotocatalítica dos materiais. Estes resultados apresentam uma alta taxa de produção de H₂ quando comparado a resultados da literatura (ver Tabela 4), mesmo sem utilizar a presença de co-catalisadores.

Tabela 4. Performance de fotocatalisadores na produção de H₂ através da fotólise da água.

Material	Co-catalisador	Produção de H₂ (μmol.g⁻¹.h⁻¹)	Ref.
In _x Ni _{1-x} TaO ₄	NiO _y	33,2	131
“black” TiO ₂	Pt	10000	132
LaTiO ₂ N	Pt	960	133
Ta ₃ N ₅	Pt	15	134
SrTiO _{3±δ}	Pt	2200	30
SrTiO ₃ -Cr-Ta	Pt	140	135
SrTiO ₃ -Cr-Sb	Pt	156	136
Cd _{0.7} Zn _{0.3} S	-	350	137
Al-SrTiO ₃	Au	347	138
“flower-like” RGO/SrTiO ₃	-	335	139
SrTiO _{3±δ}	-	303	*
SrTiO _x N _y	-	134	*
“flower-like” SrTiO _{3±δ}	-	878	*

*presente trabalho

5. CONCLUSÃO

Através das caracterizações espectroscópicas, morfológicas e estruturais, foi possível verificar a influência do processo hidrotermal e solvotermal na síntese de SrTiO_3 com diferentes morfologias. Verificou-se que o crescimento das nanopartículas através da rota hidrotermal depende do polimorfo de titânio utilizado como fonte de Ti. A conversão completa de TiO_2 para SrTiO_3 ocorreu em menor temperatura e tempo quando o am- TiO_2 foi utilizado, atribuído principalmente a maior dissolução de titânio através da formação do complexo $[\text{Ti}(\text{OH})_6]^{2-}$, uma vez que o mecanismo de dissolução-precipitação por nucleação homogênea governa a reação. Foi possível verificar que a formação da estrutura “*flower-like*” de SrTiO_3 é cineticamente controlada pelo processo solvotermal. Adicionalmente, ao ser submetido ao tratamento térmico, as nanoestruturas modificaram sua morfologia de pétalas para cubos. Sendo assim, há uma forte dependência da morfologia tanto com o tempo de reação, quanto com a temperatura de tratamento.

Através do processo de dopagem das amostras com vacâncias de oxigênio e com nitrogênio, foi possível alterar as propriedades ópticas dos materiais. Quando as amostras $\text{SrTiO}_{3\pm\delta}$, SrTiO_xN_y , *fl*- SrTiO_3 -3h_T e *fl*- $\text{SrTiO}_{3\pm\delta}$ -3h_T foram aplicadas como fotocatalisadores para produção de H_2 , em todos os casos observou-se um aumento na taxa de produção de H_2 . As amostras dopadas com vacâncias de oxigênio apresentaram as maiores taxas de produção de H_2 , sendo necessário menores temperaturas de tratamento térmico para atingir máxima eficiência. Isso é atribuído principalmente a criação de novos estados intermediários de energia imediatamente abaixo da BC, que permite o alinhamento dos níveis de energia com o potencial de redução da água. Em ambas amostras dopadas por vacâncias de oxigênio ($\text{SrTiO}_{3\pm\delta}$ e *fl*- $\text{SrTiO}_{3\pm\delta}$ -3h_T), a temperatura ideal para produção de H_2 foi de 500 °C, sendo que o aumento foi significativamente maior para as amostras *fl*- SrTiO_3 (ca. 22x), sugerindo que além da dopagem, a morfologia com elevada área superficial também contribui para esse resultado. Estes resultados são promissores, especialmente por não ter sido necessário o uso de co-catalisadores.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

