

**Universidade Federal do Rio Grande do Sul**  
**Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais**

**Formação de polimorfos de titanato de cobalto: Estudo da complexação de titânio e cobalto através do método poliol e da estabilidade térmica de óxido de titânio dopado com cobalto**

**Emerson Cristofer Kohlrausch**

**Tese de Doutorado**

Porto Alegre, julho de 2020.

**Universidade Federal do Rio Grande do Sul**  
**Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais**

**Formação de polimorfos de titanato de cobalto: Estudo da complexação de titânio e cobalto através do método poliol e da estabilidade térmica de óxido de titânio dopado com cobalto**

**Emerson Cristofer Kohlrausch**

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

Porto Alegre, julho de 2020.

### CIP - Catalogação na Publicação

Kohlrausch, Emerson Cristofer  
Formação de polimorfos de titanato de cobalto:  
Estudo da complexação de titânio e cobalto através do  
método polioliol e da estabilidade térmica de óxido de  
titânio dopado com cobalto / Emerson Cristofer  
Kohlrausch. -- 2020.  
95 f.  
Orientador: Marcos José Leite Santos.

Coorientador: Daniel Eduardo Weibel.

Tese (Doutorado) -- Universidade Federal do Rio  
Grande do Sul, Instituto de Química, Programa de  
Pós-Graduação em Ciência dos Materiais, Porto Alegre,  
BR-RS, 2020.

1. Titanato de cobalto. 2. Oxido de titânio dopado.  
3. metodo polioliol. 4. nanoparticula. I. Leite Santos,  
Marcos José, orient. II. Weibel, Daniel Eduardo,  
coorient. III. Título.

## Declaração de autoria e orientação

## Dedicatória

Dedico essa tese ao meu pai

## Epígrafe

“Slow down, you crazy child  
You're so ambitious for a juvenile  
But then if you're so smart, then tell me  
Why are you still so afraid?

Where's the fire, what's the hurry about?  
You'd better cool it off before you burn it out  
You've got so much to do  
And only so many hours in a day”

Vienna – Billy Joel

## Agradecimentos

Primeiramente ao Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais pela assistência. A Universidade Federal do Rio Grande do Sul, pela infraestrutura fornecida para o desenvolvimento do trabalho. Aos órgãos de fomento: Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) e ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) (Processo 168192/2017-9) pela bolsa de doutorado.

Aos professores Sergio Ribeiro Teixeira, Ruth Hinrichs, Jackson Damiani Scholten e Altair Soria Pereira pela participação e colaboração como banca examinadora de qualificação e sugestões ao trabalho.

Ao professor Renato Gonçalves pelas medidas de XPS.

Ao professor Claudio Radtke por abrir as portas do seu laboratório para a realização de medidas de difração de raios-x.

A professora Silma Alberton Corrêa pela contribuição com as medidas de RBS.

A Professora Tania Hass Costa, pela supervisão e por todos os ensinamentos durante meu estágio docente, contribuindo imensamente para a minha formação como futuro professor.

As colegas do LAMAI e do L3FNano pelo convívio diário e troca de experiências.

Um agradecimento especial aos amigos da “salinha” da física, com os quais passei a maior parte do tempo durante esse doutorado.

Também gostaria de agradecer a Natália Vogh Kich, Rodrigo Matte e a Andriele Kemel que me permitiram supervisionar seus trabalhos enquanto alunos de graduação. Especialmente a Nati e ao Rodrigo com quem trabalhei mais tempo e serviram com “cobaias” para um futuro próximo (risos). Acredito ter aprendido mais com vocês do que vocês comigo.

Um agradecimento especial ao Professor Jesum Alves Fernandes, por ter me recebido no seu grupo na Universidade de Nottingham e ter novamente contribuído muito para a minha formação como pesquisador, muito obrigado ~~eo~~ ~~boss~~ boss.

Ao Professor Daniel Eduardo Weibel pela coorientação, pelas inúmeras discussões e contribuições para essa tese.

Ao Professor Marcos José Santos Leite, pela orientação e amizade. E esse agradecimento não se limita somente ao período de elaboração dessa tese de doutorado, mas por todos esses longos anos de jornada acadêmica. Desde 2012 quando me aceitaste como aluno de iniciação científica. Acompanhaste toda a minha evolução, não somente como

pesquisador, mas também como pessoa e parte dessa evolução se deve ao convívio e troca de experiências quase que diários contigo. Por tudo o meu muito obrigado.

E por fim agradecer a minha família: Aos irmãos que a vida me deu, Diego e Fresco, que sempre me apoiaram e incentivaram mesmo que não entendendo muito o porquê eu estar fazendo isso com a minha vida (risos). Ao Einstein, meu despertador quebrado, que com a pureza que um animalzinho carrega trouxe muitas vezes luz aos meus dias. E por fim a minha mãe e ao meu pai (que está me olhando lá do céu), que me ensinaram o valor do trabalho, me apoiando e permitindo que eu corresse atrás de meus sonhos – amo vocês.

1.	INTRODUÇÃO .....	1
2.	Revisão Bibliográfica.....	3
2.1	Óxidos do tipo $ABO_3$ .....	3
2.1	Dopagem em óxidos $ABO_3$ .....	4
2.1.1	Dopagem intrínseca .....	5
2.1.2	Dopagem extrínseca.....	6
2.1.2.1	Dopagem Intersticial.....	6
2.1.2.2	Dopagem Substitucional.....	7
2.2	Titanatos de Cobalto.....	8
2.3	Métodos de síntese .....	10
2.3.1	Método cerâmico .....	10
2.3.2	Método Sol-gel – Hidrotermal .....	11
2.3.3	Método Pechini .....	11
2.3.4	Método Poliol.....	12
2.3.5	Síntese de alcóxidos de titânio com poliol.....	14
2.3.6	Síntese de acetato de cobalto com poliol .....	15
3.	Objetivo Geral:.....	17
3.1	Objetivos Específicos:.....	17
4.	Parte Experimental.....	18
4.1	Síntese .....	18
4.1.1	Síntese de $TiO_2$ .....	18
4.1.2	Síntese de $TiO_2$ dopado com cobalto.....	18
4.1.3	Síntese de titanato de cobalto.....	18
4.1.4	Lavagem do material após a síntese.....	20
4.1.5	Tratamento térmico .....	20
4.2	Análises .....	21
4.2.1	Difração de raio X.....	21

4.2.2	Microscopia eletrônica de Transmissão.....	21
4.2.3	Espectroscopia do UV-Visível-NIR .....	21
4.2.4	Espectroscopia do Infravermelho .....	21
4.2.5	Espectroscopia de fotoelétrons induzidos por raios X – XPS.....	21
4.2.6	Espectrometria de retroespalhamento de Rutherford – RBS .....	22
4.2.7	ToF-SIMS análise .....	22
4.2.8	Isotermas de adsorção-dessorção de N <sub>2</sub> .....	22
5.	CAPÍTULO I – Limite de dopagem e estabilidade térmica do óxido de titânio com cobalto.....	23
5.1	Resultados e Discussão .....	23
5.2	CONCLUSÕES DO CAPÍTULO I.....	38
6.	CAPÍTULO II – Formação de titanato de cobalto através da complexão de Ti e Co com etilenoglicol.....	39
6.1	Resultados e Discussão .....	39
6.1.1	Rota 1 com Ti:Co 1:1.....	39
6.1.2	Rota 2: Síntese utilizando poliol .....	40
6.1.3	Tratamentos térmicos.....	52
6.1.3.1	Tratamento térmico em ar atmosférico.....	52
6.1.3.2	Tratamento térmico sob fluxo de Argônio .....	56
6.1.3.3	Tratamento térmico sob fluxo de amônia (atmosfera redutora) .....	60
6.2	Proposta de estrutura para o material - CTO /90% .....	63
6.3	CONCLUSÕES DO CAPÍTULO II .....	67
7.	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	68

## Lista de Figuras

Figura 1: Possíveis defeitos cristalográficos em óxidos não estequiométricos (a) e óxidos não estequiométricos com estrutura central $ABO_3$ (b).....	5
Figura 2: Esquema dos níveis de transição eletrônica para os desdobramentos do campo cristalino do íon $Co^{+2}$ ( $3d^7$ ) em uma coordenação tetraédrica (esquerda) e octaédrica (direita) para estado de spin alto $s = 3/2$ . .....	8
Figura 3: Células unitárias obtidas para diferentes titanatos de cobalto. Imagens geradas pelo programa Vesta, através das respectivas fichas cristalográficas do a) $CoTiO_3$ – CIF # 48107; b) $Co_2TiO_4$ – CIF # 69506; e c) $CoTi_2O_5$ – CIF # 36003. ....	9
Figura 4: Representação de reação de estado sólido entre grãos que correspondem a espécies $A^{n+}$ e $B^{m+}$ . A interface central representa o produto de reação. ....	11
Figura 5: Visão geral de diferentes óxidos em nanoescala obtidos através da síntese pelo método com poliol. <sup>ref</sup> .....	13
Figura 6: Esquema representando a reação pelo método síntese de poliol utilizando isobutóxido de titânio e etilenoglicol. <sup>94</sup> .....	15
Figura 7: Representação do produto de reação pelo método síntese de poliol utilizando isobutóxido de titânio, acetato de zinco e etilenoglicol. <sup>94</sup> .....	15
Figura 8: Esquema de reação para síntese de cobalto metálico usando diferentes precursores de cobalto em etilenoglicol. ....	16
Figura 9: Co conhecidos com complexos com EG (a) e (b) ou GLY (c). Os átomos de carbono estão em azul, oxigênio em vermelho, Cl em verde claro, C em cinza escuro e H em cinza claro. Os átomos de H são omitidos nos átomos C e nos átomos O para. ” .....	16
Figura 10: Difratogramas das amostras de $TiO_2$ dopadas com diferentes concentrações de cobalto e tratadas termicamente de 300 °C a 800 °C (a) 300 °C, (b) 400 °C, (c) 500 °C, (d) 600 °C, (e) 650 °C, (f) 700 °C, (g) 750 °C e (h) 800 °C. ....	24
Figura 11: Espectros de absorção das amostras de $TiO_2$ com diferentes concentrações de $Co^{+2}$ , tratadas termicamente em diferentes temperaturas. ....	26
Figura 12: Espectro de UV-Visível-NIR das amostras de $TiO_2$ -1,25% tratadas termicamente em ar atmosférico de 300 °C a 800 °C. ....	27
Figura 13: Espectros de investigação das amostras de $TiO_2$ -1,25% após tratamento térmico de 300, 400, 500, 600, 700 e 800 °C. ....	29
Figura 14: Espectros de alta resolução da amostra de $TiO_2$ -1,25% tratada termicamente de 300 °C a 800 °C na região do Ti 2p (a) e do Co 2p (b).....	31
Figura 15: Razão entre Co/Ti obtido através da análise de TOF-SIMS (a) e RBS (b) para a amostra de $TiO_2$ -1,25% tratada termicamente em diferentes temperaturas. ....	34
Figura 16: Imagens de microscopia eletrônica de transmissão (MET) obtidas para a amostra de $TiO_2$ -1,25% tratada termicamente a 500 °C (a), 600 °C (b), 650 °C (c), 700 °C (d), 750 °C (e), e a 800 °C (f). ....	35

Figura 17: Mapa de EDS para partículas da amostra $TiO_2$ -1,25%-800 °C. Na imagem região de interesse (a), mapa para oxigênio (b), titânio (c) e cobalto (d). .....	36
Figura 18: Microscopia de transmissão de alta resolução para amostra de $TiO_2$ -1,25%-700°C.....	36
Figura 19: Microscopia de transmissão de alta resolução para amostra de $TiO_2$ -1,25%-800°C.....	37
Figura 20: Difratoograma da amostra sintetizada pela rota 1 com estequiometria 1:1 de Ti:Co. ....	40
Figura 21: Difratoograma da amostra sintetizada com 1:4 de isopropóxido de titânio e ETG na etapa 1 da síntese. ....	41
Figura 22: Espectros de FTIR das amostras de CTO sintetizadas com diferentes concentrações de etilenoglicol.42	
Figura 23: Imagens de MET das amostras sintetizadas com diferentes concentrações de etilenoglicol; a – 0%, b – 20%, c – 40%, d – 60%, e – 80%, e f – 90%.....	43
Figura 24: Histograma de distribuição de partícula das amostras sintetizadas com diferentes concentrações de etilenoglicol: a – 0%, b – 20%, c – 40%, d – 60%, e – 80%, e f – 90%.....	44
Figura 25: Isotermas de adsorção e dessorção de nitrogênio para amostras CTO com diferentes concentrações de ETG. a – CTO /0%, b – CTO /20%, c – CTO /40%, d – CTO /60%, e – CTO /80% e f – CTO /90%,.....	45
Figura 26: a) Difratoogramas das amostras sintetizadas com diferentes concentrações de etilenoglicol. b) Difratoograma da amostra CTO/90% e os perfis de difração para os materiais $Co_2TiO_4$ (CIF # 69506) e $CoTiO_3$ (CIF # 48107).....	46
Figura 27: Espectro de UV-Visível-NIR das amostras de CTO sintetizadas com diferentes concentrações de etilenoglicol: a) 0%, b) 20%, c) 40%, d) 60%, e) 80%, e f) 90%.....	48
Figura 28: Mapa de EDS obtidos para a amostra de CTO / 90%. Figura a e b representando duas regiões diferentes. ....	49
Figura 29: Mapa de EDS obtidos para a amostra de CTO / 90% tratada termicamente em atmosfera a 700 °C. Figuras a e b representando duas regiões diferentes. ....	49
Figura 30: Imagens de microscopia eletrônica de alta resolução para a amostra CTO /90% sem nenhum tratamento térmico. Figuras de a-f mostrando diferentes regiões. ....	51
Figura 31: Difratoogramas do CTO /90% tratado termicamente em diferentes temperaturas sob ar atmosférico. ....	52
Figura 32: Espectro de FTIR da amostra CTO/ 90% tratado termicamente em diferentes temperaturas sob ar atmosférico: a) sintetizado, b) 300 °C, c) 400 °C, d) 500 °C, e) 600 °C, e f) 700 °C.....	54
Figura 33: Imagens de MET de CTO /90% tratado termicamente a 500 °C (a), 600 °C (b), e 700 °C (c) sob ar atmosférico. ....	55
Figura 34: Espectro de UV-Visível-NIR das amostras de CTO tratadas termicamente em ambiente de ar atmosférico: a) sintetizado, b) 300 °C, c) 400 °C, d) 500 °C, e) 600 °C, e f) 700 °C.....	56
Figura 35: Difratoogramas do CTO /90% tratado termicamente em diferentes temperaturas sob fluxo de Argônio. ....	58
Figura 36: Espectro de FTIR do CTO /90% tratado termicamente em diferentes temperaturas sob fluxo de Argônio: a) sintetizado, b) 300 °C, c) 400 °C, d) 500 °C, e) 600 °C, e f) 700 °C. ....	58

<i>Figura 37: Imagens de MET de CTO /90% tratado termicamente a 300 °C (a), 400 °C (b) e 500 °C (c) sob fluxo de argônio. ....</i>	<i>59</i>
<i>Figura 38: Espectro de UV-Visível-NIR das amostras de CTO tratadas termicamente sob fluxo de Argônio: a) sintetizado, b) 300 °C, c) 400 °C, d) 500 °C, e) 600 °C, e f) 700 °C. ....</i>	<i>60</i>
<i>Figura 39: Difratogramas do CTO /90% tratado termicamente em diferentes temperaturas sob fluxo de Amônia. ....</i>	<i>61</i>
<i>Figura 40: Imagens de MET de CTO /90% tratado termicamente a 300 °C (a), 400 °C (b), e 500 °C (c) sob fluxo de amônia. ....</i>	<i>62</i>
<i>Figura 41: Espectro de FTIR do CTO /90% tratado termicamente em diferentes temperaturas sob fluxo de Amônia: a) sintetizado, b) 300 °C, c) 400 °C, d) 500 °C, e) 600 °C, e f) 700 °C. ....</i>	<i>62</i>
<i>Figura 42: Espectro de UV-Visível-NIR das amostras de CTO /90% tratadas termicamente sob fluxo de amônia: a) sintetizado, b) 300 °C, c) 400 °C, d) 500 °C, e) 600 °C, e f) 700 °C. ....</i>	<i>63</i>
<i>Figura 43: Proposta de orientação das partículas: Figuras (a) e (d) mostrando partícula na mesma orientação em que aparece na figura (c). Figura (d) mostrando o gráfico e contraste em cinza do inset da figura (a) os picos maiores correspondendo à átomos de cobalto e os picos no vale à átomos de titânio. ....</i>	<i>66</i>

## Lista de Tabelas

<i>Tabela 1: Óxidos <math>ABO_3</math> e suas respectivas propriedades estruturais e ópticas.</i>	4
<i>Tabela 2: Parâmetros de rede, sítios de Wyckoff, fator de ocupação (Occ) e coordenação atômica das estruturas de <math>CoTiO_3</math>, <math>Co_2TiO_4</math> e <math>CoTi_2O_5</math>.</i>	9
<i>Tabela 3: Exemplos de óxidos metálicos nanoparticulados obtidos por síntese pelo método com poliol.</i>	14
<i>Tabela 4: Descrição das etapas e diferentes rotas de sínteses utilizadas para obtenção de titanato de cobalto em nanoescala.</i>	19
<i>Tabela 5: Quantificação elemental para C 1s, Ti 2p, O 1s e Co 2p obtidos dos espectros de investigação.</i>	30
<i>Tabela 6: Quantificação elemental obtida por RBS para O, Ti e Co da amostra <math>TiO_2</math>-1,25% após tratamento a 300 °C.</i>	32
<i>Tabela 7: Quantificação elemental obtida por RBS para O, Ti e Co da amostra <math>TiO_2</math>-1,25% após tratamento a 400 °C.</i>	33
<i>Tabela 8: Quantificação elemental obtida por RBS para O, Ti e Co da amostra <math>TiO_2</math>-1,25% após tratamento a 500 °C.</i>	33
<i>Tabela 9: Quantificação elemental obtida por RBS para O, Ti e Co da amostra <math>TiO_2</math>-1,25% após tratamento a 600 °C.</i>	33
<i>Tabela 10: Quantificação elemental obtida por RBS para O, Ti e Co da amostra <math>TiO_2</math>-1,25% após tratamento a 700 °C.</i>	33
<i>Tabela 11: Quantificação elemental obtida por RBS para O, Ti e Co da amostra <math>TiO_2</math>-1,25% após tratamento a 800 °C.</i>	33
<i>Tabela 12: Área superficial, volume de poro e diâmetro de poro para as amostras de CTO obtidas com diferentes concentrações de ETG.</i>	45
<i>Tabela 13: Tabela com as razões Ti/Co, O/Ti e O/Co obtidas através dos mapas de EDS, para as amostras CTO /90% e CTO /90%-700 °C.</i>	50
<i>Tabela 14: Distancias interplanares referentes aos índices hkl para o <math>Co_2TiO_4</math> e média de distâncias interplanares obtidas para diferentes partículas da amostra CTO /90%.</i>	51
<i>Tabela 15: Parâmetros de rede, sítios de Wyckoff, fator de ocupação (Occ) e simetria da estrutura <math>Co_2TiO_4</math> – CIF # 69506.</i>	64
<i>Tabela 16: Parâmetros de rede, sítios de Wyckoff, fator de ocupação (Occ) e simetria para a proposta de estrutura <math>CoTiO_4</math>.</i>	65
<i>Tabela 17: Índice de miller e as respectivas distancias interplanares e máximos de difração para as estruturas do <math>Co_2TiO_4</math> – CIF e para a estrutura do <math>CoTiO_4</math> proposta do trabalho.</i>	65

## RESUMO

Desenvolver fotocatalisadores estáveis, eficientes e baseados em materiais abundantes tem sido o objetivo de muitos grupos de pesquisa há décadas. Óxidos metálicos binários estão entre os materiais mais exaustivamente estudados; são estáveis e geralmente formados por elementos abundantes. Contudo estes materiais são fotoativos somente na região do ultravioleta, sendo necessário a dopagem ou uso de co-catalizador para torná-los eficientes na região do visível. Nos últimos anos, óxidos ternários têm surgido como um material promissor em fotocatalise heterogênea e entre eles, o titanato de cobalto de um dos mais interessantes. No presente trabalho, o principal objetivo foi obter titanato de cobalto em nanoescala a baixas temperaturas de síntese e avaliar sistematicamente a formação destas partículas. Foram testadas duas rotas: i) dopagem crescente de  $\text{TiO}_2$  por cobalto até a conversão para  $\text{CoTiO}_3$  e ii) rota hidrotermal utilizando etilenoglicol (ETG) como agente complexante, acetato de cobalto tetrahidratado e isopropóxido de titânio como precursores, em autoclave a  $200\text{ }^\circ\text{C}$ . Na rota envolvendo o processo de dopagem, o limite de dopagem encontrado foi de ca. de 1%. Um resultado muito interessante, é que embora não tenha sido observada a conversão para titanato de cobalto ao utilizarmos concentrações de cobalto acima do limite de dopagem, foi observada a migração do Cobalto para a superfície das partículas de  $\text{TiO}_2$ , que após tratamento térmico a temperaturas superiores a  $700\text{ }^\circ\text{C}$  resultou na formação de  $\text{CoTiO}_3$  – ilmenita. Na rota hidrotermal envolvendo ETG, imagens de TEM mostram uma diminuição e estreitamento do tamanho das partículas com o aumento da concentração de ETG na síntese. Nanopartículas de um óxido metálico com estequiometria de Ti e Co 1:1 e diâmetro médio de ca. 5 nm foram obtidos a partir de 80% de ETG, funcionalizadas por ETG e acetato. Foi proposto que esse material está organizado em um sistema cúbico similar ao de uma estrutura de espinélio -  $\text{Co}_2\text{TiO}_4$ , porém com deficiência de cobalto sendo as distâncias interplanares calculadas para a nova estrutura corresponde com as apresentadas por medias de microscopia de alta resolução. Ainda, sugere-se que a estabilidade dessas partículas está associada a presença dos grupos de ETG e acetato. Sendo este resultado não reportado até então na literatura, podendo esse trabalho contribuir imensamente para a utilização desse material em diferentes aplicações, como células solares.

Palavras-chave: Titanato de Cobalto,  $\text{CoTiO}_3$ , célula solar, energia renovável.

## ABSTRACT

Developing stable and efficient photocatalysts based on abundant materials has been the goal of many research groups for decades. Binary metal oxides are among the most extensively studied materials; they are stable and generally formed by abundant elements. However, these materials are photoactive only in the ultraviolet region, requiring doping or the use of a co-catalyst to make them efficient in the visible region. In recent years, ternary oxides have emerged as a promising material in heterogeneous photocatalysis and among them, cobalt titanate is one of the most interesting materials. In the present work, the main goal was to obtain nanoscale cobalt titanate at low synthesis temperatures and systematically evaluate the formation of these particles. Two routes were studied: i) increasing doping of  $\text{TiO}_2$  by cobalt until conversion to  $\text{CoTiO}_3$  and ii) hydrothermal route using ethylene glycol (ETG) as a complexing agent, cobalt acetate tetrahydrate and titanium isopropoxide as precursors, in autoclave at  $200\text{ }^\circ\text{C}$ . In the route involving doping process, the doping limit found was ca. 1%. A very interesting result is that although the conversion to cobalt titanate was not observed when using Co concentrations above the doping limit, the migration of Co to the surface of the  $\text{TiO}_2$  particles was observed, which after heat treatment at temperatures above  $700\text{ }^\circ\text{C}$  resulted in the formation of  $\text{CoTiO}_3$  - ilmenite. In the hydrothermal route involving ETG, TEM images show a decrease and narrowing of particle size with an increase in the concentration of ETG in the synthesis. Nanoparticles of a metal oxide with Ti and Co stoichiometry 1:1 and average diameter of ca. 5 nm were obtained from 80% ETG, functionalized by ETG and acetate. It has been proposed that this material is organized in a cubic system similar to that of a  $\text{Co}_2\text{TiO}_4$  spinel structure, but with cobalt deficiency and the interplanar distances calculated for the new structure correspond to those presented through high-resolution microscopy. Still, it is suggested that the stability of these particles is associated with the presence of the ETG and acetate groups. This result has not been reported in the literature so far, and this work can contribute immensely to the use of this material in different applications, such as solar cells.

Keywords: Cobalt Titanate,  $\text{CoTiO}_3$ , solar cell, renewable energy.

## 1. INTRODUÇÃO

Nas últimas décadas, muitos grupos de pesquisa têm dedicado seu trabalho ao desenvolvimento de semicondutores baseados em metais abundantes na crosta terrestre como Fe, Al, Co, Ni e Ti, e devido a crescente demanda por energia, tem se buscado semicondutores com propriedades fotocatalíticas que possam ser utilizados para o desenvolvimento de sistemas sustentáveis para produção ou conservação de energia. Óxidos metálicos como  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZnO}$  e  $\text{SnO}_2$  estão entre os materiais mais estudados como fotocatalisadores heterogêneos e mais recentemente, óxidos ternários têm sido muito investigados por poder apresentar absorção na região do visível e permitir processos de dopagem, que resultam em materiais mais fotoativos. Dentro deste contexto, o titanato de cobalto é um semicondutor que apresenta como principais vantagens uma larga faixa no UV-Visível com band gap de 2,3 eV, alta estabilidade térmica e propriedades fotocatalíticas.<sup>1,2</sup>

Dentre as possíveis fases de titanato de cobalto tem-se  $\text{CoTiO}_3$ ,  $\text{CoTi}_2\text{O}_5$  e  $\text{Co}_2\text{TiO}_4$ . Dentre elas destacam-se a estrutura de  $\text{Co}_2\text{TiO}_4$  a qual é um espinélio invertido e a estrutura do  $\text{CoTiO}_3$  – ilmenita. A obtenção de óxidos ternários de Co-Ti-O tem sido descrita na literatura principalmente através de reações de estado sólido, método pechini, método poliol, processos sol-gel e co-precipitação.<sup>3,4,5,6</sup> Estes métodos envolvem elevadas temperaturas de síntese e geralmente não resultam em materiais em escala nanométrica ou com tamanho controlado. Adicionalmente, através destas rotas geralmente se obtém óxidos de cobalto e de titânio como subprodutos, ou ainda uma mistura de titanatos, sendo difícil a obtenção de fases puras e estequiométricas. Entre as fases de Co-Ti-O, o  $\text{CoTiO}_3$ , apresenta a maior estabilidade e tem sido principalmente empregado para degradação de corantes,<sup>7</sup> sensores,<sup>8</sup> células solares,<sup>9</sup> e como co-catalizador em reações fotocatalíticas<sup>10,11</sup> e mais recentemente  $\text{CoTiO}_3$  ilmenita tem sido explorado para produção de  $\text{O}_2$  através de fotocatalise da água.<sup>12</sup>

Com o objetivo de contribuir para o desenvolvimento de fotocatalisadores eficientes, baseados em materiais estáveis e com grande abundância na crosta terrestre, neste trabalho foi realizada a síntese e caracterização de nanopartículas de titanato de cobalto em nano escala. Para contribuir para a melhor compreensão sobre a formação de  $\text{CoTiO}_3$  nanoparticulado, e desta forma contribuir para o conhecimento na área de desenvolvimento de óxidos metálicos ternários com propriedades fotocatalíticas, foi realizado um estudo sistemático sobre a formação do material. Foi investigada a formação do material através de rotas que envolveram o estudo do limite de dopagem de  $\text{TiO}_2$  por cobalto, até a formação de nanopartículas de

CoTiO<sub>3</sub> e a formação de nanopartículas de CoTiO<sub>3</sub> através do método poliol em baixa temperatura, permitindo assim a produção de um fotocatalizador com grande área superficial.

## 2. Revisão Bibliográfica

### 2.1 Óxidos do tipo ABO<sub>3</sub>

Materiais de estrutura do tipo ABO<sub>3</sub> e seus derivados têm sido amplamente estudados. Esses materiais apresentam alto potencial de aplicação tecnológica devido às suas diferentes propriedades físicas, químicas e eletrônicas. Muitos sólidos com estequiometria ABO<sub>3</sub> normalmente são classificados dentro da família das perovskitas, porém não necessariamente essa estequiometria irá resultar em um óxido tipo perovskita (Tabela 1). A síntese de materiais ABO<sub>3</sub> tem recebido muita atenção devido à versatilidade de seus elementos constituintes, sendo possível combinar diferentes elementos para formar a estrutura cristalina típica desse tipo de composto.<sup>13</sup> A estequiometria e arranjo cristalino de óxidos ABO<sub>3</sub> não é limitada somente à família das perovskitas. A estrutura cristalina desses materiais foi primeiramente investigada em 1920 por Goldsmith,<sup>14,15</sup> que conseguiu correlacionar parâmetros estruturais com a composição química do material, através do fator de tolerância. O fator de tolerância é uma correlação geométrica entre o raio iônico das espécies que constituem a estrutura e o parâmetro de rede, sendo uma medida qualitativa do grau de desvio da estrutura real em relação à estrutura cúbica ideal. O nível de distorção da estrutura cristalina em relação ao ideal assim como a provável estrutura cristalina pode ser estimada através da Equação 1:

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

onde  $t$  é o fator de tolerância, e  $r_a$ ,  $r_b$  e  $r_o$  são os raios iônicos dos elementos A, B e oxigênio, respectivamente. De acordo com a Equação 1, uma estrutura cúbica ideal possui  $t = 1$ . Para uma composição cúbica estável, espera-se que  $0,89 < t < 1,0$ , sendo que as estruturas perovskitas podem acontecer no intervalo de  $t$  de 0,89 a 1,0. Quando  $t$  foge do intervalo da estrutura cúbica, estruturas de simetria ortorrômbica, romboédrica, hexagonal e tetragonal são formadas. Além disso, a neutralidade eletrônica da estrutura, a natureza dos cátions A e B e a coordenação de cada elemento devem ser consideradas.<sup>16</sup> A Tabela 1 apresenta alguns exemplos de óxidos ABO<sub>3</sub>, suas estruturas cristalinas, fator de tolerância e respectivas energias de *band gap*.

