

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL  
INSTITUTO DE QUÍMICA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

ARIADNE KÖCHE

**SÍNTESE DE PEROVSKITAS DE  $\text{SrTaO}_2\text{N}$  PARA PRODUÇÃO FOTOCATALÍTICA  
DE  $\text{H}_2$**

Porto Alegre, junho de 2020.

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL  
INSTITUTO DE QUÍMICA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

ARIADNE KÖCHE

**SÍNTESE DE PEROVSKITAS DE SrTaO<sub>2</sub>N PARA PRODUÇÃO FOTOCATALÍTICA  
DE H<sub>2</sub>**

Dissertação apresentada como requisito parcial para a  
obtenção do grau de Mestre em Química

Prof. Dr. Marcos José Leite Santos  
Orientador

Prof. Dr. Sherdil Khan  
Coorientador

Porto Alegre, junho de 2020.

“Science makes people reach selflessly for truth and objectivity; it teaches people to accept reality, with wonder and admiration, not to mention the deep awe and joy that the natural order of things brings to the true scientist.”

Lise Meitner

## AGRADECIMENTOS

Agradeço, em primeiro lugar, a meus pais pela dedicação e apoio que me proporcionaram ao longo da vida. Sem todo o incentivo e privilégios que tive, não tenho certeza se estaria na posição que hoje me encontro. Felizmente, em todas as oportunidades que vocês me deram, me esforcei ao máximo para me tornar um ser humano melhor.

Agradeço ao Gabriel, meu noivo, que enfim chegou em minha vida para torná-la muito mais cheia de cor e vida. Por ser o maravilhoso homem que eu posso contar com, ao meu lado, para me apoiar e que me vê como uma mulher forte, independente e capaz de destruir o que o patriarcado institui.

Agradeço aos companheiros de laboratório tanto do LAMAI quanto do L3Fnano. Em especial, aos colegas Maurício Vaz, Matheus Costa de Oliveira, Rafael Brito, Lilian de Antoni, Tatiane Pretto, Emerson Kohlrausch, Fernanda Frois, Fabiele Tavares, Artur Exner, Sidney Pereira, Fábio Baum, Rodrigo Matte, Rogerio Gouvea, Lilian Gulgielmin e André Fraga pelo apoio, auxílio experimental, discussões enriquecedoras e cafés divididos.

Agradeço também aos amigos de outros laboratórios por dividirem seu tempo e amizade, bem como o peso do meio acadêmico, de forma tão gentil e disposta. Agradeço aos meus amigos de forma geral, que me proporcionaram a leveza de conseguir chegar até aqui, apesar dos desafios, com diversos momentos de alegria.

Ao meu orientador Professor Dr. Marcos José Leite Santos, por sempre me motivar a continuar pesquisando mesmo quando acreditava que nada estava dando certo. Obrigada pela paciência, motivação e maravilhosa orientação. Agradeço também ao meu coorientador, Professor Dr. Sherdil Khan, pela grandiosa inteligência e motivação que sempre me ajudaram a explorar novos patamares da minha pesquisa.

## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>Introdução .....</b>	<b>13</b>
1.1	Objetivos e Metas .....	14
1.1.1	Objetivos Específicos .....	14
<b>2</b>	<b>Fundamentação Teórica.....</b>	<b>15</b>
2.1	Matriz energética global e emissões de carbono .....	15
2.2	Fontes energéticas: visão orçamental de consumo .....	16
2.3	<i>Water splitting</i> e combustível H <sub>2</sub> .....	18
2.4	Semicondutores e a fotocatalise .....	20
2.5	Perovskitas de tântalo e suas propriedades.....	23
2.6	Rotas de síntese da perovskita SrTaO <sub>2</sub> N.....	28
<b>3</b>	<b>Metodologia .....</b>	<b>31</b>
3.1	Obtenção de nanotubos de Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub> e Ta <sub>3</sub> N <sub>5</sub> .....	31
3.1.1	Obtenção de nanotubos de Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub> por anodização.....	31
3.1.2	Nitretação de nanotubos de Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub> .....	32
3.2	Síntese da Perovskita SrTaO <sub>2</sub> N .....	33
3.2.1	Síntese a partir de nanotubos de Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub> e de Ta <sub>3</sub> N <sub>5</sub> .....	33
3.2.2	Síntese a partir de TaCl <sub>5</sub> .....	35
3.2.3	Tratamento térmico das amostras obtidas das sínteses com TaCl <sub>5</sub> .....	38
3.3	Caracterização das amostras.....	39
3.3.1	Caracterização óptica no UV-Vis .....	39
3.3.2	Caracterização morfológica por MEV.....	39
3.3.3	Caracterização estrutural e química por DRX e XPS.....	39
3.4	Produção de H <sub>2</sub> .....	40
<b>4</b>	<b>Resultados e discussão .....</b>	<b>41</b>

4.1	Nanotubos de Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub> e Ta <sub>3</sub> N <sub>5</sub> .....	41
4.2	Perovskita SrTaO <sub>2</sub> N a partir de NTs de Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub> e Ta <sub>3</sub> N <sub>5</sub> .....	44
4.2.1	Caracterização das amostras TAO + SC e TAN + SC após tratamento térmico em NH <sub>3</sub> por 6 e 10 horas em temperaturas de 850 °C e 950 °C.....	46
4.2.2	Caracterização da amostra TAO + SH após tratamento térmico em NH <sub>3</sub> por 6 e 10 horas em temperatura de 850 °C e comparação com amostras TAO + SC e TAN + SC com mesmos tratamentos térmicos .....	49
4.3	Perovskita SrTaO <sub>2</sub> N a partir de TaCl <sub>5</sub> .....	59
4.3.1	Amostras obtidas após etapa síntese sem posterior tratamento térmico.....	59
4.3.2	Amostras obtidas após síntese hidrotermal e posterior tratamento térmico .....	62
4.4	Produção de H <sub>2</sub> .....	75
<b>5</b>	<b>Considerações finais .....</b>	<b>77</b>
5.1	Perspectivas do trabalho .....	78
	<b>Referências .....</b>	<b>79</b>

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 1.</b> Diagrama esquemático de uma célula a combustível, onde o gás $H_2$ é inserido, sendo oxidado a $H^+$ , com o fluxo de elétrons se dando do ânodo para o cátodo. Fonte: Villullas et al. (2002). <sup>25</sup> .....	19
<b>Figura 2.</b> Esquemática do fenômeno onde ocorre a fotogeração do par elétron-lacuna, o qual pode ser utilizado como catalisador para WS. <sup>21</sup> .....	22
<b>Figura 3.</b> Exemplos de fases cristalinas possíveis para compostos do tipo perovskita: a) cúbica, b) tetragonal e c) ortorrômbica. As esferas em verde, cinza e roxo representam, respectivamente, os sítios B, A e X. Adaptado de: Leijtens et al. (2017). <sup>48</sup> .....	24
<b>Figura 4.</b> Representação das estruturas cristalinas das perovskitas (a) $BaTaO_2N$ (cúbica), (b) $SrTaO_2N$ (tetragonal) e (c) $CaTaO_2N$ (ortorrômbica). Fonte: F. Oehler (2016). <sup>60</sup> .....	26
<b>Figura 5.</b> Representação da estrutura tetragonal da perovskita $SrTaO_2N$ com possíveis configurações (a) <i>cis</i> e (b) <i>trans</i> . Adaptado de Ouhbi, H., & Aschauer, U. (2018). <sup>63</sup> .....	27
<b>Figura 6.</b> Posição das bandas de valência e condução da perovskita $SrTaO_2N$ , com valor de <i>bandgap</i> da mesma. ....	28
<b>Figura 7.</b> Esquemática da célula eletroquímica utilizada no processo de anodização (à esquerda) e diagrama representando o processo de formação dos nanotubos de $Ta_2O_5$ (à direita). .....	32
<b>Figura 8.</b> Diagrama resumindo as rotas de síntese apresentadas neste trabalho utilizando como precursores NTs de $a-Ta_2O_5$ e $Ta_3N_5$ .....	34
<b>Figura 9.</b> Diagrama resumindo os tratamentos térmicos. ....	35
<b>Figura 10.</b> Diagrama resumindo as rotas de síntese a partir de $TaCl_5$ .....	37
<b>Figura 11.</b> Diagrama resumindo os tratamentos térmicos realizados nas amostras sintetizadas a partir de $TaCl_5$ .....	38
<b>Figura 12.</b> Difrátogramas obtidos para as amostras de NTs de $c-Ta_2O_5$ e $Ta_3N_5$ . ....	42
<b>Figura 13.</b> Imagens de MEV obtidas para as amostras de $a-Ta_2O_5$ .....	43

<b>Figura 14.</b> Imagens de MEV obtidas para as amostras de Ta <sub>3</sub> N <sub>5</sub> (obtidos por nitretação a 850 °C, 6h).....	43
<b>Figura 15.</b> (a) Espectros de absorção obtidos no modo de reflectância difusa no UV-Vis do a-Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (em azul) e Ta <sub>3</sub> N <sub>5</sub> (em laranja) obtidos. (b) Gráficos de Tauc das amostras de NTs de a-Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (em azul) e Ta <sub>3</sub> N <sub>5</sub> (em laranja). .....	44
<b>Figura 16.</b> Difratomogramas dos materiais obtidos após síntese hidrotermal sem posterior tratamento térmico.....	45
<b>Figura 17.</b> Espectros de absorção, obtidos no modo de reflectância difusa, no UV-Vis das amostras obtidas sem posterior tratamento térmico conforme descrito. ....	46
<b>Figura 18.</b> Difratomogramas dos materiais sintetizados (a) TAO + SC/850/6h/NH <sub>3</sub> , (b) TAN + SC/850/6h/NH <sub>3</sub> , (c) TAO + SC/850/10h/NH <sub>3</sub> e (d) TAN + SC/850/10h/NH <sub>3</sub> . ....	47
<b>Figura 19.</b> Difratomogramas dos materiais obtidos após síntese hidrotermal com tratamento térmico: (a) TAO + SC/850/10h/NH <sub>3</sub> , (b) TAO + SC/950/10h/NH <sub>3</sub> (c) TAN + SC/850/10h/NH <sub>3</sub> e (d) TAN + SC/950/10h/NH <sub>3</sub> . ....	48
<b>Figura 20.</b> Difratomogramas dos materiais obtidos pela rota TAO + SH após tratamentos térmicos em NH <sub>3</sub> de 6h e 10h, conforme descrito.....	49
<b>Figura 21.</b> Espectros de absorção obtidos no modo de reflectância difusa no UV-Vis das amostras obtidas a partir de NTs após síntese hidrotermal e posterior tratamento térmico conforme descrito. ....	51
<b>Figura 22.</b> Espectros ( <i>survey</i> ) de XPS das amostras TAO + SC/850/6h/NH <sub>3</sub> , TAO + SH/850/6h/NH <sub>3</sub> e TAN + SC/850/6h/NH <sub>3</sub> .....	52
<b>Figura 23.</b> Espectros de XPS de alta resolução de Ta 4f (esquerda) e O 1s (direita) das amostras TAO + SC/850/6h/NH <sub>3</sub> , TAO + SH/850/6h/NH <sub>3</sub> e TAN + SC/850/6h/NH <sub>3</sub> .....	54
<b>Figura 24.</b> Espectros de XPS de alta resolução de Ta 4f das amostras TAO + SC, TAO + SC/850/6h/NH <sub>3</sub> e TAO + SH/850/10h/NH <sub>3</sub> .....	57
<b>Figura 25.</b> Imagens de MEV dos materiais obtidos das amostras (a) TAO + SC, (b) TAO + SH e (c) TAN + SC, todas sem tratamento térmico, (d) TAO + SC/850/6h/NH <sub>3</sub> , (e) TAO +	



SH/850/6h/NH<sub>3</sub>, (f) TAN + SC/850/6h/NH<sub>3</sub>, (g) TAO + SC/850/10h/NH<sub>3</sub>, (h) TAO + SH/850/10h/NH<sub>3</sub>, (i) TAN + SC/850/10h/NH<sub>3</sub>..... 58

**Figura 26.** Difractogramas dos materiais obtidos nas rotas TAC + SC + PVP e TAC + SH + PVP após a síntese hidrotermal sem TT e com TT de 550 °C em atmosfera de ar..... 60

**Figura 27.** Espectros de absorção obtidos no modo de reflectância difusa no UV-Vis das amostras TAC + SC + PVP, TAC + SH + PVP, TAC + SC + CA e TAC + SH + CA sem posterior tratamento térmico..... 61

**Figura 28.** Espectros de XPS de alta resolução de Ta 4f (esquerda) e O 1s (direita) dos materiais sintetizados pelas rotas TAC + SC + PVP e TAC + SH + PVP antes do posterior tratamento térmico..... 62

**Figura 29.** Difractogramas das amostras TAC + SC + PVP/850/6h/NH<sub>3</sub>, TAC + SH + PVP/850/6h/NH<sub>3</sub> e TAC + SC + CA/850/6h/NH<sub>3</sub>..... 63

**Figura 30.** Difractogramas das amostras TAC + SC + PVP/850/6h/ar, TAC + SH + PVP/850/6h/ar e TAC + SC + CA/850/6h/ar.. ..... 64

**Figura 31.** (Acima) Espectros de absorção obtidos no modo de reflectância difusa no UV-Vis dos materiais sintetizados obtidos com as quatro rotas: TAC + SC + PVP/850/6h/NH<sub>3</sub>, TAC + SH + PVP/850/6h/NH<sub>3</sub>, TAC + SC + CA/850/6h/NH<sub>3</sub> e TAC + SH + CA/850/6h/NH. (Abaixo) Fotografia digital das amostras obtidas com as rotas indicadas após tratamento térmico em atmosfera de NH<sub>3</sub> a 850 °C por 6h. .... 66

**Figura 32.** Espectros de absorção obtidos no modo de reflectância difusa no UV-Vis dos materiais sintetizados obtidos com as quatro rotas: TAC + SC + PVP/850/6h/ar, TAC + SH + PVP/850/6h/ar, TAC + SC + CA/850/6h/ar e TAC + SH + CA/850/6h/ar..... 67

**Figura 33.** Espectros de XPS de Ta 4f (esquerda) e de O 1s (direita) dos materiais sintetizados pelas rotas hidrotermais: TAC + SC + PVP/850/6h/NH<sub>3</sub>, TAC + SH + PVP/850/6h/NH<sub>3</sub>, TAC + SC + CA/850/6h/NH<sub>3</sub> ..... 69

**Figura 34.** Espectros de XPS de Ta 4f (esquerda) dos materiais sintetizados pela rota TAC + SC + PVP antes e após tratamento térmico em NH<sub>3</sub> a 850 °C por 6h..... 71

**Figura 35.** Imagens de MEV dos materiais sintetizados pelas rotas TAC + SC + PVP, TAC + SH + PVP, TAC + SC + CA antes dos tratamentos térmicos. .... 73

- Figura 36.** Imagens de MEV dos materiais sintetizados pela rota TAC + SC + PVP com tratamentos térmicos a 850 °C por 6h em (a) NH<sub>3</sub> e (b) atmosfera ambiente. .... 74
- Figura 37.** Imagens de MEV dos materiais sintetizados pela rota TAC + SH + PVP com tratamentos térmicos a 850 °C por 6h em (a) NH<sub>3</sub>, (b) atmosfera ambiente. .... 74
- Figura 38.** Imagens de MEV dos materiais sintetizados pela rota TAC + SC + CA com tratamentos térmicos a 850 °C por 6h em (a) NH<sub>3</sub>, (b) atmosfera ambiente. .... 74
- Figura 39.** Produção de H<sub>2</sub> das amostras obtidas utilizando NTs como precursores para as rotas TAO + SC e TAN + SC após diferentes tratamentos térmicos em NH<sub>3</sub>. .... 76

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 1.</b> Fatores de tolerância para perovskitas de oxinitreto de tântalo. Adaptado de Porter (2012). <sup>59</sup> .....	26
<b>Tabela 2.</b> Análise de tamanho de cristalito dos produtos obtidos pelas rotas TAO + SC, TAO + SH e TAN + SC sem TT e com posterior TT em NH <sub>3</sub> .....	50
<b>Tabela 3.</b> Proporções atômicas obtidas a partir do espectro ( <i>survey</i> ) de XPS para as amostras TAO + SC/850/6h/NH <sub>3</sub> , TAO + SH/850/6h/NH <sub>3</sub> e TAN + SC/850/6h/NH <sub>3</sub> .....	53
<b>Tabela 4.</b> Energias de ligação encontradas na análise de espectro das amostras TAO + SC/850/6h/NH <sub>3</sub> , TAO + SH/850/6h/NH <sub>3</sub> e TAN + SC/850/6h/NH <sub>3</sub> . .....	56
<b>Tabela 5.</b> Energias de ligação encontradas na análise de espectro de XPS de Sr das amostras TAO + SC/850/6h/NH <sub>3</sub> , TAO + SH/850/6h/NH <sub>3</sub> e TAN + SC/850/6h/NH <sub>3</sub> .....	56
<b>Tabela 6.</b> Energias de ligação encontradas na análise de espectro de XPS das amostras TAO + SC, TAO + SC/850/6h/NH <sub>3</sub> e TAO + SH/850/10h/NH <sub>3</sub> . .....	57
<b>Tabela 7.</b> Análise de tamanho de cristalito através da equação de Scherrer dos produtos obtidos pelas rotas TAC + SC + PVP, TAC + SH + PVP e TAC + SC + CA antes e após tratamento térmico. ....	65
<b>Tabela 8.</b> Proporções atômicas obtidas a partir do espectro ( <i>survey</i> ) de XPS para as amostras TAC + SC + PVP/850/6h/NH <sub>3</sub> , TAC + SH + PVP/850/6h/NH <sub>3</sub> e TAC + SC + CA/850/6h/NH <sub>3</sub> . .....	68
<b>Tabela 9.</b> Energias de ligação encontradas na análise de espectro das amostras TAC + SC + PVP/850/6h/NH <sub>3</sub> , TAC + SH + PVP/850/6h/NH <sub>3</sub> e TAC + SC + CA/850/6h/NH <sub>3</sub> .....	71
<b>Tabela 10.</b> Energias de ligação encontradas na análise de espectro de XPS de Sr das amostras TAC + SC + PVP/850/6h/NH <sub>3</sub> , TAC + SH + PVP/850/6h/NH <sub>3</sub> e TAC + SC + CA/850/6h/NH <sub>3</sub> . .....	72

## LISTA DE ABREVIATURA E SIGLAS

NTs	nanotubos
WS	<i>water splitting</i> (quebra da molécula de água)
BC	banda de condução do semicondutor
BV	banda de valência do semicondutor
TT	tratamento térmico
ETG	etilenoglicol
PVP	polivinil pirrolidona
CA	ácido cítrico
DRX	Difração de raios X
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
UV-Vis	Espectroscopia na Região do Ultravioleta e Visível
XPS	<i>X-ray Photoelectron Spectroscopy</i> (Espectroscopia de Fotoelétrons por Raios X)

## RESUMO

A crescente demanda por energia gera grande preocupação para o futuro, ficando clara a necessidade de desenvolvimento de meios de geração e estocagem de energia que sejam limpas e renováveis. Dentre as rotas mais promissoras, destacam-se as que envolvem energia solar, e em especial a sua utilização para promover processos fotocatalíticos para produção de  $H_2$  através da molécula de água. Nos últimos anos, materiais do tipo perovskita têm apresentado resultados promissores quando aplicados como fotocatalisadores. Dentro deste contexto, no presente trabalho foi realizado o estudo do material tipo perovskita  $SrTaO_2N$ , explorando diferentes rotas de síntese e suas consequências nas propriedades do material, objetivando aplicação para produção de  $H_2$  através da água. As sínteses foram realizadas por rota hidrotermal utilizando como precursores de tântalo os compostos  $Ta_2O_5$  e  $Ta_3N_5$  na forma de nanotubos e  $TaCl_5$ . Os produtos de síntese foram submetidos a tratamentos térmicos em atmosfera controlada. As amostras foram caracterizadas por DRX, Espectroscopia na região do UV-Vis, MEV e XPS. Foram conduzidos testes de geração de  $H_2$  utilizando lâmpada de Xe. Após sínteses utilizando tanto dos precursores  $Ta_2O_5$  e  $Ta_3N_5$  quanto de  $TaCl_5$  foi obtido um hidrato com estequiometria  $Sr_{0,25}H_{1,5}Ta_2O_6 \cdot H_2O$ . Após tratamento térmico a  $850\text{ }^\circ\text{C}$  por 10h em atmosfera de  $NH_3$ , foi obtida a fase  $SrTaO_2N$  das rotas com  $Ta_2O_5$  e  $Ta_3N_5$ . Ao utilizar a rota com  $TaCl_5$ , tanto  $SrCO_3$  como  $Sr(OH)_2$  na presença de PVP, a fase  $SrTaO_2N$  foi obtida somente após tratamento térmico por 6h a  $850\text{ }^\circ\text{C}$  em  $NH_3$ . Contudo ao se utilizar ácido cítrico ao invés de PVP na rota com  $TaCl_5$ , a fase  $SrTaO_2N$  foi obtida somente quando se utilizou  $SrCO_3$  como fonte de estrôncio. Testes de produção de  $H_2$  realizados com as amostras partindo de ambos  $Ta_2O_5$  e  $Ta_3N_5$  apresentaram resultados significativos, sendo as amostras obtidas após tratamento térmico por 6h menos eficientes em relação às obtidas após tratamento por 10h, com maior conversão da fase  $SrTaO_2N$ .

## ABSTRACT

The growing demand for energy creates great concern for the future, making clear the need to develop clean and renewable routes for generating and storing energy. Among the most promising routes, we highlight those involving solar energy, and its use to promote photocatalytic processes to produce H<sub>2</sub> from water. In recent years, perovskite-type materials have shown promising results when applied as photocatalysts, as in several other areas. Within this context, in the present work, the study of the perovskite-type SrTaO<sub>2</sub>N was carried out, exploring different routes of synthesis and its consequences on the properties of the material obtained, aiming its application for the production of H<sub>2</sub> through water splitting. The syntheses were carried out by the hydrothermal route starting from the compounds Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> and Ta<sub>3</sub>N<sub>5</sub> in the form of nanotubes as well as the precursor TaCl<sub>5</sub>. The synthesis products were subjected to thermal treatments in a controlled atmosphere. The samples were characterized by XRD, Spectroscopy in the region of UV-Vis, SEM, and XPS. H<sub>2</sub> generation tests were conducted using a Xe lamp. After syntheses starting from both Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> and Ta<sub>3</sub>N<sub>5</sub> as well as TaCl<sub>5</sub>, a hydrate with stoichiometry Sr<sub>0.25</sub>H<sub>1.5</sub>Ta<sub>2</sub>O<sub>6</sub>·H<sub>2</sub>O was obtained. After thermal treatment at 850 ° C for 10h in an NH<sub>3</sub> atmosphere, the SrTaO<sub>2</sub>N phase was obtained starting from both Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> and Ta<sub>3</sub>N<sub>5</sub>. The reaction time required to obtain the SrTaO<sub>2</sub>N phase starting from Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> was shorter (6 hours) using the precursor Sr(OH)<sub>2</sub> than using SrCO<sub>3</sub> (10 hours). For synthesis starting from the precursor TaCl<sub>5</sub>, using both SrCO<sub>3</sub> and Sr(OH)<sub>2</sub> in the presence of PVP, after thermal treatment for 6h at 850 ° C in NH<sub>3</sub>, the SrTaO<sub>2</sub>N phase is obtained. However, when using citric acid instead of PVP, hydrothermal synthesis with TaCl<sub>5</sub> followed by thermal treatment under the same conditions in NH<sub>3</sub> results only in the perovskite phase of interest using SrCO<sub>3</sub> as a source of strontium. H<sub>2</sub> production tests performed with samples using both Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> and Ta<sub>3</sub>N<sub>5</sub> as precursors showed significant results, with samples obtained after heat treatment for 6 hours less efficient than those obtained after treatment for 10 hours, according to the greater conversion of the SrTaO<sub>2</sub>N phase.

# 1 Introdução

A crescente demanda por energia gera grande preocupação para o futuro. Mesmo com a grande disponibilidade de formas alternativas e limpas de geração de energia que podem suprir a chamada eletricidade livre de carbono, até o momento, a matriz energética mundial ainda é principalmente baseada em fontes não renováveis. Em especial, as fontes combustíveis fósseis permanecem como componentes majoritários, ainda que, além de finitas e limitadas, geram grandes quantidades de poluentes na atmosfera.

Dentre as diferentes formas de geração de energia renovável e limpa, a energia gerada através de tecnologias que envolvem a conversão de luz solar tem grande potencial para contribuir para a matriz energética mundial. Além da conversão em energia elétrica através de células solares e concentrados de calor, uma forma inteligente, porém ainda pouco eficiente, de utilização da luz do sol é seu uso para promover reações químicas através de processos fotocatalíticos, que resultem na produção de combustível, como a produção de H<sub>2</sub>. Atualmente as principais rotas de geração de H<sub>2</sub> envolvem meios poluentes com geração de CO<sub>2</sub>, como a reforma a vapor e a oxidação parcial de hidrocarbonetos. Existem, contudo, tecnologias que unem a disponibilidade da energia solar ao processo de quebra da água e obtenção de H<sub>2</sub> utilizando essa energia sob catálise de um semicondutor.

O processo de *water splitting* (do inglês, quebra da molécula de água), que envolve a utilização de um semicondutor como fotocatalisador, tem sido amplamente estudado desde sua descoberta em 1972. Nas últimas cinco décadas, desde que Fujishima e Honda aplicaram TiO<sub>2</sub> para promover *water splitting*, uma grande diversidade de materiais tem sido testada, tais como óxidos metálicos, perovskita, quantum dots elementares, binários e ternários e materiais bidimensionais. Dentre os materiais investigados, fotocatalisadores de Tântalo como Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, TaON, Ta<sub>3</sub>N<sub>5</sub> emergiram como materiais que apresentam resultados muito promissores, principalmente quando nanoestruturados. O Ta<sub>3</sub>N<sub>5</sub> pode ser obtido pela nitretação de Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, compondo sistemas já conhecidos de produção de H<sub>2</sub> fotocatalítica e fotoeletroquímica. Entretanto, ambos apresentam suas restrições quanto à utilização, seja pela energia de *bandgap* (do inglês, banda proibida) elevado do Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> que o torna um fotocatalisador ativo apenas utilizando radiação na região do UV, seja pela falta de estabilidade quanto à oxidação do Ta<sub>3</sub>N<sub>5</sub> em água.

Recentemente, perovskitas de oxinitreto de metal de transição têm sido muito exploradas, por apresentarem propriedades eletrônicas e ópticas que se destacam para aplicações como fotocatalisadores. Em especial, as perovskitas de Ta e suas estruturas derivadas têm apresentado grande potencial para produção de H<sub>2</sub>. Estruturas do tipo MTaO<sub>2</sub>N (M = Ca, Sr, Ba) vêm sendo bastante estudadas de forma tanto experimental como teórica, com boa parte dos trabalhos abordando propriedades do material tipo *bulk* ou cerâmico. Uma vez que a fotocatalise é um fenômeno de superfície, a busca por metodologias de síntese que proporcionem materiais nanoestruturados e de maior área superficial é desejável. Até então, poucos trabalhos se propõem a obter a perovskita SrTaO<sub>2</sub>N de forma nanoestruturada e, dada a ampla gama de opções de rotas sintéticas disponíveis para materiais similares, o estudo de modificações e novas rotas é promissor. Dentro deste contexto, o objetivo do presente trabalho é estudar um tipo de perovskita de oxinitreto de metal de transição, o SrTaO<sub>2</sub>N, explorando diferentes rotas de síntese, objetivando obter um material com as melhores propriedades eletrônicas, ópticas e morfológicas para a eficiente aplicação para produção de H<sub>2</sub>.

## 1.1 Objetivos e Metas

Sintetizar perovskitas de SrTaO<sub>2</sub>N, preferencialmente nanoestruturadas, e aplicar o material como fotocatalisador para produção de H<sub>2</sub>, bem como caracterizar os materiais obtidos e elucidar as rotas de síntese mais eficientes.

### 1.1.1 Objetivos Específicos

- I. Sintetizar nanotubos de Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> através de anodização;
- II. Obter nanotubos de Ta<sub>3</sub>N<sub>5</sub> através do tratamento térmico do Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> em NH<sub>3</sub>;
- III. Obter nanoestruturas de SrTaO<sub>2</sub>N através de rota hidrotermal e tratamento térmico usando como precursor nanoestruturas de Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, além de SrCO<sub>3</sub> ou Sr(OH)<sub>2</sub>.
- IV. Obter nanoestruturas de SrTaO<sub>2</sub>N através de rota hidrotermal e tratamento térmico usando como precursor nanoestruturas de Ta<sub>3</sub>N<sub>5</sub>, além de SrCO<sub>3</sub> ou Sr(OH)<sub>2</sub>.
- V. Obter nanoestruturas de SrTaO<sub>2</sub>N, através de rota hidrotermal e tratamento térmico usando como precursores TaCl<sub>5</sub>, SrCO<sub>3</sub> e Sr(OH)<sub>2</sub>.
- VI. Caracterizar os materiais obtidos, avaliando a estequiometria do composto SrTaO<sub>2</sub>N;
- VII. Aplicar as perovskitas obtidas para produção de H<sub>2</sub>.



## 2 Fundamentação Teórica

### 2.1 Matriz energética global e emissões de carbono

A elevada demanda atual por energia, que tende a continuar aumentando, gera preocupação para o futuro da humanidade e das indústrias. Nas últimas quatro décadas o consumo total de energia mundial por parte dos consumidores finais aumentou mais de duas vezes.<sup>1</sup> Desde a década de 70, quando o mundo passou a utilizar em maior escala motores elétricos, a energia elétrica tornou-se a forma primária de consumo energético mais importante. Essa pode ser gerada a partir da queima de combustível, energia solar, hidrelétrica, nuclear, entre outras.<sup>2</sup> Porém, a enorme participação da eletricidade no desenvolvimento humano teve consequências incontestáveis para o planeta.

A emissão de gases considerados pelo Protocolo de Kyoto como responsáveis pelo efeito estufa, conhecidos atualmente como gases GHG (*greenhouse gases*) teve um aumento de mais de oito vezes entre os anos de 1850 e 1929.<sup>3,4</sup> Durante este período, o mundo experimentou um crescimento populacional e enorme industrialização.<sup>5</sup> O aumento descomunal de emissões apenas teve um breve período de suspensão durante eventos como as Guerras Mundiais. Após, com o elevado crescimento econômico pós-Segunda Guerra Mundial, as emissões voltaram a crescer em ritmos acelerados. Dentre os gases monitorados, o gás carbônico (CO<sub>2</sub>) sozinho teve um aumento de 3,5 vezes entre 1960 e 2016, chegando a valores alarmantes de 35 Gt de CO<sub>2</sub> emitidos anualmente.<sup>3</sup> A relação entre o aquecimento global e gases como CO<sub>2</sub> são amplamente reconhecidas e estudadas há anos, com evidências inegáveis do seu potencial de destruição para o ecossistema.<sup>6</sup> Um dos principais problemas é que, uma vez emitido, o CO<sub>2</sub> fica “preso” na atmosfera, retendo calor por mais de um século.<sup>7</sup>

A distribuição de energia, de forma geral, manteve uma porção em relação a indústria aproximadamente constante desde 1971, em torno de 38% do consumo energético voltado a esse setor. Contudo, o uso em transportes aumentou significativamente, passando de 23% em 1971 a 29% em 2017.<sup>1</sup> Nos dias atuais, este setor consome energia em mais de um estágio: movimentando pessoas e/ou bens por estradas, rodovias, ferrovia, ar, água e oleodutos. Uma das estratégias utilizadas por alguns países atualmente visando minimizar impactos ambientais é a implementação de seus sistemas de transporte sob políticas sustentáveis.<sup>8,9</sup> Fontes combustíveis fósseis permanecem como componente majoritário na distribuição de energia,

ainda que sua relação com aumentos da emissão de CO<sub>2</sub> (e outras substâncias poluentes) seja conhecida. Alguns dos problemas referentes a esta situação residem no fato de que essas fontes, além de poluentes, podem eventualmente diminuir drasticamente em disponibilidade, podendo não mais atender a demanda energética. Isso porque há perspectiva de que o consumo mundial de energia primária cresça cerca de 30% até 2040.<sup>10</sup>

## 2.2 Fontes energéticas: visão orçamental de consumo

Este cenário promove a busca por fontes alternativas de energia, especialmente aquelas disponíveis em abundância e sustentáveis, destacando-se, neste trabalho, a energia solar. Segundo dados da Organização Mundial de Meteorologia, a energia proveniente do Sol apresenta um valor médio de 1367 W m<sup>-2</sup> para a radiação extraterrestre.<sup>4</sup> Considerando a área e a disponibilidade de luz solar que chega ao longo de um dia, a insolação média incidente disponível é de aproximadamente 700 W m<sup>-2</sup>.<sup>5</sup> Ao longo de um ano, estão disponíveis 1,5 × 10<sup>18</sup> kWh de energia provenientes do Sol. Com isso, é possível afirmar que o potencial energético que chega à superfície da Terra proveniente da luz solar excede em muito a necessidade mundial.<sup>6,7</sup> A energia proveniente do Sol tem grande potencial para compor a grade energética de diversos países, contribuindo grandemente para o consumo total de energia mundial.<sup>11</sup> Considerada uma forma limpa de energia, pode ser aproveitada na forma de calor e na obtenção de energia elétrica. O Brasil recebe em toda sua extensão uma radiação solar diária encontra entre 4,5 a 5,7 kWh m<sup>-2</sup>,<sup>12</sup> e possui grande potencial na utilização de energia solar.

Contudo, para a inserção de fontes renováveis e consideradas verdes em uma matriz energética, o grande desafio, em geral, se encontra em questões financeiras. Dentro da matriz energética de um país, há vários fatores que contribuem para a otimização de geração e transporte/entrega de energia para companhias e consumidores finais. Um fator fundamental são os custos de produção do tipo de energia escolhido antes de entrar em contato com a matriz de distribuição, denominada como produção “*behind-the-meter*”, em especial a longo prazo. Nesse caso, além da implementação da tecnologia necessária para a produção, a taxa de retorno do investimento precisa ser considerada. Diante do cenário atual, é possível afirmar que projetos de energia renovável podem reduzir os preços brutos (considerando o custo da planta energética mais cara operando por determinado tempo para atender à demanda) da geração por meio de um menor custo de produção “extra” (ou seja, para produzir cada MWh adicional).<sup>13</sup> Portanto,

seria possível reduzir o preço da eletricidade bruta pago pelos consumidores finais utilizando uma matriz contendo energia renovável dentre suas fontes.