-
- ¹ Hosseini, S. E., Andwari, A. M., Wahid, M. A., Bagheri, G.; A review on green energy potentials in Iran *Renew Sustain. Energy Rev.* **2013**, *27*, 533.
- ² Hosseini, S. E., Wahid, M. A.; Hydrogen production from renewable and sustainable energy resources: Promising green energy carrier for clean development *Renew Sustain. Energy Rev.* **2016**, *57*, 850.
- ³ Hoffert, M. I., Caldeira, K., Benford, G., Criswell, D. R., Green, C., Herzog, H., Jain, A. K., Kheshgi, H. S., Lackner, K. S., Lewis, J. S., Lightfoot, H. D., Manheimer, W., Mankins, J. C., Mauel, M. E., Perkins, L. J., Schlesinger, M. E., Volk, T., Wigley, T. M. L.; Advanced technology paths to global climate stability: energy for a greenhouse planet. *Science* **2002**, *258*, 981.
- ⁴ Liao, C-H., Huang, C.-W., Wu, J. C. S.; Hydrogen Production from Semiconductor-based Photocatalysis via Water Splitting *Catalysts* **2012**, *2*, 490.
- ⁵ Fujishima, A., Honda, K; Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode *Nature* **1972**, *238*, 37.
- ⁶ Kubicek, M., Bork, A. H., Rupp, J. L. M.; Perovskite oxides – a review on a versatile material class for solar-to-fuel conversion processes *J. Mater. Chem. A*, **2017**, *5*, 11983.
- ⁷ Wang, L., Li, J., Feng, M., Min, L., Yang, J., Yu, S., Zhang, Y., Hu, X., Yang, Z.; Perovskite-type calcium titanate nanoparticles as novel matrix for designing sensitive electrochemical biosensing *Biosen. Bioelectron.* **2017**, *96*, 220.
- ⁸ Tanaka, H., Misono, M.; Advances in designing perovskite catalysts *Curr. Opin. Solid State mater. Sci.* **2001**, *5*, 381.
- ⁹ Schlom, D. G., Chen, L.-Q., Pan, X., Schmehl, A., Zurbuchen, M. A.; A Thin Film Approach to Engineering Functionality into Oxides *J. Am. Ceram. Soc.* **2008**, *91*, 2429.
- ¹⁰ Moreira, M. L. Paris, E. C., do Nascimento, G. S., Longo, V. M., Sambrano, J. R., Mastelaro, V. R., Bernardi, M. I. B., Andre´s, J., Varela, J.A., Longo, E. Structural and optical properties of CaTiO₃ perovskite-based materials obtained by microwave-assisted hydrothermal synthesis: An experimental and theoretical insight *Acta Materialia* **2009**, *57*, 5174.
- ¹¹ Gratzel, M.; The light and shade of perovskita solar cells *Nat. Mater.* **2014**, *13*, 838.
- ¹² C Chen, J. Avila, E. Frantzeskakis, A Levy, M. C. Asensio; Observation of a two-dimensional liquid of Frohlich polarons at the bare SrTiO₃ surface *Nat. Commun.* **2015**, *6*, 1.
- ¹³ Goldschmidt, V. M.; *Naturwissenschaften*, **1926**, *14*, 477.

-
- ¹⁴ Sato, T., Takagi, S., Deledda, S., Hauback, B. C., Orimo, S.; Extending the applicability of the Goldschmidt tolerance factor to arbitrary ionic compounds *Sci. Rep.* **2016**, *6*, 23592.
- ¹⁵ Grabowska, E.; Selected perovskite oxides: Characterization, preparation and photocatalytic properties-A review *Appl. Catal. B-Environ.* **2016**, *186*, 97.
- ¹⁶ Zhang, H., Chen, G., He, Z., Xu, J.; Electronic structure and photocatalytic properties of Ag-La codoped CaTiO₃ *J. Alloy Compd.* **2012**, *516*, 91.
- ¹⁷ Maeda, K.; Rhodium-doped barium titanate perovskite as a stable p-type semiconductor photocatalyst for hydrogen evolution under visible light *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2014**, *6*, 2167.
- ¹⁸ Tang, X., Hu, K.; The formation of ilmenite FeTiO₃ powders by a novel liquid mix and H₂/H₂O reduction process *J. Mater. Sci.* **2006**, *41*, 8025.
- ¹⁹ Lu, J., Jiang, Y., Zhang, Y., Huang, J., Xu, X.; Preparation of gas sensing CoTiO₃ nanocrystallites using EDTA as the chelating agent in a sol-gel process *Ceram. Int.* **2015**, *41*, 3714.
- ²⁰ Qu, Y., Zhou, W., Ren, Z., Du, S., Meng, X., Tian, G., Pan, K., Wang, G., Fu, H.; Facile preparation of porous NiTiO₃ nanorods with enhanced visible-light-driven photocatalytic performance *J. Mater. Chem.* **2012**, *22*, 16471.
- ²¹ Eskandarloo, H., Badiei, A., Behnajady, M. A., Tavakoli, A., Ziarani, G. M.; Ultrasonic-assisted synthesis of Ce doped cubic-hexagonal ZnTiO₃ with highly efficient sonocatalytic activity *Ultrason. Sonochem.* **2016**, *29*, 258.
- ²² Hassan, M. S., Amna, T., Khil, M-S.; Synthesis of high aspect-ratio CdTiO₃ nanofibers via electrospinning: characterization and photocatalytic activity *Ceram. Int.* **2014**, *40*, 423.
- ²³ Joseph, J., Vimala, T. M., Sivasubramanian, V., Murthy, V. R. K.; Structural investigations on Pb(Zr_xTi_{1-x})O₃ solid solutions using the X-ray Rietveld method *J. Mater. Sci.* **2000**, *35*, 1571.
- ²⁴ Yan-S., Xie, Y., Liu, T., Yu, Y.; Electronic structures and ferroelectric instabilities of cubic AVO₃ (A=Sr, Ba, and Pb) perovskites by first-principles calculations *J. Phys.: Condens. Matter.* **2010**, *22*, 125501.
- ²⁵ Henriques, J. M., Caetano, E. W. S., Freire, V. N., Costa, J. A. P., Albuquerque, E. L.; Structural, electronic, and optical absorption properties of orthorhombic CaSnO₃ through *ab initio* calculations *J. Phys.: Condens. Matter.* **2007**, *19*, 106214.
- ²⁶ Chen, D., Ye, J.; SrSnO₃ nanostructures: synthesis, characterization, and photocatalytic properties *Chem. Mater.* **2007**, *19*, 4585.