Tabela 1. Óxidos ABO<sub>3</sub> e suas respectivas propriedades estruturais e ópticas.

Óxidos	Estrutura cristalina	t*	Band gap (eV)	Ref.
CaTiO <sub>3</sub>	Cúbica ou ortorrômbica	0.96632	3,6	17
SrTiO <sub>3</sub>	Cúbica	1.00159	3,1 - 3,7	16
FeTiO <sub>3</sub>	Romboédrica	0.76882	2,8	18
CoTiO <sub>3</sub>	Romboédrica	0.75648	2,28	19
NiTiO <sub>3</sub>	Romboédrica	0.73708	2,18	20
ZnTiO <sub>3</sub>	Cúbica, hexagonal ou romboédrica	0.80409	2,87 - 3,7	21
CdTiO <sub>3</sub>	Romboédrica	0.85699	2,8	22
PbTiO <sub>3</sub>	Tetragonal	1.01922	2,75	23

\*os valores de raio iônico foram retirados da literatura, sendo estes dependentes do n°. de coordenação do átomo no material.<sup>24</sup>

## 2.1 Dopagem em óxidos ABO<sub>3</sub>

Defeitos induzidos em óxidos não estequiométricos podem assumir várias formas, incluindo pares de vacâncias (defeito de Schottky), pares vacância-interstício (defeito de Frenkel) e defeitos de substituição (dopagem) (Figura 1).<sup>25</sup> A partir da fórmula geral ABO<sub>3</sub>, as deficiências ou excessos do sítio “A” e do sítio “O” podem resultar em muitas variações de óxidos não-estequiométricos, como mostrado na Figura 1b. Esta figura resume todos os potenciais óxidos não estequiométricos envolvidos utilizando como base uma estrutura ABO<sub>3</sub>, como por exemplo, óxidos do tipo perovskita ou ilmenita com deficiência ou excesso de oxigênio, perovskitas de Ruddlesden-Popper (A<sub>n+1</sub>B<sub>n</sub>O<sub>3n+1</sub>),<sup>26,27</sup> óxidos do tipo pirocloro (A<sub>2</sub>B<sub>2</sub>O<sub>7</sub>),<sup>28,29,30</sup> óxidos com excesso ou deficiência dos cátions A ou B, dentre tantas outras variações. As diferentes variações de estequiometria em um sólido ABO<sub>3</sub> podem ser resumidamente descritas pela fórmula A<sub>1-x</sub>A'<sub>x</sub>B<sub>1-y</sub>B'<sub>y</sub>O<sub>3±δ</sub>.<sup>31,32</sup>

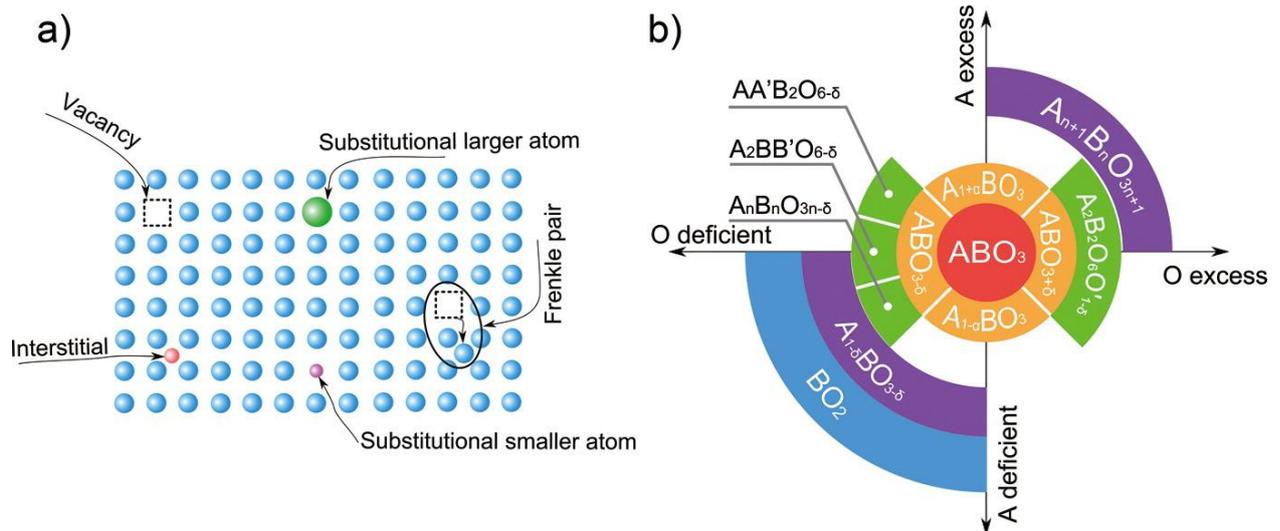


Figura 1: Possíveis defeitos cristalográficos em óxidos não estequiométricos (a) e óxidos não estequiométricos com estrutura central  $ABO_3$  (b).<sup>33</sup>

Não somente a estequiometria, mas também a estrutura e as atividades reacionais dos óxidos do tipo  $ABO_3$  (perovskitas, ilmenitas, pirocloros, etc...) podem variar significativamente com modificações nos cátions A ou B, seja de forma total ou parcial. Dentre muitos efeitos os mais perceptíveis são as modificações na estrutura, e consequentemente modificações eletrônicas ou nos níveis de energia de ligação do material dopado. Outro ponto a destacar são mudanças estruturais que podem ocorrer com a dopagem em uma estrutura. De acordo com a lei de Vegard, a dopagem com um elemento com diferente raio iônico pode promover mudanças nas dimensões da célula unitária da estrutura dopada. Assim a lei de Vegard propõe que o parâmetro de rede de uma solução sólida de materiais de mesmo sistema cristalino é proporcional a uma média ponderada dos parâmetros de rede em função da concentração dos dois constituintes da mistura. Considerando um sistema unicamente dopado, sutis mudanças são esperadas. Para um dopante com um raio maior que à espécie substituída, é esperado um aumento do parâmetro de rede, podendo esse aumento ser proporcional ao nível de dopagem.<sup>34,35</sup>

### 2.1.1 Dopagem intrínseca

Ao se falar de dopagem, o termo não fica limitado somente a inserção e/ou substituição de átomos distintos a uma estrutura. Defeitos de Schottky e defeitos de Frenkel, atuam de modo semelhante a uma dopagem. A indução de defeitos em estruturas tem sido empregada com o

objetivo de melhorar propriedades ópticas, eletrônicas e eletroquímicas de materiais semicondutores. A falta ou o excesso dos átomos que compõem uma mesma estrutura muitas vezes tem efeito semelhante ao de inserir um átomo distinto à mesma, ou em outras palavras, dopá-la. Assim pode-se adequar o sólido a uma ampla gama de aplicações, ajustando composições mais complexas e de acordo com a necessidade da aplicação do material.

A utilização de atmosferas distintas em tratamentos térmicos é uma alternativa para se alcançar esse tipo de resultado. Trabalhos associam a eficiência em processos eletrocatalíticos com a tendência de um dado material em formar vacâncias de oxigênio (deficiência de oxigênio). Outros resultados mostram que o controle da concentração de oxigênio, seja pela utilização de fluxos de oxigênio (excesso de oxigênio) ou argônio (deficiência de oxigênio)<sup>36</sup>, é uma maneira eficiente de obter-se estruturas com balanço estequiométrico distinto, inibir ou favorecer transições de fase cristalinas. Isso pode afetar positivamente atividades catalíticas uma vez que vacâncias de oxigênio ou defeitos intersticiais podem servir como sítios reativos.<sup>37,38, 39,40</sup> Essa não idealidade da estequiometria ocorre para ajustar o balanço de cargas dentro da estrutura. O desbalanço ocorre por diversos fatores, podendo ser gerado por dopagens ou simplesmente por obter o material em escala nanométrica, levando à formação de vacâncias ou interstícios na rede, visando alcançar a eletroneutralidade, necessária para a estabilização da estrutura.<sup>41</sup>

### 2.1.2 Dopagem extrínseca

Diferente de processos intrínsecos ao material, a dopagem extrínseca refere-se a modificações pela alteração da composição do material de estudo, pela inserção controlada de átomos distintos à estrutura. Dentre os mecanismos de dopagem, pode-se classificar uma dopagem como intersticial ou substitucional.<sup>42</sup>

#### 2.1.2.1 Dopagem Intersticial

Todo sólido cristalino é formado pela reprodução periódica de uma base de átomos segundo as coordenadas de uma rede tridimensional de pontos, podendo tal base ocupar total ou parcialmente esta rede. Quando inserimos um átomo distinto à composição da estrutura que desejamos obter e ele não ocupa uma posição associada a um dos sítios da estrutura cristalina, chamamos essa inserção ou essa dopagem de intersticial.<sup>43,44</sup>

Um exemplo simples é a inserção de íons de lítio em estruturas lamelares de dicalcogenetos de metais de transição ( $\text{MoS}_2$ ,  $\text{WSe}_2$ ,  $\text{MoSe}_2$ ). Essa é uma prática utilizada em aplicações de baterias de íon lítio, onde o processo de carga e descarga ocorre com a passagem de íons de lítio entre as lamelas de  $\text{MoS}_2$ . Outro exemplo é a passagem de íons de lítio por estruturas amorfas de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  e  $\text{MgO}$  que por terem uma maior desordem estrutural permitem a passagem facilitada de íons de lítio por seus “espaços vazios” na estrutura. Essas lamelas e espaços vazios na estrutura podem ser consideradas posições intersticiais a rede de ponto do material ocorrendo assim uma dopagem intersticial durante a passagem de lítio.<sup>45,46,47</sup> Outro exemplo é a inserção de pequenos átomos como boro e nitrogênio em uma matriz de  $\text{TiO}_2$  anatase. Tanto boro quanto nitrogênio podem dopar a estrutura do  $\text{TiO}_2$  de maneira intersticial ou substitucional, porém em alguns casos ocupar uma posição intersticial, promove uma maior estabilização da estrutura dopada.<sup>48,49</sup>

#### 2.1.2.2 Dopagem Substitucional

De forma contrária ao raciocínio utilizado para descrever uma dopagem intersticial, a dopagem substitucional é descrita como a substituição de um átomo que ocupa uma posição associada a um dos sítios da estrutura, por um átomo externo. Esse nível de substituição varia de ppm até %, sendo que toda estrutura tem um limite de dopagem que ela suporta antes de colapsar a mesma. Esse limite varia com as diferenças do átomo dopante e do átomo substituído, sendo que os principais fatores são a diferença de carga e raio iônico entre os dois. Um ponto importante é entender a organização desse dopante após a dopagem. Espécies de  $\text{Co}^{+2}$ , por exemplo, podem ocupar tanto em sítios de coordenação tetraédrica, quanto octaédrica, apresentando transições eletrônicas bastante distintas para os casos (Figura 2).

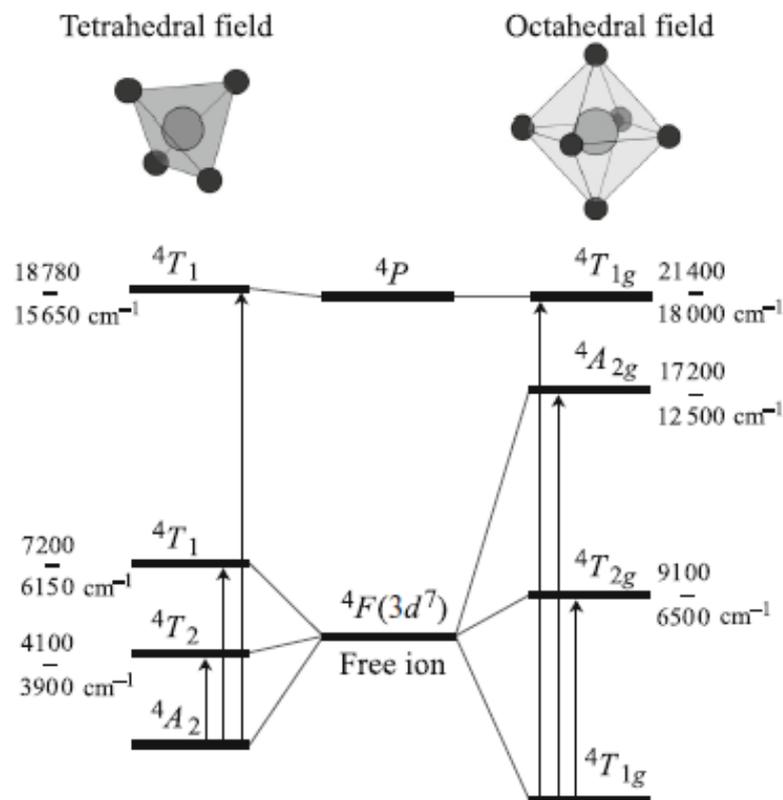


Figura 2: Esquema dos níveis de transição eletrônica para os desdobramentos do campo cristalino do íon  $\text{Co}^{+2}$  ( $3d^7$ ) em uma coordenação tetraédrica (esquerda) e octaédrica (direita) para estado de spin alto  $s = 3/2$ .<sup>50</sup>

Assim um ponto de partida é conhecer a matriz a qual está sendo inserido o dopante. Um exemplo simples é cobalto dopando uma estrutura de  $\text{ZnO}$ , a qual apresenta unicamente sítios tetraédricos, e cobalto dopando uma matriz de  $\text{TiO}_2$  a qual apresenta unicamente sítios de Ti de coordenação octaédrica. Assim as espécies de  $\text{Co}^{+2}$  se adaptam a cada uma dessas estruturas. Considerando a abordagem substitucional, o  $\text{Co}^{+2}$  deve ocupar um dos sítios metálicos (Ti ou Zn) originais da estrutura, minimizando a desordem causada pela dopagem.<sup>51,52</sup>

## 2.2 Titanatos de Cobalto

Titanato de cobalto é um óxido bimetálico encontrado em 3 estequiometrias:  $\text{CoTi}_2\text{O}_5$ ,  $\text{Co}_2\text{TiO}_4$  e, a mais comum e comercialmente disponível,  $\text{CoTiO}_3$ . Na Figura 3 são apresentadas as imagens de células unitárias desses três compostos e na Tabela 2 os parâmetros de rede, sítios Wyckoff, fator de ocupação para cada sítio e número de coordenação de cobalto e titânio para cada um dos compostos.

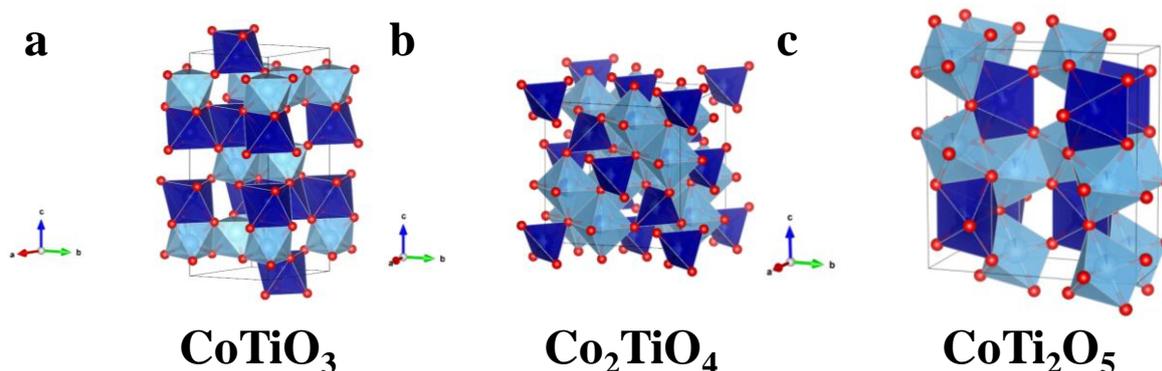


Figura 3: Células unitárias obtidas para diferentes titanatos de cobalto. Imagens geradas pelo programa Vesta, através das respectivas fichas cristalográficas do a) CoTiO<sub>3</sub> – CIF # 48107; b) Co<sub>2</sub>TiO<sub>4</sub> – CIF # 69506; e c) CoTi<sub>2</sub>O<sub>5</sub> – CIF # 36003.

Tabela 2: Parâmetros de rede, sítios de Wyckoff, fator de ocupação (Occ) e coordenação atômica das estruturas de CoTiO<sub>3</sub>, Co<sub>2</sub>TiO<sub>4</sub> e CoTi<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.

**CoTiO<sub>3</sub> - Estrutura: Romboédrica - Grupo Espacial: R -3 (148)**

**$a = 5,066 \text{ \AA}$ ;  $b = 5,066 \text{ \AA}$  e  $c = 13,918 \text{ \AA}$  –  $\alpha = 90^\circ$ ;  $\beta = 90^\circ$ ;  $\gamma = 120^\circ$**

Átomo	Sítio de Wyckoff	Occ	Simetria
Co1	6c	1	O <sub>h</sub>
Ti1	6c	1	O <sub>h</sub>
O1	18f	1	---

**Co<sub>2</sub>TiO<sub>4</sub> - Estrutura: Cúbica - Grupo Espacial: F d -3m (227)**

**$a = 8,443 \text{ \AA}$ ;  $b = 8,443 \text{ \AA}$  e  $c = 8,443 \text{ \AA}$  –  $\alpha = 90^\circ$ ;  $\beta = 90^\circ$ ;  $\gamma = 90^\circ$**

Átomo	Sítio de Wyckoff	Occ	Simetria
Co1	8a	1	Td
Co2	16b	0,5	O <sub>h</sub>
Ti1	16b	0,5	O <sub>h</sub>
O1	32a	1	---

**CoTi<sub>2</sub>O<sub>5</sub> - Estrutura: Ortorrômbica - Grupo Espacial: C m c m (63)**

**$a = 3,730 \text{ \AA}$ ;  $b = 9,718 \text{ \AA}$  e  $c = 10,061 \text{ \AA}$  –  $\alpha = 90^\circ$ ;  $\beta = 90^\circ$ ;  $\gamma = 90^\circ$**

Átomo	Sítio de Wyckoff	Occ	Simetria
Co1	4c	1	O <sub>h</sub>
Ti1	8f	1	O <sub>h</sub>
O1	4c	1	---
O2	8f	1	---
O3	8f	1	---

Dentre os titanatos apresentados o  $\text{CoTi}_2\text{O}_5$  (CIF # 36003) tem seus átomos metálicos organizados em sítios octaédricos, com o compartilhamento de oxigênio entre os dois átomos metálicos e se organiza em uma estrutura de pseudo-brookita. Enquanto a estrutura do  $\text{Co}_2\text{TiO}_4$  (tipo espinélio invertido, CIF # 69506), é constituída por  $\text{Co}^{+2}$  ocupando um sítio tetraédrico (sítio de Wyckoff 8a) e  $\text{Co}^{+2}$  e  $\text{Ti}^{+4}$  dividindo os sítios octaédrico (sítio de Wyckoff 16b).

O  $\text{CoTiO}_3$  (CIF # 48107) pertence à família de estruturas do tipo ilmenita (como o  $\text{NiTiO}_3$  e  $\text{FeTiO}_3$ ). Tem seus átomos metálicos organizados em sítios octaédricos, com o compartilhamento de oxigênio nos vértices dos octaedros referente aos átomos de titânio (octaédricos azul claro) e de cobalto (octaédricos azul escuro), Figura 3a. É um material semicondutor<sup>53</sup> que apresenta um banda proibida do tipo direto de 2,53 eV.<sup>54</sup> De modo geral, a maior parte dos trabalhos referentes a titanato de cobalto são concentrados nas áreas de *Complementary Metal Oxide Semiconductor (CMOS)*<sup>55</sup>, por apresentar propriedades dielétricas interessantes para essa aplicação. A alguns trabalhos mostram o  $\text{CoTiO}_3$  sendo utilizado em sensores de gás e de umidade<sup>56</sup>, e etanol<sup>57</sup> ou em catálise na desidrogenação oxidativa do ciclohexano<sup>58</sup> e em processos fotocatalíticos para produção de oxigênio.<sup>59,60,61</sup>

Entretanto, não são encontrados artigos que relatam a obtenção de espécies de titanato de cobalto, independente da estrutura, em uma escala nanométrica e em baixa temperatura (100 °C a 200 °C). Poucos trabalhos demonstram de forma satisfatória a obtenção de  $\text{CoTiO}_3$  em escala nanométrica, apresentando partículas aglomeradas com diâmetros que variam de 30-100 nm, e somente a temperaturas superiores a 600 °C.<sup>62,63,64</sup>

## 2.3 Métodos de síntese

### 2.3.1 Método cerâmico

O conhecido método cerâmico consiste na mistura e moagem dos compostos de partida em quantidades estequiométricas, sendo posteriormente aquecido em fornos à altas temperaturas durante tempos relativamente longos, para completa reação dos compostos. A principal desvantagem deste método é a baixa homogeneidade do produto obtido e tratamento térmicos a alta temperatura. Por vezes, é necessário o uso de moagem de alta energia (como moinho de bolas) para minimizar a baixa interface entre os reagentes. A Figura 4 mostra a interface formada entre os materiais A e B. Essa interface aumenta em função do tempo de reação, e consiste no produto AB formado. Deve-se levar em conta que as reações de estado

sólido são extremamente lentas, decorrente da lenta difusão de A e B, fazendo necessário o uso de elevadas temperaturas e tempo de reação. Como resultado, materiais altamente cristalinos e com grandes tamanhos de partícula são obtidos.

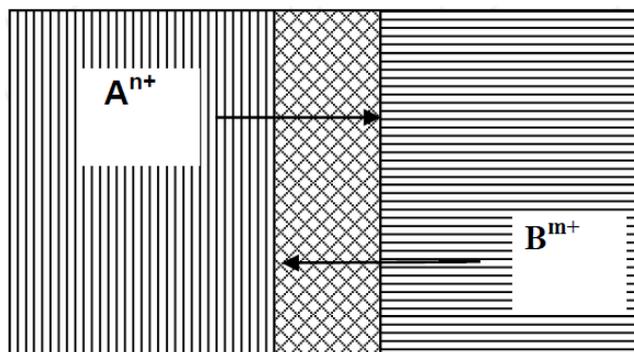


Figura 4: Representação de reação de estado sólido entre grãos que correspondem a espécies  $A^{n+}$  e  $B^{m+}$ . A interface central representa o produto de reação.

### 2.3.2 Método Sol-gel – Hidrotermal

O método sol-gel é amplamente utilizado no campo da ciência dos materiais. O ponto de partida é a solução coloidal (*sol*) que atua como precursor de uma rede (*gel*) ou um policondensado. Materiais podem ser sintetizadas a partir dos óxidos ou sais dos diferentes metais que se deseja na estrutura final, dissolvendo-os em uma solução contendo um agente complexante (ácido cítrico, por exemplo) e aquecendo-o sob agitação para formação do gel. Após essa etapa, o gel é submetido a tratamentos térmicos para a decomposição da parte orgânica e, portanto, à formação de um material particulado dos diferentes metais utilizados, levando a uma alta superfície de contato entre.

### 2.3.3 Método Pechini

Este é método mais citado na literatura para obtenção de óxidos bimetálicos, como o  $CoTiO_3$ , sendo baseado na boa complexação dos precursores de titânio e cobalto envolvidos na síntese, fazendo uso de agentes complexantes como ácido cítrico, EDTA, oxalato, etilenoglicol, trietilenoglicol, dentre outros. O Método Pechini, também conhecido como Método dos Precursores Poliméricos, foi patenteado por Magio Pechini em julho de 1967. Em sua patente, Pechini demonstra a preparação de titanatos e niobatos por meio de uma resina polimérica obtida através de um ácido policarboxílico e de um poliálcool. Atualmente, a

utilização do Método Pechini dentro da pesquisa em materiais está cada vez mais difundida, pois apresenta boas vantagens como síntese a baixas temperaturas (quando comparado com o método de estado sólido), produto formado mais homogêneo e com distribuição estreita de partícula. Como desvantagens faz uso de reagentes com custo elevado e materiais aglomerados. Normalmente é utilizado ácido cítrico como agente complexante, podendo esse atuar também como agente redutor, seguido da adição de etilenoglicol. A mistura é submetida a agitação e aquecimento (50 - 150 °C) para que haja a formação da resina polimérica com os metais dispersos na mesma. A resina é então seca e o material sólido com precursores é aquecido durante várias horas a diferentes temperaturas para se obter a fase cristalina desejada. Este método leva a produtos homogêneos e a “baixas temperaturas” (quando comparados ao método cerâmico). Para o  $\text{CoTiO}_3$ , normalmente temperaturas acima de 600, 700 °C.<sup>65,66,67</sup>

#### 2.3.4 Método Poliol

Por definição, um poliol é um álcool contendo múltiplos grupos hidroxila. Alguns exemplos muito utilizados em sínteses são etilenoglicol (ETG), dietilenoglicol (DEG), trietilenoglicol (TEG). Por apresentarem solubilidade semelhante à água, possibilita o uso de sais metálicos simples e de baixo custo como materiais de partida (por exemplo, halogenetos, nitratos, acetatos, sulfatos, dentre outros). Além disso, apresentam alto ponto de ebulição tornando possível a obtenção de materiais que exigem altas temperaturas e conseguindo manter sínteses na fase líquida. Por consequência, os polióis são ideais para a síntese de óxidos nanoparticulados. Se coordenando instantaneamente nos núcleos das partículas formadas, permitindo um excelente controle do tamanho e distribuição de partículas, bem como da dispersão das mesmas. Além disso, a remoção de polióis de baixo peso molecular da superfície da partícula, subsequente à síntese, pode ser conduzida por lavagens, normalmente com o auxílio de centrífuga, tratamento térmico ou realizando a troca do poliol utilizado por outra molécula de interesse.

Para a formação de óxidos, a presença de água é essencial, sendo que a proporção água/poliol é determinada de acordo com a contribuição do agente quelante/complexante na síntese. Ou seja, se o mecanismo envolvido na formação do material envolve majoritariamente a complexação do poliol, uma baixa concentração de água é utilizada e vice-versa. Além disso, a concentração de água tem forte influência no tamanho de partícula obtido na síntese, onde geralmente quanto maior a concentração maior o tamanho. Por consequência, tamanhos

pequenos de partículas são encontrados em altas concentrações de polióis. Tipicamente o tamanho mínimo de partícula é limitado pela solubilidade do material formado no próprio poliol. Logo, por apresentarem grupos funcionais complexantes, partículas muito pequenas complexadas pelo poliol se tornam mais estáveis que o óxido insolúvel. Tanto que, normalmente a síntese de poliol resulta em suspensões coloidais estáveis de partículas não aglomeradas.

Dentre os polióis citados, etilenoglicol vem sendo utilizado como um agente auxiliar na formação de gel, agente de complexação, agente quelante, ligantes de ponte, podendo, portanto, auxiliar de forma homogênea na complexação de espécies metálicas como Co e Ti, além de ser comercialmente mais interessante que ácido cítrico, EDTA, que são os principais complexantes utilizados no método Pechini. Na Figura 5, é apresentado um panorama geral da diversidade de materiais obtidos através desse método. Além disso, podemos destacar a obtenção de óxidos binários e ternários<sup>68</sup> bem como a utilização desse método para obtenção de óxidos utilizados como eletrodo de trabalho.<sup>69,70</sup> Outros exemplos de óxidos obtidos pelo método poliol são destacados na Tabela 3.

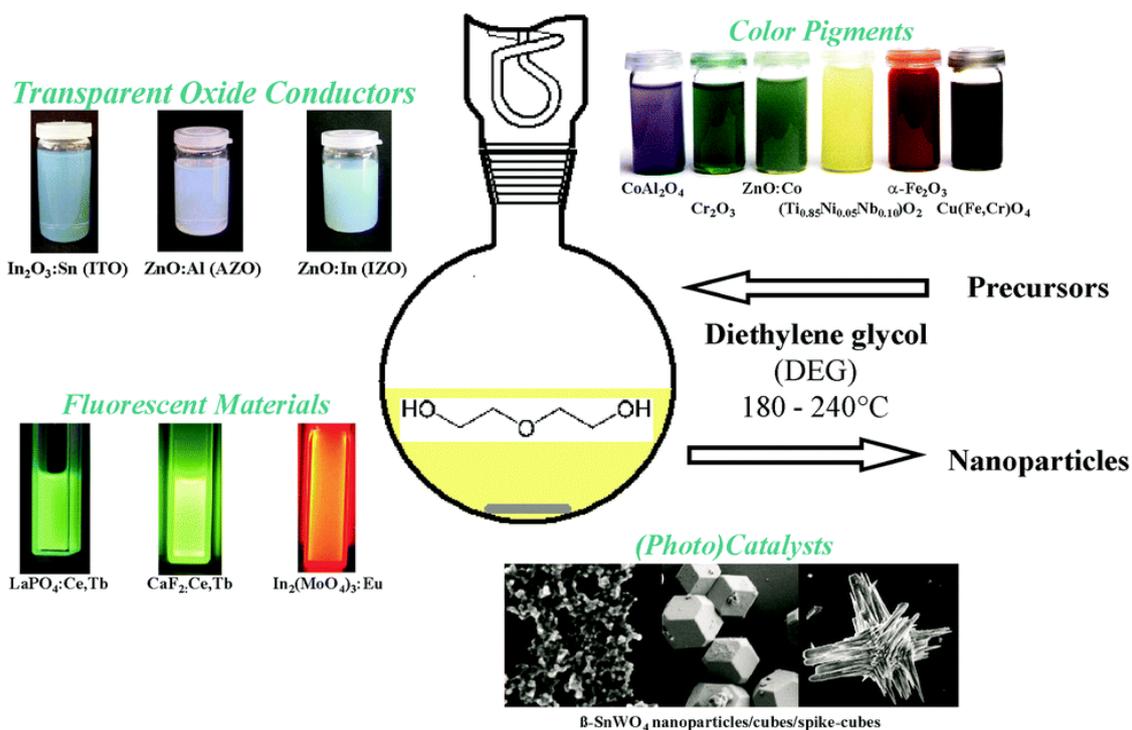


Figura 5: Visão geral de diferentes óxidos em nanoescala obtidos através da síntese pelo método com poliol.