O investimento em energias renováveis e, de forma geral, em um futuro considerado verde vem sendo fomentado pela iniciativa global Fundo Verde do Clima (*Green Climate Fund*, GCF), na qual países em desenvolvimento são incentivados a tomar ações em prol do meio ambiente. De acordo com seu site, o GCF tem por objetivo auxiliar estes países a reduzir suas emissões de gases poluentes e adaptarem-se às mudanças climáticas, buscando promover um desenvolvimento com baixas emissões de GHG, atendendo as necessidades de países particularmente vulneráveis por impactos ambientais.<sup>14</sup> Até 2018, o GCF aprovou 76 projetos, obtendo um total de 3,7 bilhões de dólares no fundo. O valor estimado para 2019 de investimento anunciado chega a quase 18,5 bilhões de dólares.<sup>15</sup> Neste cenário, a busca por fontes alternativas e renováveis de energia tem seu destaque. Não apenas no contexto de produção, mas transporte e conversão de energia. Desde o início deste século, pesquisadores, indústrias e autoridades públicas mostram cada vez mais iniciativa em direcionar a matriz energética de forma a converter o excesso de eletricidade gerado em novas formas de energia: convertendo-a em combustíveis livres de carbono na forma gasosa ou líquida e, então, introduzir os mesmos na matriz energética sob armazenamento e distribuição.<sup>5</sup> Um exemplo disso é a China, um país líder em desenvolvimento tecnológico e industrial, onde a Corporação de Rede Estadual da China (*State Grid Corporation of China*, SGCC) já planejava investir cerca de 600 bilhões de dólares para atualizar a rede nacional de transmissão de energia com uma matriz energética mais inteligente até 2020. De 2009 a 2012, o SGCC concluiu investimentos de 186 bilhões de dólares na construção da rede elétrica.<sup>16</sup>

Como mencionado anteriormente, um dos principais focos de ações políticas determinadas a diminuir impactos ambientais é o setor de transporte. Há previsões ambiciosas para a próxima década no mercado de veículos elétricos.<sup>8</sup> Alemanha e França, juntas, já planejavam gastar cerca de 2,8 bilhões de dólares para implementar veículos elétricos e híbridos em suas estradas até 2020.<sup>8</sup>

Em 2017 houve o lançamento da iniciativa europeia Empresa de Células a Combustível e Hidrogênio (*Fuel Cells and Hydrogen Joint Undertaking*, FCH JU), onde os participantes declaram seu desejo de usar as tecnologias de hidrogênio em suas estratégias de energia, incluindo a implementação de projetos de cerca de 1,8 bilhões de euros nos próximos cinco

anos.<sup>17</sup> A China, por sua vez, considera hidrogênio e células a combustível sua estratégia a longo prazo para desenvolvimento científico e tecnológico, destinando entre 2011 e 2015 cerca de 45 milhões de dólares nessa área de pesquisa.<sup>16</sup> Com base nesses dados, se pode indagar por que a tão conhecida “Economia do Hidrogênio” é tão promissora.<sup>17,18</sup> Atualmente o principal uso do hidrogênio é, majoritariamente, no setor industrial. Por este motivo, chama-se atenção para as intenções internacionais, como mencionadas, de fazer uso do H<sub>2</sub> de uma forma já conhecido, porém não tanto explorada: como um vetor energético.

### 2.3 *Water splitting* e combustível H<sub>2</sub>

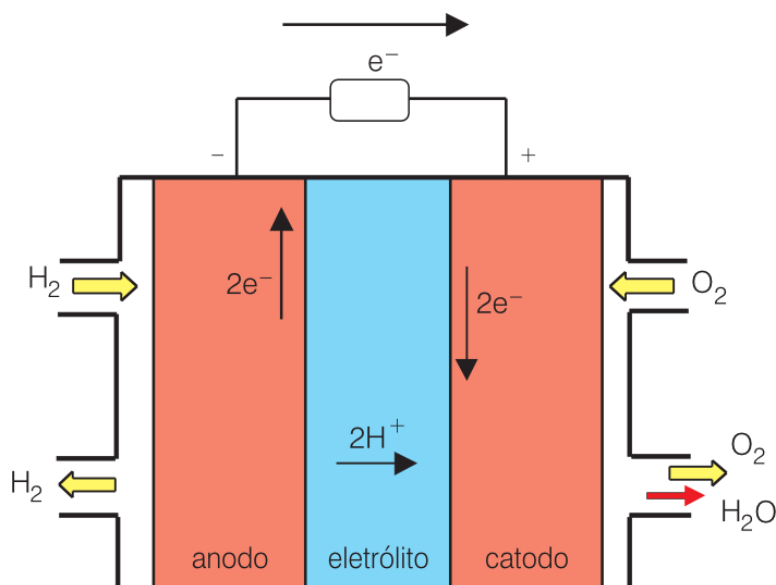
A variação da energia livre de Gibbs padrão da reação de quebra da molécula de água tem valor positivo, o que faz dela não espontânea nas condições padrão de temperatura e pressão. A quebra da molécula da água foi pioneiramente realizada segundo um processo de eletrólise feito pelo químico William Nicholson e o médico Antony Carlisle por volta do ano de 1800.<sup>19</sup> Foram desenvolvidas, desde então, diversas formas de se obter hidrogênio a partir da quebra da molécula de água, sendo as mais relevantes: *water splitting* (WS) eletroquímico, fotoeletroquímico, fotocatalítico e processos termoquímicos.<sup>5</sup>

A obtenção de combustíveis verdes, sendo a produção de H<sub>2</sub> um exemplo, é um tópico de grande interesse no contexto de fontes alternativas de energia.<sup>20</sup> A molécula de H<sub>2</sub> atrai bastante atenção pelo seu potencial como combustível pois a quantidade de energia libertada durante sua reação com oxigênio é cerca de 2,5 vezes o poder de combustão de um hidrocarboneto.<sup>17,20</sup> É necessária, portanto, uma menor massa de combustível para obter o mesmo rendimento energético, e, para iguais massas, o hidrogênio funciona como um melhor transportador de energia. Portanto, uma abordagem eficiente do uso do hidrogênio é como um vetor energético para o setor de transporte.

Embora atualmente se utilizem meios poluentes — com geração de GHG, sendo liberados em torno de 10 kg de CO<sub>2</sub>/kg de H<sub>2</sub> produzido<sup>17</sup> — para este fim, como a reforma a vapor de metano e a oxidação parcial de hidrocarbonetos<sup>5,8,21</sup> (com uma produção em torno de 65 milhões de toneladas por ano)<sup>17</sup>, por exemplo, existem técnicas que unem a disponibilidade da energia solar ao processo de quebra da água e obtenção de H<sub>2</sub> utilizando essa energia sob catálise de um semicondutor. Esse é o processo de *water splitting* fotocatalítico, que foi foco de diversos estudos desde sua primeira utilização em 1972.<sup>11,22</sup> Uma vez que, conforme já

mencionado, a reação da quebra da água não ocorre espontaneamente, é necessária a transferência de energia para o sistema: deve-se fornecer 1,23 V por elétron transferido para que a reação ocorra, o que pode ser proporcionado por um semicondutor que absorva fótons de energia superior a 1,23 eV.<sup>21</sup>

A principal utilização do H<sub>2</sub> como combustível se dá através de células a combustível, também conhecidas no Brasil como Célula a Energia.<sup>7,18</sup> Estas consistem em um cátodo e um ânodo separados por um eletrólito, basicamente configurando uma célula galvânica ou bateria, que produzem corrente contínua pela combustão eletroquímica a frio de um combustível gasoso.<sup>23</sup> Assim, o hidrogênio é oxidado a H<sup>+</sup> num eletrodo de difusão gasosa, liberando elétrons, conforme pode ser visto na Figura 1. As células de combustível diferem em relação ao eletrólito usado e, portanto, à temperatura de operação das células.<sup>18</sup> O início da utilização de células a combustível para uso em meios de transporte foi na década de 2000, onde, na época, as empresas Ballard Automotive DaimlerChrysler e Ecostar (Ford) já possuíam uma pequena frota de ônibus movidos a hidrogênio.<sup>23</sup> Os avanços da empresa Ballard foram bastante chamativos nos anos consecutivos, com o desenvolvimento e constante aprimoramento de seu módulo de célula a combustível de membrana de troca protônica. Em 2019, a companhia anunciou o lançamento de um trem elétrico movido a célula a combustível usando hidrogênio.<sup>24</sup>



**Figura 1.** Diagrama esquemático de uma célula a combustível, onde o gás H<sub>2</sub> é inserido, sendo oxidado a H<sup>+</sup>, com o fluxo de elétrons se dando do ânodo para o cátodo. Fonte: Villullas et al. (2002).<sup>25</sup>

De acordo com a notícia publicada pela Associação Europeia de Hidrogênio e Célula a Combustível (*European Hydrogen and Fuel Cell Association*, EHA) (2019), a Coreia do Sul anunciou que tomará medidas para reduzir o custo da produção do H<sub>2</sub> para cerca de US\$2.60/kg de H<sub>2</sub> em 2040 de maneira a impulsionar a Economia do Hidrogênio.

Desde 1972, mais de 130 materiais inorgânicos foram estudados por exibirem atividade fotocatalítica para WS,<sup>7</sup> e a tendência é de que essa área de pesquisa continue em expansão nos próximos anos, uma vez que a promessa da Economia do Hidrogênio aparentemente está mais próxima do que nunca, já iniciando em algumas regiões, mas com previsão de ocorrer globalmente após 2040.<sup>17</sup> No entanto, é válido ponderar que este futuro só será economicamente e ambientalmente sustentável se considerarmos uma produção de H<sub>2</sub> sustentável, levando em consideração o investimento em novas tecnologias para produzir, armazenar e utilizar (por exemplo, em automóveis) esse combustível.<sup>7</sup>

## 2.4 Semicondutores e a fotocatalise

A busca pelo semicondutor ideal para o processo de fotocatalise acarretou o desenvolvimento de uma grande, complexa e altamente interdisciplinar área de pesquisa. Nesse contexto, convém citar o comentário de Hemminger et al. (2008, p. 2):<sup>26</sup>

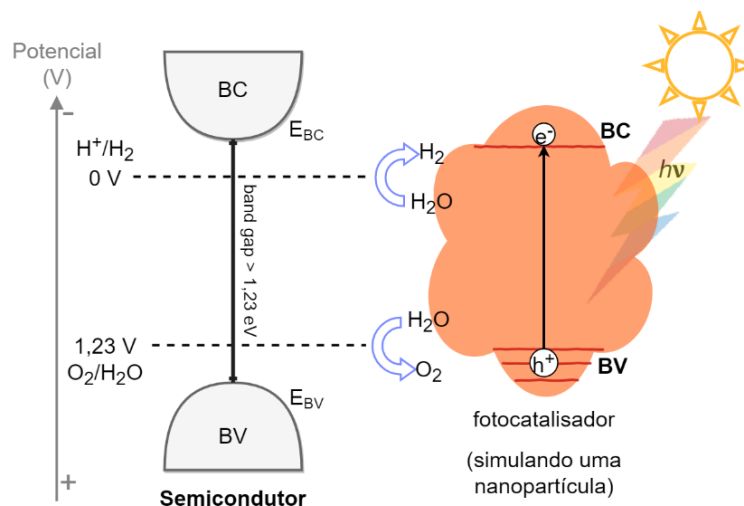
It becomes clear that the magnitude of the challenge is so immense that existing approaches — even with improvements from advanced engineering and improved technology based on known concepts — will not be enough to secure our energy future. Instead, meeting the challenge will require fundamental understanding and scientific breakthroughs in new materials and chemical processes to make possible new energy technologies and performance levels far beyond what is now possible.

O desempenho do fotocatalisador utilizado é primariamente influenciado por suas características ópticas e eletrônicas, sendo desejável que este seja capaz de absorver luz visível e/ou ultravioleta e tenha um transporte de carga eficiente. Nas últimas cinco décadas, desde que Fujishima e Honda utilizaram TiO<sub>2</sub> para WS fotocatalítico, uma grande diversidade de materiais foi testada, tais como óxidos metálicos, perovskitas e materiais bidimensionais.<sup>11,21</sup> Uma vez

que, dentre os tipos de radiação que chegam à superfície da terra, apenas cerca de 5% corresponde a energias na faixa do ultravioleta, enquanto 43% corresponde a energias na faixa do visível,<sup>27</sup> é desejável, portanto, que a energia de *bandgap* do material utilizado seja na faixa do visível. De acordo com a literatura o *bandgap* do material deve ser limitado a 1,7-2,4 eV a fim de obter mais de 10% de eficiência solar a hidrogênio (*solar-to-hydrogen*, STH).<sup>28,29</sup>

As posições das bandas de condução (BC) e de valência (BV) e a morfologia do material também estão intimamente ligadas à sua eficiência fotocatalítica. Semicondutores podem apresentar *bandgap* direto ou indireto. No primeiro caso, após gerar o par elétron-lacuna ao absorver energia, o fóton emitido na recombinação desse par tem a mesma energia da diferença entre BC e BV (ou o próprio valor da energia de *bandgap*). Nesse tipo de situação, elétrons e lacunas nas bandas de valência e condução possuem o mesmo valor do vetor de onda, e o mínimo e máximo das bandas estão “alinhados”. Já em casos com *bandgap* indireto, há participação de fônons para que o elétron excitado possa se recombinar a fim de conservar momentum. O máximo e o mínimo das funções de onda da BV e BC, respectivamente, estão “desalinhados”, ou seja, apresentam valores do vetor de onda distintos.

Na reação de fotólise da água, o semicondutor pode agir como ânodo e cátodo, ou seja, ambas reações de oxidação e redução da água ocorrem na superfície do fotocatalisador.<sup>27</sup> A reação ocorre com a absorção de um fóton, gerando um par elétron-lacuna, e, em seguida, essas duas espécies fotogeradas migram até a superfície do semicondutor, onde o elétron pode reduzir a água para formar H<sub>2</sub>. Para fazer isso de forma efetiva, a BC do semicondutor deve estar posicionada em um potencial mais negativo do que o potencial de redução do par H<sup>+</sup>/H<sup>2</sup> e a BV deve estar em um potencial mais positivo do que o do par H<sub>2</sub>O/O<sub>2</sub> (ambas em relação ao potencial padrão do hidrogênio). Um diagrama do fenômeno pode ser visto na Figura 2. Uma rápida recombinação do par elétron-lacuna gerado é um dos fatores responsáveis por uma baixa taxa de produção de H<sub>2</sub>. Em geral, se utiliza, portanto, um agente de sacrifício a fim de diminuir a taxa de recombinação do par fotogerado, visto que a geração de H<sub>2</sub> em água pura não apresenta uma boa eficiência para muitos sistemas fotocatalíticos.<sup>27</sup> Este agente de sacrifício é uma molécula doadora de elétrons que reage de forma irreversível com as lacunas, “sequestrando-as”. É importante ressaltar que, utilizando o agente de sacrifício, não deverá haver evolução de O<sub>2</sub>, mas a produção de H<sub>2</sub> continua sendo proveniente da quebra da molécula de água, visto que a molécula não irá contribuir com seus hidrogênios para a reação.<sup>30</sup>



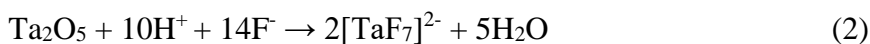
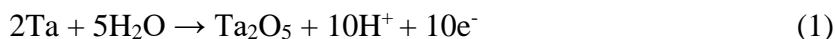
**Figura 2.** Esquemática do fenômeno onde ocorre a fotogeração do par elétron-lacuna, o qual pode ser utilizado como catalisador para WS.<sup>21</sup>

Um exemplo de fotocatalisadores são os semicondutores baseados em tântalo, como  $Ta_2O_5$ ,  $TaON$  e  $Ta_3N_5$  que emergiram como fotocatalisadores adequados para tais aplicações,<sup>31</sup> principalmente com estrutura nanoparticulada.<sup>32–34</sup> Em relação aos materiais mencionados, no caso do nitreto ou oxinitreto, onde ocorre substituição dos sítios de oxigênio por átomos de nitrogênio, há uma diminuição da sua energia de *bandgap* para regiões do espectro do visível. Isso se deve ao fato de ocorrer o preenchimento das bandas de valência do material não apenas pelos orbitais 2p do oxigênio mas também pelos 2p do nitrogênio, adicionando níveis mais energéticos na banda, populados pelos elétrons do nitrogênio.<sup>35</sup> O  $Ta_3N_5$  pode ser obtido pela nitretação de  $Ta_2O_5$ ,<sup>32</sup> podendo ambos ocorrerem na forma de nanotubos, compondo sistemas já conhecidos de produção de  $H_2$  fotocatalítica e fotoeletroquímica, com diversas modificações estruturais propostas a fim de otimizar sua atividade fotocatalítica.<sup>34,36–39</sup> Entretanto, ambos apresentam suas restrições quanto à utilização, como a região do espectro eletromagnético que o óxido absorve energia — sendo a mesma limitação para diversos outros fotocatalisadores — e a falta de estabilidade em meio aquoso do nitreto.<sup>40</sup> O diferencial em trabalhar com nanotubos está na condução do fluxo de elétrons no decorrer da nanoestrutura, providenciando uma mobilidade efetiva diferenciada das cargas fotogeradas, bem como uma área superficial específica maior, devido a se tratar de um material nanoestruturado.<sup>37</sup> A síntese de nanotubos pode ser feita pelo processo de anodização,<sup>41</sup> que consiste no processo eletroquímico de produção de uma camada de óxido sobre a superfície de um metal que, na presença de uma



solução contendo íons  $F^-$ , ocorre em equilíbrio da dissolução dessa mesma camada de óxido. Dessa forma, pela “penetração” dos íons  $F^-$  enquanto há o crescimento da camada óxida, é possível obter esse óxido na forma de nanotubos.

No processo de anodização, se utiliza o metal no qual se deseja criar a camada de óxido como ânodo, e é aplicada de uma tensão entre ele e o cátodo. A morfologia e o tamanho do óxido formado são controlados por parâmetros como a taxa de aumento da tensão no tempo, a tensão final e tempo total de anodização. A síntese pelo processo de anodização utilizando um eletrólito contendo íons fluoreto leva à ocorrência de três fenômenos:<sup>34</sup> formação do óxido metálico; dissolução dos íons do metal no eletrólito; e *etching* (do inglês, decapagem) químico do metal e do óxido formado pelos íons  $F^-$ . Há, portanto, uma competição entre o crescimento do óxido e sua dissolução, o que leva a um filme poroso que cresce estruturado como nanotubos. A formação de nanotubos de  $Ta_2O_5$  em meio aquoso ácido contendo íons  $F^-$  segue o seguinte mecanismo:<sup>34</sup>

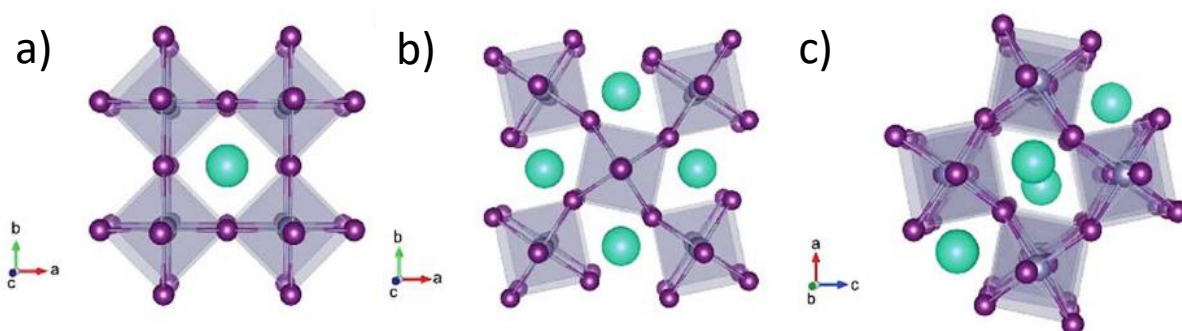


Semicondutores baseados em outros metais de transição, especialmente Ti, Nb e W, também emergiram como candidatos promissores para WS fotocatalítico, como, por exemplo,  $SrTiO_3$ ,  $K_4Nb_6O_{17}$ ,  $SrWO_2N$ ,  $LaTiO_2N$  e  $SrNbO_2N$ , bem como outros materiais a base de tântalo, como  $NaTaO_3$ ,  $RTaON_2$  ( $R = La, Ce, Pr$ ),  $MTaO_2N$  ( $M = Ca, Sr, Ba$ ).<sup>31,42-44</sup> Uma grande parte dos semicondutores mencionados possui em comum uma estrutura que os torna parte do grupo emergente de materiais com diversas aplicações e propriedades ópticas e eletrônicas que se destacam: perovskitas e materiais relacionados.

## 2.5 Perovskitas de tântalo e suas propriedades

As estruturas denominadas perovskitas podem ser representadas por compostos com composição  $ABX_3$ , onde A é um cátion relativamente grande com baixa carga — em geral, elementos das famílias 1A e 2A da tabela periódica —, B é um cátion pequeno de um metal de transição, em geral, e X é um ânion.<sup>45,46</sup> São estruturas que existem na natureza e são conhecidas

e estudadas desde 1839 quando Gustav Rose descobriu o mineral  $\text{CaTiO}_3$ , cujo nome foi dado pelo mineralogista russo Lev Aleksevich Perovski.<sup>47</sup> Estas estruturas podem ocorrer apresentando fases cristalinas diferentes.<sup>48</sup> Exemplos de representações das células unitárias desses compostos estão apresentados na Figura 3. Por suas propriedades diversificadas, podem ser utilizados como condutores superiônicos, apresentando condutividade iônica e eletrônica e como supercondutores a altas temperaturas. A determinadas temperaturas podem apresentar comportamento ferroelétrico, antiferroelétrico, piezoelétrico, piroelétrico, paraelétrico, ferromagnético ou paramagnético. Dentre algumas das aplicações estão termistores, dispositivos de laser e de energia termoelétrica a altas temperaturas.<sup>47</sup> Um princípio importante proposto por Goldschmidt em 1920 levou a um melhor entendimento da formação deste tipo de estrutura, denominado fator de tolerância, que correlaciona os tamanhos dos dois cátions e dos ânions na perovskita.<sup>45</sup> De forma simplificada, este fator indica o quão bem os íons se “encaixam” em uma estrutura estável de perovskita e pode ser usado para prever o arranjo estrutural e estabilidade de uma determinada composição de uma perovskita.<sup>47,49</sup>



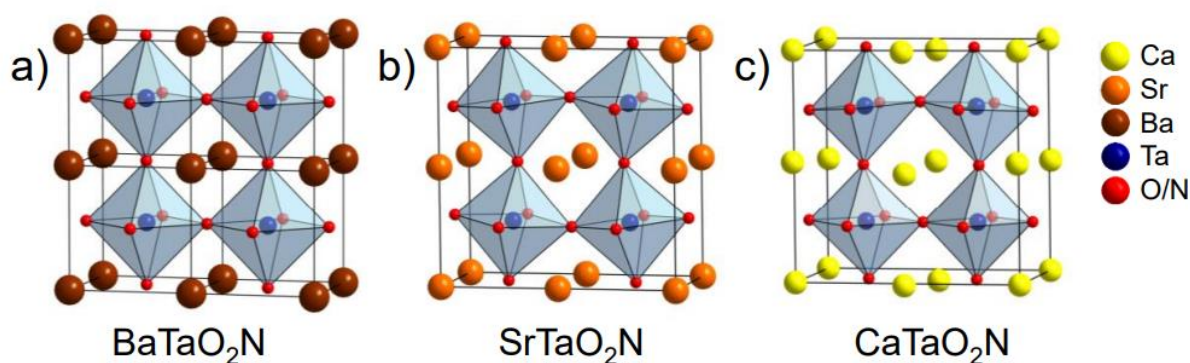
**Figura 3.** Exemplos de fases cristalinas possíveis para compostos do tipo perovskita: a) cúbica, b) tetragonal e c) ortorrômbica. As esferas em verde, cinza e roxo representam, respectivamente, os sítios B, A e X. Adaptado de: Leijtens et al. (2017).<sup>48</sup>

Dentre os tipos de perovskitas, os oxinitretos são candidatos promissores para WS devido às suas estruturas de banda,<sup>50</sup> apresentando interessantes propriedades ópticas, fotocatalíticas, supercondutoras, dielétricas, entre outras.<sup>51,52</sup> Perovskitas de oxinitretos podem, também, se apresentar em diversas simetrias, que dependem de variações em: célula unitária, ordenamento entre cátions e ânions, tensões nas estruturas pelo empacotamento não ideal, entre

outros.<sup>45</sup> Uma vez que possuem sua BV constituída em parte por orbitais 2p do N, apresentam níveis energéticos preenchidos por elétrons em energias maiores que os respectivos óxidos de perovskita, “elevando” o topo da BV e, assim, diminuindo a energia de *bandgap* entre as bandas de valência e condução. Por isso, com menores energias de *bandgap* que os respectivos óxidos, são capazes de absorver em faixas do espectro visível. Estes materiais emergentes se destacam pela atividade fotocatalítica na faixa do visível.<sup>53,54</sup>

Em especial, perovskitas nanoestruturadas possuem grande potencial em conversão de energia solar<sup>55</sup> e tornaram-se um tópico de grande interesse nos últimos anos devido aos efeitos de superfície, propriedades decorrentes do tamanho e de tunelamento quântico observados, principalmente em nanotubos, com superior atividade catalítica.<sup>56</sup> Ainda é possível citar o elevado coeficiente de absorbância encontrado nesses materiais,<sup>55,57</sup> que permitem a utilização de pouca quantidade de material.

Destaca-se, neste trabalho, o grupo de perovskitas de oxinitreto de tântalo, caracterizadas por estruturas do tipo  $MTaO_2N$  ( $M = Ca, Sr, Ba$ ). Esses materiais apresentam valores de energia de *bandgap* entre 1,5 e 2,5 eV e são estáveis em soluções aquosas.<sup>35</sup> Em geral, a configuração eletrônica de estruturas tipo perovskita  $ABX_3$  tem suas bandas de condução e valência principalmente formadas pelos orbitais dos íons B e X, respectivamente.<sup>53</sup> Todavia, a diminuição do tamanho do cátion A ( $A = Ca, Sr, Ba$ ) está relacionada com um estreitamento da banda de condução por efeito de maior distorção do sítio octaédrico  $TaO_4N_2$ ,<sup>35,58</sup> o que pode ser visto na Figura 4. As perovskitas de oxinitreto de tântalo apresentam um fator de tolerância de acordo com a Tabela 1, com  $BaTaO_2N$  apresentando o valor próximo ao valor ideal de 1, enquanto as outras apresentam maior tendência à distorção do arranjo cristalino, necessitando de tempos maiores para atingir o equilíbrio em relação à primeira.<sup>59</sup> Devido à presença de Ta na estrutura, são fotocatalisadores promissores com uma elevada eficiência — visto que os materiais de maior eficiência fotocatalítica geralmente apresentam Ta (por exemplo  $K_3Ta_3B_2O_{12}$ ,  $NaTaO_3$ ,  $Ta_2O_5$ ,  $Sr_2Ta_2O_7$  e  $Ba_5Ta_4O$ ).<sup>35</sup>



**Figura 4.** Representação das estruturas cristalinas das perovskitas (a) BaTaO<sub>2</sub>N (cúbica), (b) SrTaO<sub>2</sub>N (tetragonal) e (c) CaTaO<sub>2</sub>N (ortorrômbica). Fonte: Oehler (2016).<sup>60</sup>

**Tabela 1.** Fatores de tolerância para perovskitas de oxinitreto de tântalo. Adaptado de Porter (2012).<sup>59</sup>

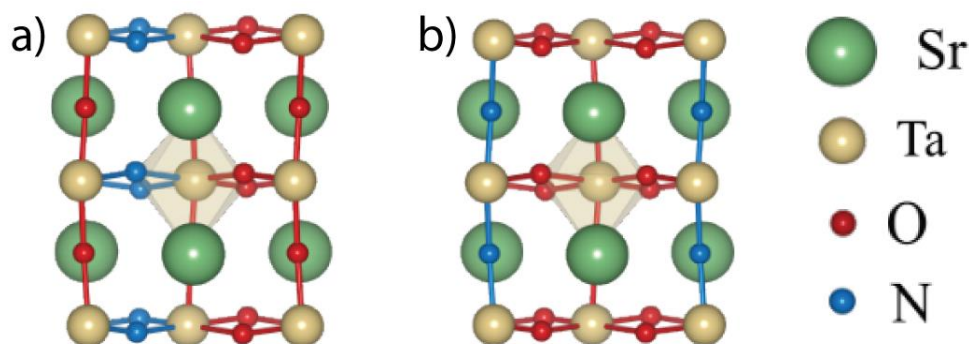
Composto	Fator de tolerância
<b>BaTaO<sub>2</sub>N</b>	1,03
<b>SrTaO<sub>2</sub>N</b>	0,97
<b>CaTaO<sub>2</sub>N</b>	0,94

Em especial, SrTaO<sub>2</sub>N teve suas propriedades bastante discutidas. Este material emergiu nos últimos anos devido às suas propriedades apreciáveis, principalmente no enfoque da fotocatalise. Muitos estudos teóricos e experimentais foram feitos na tentativa de melhor elucidar a configuração da célula cristalina desse material.<sup>35,59,61,62</sup> Para perovskitas ABX<sub>3</sub> com uma configuração d<sup>0</sup> do metal B, se pode afirmar que o valor do *R* depende de: (i) diferença de eletronegatividade entre B e X, (ii) distorção dos ângulos de ligação M-X-M do valor ideal de 180°, (iii) distância de ligação M-X e (iv) eletronegatividade de A.<sup>53</sup>

A perovskita SrTaO<sub>2</sub>N é descrita na literatura mais frequentemente como uma estrutura tetragonal,<sup>63</sup> sendo considerada uma estrutura do tipo perovskita mesmo com sua célula pseudo-cúbica de grupo espacial *I4/mcm*.<sup>64,65</sup> Na célula unitária cada sítio de Ta está cercado por quatro átomos de O e dois átomos de N. Dessa forma, existem duas distintas configurações possíveis: os átomos de nitrogênio podem estar adjacentes no octaédrico do sítio de TaO<sub>4</sub>N<sub>2</sub>, resultando, assim, na forma *cis*, ou podem estar em posições opostas, resultando na forma *trans* do

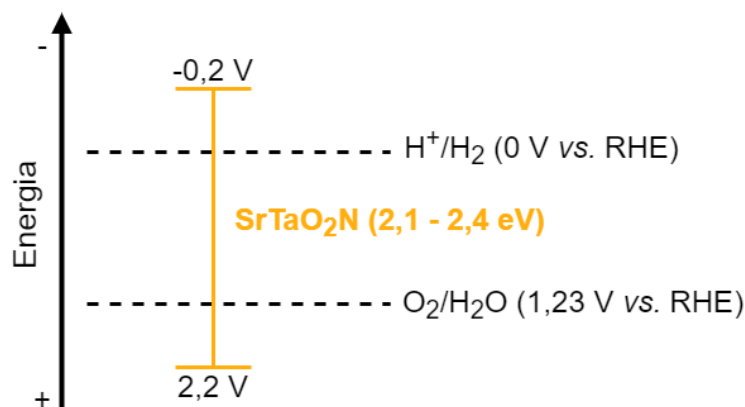
material.<sup>66</sup> A forma mais estável e, portanto, mais comum de ser obtida para oxinitretos é a *cis*, principalmente pela maximização da sobreposição dos orbitais 2p do N com os orbitais vazios d do metal.<sup>67</sup> A Figura 5 apresenta representações das duas estruturas possíveis para o material.

Além disso, a redução da eletronegatividade ocasionada pela substituição dos átomos de O por átomos de N na célula é responsável pelo aumento do caráter covalente das ligações entre cátions e ânions, que pode, por sua vez, aumentar a tendência de os cátions apresentarem deslocamentos. Essa configuração pode ser descrita como uma distorção de segunda ordem do efeito Jahn-Teller.<sup>68</sup>



**Figura 5.** Representação da estrutura tetragonal da perovskita SrTaO<sub>2</sub>N com possíveis configurações (a) *cis* e (b) *trans*. Adaptado de Ouhbi, H., & Aschauer, U. (2018).<sup>63</sup>

O material possui uma energia de *bandgap* de 2,1-2,4 eV, sendo este valor do *bandgap* indireto (principal para SrTaO<sub>2</sub>N, de acordo com a literatura),<sup>69,70</sup> com posições das bandas apropriadas para a fotocatalise,<sup>52,53,59,71</sup> como pode ser observado na Figura 6. O potencial de banda plana do mesmo — especialmente importante na obtenção de H<sub>2</sub> fotocatalítico — apresenta valores na literatura de -0,2 V vs RHE (*reversible hydrogen electrode*, do inglês, eletrodo reversível de hidrogênio).<sup>52,71</sup>



**Figura 6.** Posição das bandas de valência e condução da perovskita SrTaO<sub>2</sub>N, com valor de *bandgap* da mesma.

O foco deste trabalho se dá somente na evolução de H<sub>2</sub> utilizando SrTaO<sub>2</sub>N como fotocatalisador, em especial pela sua utilização como um combustível considerado verde, conforme já descrito. Na literatura, é comum encontrar a utilização deste material associada a Pt como cocatalisador. Yamasita et al. (2004) utilizaram 3% (m/m) de Pt, bem como metanol como agente de sacrifício, para obter uma produção de 20 μmol H<sub>2</sub> h<sup>-1</sup>, utilizando um filtro que limitava a radiação incidida na amostra a comprimentos de onda maiores que 420 nm ( $\lambda \geq 420$  nm). Também utilizando metanol como agente de sacrifício e 3% (m/m) de Pt. Fu e Skrabalak (2017) obtiveram uma produção em torno de 0,3 μmol H<sub>2</sub> h<sup>-1</sup> ao utilizar uma radiação entre 400 e 500 nm.<sup>72</sup> Sun et al. (2018) e, recentemente, Wang et al. (2020) obtiveram uma produção em torno de 10 μmol H<sub>2</sub> h<sup>-1</sup> g<sup>-1</sup> de fotocatalisador ao utilizar 1% (m/m) Pt e Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> como agente de sacrifício, utilizando uma lâmpada de Xe de 300 W e um filtro  $\lambda \geq 400$  nm.<sup>58,73</sup>

## 2.6 Rotas de síntese da perovskita SrTaO<sub>2</sub>N

A perovskita SrTaO<sub>2</sub>N emergiu como um promissor candidato para fotocatalise e suas propriedades eletrônicas e estruturais foram bastante estudadas.<sup>59,65,69</sup> Esta foi sintetizada por diversos autores, seguindo rotas e utilizando precursores distintos.<sup>42-44,60</sup> O material tem um máximo de absorção, segundo a literatura, entre 500–600 nm<sup>74</sup> e, quando em fase pura, é um sólido de cor laranja-amarelado. A estrutura desta perovskita pode ser obtida de forma mais ou menos ordenada de acordo com a faixa de temperatura utilizada, com maiores temperaturas produzindo arranjos com maior desordem.<sup>75</sup>

A maneira mais usual é a síntese partindo do óxido correspondente,  $\text{Sr}_2\text{Ta}_2\text{O}_7$ , fazendo seu tratamento térmico a elevadas temperaturas — entre 1000 e 1400 °C — por prolongados períodos — entre 10 e 80 horas — sob fluxo de  $\text{NH}_3$ , caracterizando o processo mais conhecido como nitretação.<sup>31,42,76</sup> Outras rotas reportadas foram conduzidas utilizando: método de coprecipitação em ácido cítrico e em metanol (partindo de  $\text{SrCl}_2$  e  $\text{TaCl}_5$ )<sup>35,59</sup> seguida de nitretação; rotas com ureia — que, sob a temperatura de 550 °C, se decompõe e fornece  $\text{NH}_3$  necessário para o processo de nitretação do óxido, que é obtido na reação em fase cristalina a 950 °C;<sup>77</sup> nitretação de redução carbotermal;<sup>78</sup> entre outras. Algumas rotas sintéticas utilizaram atmosfera de  $\text{N}_2$  partindo do óxido ou carbonato de estrôncio juntamente com  $\text{TaON}$ ,  $\text{Ta}_3\text{N}_5$  e  $\text{TaN}$ .<sup>43,79,80</sup> Outras rotas, ainda, fizeram uso do  $\text{SrCl}_2$  como não apenas fonte de estrôncio, mas um solvente pelo método de fluxo.<sup>72,74</sup>

O precursor  $\text{Sr}_2\text{Ta}_2\text{O}_7$ , por sua vez, é frequentemente sintetizado partindo dos precursores  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  e  $\text{SrCO}_3$ . Na literatura, é possível encontrar sínteses a partir de reação de estado sólido,<sup>81</sup> métodos de complexo polimerizado,<sup>82</sup> sol-gel,<sup>83</sup> hidrotermal<sup>84</sup> e de fluxo.<sup>85</sup> A perovskita  $\text{SrTaO}_2\text{N}$  também já foi sintetizada via método de complexo polimerizado, a partir de  $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{TaCl}_5$  e ácido cítrico em etanol anidro, com posterior nitretação sob as condições anteriormente descritas.<sup>86</sup>

Entretanto, ainda que outros materiais de propriedades similares já tenham amplo campo de estudos na forma nanoestruturada,<sup>44,64,87</sup> há poucos trabalhos publicados sobre a perovskita  $\text{SrTaO}_2\text{N}$  nanoestruturada. Mais especificamente, é possível encontrar apenas um estudo sobre nanofios,<sup>71</sup> e alguns poucos acerca do precursor deste material obtido em camadas,<sup>43,72,81,88</sup> por exemplo na forma de nanofolhas, podendo ser posteriormente nitretado.<sup>85,89</sup> Também é possível encontrar a fabricação de filmes finos de  $\text{SrTaO}_2\text{N}$  utilizando deposição a pulso de laser com plasma de nitrogênio<sup>61,66</sup> ou ainda *magnetron sputtering* reativo com deposição a 800 a 900 °C com uma mistura de Ar e  $\text{N}_2$  como gás reativo,<sup>52</sup> ambas partindo do óxido  $\text{Sr}_2\text{Ta}_2\text{O}_7$ .