-
- ²⁷ Singh, D. J., Xu, Q., Ong, K. P.; Strain effects on the band gap and optical properties of SrSnO₃ and BaSnO₃ *Appl. Phys. Lett.* **2014**, *104*, 011910.
- ²⁸ Shannon, R. D.; Revised Effective Ionic Radii and Systematic Studies of Interatomic Distances in Halides and Chalcogenides *Acta Cryst.* **1976**, *32*, 751.
- ²⁹ Wang, B., Shen, S., Guo, L.; Surface reconstruction of facet-functionalized SrTiO₃ nanocrystals for photocatalytic hydrogen evolution *ChemCatChem* **2016**, *8*, 798.
- ³⁰ Tan, H., Zhao, Z., Zhu, W., Coker, E. N., Li, B., Zheng, M., Yu, W., Fan, H., Sun, Z.; Oxygen vacancy enhanced photocatalytic activity of perovskite SrTiO₃ *Appl. Mater. Interfaces* **2014**, *6*, 19184.
- ³¹ Kong, J., Rui, Z., Ji, H.; Enhanced photocatalytic mineralization of gaseous toluene over SrTiO₃ by surface hydroxylation *Ind. Eng. Chem. Res.* **2016**, *55*, 11923.
- ³² Souza, E. C. C., Muccillo, R.; Properties and applications of perovskite proton conduction *Mater. Res.* **2010**, *13*, 385.
- ³³ Hadouchi, W., Rousset, J., Tondelier, D., Geffroy, B., Bonnassieux, Y.; Zinc oxide as a hole blocking layer for perovskite solar cells deposited in atmospheric conditions *RSC Adv.* **2016**, *6*, 67715.
- ³⁴ Wang, B., Gu, S., Ding, Y., Chu, Y., Zhang, Z., Ba, X., Zhang, Q., Li, X.; A novel route to prepare LaNiO₃ perovskite-type oxide nanofibers by electrospinning for glucose and hydrogen peroxide sensing *Analyst* **2013**, *138*, 362.
- ³⁵ Rethwisch, D. G., Callister, W. D. Jr.; *Ciência e engenharia de materiais: uma introdução*; John Wiley and Sons Inc.: Rio de Janeiro, **2012**, p.1.
- ³⁶ Atkins, P., Paula, J.; *Físico-química*; LTC: Rio de Janeiro, **2010**, p.1.
- ³⁷ Yu, H., Ouyang, S., Yan, S., Li, Z., Yu, T., Zou, Z.; Sol-gel hydrothermal synthesis of visible-light-driven Cr-doped SrTiO₃ for efficient hydrogen production *J. Mater. Chem.* **2011**, *21*, 11347.
- ³⁸ Konta, R., Ishii, T., Kato, H., Kudo, A.; Photocatalytic activities of noble metal ion doped SrTiO₃ under visible light irradiation *J. Phys. Chem. B* **2004**, *108*, 8992.
- ³⁹ Yu, H., Wang, J., Yan, S., Yu, T., Zou, Z.; Elements doping to expand the light response of SrTiO₃ *J. Photochem. Photobiol. A* **2014**, *275*, 65.
- ⁴⁰ Kato, H., Kudo, A.; Visible-light-response and photocatalytic activities of TiO₂ and SrTiO₃ photocatalysts codoped with antimony and chromium *J. Phys. Chem. B* **2002**, *106*, 5029.
- ⁴¹ Ohno, T., Tsubota, T., Nakamura, Y., Sayama, K.; Preparation of S, C cation-codoped SrTiO₃ and its photocatalytic activity under visible light *Appl. Catal. A-General* **2005**, *288*, 74.