Tabela 3: Exemplos de óxidos metálicos nanoparticulados obtidos por síntese pelo método com polioliol.

<b>Óxido metálico</b>	<b>Tamanho de partícula (nm)</b>	<b>Formato</b>	<b>Polioliol</b>	<b>Ref.</b>
TiO <sub>2</sub>	5–25	Esférico	EG	71
CeO <sub>2</sub>	3.5	Esférico	TEG	72
MnO <sub>x</sub>	5–15	Esférico	EG	73
	10	Fios	EG	74
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	2–20	Esférico	DEG	75
FeO <sub>x</sub>	3–13	Esférico	PEG	76
	38 × 172	Elipsoidal	EG	77
	50–240	Esfera oca	EG	78
Cu <sub>2</sub> O	5–20	Esférico	DEG	79
	150–400	Cubico	EG	80
ZnO	8–600	Espera	DEG	81
	35 × 110	Bastão	DEG	82
CoFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	37	Esférico	EG	83
NiCo <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	6–8	Esférico	EG	84
ZnCo <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	2–3 μm	---	EG	85
Li (Ni, Co, Mn) O <sub>2</sub>	(70–100) × 1 μm	Lâmina	EG	86

### 2.3.5 Síntese de alcóxidos de titânio com polioliol

A síntese de compostos de titânio normalmente utiliza TiCl<sub>4</sub> e alcóxidos de titânio (como isopropóxido e isobutóxido de titânio) como reagentes de partida. Porém, tais compostos são extremamente sensíveis ao ar (principalmente TiCl<sub>4</sub>), levando à rápida e não controlada hidrólise e à reações até mesmo em baixas temperaturas (0 – 20 °C). Assim, a modificação desses compostos com polióis pode reduzir significativamente as taxas de hidrólise, formando glicolatos ou derivados mistos de alcóxido-glicolato. Na Figura 6, é apresentada uma possível complexação de butóxido de titânio com etilenoglicol, levando à formação de um glicolato de titânio, os quais mantiveram-se em equilíbrio na solução. Além disso, é descrito que o grupo hidroxila do etilenoglicol pode ser parcialmente desprotonado ficando em um equilíbrio (hora

ligado ao titânio, hora livre), permitindo ligar-se a outra espécie metálica podendo produzir espécies heterometálicas de glicolato.<sup>87,88,89</sup>

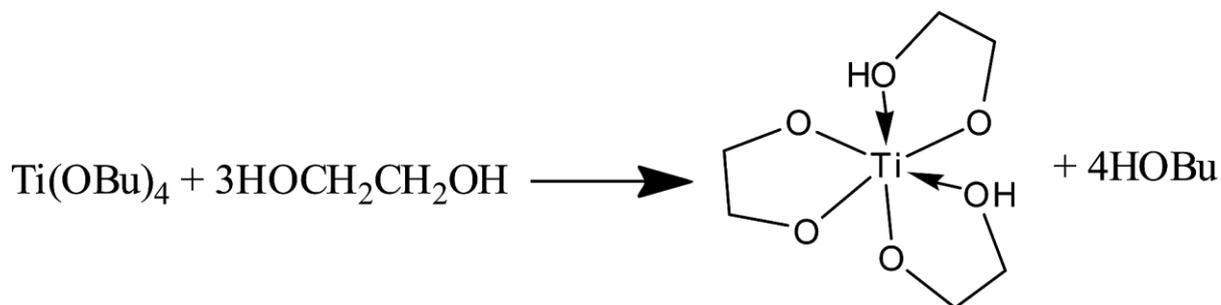


Figura 6: Esquema representando a reação pelo método síntese de polioli utilizando isobutoxido de titânio e etilenoglicol.<sup>90</sup>

Um exemplo dessa capacidade do etilenoglicol de servir como ponte entre dois centros metálicos é mostrado na Figura 7. O esquema mostra o produto de reação de isobutoxido de titânio e acetato de zinco com excesso de etilenoglicol, que consiste em um glicolato heterobimetálico com o etilenoglicol estabilizando ambos os metais e servindo como ponte de ligação entre os centros metálicos dos respectivos glicolatos de titânio e zinco formados.<sup>90</sup>

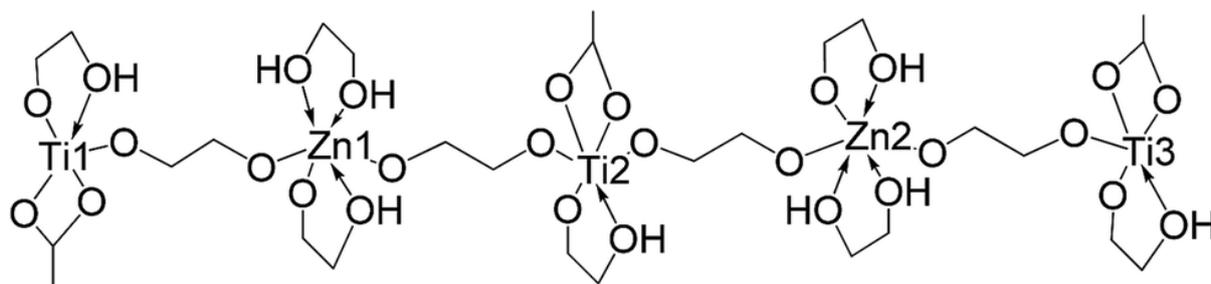


Figura 7: Representação do produto de reação pelo método síntese de polioli utilizando isobutoxido de titânio, acetato de zinco e etilenoglicol.<sup>90</sup>

### 2.3.6 Síntese de acetato de cobalto com polioli

Várias possíveis estruturas de complexos metálicos (Ni (II), Co (II) e Fe (II)) obtidos através da síntese com polioli são descritos na literatura. Exemplos da complexação de etilenoglicol com diferentes precursores de cobalto são mostrados na Figura 8. Em todos os casos o material leva a uma completa complexação do íon  $\text{Co}^{+2}$ , podendo estar em uma

organização octaédrica, ligado a 6 hidroxilas das moléculas de etilenoglicol, ou em uma coordenação tetraédrica estando os dois grupos hidroxila ligados ao centro metálico.

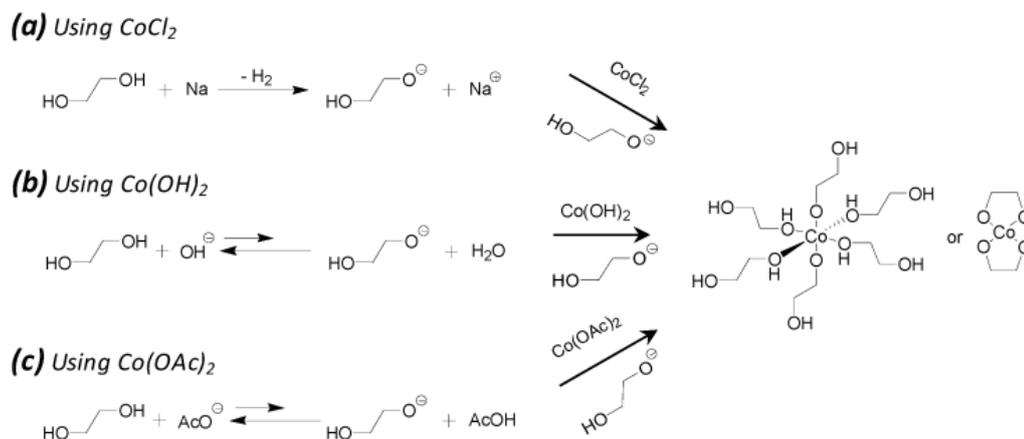


Figura 8: Esquema de reação para síntese de cobalto metálico usando diferentes precursores de cobalto em etilenoglicol.

Na Figura 9 são apresentados outros modelos da complexação de  $\text{Co}^{+2}$  com etilenoglicol (Figura 9a e Figura 9b) e com glicina (GLY) (Figura 9c). No primeiro caso é apresentado um modelo que quando são utilizados contra ânions de coordenação e ponte como cloretos, os complexos são dinucleares, com núcleo metal-cloro, ou mononucleares com contra ânions de cloreto permanecendo como ligantes na esfera de coordenação.<sup>91</sup> Além disso, é descrito que quando se utiliza um ligante glicol ou glicolato, a estrutura busca adotar um modo quelante com seus dois átomos de oxigênio ligados ao centro do metal.

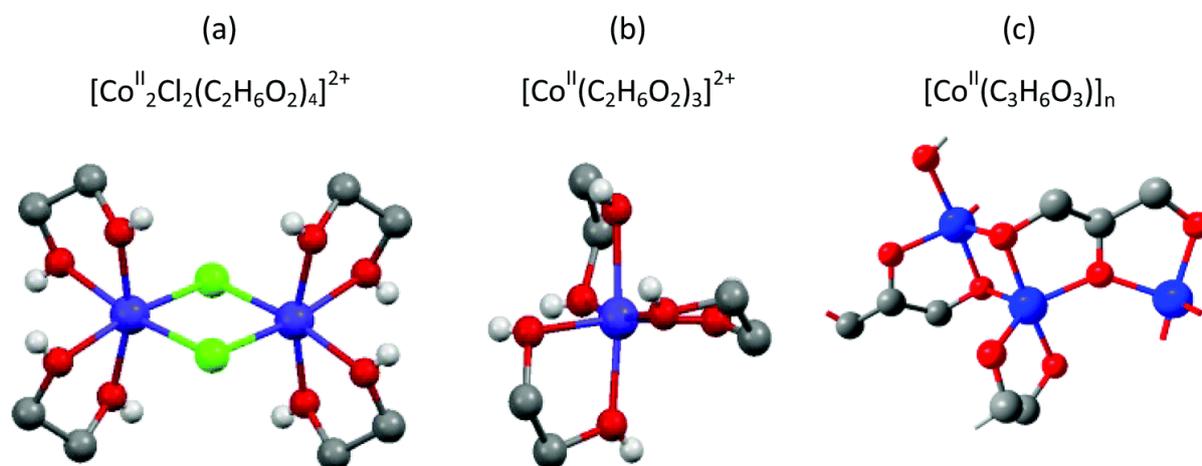


Figura 9: Co conhecidos com complexos com EG (a) e (b) ou GLY (c). Os átomos de carbono estão em azul, oxigênio em vermelho, Cl em verde claro, C em cinza escuro e H em cinza claro. Os átomos de H são omitidos nos átomos C e nos átomos O para.<sup>92,93,94</sup>

### 3. Objetivo Geral:

O objetivo principal é a síntese de titanato de cobalto nanoparticulado com estequiometria 1:1.

#### 3.1 Objetivos Específicos:

- ✓ Verificar o limite de dopagem por cobalto em uma matriz de  $\text{TiO}_2$ , utilizando uma rota hidrotermal;
- ✓ Verificar a relação do nível de dopagem de cobalto no  $\text{TiO}_2$  com a formação de titanato de cobalto;
- ✓ Obter um óxido binário de Ti e Co em escala nanométrica (Titanato de Cobalto);
- ✓ Verificar a influência de etilenoglicol como agente complexante na formação de titanato de cobalto em nanoescala;
- ✓ Caracterizar a estrutura do óxido formado em nanoescala;

## 4. Parte Experimental

### 4.1 Síntese

#### 4.1.1 Síntese de TiO<sub>2</sub>

Nanopartículas de TiO<sub>2</sub> foram sintetizadas adaptando-se a metodologia previamente descrita na literatura.<sup>95</sup> 5,72 mL de ácido acético glacial foram adicionados gota a gota em 15,64 mL de isopropóxido de titânio 97% à temperatura ambiente e a mistura foi mantida sob agitação por 15 min (etapa 1). A solução foi vertida em 72,5 mL de água, sob agitação, resultando na formação de um precipitado branco, e mantida sob agitação constante por mais 1 hora (etapa 2). Adicionou-se, por gotejamento, 1 mL de ácido nítrico 63% (HNO<sub>3</sub> 63%) à solução que após aproximadamente 5 min (para completa homogeneização) foi aquecida a 80 °C por 8 horas sob agitação constante (etapa 3). A nucleação e formação das nanopartículas foi realizada em um sistema de autoclave à 200 °C por 12 horas (etapa 4). A amostra foi nomeada como TiO<sub>2</sub>.

#### 4.1.2 Síntese de TiO<sub>2</sub> dopado com cobalto

Amostras de TiO<sub>2</sub> dopado com cobalto foram obtidas pela adição de diferentes quantidades de acetato de cobalto tetrahidratado em 72,5 mL de água, na etapa 2 da rota de obtenção do TiO<sub>2</sub> descrita anteriormente. Estas amostras foram rotuladas como TiO<sub>2</sub>-XX onde XX descreve a porcentagem molar de cobalto utilizado na síntese. As frações molares Co:Ti (Co/Ti x 100) utilizadas foram: 0,0035, 0,035, 0,35, 0,75, 1,0 e 1,25%, logo, por exemplo, o produto da síntese de TiO<sub>2</sub> dopado com cobalto utilizando 1% de precursor foi rotulado como TiO<sub>2</sub>-1%. Amostras submetidas a tratamento térmico foram nomeadas como TiO<sub>2</sub>-XX-Y, onde Y descreve a temperatura de tratamento térmico. Por exemplo, a amostra de TiO<sub>2</sub>-1% tratada termicamente em ar atmosférico a 500 °C foi nomeada como TiO<sub>2</sub>-1%-500 °C.

#### 4.1.3 Síntese de titanato de cobalto

A síntese de Titanato de Cobalto foi realizada através de diferentes rotas.

**Rota 1:** Foi utilizada rota de síntese baseada no método descrito anteriormente para síntese do TiO<sub>2</sub>. 5,72 mL de ácido acético glacial foram adicionados gota a gota em 15,64 mL de isopropóxido de titânio 97% sob agitação à temperatura ambiente. A mistura foi mantida sob agitação por 15 min (etapa 1). Esta solução foi vertida em 100 mL de uma mistura contendo acetato de cobalto tetrahidratado na quantidade estequiométrica molar de cobalto e titânio de

1:1, e mantida sob agitação por 1 hora (etapa 2). Adicionou-se 1 mL de ácido nítrico 63% à solução que após aproximadamente 5 min (para completa homogeneização) foi aquecida a 80 °C por 8 horas, sob agitação constante (etapa 3). A síntese das nanopartículas foi realizada em um sistema de autoclave à 200 °C por 12 horas (etapa 4).

**Rota 2:** É uma modificação da rota 1 (Modificação do precursor de titânio). 6,20 mL de isopropóxido de titânio 97% foram adicionados gota-a-gota a 25 ml de etilenoglicol (proporção 1:4 de isopropóxido de titânio para etilenoglicol) sob agitação constante à temperatura ambiente. Inicialmente a mistura adquiriu um aspecto turvo e foi mantida sob agitação por aproximadamente 30 min até ficar completamente límpida (etapa 1).

O produto obtido na etapa 1 (isopropóxido de titânio + etilenoglicol) foi vertida em uma solução contendo diferentes proporções de água e etilenoglicol (contendo acetato de cobalto tetra hidratado na quantidade estequiométrica molar de cobalto e titânio de 1:1) e mantida sob agitação por 1 hora (etapa 2). As concentrações de etilenoglicol utilizadas foram 0%, 20%, 40%, 60%, 80% e 90% onde na concentração de 20% temos 20 mL de etilenoglicol e 80 mL de água. A mistura foi aquecida a 95°C por 8 horas, sob agitação (etapa 3). A síntese das nanopartículas foi realizada em autoclave à 200 °C por 12 horas (etapa 4). As amostras foram nomeadas como CTO /XX%, onde XX representa a porcentagem utilizada de etilenoglicol na etapa 2 de reação.

Na Tabela 4, são apresentadas as modificações realizadas em cada etapa e rota de síntese para obtenção das nanopartículas de titanato de cobalto, que são baseadas na rota de síntese para o TiO<sub>2</sub> (ver 4.1.2):

Tabela 4: Descrição das etapas e diferentes rotas de sínteses utilizadas para obtenção de titanato de cobalto em nanoescala.

Tipo de síntese	Etapas de síntese				Nomenclatura
	1	2	3	4	
Rota 1	A	B	80 °C, 8 hrs	200 °C, 12 hrs	(TiO <sub>2</sub> -%)
Rota 2	C	D	95 °C, 8 hrs	200 °C, 12 hrs	(CTO /ETG%)

**Rota 1; etapa 1 (preparação da solução A):** Foram adicionados gota-a-gota 5,72 mL de ácido acético glacial em 15,64 mL de isopropóxido de titânio 97% sob agitação à temperatura ambiente. A mistura foi mantida sob agitação por 15 min.

**Rota 1; etapa 2 (preparação da solução B)** A solução “A” obtida da etapa 1 é vertida em 100 mL de uma mistura contendo acetato de cobalto tetra hidratado na quantidade estequiométrica

molar de cobalto e titânio de 1:1 e mantida sob agitação por 1 hora. Adicionou-se, por gotejamento, 1 mL de ácido nítrico (HNO<sub>3</sub> 63%) à solução que após aproximadamente 5 min (para completa homogeneização), vai para a etapa 3.

**Rota 1; etapa 3:** consiste em um banho térmico sob agitação na temperatura e tempo descrito na Tabela 4.

**Rota 1; etapa 4:** é igual para todas as sínteses.

**Rota 2; etapa 1 (preparação da solução C):** Foram adicionados, sob agitação constante a temperatura ambiente, gota a gota 6,20 mL de isopropóxido de titânio 97% a 25 ml de etilenoglicol (proporção 1:4 de isopropóxido de titânio para etilenoglicol) sob agitação constante à temperatura ambiente por 30 minutos.

**Rota 2; etapa 2: (preparação da solução D)** A solução “C” obtida na etapa 1 é vertida, sob agitação, em 100 mL de uma solução aquosa de etilenoglicol nas concentrações de 0%, 20%, 40%, 60%, 80% e 90% (exemplo, na concentração de 20% temos 20 mL de etilenoglicol e 80 mL de água). Em todas as soluções, foi adicionado acetato de cobalto tetrahidratado na quantidade estequiométrica molar de cobalto e titânio de 1:1. A mistura foi mantida sob agitação por 1 hora e seguiu para etapa 3. As amostras foram nomeadas como CTO /XX%, onde XX representa a porcentagem de etilenoglicol utilizada na **etapa 2**.

**Rota 2; etapa 3:** banho térmico sob agitação na temperatura e tempo descrito na tabela.

**Rota 2; etapa 4:** é igual para todas as sínteses.

#### 4.1.4 Lavagem do material após a síntese

Os materiais obtidos ao final de cada síntese foram centrifugados (2000 rpm por 10 min) e lavados com acetona p.a. para remover o excesso de ácido, água, etilenoglicol e demais precursores que não reagiram e permaneceram livres em solução. Após 3 ciclos de centrifugação, obteve-se um material sólido de cada respectiva síntese, que foi estocado imerso em etanol anidro até posterior utilização.

#### 4.1.5 Tratamento térmico

As amostras, estocadas em etanol, foram primeiramente secas em estufa a 60 °C e maceradas com auxílio de graal e pistilo. Após obter um pó homogêneo as amostras foram tratadas termicamente por 3 horas, em temperaturas que variaram de 300 °C a 800 °C. Os

tratamentos térmicos foram realizados em mufla sob ar atmosférico, e sob fluxo de argônio e amônia.

## 4.2 Análises

### 4.2.1 Difração de raio X

Difratogramas foram obtidos em um equipamento Panalytical X'pert Pro. Os dados foram obtidos com radiação  $K\alpha$  de Cu, com comprimento de onda de 0,15418 nm. A varredura angular ( $2\theta$ ) variou de acordo com o material.

### 4.2.2 Microscopia eletrônica de Transmissão

O tamanho e a morfologia das nanopartículas foram observados por microscopia eletrônica de transmissão, em um Libra Zeiss 120. E os dados de EDS (espectroscopia de raios X por dispersão em energia) bem como microscopia eletrônica de alta resolução foram obtidos em um JEOL 2100F FEG-TEM.

### 4.2.3 Espectroscopia do UV-Visível-NIR

A caracterização óptica foi realizada em um espectrofotômetro com análise na faixa do ultra violeta, visível e infravermelho próximo (UV-Visível-NIR) Cary 5000 com varredura de comprimento de onda de 350 a 2500 nm.

### 4.2.4 Espectroscopia do Infravermelho

Espectroscopia de Infravermelho no modo de refletância total atenuada (FTIR-ATR) foi realizada em um equipamento FTIR-ATR Bruker Alpha-P, no intervalo de  $500\text{ cm}^{-1}$  a  $4000\text{ cm}^{-1}$ , realizando a aquisição de 24 espectros por amostra com resolução de  $4\text{ cm}^{-1}$ .

### 4.2.5 Espectroscopia de fotoelétrons induzidos por raios X – XPS

A caracterização da composição química de superfície dos materiais foi obtida em um espectrofotômetro de raios X (XPS) (ScientaOmicron ESCA+) utilizando equipamento convencional com analisador hemisférico de elevado desempenho (espectrômetro VG Escalab 220 XL) com radiação monocromática Al- $K\alpha$  (Energia = 1486,6 eV) como fonte de excitação. A pressão de operação na câmara de ultra alto vácuo (UHV) durante a análise foi de  $10^{-9}$  Pa. Um passo de energia de 20 eV foi usado para os espectros de alta resolução. Para os ajustes dos espectros foram realizados com o auxílio do programa CasaXPS.

#### 4.2.6 Espectrometria de retroespalhamento de Rutherford – RBS

As análises de RBS foram realizadas com feixe de  $4\text{He}^+$  de 2 MeV no acelerador 5 MV 15-SDH-2 Pelletron da NEC (National Electrostatics Corp.), no Tandem Laboratory da Uppsala University, Suécia. As análises foram realizadas a uma pressão de base  $< 5 \times 10^{-6}$  mbar e utilizando um detector de estado sólido de silício, com ângulo de detecção de  $170^\circ$  em relação ao feixe incidente. A preparação da amostra foi realizada pingando, com o auxílio de uma micropipeta, 1-2 gotas de uma suspensão do material pó em etanol ( $\sim 1$  mg/ml) e com o auxílio de uma micropipeta, uma ou mais gotas da suspensão foram depositadas sobre um substrato de carbono vítreo ( $1 \times 1$  cm<sup>2</sup>), após a evaporação do etanol, a amostra assim preparada continha uma pequena camada do material na superfície, possibilitando a análise. Os dados foram analisados empregando o programa de simulação SIMNRA.<sup>96</sup>

#### 4.2.7 ToF-SIMS análise

Espectrômetro de Massas por tempo de voo de Íons Secundários - ToF-SIMS (*Time-of-Flight Secondary Ion Mass Spectrometry*) foi realizada em um Bio-ToF-SIMS equipamento. Foi utilizado um sistema com feixes de íon primário de  $\text{C}_{60}^+$  de 40-keV (Ionoptika Ltd., Reino Unido). Essa medida foi realizada no Surface Analysis Research Centre na Universidade de Manchester, em parceria com o Professor Nicholas Lockyer.

#### 4.2.8 Isotermas de adsorção-dessorção de $\text{N}_2$

Isotermas de adsorção-dessorção de nitrogênio foram obtidas em um equipamento Micromeritics 2010 Instrument Corporation. Antes das análises as amostras foram degaseadas a  $120^\circ\text{C}$  durante 12 horas. Áreas de superfície foram determinadas através do método de BET e a distribuição de tamanho de poro foi obtida usando o método de BJH.

## 5. CAPÍTULO I – Limite de dopagem e estabilidade térmica do óxido de titânio com cobalto

O objetivo desta etapa do trabalho foi obter um polimorfo de titanato de cobalto, utilizando óxido de titânio dopado com cobalto como precursor. Para tanto, verificou-se o limite de dopagem do óxido de titânio com cobalto e através dessa matriz estudou-se a formação da fase  $\text{CoTiO}_3$ .

### 5.1 Resultados e Discussão

Foram sintetizadas, utilizando os métodos descritos na seção 4.1.1 e 4.1.2, amostras de  $\text{TiO}_2$  dopadas utilizando as seguintes razões de  $(\text{Ti}/\text{Co}) \times 100$ : 0, 0,0035, 0,035, 0,35, 0,75, 1,0 e 1,25%. Até as amostras obtidas utilizando a razão de 1% ( $\text{TiO}_2$ -1%), não foi observada a presença de espécies livres de cobalto no sobrenadante após a síntese, sugerindo, portanto, que todo cobalto presente no precursor foi impregnado na matriz de  $\text{TiO}_2$ . Contudo na síntese da amostra  $\text{TiO}_2$ -1,25%, foi observado excesso de cobalto no sobrenadante, caracterizado por uma coloração rosada. Portanto, embora a amostra tenha sido nomeada como  $\text{TiO}_2$ -1,25%, a concentração de cobalto deve ser  $\geq 1\%$  e  $< 1,25\%$ .

Analisando os difratogramas das amostras sem tratamento térmico e tratadas por 3 horas de 300 à 800 °C (Figura 10(a-h)), são observados máximos de difração correspondentes às fases anatase, com pico mais intenso centrado em 25,30° (CIF # 20-2243), e rutilo com pico mais intenso centrado em 27,45° (CIF # 34-372). Em todas as amostras a temperatura de início da transição da fase anatase para rutilo é observada em 600 °C. Contudo para a amostra de  $\text{TiO}_2$  livre de dopagem, a transição só é completa em temperaturas superiores a 750 °C, enquanto para as amostras dopadas com cobalto a transição é observada entre 600 e 700 °C. Este resultado demonstra que a dopagem com cobalto favorece a transição da fase anatase para a fase rutilo, o que sugere uma maior desestabilização na rede da anatase.<sup>97,98,99,100,101</sup> Sugerimos que o cobalto está sendo inserido na matriz de  $\text{TiO}_2$  de forma substitucional, logo, durante a nucleação do  $\text{TiO}_2$  um átomo de cobalto passa a ocupar uma posição na rede que seria de um átomo de titânio. Portanto, um íon de cobalto estaria em um sítio octaédrico na estrutura, uma vez que tanto a estrutura do anatase quanto a do rutilo são organizadas com o Ti em sítios octaédricos, coordenado por 6 átomos de oxigênio. A presença de íons de cobalto no  $\text{TiO}_2$ , promoveria mudanças em sua estrutura, uma vez que eles não apresentam a mesma valência nem o mesmo raio. Para um  $\text{Ti}^{+4}$  em coordenação octaédrica ( $\text{O}_h$ ) verifica-se um raio teórico de 74,5 pm, enquanto para o  $\text{Co}^{+2}$  ( $\text{O}_h$ ), espécie utilizada na síntese, um raio de 88,5 pm.<sup>102</sup>

## CAPÍTULO I - Limite de dopagem e estabilidade térmica do óxido de titânio com cobalto

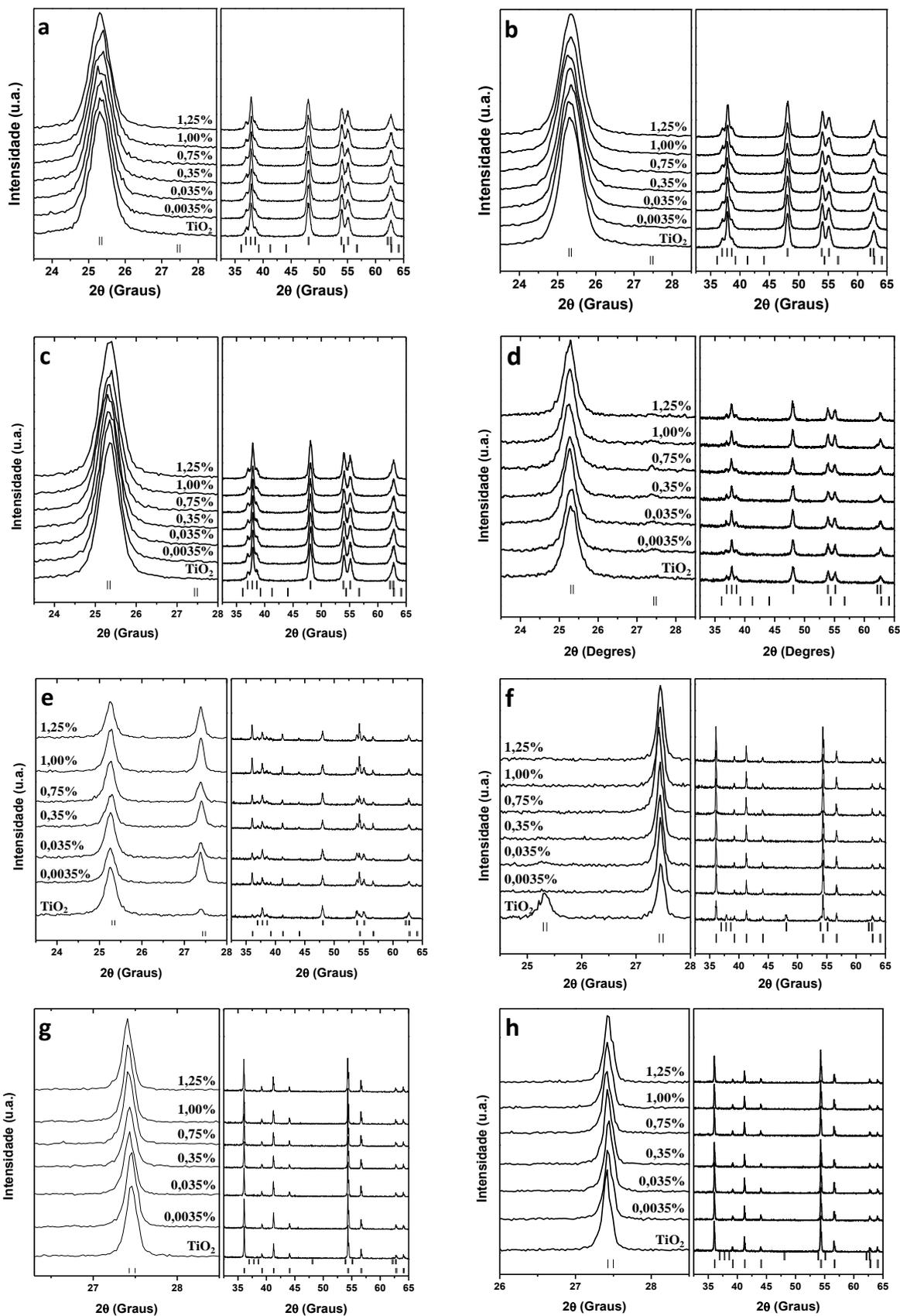


Figura 10: Difractogramas das amostras de  $\text{TiO}_2$  dopadas com diferentes concentrações de cobalto e tratadas termicamente de 300 °C a 800 °C (a) 300 °C, (b) 400 °C, (c) 500 °C, (d) 600 °C, (e) 650 °C, (f) 700 °C, (g) 750 °C e (h) 800 °C.