Uma vez que a fotocatalise é um fenômeno de superfície, fazer o uso de nanoestruturas nos traz diversos benefícios, como o aumento da área superficial e a diminuição da recombinação do par elétron-lacuna fotogerado, visto que há um menor percurso para cada carga percorrer até a superfície do material.<sup>90</sup> A utilização de nanotubos, em específico, traz vantagens pela sua mobilidade de carga diferenciada, ainda que diminuindo a área superficial

específica disponível do material. A mobilidade de cargas na nanoestrutura de tubos auxilia a migração do elétron para superfície, diminuindo, assim, a recombinação do par elétron-lacuna.

Uma proposta de rota de síntese que será abordada neste projeto provém da continuação do trabalho de conclusão de curso por mim apresentado com algumas modificações. A rota em questão se trata de uma síntese hidrotermal partindo dos compostos nanoestruturados  $Ta_2O_5$  e  $Ta_3N_5$  com uma fonte de estrôncio. O objetivo da síntese hidrotermal é de proporcionar uma difusão adequada do precursor de Sr no nitrato ou óxido de tântalo utilizado, que tem a forma de nanotubos. Mais a fundo, se desejou investigar as mudanças que os precursores podiam ocasionar no produto obtido e na atividade fotocatalítica dele. Outra rota foi utilizada partindo de  $TaCl_5$ , um precursor bem mais reativo e frequentemente utilizado em rotas “úmidas”. Com o objetivo de obter uma maior área superficial, é frequentemente desejável sintetizar partículas menores, mas que ainda apresentem um grande número de sítios disponíveis para a fotocatalise. Sínteses baseadas no método do complexo polimerizado são bastante usuais nesse contexto,<sup>44,91,92</sup> porém outros agentes de controle de crescimento de partícula conhecidos como a polivinil pirrolidona (PVP), um surfactante polimérico, que obtém bons resultados na obtenção de nanopartículas,<sup>93</sup> são pouco explorados comparativamente. A contribuição do meio alcalino para estas rotas é conhecido por promover com o desvio do equilíbrio químico para a forma de hidróxido dos metais presentes.<sup>47</sup> Ainda, é possível utilizar o  $NH_4OH$ , um agente mineralizante, que pode, junto do agente surfactante, afetar a taxa de polimerização em reações hidrotermais.<sup>94</sup> Este pode ainda atuar como estabilizador de pH e, nesse trabalho, como possível fonte de nitrogênio para facilitar a entrada na rede cristalina para formação da perovskita.

O processo de síntese hidrotermal, dividido em duas categorias — utilizando nanotubos de  $Ta_2O_5$  e  $Ta_3N_5$  ou utilizando  $TaCl_5$  — foi conduzido variando o precursor de estrôncio e os agentes complexantes/estabilizantes, com duas rotas de síntese modificadas baseadas no método do complexo polimerizado e utilizando PVP. Em um trabalho preliminar, foi constatado que maiores temperaturas de síntese comprometeram a estrutura dos nanotubos, bem como sua atividade fotocatalítica. Portanto, serão utilizadas temperaturas mais brandas em comparação com sínteses de estado sólido descritas na literatura, obtendo uma economia energética e diminuindo defeitos na rede cristalina. A fim de observar o efeito do tratamento térmico nesses materiais, eles foram tratados em atmosferas de  $NH_3$  e ambiente (ar).



### 3 Metodologia

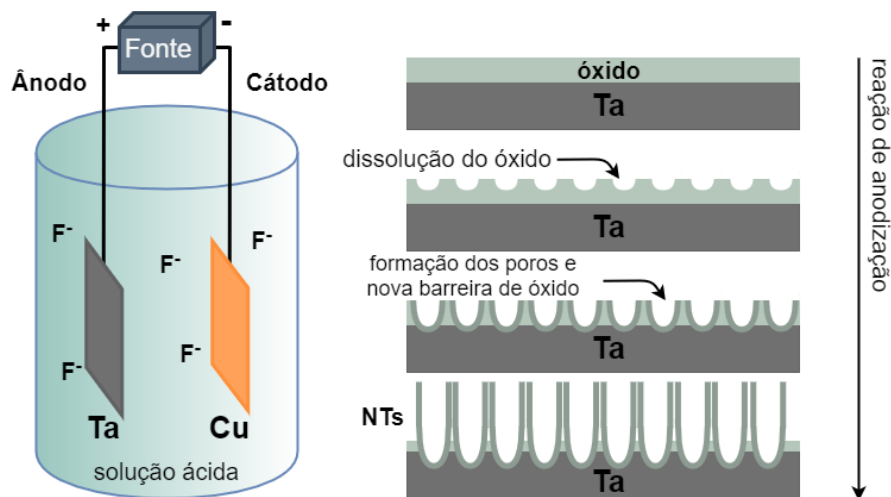
#### 3.1 Obtenção de nanotubos de Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> e Ta<sub>3</sub>N<sub>5</sub>

##### 3.1.1 Obtenção de nanotubos de Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> por anodização

O processo de anodização foi feito de acordo com a metodologia utilizada por Gonçalves (2012).<sup>27</sup> Uma folha de Ta (Alfa Aesar, 99,95%) com dimensões de 200 mm × 200 mm × 0,25 mm foi cortada em círculos de 30 mm de diâmetro para ser utilizada como eletrodo de trabalho. Uma peça semelhante de Cu foi cortada para contraeletrodo. Foram preparadas soluções 0,5% (m/m) de HF, utilizando 150 mL de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (Neon, 95–98%), 5 mL de água deionizada e 1,8 mL de HF (Química moderna, 40%), que foram mantidas em agitação por 40–60 minutos em temperatura ambiente previamente ao procedimento. Para o processo de anodização, em um béquer plástico com a solução em um equipamento de ultrassom, com banho a uma temperatura de 40 °C, foram imersos dois reatores de Teflon, um com a amostra de Ta e o outro com a de Cu, mantendo fixa a distância de 8 mm entre eles. Os eletrodos foram conectados junto a uma fonte geradora de tensão.

A configuração da célula eletroquímica foi organizada de acordo com o método convencional de dois eletrodos; o polo positivo da fonte foi conectado ao Ta e o polo negativo ao Cu. Na Figura 7 pode ser observado um esquema desta configuração. A anodização foi realizada com uma rampa de 10 V/s até 50 V, sendo mantida nessa tensão até o fim do processo. Amostras foram obtidas após 20 minutos de anodização e as curvas de anodização foram monitoradas por um sistema (Ideial, Dalton Vidor) incorporado à fonte. Um exemplo de curva característica do processo de anodização realizado está apresentado no Apêndice (Figura A-1).

Os nanotubos de Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> foram retirados da superfície do Ta com água deionizada e lavados também com água deionizada. O pó obtido, insolúvel em água, foi decantado na solução de lavagem e o processo foi repetido. O Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> obtido foi, por fim, lavado com acetona e seco em temperatura ambiente. Após uma sequência de anodizações, o disco de Ta utilizado foi limpo em HF (Dinâmica, 40%) por 30 segundos, seguido de enxágue em água deionizada e ultrassom antes de ser guardado. Isso é necessário para a retirada de camadas de óxido que possam ficar aderidas à superfície metálica.



**Figura 7.** Esquema mostrando a célula eletroquímica utilizada no processo de anodização (à esquerda) e diagrama representando o processo de formação dos nanotubos de  $Ta_2O_5$  (à direita).

O  $Ta_2O_5$  obtido por essa rota é um material amorfo,<sup>27</sup> que será descrito como a- $Ta_2O_5$ . Para que fosse possível identificar o  $Ta_2O_5$  através de análise de DRX, foi necessária uma etapa de tratamento térmico a 850 °C por 6h em atmosfera ambiente, obtendo-se, assim, o material cristalino descrito como c- $Ta_2O_5$ , que teve uso apenas para caracterização por DRX do precursor utilizado. O difratograma obtido sem tratamento térmico do a- $Ta_2O_5$  está apresentado no Apêndice (Figura A-2).

### 3.1.2 Nitretação de nanotubos de $Ta_2O_5$

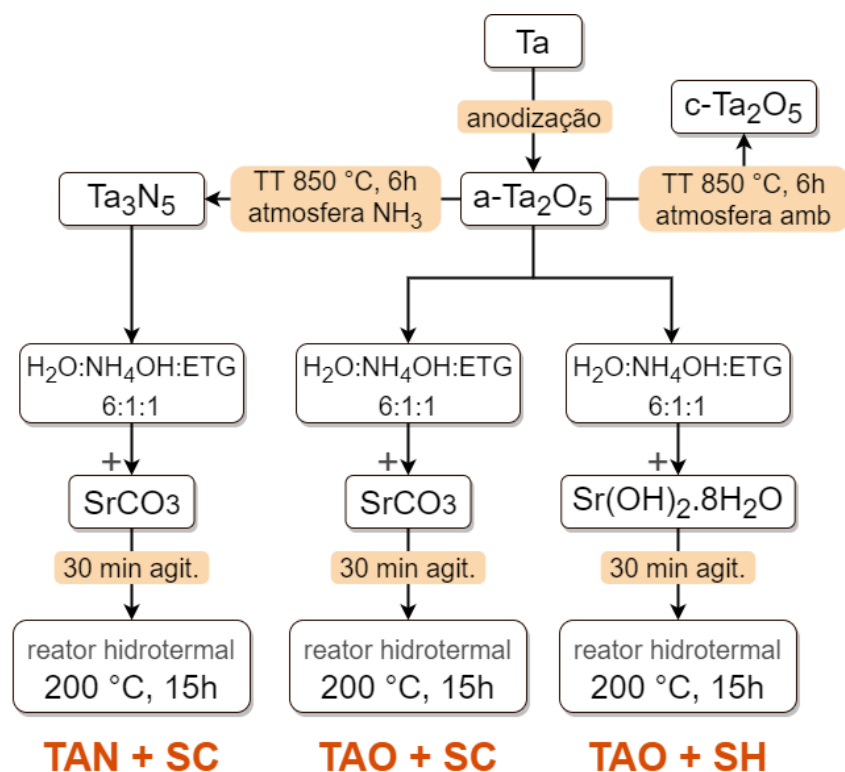
Para o processo de substituição dos átomos de oxigênio por átomos de nitrogênio (nitretação), foi utilizada metodologia de acordo com Khan (2015).<sup>34</sup> As amostras de NTs de a- $Ta_2O_5$  foram colocadas em um cadinho de quartzo, o qual foi posicionado em um tubo de quartzo em um forno com fluxo de uma mistura gasosa de  $NH_3:Ar$  (1:9) (v/v) com vazão de 100 mL  $min^{-1}$ . Foram utilizadas cerca de 30 mg de amostra por vez, a fim de se obter um processo de nitretação homogêneo. A rampa de aquecimento do forno foi de 10 °C  $min^{-1}$ , sendo mantido a 850 °C por 6 h para cada nitretação. O gás amoníaco ao sair do tubo de quartzo foi borbulhado em solução aquosa de HCl, com intuito de neutralizar a amônia antes da saída de gás do sistema.

## 3.2 Síntese da Perovskita SrTaO<sub>2</sub>N

### 3.2.1 Síntese a partir de nanotubos de Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> e de Ta<sub>3</sub>N<sub>5</sub>

Inicialmente, NTs de  $\alpha$ -Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> em quantidade apropriada (de maneira a obter uma proporção molar de Ta:Sr de 1:1) foram misturados à SrCO<sub>3</sub> ou Sr(OH)<sub>2</sub> em solução de água:NH<sub>4</sub>OH:ETG 6:1:1, em volume, contendo 30 mL de água deionizada, 5 mL de etilenoglicol (ETG) (Fmaia, P.A.) e 5 mL de NH<sub>4</sub>OH (Vetec, 24-26% P.A.). NH<sub>4</sub>OH é um conhecido agente mineralizante e foi usado também neste trabalho como fonte de N. As quantidades utilizadas foram de 30 mg de  $\alpha$ -Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> com 36 mg de Sr(OH)<sub>2</sub>.8H<sub>2</sub>O (Vetec, 99%) ou 20 mg de SrCO<sub>3</sub>. A solução contendo os precursores foi colocada em um reator de Teflon, envolto por uma camisa de aço e colocado em um forno sob temperatura de 200 °C por 15 horas. Decorrido esse tempo, o produto foi lavado com etanol e centrifugado, e os solventes foram evaporados a 230 °C.

De maneira análoga, NTs de Ta<sub>3</sub>N<sub>5</sub> em quantidade apropriada (de maneira a obter uma proporção molar de Sr:Ta de 1:1) foram misturados à SrCO<sub>3</sub> em solução de água:NH<sub>4</sub>OH:ETG 6:1:1, em volume, similar à descrita anteriormente. O objetivo de se utilizar o nitreto como precursor é poder avaliar se, ao substituir Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> por Ta<sub>3</sub>N<sub>5</sub>, poderia se obter um produto que não necessite de posterior tratamento térmico em amônia para obtenção da fase SrTaO<sub>2</sub>N. Na Figura 8 está apresentado um esquema com as rotas de síntese descritas nesta seção e os nomes que foram associados a cada material obtido.



**Figura 8.** Diagrama resumindo as rotas de síntese tendo como precursores NTs de  $a\text{-Ta}_2\text{O}_5$  e  $\text{Ta}_3\text{N}_5$ .

Com base em resultados preliminares, as amostras TAN + SC, TAO + SC e TAO + SH foram tratadas termicamente em amônia, com rampa de aquecimento  $10\text{ °C min}^{-1}$  a  $850\text{ °C}$  por 6h,  $850\text{ °C}$  por 10h ou  $950\text{ °C}$  por 10 horas. Na Figura 9 está apresentado um resumo dos tratamentos térmicos realizados nas amostras. As amostras obtidas nesta etapa foram nomeadas seguindo padrão anterior e acrescentando os dados do tratamento térmico, como no exemplo: TAO + SC/850/6h/ $\text{NH}_3$ .

A síntese a partir dos nanotubos consiste num processo de nucleação heterogênea, uma vez que não há solubilização destes precursores na solução. Após, se tem a transformação da fase obtida em uma nova fase durante o processo de tratamento térmico. Esta rota foi considerada promissora pela tentativa de manter a nanoestrutura de tubos no produto, ou seja, a perovskita  $\text{SrTaO}_2\text{N}$ , porém há a desvantagem de que o processo de anodização tenha um baixo rendimento.



**Figura 9.** Diagrama resumindo os tratamentos térmicos.

### 3.2.2 Síntese a partir de $\text{TaCl}_5$

O processo de síntese para a rota partindo de  $\text{TaCl}_5$  consiste em uma nucleação homogênea, diferente da metodologia empregada na rota anterior. Foi feita tentativa com este precursor, bem mais reativo que os precursores  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  e  $\text{Ta}_3\text{N}_5$ , para avaliar as diferenças nas características do produto obtido e no tratamento térmico necessário a ser empregado a fim de obter a perovskita. As metodologias utilizadas foram baseadas nos métodos de poliol utilizando surfactantes,<sup>43,95</sup> hidrotermais<sup>56</sup> e método de Pechini,<sup>45</sup> frequentemente utilizados para síntese de perovskitas e nanopartículas. Para as rotas utilizando PVP, foi feita uma modificação da síntese hidrotermal de  $\text{SrTiO}_3$ ,<sup>96,97</sup> e para as rotas utilizando ácido cítrico, foi empregada a rota de síntese via complexo-polimerizado<sup>86,98</sup> modificando o precursor de estrôncio, sempre mantendo a proporção molar de Sr:Ta em 1:1 para ambas rotas abordadas. A quantidade de ácido cítrico utilizado seguiu uma proporção de Ta/C.A./ETG de 1/15/60.<sup>98</sup>

Uma vez que o cloreto de tântalo (V) é bastante reativo em contato com umidade, o manuseio do material durante a síntese foi feito utilizando técnicas de schlenk mantendo o

sistema sob atmosfera de Argônio. Para cada síntese, 250 mg de  $\text{TaCl}_5$  foram adicionadas a um schlenk dentro de uma câmara de luvas. No momento da síntese, com o schlenk sob Argônio, foram adicionados 2 mL de etanol anidro, com agitação durante 30 min a fim de solubilizar o  $\text{TaCl}_5$ . As rotas de síntese foram divididas em quatro caminhos de acordo com o precursor de estrôncio utilizado e o agente complexante/estabilizante.

Para rota utilizando PVP e  $\text{SrCO}_3$ , foram adicionados, após solubilização do  $\text{TaCl}_5$ , 2,5 mL de ETG e 35 mg de PVP. Também foram adicionados neste momento 103 mg de  $\text{SrCO}_3$  mantendo sob agitação por mais 30 minutos. Finalmente, foi adicionado 1,5 mL de  $\text{NH}_4\text{OH}$  com agitação por mais 30 minutos. A solução foi transferida para um reator de Teflon envolto por uma camisa de aço e este foi colocado em um forno sob temperatura de 160 °C por 15 h. Esta rota foi denominada TAC + SC + PVP.

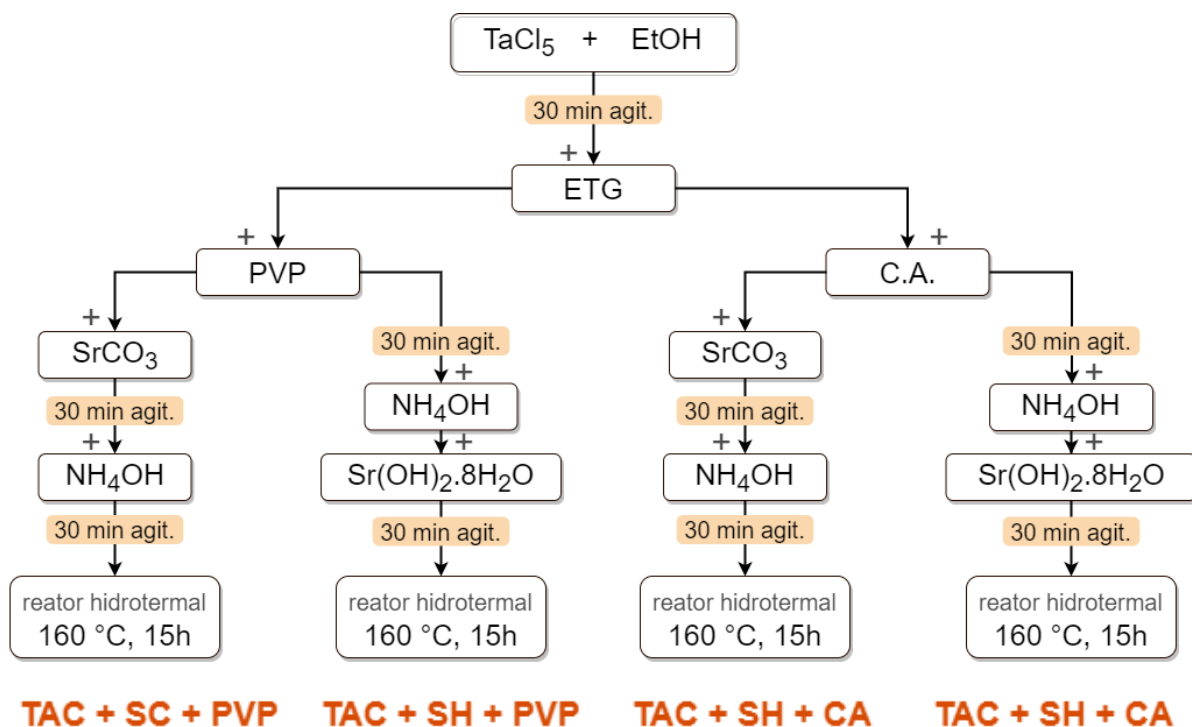
No caso da rota análoga, utilizando PVP e  $\text{Sr}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ , 300 mg do precursor de estrôncio foram adicionados à solução  $\text{TaCl}_5$ , etanol e ETG (previamente sob agitação). A adição do precursor de estrôncio se deu no mesmo momento da adição de 1,5 mL de  $\text{NH}_4\text{OH}$ , com agitação por mais 30 minutos. A solução obtida foi transferida para o reator de Teflon envolto por uma camisa de aço e foi colocada sob mesmas condições descritas para rota TAC + SC + PVP, ou seja, 160 °C por 15 h. Esta rota foi denominada TAC + SH + PVP.

Para a rota utilizando ácido cítrico e  $\text{SrCO}_3$  foram adicionados, após solubilização do  $\text{TaCl}_5$ , 2,5 mL de etilenoglicol (ETG) e 1,5 g de ácido cítrico (CA). Também foram adicionados neste momento 103 mg de  $\text{SrCO}_3$  a solução sob agitação por mais 30 minutos. Finalmente, foi adicionado 1,5 mL de  $\text{NH}_4\text{OH}$  com agitação por mais 30 minutos. A solução foi transferida para um reator de Teflon envolto por uma camisa de aço e foi colocada sob mesmas condições de temperatura e tempo descritas para rota TAC + SC + PVP, ou seja, 160 °C por 15 h. Esta rota foi denominada TAC + SC + CA.

Para a rota análoga utilizando ácido cítrico e  $\text{Sr}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ , 300 mg do precursor de estrôncio foi a solução de  $\text{TaCl}_5$ , etanol e ETG (previamente sob agitação). A adição do precursor de estrôncio se deu no mesmo momento da adição de 1,5 mL de  $\text{NH}_4\text{OH}$ , com agitação por mais 30 minutos. A solução obtida foi transferida para o reator de Teflon envolto por uma camisa de aço e foi colocada sob mesmas condições de temperatura e tempo descritas para rota TAC + SC + PVP, ou seja, 160 °C por 15 h. Esta rota foi denominada TAC + SH + CA.

Decorrido o tempo de síntese, para as rotas utilizando PVP os solventes foram removidos por lavagem em etanol e centrifugação, sendo o processo repetido 5 vezes, e o produto obtido foi seco a 80 °C em uma estufa durante 12h. Para as rotas utilizando ácido cítrico, o produto obtido foi tratado termicamente a 550 °C por 12h, seguindo a metodologia característica para rotas por complexo polimerizado.<sup>86,92</sup> Ambos os materiais obtidos foram pós de coloração branca. Para fins de comparação com as rotas utilizando ácido cítrico, os produtos obtidos pelas rotas utilizando PVP também foram tratados termicamente a 550 °C, por 3h, após secos.

Os produtos de síntese foram rotulados de acordo com as rotas utilizadas, como TAC + SC + PVP, TAC + SC + CA, TAC + SH + PVP e TAC + SH + CA, e pode ser visto na Figura 10 um resumo das rotas utilizadas com o precursor de TaCl<sub>5</sub>.



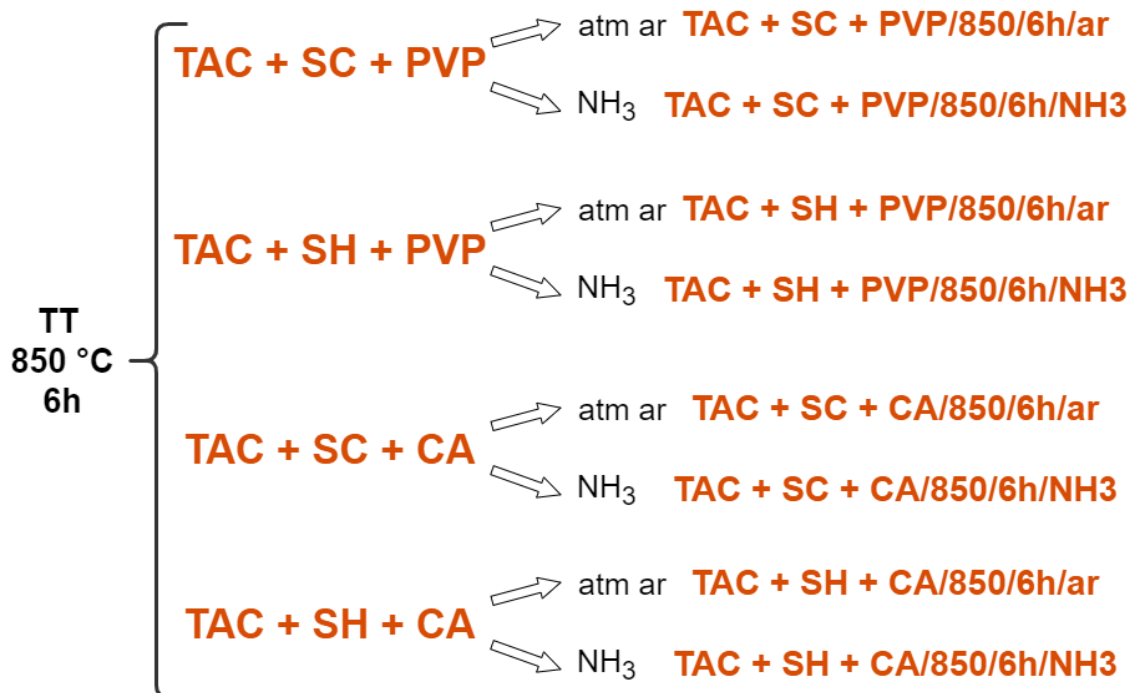
**Figura 10.** Diagrama resumindo as rotas de síntese a partir de TaCl<sub>5</sub>.

É importante ressaltar que, devido à reatividade do TaCl<sub>5</sub> com água, foram utilizados solventes apropriados (etanol absoluto) visando evitar contaminação com umidade durante o processo de solubilização do TaCl<sub>5</sub>, que provavelmente conduz, após a troca de ligantes, à

formação de uma espécie  $Ta(OEt)_5$ , mais estável que o precursor clorado em relação à reatividade com água.<sup>59</sup> Por este motivo, também, os reagentes  $NH_4OH$  (disponível em solução aquosa 34%) e  $Sr(OH)_2 \cdot 8H_2O$  foram sempre adicionados por último.

### 3.2.3 Tratamento térmico das amostras obtidas das sínteses com $TaCl_5$

O tratamento térmico das amostras TAC + SC + PVP, TAC + SC + CA, TAC + SH + PVP e TAC + SH + CA foi realizado com rampa de aquecimento de  $10\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ , sendo mantido a  $850\text{ }^\circ\text{C}$  por 6 horas. Foram realizados tratamentos em duas atmosferas: em ar atmosférico ou em amônia (processo de nitretação). Uma quantidade de aproximadamente 30 mg de cada amostra foi utilizada para cada tratamento térmico, a fim de obter uma nitretação homogênea. A Figura 11 resume as rotas utilizadas. As amostras foram rotuladas seguindo nomenclatura descrita na etapa anterior e adicionando as condições de tratamento térmico, como no exemplo: TAC + SC + PVP/850/6h/ $NH_3$ .



**Figura 11.** Diagrama resumindo as rotas de tratamentos térmicos realizados nas amostras sintetizadas a partir de  $TaCl_5$ .



### 3.3 Caracterização das amostras

#### 3.3.1 Caracterização óptica no UV-Vis

Com esta técnica, é possível avaliar o *bandgap* óptico de semicondutores utilizando, por exemplo, a teoria de Kubelka-Munk.<sup>99</sup> Para isso, são utilizados valores de absorbância, e a energia de *bandgap* pode ser determinada pelo gráfico obtido. Também é possível utilizar gráficos de Tauc, analisando a intersecção obtida com o eixo x por extrapolação.<sup>100</sup> A caracterização óptica dos materiais obtidos foi realizada utilizando-se um espectrofotômetro Varian Cary 5000 UV-Vis com uma esfera integradora para o modo reflectância difusa no laboratório de Óptica e Laser do IF-UFRGS, fazendo varreduras do espectro entre 200 nm e 800 nm.

#### 3.3.2 Caracterização morfológica por MEV

Através da obtenção de imagens da superfície dos sólidos utilizando-se a técnica de Microscopia Eletrônica de Varredura, fomos capazes de determinar a morfologia dos compostos sintetizados, bem como caracterizar os tamanhos de partícula das estruturas. Para a análise de MEV das amostras sintetizadas, foi utilizado o equipamento JEOL JSM 6060, do Centro de Microscopia e Microanálise da UFRGS (CMM – UFRGS). As amostras foram dispersas (~ 3 mg) sob uma fita de carbono fixada no porta-amostra, metalizadas com Au previamente à análise, e as imagens foram obtidas utilizando uma energia de 15 a 20 keV. Para análise das dimensões dos nanotubos foi utilizado o programa Image-J,<sup>101</sup> onde, para cada dimensão (comprimento, diâmetro externo e largura da parede) foram realizadas 100 contagens, utilizando diferentes imagens de MEV, obtendo-se, então, a média e desvio padrão dessa amostragem.

#### 3.3.3 Caracterização estrutural e química por DRX e XPS

Para caracterização da estrutura de sólidos cristalinos foi utilizada a técnica de Difração de Raios X (DRX), através da qual é possível determinar a estrutura da rede cristalina pela análise dos difratogramas gerados. Para caracterização da composição química do material sintetizado, foi utilizada Espectroscopia de Fotoelétrons por Raios X (XPS). Para análise de DRX, foi utilizado Difratômetro Rigaku, Última IV com fonte Cu K $\alpha$  ( $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$ ), do Centro

de Nanotecnologia (CNANO – UFRGS), com intensidades registradas por quatro segundos em cada passo, varrendo  $2\theta$  entre 10 e 70°. Os dados obtidos foram analisados pelo programa *Crystallographica Search-Match* (Oxford Cryosystems Ltd) em conjunto com o banco de dados ICSD- PDF2 – *International Centre for Diffraction Data*. Para análise de XPS, foi utilizado equipamento OMICRON (CHA - *Concentric Hemispherical Analyser*), utilizando radiação Al/K $\alpha$  (1486,6 eV) e ânodo operado a 15 kV, 15 mA e 225W. As amostras foram depositadas sobre fita de cobre em porta amostras de molibdênio e transferidas para a pré-câmara. A pressão na câmara de análise foi de  $1 \times 10^{-9}$  mbar. O espectro de varredura (*survey*) foi obtido com uma energia de passagem de 50 eV e passo de 1 eV e as regiões específicas de interesse foram obtidas em uma resolução maior, com energia de passagem de 10 eV e passo de 0.1 eV. Os espectros obtidos foram analisados com programa CasaXPS, e a calibração foi feita ajustando o sinal de C 1s adventício em 285 eV.

### 3.4 Produção de H<sub>2</sub>

Para realizar as medidas fotocatalíticas foi utilizado um sistema com uma lâmpada de xenônio (Xe) de 300 W. Uma quantidade de 10 mg de cada amostra (sintetizadas pelas rotas consideradas ótimas) foi dispersa em um reator com janela de quartzo em solução de 10% de etanol em água (8,5 mL de água deionizada + 2,5 mL de etanol P.A.), de forma que o sistema continha 1 mg de amostra por mL de solução. O etanol foi utilizado como reagente de sacrifício para diminuir a taxa de recombinação do par elétron-lacuna foto gerado, agindo como doador de elétrons e sendo oxidado pelos “lacunas” foto gerados na banda de valência. A solução foi previamente mantida em ultrassom por 30 min para a melhor dispersão do pó e foi borbulhada com argônio para retirada de oxigênio dissolvido. Uma purga com argônio e vácuo foi realizada até que a solução apresente teor de oxigênio suficientemente baixo, sendo medido por injeção de alíquota no cromatógrafo e avaliada área de O<sub>2</sub> detectada. A geração de H<sub>2</sub> foi monitorada pelo período de 1 h, mantendo a temperatura constante durante o processo em 25 °C. A análise dos gases gerados foi feita em cromatógrafo a gás da marca Agilent com coluna molecular *sieve* “Ms5a” e com argônio como gás de arraste. O detector utilizado foi de condutividade térmica (TCD) para os gases H<sub>2</sub> e O<sub>2</sub>.