-
- ⁴² Wang, J., Yin, S., Zhang, Q., Saito, F., Sato, T.; Influence of the factors on photocatalysis of fluorine doped SrTiO₃ made by mechanochemical method *Solid State Ionics* **2004**, *172*, 191.
- ⁴³ Kobayashi, Y., Hernandez, O. J., Sakaguchi, T., Yajima, T., Roisnel, T., Tsujimoto, Y., Morita, M., Noda, Y., Mogami, Y., Kitada, A., Ohkura, M., Hosokawa, S., Li, Z., Hayashi, K., Kusano, Y., Kim, J., Tsuji, N., Fujiwara, A., Matsushita, Y., Yoshimura, K., Takegoshi, K., Inoue, M., Takano, M., Kageyama, H.; An oxyhydride of BaTiO₃ exhibiting hydride exchange and electronic conductivity *Nat. Mater.* **2012**, *11*, 507.
- ⁴⁴ Yagima, T., Takeiri, F., Aidzu, K., Akamatsu, H., Fujita, K., Yoshimune, W., Ohkura, M., Shiming, L., Gopalan, V., Tanaka, K., Brown, C. M., Green, M. A., Yamamoto, T., Kobayashi, Y., Kageyama, H.; A labile hydride strategy for the synthesis of heavily nitridized BaTiO₃ *Nat. Chem.* **2015**, *7*, 1070.
- ⁴⁵ Masuda, N., Kobayashi, Y., Hernandez, O., Bataille, T., Paofai, S., Suzuki, H., Ritter, C., Ichijo, N., Noda, Y., Takegoshi, K., Tassel, C., Yamamoto, T., Kageyama, H.; Hydride in BaTiO_{2.5}H_{0.5}: a labile ligand in solid state chemistry *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 15315.
- ⁴⁶ Sayama, K., Mukasa, K., Abe, R., Abe, Y., Arakawa, H.; A new photocatalytic watersplitting system under visible light irradiation mimicking a Z-scheme mechanism in photosynthesis *J. Photoch. Photobio. A* **2002**, *148*, 71.
- ⁴⁷ R. D. Leapman, L. A. Grunes, P. L. Fejes; Study of the L23 edges in the 3d transition metals and their oxides by electron-energy-loss spectroscopy with comparisons to theory *Phys. Rev. B* **1982**, *26*, 614.
- ⁴⁸ Dong, L., Shi, H., Cheng, K., Wang, Q., Weng, W., Han, W.; Shape-controlled growth of SrTiO₃ polyhedral submicro/nanocrystals *Nano Res.* **2014**, *7*, 1311.
- ⁴⁹ Dong, L., Luo, Q., Cheng, K., Shi, H., Wang, Q., Weng, W., Han, W-Q.; Facet-specific assembly of proteins on SrTiO₃ polyhedral nanocrystals *Sci. Rep.* **2014**, *4*, 5084.
- ⁵⁰ Kuang, Q., Yang, S.; Template synthesis of single-crystal-like porous SrTiO₃ nanocube assemblies and their enhanced photocatalytic hydrogen evolution *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2013**, *5*, 3683.
- ⁵¹ Hwang, H. Y.; Oxygen vacancies shine blue, *Nat. Mat.* **2005**, *4*, 803.
- ⁵² Kumar, S., Tonda, S., Baruah, A., Kumar, B., Shanker, V.; Synthesis of novel and stable g-C₃N₄/N-doped SrTiO₃ hybrid nanocomposites with improved photocurrent and photocatalytic activity under visible light irradiation, *Dalton Trans.* **2014**, *43*, 16105.
- ⁵³ Mi, Y. Y., Yu, Z., Wang, S. J., Gao, X. Y., Wee, A. T. S., Ong, C. K., Huan, C. H. A.; Thermal stability of nitrogen-doped SrTiO₃ films: Electronic and optical properties studies, *J. Appl. Phys.* **2007**, *101*, 063708.

-
- ⁵⁴ Ouyang, S., Tong, H., Umezawa, N., Cao, J., Li, P., Bi, Y., Zhang, Y., Ye, J.; Surface-Alkalinization-Induced Enhancement of Photocatalytic H₂ Evolution over SrTiO₃-Based Photocatalysts, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, 134, 1974.
- ⁵⁵ Zou, F., Jiang, Z., Qin, X., Zhao, Y., Jiang, L., Zhi, J., Xiao, T., Edwards, P. P.; Template-free synthesis of mesoporous N-doped SrTiO₃ perovskite with high visible-light-driven photocatalytic activity, *Chem. Commun.* **2012**, 48, 8514.
- ⁵⁶ Miyauchi, M., Takashio, M., Tobimatsu, H.; Photocatalytic Activity of SrTiO₃ Codoped with Nitrogen and Lanthanum under Visible Light Illumination, *Langmuir* **2004**, 20, 1, 232.
- ⁵⁷ Sulaeman, U., Yin, S., Sato, T.; Solvothermal Synthesis and Photocatalytic Properties of Nitrogen-Doped SrTiO₃ Nanoparticles, *J. Nanomater.* **2010**, 2010, 1.
- ⁵⁸ Jeschke, H. O., Shen, J., Valentí, R.; Localized versus itinerant states created by multiple oxygen vacancies in SrTiO₃ *New J. Phys.* **2015**, 17, 023034.
- ⁵⁹ Rendon-Angeles, J. C., Matamoros-Veloza, Z., Montoya-Cisneros, K. L., Cuevas, J. L., Yanagisawa, K.; *Synthesis of perovskites oxides by hydrothermal processing – from thermodynamic modelling to practical processing approaches*; Intech: DOI: 10.5772/61568, **2016**.
- ⁶⁰ A. J. Moulson and J. M. Herbert, *Electroceramics: Materials, Properties and Applications*, Chapman and Hall, London, **1990**, p. 86.
- ⁶¹ Segal, D.; Chemical synthesis of ceramics materials *J. Mater. Chem.* **1997**, 7, 1297.
- ⁶² Ahn, K. H., Lee, Y-H., Kim, M., Lee, H., Youn, Y-S., Kim, J., Lee, W-W.; Effects of surface area of titanium dioxide precursors on the hydrothermal synthesis of barium titanate by dissolution-precipitation *Ind. Eng. Chem. Res.* **2013**, 52, 13370.
- ⁶³ Devaraju, M. K., Honma, I.; Hydrothermal and solvothermal process towards development of LiMPO₄ (M=Fe, Mn) nanomaterials for lithium ion batteries *Adv. Energy Mater.* **2012**, 2, 284.
- ⁶⁴ Eisenstadt, M. M., Cox, K. E.; Hydrogen production from solar energy, *Sol. Energy* **1975**, 17, 59.
- ⁶⁵ Navarro, R. M., Alvarez-Galvan, M. C., Mano, J. A. V., Al-Zahrani, S. M., Fierro, J. L. G.; A framework for visible-light water splitting, *Energy Environ. Sci.* **2010**, 3, 1865.
- ⁶⁶ Crabtree, G. e Dresselhaus, M.; The hydrogen fuel alternative *Mrs Bull.* **2008**, 33, 421.
- ⁶⁷ Fujishima, A.; Honda, K.; Electrochemical Photolysis of Water at a Semiconductor Electrode *Nature* **1972**, 238, 37.
- ⁶⁸ Zeng, K., Zhang, D.; Recent progress in alkaline water eletrolysis for hydrogen production and applications *Prog. Ener. Combust.* **2010**, 36, 307.