Avaliando-se o efeito da temperatura na estrutura das amostras, observa-se que para baixas concentrações de precursor (entre 0,0035 e 0,35%) o tratamento térmico não resulta em variação da estrutura das amostras (Figura 10). Contudo nas amostras com 0,75, 1,0 e 1,25% observa-se um comportamento descrito pela lei de Vegard.<sup>103,104</sup> Nos difratogramas das amostras tratadas termicamente a 700 °C e 750 °C, observa-se um deslocamento para menores ângulos do pico equivalente a família de planos {110} do rutilo, em 27,45°. Uma vez que o raio do  $\text{Co}^{2+}$  (Oh) é maior que do  $\text{Ti}^{+4}$  (Oh), atribui-se esse deslocamento à uma maior concentração de cobalto na estrutura, resultando em uma expansão da célula unitária. Portanto, estes resultados sugerem fortemente que ocorreu a inserção de espécies de cobalto na estrutura do  $\text{TiO}_2$ , expandindo e deformando a mesma.<sup>105</sup> Observa-se que este deslocamento é menos acentuado para o pico da família de planos {110} da fase rutilo nas amostras tratadas a 800 °C. Sugere-se que no tratamento térmico à 800 °C, ocorre uma diminuição da dopagem de cobalto na estrutura do rutilo, ou seja, íons de  $\text{Co}^{2+}$  são expulsos da matriz, fazendo com que o deslocamento observado anteriormente seja menor quando comparando com as temperaturas de 700 e 750 °C. Novas fases, possivelmente formadas com o  $\text{Co}^{2+}$  não são observadas devido a sua baixa concentração do dopante.

A inserção de dopantes na matriz de semicondutores pode resultar em mudanças significativas do seu espectro de absorção, tornando a técnica de espectroscopia de absorção no UV-Visível bastante interessante para o estudo desses materiais. Na Figura 11 são mostrados os espectros de absorção das amostras de  $\text{TiO}_2$  obtidas com diferentes concentrações de cobalto e o efeito da temperatura de tratamento térmico nestas amostras. O espectro de absorção do  $\text{TiO}_2$  após tratamento térmico a 300 °C, apresenta borda de absorção em cerca de 390 nm característica de  $\text{TiO}_2$  anatase, e um deslocamento gradativo dessa borda para o visível à medida que aumenta a concentração de cobalto. Esse efeito é observado em todos os conjuntos de amostras, nas diferentes temperaturas de tratamento térmico estudadas, sugerindo fortemente um aumento da concentração de cobalto na matriz de  $\text{TiO}_2$ .<sup>106</sup>

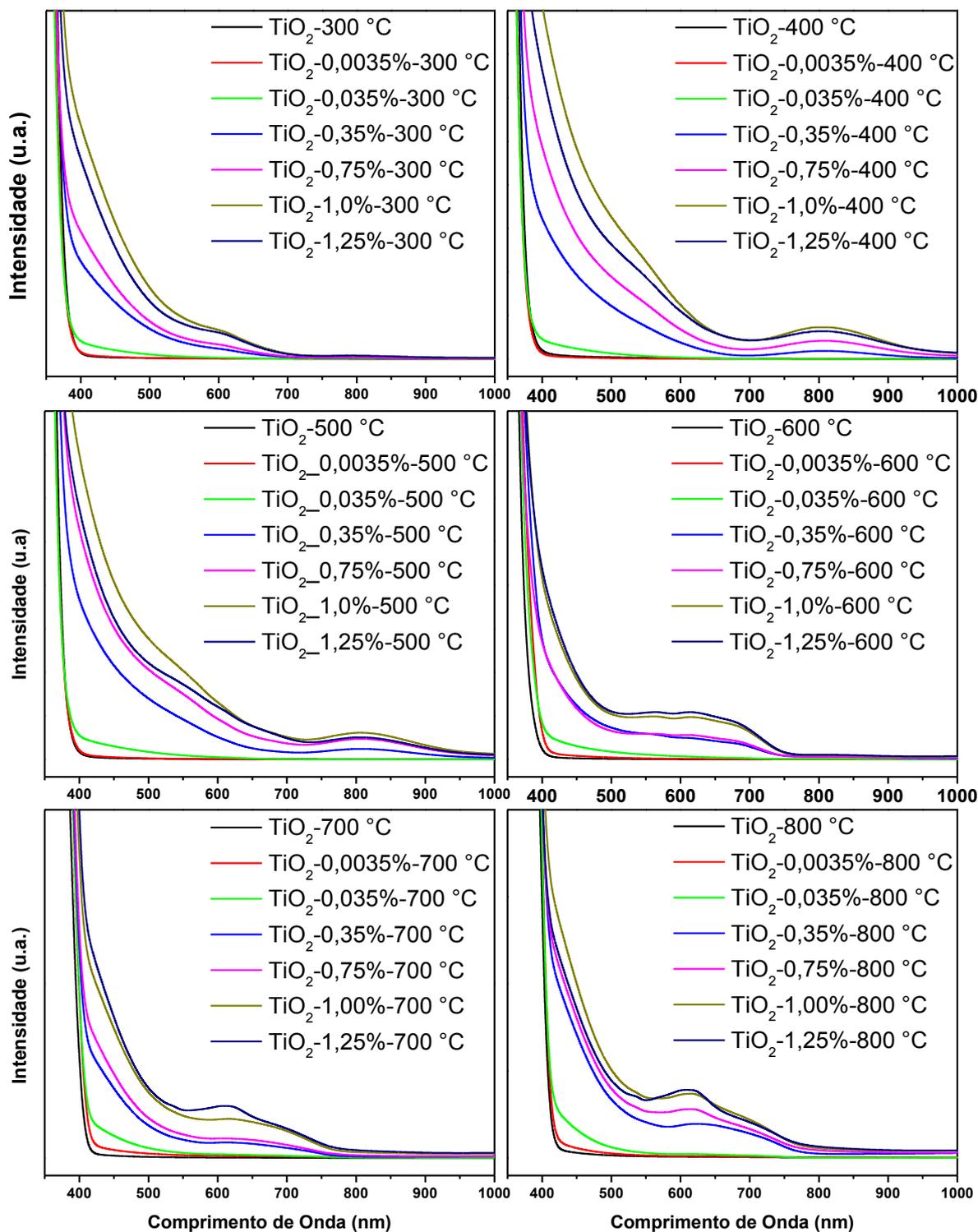


Figura 11: Espectros de absorção das amostras de TiO<sub>2</sub> com diferentes concentrações de Co<sup>2+</sup>, tratadas termicamente em diferentes temperaturas.

Para melhor visualização, na Figura 12 são apresentados os espectros das amostras de TiO<sub>2</sub>-1,25% tratadas em diferentes temperaturas e acompanhados de uma fotografia da amostra. Inicialmente, os espectros das amostras de TiO<sub>2</sub> dopadas com Co<sup>2+</sup> apresentam duas novas bandas de absorção, uma caracterizada por uma larga absorção entre 400-550 nm e uma

banda em cerca de 610 nm. Estas duas regiões estão relacionadas com transições do  $\text{Co}^{+2}$  em coordenação octaédrica, inserida em uma matriz de  $\text{TiO}_2$ .<sup>107</sup> Adicionalmente, como pode ser observado nas fotografias a cor das amostras muda drasticamente com a inserção de cobalto variando de rosa a cinza-esverdeado a depender da temperatura ( $\text{TiO}_2$  livre de dopante tem cor branca). Considerando a substituição de  $\text{Ti}^{+4}$  por  $\text{Co}^{+2}$  na estrutura, o mesmo estaria ligado à seis átomos de oxigênio. De acordo com a teoria do campo cristalino, os elétrons no orbital  $d$  do  $\text{Co}^{+2}$  sofrerão repulsão pelos elétrons dos seis átomos de oxigênio circundantes. Isso resulta em uma quebra da degenerescência do nível energético do  $\text{Co}^{+2}$ , podendo se atribuir a absorção entre 400 e 505 nm à uma transição de  ${}^4\text{T}_{1g} \rightarrow {}^4\text{T}_{1g}(\text{P})$  e em 610 nm à uma transição  ${}^4\text{T}_{1g} \rightarrow {}^4\text{A}_{2g}$  (Figura 2). Sugere-se assim, que o perfil de absorção obtido para as amostras a 300 °C corresponde a transições eletrônicas decorrentes da substituição de  $\text{Ti}^{+4}$  por  $\text{Co}^{+2}$ , o qual permanece em uma coordenação octaédrica.<sup>105</sup>

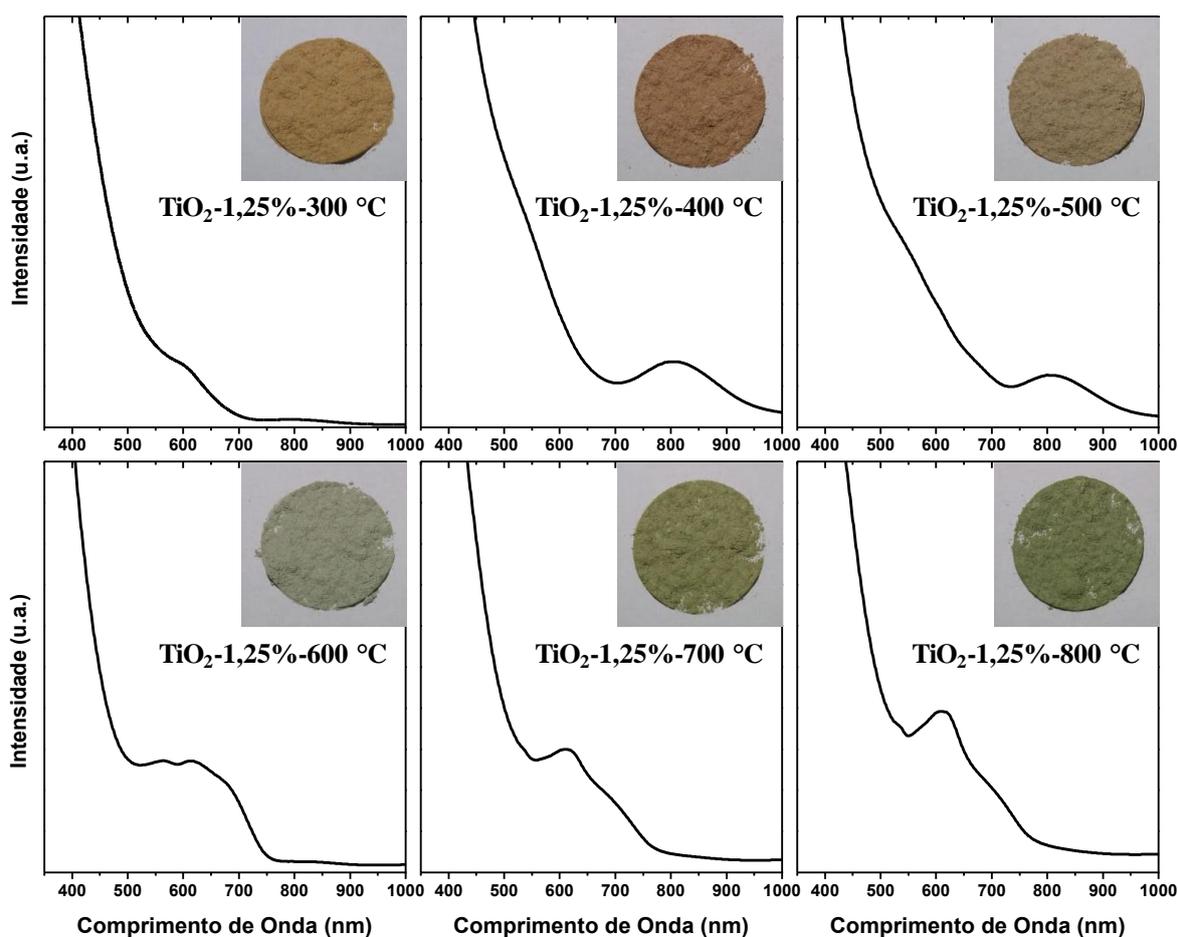


Figura 12: Espectro de UV-Visível-NIR das amostras de  $\text{TiO}_2$ -1,25% tratadas termicamente em ar atmosférico de 300 °C a 800 °C.

Após tratamento térmico à 400 e 500 °C é observado o surgimento de uma banda de absorção bem definida em ca. de 805 nm. Foi realizada uma extensiva busca na literatura e não foram encontrados referências para a presença dessa banda em espécies de cobalto e cobalto em TiO<sub>2</sub>. Contudo, tal banda só é observada nas amostras dopadas com razão acima de 0,035%. Considerando as possíveis transições eletrônicas para os dois estados de oxidação, descarta-se a possibilidade dessa banda ser atribuída a Co<sup>+2</sup> em Td, uma vez que as transições menos energéticas próximas de 805 nm ocorre na faixa de 600-700nm (<sup>4</sup>A<sub>2</sub> → <sup>4</sup>T<sub>1</sub>(P)) e 1250-1300nm (<sup>4</sup>A<sub>2</sub> → <sup>4</sup>T<sub>1</sub>(F)). Sugerimos que o cobalto que estava inicialmente em um sítio substitucional de Ti<sup>+4</sup> na estrutura, migra dessa posição, e sofre um deslocamento de sítio Oh ou ainda uma mudança de estado de oxidação (Co<sup>+3</sup>). Essa migração das espécies de cobalto acaba por gerar defeitos na estrutura do material. Verifica-se através de medidas de XPS (as quais serão discutidas a seguir) uma maior concentração de espécies Ti<sup>+3</sup> nas amostras que apresentam a banda em 805 nm, sendo essa concentração proporcional a intensidade dessa banda. Assim, sugere-se que essa banda seja de uma transferência de carga de espécies de Co<sup>+2/+3</sup> → Ti<sup>+3</sup>.

Uma mudança significativa é observada tanto no perfil de absorção das amostras tratadas a 600 °C quanto na sua coloração (ver detalhe da Figura 12 - TiO<sub>2</sub>-1,25%-600 °C). É observado o desaparecimento da banda em 805 nm e o surgimento de duas novas bandas; abaixo de 500 nm decorrente de Co<sup>+2</sup> em sítio octaédrico, e outra banda entre 500 e 750 nm. Ao aproximarmos essa região, são observadas três bandas de absorção, 565, 615, e 675 nm, que são associadas a transições *d-d* de Co<sup>+2</sup> em sítios tetraédricos.<sup>108,109</sup> A coloração cinza na amostra de TiO<sub>2</sub>-1,25%-600 °C pode estar relacionada com a presença de óxido de cobalto no material. Entretanto, com as análises realizadas não foi possível confirmar a presença de óxido. Assim, sugere-se que este perfil está relacionado com a com presença de alguma espécies contendo Co<sup>+2</sup> em uma coordenação tetraédrica, sugerindo a formação de um material intermediário na temperatura de transição anatase-rutilo.<sup>110</sup> Quando a amostra é submetida a tratamento térmico à 700 e 800 °C é observada a completa transição de anatase-rutilo (Figura 10f-h) e, simultaneamente, é observado um deslocamento da borda de absorção do TiO<sub>2</sub> de 390 nm para 420 nm. Comportamento similar é observado para as amostras dopadas com cobalto. Adicionalmente, as amostras com maior concentração de cobalto (1,25%) e tratadas a 700 e 800°C apresentam uma banda bem definida em cerca de 610 nm e outra menos intensa em cerca de 535 nm (Figura 12), que são características de transições eletrônicas de titanato de cobalto (CoTiO<sub>3</sub>). Um perfil similar de absorção foi apresentado por Qiang Wang *et. al.*<sup>111</sup> onde é obtido g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> com diferentes concentrações de CoTiO<sub>3</sub>. De fato, para as amostras TiO<sub>2</sub>-1,25%-

700 °C e TiO<sub>2</sub>-1,25%-800 °C, é observada uma coloração esverdeada, associada ao CoTiO<sub>3</sub>, sugerindo a formação desse material nas temperaturas de 700 °C e 800 °C.

Espectroscopia de fotoelétrons induzida por raios X (XPS) foi utilizada para analisar o ambiente químico da superfície das amostras de TiO<sub>2</sub>-1,25% tratadas termicamente a 300, 400, 500, 600, 700 e 800 °C. A Figura 13 mostra os espectros de investigação das amostras. São observados os picos e regiões do C 1s, Ti 2p, O 1s, e Co 2p. A presença do sinal de C 1s (carbono oriundo de contaminações do ar atmosférico, armazenamento da amostra, proveniente da síntese, dentre muitos outros pequenos fatores) é comum em qualquer amostra analisada por XPS que não tenha sido submetida a tratamento prévio por *sputtering*. Na literatura é chamado de carbono adventício, sendo que os espectros de XPS foram calibrados considerando esse sinal de carbono que tem a sua energia de ligação de 284,8 eV.<sup>112,113</sup>

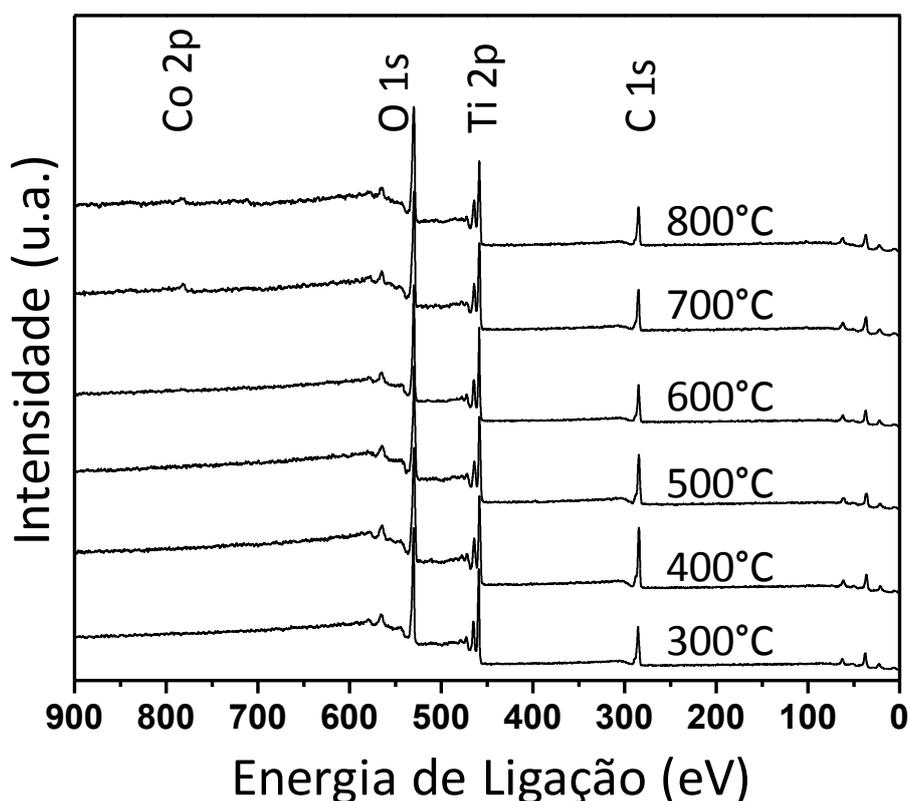


Figura 13: Espectros de investigação das amostras de TiO<sub>2</sub>-1,25% após tratamento térmico de 300, 400, 500, 600, 700 e 800 °C.

Os sinais para Ti 2p (458.9 eV) e O 1s (530 eV), são observados em suas energias de ligação relativas, corroborando com a literatura. O sinal de Co 2p (810-775 eV) no espectro de investigação é observado somente para as amostras submetidas a tratamento térmico em

temperatura superior a 600 °C. Os valores da quantificação elementar dos espectros de investigação são apresentados na Tabela 5.

Tabela 5: Quantificação elementar para C 1s, Ti 2p, O 1s e Co 2p obtidos dos espectros de investigação.

Amostra	Quantificação (% atômica)			
	C 1s	Ti 2p	O 1s	Co 2p
TiO <sub>2</sub> -1,25%_300	47,8	13,7	38,5	---
TiO <sub>2</sub> -1,25%_400	51,6	11,8	36,6	---
TiO <sub>2</sub> -1,25%_500	47,1	13,6	39,3	---
TiO <sub>2</sub> -1,25%_600	45,1	13,7	40,7	0,5
TiO <sub>2</sub> -1,25%_700	41,7	13,0	44,7	0,6
TiO <sub>2</sub> -1,25%_800	40,6	13,6	45,1	0,7

A Figura 14a apresenta os espectros de XPS em alta resolução para a região de Ti 2p. Os orbitais se desdobram em 2 sinais, 3/2 e 1/2, sendo que o pico referente ao sinal de Ti 2p<sub>1/2</sub> deve ter metade da área do seu par equivalente do desdobramento (Ti 2p<sub>3/2</sub>). Para o caso do Ti<sup>+4</sup> o sinal referente ao desdobramento Ti 2p<sub>3/2</sub> é centrado em aproximadamente 459,5 eV e esse sinal sofre um deslocamento para menores energias de ligação conforme aumenta a densidade eletrônica, ou seja, se observa sinais de Ti 2p<sub>3/2</sub> para Ti<sup>+3</sup>, Ti<sup>+2</sup> e Ti<sup>0</sup> para menores energias de ligação.<sup>114</sup> Outro fator importante para o sinal do Ti 2p são as larguras dos picos 3/2 e 1/2. Normalmente são observadas larguras similares para sinais que sofreram desdobramento do mesmo orbital. Porém, para o Ti 2p, a largura do sinal do Ti 2p<sub>1/2</sub> é praticamente o dobro do seu par, Ti 2p<sub>3/2</sub>, fazendo com que o sinal do Ti 2p<sub>1/2</sub> seja menor que o esperado. Isso é uma consequência do efeito Coster-Kronig, que leva em consideração o tempo de vida do elétron pós ionizado. Para o Ti 2p<sub>1/2</sub> esse tempo de meia vida é muito curto quando comparado com o Ti 2p<sub>3/2</sub> fazendo com que haja o alargamento do sinal.<sup>115</sup>

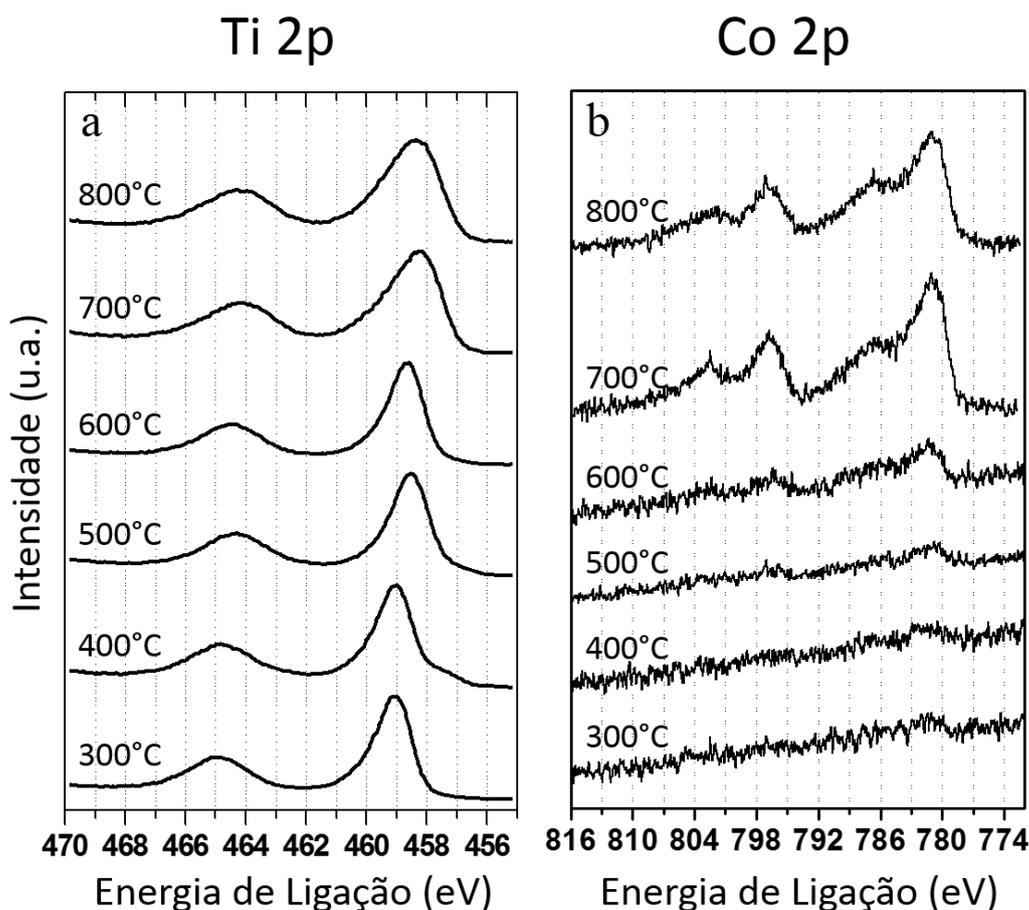


Figura 14: Espectros de alta resolução da amostra de  $\text{TiO}_2$ -1,25% tratada termicamente de 300 °C a 800 °C na região do Ti 2p (a) e do Co 2p (b).

Além da proporção de área e da largura, outro dado importante é a distância entre os sinais dos componentes do acoplamento spin-orbita. Para o caso do Ti metálico essa distância é de aproximadamente 6,1eV, 6,0 eV para o TiN e 5,7 eV para o  $\text{TiO}_2$ . Dessa forma, os espectros de Ti 2p apresentados na Figura 14a, estão de acordo com os esperados para  $\text{TiO}_2$  considerando sua posição, largura dos sinais e distância entre os sinais do Ti 2p 3/2 e 1/2. Além disso, o espectro para a temperatura de 400 °C apresenta um ombro para menor energia de ligação que está associado com a presença de  $\text{Ti}^{+3}$ , esse ombro não é observado de forma tão significativa para os demais tratamentos térmicos. Realizando o ajuste do conjunto de amostras para Ti 2p, a porcentagem de  $\text{Ti}^{+3}$  corresponde a 2,4% para 300 °C, 13,5% para 400 °C, 7,3% para 500 °C e 2,2% 600 °C. Com a mudança de fase, a partir da temperatura de 700 °C, as amostra de 700 e 800 °C não apresentaram  $\text{Ti}^{+3}$ . Além disso, há um deslocamento do sinal do Ti 2p 3/2 para menores energias de ligação conforme aumenta a temperatura do tratamento térmico. Esse efeito pode ser decorrente de um aumento da densidade eletrônica do Ti pela presença de cobalto.<sup>116,117</sup> Por exemplo, na estrutura do  $\text{CoTiO}_3$  os oxigênios são

compartilhados entre titânio e cobalto, dessa forma, a densidade eletrônica do Ti no  $\text{CoTiO}_3$  é maior que para o Ti no  $\text{TiO}_2$ , o que resultaria em um deslocamento para menores energias de ligação. Outra possibilidade, porém, não abordada, é que os sinais de Ti 2p tenham 2 contribuições, uma para  $\text{Ti}^{+4}$  do  $\text{TiO}_2$  e outra do  $\text{Ti}^{+4}$  do  $\text{CoTiO}_3$ , que teriam energias distintas, alargando o sinal.

Analisando a região do Co 2p para as amostras de  $\text{TiO}_2$ -1,25% tratadas termicamente em diferentes temperaturas (Figura 14b), nota-se um aumento significativo de espécies de cobalto conforme aumenta a temperatura de tratamento térmico. De fato, para as amostras tratadas termicamente a 300 °C, 400 °C e 500 °C a presença de espécies de cobalto na superfície da amostra é praticamente imperceptível. Conforme os dados de difração de raios X (Figura 10), nessas temperaturas o  $\text{TiO}_2$  encontra-se unicamente na fase anatase. Em 600 °C há um início de transição de fase do anatase para o rutilo, e concomitante a isso observa-se um aumento de intensidade no espectro de XPS na região do Co 2p, quando comparado com os das temperaturas mais baixas. Esse aumento é progressivo para as temperaturas de 700 °C e 800 °C, na qual, conforme mostrado na Figura 10, ocorreu a conversão completa de anatase para rutilo. Outro ponto interessante ocorre ao correlacionar os dados de XPS, tanto para Ti 2p quanto para Co 2p, com os dados dos espectros de absorção à 700 °C e 800 °C (Figura 12), os quais apresentam bandas típicas de  $\text{CoTiO}_3$ . Isso sugere fortemente que há uma maior concentração na superfície de espécies cobalto (Figura 14b) bem como Co-O-Ti, pelo deslocamento apresentadas na Figura 14a, conforme aumenta a temperatura de tratamento térmico.

Para confirmar a concentração das espécies presentes na superfície da amostra e confirmar a teoria proposta da migração do cobalto para a superfície, foram realizadas análises de RBS (

Tabela 6 a Tabela 11 e Figura 15b) avaliando diferentes profundidades da amostra (superfície e bulk) e análise de ToF-SIMS (Figura 15a) para o mesmo conjunto de amostra.

Tabela 6: Quantificação elementar obtida por RBS para O, Ti e Co da amostra  $\text{TiO}_2$ -1,25% após tratamento a 300 °C.