## 4 Resultados e discussão

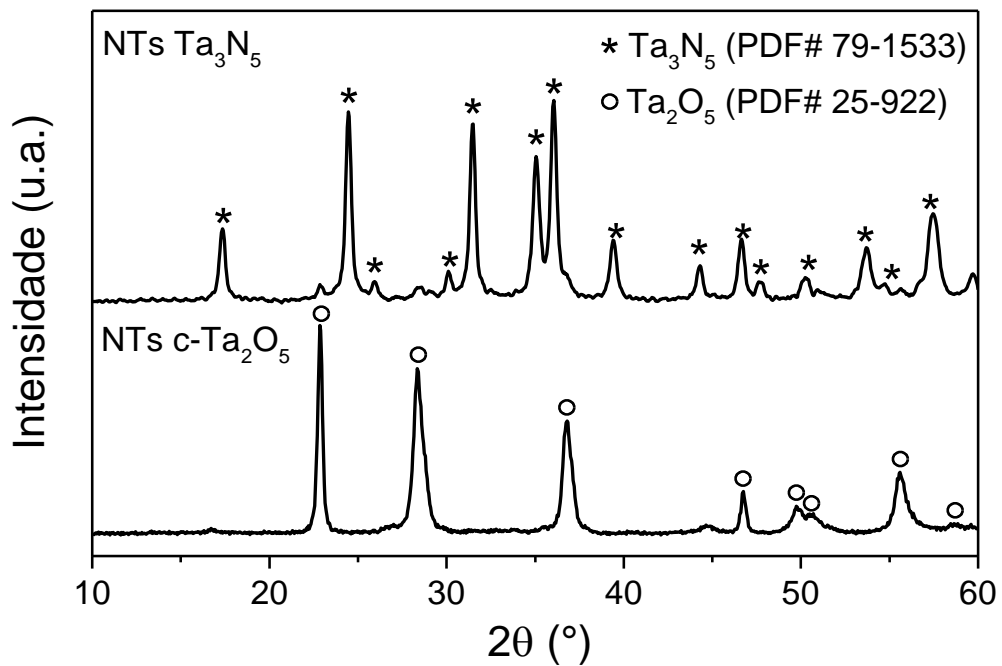
### 4.1 Nanotubos de Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> e Ta<sub>3</sub>N<sub>5</sub>

A partir de análise dos difratogramas das amostras obtidas pelo processo de anodização e nitretação, que podem ser vistos na Figura 12, foi possível confirmar as fases de Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> e Ta<sub>3</sub>N<sub>5</sub>. Os padrões de difração foram comparados com banco de dados do *International Centre for Diffraction Data* (ICDD), antigo *Joint Committee on Powder Diffraction Standards* (JCPDS). O difratograma do material obtido após anodização, portando amorfo, se encontra no apêndice (A-1). Ambos Ta<sub>3</sub>N<sub>5</sub> e c-Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> se apresentam na forma ortorrômbica, que condiz com o observado na literatura.<sup>39,102</sup> O tamanho de cristalito foi avaliado através da Equação de Scherrer, que pode ser utilizada de maneira razoável para tamanhos entre 5 nm e 100 nm de cristalito,<sup>103</sup> e está descrita abaixo:

$$D = \frac{K\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (4)$$

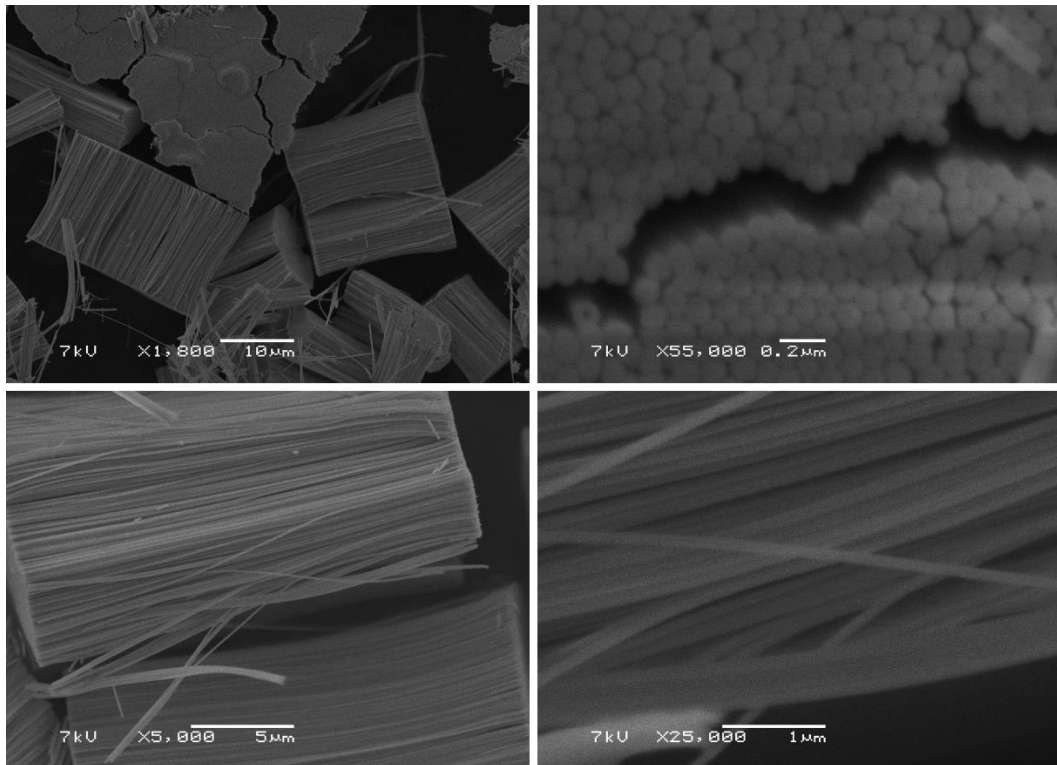
onde  $D$  é o tamanho de cristalito na direção perpendicular aos planos da estrutura,  $K$  é um fator numérico conhecido como fator de forma de cristalito, geralmente correspondendo a 0,9,  $\lambda$  é o comprimento de onda de raios X utilizado,  $\beta$  é a largura à meia altura do pico de difração e  $\theta$  é o ângulo de Bragg.<sup>104</sup>

A largura a meia altura dos picos (*full width at half maximum*, FWHM) foi obtida de dados experimentais, utilizando um software gráfico que modela uma função mista entre Gaussiana e Lorentziana a partir dos picos do difratogramas (neste caso, a função Voigt, que corresponde a uma combinação linear das duas funções). O valor de FWHM foi determinado utilizando a contribuição Lorentziana, que diz respeito ao tamanho de partícula, enquanto a contribuição Gaussiana pode ser atrelada a tensão da estrutura.<sup>105</sup> O pico principal de cada difratograma foi escolhido, de forma a se obter uma estimativa de tamanho de cristalito, mesmo que fases distintas não sejam diretamente comparáveis nesse aspecto. Foram encontrados para o tamanho de cristalito os valores de 47 nm para c-Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> e 34 nm para Ta<sub>3</sub>N<sub>5</sub>, que estão de acordo com a literatura.<sup>34,36</sup>

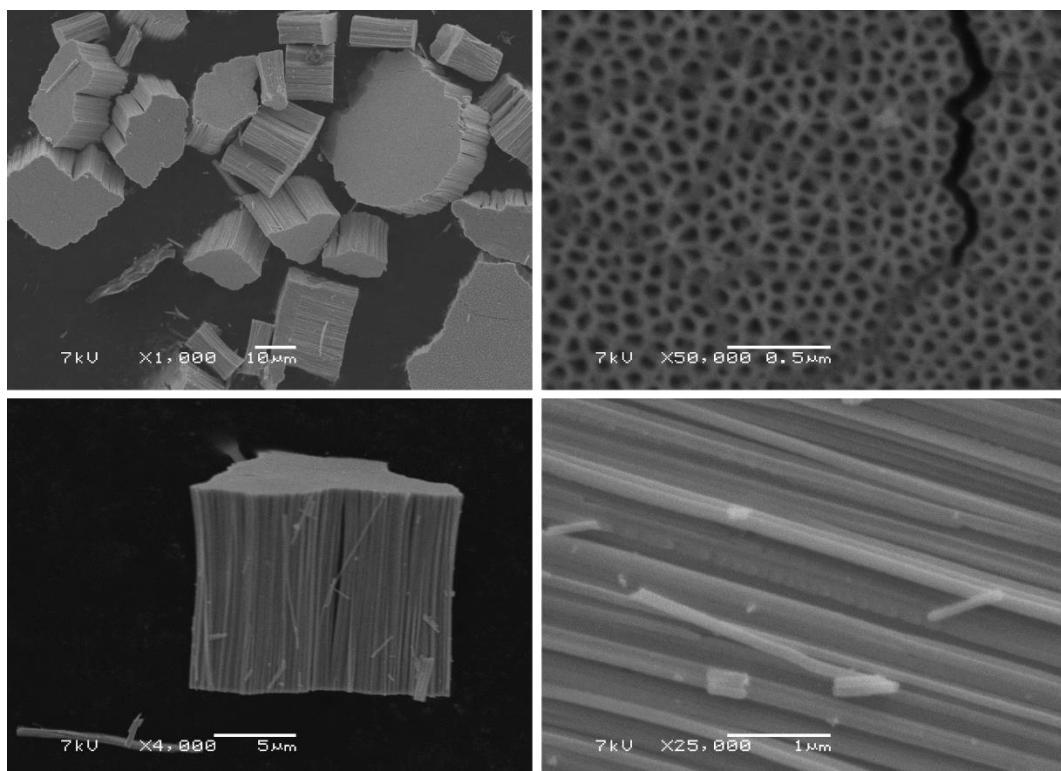


**Figura 12.** Difratomogramas das amostras obtidas de NTs de c-Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> e Ta<sub>3</sub>N<sub>5</sub>.

Nanotubos de a-Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> foram encontrados, aglomerados lado a lado, conforme pode ser observado na Figura 13. As dimensões médias dos tubos são de:  $16,3 \pm 2,45 \mu\text{m}$  de comprimento,  $116,2 \pm 3,63 \text{ nm}$  de diâmetro externo e  $34,9 \pm 3,70 \text{ nm}$  de largura de parede,<sup>102</sup> que são um pouco mais compridos que o esperado. Da mesma forma, pode ser visto nas imagens de MEV de Ta<sub>3</sub>N<sub>5</sub> (Figura 14) que o material também se encontra na forma de nanotubos, portanto o processo de nitretação não destruiu a nanoestrutura. O tamanho encontrado para os nanotubos de Ta<sub>3</sub>N<sub>5</sub> foi de  $12,7 \pm 0,10 \mu\text{m}$  de comprimento,  $160,8 \pm 51,4 \text{ nm}$  de diâmetro externo e  $53,5 \pm 11,3 \text{ nm}$  de largura de parede, sendo, portanto, um pouco menores em comprimento e com alargamento dos tubos e da parede.<sup>34</sup> Sabe-se que, por se tratar de um processo de temperaturas elevadas, a nitretação pode introduzir defeitos estruturais nos nanotubos. Pelas imagens é possível ver que alguns nanotubos se apresentam levemente quebrados.

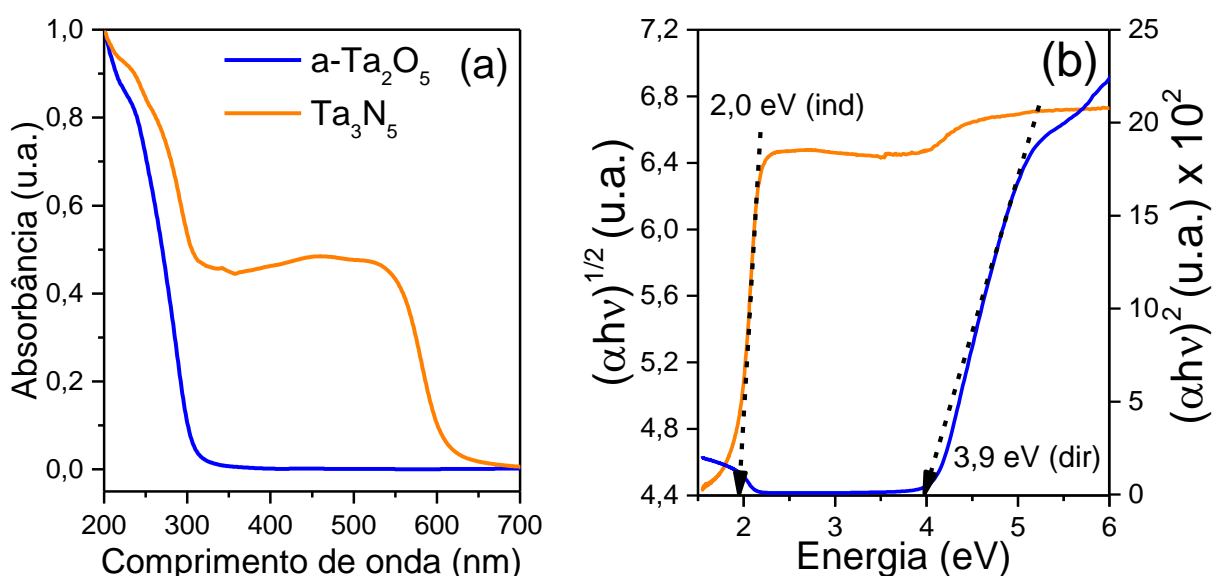


**Figura 13.** Imagens de MEV obtidas das amostras de  $\alpha$ -Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.



**Figura 14.** Imagens de MEV obtidas das amostras de Ta<sub>3</sub>N<sub>5</sub> (nitretação a 850 °C, 6h).

Na Figura 15a podem ser observados os espectros de absorção na região do UV-Vis das amostras de a-Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> e Ta<sub>3</sub>N<sub>5</sub>, com a-Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> apresentando borda de absorção em torno de 310 nm, enquanto Ta<sub>3</sub>N<sub>5</sub> apresenta borda de absorção em ca. de 600 nm, mostrando claramente a eficiência do processo de nitretação em converter Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> em Ta<sub>3</sub>N<sub>5</sub>.<sup>34,39</sup> Gráficos de Tauc para os materiais são apresentados na Figura 15b, dos quais foram obtidos os valores de energia de *bandgap* para Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> e Ta<sub>3</sub>N<sub>5</sub>, sendo de 3,9 eV (transição direta)<sup>106,107</sup> e 2,0 eV (transição indireta),<sup>108</sup> respectivamente.



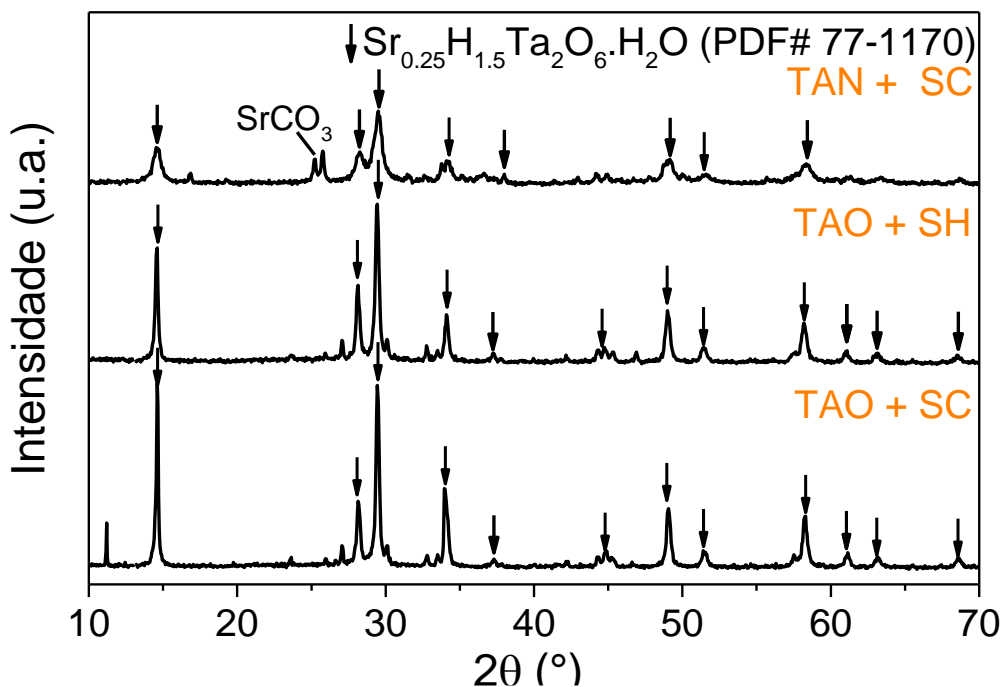
**Figura 15.** (a) Espectros de absorção obtidos no modo de reflectância difusa no UV-Vis do a-Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (em azul) e Ta<sub>3</sub>N<sub>5</sub> (em laranja) obtidos. (b) Gráficos de Tauc das amostras de NTs de a-Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (em azul) e Ta<sub>3</sub>N<sub>5</sub> (em laranja).

#### 4.2 Perovskita SrTaO<sub>2</sub>N a partir de NTs de Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> e Ta<sub>3</sub>N<sub>5</sub>

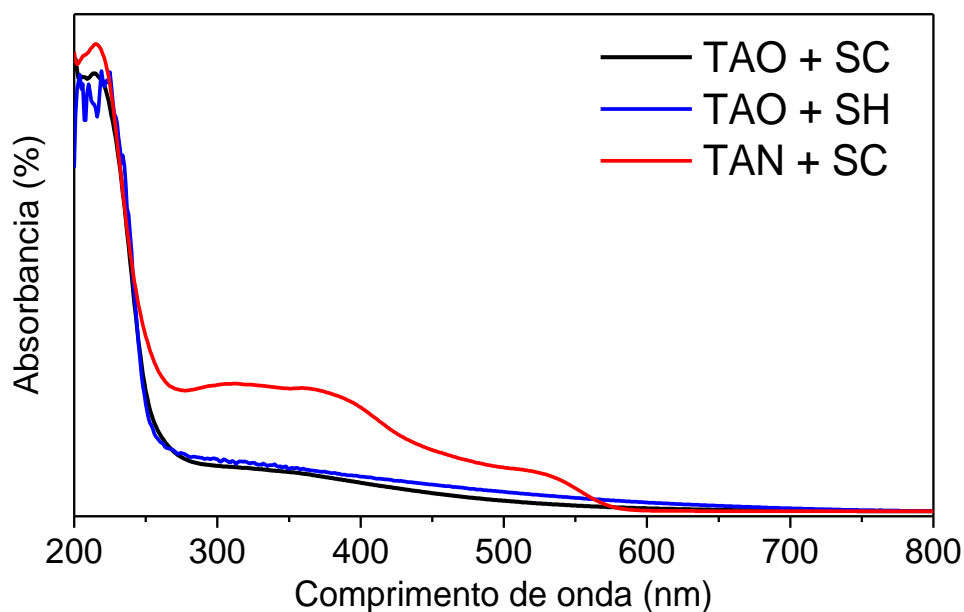
Após síntese hidrotermal foram obtidos pós de coloração branca quando se utilizou o precursor Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, e pós levemente rosados quando se utilizou Ta<sub>3</sub>N<sub>5</sub>. Estes materiais (TAN + SC, TAO + SC e TAO + SH) apresentaram em comum a formação do hidrato de tântalo e estrôncio, Sr<sub>0,25</sub>H<sub>1,5</sub>Ta<sub>2</sub>O<sub>6</sub>.H<sub>2</sub>O, como pode ser observado nos difratogramas apresentados na Figura 16. Este hidrato pode ser classificado como do tipo lepidocrocita protonada, com estrutura ortorrômbica e lamelar, análogo à vista na obtenção de titanatos.<sup>109</sup> Embora não sejam observadas diferenças significativas nos materiais obtidos pelas três rotas, os difratogramas

sugerem menor conversão dos reagentes no hidrato, ao se utilizar o precursor  $Ta_3N_5$  ou ainda que o produto obtido se encontrava menos cristalino. Este resultado está possivelmente relacionado ao fato de que o nitrato passou por um processo de tratamento térmico anterior à síntese e se encontrava já cristalino, e, portanto, sua reatividade é menor do que a do material amorfo  $\alpha-Ta_2O_5$ . Também é possível afirmar que, conforme pode ser visto nas imagens de MEV apresentadas na Figura 14, os nanotubos podem ter passado por um processo de sinterização parcial, apresentando menor área superficial pois os tubos podem estar mais “aglomerados/compactados” uns aos outros. Com isso, a superfície disponível para reação é menor, o que influencia na reatividade deste precursor. Mais ainda, poderia haver a diminuição de grupos  $OH^-$  reativos na superfície desse precursor, dificultando a reação para promoção do hidrato a partir dos NTs de  $Ta_3N_5$ .

A caracterização óptica dos materiais obtidos após síntese hidrotermal e sem posterior tratamento térmico pode ser observada na Figura 17. Embora os materiais apresentem padrões de difração muito próximos, o espectro de absorção do produto obtido a partir do  $Ta_3N_5$  ainda mostra resquício do precursor, reforçando a sugestão de que seu estado cristalino o torna menos reativo.



**Figura 16.** Difrátogramas dos materiais obtidos após síntese hidrotermal sem posterior tratamento térmico.



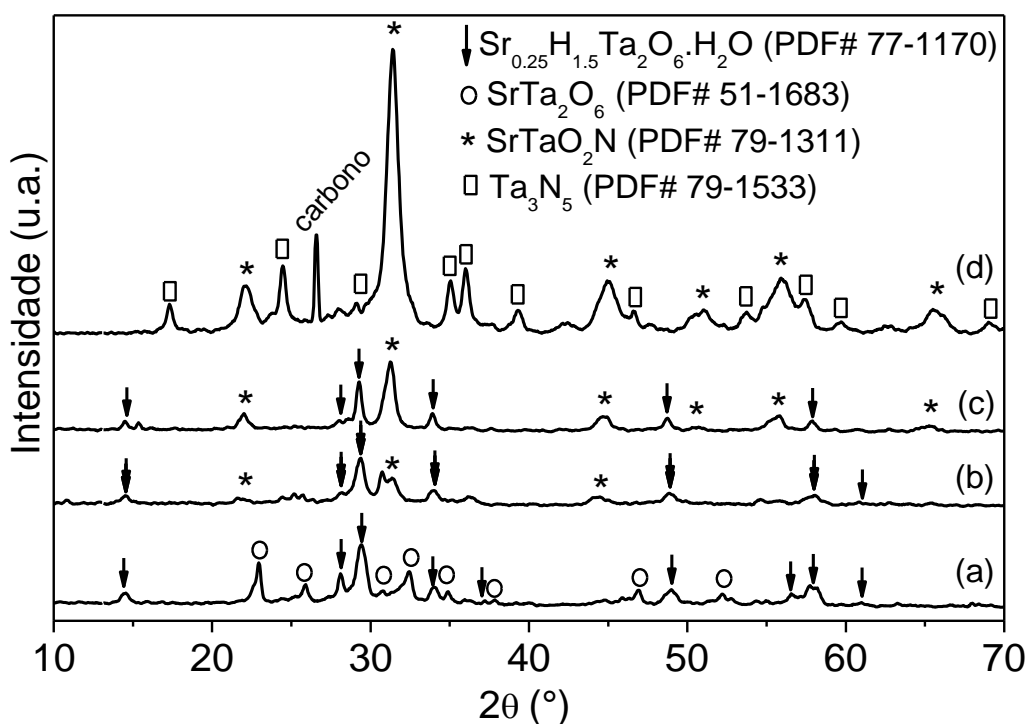
**Figura 17.** Espectros de absorção na região do UV-Vis, obtidos no modo de reflectância difusa, das amostras sem tratamento térmico.

#### 4.2.1 Caracterização das amostras TAO + SC e TAN + SC após tratamento térmico em $\text{NH}_3$ por 6 e 10 horas em temperaturas de 850 °C e 950 °C

Os padrões de difração dos materiais obtidos utilizando o precursor de estrôncio  $\text{SrCO}_3$  estão apresentados na Figura 18. Nos difratogramas das amostras obtidas após síntese e 6h de nitreção a 850 °C, é possível observar que a fase  $\text{SrTaO}_2\text{N}$  foi obtida em pequena proporção e apenas através da rota que utilizou como precursor NTs de  $\text{Ta}_3\text{N}_5$  (amostra TAN + SC/850/6h/ $\text{NH}_3$ ). A síntese realizada a partir de NTs de  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  com nitreção a 850 °C e 6h (TAO + SC/850/6h/ $\text{NH}_3$ ) resultou na formação de uma fase de  $\text{SrTa}_2\text{O}_6$  provavelmente consequência da grande presença de oxigênio proveniente do precursor hidrato durante o tratamento térmico. Considerando a possibilidade de o processo de formação de  $\text{SrTaO}_2\text{N}$  ser cineticamente controlado, as amostras foram também submetidas a tratamento térmico a 850 °C por um tempo maior, de 10h.<sup>41</sup> Nesta condição as amostras TAN + SC/850/10h/ $\text{NH}_3$  e TAO + SC/850/10h/ $\text{NH}_3$  resultaram na formação majoritária da perovskita de interesse, com características da estrutura tetragonal, que é a mais comumente encontrada na literatura. Para a rota com o precursor óxido (TAO + SC/850/10h/ $\text{NH}_3$ ), são observados também picos associados ao hidrato, mostrando que talvez tratamentos térmicos mais longos poderiam resultar em conversão total para  $\text{SrTaO}_2\text{N}$ . Entretanto, a literatura mostra que a estrutura de

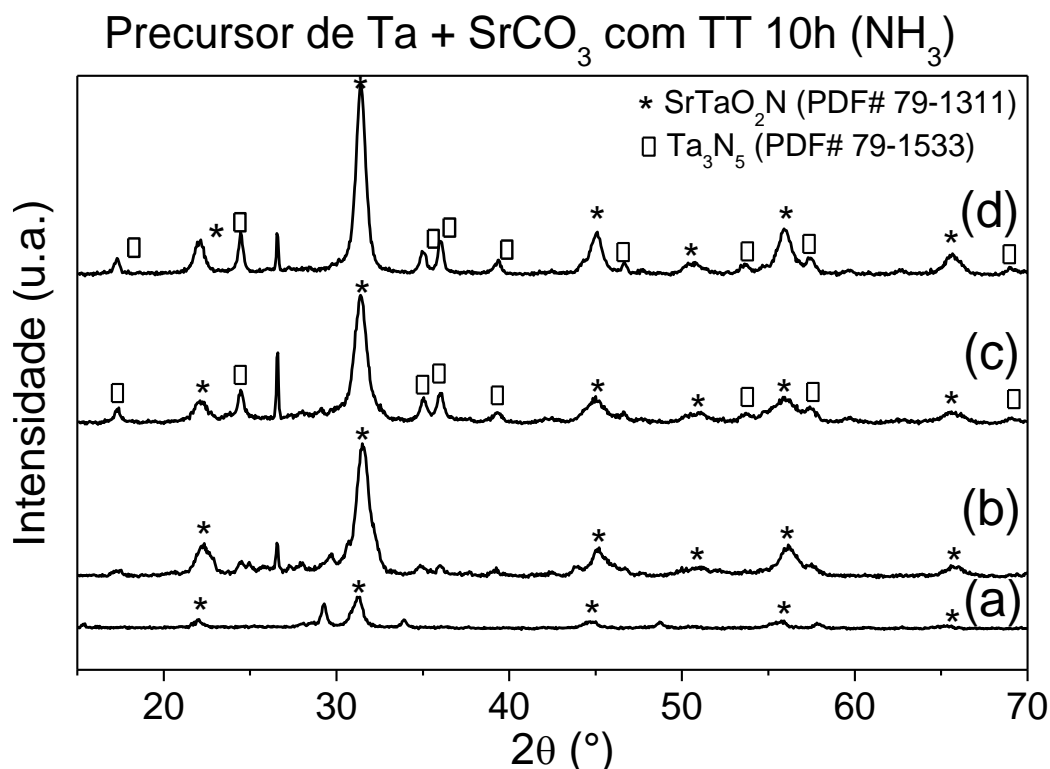


nanotubos colapsa em tempos de tratamento térmico maiores de 10h.<sup>41</sup> Para a rota com os precursor Ta<sub>3</sub>N<sub>5</sub> (TAN + SC/850/10h/NH<sub>3</sub>), o hidrato não é observado, e a fase SrTaO<sub>2</sub>N é bem mais cristalina, com a maior proporção da fase desejada. Entretanto, é observada a presença de Ta<sub>3</sub>N<sub>5</sub>, mostrando que a seletividade dessa rota não era ideal, bem como presença de uma provável impureza de carbono, provavelmente proveniente do ETG utilizado. Para fins de produção de H<sub>2</sub> apenas, desconsiderando a nanoestrutura e pureza do material, o material obtido poderia ser um bom candidato para fotocatalise. Contudo, neste trabalho, o foco do estudo foi em relação ao mecanismo de obtenção do material puro e, preferencialmente, nanoestruturado.



**Figura 18.** Difrátogramas dos materiais sintetizados (a) TAO + SC/850/6h/NH<sub>3</sub>, (b) TAN + SC/850/6h/NH<sub>3</sub>, (c) TAO + SC/850/10h/NH<sub>3</sub> e (d) TAN + SC/850/10h/NH<sub>3</sub>.

Ao levar em consideração o limite cinético do processo de formação da perovskita, foi feita tentativa de conduzir a formação a através de aumento de temperatura. Para tanto, as amostras TAN + SC e TAO + SC foram submetidos à tratamento térmico de 10h em 950 °C. Os resultados estão apresentados na Figura 19, com comparação dos difratogramas obtidos com os já apresentados da síntese com tratamento térmico em 10h e 850 °C.



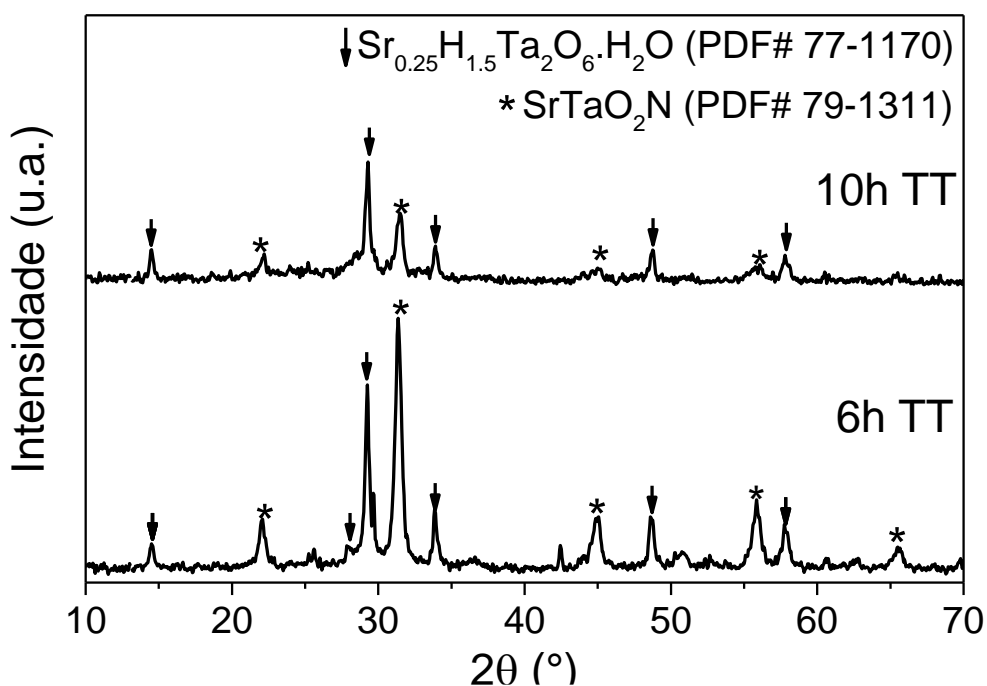
**Figura 19.** Difratogramas dos materiais obtidos após síntese hidrotérmal com tratamento térmico: (a) TAO + SC/850/10h/NH<sub>3</sub>, (b) TAO + SC/950/10h/NH<sub>3</sub> (c) TAN + SC/850/10h/NH<sub>3</sub> e (d) TAN + SC/950/10h/NH<sub>3</sub>.

É possível observar que a conversão e a cristalinidade do material obtido do precursor Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> aumentou significativamente com o tratamento térmico passando de 850 °C para 950 °C, ambos com tempo de 10h. O mesmo comportamento é observado para a amostra TAN + SC. É importante ressaltar que, ao passar por dois processos de tratamento térmico, a rota TAN + SC produz um material com maior quantidade de defeitos em sua estrutura cristalina, sendo, provavelmente, decorrentes de vacâncias de nitrogênio.<sup>32</sup> A temperatura de 850 °C foi considerada como uma temperatura ótima, por preservar a integridade da estrutura dos NTs,<sup>41</sup> sendo o foco deste trabalho. Apenas focando na obtenção da perovskita, desconsiderando sua nanoestrutura, a rota utilizando 950 °C pode ser mais viável. Como mencionado anteriormente, grande parte das rotas para síntese de SrTaO<sub>2</sub>N utilizam temperaturas muito mais altas e tempos prolongados de síntese e/ou tratamento térmico. Poucas rotas de síntese de SrTaO<sub>2</sub>N descritas na literatura utilizam temperaturas na faixa de 800 a 900 °C para o tratamento térmico com NH<sub>3</sub>,<sup>31,84,110</sup> como utilizadas neste trabalho. Sabe-se que temperaturas elevadas, maiores que

900 °C, mesmo em menores tempos de tratamento térmico também comprometem a nanoestrutura.<sup>41</sup> Dessa forma, não foram feitos mais testes com temperaturas maiores que 850 °C. É possível encontrar no Apêndice, Figura A-3, uma imagem de MEV da estrutura de nanotubos parcialmente colapsada da amostra TAO + SC/950/10h/NH<sub>3</sub>.

#### 4.2.2 Caracterização da amostra TAO + SH após tratamento térmico em NH<sub>3</sub> por 6 e 10 horas em temperatura de 850 °C e comparação com amostras TAO + SC e TAN + SC com mesmos tratamentos térmicos

Diferentemente dos resultados obtidos para sínteses utilizando SrCO<sub>3</sub>, ao utilizar Sr(OH)<sub>2</sub> juntamente de Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> a maior conversão para SrTaO<sub>2</sub>N é obtida após 6h de tratamento térmico e não 10h como observado para o SrCO<sub>3</sub>. Na Figura 20 é possível notar a proporção entre o hidrato ainda remanescente e a perovskita SrTaO<sub>2</sub>N aumentando ao passar de 6h de tratamento térmico para 10h.



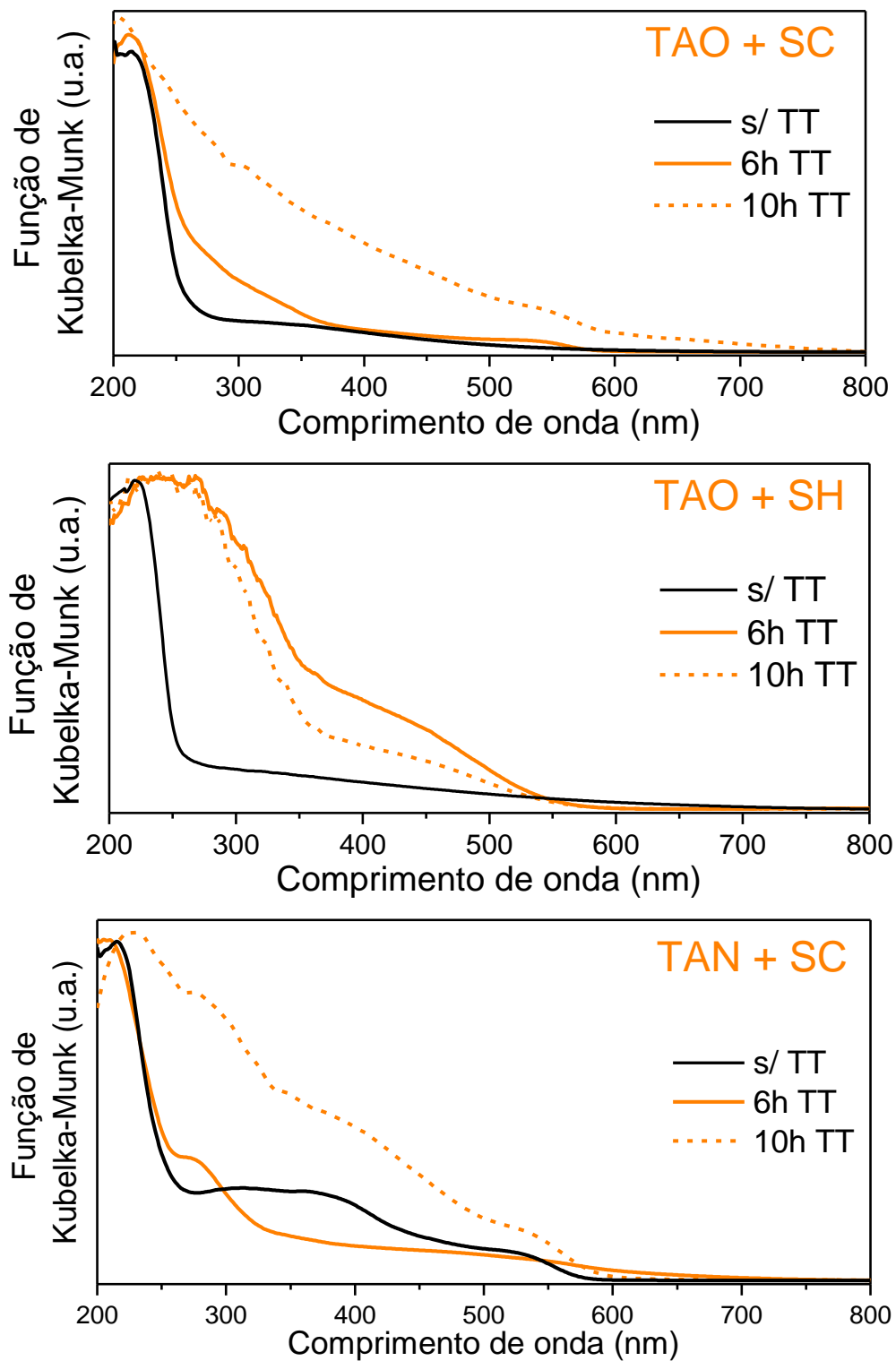
**Figura 20.** Difratogramas dos materiais obtidos pela rota TAO + SH após tratamentos térmicos em NH<sub>3</sub> de 6h e 10h, conforme descrito.