-
- ⁶⁹ Yerga, R. M. N., Galván, M. C. A., Valle, F., Mano, J. V., Fierro, J. L. G.; Water splitting on semiconductor catalysts under visiblelight irradiation *ChemSusChem* **2009**, 2, 471.
- ⁷⁰ Maeda, K.; Photocatalytic water splitting using semiconductor particles: History and recent developments *J. Photoch. Photobio. C* **2011**, 12, 237.
- ⁷¹ Dohrmann, J. K.; Reck, J.; Photocorrosion of polycrystalline CdSe in aqueous KOH: an in situ study by photocalorimetry *J. Electroanal. Chem.* **1998**, 452, 215.
- ⁷² Li, H., Chen, J., Cai, P., Wen, Z.; Electrochemical neutralization energy assisted low-cost acid-alkaline electrolyzer for energy-saving electrolysis hydrogen generation *J. Mater. Chem.* **2018**, 6, 12.
- ⁷³ Lu, H., Zhao, J., Li, L., Gong, L., Zheng, J., Zhang, L., Wang, Z., Zhang, J., Zhu, Z.; Selective oxidation of sacrificial ethanol over TiO₂-based photocatalysts during water splitting *Energy Environ. Sci.* **2011**, 4, 3384.
- ⁷⁴ Dickinson, A., James, D., Perkins, N., Cassidy, T., Bowker, M.; The Photocatalytic Reforming of Methanol *J. Mol. Catal. A-Chem* **1999**, 146, 211.
- ⁷⁵ Yang, J., Wang, D., Han, H., Li, C.; Roles os cocatalyst in photocatalysis and photoelectrocatalysis *Accounts Chem. Res.* **2013**, 46, 1900.
- ⁷⁶ Chen, X., Shen, S., Guo, L., Mao, S. S.; Semicondutor-based photocatalytic hydrogen generation *Chem. Rev.* **2010**, 110, 6503.
- ⁷⁷ Gomes-Solis, C., Ballesteros, J. C., Torres-Martinez, L. M., Juarez-Ramirez, I.; RuO₂–NaTaO₃heterostructure for its application inphotoelectrochemical water splitting under simulated sunlightillumination *Fuel* **2016**, 166, 36.
- ⁷⁸ Wang, Q., Chen, X., Yu, K., Zhang, Y., Cong, Y.; Synergistic photosensitized removal of Cr(IV) and Rhodamine B dye on amorphous TiO₂ under visible light irradiation *J. Hazard. Mater.* **2013**, 246, 135.
- ⁷⁹ Tauc, J., Grigorovici, R., Vancu, A.; Optical properties and electronic structure of amorphous germanium *Phys Stat. Sol.* **1966**, 15, 627.
- ⁸⁰ Bacarro, A. L. B., Gutz, I. G. R.; Foeleetrocatálise em semicondutores: dos princípios básicos até sua conformação a nanoescala, *Quim. Nova* **2018**, 41, 326.
- ⁸¹ Wei, H., He, C., Liu, J., Gu, H., Wang, Y., Yan. X., Guo, J., Ding, D., Shen, N. Z., Wang, X., Wei, S., Guo, Z., Electropolymerized polypyrrole nanocomposites with cobalt oxide coated on carbon paper for electrochemical energy storage, *Polymer* **2015**, 67, 192.
- ⁸² Ridier, K., Aureau, D., Berini, B., Dumont, Y., Keller, N., Vigneron, J., Etcheberry, A., Fouchet, A.; Enhanced Depth Profiling of Perovskite Oxide: Low Defect Levels Induced in SrTiO₃ by Argon Cluster Sputtering, *J. Phys. Chem. C* **2016**, 120, 21358.