Camadas	Espessura ( $10^{15}$ atms/cm <sup>2</sup> )	Concentração (%)		
		O	Ti	Co
1	200	0,665003	0,333497	0,001500

**CAPÍTULO I - Limite de dopagem e estabilidade térmica do óxido de titânio com cobalto**

2                      20000                      0,663902                      0,333497                      0,002601

Tabela 7: Quantificação elementar obtida por RBS para O, Ti e Co da amostra TiO<sub>2</sub>-1,25% após tratamento a 400 °C.

Camadas	Espessura (10 <sup>15</sup> atms/cm <sup>2</sup> )	Concentração (%)		
		O	Ti	Co
1	200	0,665470	0,333330	0,001200
2	20000	0,664598	0,333302	0,002100

Tabela 8: Quantificação elementar obtida por RBS para O, Ti e Co da amostra TiO<sub>2</sub>-1,25% após tratamento a 500 °C.

Camadas	Espessura (10 <sup>15</sup> atms/cm <sup>2</sup> )	Concentração (%)		
		O	Ti	Co
1	200	0,665138	0,333362	0,001500
2	20000	0,664586	0,333014	0,002400

Tabela 9: Quantificação elementar obtida por RBS para O, Ti e Co da amostra TiO<sub>2</sub>-1,25% após tratamento a 600 °C.

Camadas	Espessura (10 <sup>15</sup> atms/cm <sup>2</sup> )	Concentração (%)		
		O	Ti	Co
1	200	0,665066	0,333334	0,001600
2	20000	0,664005	0,332998	0,002997

Tabela 10: Quantificação elementar obtida por RBS para O, Ti e Co da amostra TiO<sub>2</sub>-1,25% após tratamento a 700 °C.

Camadas	Espessura (10 <sup>15</sup> atms/cm <sup>2</sup> )	Concentração (%)		
		O	Ti	Co
1	200	0,662808	0,333671	0,003521
2	400	0,664599	0,333401	0,002000
3	20000	0,665933	0,333367	0,000700

Tabela 11: Quantificação elementar obtida por RBS para O, Ti e Co da amostra TiO<sub>2</sub>-1,25% após tratamento a 800 °C.

Camadas	Espessura (10 <sup>15</sup> atms/cm <sup>2</sup> )	Concentração (%)		
		O	Ti	Co
1	200	0,663152	0,333835	0,003013
2	400	0,664665	0,333326	0,002009
3	20000	0,665492	0,333508	0,001000

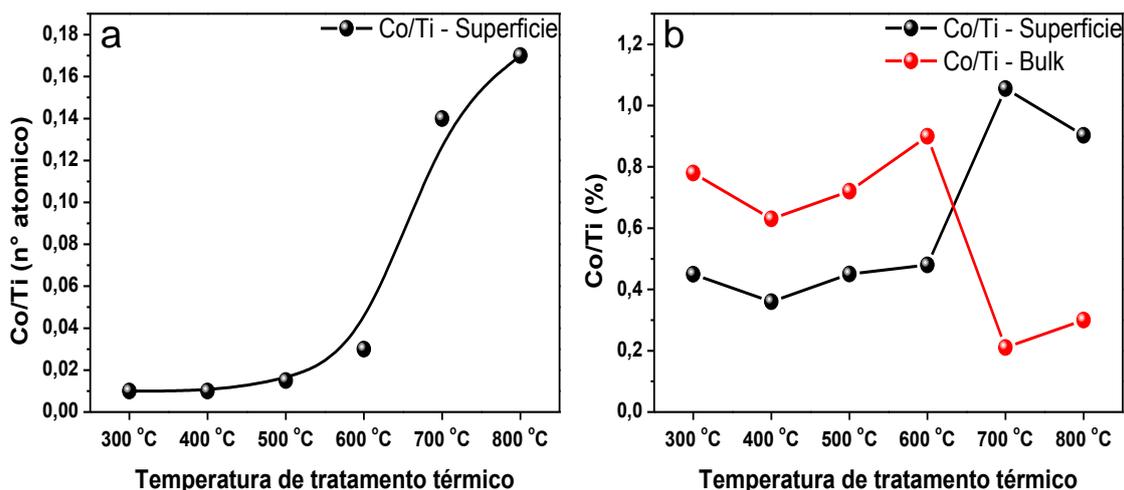


Figura 15: Razão entre Co/Ti obtido através da análise de TOF-SIMS (a) e RBS (b) para a amostra de  $\text{TiO}_2$ -1,25% tratada termicamente em diferentes temperaturas.

Os resultados obtidos pela análise de RBS mostram claramente que a proporção de Ti e O é praticamente a mesma para todas as amostras e condições experimentais, respeitando a estequiometria do  $\text{TiO}_2$ . Nas amostras tratadas termicamente de 300 a 600 °C verifica-se uma menor concentração de cobalto na superfície. Na primeira camada de 200  $\text{at}/\text{cm}^2$  a razão Co/Ti é de aproximadamente 0.004, enquanto no bulk varia entre 0.006 e 0.009 entre as amostras. Por sua vez foi possível observar a migração de cobalto para a superfície nas amostras de 700 e 800 °C. Para essas duas amostras, foi realizado três níveis de profundidade de camada no material. Na primeira camada, bem próxima à superfície (200  $\text{at}/\text{cm}^2$ ), a razão Co/Ti é 0.009, ou seja, próximo de 1%. Na segunda camada, a razão Co/Ti cai para 0.006 e na terceira camada, ou seja, no bulk, cai para 0.003. Na Figura 15b foram traçadas curvas da razão de Co/Ti na superfície (200  $\text{at}/\text{cm}^2$ ) e no bulk do material (20000  $\text{at}/\text{cm}^2$ ). É possível observar que de fato há uma inversão da concentração de cobalto do bulk para a superfície da amostra. Outro ponto a se destacar é que a intersecção dessa inversão se dá muito próximo da temperatura que ocorre a transição da fase anatase-rutilo, entre 600 e 700 °C (Figura 10). De forma complementar, os dados obtidos através de análise de ToF-SIMS (Figura 15a) mostram a mesma tendência da razão de Co/Ti na superfície das amostras nas diferentes temperaturas de tratamento térmico. Com isso, os resultados apresentados nas análises de XPS, RBS e ToF-SIMS mostram que inicialmente o cobalto está totalmente disperso no bulk das nanopartículas e conforme aumenta a temperatura de tratamento térmico ele vai migrando para a superfície e que uma inversão da razão de Co/Ti na superfície e no bulk do material ocorre próximo a temperatura de transição de fase anatase-rutilo.

Na Figura 16 são mostradas as imagens de TEM obtidas para a amostra de  $\text{TiO}_2$ -1,25% em diferentes temperaturas de tratamento térmico. O aspecto aglomerado das nanopartículas tratadas termicamente a 500 °C (Figura 16a) é característico para  $\text{TiO}_2$  obtido por rota hidrotermal, apresentando partículas com tamanhos próximos a 20-25 nm.<sup>118</sup> Quando se aumenta a temperatura para 600 °C, há um aumento na aglomeração das partículas (Figura 16b). Conforme mostrado nos difratogramas das amostras calcinadas a 600 °C (Figura 10d), nessa temperatura já há a presença de picos oriundos da fase rutilo, evidenciando o início da transição de fase. Na imagem das partículas após tratamento de 650 °C, há um crescimento das mesmas, ficando algumas na ordem de 50 nm de diâmetro e outras na ordem de 20-25 nm de diâmetro. Nessa temperatura, a proporção de fase anatase e rutilo é de aproximadamente de 46/54 (Figura 10e) considerando o método de Spurr e Myers.<sup>119</sup> A diferença de tamanho entre as partículas nessa temperatura deve ocorrer pela mistura de fase anatase/rutilo, sendo as partículas menores pertencentes a fase anatase e as maiores a fase rutilo.<sup>120,121,122</sup>

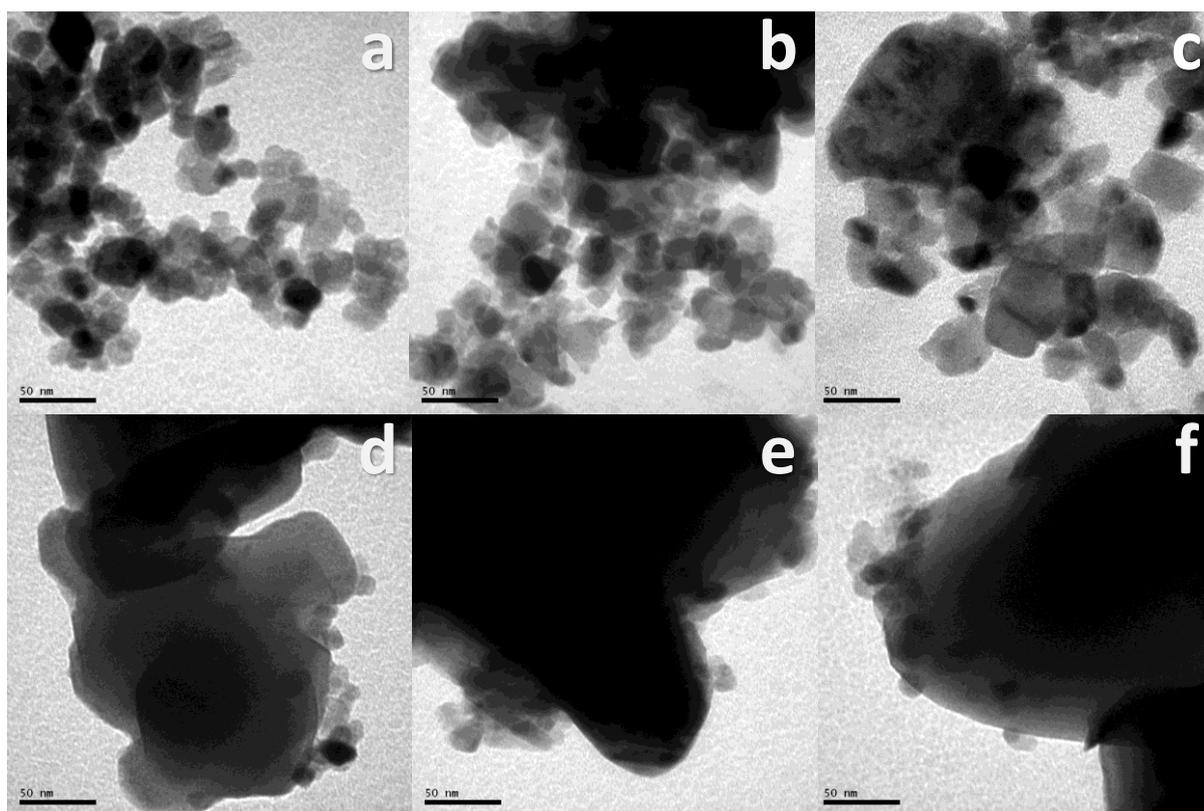


Figura 16: Imagens de microscopia eletrônica de transmissão (MET) obtidas para a amostra de  $\text{TiO}_2$ \_1,25% tratada termicamente a 500 °C (a), 600 °C (b), 650 °C (c), 700 °C (d), 750 °C (e), e a 800 °C (f).

Nas imagens de MET para as amostras tratadas a 700, 750, e 800 °C (Figura 16 d-f), observa-se a formação de grandes partículas, na ordem de 200-300 nm de diâmetro, cuja

superfície está “decorada” com partículas menores. As grandes partículas são de rutilo, uma vez que nessas temperaturas esta é a única fase presente no material (Figura 10f-h). Foi realizado EDS na amostra de  $\text{TiO}_2$ -1,25%-800°C e composto um mapa de EDS (Figura 17), mostrando que o cobalto está distribuído uniformemente por essas partículas. Com o intuito de identificar a estrutura dessas pequenas, na superfície da partículas de rutilo, foram realizadas análises de microscopia de transmissão de alta resolução das amostras tratadas termicamente à 700 e 800 °C (Figura 18 e Figura 19 respectivamente).

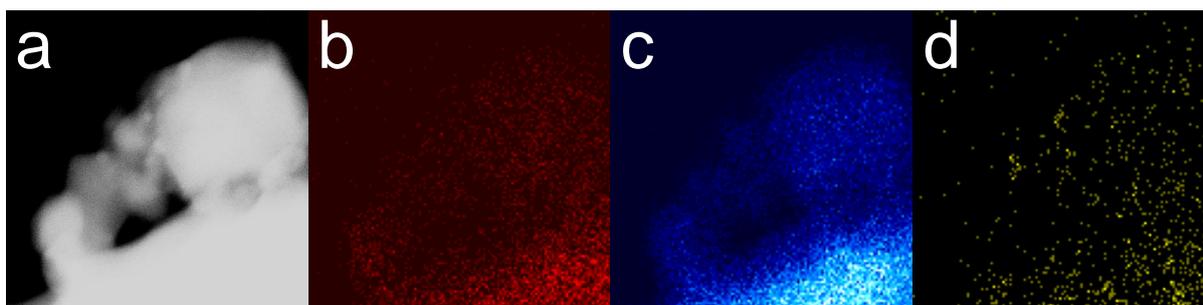


Figura 17: Mapa de EDS para partículas da amostra  $\text{TiO}_2$ -1,25%-800 °C. Na imagem região de interesse (a), mapa para oxigênio (b), titânio (c) e cobalto (d).

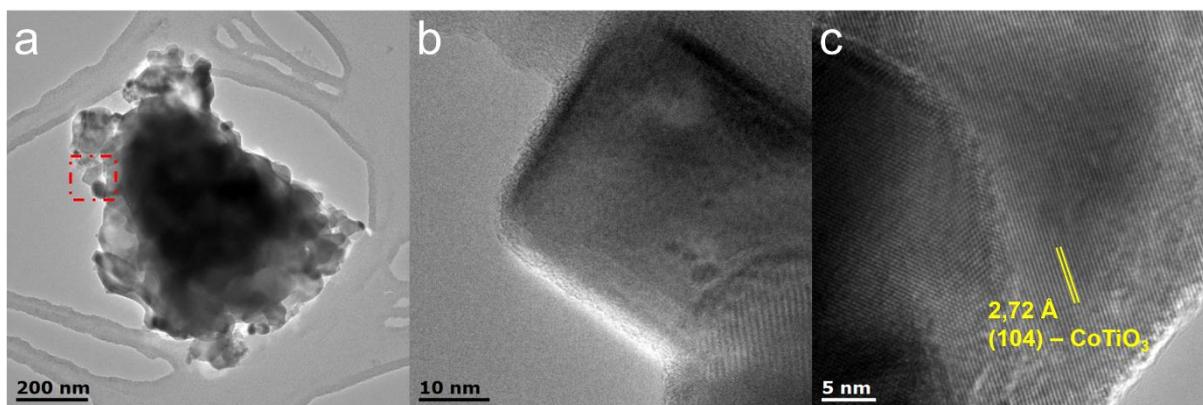


Figura 18: Microscopia de transmissão de alta resolução para amostra de  $\text{TiO}_2$ -1,25%-700°C.

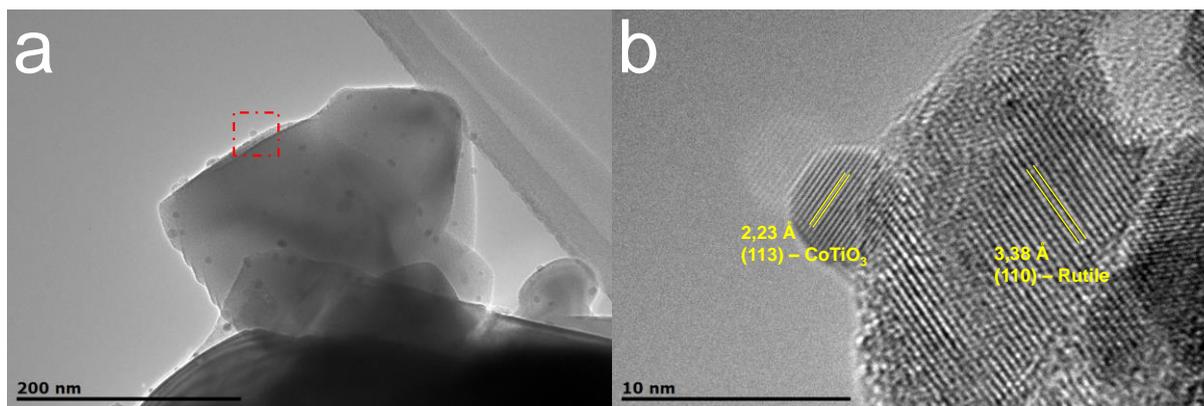


Figura 19: Microscopia de transmissão de alta resolução para amostra de  $\text{TiO}_2$ -1,25%-800°C.

Figura 18a e Figura 19a mostram uma morfologia similar a discutida anteriormente na Figura 16. Em ambas as imagens estão destacadas regiões de interesse. Na imagem de alta resolução da amostra tratada a 700 °C (Figura 18c), observam-se planos com distância interplanar de 2,72 Å referente a família de planos {104} do  $\text{CoTiO}_3$ . Na imagem de alta resolução da amostra tratada a 800 °C (Figura 19b) verifica-se a presença de planos com distancia interplanar de 3,38 Å referente a família de planos {110} da fase rutilo, o que já era esperando uma vez que essa fase é observada na difração de raios-x (Figura 10h). De forma similar ao observado na amostra tratada 700°C a presença de planos com distância interplanar de 2,23 Å referente a família de planos {113} do  $\text{CoTiO}_3$ . Logo podemos afirmar que nas temperaturas de 700 e 800°C ocorre a formação de  $\text{CoTiO}_3$ , na superfície do material. Este resultado corrobora com os dados apresentados na Figura 12, considerando a presença de bandas que são características de  $\text{CoTiO}_3$  no espectro de UV-Visível para a amostra de  $\text{TiO}_2$ -1,25% tratada termicamente a 700 e 800 °C.<sup>123</sup>

## 5.2 CONCLUSÕES DO CAPÍTULO I

Átomos de cobalto foram inseridos na matriz de  $\text{TiO}_2$  por uma dopagem substitucional ao titânio em sítios octaédricos e se determinou que o limite de dopagem é próximo a fração molar de Co/Ti de 1% no material. O aumento da temperatura de tratamento térmico, e consequentemente a vibração da rede cristalina do  $\text{TiO}_2$  anatase, promove a saída do cobalto o que promove a transição para a fase anatase em menores temperaturas que para  $\text{TiO}_2$  puro. Através das análises de XPS, RBS e ToF-SIMS observa-se uma migração de espécies de cobalto para a superfície do material conforme aumenta a temperatura de tratamento térmico, sendo possível ver uma inversão da razão de cobalto no bulk e na superfície próximo a temperatura em que ocorre a transição anatase-rutilo. Além disso tal migração gera defeitos na estrutura do material, resultando num aumento de espécies de  $\text{Ti}^{+3}$ , formando durante essa etapa uma nova banda de absorção em cerca de 805 nm que sugere-se estar associada há uma transferência de carga entre  $\text{Co}^{+2/+3} \rightarrow \text{Ti}^{+3}$ . A partir de 700 °C, com a conversão total de anatase para rutilo é observada a formação de pequenas partículas na superfície das partículas de rutilo, que considerando os espectros de absorção e imagens de microscopia eletrônica de alta resolução são referentes a  $\text{CoTiO}_3$ . A formação deste material sugere uma reação de estado solido entre o produto intermediário formado na superfície com as partículas de  $\text{TiO}_2$  em temperaturas superiores a 600 °C. Após isso, com a conversão de rutilo, e energia necessária (< 700 °C) ocorre uma reação de estado solido, e a então formação de  $\text{CoTiO}_3$ . Outro ponto pode estar relacionado com as energias de ligação (Ti – O) e (Co – O – Ti), sendo a energia de formação da última maior, sendo necessário uma maior energia para a formação do material.

## 6. CAPÍTULO II – Formação de titanato de cobalto através da complexão de Ti e Co com etilenoglicol

No capítulo anterior foi mostrado com sucesso a obtenção de  $\text{CoTiO}_3$  através da dopagem de óxido de titânio com cobalto. Porém esse método não resulta em um material nanoparticulado (1-20 nm) e exige altas temperaturas (superiores há 700 °C) para que haja a formação da fase ilmenita –  $\text{CoTiO}_3$  na superfície do material. Essa alta temperatura é um potencial limitante para a futura utilização desse material em diversas aplicações como células solares, sensores, fotoeletrocatalise, dentre outras. Uma vez que os materiais utilizados como substratos para eletrodos de trabalho nessas aplicações (ITO e FTO normalmente) não suportam tal temperatura. No presente capítulo o objetivo foi obter um óxido bimetálico de titânio e cobalto, nanoestruturado, utilizando uma metodologia simples e que possibilite a futura aplicação desse material em eletrodos de trabalho.

### 6.1 Resultados e Discussão

#### 6.1.1 Rota 1 com Ti:Co 1:1

Neste trabalho, primeiramente avaliamos a eficiência da Rota 1 (ver 4.1.3 Síntese de titanato de cobalto) para obtenção do  $\text{CoTiO}_3$ , utilizando a quantidade estequiométrica 1:1 mol/mol de Ti e Co. Após a síntese foi observada a formação de um sólido acinzentado e sobrenadante cor violeta característico de  $\text{Co}^{+2}$ . O difratograma do sólido é apresentado na Figura 20. São observados máximos de difração característicos das fases anatase (CIF # 20-2243) e rutilo (CIF # 34-372) do  $\text{TiO}_2$ , bem como óxido de cobalto ( $\text{Co}_3\text{O}_4$  - CIF #36-256). Este resultado mostra que a Rota 1, que foi eficientemente empregada para dopagem de  $\text{TiO}_2$ , não é eficiente para a obtenção de um óxido com razão de Ti:Co de 1:1. De fato, como já discutido no capítulo anterior, uma vez que o limite de dopagem é atingido, não há formação de titanato de cobalto, mas somente um excesso de íons  $\text{Co}^{+2}$  em solução.

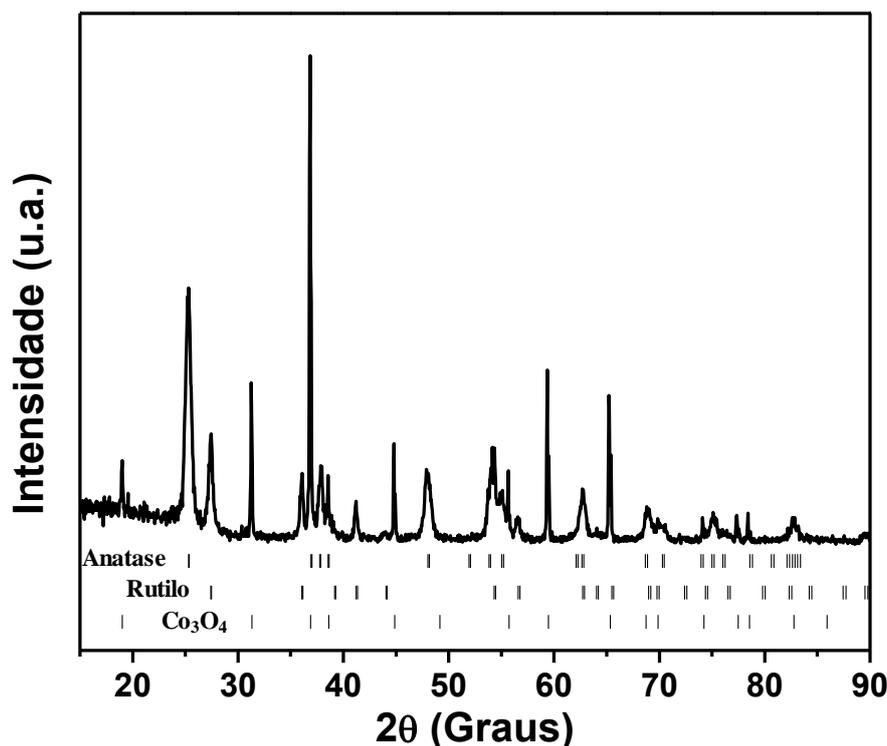


Figura 20: Difratograma da amostra sintetizada pela rota 1 com estequiometria 1:1 de Ti:Co.

#### 6.1.2 Rota 2: Síntese utilizando poliol

Etilenoglicol foi utilizado como um agente auxiliar na formação na complexação de espécies de Co e Ti.<sup>124</sup> Portanto foi usada a rota 2, onde realizou-se inicialmente a obtenção de um glicolato, modificando o precursor de titânio com etilenoglicol (ETG) na proporção 1:4 de isopropóxido de titânio e ETG (etapa 1 de síntese). Na Figura 21 é apresentado o difratograma do sólido obtido e no inset é apresentado uma fotografia do produto de síntese (sólido mais sobrenadante). É possível observar um precipitado de coloração verde e um sobrenadante violeta devido à presença de  $\text{Co}^{+2}$ . Através da análise dos máximos de difração, verifica-se a formação de anatase (CIF # 202243) e  $\text{Co}_2\text{TiO}_4$  (CIF # 36256). Portanto a modificação do precursor de titânio com etilenoglicol, obtendo-se um glicolato, parece ser uma rota mais promissora que a rota 1, a qual resultou somente na formação de uma mistura das fases anatase, rutilo e óxido de cobalto.

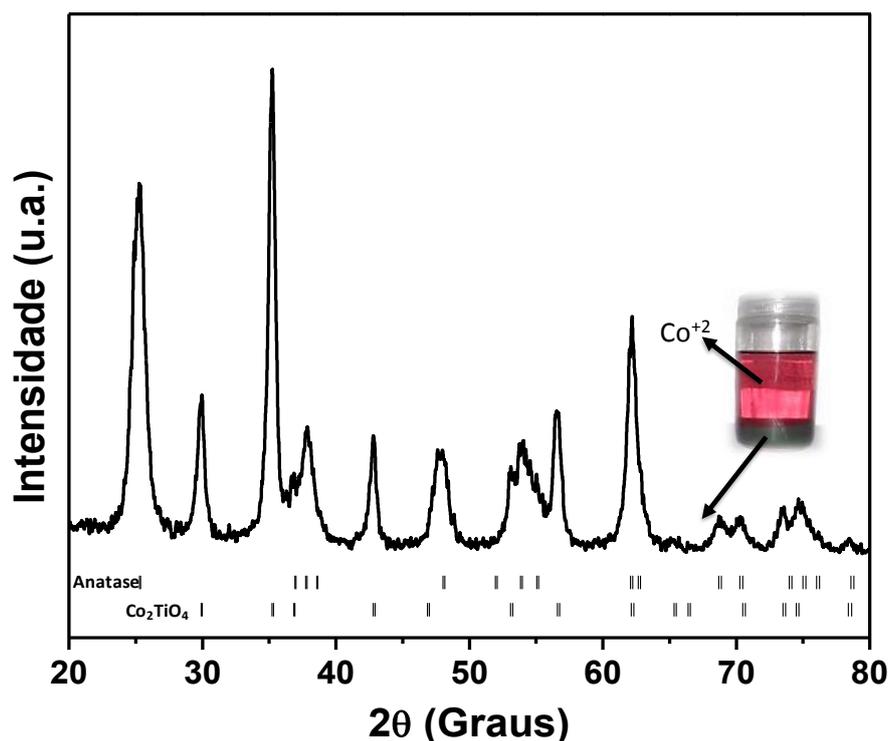


Figura 21: Difratoograma da amostra sintetizada com 1:4 de isopropóxido de titânio e ETG na etapa 1 da síntese.

Considerando o resultado obtidos com a utilização de um precursor de titânio modificado (Figura 21), foi utilizado etilenoglicol também na etapa 2 de reação (solução aquosa de cobalto), nas seguintes concentrações: 0% (produto apresentado na Figura 21), 20%, 40%, 60%, 80%, e 90%. Os materiais obtidos até a concentração de 60%, apresentam a mesma característica do produto de síntese mostrado no inset da Figura 21 (um sólido verde e excesso de cobalto no sobrenadante). Contudo a partir da concentração de 80% de ETG, foi observada a formação de um produto homogêneo, de aspecto viscoso e de coloração verde, não sendo observado excesso de cobalto. Dessa forma assume-se que nas concentrações de etilenoglicol de 80% e 90% o material apresenta cobalto e titânio na proporção molar 1:1.

A Figura 22 apresenta os espectros de FTIR para os materiais obtidos na rota 2 (a partir de agora vamos utilizar a nomenclatura descrita na parte experimental – CTO /ETG% usada na etapa 2). Observa-se a presença de uma intensa banda de estiramento  $\nu(\text{OH})$  no range de  $3400\text{-}3200\text{ cm}^{-1}$ . Também a presença de bandas de estiramentos simétricos ( $\nu_s$ ) e assimétricos ( $\nu_{as}$ ) de (C–H), em  $2850\text{-}2950\text{ cm}^{-1}$ , bem como bandas de estiramentos simétricos ( $\nu_s$ ) e assimétricos ( $\nu_{as}$ ) do (C–O), em  $\sim 1086$  e  $\sim 1040\text{ cm}^{-1}$ , respectivamente. Também, verifica-se bandas de estiramentos simétricos ( $\nu_s$ ) e assimétricos ( $\nu_{as}$ ) do ( $\text{COO}^-$ ) ligado a cobalto, em  $\sim 1562$  e  $\sim 1420\text{ cm}^{-1}$ , respectivamente.<sup>125,126</sup> Observa-se um aumento nos estiramentos de C–H

e C–O conforme aumenta a concentração de etilenoglicol no meio reacional, bem como um deslocamento dos estiramentos de C–O quando comparados com os de etilenoglicol puro, o que pode ser atribuído interação do grupo C–O terminal do etilenoglicol com cobalto. Por sua vez as bandas de estiramentos características de  $\text{COO}^-$  não sofrem grandes alterações em intensidade e deslocamento, uma vez que a concentração de acetato de cobalto (precursor de cobalto) utilizado permanece constante. Este resultado sugere que tanto o etilenoglicol quanto o grupo acetato estão presentes no material obtido.