Na Tabela 2 são mostrados os valores de tamanho de cristalito para os materiais obtidos, utilizando o pico principal da fase com maior proporção. É possível observar que o hidrato apresenta um tamanho de cristalito razoavelmente grande, em especial para a amostra TAO + SC/850/6h/NH<sub>3</sub>, onde ainda não há formação majoritária da perovskita. Esta limitação cinética — que com 10h de tratamento térmico em NH<sub>3</sub> é vencida para obtenção do SrTaO<sub>2</sub>N de forma majoritária — pode ocorrer devido ao processo de cristalização do hidrato durante o tratamento térmico, deixando-o com menor reatividade.

**Tabela 2.** Análise de tamanho de cristalito dos produtos obtidos pelas rotas TAO + SC, TAO + SH e TAN + SC sem e com posterior tratamento térmico em NH<sub>3</sub>.

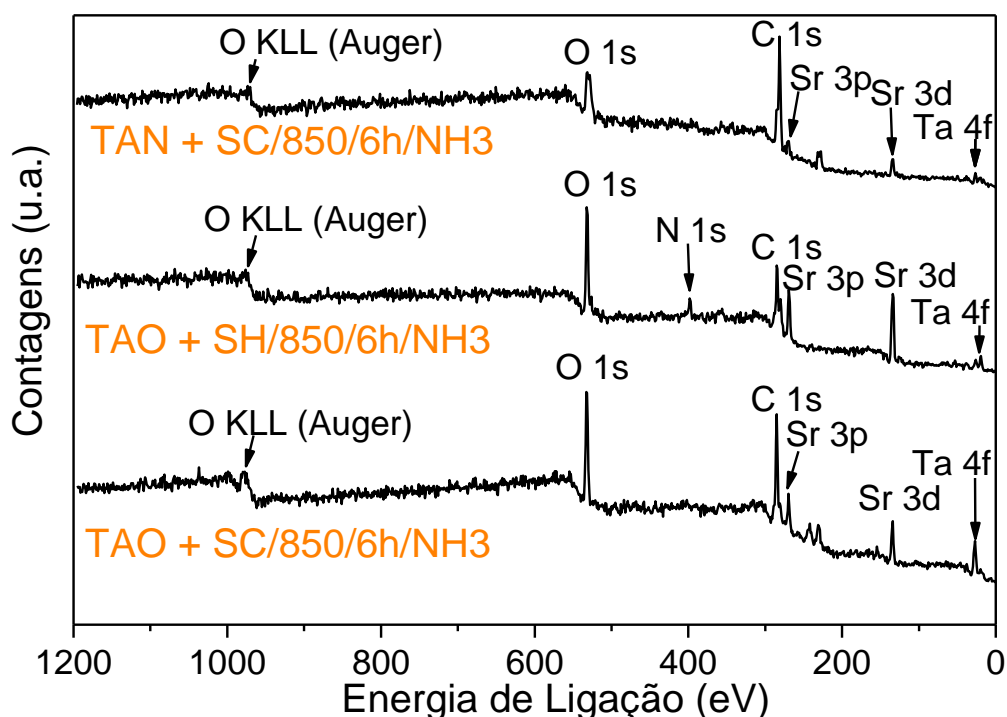
Amostra	Trat. térmico	Tamanho de cristalito (nm)
TAO + SC	sTT	57,5 (hidrato)
	850 °C 6h	80,5 (hidrato)
	850 °C 10h	32,7 (SrTaO <sub>2</sub> N)
	950 °C 10h	-
TAO + SH	sTT	37,6 (hidrato)
	850 °C 6h	24,2 (SrTaO <sub>2</sub> N)
	850 °C 10h	24,7 (hidrato)
TAN + SC	sTT	13,3 (hidrato)
	850 °C 6h	26,5 (hidrato)
	850 °C 10h	12,7 (SrTaO <sub>2</sub> N)
	950 °C 10h	21,1 (SrTaO <sub>2</sub> N)

Ao analisar os espectros de UV-Vis dos materiais (Figura 21), pode se observar que em todas as amostras o tratamento térmico resulta num deslocamento da borda de absorção para uma região de menor energia e no surgimento de modo de absorção na região do visível. Adicionalmente é observada uma dependência do comportamento óptico com o tempo de tratamento térmico. Este deslocamento para regiões de menores energias (*red-shift*) indica que possivelmente há uma dopagem de nitrogênio, que implica em uma diminuição do *bandgap* do material. Para TAN + SC foi necessário um maior tempo de tratamento térmico para que se observasse um maior deslocamento da borda de absorção, corroborando com a sugestão anterior de que o Ta<sub>3</sub>N<sub>5</sub>, por ser mais cristalino e apresentar uma menor reatividade, necessita de maior energia para promover os processos destrutivos e construtivos que envolvem a formação na nova fase.



**Figura 21.** Espectros de absorção obtidos no modo de reflectância difusa no UV-Vis das amostras obtidas a partir de NTs após síntese hidrotermal e posterior tratamento térmico conforme descrito.

Os espectros de XPS dos materiais obtidos após 6h de nitretação estão apresentados na Figura 22. A partir da análise da presença de pico referente ao N 1s somente no espectro da amostra obtido com Sr(OH)<sub>2</sub>, há um indício da diferença entre os produtos obtidos, e se pode sugerir que os mecanismos de reação ao se usar SrCO<sub>3</sub> ou Sr(OH)<sub>2</sub> sejam distintos. Contudo, como a técnica de XPS consiste em uma análise química da superfície do material, é possível que, ainda que se tenha obtido um padrão de difração que coincide com a perovskita, que se relaciona com o material *bulk* (ou seja, referente à estrutura interna, não superficial), a estequiometria e propriedades químicas da superfície não coincidam com SrTaO<sub>2</sub>N.



**Figura 22.** Espectros (*survey*) de XPS das amostras TAO + SC/850/6h/NH<sub>3</sub>, TAO + SH/850/6h/NH<sub>3</sub> e TAN + SC/850/6h/NH<sub>3</sub>.

Dessa maneira, ao avaliar as proporções encontradas pela análise dos espectros da Figura 22, foram obtidos os valores, em proporção atômica, que constam na Tabela 3. Para as três amostras é possível observar que a estrutura da superfície do material é bastante deficiente em Ta, portanto não apresentando a estequiometria da perovskita SrTaO<sub>2</sub>N. É importante lembrar que, para a amostra TAO + SC/850/6h/NH<sub>3</sub>, não há obtenção da fase SrTaO<sub>2</sub>N de

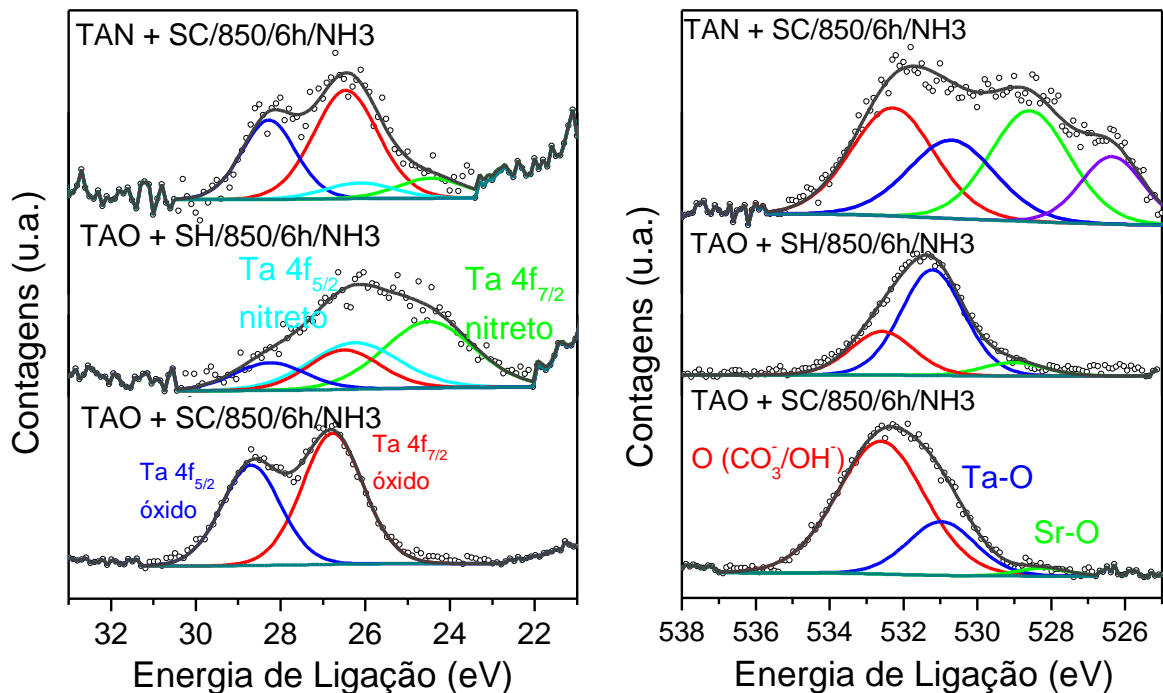
acordo com a difração de raios X (Figura 18). De modo geral, na superfície destas amostras há um excesso de estrôncio, principalmente na amostra TAO + SH/850/6h/NH<sub>3</sub>, podendo este estar na estrutura de perovskita de forma descompensada na superfície ou ainda se tratar de outra fase, por exemplo, SrO. Contudo, essa possível fase não se apresenta cristalina ou existe apenas nas primeiras monocamadas do material, uma vez que não foi identificada na difração de raios X. Para a amostra TAN + SC/850/6h/NH<sub>3</sub>, em especial, é possível ver a grande quantidade de carbono presente, provavelmente proveniente de SrCO<sub>3</sub> não reagido, corroborando com a baixa conversão a partir do precursor Ta<sub>3</sub>N<sub>5</sub> já comentado para obtenção da perovskita.

**Tabela 3.** Proporções atômicas obtidas a partir do espectro (*survey*) de XPS para as amostras TAO + SC/850/6h/NH<sub>3</sub>, TAO + SH/850/6h/NH<sub>3</sub> e TAN + SC/850/6h/NH<sub>3</sub>.

Amostra	Elemento	% atômica
TAO + SC/850/6h/NH <sub>3</sub>	Ta	3,0
	Sr	6,6
	C	59,2
	O	31,2
TAO + SH/850/6h/NH <sub>3</sub>	Ta	1,0
	Sr	14,7
	C	45,4
	O	29,8
	N	9,2
TAN + SC/850/6h/NH <sub>3</sub>	Ta	0,5
	Sr	2,1
	C	74,3
	O	23,1

Ao avaliar o espectro de alta resolução do Ta 4f (Figura 23), a energia de ligação (B.E., do inglês *binding energy*) do estado de Ta<sup>5+</sup> para a rota TAO + SC/850/6h/NH<sub>3</sub> é característica de um óxido,<sup>111</sup> com valores maiores em comparação ao encontrado nas outras duas rotas. Também pode ser visto que na rota TAN + SC/850/6h/NH<sub>3</sub>, há formação de ligações Ta-N (com espécies Ta<sup>4+</sup>) que deslocam a energia de ligação para valores menores.<sup>92</sup> Este resultado corroborada com o DRX apresentado na Figura 18, onde é observado que mesmo com somente 6h de tratamento térmico há a formação de SrTaO<sub>2</sub>N (em pequena quantidade).

Adicionalmente, na rota TAO + SH/850/6h/NH<sub>3</sub>, como já mencionado, é observada maior formação de SrTaO<sub>2</sub>N após 6h que após 10h de tratamento térmico. Isso fica evidente ao observar a proporção entre os picos de XPS entre nitreto e óxido (Figura 23). Utilizando Sr(OH)<sub>2</sub> para síntese hidrotermal e posterior tratamento térmico de 6h, a energia de ligação encontrada também é característica de Ta<sup>4+</sup>.<sup>111</sup> Mais especificamente, as energias de ligação encontradas estão de acordo com valores da literatura para a perovskita SrTaO<sub>2</sub>N.<sup>73</sup> Um estudo mais aprofundado acerca do mecanismo que leva a rota utilizando Sr(OH)<sub>2</sub> a diminuir a cristalinidade da perovskita com o decorrer do tempo de reação seria necessário, mas se pode sugerir que há perda do N no sistema já cristalino formado de SrTaO<sub>2</sub>N, o que pode cessar a incorporação de mais nitrogênio ao sistema. Também é possível sugerir que, utilizando Sr(OH)<sub>2</sub> como precursor, há formação *in situ* de SrCO<sub>3</sub><sup>112</sup> durante o tratamento térmico, não mais mantendo a difusão do Sr<sup>2+</sup> dentro da estrutura (que foi proporcionado pela síntese hidrotermal).



**Figura 23.** Espectros de XPS de alta resolução de Ta 4f (esquerda) e O 1s (direita) das amostras TAO + SC/850/6h/NH<sub>3</sub>, TAO + SH/850/6h/NH<sub>3</sub> e TAN + SC/850/6h/NH<sub>3</sub>.

Adicionalmente é possível observar no espectro de XPS do O 1s a presença de um pico em torno de 532,5 eV para todas as rotas utilizadas, característico de SrCO<sub>3</sub>.<sup>111</sup> Contudo,



também é possível afirmar que este pico é característico de oxigênio quimiossorvido,<sup>113</sup> ou ainda OH<sup>-</sup> presentes na superfície do material, uma vez que mais de uma destas espécies pode estar presente na amostra. Esse pico se encontra mais evidente nas amostras obtidas a partir de carbonato de estrôncio, e menos evidente nos materiais obtidos a partir de Sr(OH)<sub>2</sub>. A partir da análise dos espectros de XPS de alta resolução para o C 1s, é possível observar, além do pico de carbono em 285 eV, a presença do pico referente ao CO<sub>3</sub><sup>-</sup> para as amostras TAO + SH/850/6H/NH<sub>3</sub> e TAN + SC/850/6h/NH<sub>3</sub>, como pode ser visto na Figura A-4. Os picos presentes em 530,9 eV e 528,3 eV aproximadamente estão também presentes nas três rotas e são característicos de óxidos metálicos,<sup>111,114</sup> e são provavelmente associados às ligações metal-oxigênio na perovskita. Os picos de maior energia de ligação devem estar associados à ligação Ta-O, uma vez que o tântalo se apresenta em estados de oxidação Ta<sup>5+</sup> ou Ta<sup>4+</sup>, enquanto os picos de menor energia de ligação devem estar associados à ligação Sr-O, uma vez que o estrôncio se apresenta no estado de oxidação Sr<sup>2+</sup>. É possível observar no espectro de alta resolução para o oxigênio obtido da amostra TAN + SC/850/6h/NH<sub>3</sub> que há novamente a presença de uma fase cuja identificação não foi possível dado as análises realizadas.

Na Tabela 4 estão apresentadas as energias de ligação encontradas para os materiais obtidos. Uma vez que a calibração, ainda que feita da maneira mais cuidadosa possível, dependeu da posição do pico de carbono e que o Sr apresenta seu pico 3p<sub>1/2</sub> muito próximo ao C 1s (um exemplo detalhado do espectro pode ser visto no Apêndice, Figura A-5), muitas vezes estando sobrepostos, podem haver pequenas variações de até 0,2 eV, consideradas inerentes à técnica de calibração. Com base na célula unitária de perovskitas como o SrTaO<sub>2</sub>N, pela posição que os átomos de Sr ocupam, é provável que apenas a alteração da distância de ligação Sr-O tenha relevância nesse estudo.<sup>115</sup> Ainda que não se tenha uma descrição mais completa da estequiometria presente na superfície para a fase de interesse, esta metodologia foi empregada considerando a semelhança entre os espectros de alta resolução de Sr. Dessa forma, foi feita avaliação da variação da diferença entre a energia de ligação obtida para o O 1s (utilizando os picos em torno de 531 eV) e Sr 3d<sub>5/2</sub>, cujos valores obtidos estão apresentados na Tabela 5. A partir do valor obtido dessa diferença, foi possível observar que utilizando o precursor de Sr(OH)<sub>2</sub>, com o qual a perovskita é formada em menor tempo de tratamento térmico, em 6h de TT se obtém Sr com números de coordenação maiores, característicos da perovskita.<sup>115</sup> Contudo, mais estudos acerca da rota utilizando Sr(OH)<sub>2</sub> seriam necessários para explicar o mecanismo cinético.

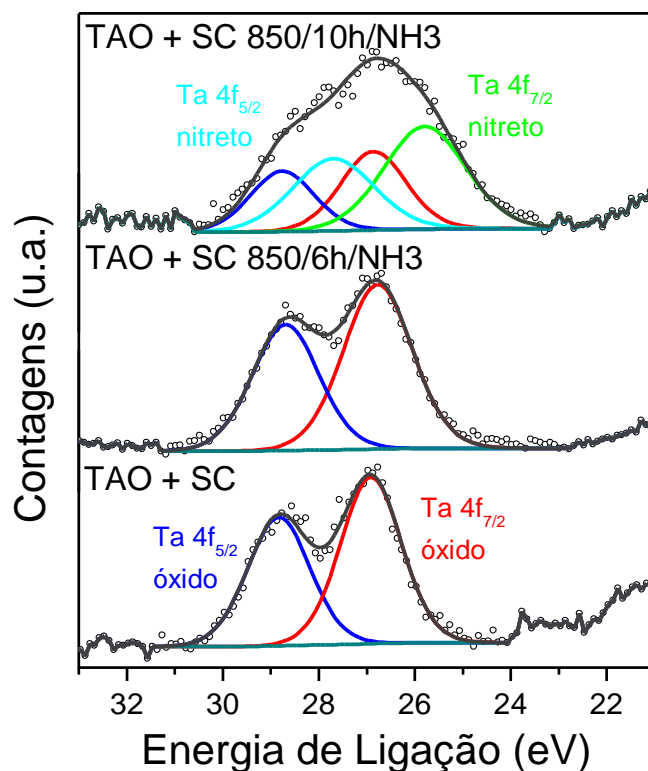
**Tabela 4.** Energias de ligação encontradas na análise de espectro das amostras TAO + SC/850/6h/NH<sub>3</sub>, TAO + SH/850/6h/NH<sub>3</sub> e TAN + SC/850/6h/NH<sub>3</sub>.

Amostra	Orbital	Energia de ligação (eV)
TAO + SC/850/6h/NH <sub>3</sub>	Ta 4f <sub>7/2</sub>	26,8
	Ta 4f <sub>5/2</sub>	28,7
	O 1s	532,6 ; 530,9 ; 528,4
TAO + SH/850/6h/NH <sub>3</sub>	Ta 4f <sub>7/2</sub>	26,5 (Ta <sup>5+</sup> ) ; 24,5 (Ta <sup>4+</sup> )
	Ta 4f <sub>5/2</sub>	28,3 (Ta <sup>5+</sup> ) ; 26,2 (Ta <sup>4+</sup> )
	O 1s	532,6 ; 531,2 ; 528,9
TAN + SC/850/6h/NH <sub>3</sub>	Ta 4f <sub>7/2</sub>	26,4 (Ta <sup>5+</sup> ) ; 24,9 (Ta <sup>4+</sup> )
	Ta 4f <sub>5/2</sub>	28,2 (Ta <sup>5+</sup> ) ; 26,6 (Ta <sup>4+</sup> )
	O 1s	532,3 ; 530,7 ; 528,6

**Tabela 5.** Energias de ligação encontradas na análise de espectro de XPS de Sr das amostras TAO + SC/850/6h/NH<sub>3</sub>, TAO + SH/850/6h/NH<sub>3</sub> e TAN + SC/850/6h/NH<sub>3</sub>.

Amostra	Orbital	Energia de ligação (eV)	$\Delta(\text{Sr-O})$
TAO + SC/850/6h/NH <sub>3</sub>	Sr 3d <sub>5/2</sub>	134,1	396,9
TAO + SH/850/6h/NH <sub>3</sub>	Sr 3d <sub>5/2</sub>	133,1	396,0
TAN + SC/850/6h/NH <sub>3</sub>	Sr 3d <sub>5/2</sub>	133,4	397,3

Na Figura 24, são apresentados os espectros de XPS de Ta 4f das amostras obtidas pelas rotas utilizando SrCO<sub>3</sub> e NTs de Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, sem tratamento térmico. O material apresenta energia de ligação característica de Ta<sup>5+</sup>, com o estado do hidrato presente apenas. Após 6h de TT, temos ainda apenas o estado proveniente do hidrato presente. Ao comparar com o espectro após 10h de TT, é possível ver a evolução de estados característicos de Ta<sup>4+</sup> da ligação Ta-N formada na perovskita SrTaO<sub>2</sub>N. Na Tabela 6, estão apresentados os valores de energia de ligação dos orbitais encontrados.



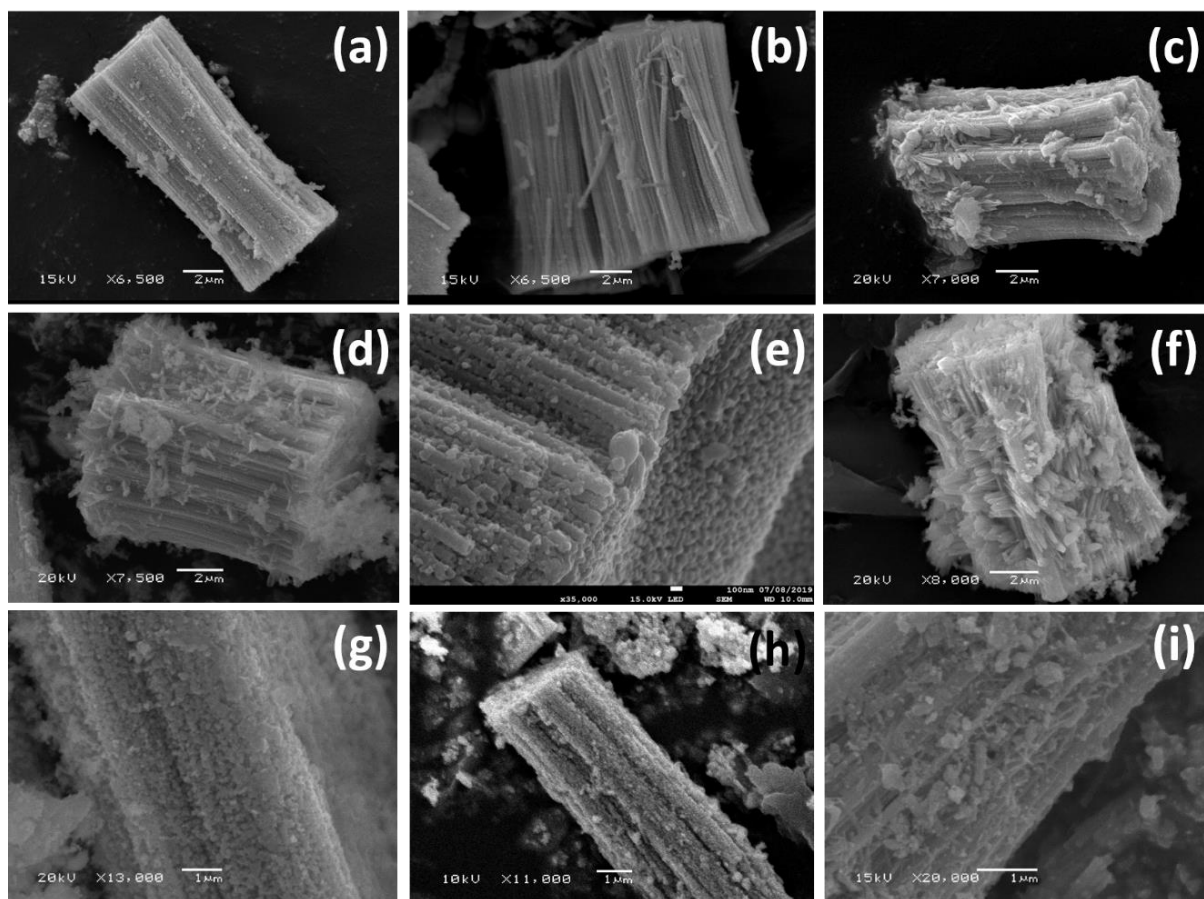
**Figura 24.** Espectros de XPS de alta resolução de Ta 4f das amostras TAO + SC, TAO + SC/850/6h/NH3 e TAO + SC/850/10h/NH3.

**Tabela 6.** Energias de ligação encontradas na análise de espectro de XPS das amostras TAO + SC, TAO + SC/850/6h/NH3 e TAO + SH/850/10h/NH3.

Amostra	Orbital	Energia de ligação (eV)
TAO + SC	Ta 4f <sub>7/2</sub>	26,9
	Ta 4f <sub>5/2</sub>	28,8
	O 1s	532,8 ; 530,8 ; 528,0
TAO + SC/850/6h/NH3	Ta 4f <sub>7/2</sub>	26,8
	Ta 4f <sub>5/2</sub>	28,7
	O 1s	532,6 ; 530,9 ; 528,3
TAO + SH/850/10h/NH3	Ta 4f <sub>7/2</sub>	26,9 (Ta <sup>5+</sup> ) ; 25,8 (Ta <sup>4+</sup> )
	Ta 4f <sub>5/2</sub>	28,8 (Ta <sup>5+</sup> ) ; 27,7 (Ta <sup>4+</sup> )
	O 1s	532,7 ; 530,5 ; 527,8

Por fim, ao analisar as imagens de MEV dos materiais (Figura 25), é possível observar que a morfologia de NTs nas três rotas utilizadas (Figura 25a, 25b e 25c), de forma geral, se manteve, ainda que com grânulos externos aos nanotubos. Após nitretação de 6h, a estrutura do

nanotubo se mantém ainda para as rotas partindo de NTs de  $Ta_2O_5$  (TAO + SC/850/6h/NH<sub>3</sub> e TAO + SH/850/6h/NH<sub>3</sub>), chamando atenção na quantidade de grânulos presentes ao redor dos tubos para a rota utilizando  $Sr(OH)_2$  em comparação com  $SrCO_3$ . Para a rota TAN + SC/850/6h/NH<sub>3</sub>, de forma geral os NTs parecem mais trincados e/ou porosos. Finalmente, após nitreção de 10h, a estrutura presente na rota TAO + SC/850/10h/NH<sub>3</sub> se assemelha muito à obtida anteriormente com  $Sr(OH)_2$  em 6h (TAO + SH/850/6h/NH<sub>3</sub>), com menos distinção entre os nanotubos. Para rota TAN + SC/850/10h/NH<sub>3</sub>, a estrutura dos tubos parece estar completamente colapsada.



**Figura 25.** Imagens de MEV dos materiais obtidos das amostras (a) TAO + SC, (b) TAO + SH e (c) TAN + SC, todas sem tratamento térmico, (d) TAO + SC/850/6h/NH<sub>3</sub>, (e) TAO + SH/850/6h/NH<sub>3</sub>, (f) TAN + SC/850/6h/NH<sub>3</sub>, (g) TAO + SC/850/10h/NH<sub>3</sub>, (h) TAO + SH/850/10h/NH<sub>3</sub>, (i) TAN + SC/850/10h/NH<sub>3</sub>.

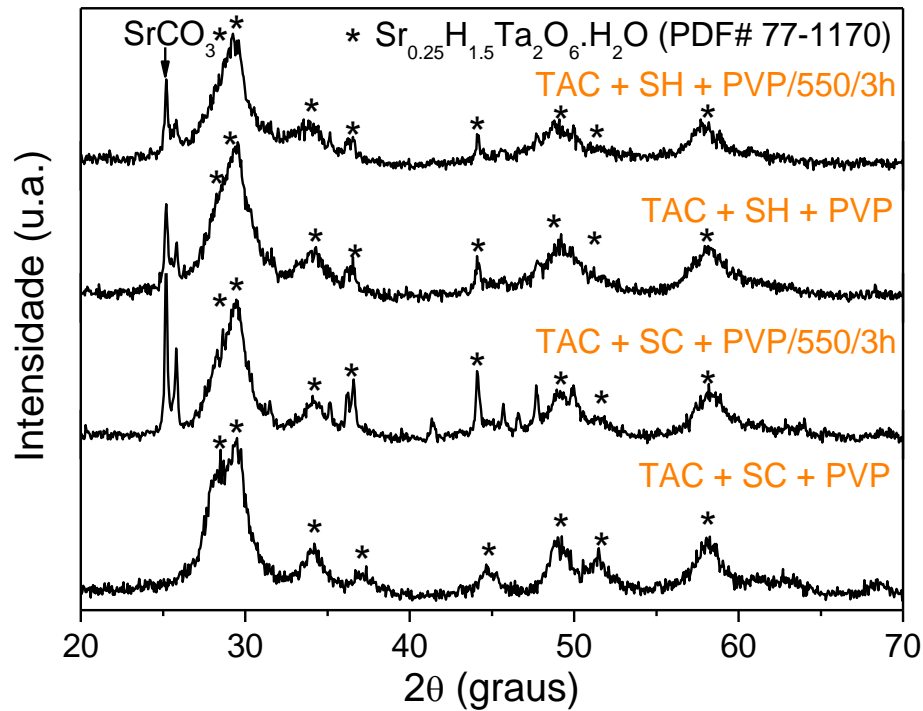
A partir dos dados apresentados, considerando o processo de síntese utilizado, é possível afirmar que o mecanismo utilizado nestas rotas consiste numa nucleação heterogênea da perovskita. Mais ainda, durante a síntese hidrotermal possivelmente ocorre uma incorporação dos íons de Sr na rede cristalina do precursor (NTs de Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> ou de Ta<sub>3</sub>N<sub>5</sub>) e posteriormente, uma reação de estado sólido em alta temperatura que, na presença de NH<sub>3</sub>, permite a formação da perovskita. Era esperado que, ao utilizar como precursor Ta<sub>3</sub>N<sub>5</sub>, a incorporação de nitrogênio seria favorecida e levaria à formação da fase SrTaO<sub>2</sub>N, o que não foi observado.

### 4.3 Perovskita SrTaO<sub>y</sub>N<sub>z</sub> a partir de TaCl<sub>5</sub>

#### 4.3.1 Amostras obtidas após síntese sem posterior tratamento térmico

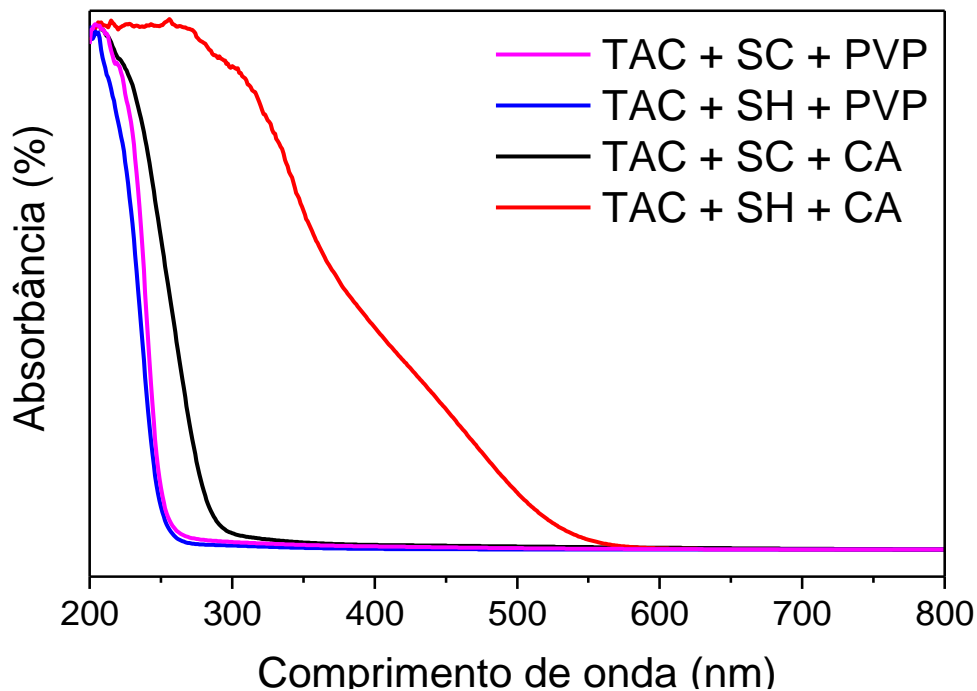
Utilizando PVP, os materiais apresentaram um padrão de difração que também se mostrou relacionado ao hidrato Sr<sub>0,25</sub>H<sub>1,5</sub>Ta<sub>2</sub>O<sub>6</sub>.H<sub>2</sub>O, assim como anteriormente observado para os precursores Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> e Ta<sub>3</sub>N<sub>5</sub> (Figura 26). Este resultado sugere fortemente que o mecanismo de formação da perovskita, por rota hidrotermal, passa pela formação do hidrato como intermediário, o que é esperado pela metodologia hidrotermal empregada, principalmente na presença de meio básico.<sup>109,116</sup> Isso já é bem estabelecido para titanatos e seus derivados, porém não foi possível encontrar na literatura uma afirmação acerca desse mecanismo para formação de tantalatos e seus oxinitretos. O hidrato também é obtido mesmo após tratamento térmico em atmosfera de ar (ambiente) a 550 °C, realizado para fins de comparação com os produtos obtidos pelas rotas com ácido cítrico. Portanto, até que seja feito tratamento térmico em temperaturas suficientemente altas para vencer a barreira energética de formação da perovskita, este hidrato é a fase principal encontrada utilizando PVP em rotas tanto com SrCO<sub>3</sub> como com Sr(OH)<sub>2</sub>. Ainda é possível associar o aumento da linha de base próximo de 30° ao PVP.<sup>117</sup>

De forma distinta, através das rotas utilizando ácido cítrico com SrCO<sub>3</sub> ou com Sr(OH)<sub>2</sub>, os produtos obtidos, sem posterior tratamento térmico, apresentam padrões de difração que não puderam ser indexados (Figura A-6). Sabe-se que o ácido cítrico pode agir como redutor de alguns cátions metálicos, originando metais ou cátions de menor carga positiva, e é possível supor que, com o aquecimento, poderia haver formação de uma mistura de fases metálicas ou óxidas, mas não foi possível concluir a identificação delas.



**Figura 26.** Difratogramas dos materiais obtidos nas rotas TAC + SC + PVP e TAC + SH + PVP após a síntese hidrotérmica sem TT e com TT de 550 °C em atmosfera de ar.