-
- ⁸³ Vanommeslaeghe, K., hatcher, E., Acharya, C., Kundu, S., Zhong, S., Shim, J., Darian, E., Guvench, O., Lopes, P., Vorobyov, I., Mackerell Jr, A. D.; CHARMM General Force Field: A Force Field for Drug-Like Molecules Compatible with the CHARMM All-Atom Additive Biological Force Fields *J. Comput. Chem* **2009**, 31, 671.
- ⁸⁴ Zhou, Y., Saidi, W. A., Fichthron, K. A.; A Force Field for Describing the Polyvinylpyrrolidone-Mediated Solution-Phase Synthesis of Shape-Selective Ag Nanoparticles *J. Phys. Chem. C* **2014**, 118, 3366.
- ⁸⁵ Plimpton, S.; Fast parallel algorithms for short-range molecular dynamics *J. Comput. Phys.* **1995**, 117, 1.
- ⁸⁶ Prasai, B., Cai, B., Underwood, M. K., Lewis, J. P., Drabold, D. A., Properties of amorphous and crystalline titanium dioxide from first principles *J. Mater. Sci.* **2012**, 47, 7515.
- ⁸⁷ Ji, Y.; Growth mechanism and photocatalytic performance of double-walled and bamboo-type TiO₂ nanotube arrays, *RSC Adv.* **2014**, 4, 40474.
- ⁸⁸ Wypych, A., Bobowska, I., Tracz, M., Opasinska, A., Kadlubowski, S., Krzywania-Kaliszewska, A., Grobelny, J., Wojciechowski, P.; Dielectric Properties and Characterisation of Titanium Dioxide Obtained by Different Chemistry Methods, *J. Nanomater.* **2014**, 2014, 1.
- ⁸⁹ Zhang, Y., Zhong, L., Duan, D.; A single-step direct hydrothermal synthesis of SrTiO₃ nanoparticles from crystalline P25 TiO₂ powders *J. Mater. Sci.* **2016**, 51, 1142.
- ⁹⁰ Mourão, H. A. J. L., Lopes, O. F., Ribeiro, C., Mastelaro, V. R.; Rapid hydrothermal synthesis and pH-dependent photocatalysis of strontium titanate microspheres *Mat. Sci. Semicon. Proc.* **2015**, 30, 651.
- ⁹¹ Moreira, M. L. Ph.D. Thesis, Universidade Federal de São Carlos, Sao Carlos, SP, Brazil, 2010.
- ⁹² Chiang, Y. M.; Birnie, D., III; Kingery, W. D. *Physical Ceramics: Principles for Ceramic Science and Engineering*; John Wiley & Sons: New York, 1997; Chapter 1, pp 1–95.
- ⁹³ Din, U. K. N., Aziz, T. H. T., Salleh, M. M., Umar, A. A.; Synthesis of crystalline perovskite-structured SrTiO₃ nanoparticles using an alkali hydrothermal process *Int. J. Min. Met. Mater.* **2016**, 23, 109.
- ⁹⁴ Yuzyuk, Y. I., *Phys. Solid State* **2012**, 54, 1026.
- ⁹⁵ Moreira, M. L., Longo, V. M., Avansi, W., Ferrer, M. M., Andres, J., Mastelaro, V. R., Varela, J. A., Longo, E.; Quantum Mechanics Insight into the Microwave Nucleation of SrTiO₃ Nanospheres *J. Phys. Chem. C* **2012**, 116, 24792.

-
- ⁹⁶ Souza, A. E., Santos, G. T. A., Barra, B. C., Macedo Jr, W. D., S. R. Teixeira, Santos, C. M., Senos, A. M. O. R., Amaral, L., Longo, E.; Photoluminescence of SrTiO₃: Influence of Particle Size and Morphology, *Cryst. Growth Des.* **2012**, 12, 5671.
- ⁹⁷ Ni, S., Yang, X., Li, T.; Hydrothermal synthesis and photoluminescence properties of SrCO₃ *Matter. Lett.* **2011**, 65, 766.
- ⁹⁸ Hanaor, D. A. H., Sorrell, C. C.; Review of the anatasio to rutile phase transformation *J. Mat. Sci.* **2011**, 46, 855.
- ⁹⁹ Eckert Jr, J. O., Hung-Houston, C. C., Gersten, B. L., Lencka, M. M., Riman, R. E.; Kinetics and mechanism of hydrothermal synthesis of barium titanate *J. Am. Ceram. Soc.* **1996**, 79, 2929.
- ¹⁰⁰ Hu, M. Z., Kurian, V., Payzant, E. A., Rawn, C. J., Hunt, R. D.; Wet-chemical synthesis of monodispersed barium titanate particles-hydrothermal conversion of TiO₂ microspheres to nanocrystallite BaTiO₃ *Powder Technol.* **2000**, 110, 2.
- ¹⁰¹ Habib, A., Haubner, R., Stelzer, N.; Effect of temperature, time and particle size of Ti precursor on hydrothermal synthesis of barium titanate *Mater. Sci. Eng.* **2008**, 152, 60.
- ¹⁰² Chiang, Y. M.; Birnie, D., III; Kingery, W. D. *Physical Ceramics: Principles for Ceramic Science and Engineering*; John Wiley & Sons: New York, 1997; Chapter 1, pp 1–95.
- ¹⁰³ Kalyani, V., Vasile, B. S., Lanculescu, A., Testino, A., Carino, A., Buscaglia, M. T., Buscaglia, B., Nanni, P.; Hydrothermal Synthesis of SrTiO₃: Role of Interfaces, *Cryst. Growth Des.* **2015**, 15, 5712.
- ¹⁰⁴ Liu, Y., Xie, L., Li, Y., Yang, R., Qu, J., Li, Y., Li, X.; Synthesis and high photocatalytic hydrogen production of SrTiO₃ nanoparticles from water splitting under UV irradiation, *J. Power Sci.* **2008**, 183, 701.
- ¹⁰⁵ Li, J., Wu, N.; Semiconductor-based photocatalysts and photoelectrochemical cells for solar fuel generation: a review, *Catal. Sci. Technol.* **2015**, 5, 1360.
- ¹⁰⁶ Muralidharan, M., Anbarasu, V., Perumal, A. E., Sivakumar, K.; Carrier mediated ferromagnetism in Cr doped SrTiO₃ compounds, *J. Mater. Sci-Mater. El.* **2015**, 26, 6352.
- ¹⁰⁷ Fuentes, S., Munoz, P., Barraza, N., Chavez-Angel, E., Torres, C. M. S.; Structural characterisation of slightly Fe-doped SrTiO₃ grown via a sol–gel hydrothermal synthesis, *J. Sol-Gel. Sci. Tech.* **2015**, 75, 593.
- ¹⁰⁸ Xing, G., Zhao, L., Sun, T., Su, Y., Wang, X.; Hydrothermal derived nitrogen doped SrTiO₃ for efficient visible light driven photocatalytic reduction of chromium(VI), *Springerplus* **2016**, 19, 1132.