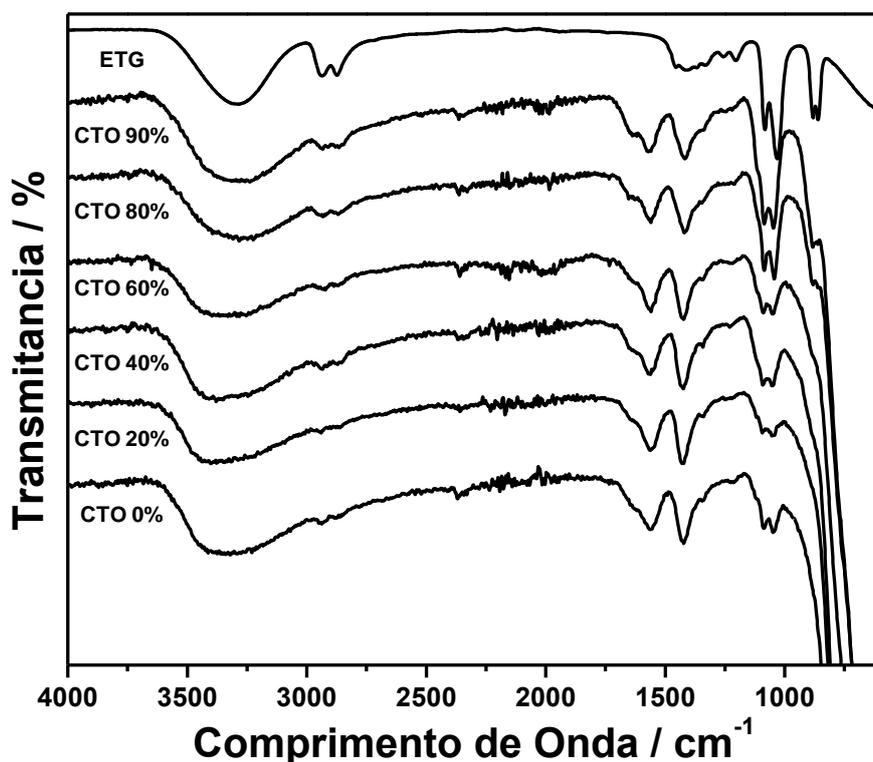


Figura 22: Espectros de FTIR das amostras de CTO sintetizadas com diferentes concentrações de etilenoglicol.

Para avaliar o efeito do etilenoglicol na morfologia do produto foram obtidas imagens por microscopia eletrônica de transmissão. De acordo com os resultados apresentados na Figura 23, a morfologia das amostras é dependente da concentração de ETG utilizado na síntese. O material obtido com 0% de ETG apresenta grande aglomeração de partículas e distribuição de formato anisotrópico, podendo-se destacar a presença de partículas aproximadamente esféricas e elipsoidais. O aumento da concentração de ETG resulta em uma diminuição da aglomeração das partículas. Este resultado pode ser associado com os dados de FTIR (Figura 22) que

mostram um aumento gradativo das bandas de vibração do etilenoglicol a medida que se aumenta a quantidade do mesmo na síntese. Logo, o efeito de menor aglomeração observado nas imagens da Figura 23 pode ser decorrente de uma maior funcionalização, ou presença, de etilenoglicol nas partículas.

Na Figura 24 pode-se observar uma diminuição e um estreitamento do diâmetro de partículas com aumento da concentração de etilenoglicol. Outro ponto interessante é a evolução da moda populacional, a qual tende a um valor constante conforme aumenta a concentração. Esses fatores somados a diminuição do desvio padrão evidenciam o efeito do etilenoglicol na síntese do material, sugere um aumento na homogeneidade de formação das partículas conforme aumenta a concentração de etilenoglicol.<sup>127</sup>

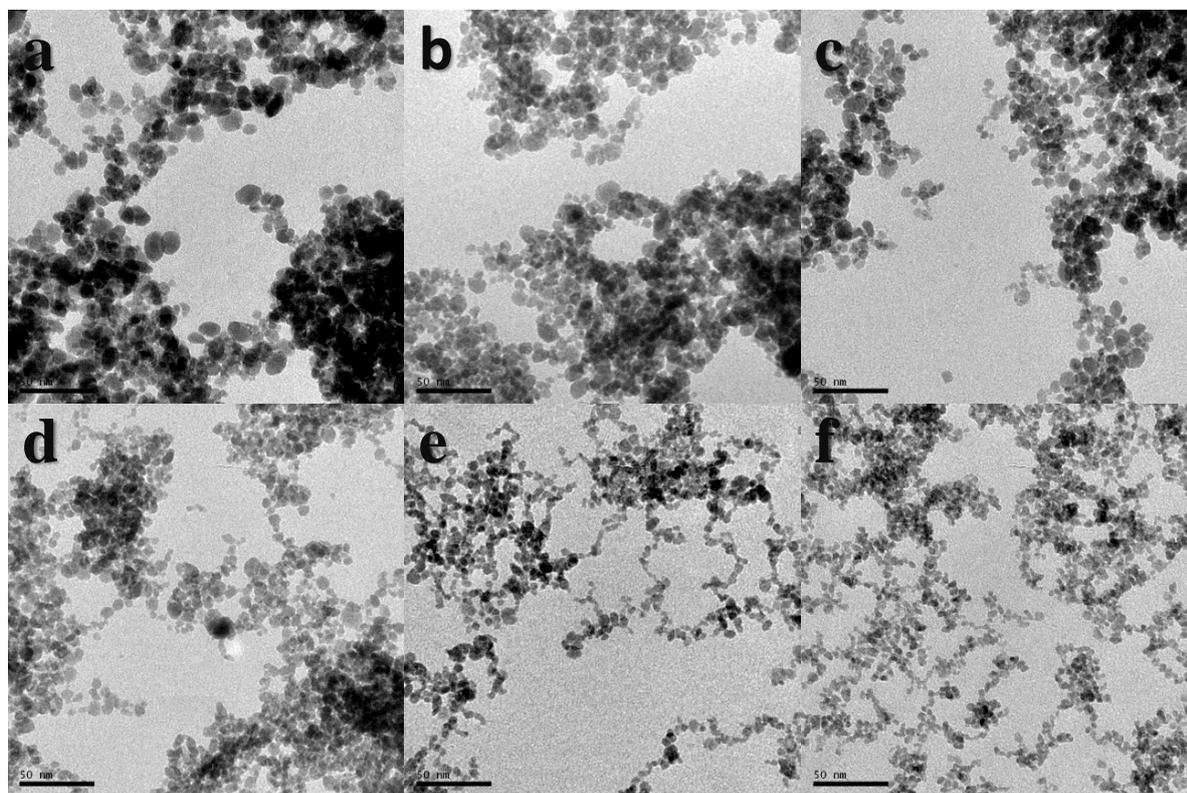


Figura 23: Imagens de MET das amostras sintetizadas com diferentes concentrações de etilenoglicol; a – 0%, b – 20%, c – 40%, d – 60%, e – 80%, e f – 90%.

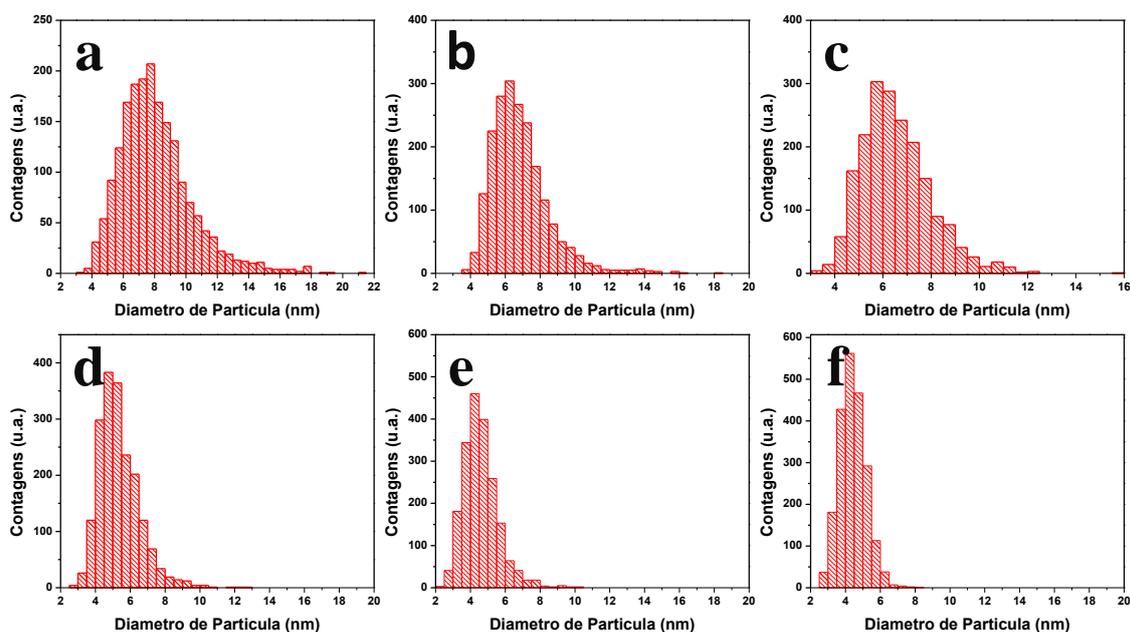


Figura 24: Histograma de distribuição de partícula das amostras sintetizadas com diferentes concentrações de etilenoglicol: a – 0%, b – 20%, c – 40%, d – 60%, e – 80%, e f – 90%.

Na Figura 25 e na Tabela 12 são apresentadas os dados obtidos através das isotermas de adsorção-dessorção de  $N_2$  para as amostras sintetizadas com diferentes concentrações de etilenoglicol. Verifica-se valores bastante interessantes de área superficial para este conjunto de amostra, chegando à  $246 \text{ m}^2/\text{g}$  para a amostra de CTO /90%, valor este 5 vezes superior ao do  $TiO_2$  comercial P25. Observa-se um aumento da área superficial das amostras, enquanto que a porosidade diminui com a quantidade de ETG usada na síntese (para um mesmo material, quanto menor o volume acumulativo de poro, menos poroso o material).<sup>128</sup> De fato, foi observada uma maior condensação capilar para as amostras CTO /80% e CTO /90% (ver região de  $P/P^0$  entre 0,8 e 1,0 da Figura 25), o que corrobora com a diminuição da porosidade e diâmetro de poros dessas amostras (Tabela 12).

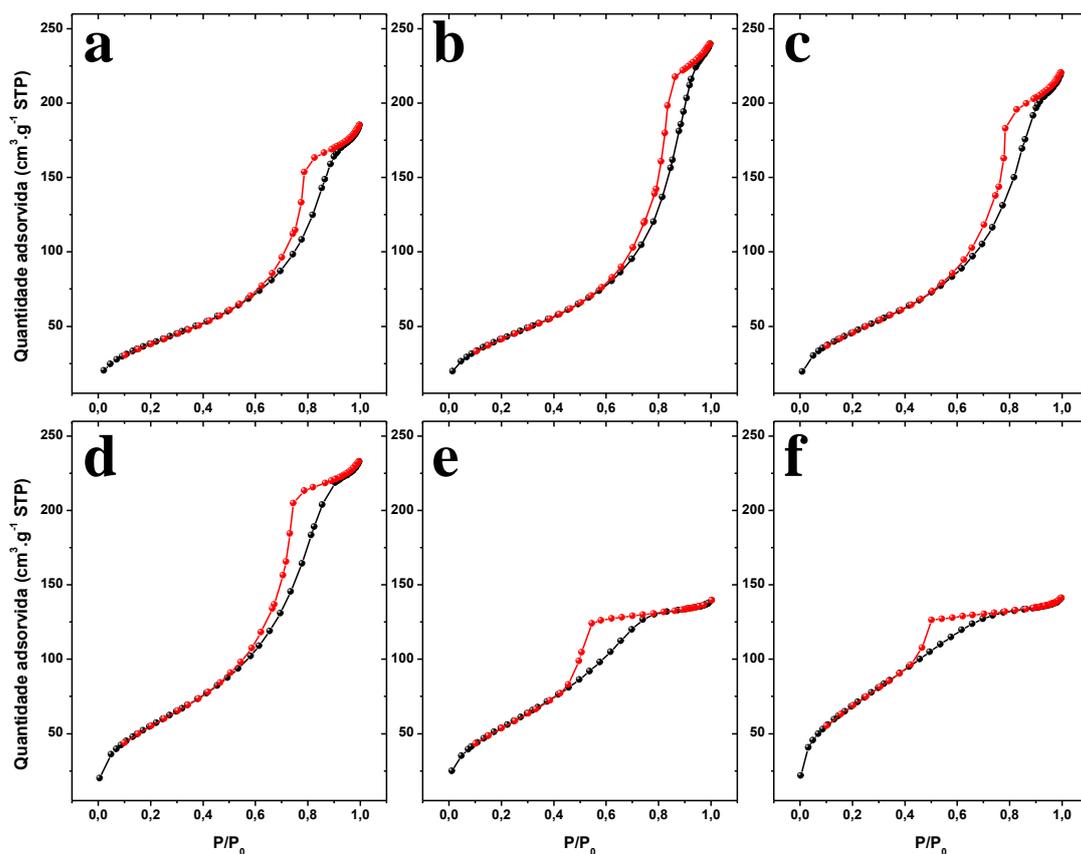


Figura 25: Isotermas de adsorção e dessorção de nitrogênio para amostras CTO com diferentes concentrações de ETG. a – CTO /0%, b – CTO /20%, c – CTO /40%, d – CTO /60%, e – CTO /80% e f – CTO /90%,

Tabela 12: Área superficial, volume de poro e diâmetro de poro para as amostras de CTO obtidas com diferentes concentrações de ETG.

Amostras	Área superficial (m <sup>2</sup> /g)	Volume de poro (cm <sup>3</sup> /g)	Diâmetro de poro (nm)
TiO <sub>2</sub> – P25*	52	0,26	9,6
CTO /0%	137	0,29	3,6
CTO /20%	149	0,37	4,3
CTO /40%	164	0,34	3,6
CTO /60%	198	0,36	3,1
CTO /80%	210	0,22	1,9
CTO /90%	246	0,20	1,6

\*TiO<sub>2</sub> comercial P25 Degussa

Além da morfologia e da área superficial foram realizadas análises para verificar como o material está organizado estruturalmente e quais as modificações que a adição de ETG no

meio trouxe para os mesmos. Na Figura 26 são mostrados os difratogramas para as amostras preparadas com diferentes concentrações de ETG. É possível observar uma mudança significativa de organização cristalina dos materiais com o aumento da quantidade de ETG utilizado. A partir de 20% de ETG no meio reacional (etapa 2), são observados picos de difração de raios-x com perfil alargados, o que está de acordo com os tamanhos de partículas observados para este material (Figura 23). Destaca-se o pico em torno de 35,4 graus, que está em posição similar ao plano (311) da estrutura do  $\text{Co}_2\text{TiO}_4$  (ver Figura 26b). Com o aumento da concentração de ETG no meio reacional, observa-se mudanças interessantes, como a atenuação e desaparecimento dos picos em 40,20 e 45,65 graus, bem como a convolução dos dois picos em 61,07 e 63,16 graus, para um único sinal em torno de 62,50 graus. Adicionalmente o perfil alargado dos difratogramas assemelha-se mais com os máximos de difração do composto  $\text{Co}_2\text{TiO}_4$  do que do  $\text{CoTiO}_3$  (Figura 26b).

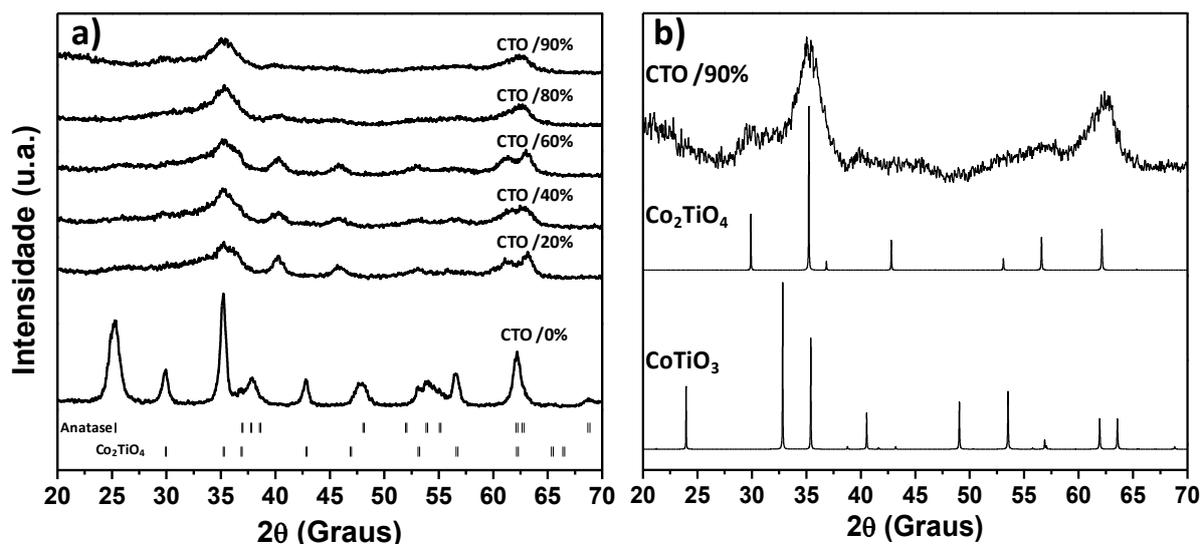


Figura 26: a) Difratogramas das amostras sintetizadas com diferentes concentrações de etilenoglicol. b) Difratograma da amostra CTO/90% e os perfis de difração para os materiais  $\text{Co}_2\text{TiO}_4$  (CIF # 69506) e  $\text{CoTiO}_3$  (CIF # 48107)

Na estrutura do  $\text{Co}_2\text{TiO}_4$  parte dos íons de cobalto estão organizados em sítios tetraédricos e parte em sítios octaédricos, diferente do  $\text{CoTiO}_3$ , que apresenta unicamente  $\text{Co}^{+2}$  em coordenação octaédrica (Figura 3). Uma vez que espécies de  $\text{Co}^{+2}$  organizadas em coordenação tetraédrica ou octaédrica apresentam bandas de absorção distintas,<sup>129</sup> foram realizadas análises de absorção no UV-Visível-NIR dos materiais obtidos com diferentes

concentrações de ETG (Figura 27). Todos os espectros apresentam bandas de absorção típicas de  $\text{Co}^{+2}$  (Td), com transições em 580, 627 e 676 nm, as quais são atribuídas a desdobramentos provenientes de transições de estado  ${}^4\text{A}_2(\text{F}) \rightarrow {}^2\text{E}(\text{G})$ ,  ${}^4\text{A}_2(\text{F}) \rightarrow {}^4\text{T}_1(\text{P})$ , e  ${}^4\text{A}_2(\text{F}) \rightarrow {}^2\text{A}_1(\text{G})$ , em alta rotação de spin (as transições  ${}^4\text{A}_2(\text{F}) \rightarrow {}^2\text{E}(\text{G})$  e  ${}^4\text{A}_2(\text{F}) \rightarrow {}^2\text{A}_1(\text{G})$  de diferentes estados são permitidas por acoplamento spin-órbita).<sup>130,131,132,133</sup> Observa-se uma seletividade de espécies de cobalto conforme se aumenta a concentração de etilenoglicol no meio reacional. Os espectros de CTO nas concentrações de 0% e 20% apresentam um ombro em aproximadamente 770 nm, que pode ser atribuído a espécies de  $\text{Co}^{+2/+3}$  em coordenação octaédrica.<sup>134</sup> Adicionalmente esses dois espectros apresentam um maior alargamento na borda de absorção em cerca de 500 nm, também associado a espécies de  $\text{Co}^{+2/+3}$  (Oh), que apresentam uma menor intensidade em suas transições eletrônicas quando comparadas a espécies de  $\text{Co}^{+2}$  (Td). Assim, ficando sobrepostas as transições de sítio tetraédrico, alargando o perfil de absorção.<sup>135,136</sup>

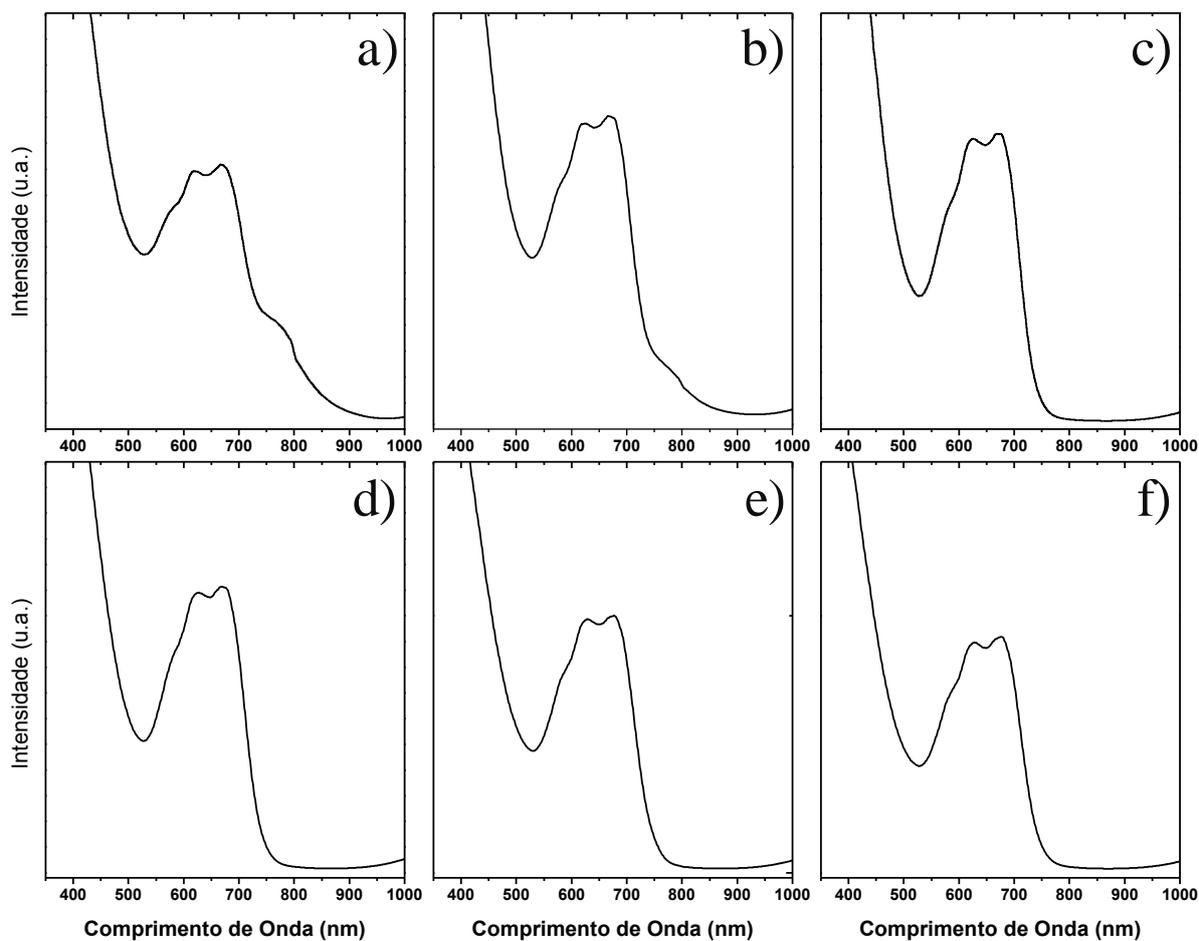


Figura 27: Espectro de UV-Visível-NIR das amostras de CTO sintetizadas com diferentes concentrações de etilenoglicol: a) 0%, b) 20%, c) 40%, d) 60%, e) 80%, e f) 90%.

Como já descrito anteriormente, para a amostra de CTO /90% não foram observadas espécies de cobalto em excesso após a reação. Analisando-se os mapas de EDS obtidos para as amostras de CTO /90% após a síntese e CTO /90%-700 °C (Figura 28 e Figura 29 respectivamente), observa-se uma distribuição homogênea das espécies de oxigênio, cobalto e titânio por toda a região de interesse analisada.

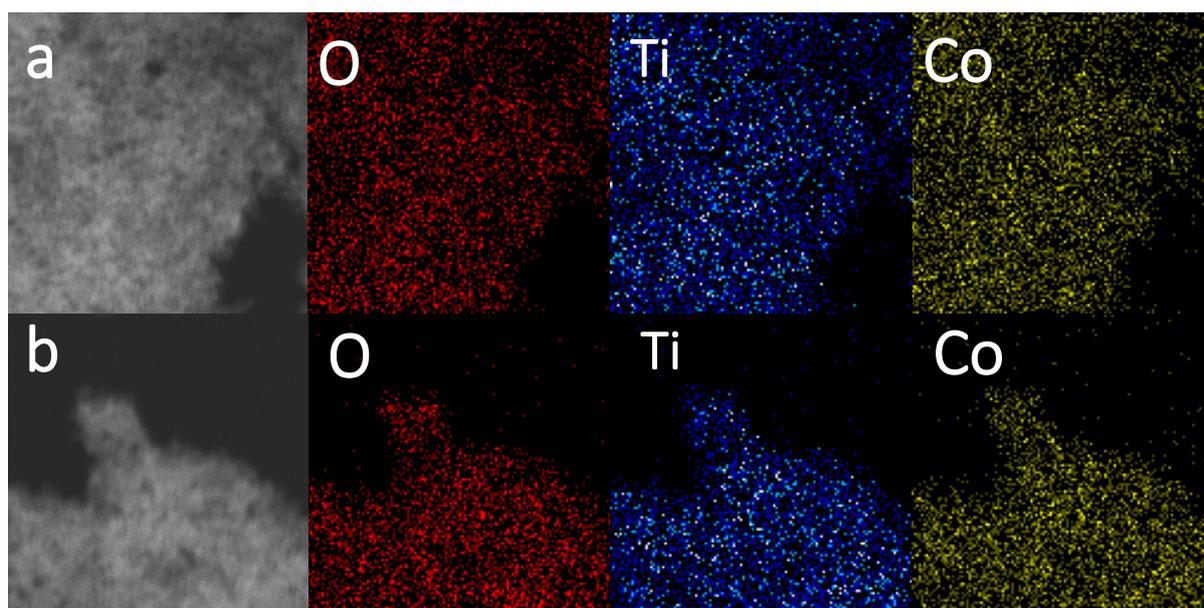


Figura 28: Mapa de EDS obtidos para a amostra de CTO / 90%. Figura a e b representando duas regiões diferentes.

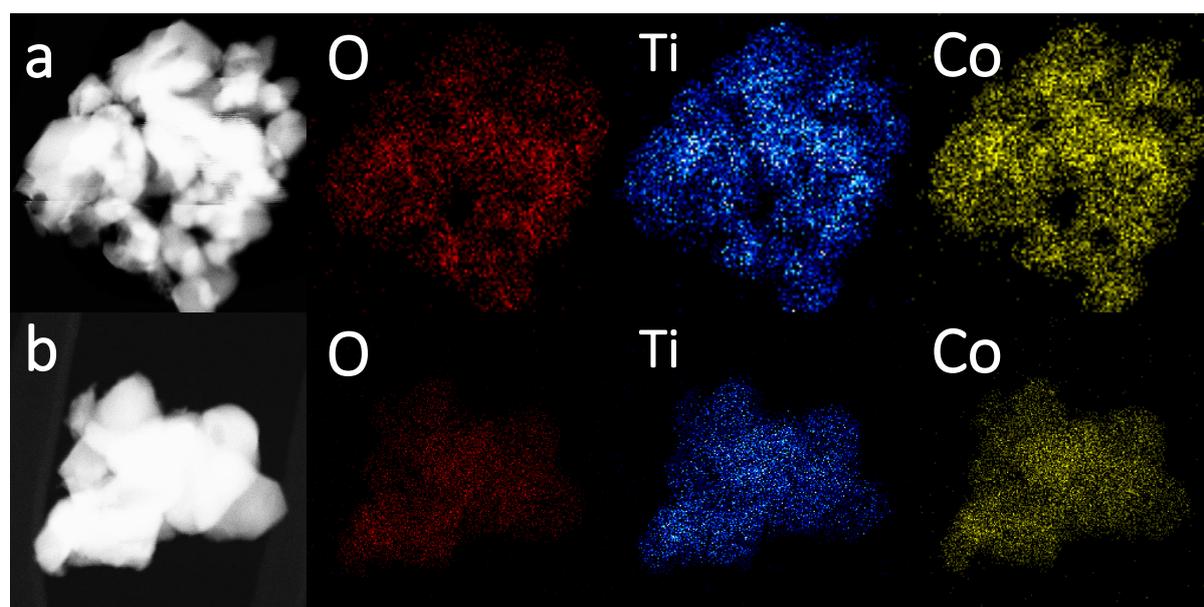


Figura 29: Mapa de EDS obtidos para a amostra de CTO / 90% tratada termicamente em atmosfera a 700 °C. Figuras a e b representando duas regiões diferentes.

Através dos dados de porcentagem atômica, foram obtidas as razões de Ti/Co, O/Ti e O/Co, tendo seus valores apresentados na Tabela 13. De fato, a razão Ti/Co para todas as regiões analisadas, antes e após o tratamento térmico, é de aproximadamente 1, comprovando que o material se encontra na estequiometria de Ti e Co 1:1. Por sua vez a razão de O/Ti e

O/Co se mostra distinta para a amostra antes e após o tratamento térmico, ficando ela entre 6-7 para a amostra sem tratamento e aproximadamente 5,4 após o tratamento térmico. Isso sugere que a concentração molar de oxigênio é maior na amostra sintetizada do que na amostra após o tratamento.

Tabela 13: Tabela com as razões Ti/Co, O/Ti e O/Co obtidas através dos mapas de EDS, para as amostras CTO /90% e CTO /90%-700 °C.