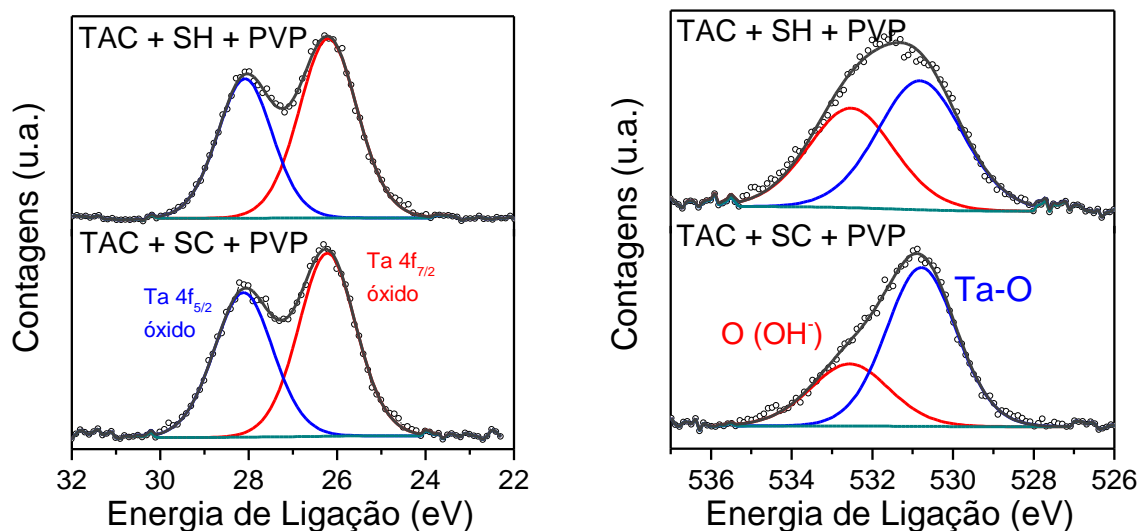
Na Figura 27 são apresentados os espectros de reflectância difusa das quatro amostras. Como pode ser observado as amostras “TAC + SC + PVP” e “TAC + SH + PVP” apresentam espectros bastante similares, com borda de absorção em torno de 250 nm. Isso é esperado, de acordo com o material encontrado pelo difratograma da Figura 26, que condiz com o hidrato, que tem uma energia de *bandgap* em torno de 4,9 eV.<sup>116</sup> Já no espectro do material obtido da rota utilizando ácido cítrico e SrCO<sub>3</sub>, “TAC + SC + CA”, é observada uma banda de absorção que se estende do ultravioleta até cerca de 500 nm. Não foi possível definir o motivo do comportamento distinto dessa amostra.



**Figura 27.** Espectros de absorção obtidos no modo de reflectância difusa no UV-Vis das amostras TAC + SC + PVP, TAC + SH + PVP, TAC + SC + CA e TAC + SH + CA sem posterior tratamento térmico.

Na Figura 28 estão apresentados os espectros de XPS de Ta 4f das amostras obtidas ao se utilizar PVP e sem posterior tratamento térmico (amostras TAC + SC + PVP e TAC + SH + PVP). Em ambas amostras, é possível observar que as energias de ligação características de Ta<sup>5+</sup> são muito próximas àquelas obtidas das amostras após síntese hidrotermal utilizando como precursores NTs de Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> e Ta<sub>3</sub>N<sub>5</sub>. O espectro de alta resolução para o O 1s mostra o pico em torno de 530,9 eV, também encontrado nas rotas descritas na seção anterior, para ambos precursores de Sr utilizados, que foi designado como referente à ligação Ta-O. Não foi possível encontrar o pico referente a ligação Sr-O pela análise de XPS nestas amostras, o que indica uma possível ausência desse grupo na superfície dos materiais. Também é possível observar o pico associado anteriormente ao carbonato e/ou grupos OH<sup>-</sup> ligados à superfície, cuja proporção é maior no material obtido da rota utilizando Sr(OH)<sub>2</sub>. Como, pela análise dos espectros de C 1s destas amostras, não foi possível encontrar um pico de energia de ligação característico da espécie CO<sub>3</sub><sup>-</sup>, se descartou a correlação do pico com o espectro de O 1s na Figura 28, sendo considerado o pico em vermelho como de OH<sup>-</sup> ligadas à superfície. Contudo, há a presença de

picos referentes a  $\text{SrCO}_3$  nos difratogramas apresentados na Figura 26 para esta amostra, portanto foi considerado que, para o material *bulk*, há a presença de mistura de fases, enquanto na superfície (pela análise de XPS), a presença de  $\text{SrCO}_3$  não foi identificada.



**Figura 28.** Espectros de XPS de alta resolução de Ta 4f (esquerda) e O 1s (direita) dos materiais sintetizados pelas rotas TAC + SC + PVP e TAC + SH + PVP antes do posterior tratamento térmico.

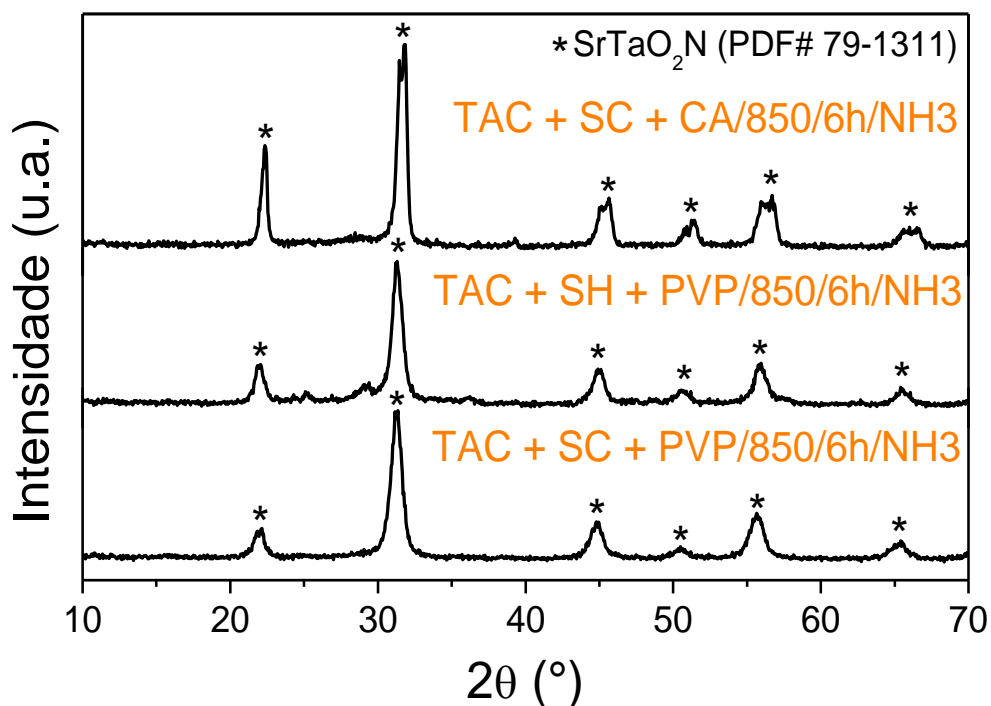
#### 4.3.2 Amostras obtidas após síntese hidrotermal e posterior tratamento térmico

O tratamento térmico de 6h em atmosfera de  $\text{NH}_3$  resultou na formação da perovskita  $\text{SrTaO}_2\text{N}$ , exceto quando utilizado ácido cítrico e  $\text{Sr}(\text{OH})_2$  (rota TAC + SH + CA/850/6h/ $\text{NH}_3$ ). Esta última rota produziu um material cujo padrão de difração não pode ser indexado, que está apresentado na Figura A-7. Da mesma forma que foi discutido para os materiais antes do tratamento térmico utilizando ácido cítrico, se pode supor que há formação de uma mistura de fases de metais ou óxidos com cátions metálicos em baixo número de oxidação, ou ainda presença de fases carbonáceas, provenientes do aquecimento de material orgânico em atmosfera redutora, mas não foi possível identificar estas fases através do difratograma.

Os difratogramas das amostras tratadas a 850 °C por 6h em atmosfera de  $\text{NH}_3$ , denominadas TAC + SC + PVP/850/6h/ $\text{NH}_3$ , TAC + SH + PVP/850/6h/ $\text{NH}_3$  e TAC + SC + CA/850/6h/ $\text{NH}_3$ , podem ser vistos na Figura 29. As estruturas se encontram no limiar entre a



estrutura tetragonal (PDF# 79-1311) e cúbica (PDF# 78-1457) da perovskita, uma vez que, pela intensidade relativa dos picos, a proporção característica entre os picos em torno de  $2\theta = 31^\circ$  e  $21^\circ$ , aproximadamente, para fase tetragonal é de 6:1 e para fase cúbica é de 4:1. Nos difratogramas obtidos, essa relação é de 5:1 e até 3:1 no caso da para rota utilizando ácido cítrico e  $\text{SrCO}_3$ . Pela posição dos picos, não há diferença significativa para diferenciar tais estruturas. Portanto sugerimos que a perovskita obtida a partir de  $\text{TaCl}_5$  talvez não seja a mesma obtida utilizando NTs  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  e  $\text{Ta}_3\text{N}_5$  como precursores, mas sim a forma cúbica de  $\text{SrTaO}_2\text{N}$ . Todavia, é interessante ressaltar que o tratamento térmico de 6h para este caso foi suficiente para conversão total da perovskita, diferente das rotas utilizando  $\text{SrCO}_3$  descritas na seção anterior, uma vez que a reatividade do  $\text{TaCl}_5$  é muito maior que dos precursores de tântalo utilizados nela.

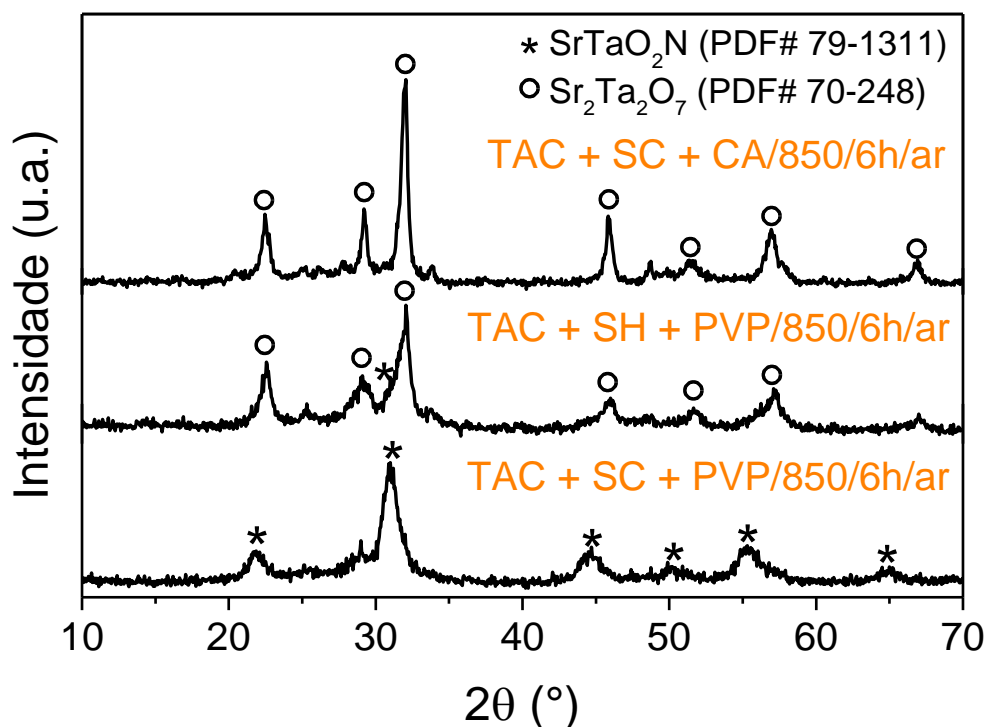


**Figura 29.** Difratogramas das amostras TAC + SC + PVP/850/6h/NH<sub>3</sub>, TAC + SH + PVP/850/6h/NH<sub>3</sub> e TAC + SC + CA/850/6h/NH<sub>3</sub>.

Quando as amostras foram submetidas a tratamento térmico em ar atmosférico, foram obtidos produtos diferentes para as diferentes rotas. Novamente, a rota utilizando ácido cítrico e  $\text{Sr}(\text{OH})_2$  (TAC + SH + CA/850/6h/ar) produziu um material cujo padrão de difração não foi

indexável com qualquer estrutura do banco de dados utilizado, sendo similar ao material da mesma rota tratado em  $\text{NH}_3$ . A amostra obtida de  $\text{TaCl}_5$ ,  $\text{SrCO}_3$  e PVP (TAC + SC + PVP/850/6h/ar) produziu um padrão de difração que pode ser indexado como perovskita  $\text{SrTaO}_2\text{N}$ , ainda que com picos bem menos definidos (Figura 30). Este resultado nos leva a acreditar que se trata de uma forma menos cristalina da perovskita, dado que a disponibilidade de N para formar o arranjo cristalino era bem menor. Sugerimos que a fonte de nitrogênio para esta reação foi possivelmente amônia proveniente do  $\text{NH}_4\text{OH}$  adicionado na síntese hidrotermal, que momento do tratamento térmico resultou em dopagem.

Para as outras rotas apresentadas na Figura 30, TAC + SH + PVP/850/6h/ar e TAC + SC + CA/850/6h/ar, o principal produto obtido é  $\text{Sr}_2\text{Ta}_2\text{O}_7$ , um dos mais comuns precursores utilizados na obtenção de  $\text{SrTaO}_2\text{N}$ . Os picos da amostra TAC + SH + PVP/850/6h/ar se encontram bastante alargados, com a possível presença do pico principal da perovskita  $\text{SrTaO}_2\text{N}$  concomitante com o pico principal do óxido  $\text{Sr}_2\text{Ta}_2\text{O}_7$ .



**Figura 30.** Difratomogramas das amostras TAC + SC + PVP/850/6h/ar, TAC + SH + PVP/850/6h/ar e TAC + SC + CA/850/6h/ar.

Na Tabela 7 estão apresentados os tamanhos de cristalito, que foram obtidos utilizando a Equação de Scherrer, de maneira análoga à utilizada nas seções anteriores, com a obtenção do valor de FWHM proveniente do pico mais intenso no difratograma. Dessa forma, os valores apresentados são referentes a fases diferentes, conforme descrito na tabela. É possível observar que o hidrato (que foi encontrado para as amostras TAC + SC + PVP e TAC + SH + PVP) é um material bem pouco cristalino para estas rotas, principalmente em comparação com o mesmo material partindo dos NTs. Isto pode explicar o menor tempo de tratamento térmico para obter a perovskita majoritariamente utilizando TaCl<sub>5</sub>. A fase SrTaO<sub>2</sub>N obtida apresenta um tamanho de cristalito maior do que o hidrato precursor para estas amostras, e é similar ao obtido partindo dos NTs para as amostras utilizando PVP. Porém, para a amostra partindo de SrCO<sub>3</sub> e ácido cítrico (TAC + SC + CA), o produto obtido após tratamento térmico, tanto em amônia quanto em ar, é bem mais cristalino que as demais amostras. Isso pode ser um indicativo de um menor tamanho das partículas produzidas utilizando PVP em comparação com àquelas obtidas utilizando a rota com ácido cítrico.

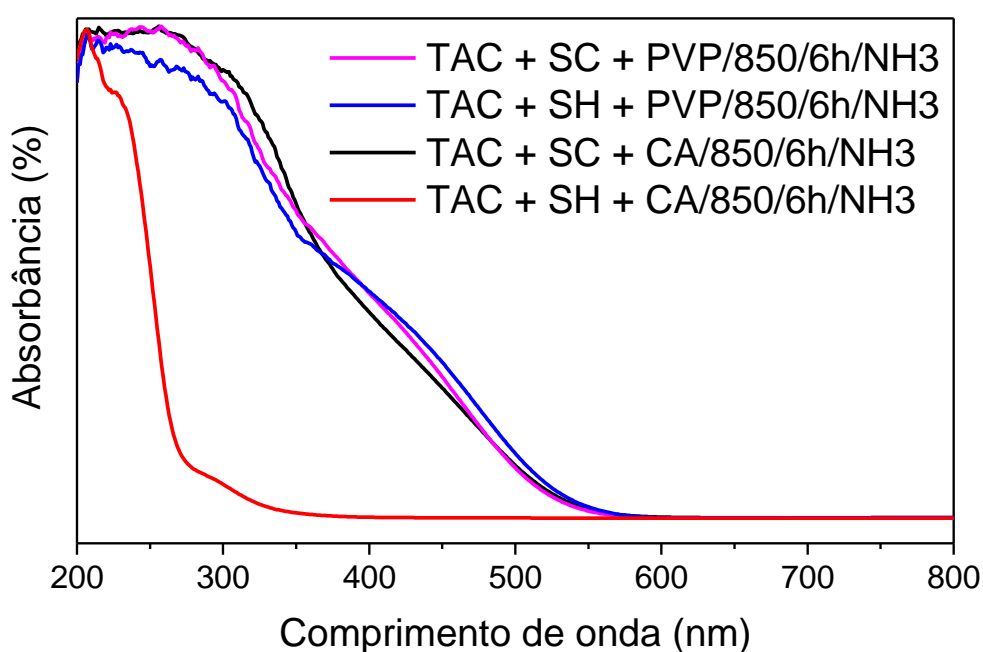
**Tabela 7.** Análise de tamanho de cristalito através da equação de Scherrer dos produtos obtidos pelas rotas TAC + SC + PVP, TAC + SH + PVP e TAC + SC + CA antes e após tratamento térmico.

Amostra	Trat. térmico	Tamanho de cristalito (nm)
<b>TAC + SC + PVP</b>	sTT	3,7 (hidrato)
	NH <sub>3</sub>	18,2 (SrTaO <sub>2</sub> N)
	atmosfera ar	6,5 (SrTaO <sub>2</sub> N)*
<b>TAC + SH + PVP</b>	sTT	4,2 (hidrato)
	NH <sub>3</sub>	17,0 (SrTaO <sub>2</sub> N)
	atmosfera ar	7,0 (Sr <sub>2</sub> Ta <sub>2</sub> O <sub>7</sub> )
<b>TAC + SC + CA</b>	sTT	-
	NH <sub>3</sub>	68,9 (SrTaO <sub>2</sub> N)
	atmosfera ar	24,9 (Sr <sub>2</sub> Ta <sub>2</sub> O <sub>7</sub> )

\*para a amostra TAC + SC + PVP, o tratamento térmico em atmosfera de ar, conforme o difratograma da Figura 30, pode ser correlacionado com a fase SrTaO<sub>2</sub>N, porém seriam necessárias mais análises para confirmar.

Nas Figura 31 é possível observar que todas amostras indexadas como sendo perovskita SrTaO<sub>2</sub>N, apresentam absorção em regiões do visível, com borda de absorção em torno de 550 nm. Com isso é possível inferir que são materiais que provavelmente apresentam *bandgap*

óptico em torno de 2,25 eV. Ainda na Figura 31, é possível ver uma fotografia das amostras que apresentaram a perovskita SrTaO<sub>2</sub>N como resultado na análise de DRX. A amostra com o espectro de absorção mais distinto, ou seja, da amostra TAC + SH + CA/850/6h/NH<sub>3</sub>, apresentava coloração branca. As demais amostras apresentaram uma coloração característica da perovskita SrTaO<sub>2</sub>N, com exceção da amostra TAC + SH + PVP/850/6h/NH<sub>3</sub>, que tinha uma coloração mais amarronzada. É possível afirmar que provavelmente esta amostra apresenta a coloração padrão esperada da perovskita, de acordo com seu espectro de absorção, mas contém impurezas, que podem estar associadas a alguns pequenos picos também vistos no difratograma da Figura 29, que mascaram a mesma.

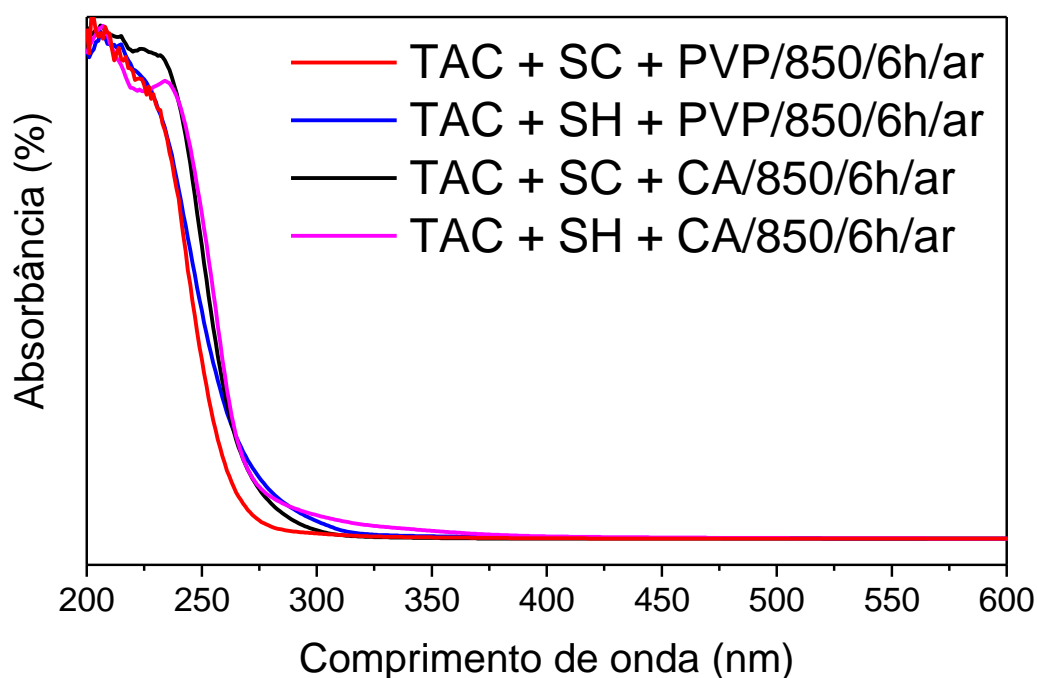


**TAC + SC + PVP/850/6h/NH<sub>3</sub>**      **TAC + SH + PVP/850/6h/NH<sub>3</sub>**      **TAC + SC + CA/850/6h/NH<sub>3</sub>**



**Figura 31.** (Acima) Espectros de absorção obtidos no modo de reflectância difusa no UV-Vis dos materiais sintetizados obtidos com as quatro rotas: TAC + SC + PVP/850/6h/NH<sub>3</sub>, TAC + SH + PVP/850/6h/NH<sub>3</sub>, TAC + SC + CA/850/6h/NH<sub>3</sub> e TAC + SH + CA/850/6h/NH<sub>3</sub>. (Abaixo) Fotografia digital das amostras obtidas com as rotas indicadas após tratamento térmico em atmosfera de NH<sub>3</sub> a 850 °C por 6h.

As amostras que passaram por tratamento térmico em ar atmosférico apresentaram espectros de reflectância difusa bastante similares, com borda de absorção em torno de 250 nm, característico de óxidos, como pode ser visto na Figura 32. Entretanto, isso não condiz com o padrão de difração da amostra obtida utilizando SrCO<sub>3</sub> e PVP (Figura 30), que é indexável com a perovskita SrTaO<sub>2</sub>N. Seria necessária uma análise de melhor resolução para confirmar o material obtido segundo esta rota e tratamento térmico mencionado. É possível supor que haja um óxido amorfo com uma proporção muito maior que a fase cristalina no sistema que dificulta a visualização, porém, por não apresentar alteração na linha de base do difratograma, geralmente presente em ângulos mais baixos, essa hipótese não pode ser confirmada. Como mencionado anteriormente, a rota utilizando Sr(OH)<sub>2</sub> + CA não produziu um padrão de difração indexável, e, através da análise de UV-Vis, também é possível verificar que tampouco apresenta absorção na faixa esperada para o SrTaO<sub>2</sub>N. Portanto, o resultado para esta rota de síntese ainda é inconclusivo sobre o composto obtido, porém é possível inferir que pode se tratar de um óxido, dado seu espectro de UV-Vis.



**Figura 32.** Espectros de absorção obtidos no modo de reflectância difusa no UV-Vis dos materiais sintetizados obtidos com as quatro rotas: TAC + SC + PVP/850/6h/ar, TAC + SH + PVP/850/6h/ar, TAC + SC + CA/850/6h/ar e TAC + SH + CA/850/6h/ar.

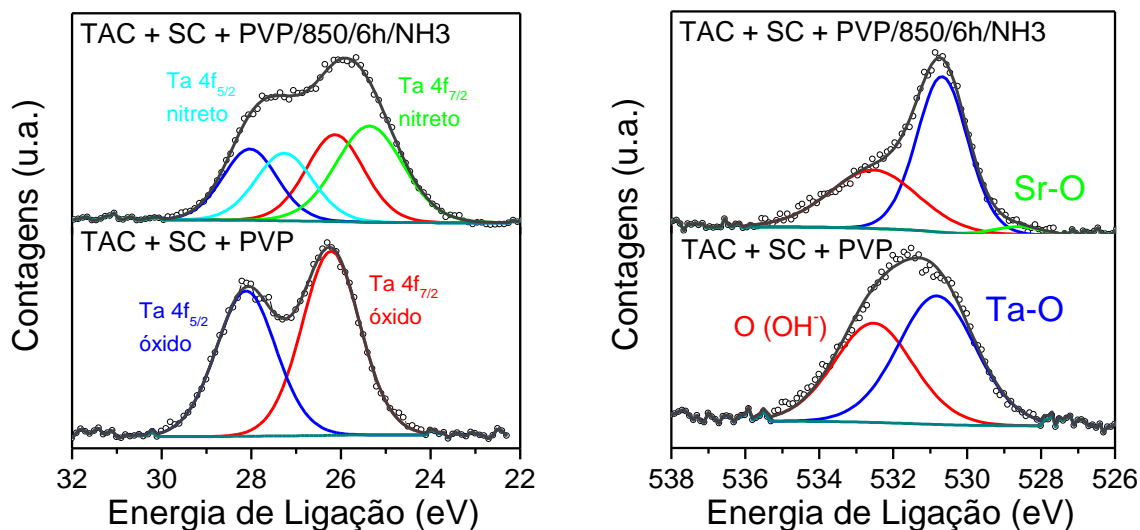
Na Tabela 8, são mostradas as proporções atômicas encontradas entre os elementos presentes nas amostras cujo padrão de difração condiz com a perovskita SrTaO<sub>2</sub>N, obtidos a partir da análise do espectro (*survey*) de XPS delas. A amostra TAC + SC + PVP/850/6h/NH<sub>3</sub> segue uma proporção similar à encontrada para a amostra partindo de Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> e SrCO<sub>3</sub> após 6h de tratamento térmico (Tabela 3), porém ambas diferem no padrão de difração dos materiais, com a amostra TAC + SC + PVP/850/6h/NH<sub>3</sub> apresentando padrão de difração de SrTaO<sub>2</sub>N. O mesmo ocorre com a amostra TAC + SH + PVP/850/6h/NH<sub>3</sub>. É possível sugerir que as superfícies, diferentemente do seus *bulks*, não apresentam a estequiometria da perovskita de interesse, tendo um excesso de estrôncio. A amostra TAC + SH + PVP/850/6h/NH<sub>3</sub> é a que apresenta um maior teor de nitrogênio na superfície, enquanto a amostra TAC + SC + CA/850/6h/NH<sub>3</sub> é a que apresenta o menor teor de nitrogênio (para as amostras em que foi possível identificar o sinal de N 1s nos espectros).

**Tabela 8.** Proporções atômicas obtidas a partir do espectro (*survey*) de XPS para as amostras TAC + SC + PVP/850/6h/NH<sub>3</sub>, TAC + SH + PVP/850/6h/NH<sub>3</sub> e TAC + SC + CA/850/6h/NH<sub>3</sub>.

Amostra	Elemento	% atômica
<i>TAC + SC + PVP/850/6h/NH3</i>	Ta	5,1
	Sr	10,3
	C	48,9
	O	26,9
	N	8,8
<i>TAC + SH + PVP/850/6h/NH3</i>	Ta	6,4
	Sr	12,2
	C	36,3
	O	32,5
	N	12,6
<i>TAC + SC + CA/850/6h/NH3</i>	Ta	4,3
	Sr	5,7
	C	61,8
	O	22,4
	N	5,8

Na Figura 33 estão apresentados os espectros de XPS de alta resolução do Ta 4f e do O 1s dos materiais obtidos utilizando SrCO<sub>3</sub> + PVP comparando antes e após tratamento térmico

em atmosfera de  $\text{NH}_3$ . Ao analisar os espectros, é possível ver claramente a presença de estados de oxidação  $\text{Ta}^{5+}$  e  $\text{Ta}^{4+}$ , característicos da ligação Ta-O e Ta-N, respectivamente, após o tratamento térmico, o que não ocorre para o material apenas após síntese hidrotermal. A partir do espectro de O 1s é possível observar um perfil similar ao encontrado nas amostras discutidas na seção anterior, com pico de largura a meia altura maior para energias de ligação maior, característico de carbonato e/ou grupos  $\text{OH}^-$  ligados à superfície, e pico de ligação Ta-O. Nestas amostras, o pico característico de Sr-O, presente nas amostras produzidas a partir de nanotubos, não se mostra tão evidente, aparecendo apenas após o tratamento térmico. Como, pela análise dos espectros de C 1s destas amostras, também não foi possível encontrar um pico de energia de ligação característico da espécie  $\text{CO}_3^-$ , novamente se descartou a correlação do pico com o espectro de O 1s (Figura 33), sendo considerado o pico em vermelho como de  $\text{OH}^-$  ligadas à superfície, antes e após o tratamento térmico.



**Figura 33.** Espectros de XPS de Ta 4f (esquerda) e de O 1s (direita) dos materiais sintetizados pela rota TAC + SC + PVP antes e após tratamento térmico em  $\text{NH}_3$  a  $850\text{ }^\circ\text{C}$  por 6h.

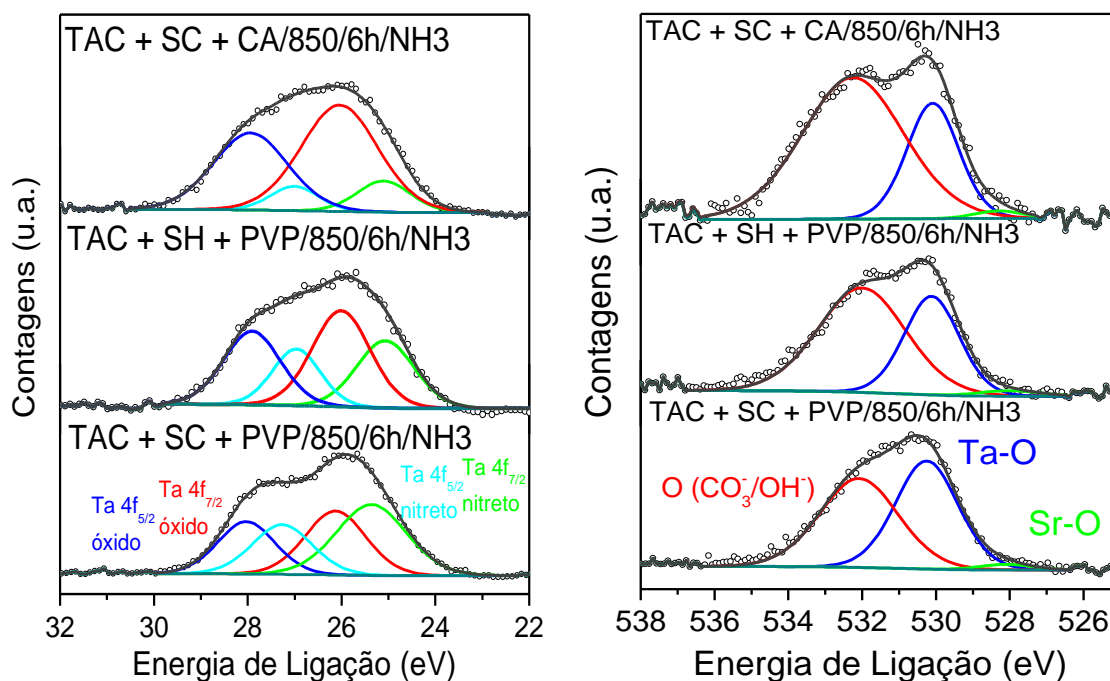
Na Figura 34 estão apresentados os espectros de XPS de alta resolução do Ta 4f dos materiais obtidos nas três rotas que produziram resultados indexáveis, TAC + SC + PVP/850/6h/ $\text{NH}_3$ , TAC + SH + PVP/850/6h/ $\text{NH}_3$ , TAC + SC + CA/850/6h/ $\text{NH}_3$ . É possível ver a presença de estados de oxidação  $\text{Ta}^{5+}$  e  $\text{Ta}^{4+}$  nas três rotas, característicos da ligação Ta-O e Ta-N, respectivamente. A proporção entre estes estados, entretanto, varia entre as rotas,

com predominância de estados mais oxidados na rota utilizando ácido cítrico. É importante ressaltar que, devido à natureza da técnica de análise de XPS, as informações obtidas a partir destes espectros são referentes à superfície dos materiais, e, como mencionado anteriormente, podem não coincidir com a estrutura que foi encontrada pela análise de DRX (Figura 29). As diferenças entre proporções de espécies de Ta presentes nos espectros da Figura 34 podem indicar, portanto, superfícies químicas diferentes entre os materiais obtidos. Para as amostras utilizando PVP, em especial para o precursor  $\text{SrCO}_3$  (TAC + SC + PVP/850/6h/ $\text{NH}_3$ ), a proporção entre espécies  $\text{Ta}^{5+}$  e  $\text{Ta}^{4+}$  é similar aos resultados obtidos na literatura para  $\text{SrTaO}_2\text{N}$ .<sup>73</sup> Estas diferenças podem ser um indicativo da presença de defeitos (vacâncias) de nitrogênio na superfície nas outras duas amostras, TAC + SH + PVP/850/6h/ $\text{NH}_3$  e TAC + SC + CA/850/6h/ $\text{NH}_3$ , a partir dos espectros, visto que, pela análise de DRX, a fase corresponde a perovskita de interesse. A partir dos espectros de O 1s é possível observar um perfil similar ao encontrado nas amostras discutidas na seção anterior, com pico de largura a meia altura maior para energias de ligação maior, característico do carbonato e/ou dos grupos  $\text{OH}^-$  na superfície, e picos de ligação M-O (Figura 34, à direita, Ta-O em azul e Sr-O em verde). O pico referente ao carbonato e/ou  $\text{OH}^-$  é mais predominante na rota utilizando ácido cítrico e  $\text{SrCO}_3$  do que nas demais, mostrando que talvez possa ter uma quantidade maior do precursor na superfície, e a conversão da perovskita pode ter sido prejudicada. Contudo, ao analisar o espectro de C 1s para as amostras, é possível observar que não há presença do pico referente ao  $\text{CO}_3^-$  para a amostra TAC + SC + PVP/850/6h/ $\text{NH}_3$ , diferentemente das amostras TAC + SH + PVP/850/6h/ $\text{NH}_3$  (que utiliza  $\text{Sr}(\text{OH})_2$  como precursor) e TAC + SC + CA/850/6h/ $\text{NH}_3$ , que têm um perfil muito similar ao encontrado na amostra utilizando  $\text{Sr}(\text{OH})_2$  e o precursor de nanotubos (Figura A-4). Este resultado pode contribuir para sugestão da formação *in situ* de  $\text{SrCO}_3$  nas reações hidrotermais em meio alcalino utilizando  $\text{Sr}(\text{OH})_2$ , já estabelecido para síntese de titanatos, como já mencionado. Para a rota utilizando ácido cítrico e  $\text{SrCO}_3$ , pela maior proporção de carbono encontrado no espectro *survey* (Tabela 8), é possível sugerir que tenha uma quantidade de precursor não reagido na superfície.

Na Tabela 9 estão apresentadas as energias de ligação para Ta 4f e O 1s encontradas para os materiais obtidos após síntese hidrotermal e tratamento térmico em amônia cuja indexação pela análise de DRX foi possível. Os valores obtidos da diferença entre a energia de ligação obtida para o O 1s (utilizando os picos em torno de 531 eV) e Sr 3d<sub>5/2</sub> para as rotas



após tratamento térmico a 850 °C por 6h em atmosfera de NH<sub>3</sub> estão apresentados na Tabela 10.