-
- ¹⁰⁹ Humayun, M., Qu, Y., Raziq, F., Yan, R., Li, Z., Zhang, X., Jing, L.; Exceptional Visible-Light Activities of TiO₂-Coupled N-Doped Porous Perovskite LaFeO₃ for 2,4-Dichlorophenol Decomposition and CO₂ Conversion, *Environ. Sci. Technol.* **2016**, 50, 13600.
- ¹¹⁰ Asahi, R., Morikawa, T., Irie, H., Ohwak, T.; Nitrogen Doped Titanium Dioxide as Visible-Light-Sensitive Photocatalyst: Designs, Developments, and Prospects, *Chem. Rev.* **2014**, 114, 9824.
- ¹¹¹ Rall, J. D., Seehra, M. S.; The nature of the magnetism in quasi-2D layered α -Ni(OH)₂ *J. Phys.: Condens. Matter.* **2012**, 24, 076002.
- ¹¹² Li, Y., Xie, X., Liu, J., Cai, M., Rogers, J., Shen, W.; Synthesis of α -Ni(OH)₂ with hydrocalcite-like structure: precursor for the formation of NiO and Ni nanomaterials with fibrous shapes *Chem. Eng. J.* **2008**, 136, 398.
- ¹¹³ Liu, H., Zhang, B., Shi, H., Tang, Y., Jiao, K., Fu, X.; Hydrothermal synthesis of monodisperse Ag₂Se nanoparticles in the presence of PVP and KI and their application as oligonucleotide labels *J. Mater. Chem.* **2008**, 18, 2573.
- ¹¹⁴ Sreedhar, B., Vani, C. S., Devi, D. K., Sreeram, V., Rao, M. V. B.; Nucleation controlled in the aggregative growth of strontium carbonate microcrystals *Materials* **2012**, 2, 142.
- ¹¹⁵ Jiang, Y., Yang, D., Zhang, L., Sun, Q., Sun, X., Li, J., Jiang, Z.; Preparation of protamine-titania microcapsules through synergy between layer-by-layer assembly and biomimetic mineralization *Adv. Func. Mater.* **2009**, 19, 150.
- ¹¹⁶ Tan, H.; Zhao, Z.; Niu, M.; Mao, C.; Cao, D.; Cheng, D.; Feng, P.; Sun, Z. A Facile and Versatile Method for Preparation of Colored TiO₂ with Enhanced Solar-Driven Photocatalytic Activity. *Nanoscale* **2014**, 6, 10216.
- ¹¹⁷ Zhao, Z., Tan, H., Zhao, H., Lv, Y., Zhou, L.-J., Song, Y., Sun, Z.; Reduced TiO₂ rutile nanorods with well-defined facets and their visible-light photocatalytic activity *Chem. Commun.*, **2014**, 50, 2755.
- ¹¹⁸ Zhang, G., Jiang, W., Hua, S., Zhao, H., Zhang, L., Sun, Z.; Constructing bulk defective perovskite SrTiO₃ nanocubes for high performance photocatalysts, *Nanoscale* **2016**, 8, 16963.
- ¹¹⁹ Park, J.-K., Myoung, J.-J., Kyong, J.-B., kim, H.-K.; Reaction Mechanism for the Hydrolysis of Titanium Alkoxides *Bull. Korean Chem. Soc.* **2003**, 24, 671.
- ¹²⁰ Wang, X., Wu, X.-L., Guo, Y.-G., Zhong, Y., Cao, X., Ma, Y., Yao, J.; Synthesis and lithion storage properties of Co₃O₄ nanosheet-assembled multishelled hollow spheres *Adv. Func. Mater.* **2010**, 20, 1680.