Amostras	Razões (%)		
	Ti/Co	O/Ti	O/Co
CTO /90% - a	1,02	6,9	7,0
CTO /90% - b	1,06	6,1	6,5
CTO /90%-700 °C - a	1,03	5,4	5,4
CTO /90%-700 °C - b	1,00	5,4	5,6

Embora o material apresente estequiometria de cobalto e titânio 1Co:1Ti, ainda não está claro como o mesmo está organizado estruturalmente. Além disso na Figura 26b, observa-se que o perfil de difração para a amostra de CTO /90% assemelha-se mais aos máximos de difração da estrutura do  $\text{Co}_2\text{TiO}_4$ , a qual apresenta uma estequiometria 2Co:1Ti, que não condiz com a razão obtida pelas medidas de EDS. Assim, para entender como o material sintetizado está organizado, foi realizada uma exaustiva análise de microscopia eletrônica de alta resolução para a amostra de CTO /90%. Na Figura 30 são apresentadas diferentes regiões analisadas, onde é possível observar as partículas e seus respectivos planos atômicos. Inicialmente nenhum dos planos encontrados se assemelha com nenhuma estrutura conhecida para titanatos de cobalto. Porém, considerando a semelhança com o perfil cristalográfico da amostra com a estrutura do  $\text{Co}_2\text{TiO}_4$ , uma comparação das distâncias interatômicas observadas nas microscopias com as fichas cristalográfica do  $\text{Co}_2\text{TiO}_4$  é apresentada na Tabela 14. Outro ponto a destacar, é que não são observados planos cristalográficos que possam ser associados a qualquer estrutura do  $\text{TiO}_2$  ou de óxido de cobalto. Além disso, o aspecto das partículas (Figura 23 e Figura 30) e a homogênea dispersão de Ti e Co pela amostra (Figura 28), sugere que não está ocorrendo a formação de estruturas do tipo casca@caroço.

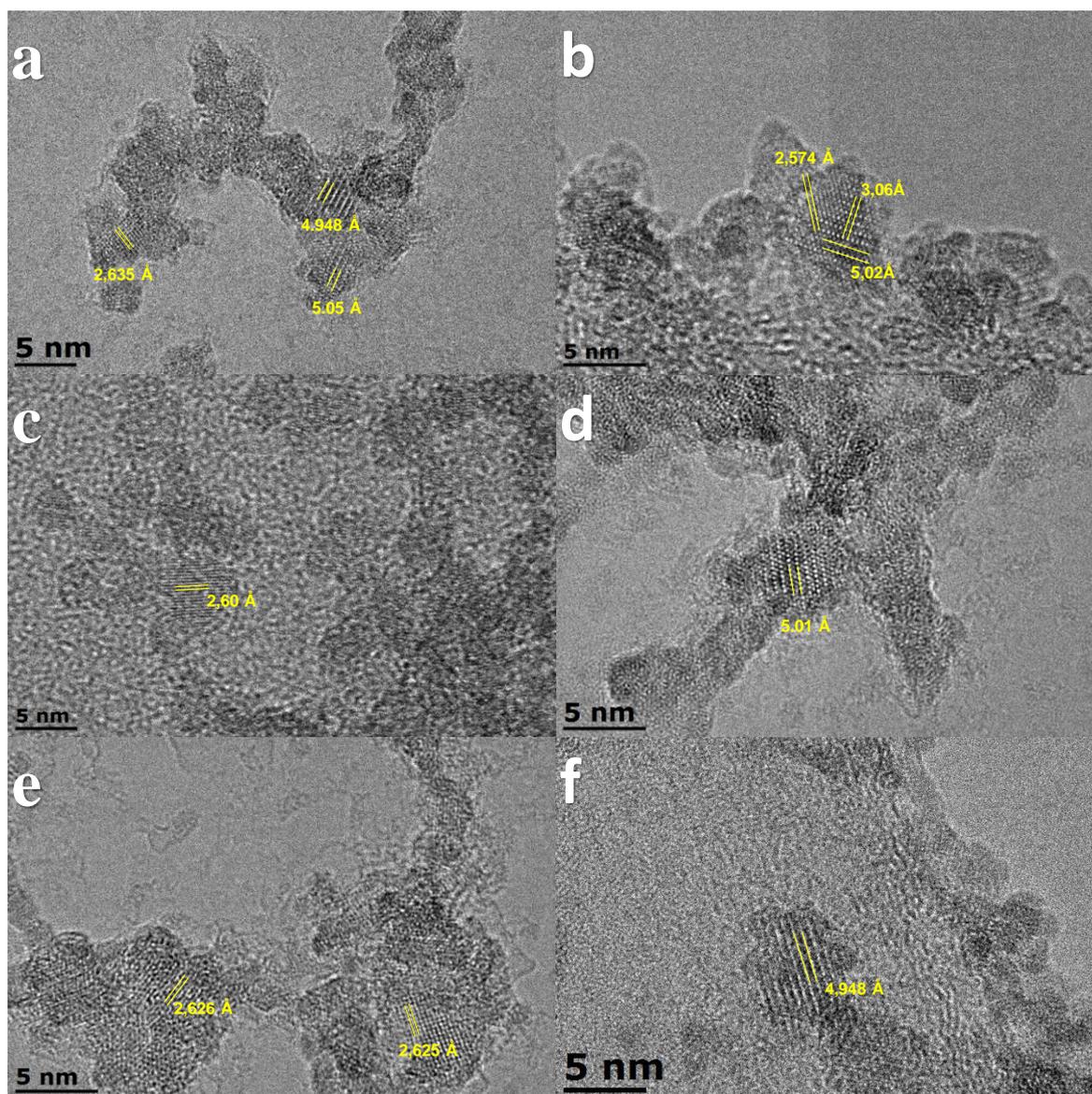


Figura 30: Imagens de microscopia eletrônica de alta resolução para a amostra CTO /90% sem nenhum tratamento térmico. Figuras de a-f mostrando diferentes regiões.

Tabela 14: Distancias interplanares referentes aos índices hkl para o  $\text{Co}_2\text{TiO}_4$  e média de distâncias interplanares obtidas para diferentes partículas da amostra CTO /90%.

$\text{Co}_2\text{TiO}_4$		CTO / 90%	
(h k l)	d-spacing	pseudo - (h k l)	(*) d-spacing
1 1 1	4,8766	1 1 1	(7) 5,008 ±0,07
2 2 0	2,9826	2 2 0	(4) 3,05 ±0,01
3 1 1	2,5431	- - -	(1) 2,870
2 2 2	2,4351	3 1 1	(10) 2,6127 ± 0,03

\*incidência

Com base nestes resultados escolheu-se a amostra de CTO /90% para um estudo sistemático envolvendo tratamento térmico em diferentes temperaturas e em diferentes ambientes químicos. Dessa forma, buscar compreender a organização desse material através de possíveis transições que podem ocorrer nos tratamentos.

### 6.1.3 Tratamentos térmicos

#### 6.1.3.1 Tratamento térmico em ar atmosférico

Na Figura 31 são apresentados os difratogramas da amostra de CTO-90% tratada termicamente em diferentes temperaturas em ar atmosférico. Os difratogramas até 550 °C apresentam um perfil bastante similar ao difratograma do material como sintetizado, com um deslocamento do pico em 35,45° para maiores ângulos, que indica que uma diminuição do volume de célula unitária do material. Esse efeito, pode ser associado com a estrutura do óxido de cobalto ( $\text{Co}_3\text{O}_4$ ), o qual apresenta a mesma organização estrutural do  $\text{Co}_2\text{TiO}_4$ . Esse menor volume de célula unitária é resultado da presença de  $\text{Co}^{+3}$  em sítio octaédrico que apresenta um raio iônico de 65 pm, menor que para  $\text{Co}^{+2}$  (Td) que apresenta raio de 72,0 pm (relembrando  $\text{Co}^{+2}$  (Oh) apresenta raio de 88,5 pm).<sup>102</sup>

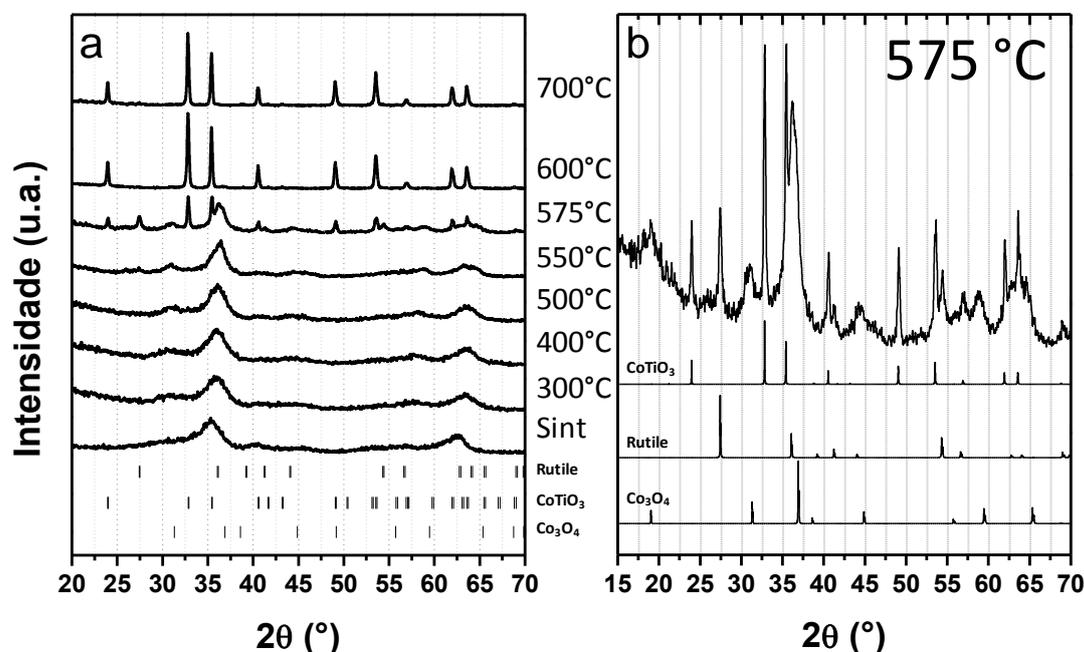
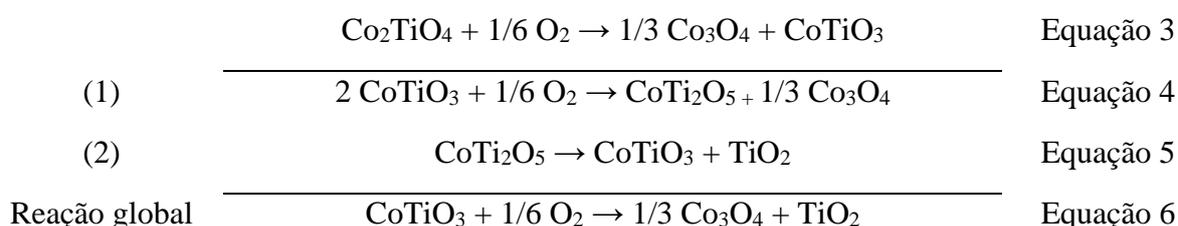


Figura 31: Difratogramas do CTO /90% tratado termicamente em diferentes temperaturas sob ar atmosférico.

Por sua vez, os difratogramas das amostras calcinadas a 600 °C e 700 °C apresentam um perfil bastante distinto, ambos com máximos de difração para a fase CoTiO<sub>3</sub> – ilmenita. Observa-se um crescimento preferencial para o plano (110) localizado em 35,44°, sendo que esse crescimento diminui para a amostra calcinada a 700 °C. Na Figura 31b é apresentado o difratograma para o tratamento na temperatura de 575 °C, mostrando o estágio de transição antes da formação da fase CoTiO<sub>3</sub> – ilmenita. Observa-se a presença de máximos referentes a fase ilmenita, bem como de máximos de difração correspondentes a fase rutilo (TiO<sub>2</sub>) e picos nas posições que correspondem a estrutura do Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. Estes podem estar correlacionados tanto a presença de óxido de cobalto quanto a estrutura do material sintetizado descrita anteriormente contendo Ti e Co<sup>+3</sup>. Portanto, uma vez que o material sintetizado não se transforma diretamente para a estrutura ilmenita, assume-se que a estrutura do material sintetizado (CTO /90%) é diferente da estrutura do CoTiO<sub>3</sub> – ilmenita. Para compreender as mudanças do material, vamos considerar a decomposição das demais fases de titanato de cobalto que são descritas nas reações abaixo:<sup>137,138,139</sup>



Conforme reação 3, a decomposição do Co<sub>2</sub>TiO<sub>4</sub> leva a formação de CoTiO<sub>3</sub> e Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. O Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> se organiza em uma estrutura espinélio igual ao Co<sub>2</sub>TiO<sub>4</sub>, formando assim uma solução sólida entre Co<sub>2</sub>TiO<sub>4</sub>-Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> durante o processo de decomposição. É descrito que essa solução sólida vai enriquecendo com Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> conforme ocorre a decomposição do Co<sub>2</sub>TiO<sub>4</sub>.<sup>137</sup> Isso poderia ser correlacionado com os máximos de difração apresentados na Figura 31b, descritos na mesma posição do Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, sendo na verdade uma solução sólida do material sintetizado na transição para CoTiO<sub>3</sub>. Porém como demonstrado anteriormente a estequiometria do material sintetizado CTO /90% encontra-se 1Co:1Ti. Assim, sugere-se que o balanço estequiométrico dessa decomposição é alterado, levando a formação da fase rutilo. Esse balanço pode ser comparado com a decomposição da fase CoTiO<sub>3</sub>, a qual leva ao final a formação de TiO<sub>2</sub> e Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, conforme descrito na equação 6.

Nos espectros de FTIR apresentados na Figura 32, pode ser observado que o tratamento térmico resulta no desaparecimento das bandas características de etilenoglicol e acetato ligado a cobalto. Assim, sugere-se que ao perder esses ligantes o cobalto estaria aumentando seu estado de oxidação de  $\text{Co}^{+2} \rightarrow \text{Co}^{+3}$ , bem como sua simetria tetraédrica para octaédrica, capturando oxigênio do meio para manter a estabilidade da estrutura, e consequentemente atribuindo o deslocamento observado no pico inicialmente em  $35,45^\circ$ . Um efeito parecido é descrito por Norihiko L. Okamoto *et.al.* que descreve a migração de uma estrutura de  $\text{MgCo}_2\text{O}_4$  - spinelio, com íons Mg em sítio tetraédrico, para uma estrutura do tipo “Rocksalt”, com Mg em sítios octaédricos. E que essa migração ocorre tanto com a inserção de íons Mg formando a estrutura rocksalt  $\text{Mg}_2\text{Co}_2\text{O}_4$ , quanto somente fornecendo energia para a mudança, formando uma estrutura rocksalt defeituosa com estequiometria  $\text{MgCo}_2\text{O}_4$ .<sup>140</sup>

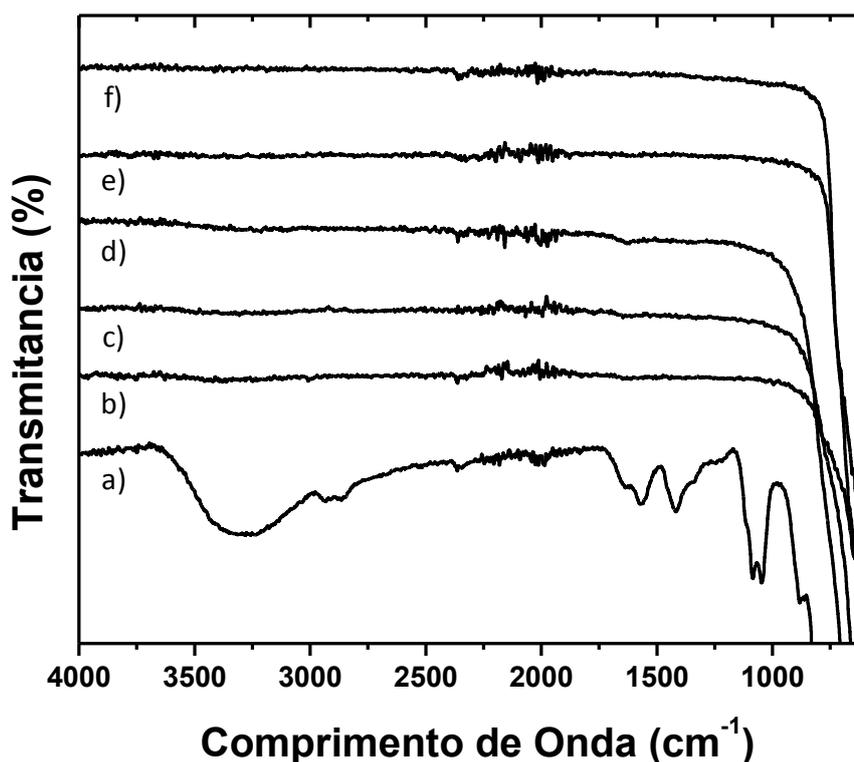


Figura 32: Espectro de FTIR da amostra CTO/ 90% tratado termicamente em diferentes temperaturas sob ar atmosférico: a) sintetizado, b) 300 °C, c) 400 °C, d) 500 °C, e) 600 °C, e f) 700 °C.

É interessante observar que a mudança de arranjo cristalino acompanha uma mudança da morfologia das partículas, como apresentado na Figura 33. As partículas tratadas termicamente a 500 °C, não apresentam mudança significativa com relação as partículas

apresentadas anteriormente na Figura 23, com exceção de uma maior aglomeração, possivelmente associado à saída das moléculas de etilenoglicol e acetato. Contudo as imagens do material tratado termicamente a 600 e 700 °C apresentam partículas na ordem de 100 e 300 nm, respectivamente, indicando que entre 500 e 600 °C houve a quebra da simetria da estrutura inicial. Este resultado corrobora com a migração de fase em 575 °C onde se observa  $\text{CoTiO}_3$ , rutilo e uma solução sólida do material sintetizado enriquecido com óxido de cobalto Figura 31b.

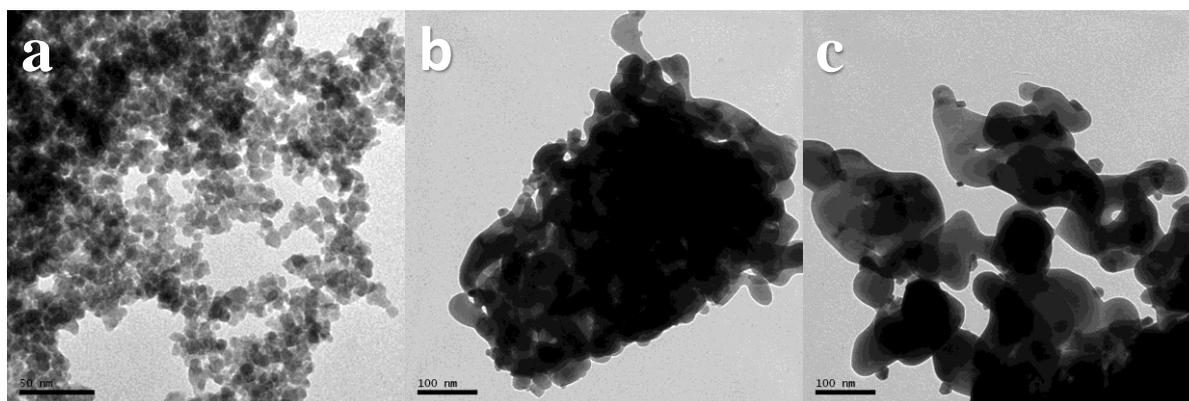


Figura 33: Imagens de MET de CTO /90% tratado termicamente a 500 °C (a), 600 °C (b), e 700 °C (c) sob ar atmosférico.

Na Figura 34 são apresentados os espectros de UV-Vis-NIR das amostras de CTO /90% tratadas termicamente em diferentes temperaturas. Observa-se uma mudança brusca no perfil do espectro mesmo em baixas temperaturas (Figura 34a-b). Esse comportamento se repete nas temperaturas de 300 °C, 400 °C e 500 °C e é associado a presença de  $\text{Co}^{+3}$  em coordenação octaédrica, bastante similar ao perfil de absorção de  $\text{Co}_3\text{O}_4$ , que apresenta  $\text{Co}^{+2}$  em Td e  $\text{Co}^{+3}$  em Oh (de acordo com sua ficha cristalográfica – CIF #36-256).<sup>141,142</sup> O perfil do espectro de absorção muda novamente para as temperaturas de 600 °C e 700 °C que apresentam perfil de absorção típico de  $\text{CoTiO}_3$  – ilmenita.<sup>143</sup> Os espectros para essas temperaturas apresentam uma borda de absorção para comprimentos de onda abaixo de 520 nm, característico de transferência de carga entre espécies de  $\text{O}^{-2} \rightarrow \text{Ti}^{+4}$  e  $\text{O}^{-2} \rightarrow \text{Co}^{+2}$ .<sup>144</sup> Além disso, os espectros apresentam bandas de absorção típicas de  $\text{Co}^{+2}$  ( $d^7$ ) em coordenação octaédrica, com transições em 536 nm, 775 nm e 1552 nm (essa última não mostrada na Figura 34). As quais são atribuídos a transições de estados  ${}^4\text{T}_{1g}(\text{F}) \rightarrow {}^4\text{T}_{1g}(\text{P})$ ,  ${}^4\text{T}_{1g}(\text{F}) \rightarrow {}^4\text{A}_{2g}(\text{F})$  e  ${}^4\text{T}_{1g}(\text{F}) \rightarrow {}^4\text{T}_{2g}(\text{F})$  de spin alto.<sup>130</sup> O  $\text{CoTiO}_3$  – ilmenita também apresenta uma banda de transição de tipo transferência de carga em aproximadamente 602 nm entre espécies  $\text{Co}^{+2} \rightarrow \text{Ti}^{+4}$ .<sup>145</sup> Estas mudanças nos perfis de

absorção acompanham as mudanças apresentadas nos difratogramas. Logo, corroboram com a sugestão de que para as temperaturas de 300 °C, 400 °C e 500 °C há uma mudança do estado de oxidação de  $\text{Co}^{+2} \rightarrow \text{Co}^{+3}$ , e isso está de acordo com o deslocamento para menores ângulos de 2theta nos difratogramas da Figura 31 e com o perfil encontrado nos espectros de UV-Vis-NIR para essas temperaturas.

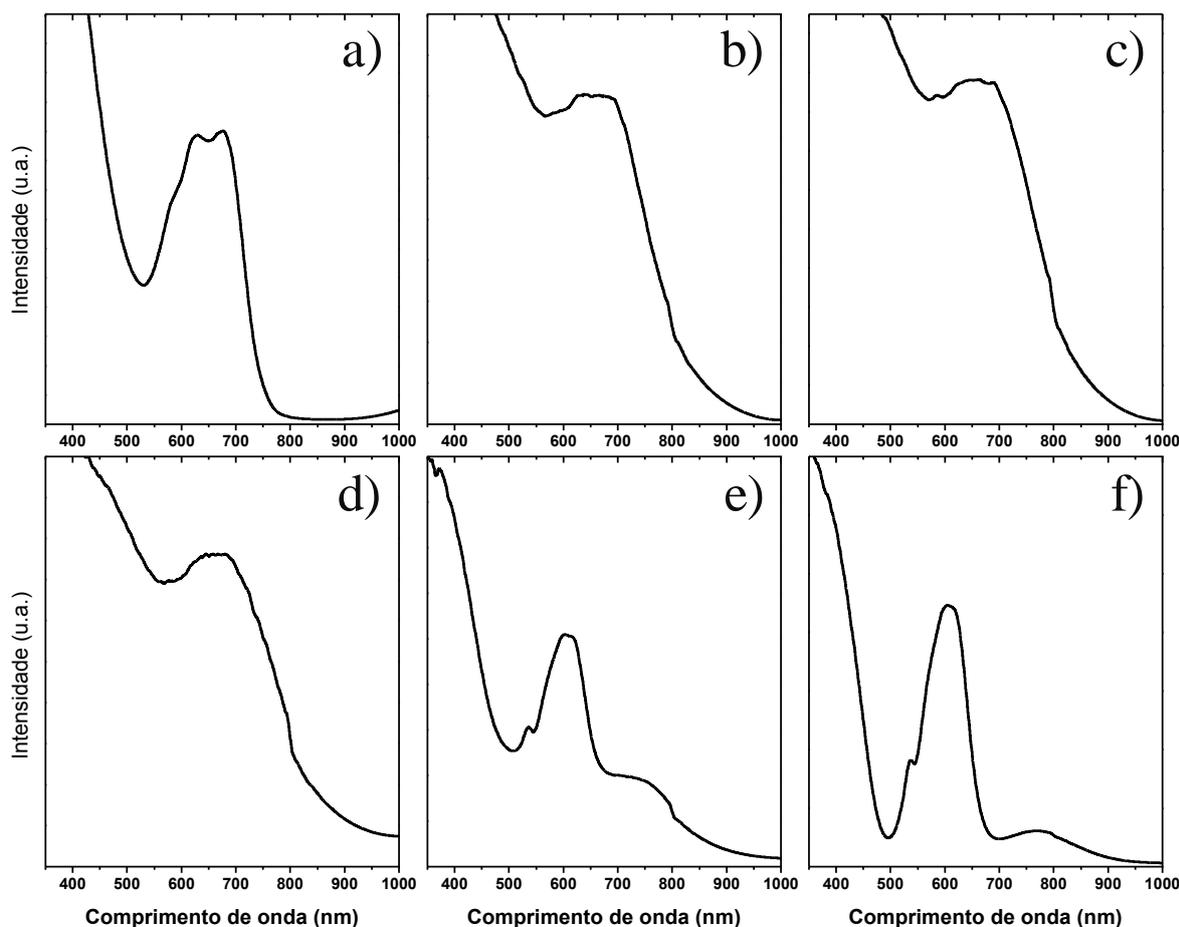


Figura 34: Espectro de UV-Visível-NIR das amostras de CTO tratadas termicamente em ambiente de ar atmosférico: a) sintetizado, b) 300 °C, c) 400 °C, d) 500 °C, e) 600 °C, e f) 700 °C.

### 6.1.3.2 Tratamento térmico sob fluxo de Argônio

Inicialmente os difratogramas do material tratado termicamente em fluxo de Argônio apresentam um perfil similar ao da amostra sintetizada até a temperatura de 500 °C (Figura 35). Porém diferentemente do estudo realizado em ar atmosférico, não é observado o deslocamento do pico em  $35,45^\circ$  para maiores ângulos. No entanto, já na temperatura de 500 °C observa-se a presença de cobalto metálico (CIF # 44989), evidenciado pelo pico referente ao

plano (111) do cobalto metálico em  $\sim 44,23$  graus, e conforme aumenta-se a temperatura de tratamento térmico a intensidade desse pico também aumenta. A partir de  $500\text{ }^{\circ}\text{C}$  não são mais observados estiramentos referentes a ETG nos espectros de FTIR (Figura 36) bem como ocorre uma mudança nas bandas de estiramentos simétricos ( $\nu_s$ ) e assimétricos ( $\nu_{as}$ ) do  $(\text{COO}^-)$  ligado a cobalto, em  $\sim 1562$  e  $\sim 1420\text{ cm}^{-1}$ , respectivamente. Logo, não sendo possível capturar oxigênio de um meio externo após a perda desses ligantes, parte do cobalto na estrutura converte a cobalto metálico. Similar ao que ocorreu para o tratamento térmico anterior, há uma mudança brusca no perfil de difração de raios X a partir da temperatura de  $600\text{ }^{\circ}\text{C}$  onde o difratograma apresentou máximos de difração para cobalto metálico, rutilo e  $\text{CoTiO}_3$  – ilmenita. Ao analisarmos os planos (104) em  $\sim 32,80^{\circ}$  e o plano (110) em  $\sim 35,40^{\circ}$ , observa-se uma razão próxima de 1:1, apresentando novamente uma orientação preferencial para o plano (110) no início da transição da fase inicial do material para  $\text{CoTiO}_3$  – ilmenita (mesma tendência observada na Figura 31b). Sendo essa orientação atingindo a proporção esperado para o seu máximo de difração na temperatura de  $700\text{ }^{\circ}\text{C}$ . É interessante notar que a posição do plano (110) é praticamente a mesma do plano (111) da fase  $\text{Co}_2\text{TiO}_4$ , podendo a nucleação e início de transição dessas fases passar por esses dois planos. Além disso considerando a presença de cobalto metálico na temperatura de  $700\text{ }^{\circ}\text{C}$ , o que não ocorreu no material tratado termicamente nessa temperatura sob ar atmosférico, sugere-se que o processo de transformação do material para a fase  $\text{CoTiO}_3$  necessita de uma atmosférica rica em oxigênio para completa conversão.

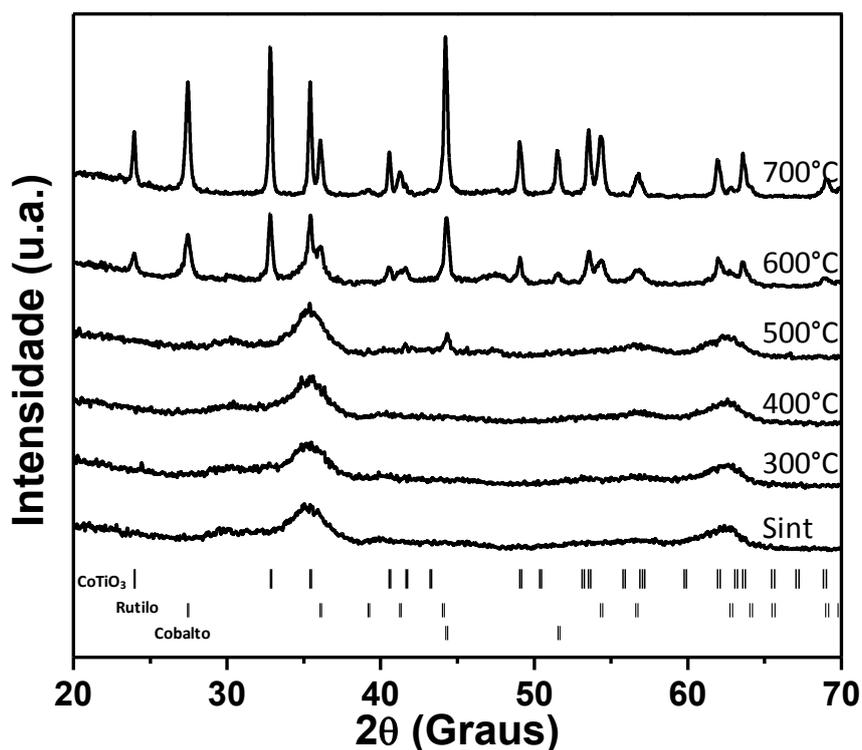


Figura 35: Difratogramas do CTO /90% tratado termicamente em diferentes temperaturas sob fluxo de Argônio.