**Figura 34.** Espectros de XPS de alta resolução de Ta 4f (esquerda) e de O 1s (direita) dos materiais sintetizados pelas rotas hidrotermais: TAC + SC + PVP/850/6h/NH<sub>3</sub>, TAC + SH + PVP/850/6h/NH<sub>3</sub>, TAC + SC + CA/850/6h/NH<sub>3</sub>.

**Tabela 9.** Energias de ligação encontradas na análise de espectro das amostras TAC + SC + PVP/850/6h/NH<sub>3</sub>, TAC + SH + PVP/850/6h/NH<sub>3</sub> e TAC + SC + CA/850/6h/NH<sub>3</sub>.

Amostra	Orbital	Energia de ligação (eV)
TAC + SC + PVP/850/6h/NH <sub>3</sub>	Ta 4f <sub>7/2</sub>	26,1 (Ta <sup>5+</sup> ) ; 25,3 (Ta <sup>4+</sup> )
	Ta 4f <sub>5/2</sub>	28,1 (Ta <sup>5+</sup> ) ; 27,3 (Ta <sup>4+</sup> )
	O 1s	532,1 ; 530,2
TAC + SH + PVP/850/6h/NH <sub>3</sub>	Ta 4f <sub>7/2</sub>	26,0 (Ta <sup>5+</sup> ) ; 25,1 (Ta <sup>4+</sup> )
	Ta 4f <sub>5/2</sub>	27,9 (Ta <sup>5+</sup> ) ; 27,0 (Ta <sup>4+</sup> )
	O 1s	532,1 ; 531,1
TAC + SC + CA/850/6h/NH <sub>3</sub>	Ta 4f <sub>7/2</sub>	26,1 (Ta <sup>5+</sup> ) ; 25,2 (Ta <sup>4+</sup> )
	Ta 4f <sub>5/2</sub>	28,0 (Ta <sup>5+</sup> ) ; 27,0 (Ta <sup>4+</sup> )
	O 1s	532,2 ; 530,1

**Tabela 10.** Energias de ligação encontradas na análise de espectro de XPS de Sr das amostras TAC + SC + PVP/850/6h/NH<sub>3</sub>, TAC + SH + PVP/850/6h/NH<sub>3</sub> e TAC + SC + CA/850/6h/NH<sub>3</sub>.

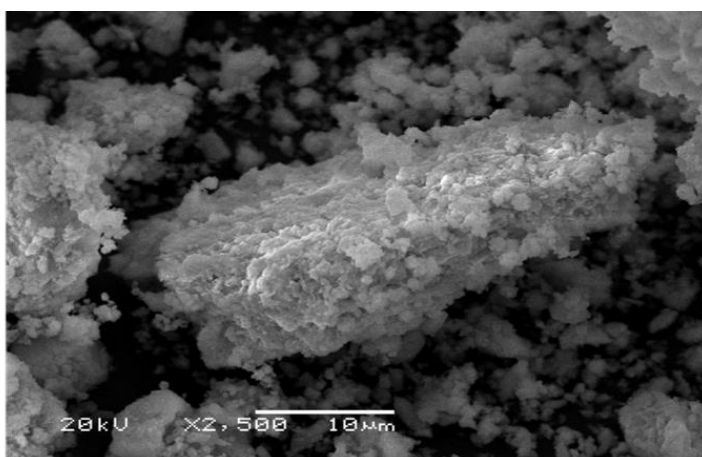
Amostra	Orbital	Energia de ligação (eV)	$\Delta(\text{Sr-O})$
<i>TAC + SC + PVP/850/6h/NH<sub>3</sub></i>	Sr 3d <sub>5/2</sub>	133,6	396,6
<i>TAC + SH + PVP/850/6h/NH<sub>3</sub></i>	Sr 3d <sub>5/2</sub>	133,6	397,6
<i>TAC + SC + CA/850/6h/NH<sub>3</sub></i>	Sr 3d <sub>5/2</sub>	133,6	396,5

Na Figura 35 estão presentes as imagens de MEV dos materiais obtidos através das três rotas que produziram resultados indexáveis, TAC + SC + PVP, TAC + SH + PVP e TAC + SC + CA (sem tratamento térmico). Como pode ser observado estas rotas não proporcionam a formação de materiais com controle sobre formato ou tamanho de partícula. Utilizando SrCO<sub>3</sub> e PVP (TAC + SC + PVP), estruturas irregulares e aglomeradas foram encontradas. Utilizando Sr(OH)<sub>2</sub> e PVP (TAC + SH + PVP) são obtidas estruturas contendo planos de crescimento melhor definidos, porém ainda de tamanhos variados e aglomeradas. A rota utilizando SrCO<sub>3</sub> e ácido cítrico (TAC + SC + CA) também proporciona partículas aglomeradas, de tamanhos variados, porém visivelmente menores que rotas utilizando PVP, e com formatos mais arredondados.

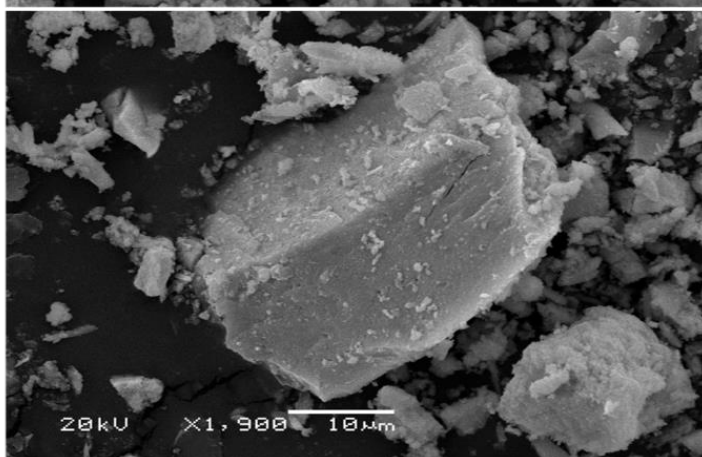
Nas Figuras 36, 37 e 38 se encontram as imagens de MEV dos materiais obtidos utilizando, respectivamente, as rotas SrCO<sub>3</sub> + PVP, Sr(OH)<sub>2</sub> + PVP e SrCO<sub>3</sub> + CA após tratamentos térmicos em NH<sub>3</sub> e ar atmosférico. É possível observar, para as três rotas, a diminuição do tamanho das partículas após tratamento térmico. De modo geral, as estruturas mantêm os aspectos que foram observados na Figura 36, e não apresentam diferenciação visível entre o tratamento térmico realizado em NH<sub>3</sub> ou em ar atmosférico. Em especial, na Figura 39 se pode notar partículas bastante pequenas provenientes da rota utilizando SrCO<sub>3</sub> e ácido cítrico com tratamento térmico em amônia. O resultado obtido não condiz com a literatura, com ação do PVP e ETG frequentemente associados a alterações no crescimento de grão para obtenção de menores tamanhos de partícula. Pela literatura, sabe-se que a longa cadeia molecular do PVP, ao “cobrir” a configuração das faces cristalográficas do material, promove o crescimento de agregados orientados, principalmente ao utilizar Sr(OH)<sub>2</sub>,<sup>118</sup> gerando um crescimento preferencial de planos no material. É possível observar, pelas imagens de MEV (Figuras 35 e 37), que as rotas utilizando Sr(OH)<sub>2</sub> podem apresentar alguns planos mais desenvolvidos na

estrutura, mas uma análise mais aprofundada seria necessária para confirmar isto, uma vez que não foi indicado crescimento preferencial pelos difratogramas (Figuras 26, 29 e 30). Estudos acerca da otimização da temperatura, diminuindo-a, utilizando a rota com PVP poderiam ajudar a elucidar a melhor condição para obter os materiais com menores partículas e não aglomerados,<sup>93</sup> ou ainda utilizando maior proporção do agente surfactante (no caso, o PVP).

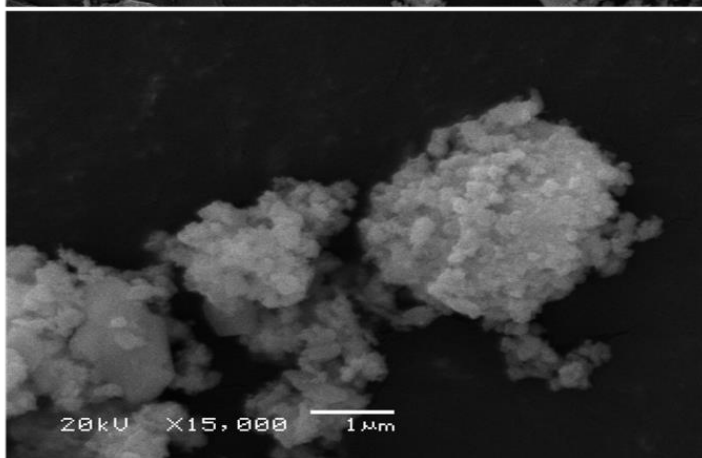
**TAC + SC + PVP**



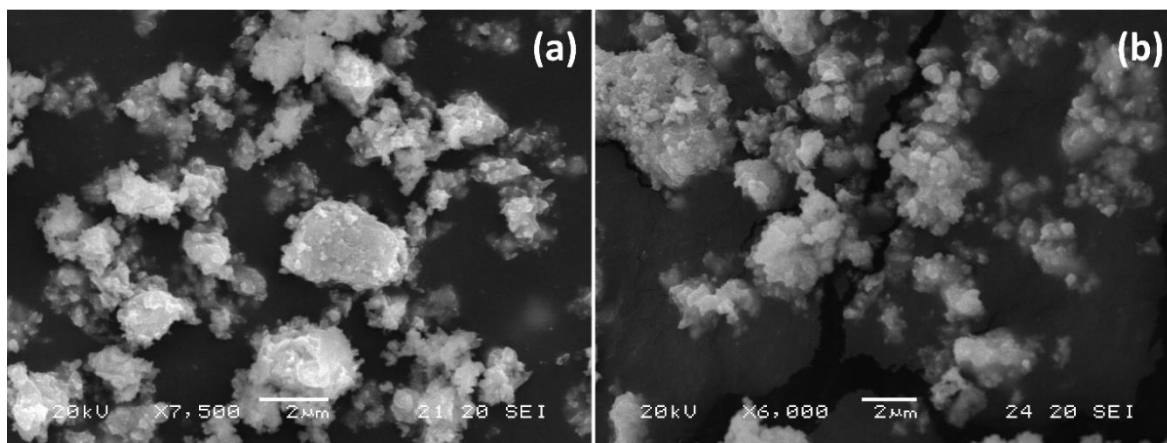
**TAC + SH + PVP**



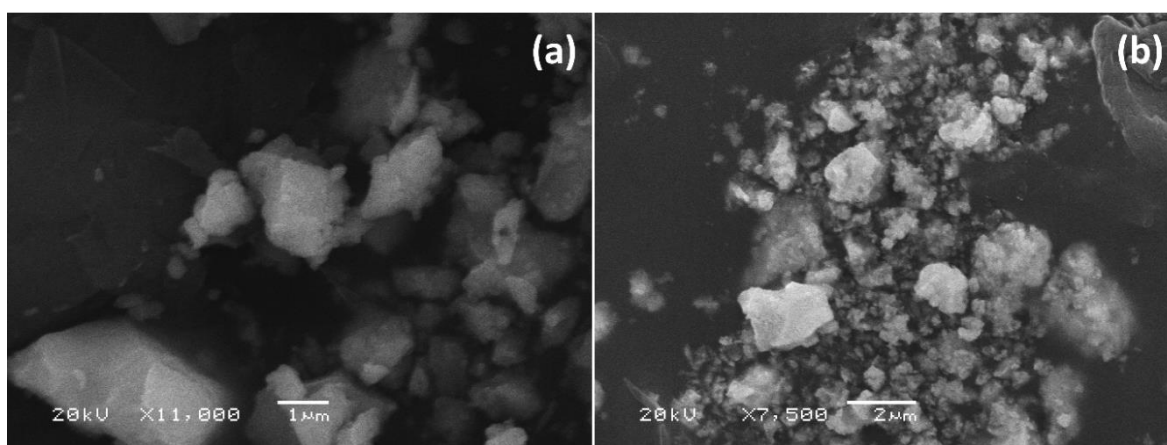
**TAC + SC + CA**



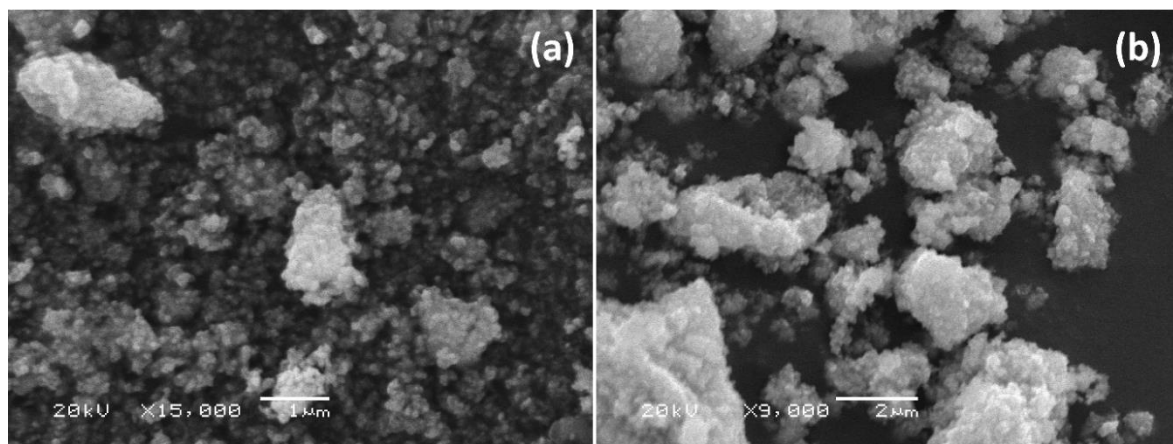
**Figura 35.** Imagens de MEV dos materiais sintetizados pelas rotas TAC + SC + PVP, TAC + SH + PVP, TAC + SC + CA antes dos tratamentos térmicos.



**Figura 36.** Imagens de MEV dos materiais sintetizados pela rota TAC + SC + PVP com tratamentos térmicos a 850 °C por 6h em (a) NH<sub>3</sub> e (b) atmosfera ambiente.



**Figura 37.** Imagens de MEV dos materiais sintetizados pela rota TAC + SH + PVP com tratamentos térmicos a 850 °C por 6h em (a) NH<sub>3</sub>, (b) atmosfera ambiente.

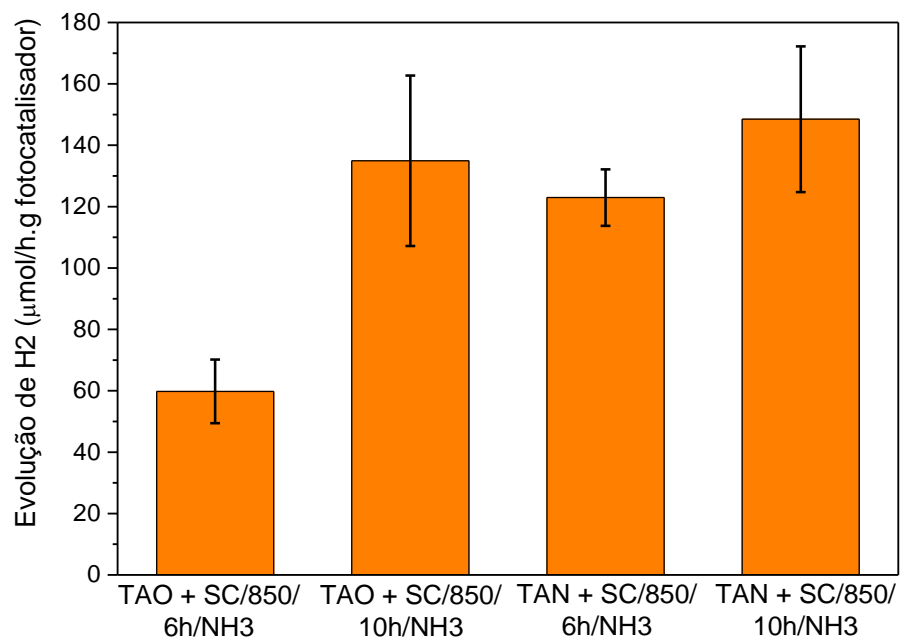


**Figura 38.** Imagens de MEV dos materiais sintetizados pela rota TAC + SC + CA com tratamentos térmicos a 850 °C por 6h em (a) NH<sub>3</sub>, (b) atmosfera ambiente.

#### 4.4 Produção de H<sub>2</sub>

Em relação aos materiais obtidos utilizando NTs como precursores (TAO + SC/850/6h/NH<sub>3</sub>, TAO + SC/850/10h/NH<sub>3</sub>, TAN + SC/850/6h/NH<sub>3</sub> e TAN + SC/850/10h/NH<sub>3</sub>), os resultados de produção de H<sub>2</sub> estão apresentados na Figura 39. Estatisticamente, as amostras produziram quantidades aproximadamente iguais de H<sub>2</sub>, e seriam necessários mais testes a fim de obter um menor desvio padrão. Contudo, é possível visualizar que, de maneira qualitativa, a amostra TAO + SC/850/6h/NH<sub>3</sub>, obtidas após tratamento térmico de 6h, apresenta menor produção de H<sub>2</sub> em relação às análogas com presença da fase SrTaO<sub>2</sub>N. De forma geral, todas as amostras apresentaram valores significativos de produção de H<sub>2</sub> (sem filtro AM1.5G). É importante ressaltar que o resultado apresentado pode ser atribuído à presença da fase de interesse (SrTaO<sub>2</sub>N) mas também pode ser resultado da presença de Ta<sub>3</sub>N<sub>5</sub> nas amostras TAN + SC/850/6h/NH<sub>3</sub> e TAN + SC/850/10h/NH<sub>3</sub>, que tem sua faixa de absorção também na região do visível. Mais testes por longo tempo de produção são necessários para avaliar esta possível contribuição do Ta<sub>3</sub>N<sub>5</sub> residual, uma vez que o mesmo tende a se oxidar na presença de água e, portanto, perder atividade com o decorrer da reação fotocatalítica em meio aquoso.

A avaliação de outros parâmetros que influenciam no resultado apresentado seriam necessários a fim de escolher uma melhor rota para a obtenção do fotocatalisador SrTaO<sub>2</sub>N: (i) diferença de fases entre superfície e *bulk* do material aplicado; (ii) cristalinidade do material, que quanto maior, melhor para a atividade fotocatalítica; (iii) área superficial das partículas; (iv) presença de agregados (particularmente nas amostras que passaram por mais de um tratamento térmico).



**Figura 39.** Produção de H<sub>2</sub> das amostras obtidas utilizando NTs como precursores para as rotas TAO + SC e TAN + SC após diferentes tratamentos térmicos em NH<sub>3</sub>.

## 5 Considerações finais

Os resultados obtidos neste trabalho contribuem para a melhor compreensão sobre a perovskita de oxinitreto de tântalo  $\text{SrTaO}_2\text{N}$ , com foco na sua aplicação para produção de  $\text{H}_2$ . O presente trabalho, a partir dos dados e discussões apresentados, pôde relacionar metodologias de síntese da perovskita  $\text{SrTaO}_2\text{N}$  com algumas propriedades do produto obtido, bem como inferir que a síntese desse material por rota hidrotermal passa pela formação de um hidrato — considerado um intermediário reacional — de estequiometria  $\text{Sr}_{0,25}\text{H}_{1,5}\text{Ta}_2\text{O}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ . A formação deste hidrato já é bastante conhecida para síntese de perovskitas de titanatos e seus derivados, mas não foi relacionada até então à formação de  $\text{SrTaO}_2\text{N}$ . Mais especificamente, foi possível concluir:

- ✓ Nas rotas abordadas (com exceção da rota utilizando ácido cítrico), foi observada a formação do hidrato  $\text{Sr}_{0,25}\text{H}_{1,5}\text{Ta}_2\text{O}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , e foi, portanto, sugerido que o mecanismo de formação da perovskita  $\text{SrTaO}_2\text{N}$  por rota hidrotermal em condições de meio básico passa pela formação desse intermediário;
- ✓ Utilizando nanotubos de  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  e  $\text{Ta}_3\text{N}_5$ , o tratamento térmico em  $\text{NH}_3$  a  $850\text{ }^\circ\text{C}$  foi considerado ideal por permitir a formação da fase  $\text{SrTaO}_2\text{N}$  preservando a nanoestrutura de tubos;
- ✓ Nestas rotas, utilizando  $\text{SrCO}_3$ , 10h de tratamento térmico a  $850\text{ }^\circ\text{C}$  em  $\text{NH}_3$  são necessárias para formação majoritária da fase  $\text{SrTaO}_2\text{N}$ , enquanto utilizando  $\text{Sr}(\text{OH})_2$ , a fase foi obtida com 6h de tratamento térmico sob mesmas condições;
- ✓ Considerando a necessidade de duas etapas de tratamento térmico para obter o  $\text{SrTaO}_2\text{N}$  a partir de  $\text{Ta}_3\text{N}_5$ , a rota que utiliza  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  é energeticamente mais viável. Ainda, a presença de  $\text{Ta}_3\text{N}_5$  no difratograma do material após o tratamento térmico de 10h implica na possível falta de seletividade da reação, com produção de um material que pode não estar nanoestruturado;
- ✓ Para as rotas utilizando o precursor  $\text{TaCl}_5$ , houve maior formação da perovskita após tratamento térmico em  $\text{NH}_3$  a  $850\text{ }^\circ\text{C}$  por 6 h do que o observado para as rotas com os precursores de  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  ou  $\text{Ta}_3\text{N}_5$  sob mesmas condições de tratamento térmico. Este

resultado era esperado, uma vez que este precursor é muito mais reativo que  $Ta_2O_5$  ou  $Ta_3N_5$ , porém apresenta a desvantagem de não ter uma morfologia nanoestruturada.

- ✓ Nestas rotas, a formação de  $SrTaO_2N$  é favorecida pela presença de PVP em comparação com ácido cítrico. Contudo, na superfície do material, as rotas apresentam excesso de Sr para todas as rotas indexáveis com a perovskita;
- ✓ Os testes preliminares de produção de  $H_2$  apresentaram resultados significativos e indicam que, partindo de nanotubos, o tratamento térmico de 10h, com maior conversão da fase  $SrTaO_2N$ , favorece a atividade fotocatalítica do material.

#### **4.5 Perspectivas do trabalho**

Testes de produção de  $H_2$  em todas as amostras sintetizadas poderiam auxiliar a elucidar a melhor rota de síntese a fim de se obter um material com estrutura eletrônica, óptica e morfológica ideal. Também podem ser testadas outras rotas de síntese partindo de  $TaCl_5$ , com a utilização de temperaturas e tempos de reação diferentes, bem como um estudo da otimização da quantidade de PVP e/ou ácido cítrico necessária para obter nanopartículas, a fim de compreender mais a fundo como os precursores e rotas de síntese afetam as propriedades dos materiais.

Análises adicionais para avaliar a presença de defeitos estruturais, como vacâncias de nitrogênio, poderiam ser feitas, juntamente com estudos teóricos acerca da ordenação (dos átomos) da estrutura correlacionando com os precursores utilizados nas rotas.



## 6 Referências

- (1) IEA. World Energy Balances: An Overview. *J. Chem. Inf. Model.* **2019**, 53 (9), 1689–1699.
- (2) Liu, C.; Li, F.; Lai-Peng, M.; Cheng, H. M. Advanced Materials for Energy Storage. *Adv. Mater.* **2010**, 22 (8), 28–62.
- (3) Gütschow, J.; Jeffery, M. L.; Gieseke, R.; Gebel, R.; Stevens, D.; Krapp, M.; Rocha, M. The PRIMAP-Hist National Historical Emissions Time Series. *Earth Syst. Sci. Data* **2016**, 8 (2), 571–603.
- (4) Gütschow, J.; Jeffery, L.; Gieseke, R.; Günther, A. The PRIMAP-Hist National Historical Emissions Time Series (1850-2017). V. 2.1. GFZ Data Services. **2019**.
- (5) Rosa, R. The Role of Synthetic Fuels for a Carbon Neutral Economy. *C* **2017**, 3 (4), 11.
- (6) IPCC. *Climate Change 2013 - The Physical Science Basis*; Intergovernmental Panel on Climate Change, Ed.; Cambridge University Press: Cambridge, 2014; Vol. 446.
- (7) Joseph J. Romm. *The Hype about Hydrogen: Fact and Fiction in the Race to Save the Climate*; Island Press: Washington, 2004.
- (8) Sheffield, J. W.; Martin, K. B.; Folkson, R. Electricity and Hydrogen as Energy Vectors for Transportation Vehicles. *Altern. Fuels Adv. Veh. Technol. Improv. Environ. Perform. Towar. Zero Carbon Transp.* **2014**, 117–137.
- (9) IEA. Current Policy Support for Hydrogen Deployment. IEA: Paris 2018.
- (10) British Petroleum Company. BP Energy Outlook Energy 2017. *BP Statistical Review of World Energy*; 2017; pp 1–103.
- (11) Osterloh, F. E. Inorganic Materials as Catalysts for Photochemical Splitting of Water. *Chem. Mater.* **2008**, 20 (1), 35–54.
- (12) Tiba, C. Atlas Solarimétrico Do Brasil: Banco de Dados Terrestres. *Atlas Solarimétrico do Brasil*; 2000; Vol. 1, p 111.
- (13) RYOR, J. N.; TAWNEY, L. *Utility-Scale Renewable Energy: Understanding Cost*

*Parity*; 2015.

- (14) Fund, G. C. About the Fund. Green Climate Fund. Disponível em: <<https://www.greenclimate.fund/who-we-are/about-the-fund>>. Acesso em: 20 de março de 2020.
- (15) Waslander, J.; Quijano Vallejos, P. Setting the Stage for the Green Climate Fund's First Replenishment. **2018**, No. September, 1–32.
- (16) Zhang, X.; Chan, S. H.; Ho, H. K.; Tan, S. C.; Li, M.; Li, G.; Li, J.; Feng, Z. Towards a Smart Energy Network: The Roles of Fuel/Electrolysis Cells and Technological Perspectives. *Int. J. Hydrogen Energy* **2015**, *40* (21), 6866–6919.
- (17) Mitrova, T.; Melnikov, Y.; Chugunov, D. *The Hydrogen Economy-a Path towards Low Carbon Development*, SKOLKOVO E.; Moscow School of Management: Moscow, 2019.
- (18) Töpler, J.; Lehmann, J. *Hydrogen and Fuel Cell: Technologies and Market Perspectives*; Töpler, J., Lehmann, J., Eds.; Springer Berlin Heidelberg: Berlin, Heidelberg, 2016.
- (19) Ruston, S. The Life of William Nicholson, 1753–1815: A Memoir of Enlightenment, Commerce, Politics, Arts and Science. *Int. J. Hist. Eng. Technol.* **2018**, *88* (2), 271–273.
- (20) Miguel, F.; Mamede, S.; Santos, D. O. S.; António, F.; Mamede, C.; Santos, D. O. S. Combustível “Hidrogénio.” *Millenium* **2016**, *0* (31), 252–270.
- (21) Navarro Yerga, R. M.; Consuelo Álvarez Galván, M.; del Valle, F.; Villoria de la Mano, J. A.; Fierro, J. L. G. Water Splitting on Semiconductor Catalysts under Visiblelight Irradiation. *ChemSusChem* **2009**, *2* (6), 471–485.
- (22) Fujishima, A.; Honda, K. Electrochemical Photolysis of Water at a Semiconductor Electrode. *Nature* **1972**, *238* (5358), 37–38.
- (23) Wendt, H.; Götz, M.; Linardi, M. Tecnologia de Células a Combustível. *Quim. Nova* **2000**, *23* (4), 538–546.
- (24) EHA. Belt and Road: world's first FC tramway in. Disponível em: <<https://www.h2euro.org/uncategorized/ballard-announces-worlds-first-fc-tramway-in-china/>>. Acesso em: 21 de março de 2020.

- (25) Villullas, H. M.; Ticianelli, E. A.; González, E. R. Células a Combustível: Energia Limpa a Partir de Fontes Renováveis. *Química Nov. na Esc.* **2002**, *15*, 28–34.
- (26) Hemminger, J.; Crabtree, G.; Kastner, M. *New Science for a Secure and Sustainable Energy Future*; 2008.
- (27) Gonçalves, R. V. Síntese e Aplicação de Nanotubos de Óxido de Tântalo Fabricados Por Anodização: Um Promissor Fotocatalisador Para Fotogeração De Hidrogênio. Tese (Doutorado em Física) - Universidade Federal Do Rio Grande Do Sul, Porto Alegre, 2012.
- (28) Walter, M. G.; Warren, E. L.; Mckone, J. R.; Boettcher, S. W.; Mi, Q.; Santori, E. A.; Lewis, N. S. Solar Water Splitting Cells. *Chem. Rev.* **2010**, 6446–6473.
- (29) Wang, X.; Huang, H.; Zhao, M.; Hao, W.; Li, Z.; Zou, Z. Oxygen-Impurity-Induced Direct-Indirect Band Gap in Perovskite SrTaO<sub>2</sub>N. *J. Phys. Chem. C* **2017**, *121* (12), 6864–6867.
- (30) Guzman, F.; Chuang, S. S. C.; Yang, C. Role of Methanol Sacrificing Reagent in the Photocatalytic Evolution of Hydrogen. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2013**, *52* (1), 61–65.
- (31) Yamasita, D.; Takata, T.; Hara, M.; Kondo, J. N.; Domen, K. Recent Progress of Visible-Light-Driven Heterogeneous Photocatalysts for Overall Water Splitting. *Solid State Ionics* **2004**, *172* (1-4 SPEC. ISS.), 591–595.
- (32) Khan, S.; Santos, M. J. L.; Malfatti, C. F.; Dupont, J.; Teixeira, S. R. Pristine Ta<sub>3</sub>N<sub>5</sub> Nanotubes: Trap-Driven High External Biasing Perspective in Semiconductor/Electrolyte Interfaces. *Chem. - A Eur. J.* **2016**, *22* (51), 18501–18511.
- (33) Gonçalves, R. V.; Wender, H.; Migowski, P.; Feil, A. F.; Eberhardt, D.; Boita, J.; Khan, S.; Machado, G.; Dupont, J.; Teixeira, S. R. Photochemical Hydrogen Production of Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> Nanotubes Decorated with NiO Nanoparticles by Modified Sputtering Deposition. *J. Phys. Chem. C* **2017**, *121* (11), 5855–5863.
- (34) Khan, S. Syntheses and Characterizations of Ta<sub>3</sub>N<sub>5</sub> Thin Films and Nanotubes for Photoelectrochemical Applications under Visible Light Irradiation. Tese (Doutorado em Física) - Universidade Federal Do Rio Grande Do Sul, Porto Alegre, 2015.
- (35) Balaz, S.; Porter, S. H.; Woodward, P. M.; Brillson, L. J. Electronic Structure of

- Tantalum Oxynitride Perovskite Photocatalysts. *Chem. Mater.* **2013**, *25* (16), 3337–3343.
- (36) Khan, S.; Zapata, M. J. M.; Baptista, D. L.; Gonçalves, R. V.; Fernandes, J. A.; Dupont, J.; Santos, M. J. L.; Teixeira, S. R. Effect of Oxygen Content on the Photoelectrochemical Activity of Crystallographically Preferred Oriented Porous Ta<sub>3</sub>N<sub>5</sub> Nanotubes. *J. Phys. Chem. C* **2015**, *119* (34), 19906–19914.
- (37) Feng, X.; LaTempa, T. J.; Bastiam, J. I.; Mor, G. K.; Varghese, O. K.; Grimes, C. A. Ta<sub>3</sub>N<sub>5</sub> Nanotube Arrays for Visible Light Water Photoelectrolysis. *Nano Lett.* **2010**, *10* (3), 948–952.
- (38) Zhang, Q.H., Gao, L. Preparation and Characterization of Ta<sub>3</sub>N<sub>5</sub> Nanoparticles. *Key Engineering Materials* **2007**, *352*, 129–132.
- (39) Pinaud, B. A.; Vailionis, A.; Jaramillo, T. F. Controlling the Structural and Optical Properties of Ta<sub>3</sub>N<sub>5</sub> Films through Nitridation Temperature and the Nature of the Ta Metal. *Chem. Mater.* **2014**, *26* (4), 1576–1582.
- (40) He, Y.; Thorne, J. E.; Wu, C. H.; Ma, P.; Du, C.; Dong, Q.; Guo, J.; Wang, D. What Limits the Performance of Ta<sub>3</sub>N<sub>5</sub> for Solar Water Splitting? *Chem* **2016**, *1* (4), 640–655.
- (41) Gonçalves, R. V.; Migowski, P.; Wender, H.; Feil, A. F.; Zapata, M. J. M.; Khan, S.; Bernardi, F.; Azevedo, G. M.; Teixeira, S. R. On the Crystallization of Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> Nanotubes: Structural and Local Atomic Properties Investigated by EXAFS and XRD. *CrystEngComm* **2014**, *16* (5), 797–804.
- (42) Masubuchi, Y.; Sun, S. K.; Kikkawa, S. Processing of Dielectric Oxynitride Perovskites for Powders, Ceramics, Compacts and Thin Films. *Dalt. Trans.* **2015**, *44* (23), 10570–10581.
- (43) Ebbinghaus, S. G.; Abicht, H. P.; Dronskowski, R.; Müller, T.; Reller, A.; Weidenkaff, A. Perovskite-Related Oxynitrides - Recent Developments in Synthesis, Characterisation and Investigations of Physical Properties. *Prog. Solid State Chem.* **2009**, *37* (2–3), 173–205.
- (44) Ahmed, M.; Xinxin, G. A Review of Metal Oxynitrides for Photocatalysis. *Inorg. Chem. Front.* **2016**, *3* (5), 578–590.