-
- ¹²¹ Lee, D. U., Kim, B. J., Chen, Z.; One-pot synthesis of a mesoporous NiCo₂O₄ nanoplatelet and graphene hybrid and its oxygen reduction and evolution activities as an efficient bi-functional electrocatalyst *J. Mater. Chem. A* **2013**, 1, 4754.
- ¹²² Wang, Z. L.; Transmission Electron Microscopy of Shape-Controlled Nanocrystals and Their Assemblies *J. Phys. Chem. B* **2000**, 104, 1153.
- ¹²³ Sui, Y., Fu, W., Yang, H., Zeng, Y., Zhang, Y., Zhao, Q., Li, Y., Zhou, X., Leng, Y., Li, M., Zou, G.; Low temperature synthesis of Cu₂O crystals: shape evolution and growth mechanism *Cryst. Growth Des.* **2010**, 10, 99.
- ¹²⁴ Yu, H., Yan, S., Li, Z., Yu, T., Zou, Z.; Efficient visible-light-driven photocatalytic H₂ production over Cr/N-codoped SrTiO₃ *Int. J. Hydrogen Energ.* **2012**, 37, 12120.
- ¹²⁵ Zou, F., Jiang, Z., Qin, X., Zhao, Y., Jiang, L., Zhi, J., Xiao, T., Edwards, P. P.; Template-free synthesis of mesoporous N-doped SrTiO₃ perovskite with high visible-light-driven photocatalytic activity *Chem. Commun.* **2012**, 48, 8514.
- ¹²⁶ Wei, W., Dai, Y., Guo, M., Yu, L., Jin, H., Han, S., Huang, B.; Codoping synergistic effects in N-doped SrTiO₃ for higher energy conversion efficiency *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2010**, 12, 7612.
- ¹²⁷ Shwetharani, R., Fernando, C. A. N., Balakrishna, G. R.; Excellent hydrogen evolution by a multi approach via structure–property tailoring of titânia *RSC Adv.* **2015**, 5, 39122.
- ¹²⁸ Bharti, B., Kumar, S., Lee, H.-N., Kumar, R.; Formation of oxygen vacancies and Ti³⁺ state in TiO₂ thin film and enhanced optical properties by air plasma treatment *Sci. Rep-UK* **2016**, 6, 32355.
- ¹²⁹ Naldoni, A., Allieta, M., Santangelo, S., Marelli, M., Fabbri, F., Cappelli, S., Bianchi, C. L., Psaro, R., Dal Santo, V.; Effect of Nature and Location of Defects on Bandgap Narrowing in Black TiO₂ Nanoparticles *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, 134, 7600.
- ¹³⁰ Janotti, A., Varley, J. B., Rinke, P., Umezawa, N., Kresse, G., Van de Walle, C. G.; Hybrid Functional Studies of the Oxygen Vacancy in TiO₂ *Phys. Rev. B* **2010**, 81, 085212.
- ¹³¹ Zou, Z., Ye, J., Sayama, K., and Arakawa, H.; Direct splitting of water under visible light irradiation with na oxide semiconductor photocatalyst *Nature* **2001**, 414, 625.
- ¹³² Chen, X., Liu, L., Yu, P. Y., and Mao, S. S.; Increasing Solar Absorption for Photocatalysis with Black Hydrogenated Titanium Dioxide Nanocrystals *Supramol. Sci.* **2011**, 331, 746.
- ¹³³ Li, Y., Cheng, X., Ruan, X., Song, H., Lou, Z., Ye, Z., and Zhu, L.; Enhancing photocatalytic activity for visible-light-driven H₂ generation with the surface reconstructed LaTiO₂N nanostructures *Nano Energy* **2015**, 12, 775.

-
- ¹³⁴ Hitoki, G., Ishikawa, A., Takata, T., Kondo, J. N., Hara, M., and Domen, K.; Ta₃N₅ as a Novel Visible Light-Driven Photocatalyst ($\lambda < 600$ nm) *Chem. Lett.* **2002**, 31, 736.
- ¹³⁵ Ishii, T., Kato, H., Kudo, A.; H₂ evolution from an aqueous methanol solution on SrTiO₃ photocatalysts codoped with chromium and tantalum ions under visible light irradiation *J. Photochem. Photobiol. A* **2004**, 163, 181.
- ¹³⁶ Kato, H., Kudo, A.; Visible-Light-Response and Photocatalytic Activities of TiO₂ and SrTiO₃ Photocatalysts Codoped with Antimony and Chromium *J. Phys. Chem. B* **2002**, 106, 5029.
- ¹³⁷ Valle, F., Ishikawa, A., Domena, K., La Mano, J. A. V., Sanchez-Sanchez, M. C., Gonzalez, I. D., Herreras, S., Mota, N., Rivas, M. E., Galvan, M. C. A., Fierro, J. L. G., Navarro, R. M.; Influence of Zn concentration in the activity of Cd_{1-x}Zn_xS solid solutions for water splitting under visible light *Catal. Today* **2009**, 143, 51.
- ¹³⁸ Saadetnejad, D., Yildirim, R.; Photocatalytic hydrogen production by water splitting over Au/Al-SrTiO₃ *Int. J. Hydrogen Energ.* **2018**, 43, 1116.
- ¹³⁹ Guo, M, Liu, Q, Wu, M, Lv, T, Jia, L.; Novel reduced graphene oxide wrapped-SrTiO₃ flower-like nanostructure with Ti-C bond for free noble metal decomposition of formic acid to hydrogen *Chem Eng J* **2018**, 334, 1886.