- (45) Aguiar, R. Synthesis, Properties and Applications of AB(O,N)<sub>3</sub> Oxynitride Perovskites. Tese (Doutorado em Matemática e Ciências Naturais) - Universidade de Augsburg, Augsburg, **2008**.
- (46) Dulian, P. Solid-State Mechanochemical Syntheses of Perovskites. In *Perovskite Materials - Synthesis, Characterisation, Properties, and Applications*; 2016.
- (47) Rendón-Angeles, J. C.; Matamoros-Veloza, Z.; Montoya-Cisneros, K. L.; Cuevas, J. L.; Yanagisawa, K. Synthesis of Perovskite Oxides by Hydrothermal Processing – From Thermodynamic Modelling to Practical Processing Approaches Juan. In *Perovskite Materials - Synthesis, Characterisation, Properties, and Applications oxides*; 2016.
- (48) Leijtens, T.; Bush, K.; Cheacharoen, R.; Beal, R.; Bowring, A.; McGehee, M. D. Towards Enabling Stable Lead Halide Perovskite Solar Cells; Interplay between Structural, Environmental, and Thermal Stability. *J. Mater. Chem. A Mater. energy Sustain.* **2017**, *5*, 11483–11500.
- (49) Li, W.; Ionescu, E.; Riedel, R.; Gurlo, A. Can We Predict the Formability of Perovskite Oxynitrides from Tolerance and Octahedral Factors? *J. Mater. Chem. A* **2013**, *1* (39), 12239–12245.
- (50) Seo, J.; Moriya, Y.; Kodera, M.; Hisatomi, T.; Minegishi, T.; Katayama, M.; Domen, K. Photoelectrochemical Water Splitting on Particulate ANbO<sub>2</sub>N (A = Ba, Sr) Photoanodes Prepared from Perovskite-Type ANbO<sub>3</sub>. *Chem. Mater.* **2016**, *28* (19), 6869–6876.
- (51) Sun, S. K.; Zhang, Y. R.; Masubuchi, Y.; Motohashi, T.; Kikkawa, S. Additive Sintering, Postannealing, and Dielectric Properties of SrTaO<sub>2</sub>N. *J. Am. Ceram. Soc.* **2014**, *97* (4), 1023–1027.
- (52) Ziani, A.; Paven, C. Le; Gendre, L. Le; Marlec, F.; Benzerga, R.; Tessier, F.; Hedhili, M. N.; Garcia-esparza, A. T.; Melissen, S.; Sautet, P.; et al. Photophysical Properties of SrTaO<sub>2</sub>N Thin Films and Influence of Anion Ordering: A Joint Theoretical and Experimental Investigation. *Chemistry of Materials* **2017**, *29*, 3989-3998.
- (53) Kim, Y. Il; Woodward, P. M. Band Gap Modulation of Tantalum(V) Perovskite Semiconductors by Anion Control. *Catalysts* **2019**, *9* (2).
- (54) Paquin, F.; Rivnay, J.; Salleo, A.; Stingelin, N.; Silva, C. Multi-Phase Semicrystalline

- Microstructures Drive Exciton Dissociation in Neat Plastic Semiconductors. *J. Mater. Chem. C* **2015**, *3*, 10715–10722.
- (55) Abdelraouf, O. A. M.; Allam, N. K. Towards Nanostructured Perovskite Solar Cells with Enhanced Efficiency: Coupled Optical and Electrical Modeling. *Sol. Energy* **2016**, *137*, 364–370.
- (56) Sun, Y.; Liu, J.; Li, Z. Design of Highly Ordered Ag-SrTiO<sub>3</sub> Nanotube Arrays for Photocatalytic Degradation of Methyl Orange. *J. Solid State Chem.* **2011**, *184* (8), 1924–1930.
- (57) Fuertes, A. Synthetic Approaches in Oxynitride Chemistry. *Prog. Solid State Chem.* **2018**, *51*, 63–70.
- (58) Wang, Y.; Wei, S.; Xu, X. SrTaO<sub>2</sub>N-CaTaO<sub>2</sub>N Solid Solutions as Efficient Visible Light Active Photocatalysts for Water Oxidation and Reduction. *Appl. Catal. B Environ.* **2020**, 263 (July).
- (59) Porter, S. H. Perovskite and Pyrochlore Tantalum Oxide Nitrides. Dissertação (Mestrado em Ciências) - Graduate School of The Ohio State University, Ohio, 2012.
- (60) Oehler, F. Synthese, Photokatalytische Eigenschaften Und Dielektrische Charakterisierung Perowskitischer Oxidnitride. Tese (Doutorado em Ciências Naturais) - Universidade Martin Luther de Halle-Vitemberga, 2016.
- (61) Zhu, W.; Kamisaka, H.; Oka, D.; Hirose, Y.; Leto, A.; Hasegawa, T.; Pezzotti, G. Stress Stabilization of a New Ferroelectric Phase Incorporated into SrTaO<sub>2</sub>N Thin Films. *J. Appl. Phys.* **2014**, *116* (5).
- (62) Xiao, M.; Wang, S.; Thaweesak, S.; Luo, B.; Wang, L. Tantalum (Oxy)Nitride: Narrow Bandgap Photocatalysts for Solar Hydrogen Generation. *Engineering* **2017**, *3* (3), 365–378.
- (63) Ouhbi, H.; Aschauer, U. Water Oxidation Chemistry of Oxynitrides and Oxides: Comparing NaTaO<sub>3</sub> and SrTaO<sub>2</sub>N. *Surf. Sci.* **2018**, *677*, 258–263.
- (64) Deganello, F.; Marci, G.; Deganello, G. Citrate-Nitrate Auto-Combustion Synthesis of Perovskite-Type Nanopowders: A Systematic Approach. *J. Eur. Ceram. Soc.* **2009**, *29* (3), 439–450.

- (65) Zhang, Y.-R.; Motohashi, T.; Masubuchi, Y.; Kikkawa, S. Local Anionic Ordering and Anisotropic Displacement in Dielectric Perovskite SrTaO<sub>2</sub>N. *J. Ceram. Soc. Japan* **2011**, *119* (1391), 581–586.
- (66) Oka, D.; Hirose, Y.; Kamisaka, H.; Fukumura, T.; Sasa, K.; Ishii, S.; Matsuzaki, H.; Sato, Y.; Ikuhara, Y.; Hasegawa, T.; et al. Possible Ferroelectricity in Perovskite Oxynitride SrTaO<sub>2</sub>N Epitaxial Thin Films. *Sci. Rep.* **2014**, *4* (1), 1–6.
- (67) Oka, D.; Hirose, Y.; Matsui, F.; Kamisaka, H.; Oguchi, T.; Maejima, N.; Nishikawa, H.; Muro, T.; Hayashi, K.; Hasegawa, T. Strain Engineering for Anion Arrangement in Perovskite Oxynitrides. *ACS Nano* **2017**, *11* (4), 3860–3866.
- (68) Alonso, R. E.; Taylor, M. A.; Gil Rebaza, A. V.; Cappelletti, M.; Fernández, V. Estudio Comparativo de La Estabilidad de Fases En SrTaO<sub>2</sub>N. *Bol. la Soc. Esp. Ceram. y Vidr.* **2018**, *57* (1), 40–44.
- (69) Wang, C.-H.; Kennedy, B. J.; Menezes de Oliveira, A. L.; Polt, J.; Knight, K. S. The Impact of Anion Ordering on Octahedra Distortion and Phase Transitions in SrTaO<sub>2</sub>N and BaTaO<sub>2</sub>N. *Acta Crystallogr. Sect. B Struct. Sci. Cryst. Eng. Mater.* **2017**, *73* (3), 389–398.
- (70) Castelli, I. E.; Landis, D. D.; Thygesen, K. S.; Dahl, S.; Chorkendorff, I.; Jaramillo, T. F.; Jacobsen, K. W. New Cubic Perovskites for One- and Two-Photon Water Splitting Using the Computational Materials Repository. *Energy Environ. Sci.* **2012**, 9034–9043.
- (71) Davi, M.; Schrader, F.; Scholz, T.; Ma, Z.; Rokicinska, A.; Dronskowski, R.; Kustrowski, P.; Slabon, A. SrTaO<sub>2</sub>N Nanowire Photoanode Modified with a Ferrihydrite Hole-Storage Layer for Photoelectrochemical Water Oxidation. *ACS Appl. Nano Mater.* **2018**, *1* (2), 869–876.
- (72) Fu, J.; Skrabalak, S. E. Enhanced Photoactivity from Single-Crystalline SrTaO<sub>2</sub>N Nanoplates Synthesized by Topotactic Nitridation. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2017**, *56* (45), 14169–14173.
- (73) Sun, X.; Wu, F.; Liu, G.; Xu, X. Enabling Efficient Visible Light Photocatalytic Water Splitting over SrTaO<sub>2</sub>N by Incorporating Sr in Its B. *J. Mater. Chem. A* **2018**, 20760–20768.

- (74) Zhong, Y.; Li, Z.; Zhao, X.; Fang, T.; Huang, H.; Qian, Q.; Chang, X.; Wang, P.; Yan, S.; Yu, Z.; et al. Enhanced Water-Splitting Performance of Perovskite SrTaO<sub>2</sub>N Photoanode Film through Ameliorating Interparticle Charge Transport. *Adv. Funct. Mater.* **2016**, *26* (39), 7156–7163.
- (75) Clarke, S. J.; Hardstone, K. A.; Michie, C. W.; Rosseinsky, M. J. High-Temperature Synthesis and Structures of Perovskite and  $n = 1$  Ruddlesden-Popper Tantalum Oxynitrides. *Chem. Mater.* **2002**.
- (76) Kim, Y.-I. II; Woodward, P. M.; Baba-Kishi, K. Z.; Tai, C. W. Characterization of the Structural, Optical, and Dielectric Properties of Oxynitride Perovskites AMO<sub>2</sub>N (A = Ba, Sr, Ca; M = Ta, Nb). *Chem. Mater.* **2004**, *16* (7), 1267–1276.
- (77) Gomathi, A.; Reshma, S.; Rao, C. N. R. A Simple Urea-Based Route to Ternary Metal Oxynitride Nanoparticles. *J. Solid State Chem.* **2009**, *182* (1), 72–76.
- (78) Masubuchi, Y.; Tadaki, M.; Kikkawa, S. Synthesis of the Perovskite SrTaO<sub>2</sub>N Using C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> for Both Reduction and Nitridation. *Chem. Lett.* **2018**.
- (79) Sun, S.-K. K.; Motohashi, T.; Masubuchi, Y.; Kikkawa, S. Direct Synthesis of SrTaO<sub>2</sub>N from SrCO<sub>3</sub>/Ta<sub>3</sub>N<sub>5</sub> Involving CO Evolution. *J. Eur. Ceram. Soc.* **2014**, *34* (16), 4451–4455.
- (80) Chen, S.-L. L.; Guo, W.-M. M.; Sun, S.-K. K.; Masubuchi, Y.; Lv, M.; Lin, H.-T. T.; Wang, C.-Y. Y. Direct Synthesis of Nearly Single Phase SrTaO<sub>2</sub>N from SrCO<sub>3</sub>/TaN. *Ceram. Int.* **2018**, *44* (4), 4504–4507.
- (81) Kim, J. M.; Kim, Y. II; Park, C. S.; Park, C. H. Transformation of a Layered Perovskite to a Defect Perovskite via Cooperative Li-Insertion and O/N Substitution. *Dalt. Trans.* **2014**, *43* (44), 16830–16837.
- (82) Higashi, M.; Abe, R.; Takata, T.; Domen, K. Photocatalytic Overall Water Splitting under Visible Light Using ATaO<sub>2</sub>N (A = Ca, Sr, Ba) and WO<sub>3</sub> in a IO<sub>3</sub><sup>-</sup>/I<sup>-</sup> Shuttle Redox Mediated System. *Chem. Mater.* **2009**, *21* (8), 1543–1549.
- (83) Okuwada, K.; Nakamura, S.; Nozawa, H. Crystal Growth of Layered Perovskite Sr<sub>2</sub>Nb<sub>2</sub>O<sub>7</sub> and Sr<sub>2</sub>Ta<sub>2</sub>O<sub>7</sub> Film by the Sol-Gel Technique. **1997**, 2976–2980.
- (84) Zeng, W.; Cao, S.; Qiao, L.; Zhu, A.; Tan, P.; Ma, Y.; Bian, Y.; Dong, R.; Wang, Z.;



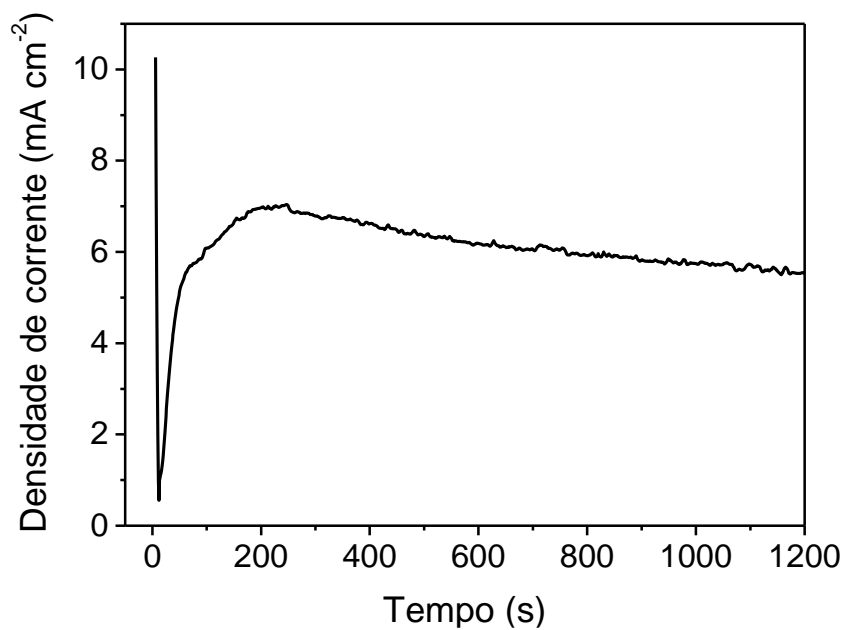
- Pan, J. One-Pot Nitridation Route Synthesis of SrTaO<sub>2</sub>N/Ta<sub>3</sub>N<sub>5</sub> Type II Heterostructure with Enhanced Visible-Light Photocatalytic Activity. *J. Colloid Interface Sci.* **2019**, *554*, 74–79.
- (85) Mizuno, Y.; Wagata, H.; Yubuta, K.; Zettsu, N.; Oishi, S.; Teshima, K. Flux Growth of Sr<sub>2</sub>Ta<sub>2</sub>O<sub>7</sub> Crystals and Subsequent Nitridation to Form SrTaO<sub>2</sub>N Crystals. *CrystEngComm* **2013**, *15* (40), 8133–8138.
- (86) Wu, F.; Sun, X.; Liu, G.; Xu, X. Actualizing Efficient Photocatalytic Water Oxidation over SrTaO<sub>2</sub>N by Na Modification. *Catal. Sci. Technol.* **2017**, *7* (20), 4640–4647.
- (87) Oehler, F.; Naumann, R.; Köferstein, R.; Hesse, D.; Ebbinghaus, S. G. Photocatalytic Activity of CaTaO<sub>2</sub>N Nanocrystals Obtained from a Hydrothermally Synthesized Oxide Precursor. *Mater. Res. Bull.* **2016**, *73*, 276–283.
- (88) Su, Y.; Lang, J.; Du, C.; Wang, X. Tantalate-Based Perovskite for Solar Energy Applications. *Perovskite Mater. - Synth. Characterisation, Prop. Appl.* **2016**.
- (89) Sarda, N. G.; Hayashi, T.; Takeuchi, Y.; Harada, K.; Murai, K. I.; Moriga, T. A New Synthesis Route of Perovskite-Related Sr<sub>2</sub>TaO<sub>3</sub>N Oxynitride via Sr<sub>2</sub>Ta<sub>6</sub>O<sub>10.188</sub>. *AIP Conf. Proc.* **2016**, *1790*, 1–5.
- (90) Honggang, F.; Baojiang, J.; Libin, Y.; Shudan, L.; Yichun, Q.; Liqiang, J.; Jiazhong, S.; Baiqi, W.; Wei, F. Review of Photoluminescence Performance of Nano-Sized Semiconductor Materials and Its Relationships with Photocatalytic Activity. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **2006**, *90* (12), 1773–1787.
- (91) Zhang, Y. R.; Motohashi, T.; Masubuchi, Y.; Kikkawa, S. Sintering and Dielectric Properties of Perovskite SrTaO<sub>2</sub>N Ceramics. *J. Eur. Ceram. Soc.* **2012**, *32* (6), 1269–1274.
- (92) Wei, S.; Xu, X. Boosting Photocatalytic Water Oxidation Reactions over Strontium Tantalum Oxynitride by Structural Laminations. *Appl. Catal. B Environ.* **2018**, *228* (January), 10–18.
- (93) Nagai, T.; Fujiwara, N.; Asahi, M.; Yamazaki, S. I.; Siroma, Z.; Ioroi, T. Synthesis of Nano-Sized Perovskite-Type Oxide with the Use of Polyvinyl Pyrrolidone. *J. Asian Ceram. Soc.* **2014**, *2* (4), 329–332.

- (94) Uma Maheswari, A.; Mohan, S. R.; Saravana Kumar, S.; Sivakumar, M. Phase Tuning of Zirconia Nanocrystals by Varying the Surfactant and Alkaline Mineralizer. *Ceram. Int.* **2014**, *40* (5), 6561–6568.
- (95) Park, J.; Joo, J.; Soon, G. K.; Jang, Y.; Hyeon, T. Synthesis of Monodisperse Spherical Nanocrystals. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2007**, *46* (25), 4630–4660.
- (96) Hao, Y.; Wang, X.; Li, L. Highly Dispersed SrTiO<sub>3</sub> Nanocubes from a Rapid Sol-Precipitation Method. *Nanoscale* **2014**, *6* (14), 7940–7946.
- (97) Thesing, A. Nanoestruturas de SrTiO<sub>3</sub>, SrTiO<sub>x</sub>N<sub>y</sub> e SrTiO<sub>3±δ</sub>: Síntese e Caracterização Para Aplicação Em Conversão de Energia. Tese (Doutorado em Ciência dos Materiais) Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2019.
- (98) Chen, S.; Qi, Y.; Liu, G.; Yang, J.; Zhang, F.; Li, C. A Wide Visible-Light-Responsive Tunneled MgTa<sub>2</sub>O<sub>6-x</sub>N<sub>x</sub> Photocatalyst for Water Oxidation and Reduction. *Chem. Commun.* **2014**, *50* (92), 1–8.
- (99) Sandoval, C. T. Generalized Kubelka-Munk Theory - A Derivation And Extension From Radiative Transfer, University of California, 2016.
- (100) Feng, Y.; Lin, S.; Huang, S.; Shrestha, S.; Conibeer, G. Can Tauc Plot Extrapolation Be Used for Direct-Band-Gap Semiconductor Nanocrystals? *J. Appl. Phys.* **2015**, *117* (12).
- (101) Schneider, C. A.; Rasband, W. S.; Eliceiri, K. W. NIH Image to ImageJ: 25 Years of Image Analysis. *Nat. Methods* **2012**, *9* (7), 671–675.
- (102) Gonçalves, R. V.; Migowski, P.; Wender, H.; Eberhardt, D.; Weibel, D. E.; Sonaglio, F. C.; Zapata, M. J. M.; Dupont, J.; Feil, A. F.; Teixeira, S. R. Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> Nanotubes Obtained by Anodization: Effect of Thermal Treatment on the Photocatalytic Activity for Hydrogen Production. *J. Phys. Chem. C* **2012**, *116* (26), 14022–14030.
- (103) Waseda, Y.; Matsubara, E.; Shinoda, K. *X-Ray Diffraction Crystallography: Introduction, Examples and Solved Problems*; Springer Berlin Heidelberg: Berlin, Heidelberg, 2011; Vol. 46.
- (104) Holzwarth, U.; Gibson, N. The Scherrer Equation versus the “Debye-Scherrer Equation.” *Nat. Nanotechnol.* **2011**, *6* (9), 534..

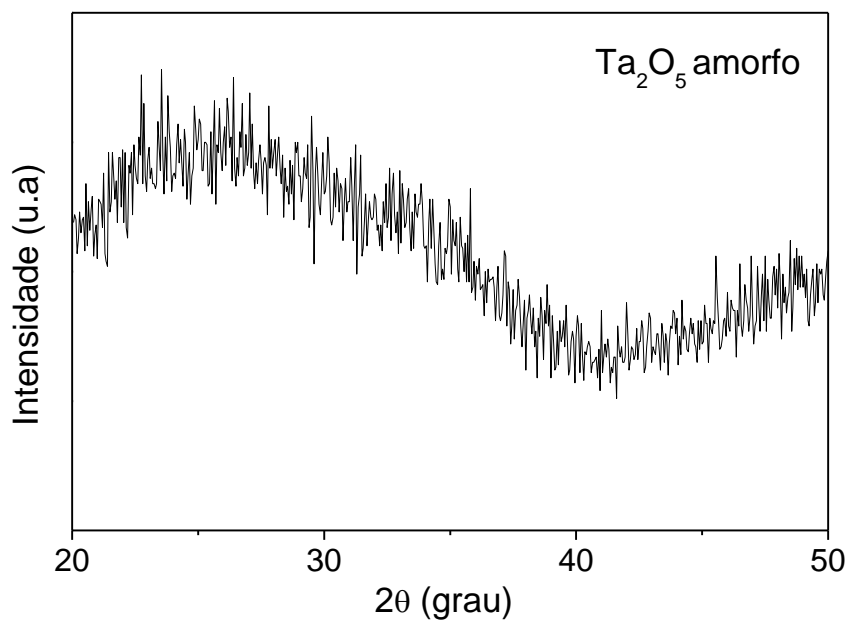
- (105) de Keijser, T.; Mittemeijer, E. J.; Rozendaal, H. C. F. The Determination of Crystallite-Size and Lattice-Strain Parameters in Conjunction with the Profile-Refinement Method for the Determination of Crystal Structures. *J. Appl. Crystallogr.* **1983**, *16* (3), 309–316.
- (106) Lee, J.; Lu, W.; Kioupakis, E. Electronic Properties of Tantalum Pentoxide Polymorphs from First-Principles Calculations. *Appl. Phys. Lett.* **2014**, *105* (20).
- (107) Sathasivam, S.; Albert, B.; Williamson, D.; Kafizas, A.; Thabaiti, S. A. Al; Obaid, A. Y.; Basahel, S. N.; Scanlon, D. O.; Carmalt, C. J.; Parkin, I. P. A Computational and Experimental Study of Ta O Thin Films. *J. Phys. Chem. C* **2016**.
- (108) Khan, S.; Zapata, M. J. M.; Pereira, M. B.; Gonçalves, R. V.; Strizik, L.; Dupont, J.; Santos, M. J. L.; Teixeira, S. R. Structural, Optical and Photoelectrochemical Characterizations of Monoclinic Ta<sub>3</sub>N<sub>5</sub> Thin Films. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2015**, *17* (37), 23952–23962.
- (109) Kuang, Q.; Yang, S. Template Synthesis of Single-Crystal-like Porous SrTiO<sub>3</sub> Nanocube Assemblies and Their Enhanced Photocatalytic Hydrogen Evolution. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2013**, *5* (9), 3683–3690.
- (110) Sun, F.; Wang, P.; Yi, Z.; Wark, M.; Yang, J.; Wang, X. Construction of Strontium Tantalate Homo-Semiconductor Composite Photocatalysts with a Tunable Type II Junction Structure for Overall Water Splitting. *Catal. Sci. Technol.* **2018**, *8* (12), 3025–3033.
- (111) National Institute of Standards and Technology. NIST X-ray Photoelectron Spectroscopy Database, NIST Standard Reference Database Number 20.
- (112) Phoon, B. L.; Lai, C. W.; Juan, J. C.; Show, P. L.; Chen, W. H. A Review of Synthesis and Morphology of SrTiO<sub>3</sub> for Energy and Other Applications. *Int. J. Energy Res.* **2019**, *43* (10), 5151–5174.
- (113) Sivaganesh, D.; Saravanakumar, S.; Sivakumar, V.; Rajajeyaganthan, R.; Arunpandian, M.; Nandha Gopal, J.; Thirumalaisamy, T. K. Surfactants-Assisted Synthesis of ZnWO<sub>4</sub> Nanostructures: A View on Photocatalysis, Photoluminescence and Electron Density Distribution Analysis. *Mater. Charact.* **2020**, *159*, 110035.
- (114) Moulder, J. F.; Stickle, W. F.; Sobol, P. E.; Bomben, K. D. *Handbook of XPS*; 1995.

- (115) Atuchin, V. V.; Grivel, J. C.; Zhang, Z. Core Level Photoemission Spectroscopy and Chemical Bonding in  $\text{Sr}_2\text{Ta}_2\text{O}_7$ . *Chem. Phys.* **2009**, *360* (1–3), 74–78.
- (116) Fu, X.; Wang, X.; Zhang, Y.; Zhu, J.; Wu, L.; Liang, S.; Li, Z.; Shen, L. Morphology-Controlled Synthesis and Efficient Photocatalytic Performances of a New Promising Photocatalyst  $\text{Sr}_{0.25}\text{H}_{1.5}\text{Ta}_2\text{O}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ . *RSC Adv.* **2011**, *1* (3), 458.
- (117) Naranappa, V.; Subramanian, S.; Hellar, N.; Chinnappanadar, S. Proton Conducting Polymer Electrolyte Based on Poly (N-Vinyl Pyrrolidone) Doped with Ammonium Iodide. *Int. J. Electroactive Mater.* **2015**, *3*, 20 – 27
- (118) Sivakumar, P.; Ramesh, R.; Ramanand, A.; Ponnusamy, S.; Muthamizhchelvan, C. Synthesis, Studies and Growth Mechanism of Ferromagnetic  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  Nanosheet. *Appl. Surf. Sci.* **2012**, *258* (17), 6648–6652.

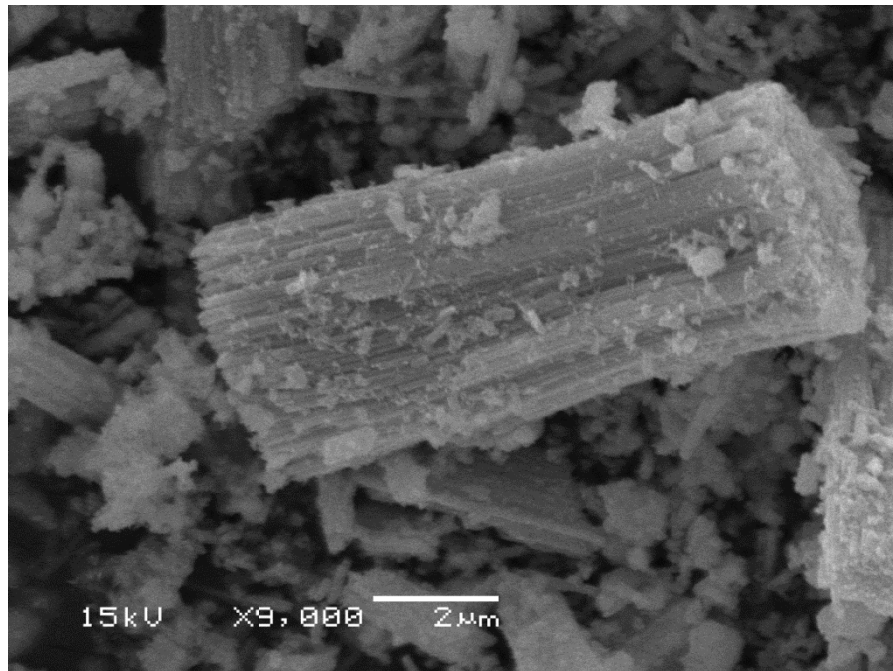
## APÊNDICE – A



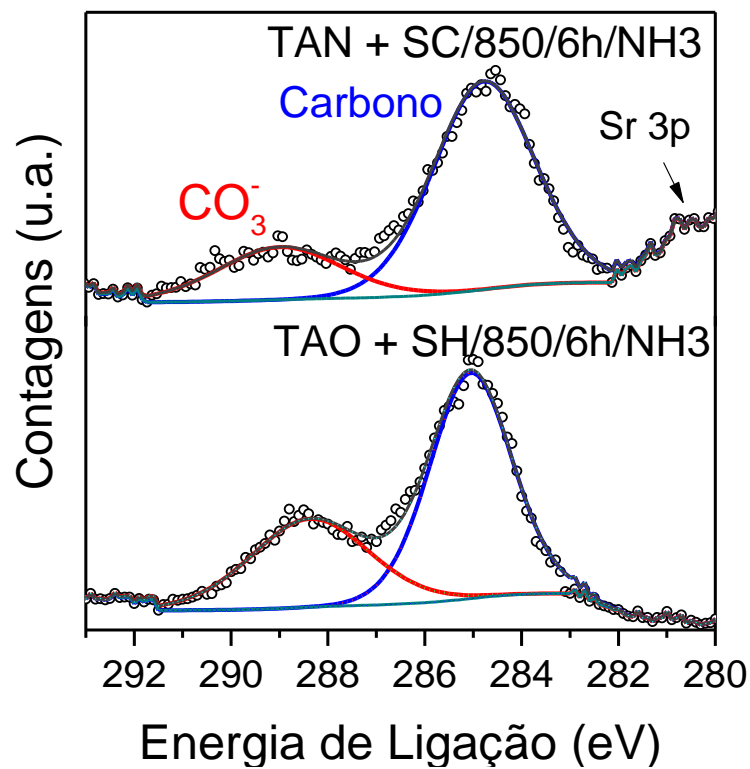
**Figura A-1.** Curva de anodização característica obtida no processo de síntese dos nanotubos de Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.



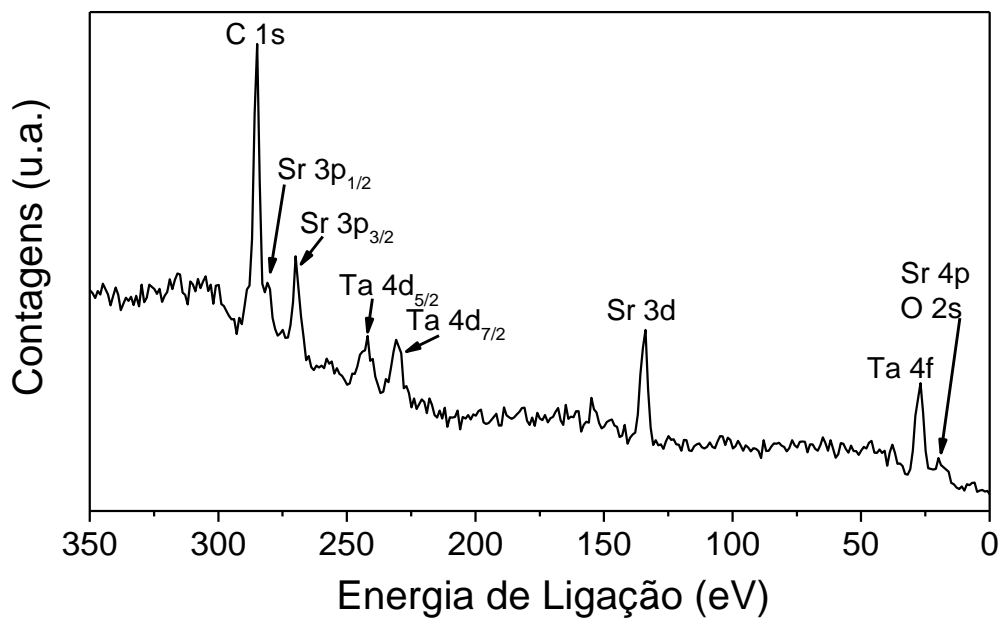
**Figura A-2.** Difratograma obtido para amostra de NTs de Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> como anodizado, sem TT.



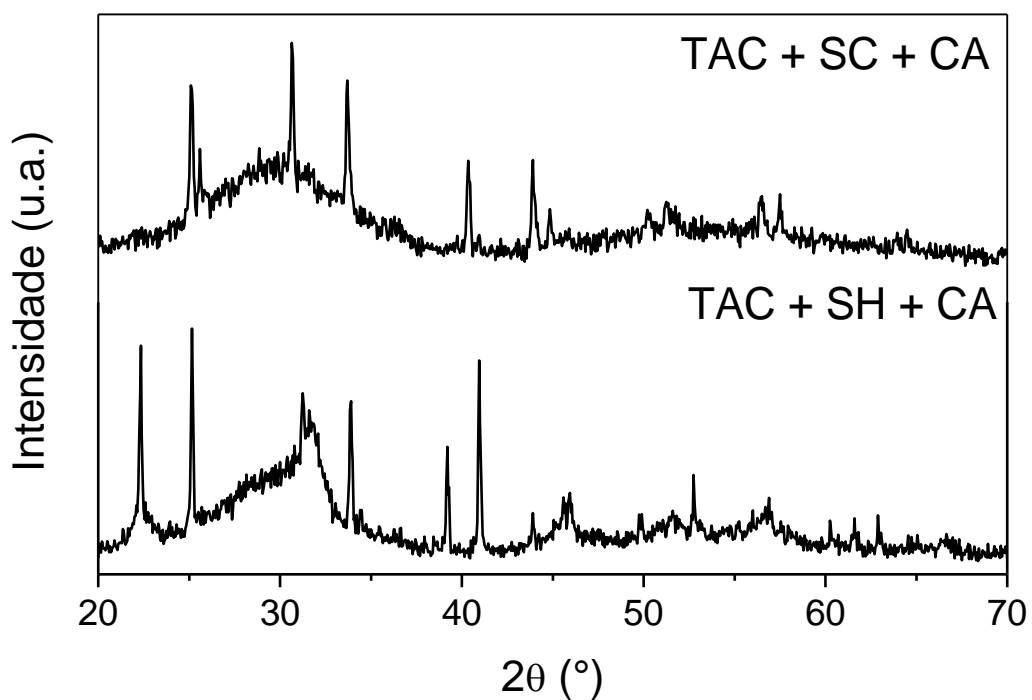
**Figura A-3.** Imagem de MEV de amostra obtida por síntese hidrotérmal utilizando NTs de  $\text{Ta}_2\text{O}_5 + \text{SrCO}_3$  com posterior tratamento térmico em  $\text{NH}_3$  a  $950\text{ }^\circ\text{C}$ .



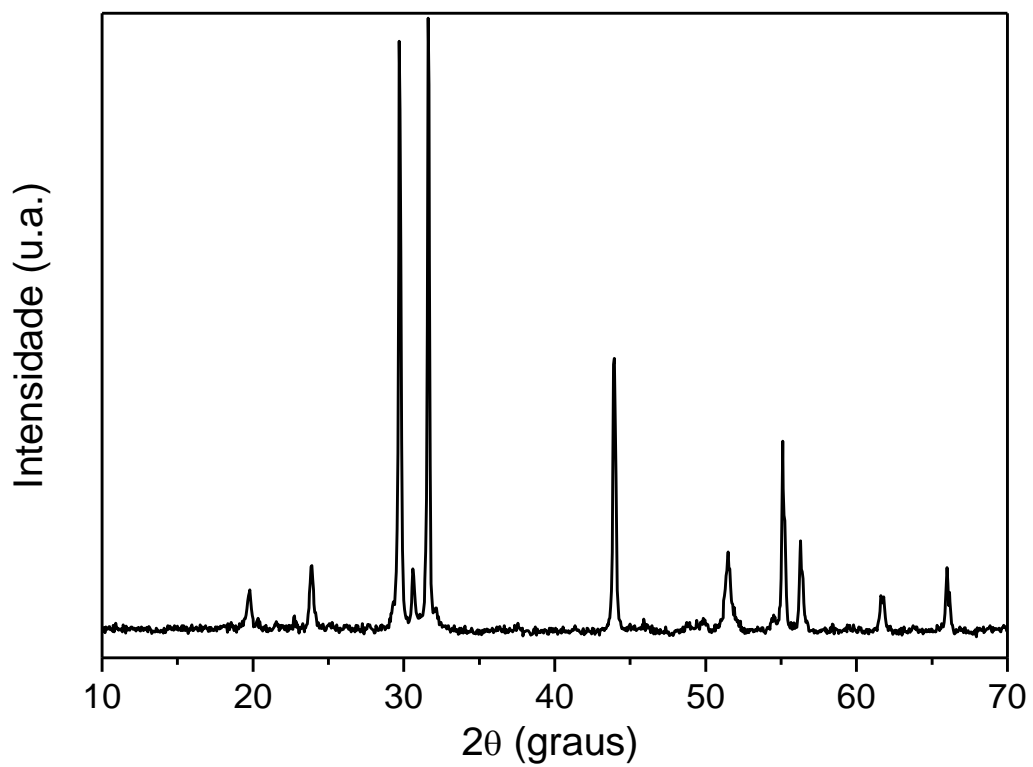
**Figura A-4.** Espectro de XPS detalhando região com picos característicos de Ta e Sr.



**Figura A-5.** Espectro de XPS detalhando região com picos característicos de Ta e Sr.



**Figura A-6.** Difratomogramas dos materiais obtidos pelas rotas TAC + SC + CA e TAC + SH + CA, sem posterior tratamento térmico.



**Figura A-7.** Difratoograma do material obtido pela rota TAC + SH + CA/850/6h/NH<sub>3</sub>.