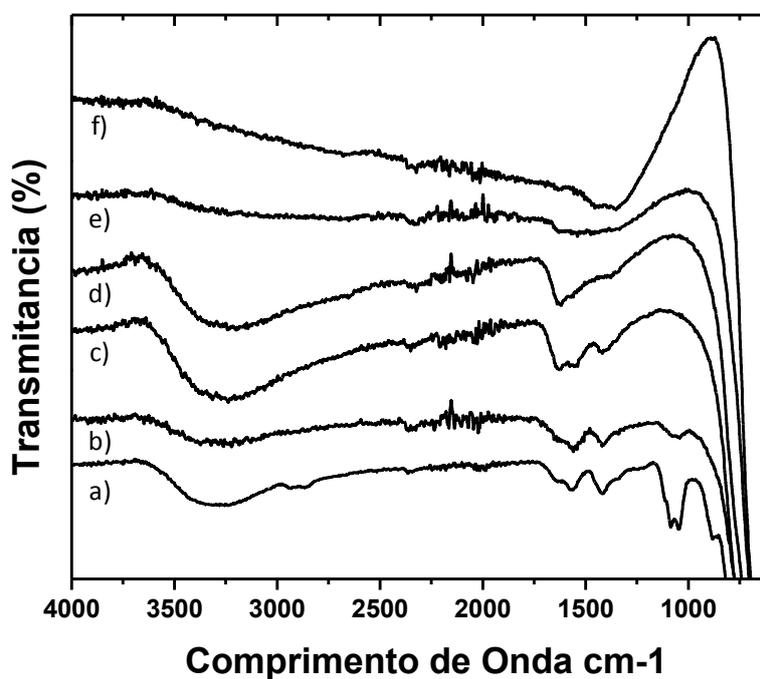


Figura 36: Espectro de FTIR do CTO /90% tratado termicamente em diferentes temperaturas sob fluxo de Argônio: a) sintetizado, b) 300 °C, c) 400 °C, d) 500 °C, e) 600 °C, e f) 700 °C.

Na Figura 37 são apresentadas as imagens de MET para os materiais tratados termicamente sob fluxo de argônio nas temperaturas de 300 °C, 400 °C e 500 °C. A imagem referente a temperatura de 300 °C ainda apresenta partículas dispersas, isso pode estar associado com a presença do grupo acetato e etilenoglicol (conforme espectro de FTIR apresentado na Figura 36). Diferentemente do observado no tratamento térmico realizado em ar atmosférico, tais grupos ainda se encontram presentes nessa temperatura em fluxo de argônio. Conforme aumenta a temperatura de tratamento observa-se um aumento da aglomeração do material, e em 500 °C a formação de partículas na ordem de 100 nm, que podem ser referentes a cobalto metálico.

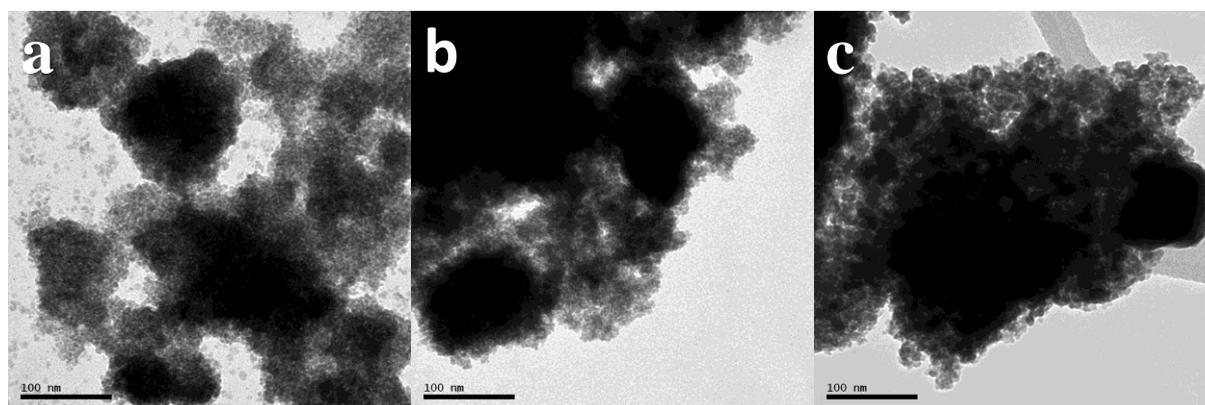


Figura 37: Imagens de MET de CTO /90% tratado termicamente a 300 °C (a), 400 °C (b) e 500 °C (c) sob fluxo de argônio.

Os espectros de UV-Visível-NIR desse conjunto de amostra (Figura 38), apresentam perfis de absorção distintos dos espectros observados na condição de tratamento térmico sob ar atmosférico, nas temperaturas de 300 °C, 400 °C, e 500 °C. Nos espectros de UV-Visível-NIR mostrados na Figura 34 há uma mudança nos perfis de absorção, para essas temperaturas, associado com a presença de  $\text{Co}^{+3}$  em coordenação octaédrica. Para os espectros do material tratado em argônio há a manutenção do perfil característico de  $\text{Co}^{+2}$  em coordenação tetraédrica, sugere-se que a conservação desse perfil está relacionada à não decomposição das espécies de acetato no meio (Figura 36). Interessantemente, os espectros apresentam uma inversão na intensidade das transições em 676 e 627 nm, ficando o último mais intenso após o tratamento térmico. Além disso, os espectros apresentam pequenos ombros nas 3 transições referentes a  $\text{Co}^{+2}$  em coordenação tetraédrica que podem estar associados a distorções no campo cristalino do  $\text{Co}^{+2}$  (Td) também relacionado com a permanência e mudanças nos ligantes (Figura 36).<sup>146</sup> De forma similar aos espectros apresentados para o tratamento em ar

atmosférico em 600 °C e 700 °C há o perfil de absorção característico de  $\text{CoTiO}_3$ . Por fim, os espectros do material nessas condições apresentam um decréscimo brusco de absorção na range de 750 nm – 900 nm, que pode estar associado com a presença de cobalto metálico, uma vez que esse comportamento aumenta conforme aumenta a quantidade de cobalto metálico no material.

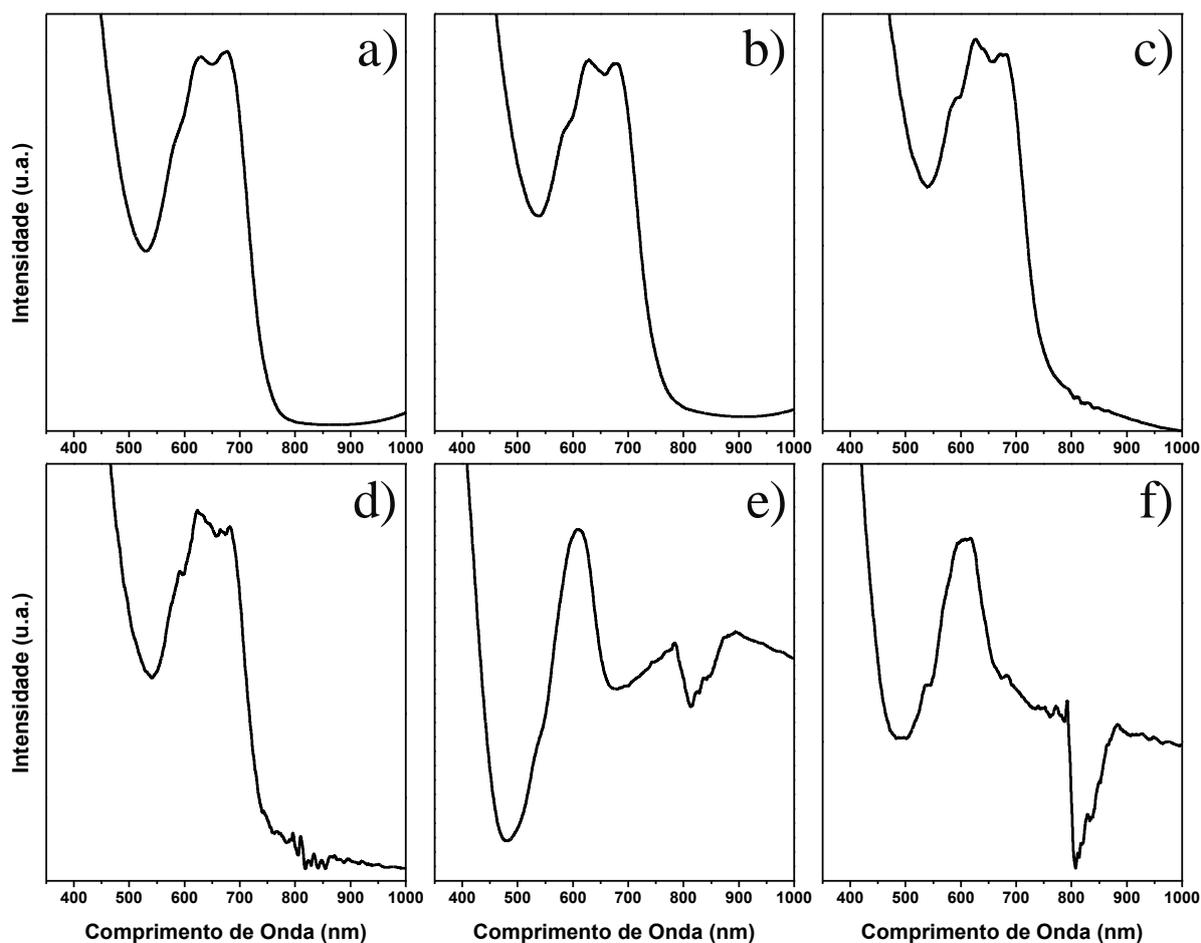


Figura 38: Espectro de UV-Visível-NIR das amostras de CTO tratadas termicamente sob fluxo de Argônio: a) sintetizado, b) 300 °C, c) 400 °C, d) 500 °C, e) 600 °C, e f) 700 °C.

### 6.1.3.3 Tratamento térmico sob fluxo de amônia (atmosfera redutora)

Os perfis de difração das amostras tratadas em temperaturas inferiores a 500 °C (Figura 39) são similares aos apresentados para o tratamento térmico sob fluxo de Argônio. Não sendo observado o deslocamento do pico em  $35,45^\circ$  para maiores ângulos. No entanto, na temperatura de 500 °C observa-se uma maior intensidade do pico referente ao plano (111) do cobalto metálico e a presença de  $\text{TiO}_2$  – anatase. Diferentemente do que ocorreu nos tratamentos

anteriores, o perfil de difração há 600 °C não apresentou majoritariamente a presença de  $\text{CoTiO}_3$ . Embora sejam observados os máximos referentes aos planos (104) e (110) dessa fase, estes se encontram em baixa intensidade, e observa-se uma maior contribuição dos planos referentes a cobalto metálico e  $\text{TiO}_2$  nas fases anatase e rutilo. Quando a amostra é tratada termicamente a 700 °C o perfil de difração apresenta unicamente máximos referentes a cobalto metálico e  $\text{TiO}_2$  – rutilo. Um dado interessante é a decomposição da pequena fração de  $\text{CoTiO}_3$  observada a 600 °C, referente a segregação dessa fase em cobalto metálico e  $\text{TiO}_2$  quando submetido a tratamento térmico em atmosfera redutora.<sup>143</sup>

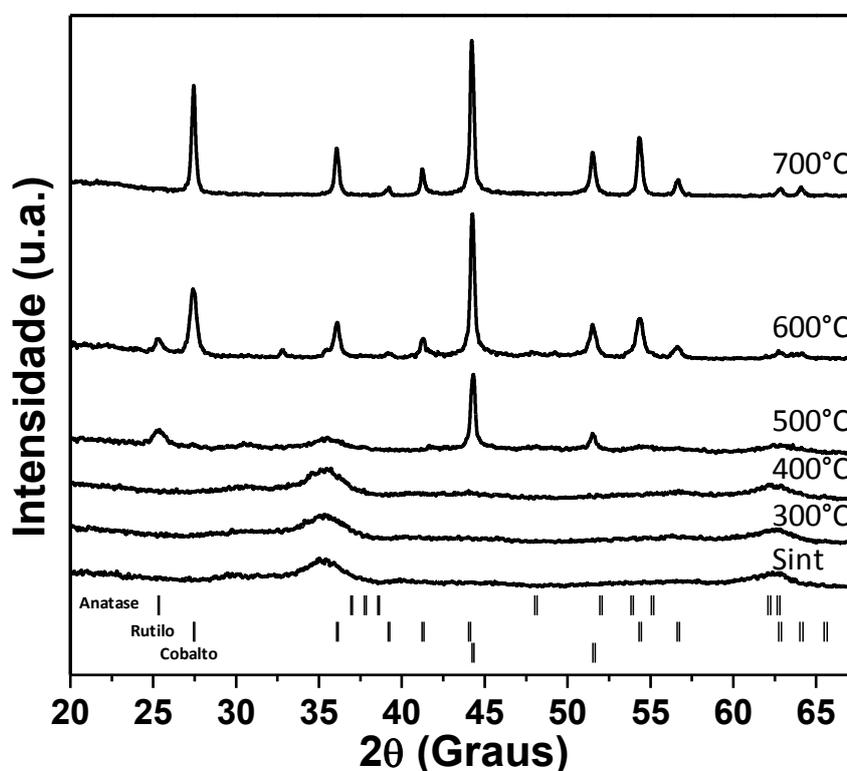


Figura 39: Difratogramas do CTO /90% tratado termicamente em diferentes temperaturas sob fluxo de Amônia.

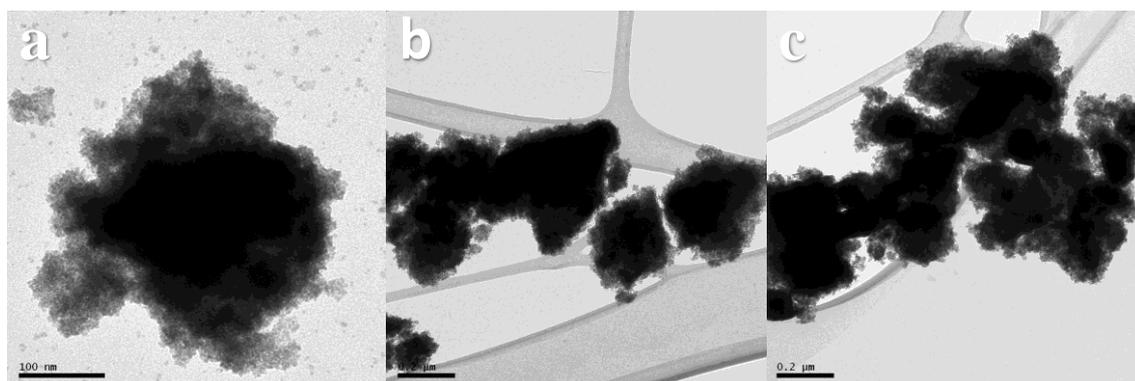


Figura 40: Imagens de MET de CTO /90% tratado termicamente a 300 °C (a), 400 °C (b), e 500 °C (c) sob fluxo de amônia.

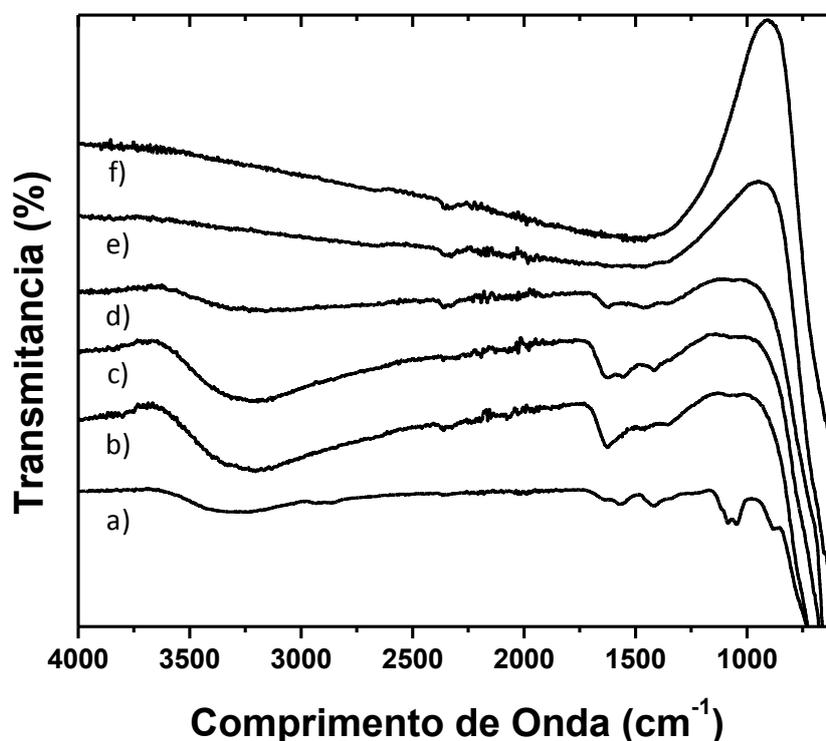


Figura 41: Espectro de FTIR do CTO /90% tratado termicamente em diferentes temperaturas sob fluxo de Amônia: a) sintetizado, b) 300 °C, c) 400 °C, d) 500 °C, e) 600 °C, e f) 700 °C.

As imagens de MET (Figura 40) apresentam a mesma tendência das imagens obtidas pelo material tratado termicamente em fluxo de Argônio, porém observa-se uma maior aglomeração bem como formação de partículas maiores (Figura 40c), essas podendo estar associadas com a formação de cobalto metálico durante o tratamento térmico sob amônia. Os espectros de UV-Visível-NIR (Figura 42), apresentam inicialmente perfis de absorção similares aos espectros observados no tratamento térmico sob fluxo de Argônio. Novamente não é observado a presença de bandas de absorção características de  $\text{Co}^{+3}$  em coordenação octaédrica. Uma vez que os espectros apresentam novamente a conservação do perfil característico de  $\text{Co}^{+2}$  em coordenação tetraédrica, somado com a presença de estiramentos dos grupos acetatos ligados a cobalto (Figura 36 e Figura 41), sugere-se que a manutenção desse perfil de  $\text{Co}^{+2}$  ocorre com a manutenção da presença do grupo acetato e que a transição de só  $\text{Co}^{+2} \rightarrow \text{Co}^{+3}$  ocorre em uma condição com excesso de oxigênio. Porém diferentemente da condição anterior (sob fluxo de Argônio), não é observado de forma tão acentuada a formação de novos picos (ou pequenos ombros) nas transições referentes a  $\text{Co}^{+2}$  (Td), somente a inversão

de intensidade das bandas em 627 nm e 676 nm. Isso pode estar associado com o fato de o material não estar migrando para  $\text{CoTiO}_3$  – ilmenita e sim convertendo diretamente a cobalto metálico, portanto as distorções no campo cristalino do  $\text{Co}^{+2}$  (Td) não estão ocorrendo de forma a serem observadas nos espectros. Além disso, o espectro do material tratado termicamente a 600 °C, apresenta uma baixa intensidade das bandas características do  $\text{CoTiO}_3$  e a 700 °C as mesmas desaparecem, estando esse resultado de acordo com os difratogramas apresentados na Figura 39.

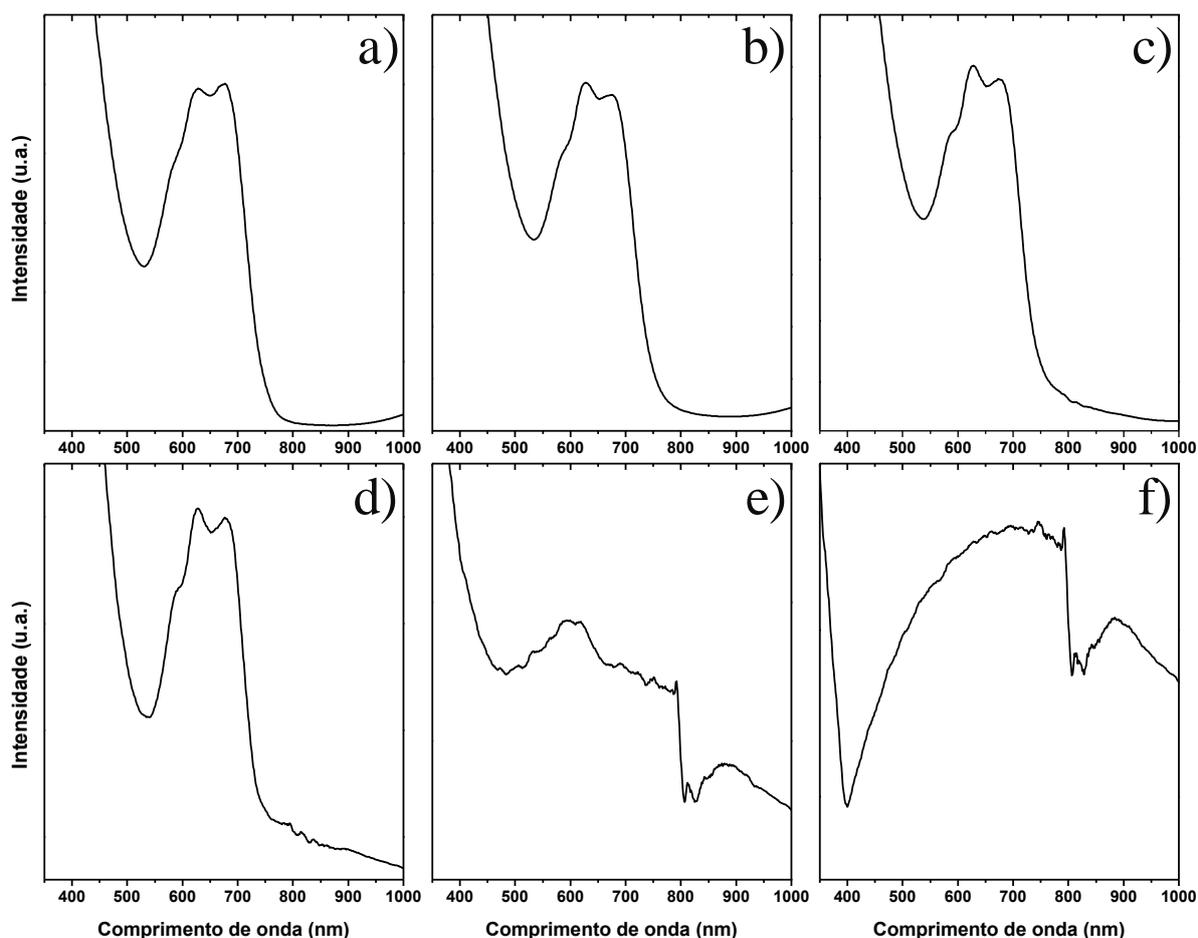


Figura 42: Espectro de UV-Visível-NIR das amostras de CTO /90% tratadas termicamente sob fluxo de amônia: a) sintetizado, b) 300 °C, c) 400 °C, d) 500 °C, e) 600 °C, e f) 700 °C.

## 6.2 Proposta de estrutura para o material - CTO /90%

Considerando os dados apresentados nesse capítulo, propõem-se que as partículas formadas a partir de 80% de etilenoglicol (CTO /80 e 90%), se organizam em uma estrutura similar ao  $\text{Co}_2\text{TiO}_4$ , porém com a diferença de que estas partículas apresentam a estequiometria

de Co e Ti 1:1. Considerando os resultados de UV-Vis o cobalto está majoritariamente se organizando nos sítios tetraédricos da estrutura (sítios de Wyckoff 8a). Como proposta, assume-se que há uma deficiência (vacância) de 50% de cobalto nos sítios octaédricos (sítios de Wyckoff 16b), ficando o restante desses sítios ocupadas por titânio. Assim, assume-se que o material sintetizado está em um sistema cúbico. Com essa informação é possível calcular o parâmetro de rede pela fórmula:

$$1/(d^2) = (h^2 + k^2 + l^2) / (a^2) \quad \text{Equação 7}$$

Utilizando os dados obtidos pelas imagens de microscopia de alta resolução (Tabela 14), e considerando que a distância interplanar média de 5.008 Å, corresponde ao índice (h k l) da estrutura cúbica (1 1 1). Obtém-se o valor de parâmetro de rede  $a = 8.6741 \text{ \AA}$ . Em cima dessa linha de raciocínio foi realizado a simulação de máximos de difração usando como base a estrutura do  $\text{Co}_2\text{TiO}_4$ . A seguir, são apresentados os parâmetros utilizados para as simulações de uma estrutura padrão de  $\text{Co}_2\text{TiO}_4$  (Tabela 15) e outra considerando o parâmetro de rede calculado no valor de  $a = 8.6741 \text{ \AA}$  e com estequiometria de  $\text{CoTiO}_4$  (Tabela 16). Entende-se que essa estrutura é extremamente defeituosa. Uma vez que os resultados de FTIR indicam a presença de etilenoglicol e acetato ligado há cobalto (Figura 22), essas moléculas estariam auxiliando na estabilização das partículas, minimizando a deficiência de cobalto nos sítios octaédricos da estrutura. Essa proposta de estabilização ganha força quando observa-se que a mudança de  $\text{Co}^{+2} \rightarrow \text{Co}^{+3}$  (tratamento sob ar atmosférico) e  $\text{Co}^{+2} \rightarrow \text{Co}^0$  (tratamentos sob atmosfera neutra e redutora) só ocorre após a decomposição dos grupos acetato e ETG da amostra, sugerindo que o material sintetizado seja metaestável e sua estabilidade depende da presença dessas moléculas.

Tabela 15: Parâmetros de rede, sítios de Wyckoff, fator de ocupação (Occ) e simetria da estrutura  $\text{Co}_2\text{TiO}_4$  – CIF # 69506

<i><b>Co<sub>2</sub>TiO<sub>4</sub> - Estrutura: Cúbica - Grupo Espacial: Fd-3m (227)</b></i>				
<i><b>a = 8,443 Å; b = 8,443 Å e c = 8,443 Å – α = 90°; β = 90°; γ = 90°</b></i>				
Átomo	Sítio de Wyckoff	Occ	Simetria	
Co1	8a	1	Td	
Co2	16b	0,5	O <sub>h</sub>	
Ti1	16b	0,5	O <sub>h</sub>	
O1	32a	1	---	

Tabela 16: Parâmetros de rede, sítios de Wyckoff, fator de ocupação (Occ) e simetria para a proposta de estrutura CoTiO<sub>4</sub>.

***CoTiO<sub>4</sub> - Estrutura: Cúbica - Grupo Espacial: Fd-3m (227)***  
***a = 8,6741 Å; b = 8,6741 Å e c = 8,6741 Å – α = 90°; β = 90°; γ = 90°***

Átomo	Sítio de Wyckoff	Occ	Simetria
Co1	8a	1	Td
Co2	16b	--	O <sub>h</sub>
Ti1	16b	0,5	O <sub>h</sub>
O1	32a	1	---

Tabela 17: Índice de miller e as respectivas distancias interplanares e máximos de difração para as estruturas do Co<sub>2</sub>TiO<sub>4</sub>– CIF e para a estrutura do CoTiO<sub>4</sub> proposta do trabalho.

Co <sub>2</sub> TiO <sub>4</sub>			CoTiO <sub>4</sub>		
(h k l)	d-spacing	Intensidade	(h k l)	d-spacing	Intensidade
1 1 1	4,8766	8	1 1 1	5,0080	7
2 2 0	2,9826	27	2 2 0	3,0667	64
3 1 1	2,5431	100	3 1 1	2,6153	100
2 2 2	2,4351	5	2 2 2	2,5040	3
4 0 0	2,1091	16	4 0 0	2,1685	12
4 2 2	1,7221	12	4 2 2	1,7706	20
5 1 1	1,6234	34	5 1 1	1,6693	26
4 4 0	1,4913	34	4 4 0	1,5333	48
6 2 0	1,3338	4	6 2 0	1,3715	7
5 3 3	1,2863	11	5 3 3	1,3228	8
7 3 1	1,0981	11	7 3 1	1,1293	6
8 0 0	1,0544	8	8 0 0	1,0843	5
8 4 4	0,8609	11	8 4 4	0,8853	13

Através das simulações foram geradas distâncias interplanares e máximos de difração para índices os h k l que podem ser observados em uma difração de raio – X. Sendo esses valores apresentados na Tabela 17. Logo, de forma muito satisfatória, ao compararmos as distâncias interplanares obtidas para a estrutura proposta do CoTiO<sub>4</sub> (Tabela 17), com as

distâncias interatômicas observadas nas imagens de microscopia de alta resolução (apresentados na Tabela 14), pode-se relacionar a distância de 3.06 ao índice (2 2 0) e a distância de 2.62 Å ao índice (3 1 1), uma vez que seus valores são praticamente os mesmos. Assim ao verificarmos as imagem na Figura 30(a, b, d e f) podemos sugerir fortemente a orientação dessas partículas, como sendo os planos (1 1 1) e perpendicular a ele o plano (2 -2 0), conforme é mostrado na Figura 43. Além disso, ao realizarmos a escala em cinza dessas partículas (Figura 43b) sugere-se que os picos de maior intensidade sejam do contraste de átomos de cobalto, uma vez que o plano (1 1 1) corta essa linha de átomos, e o “ombro” com menor intensidade esteja relacionado a linha de átomos referente ao titânio, conforme pode ser observado comparando com as Figura 43b-c.

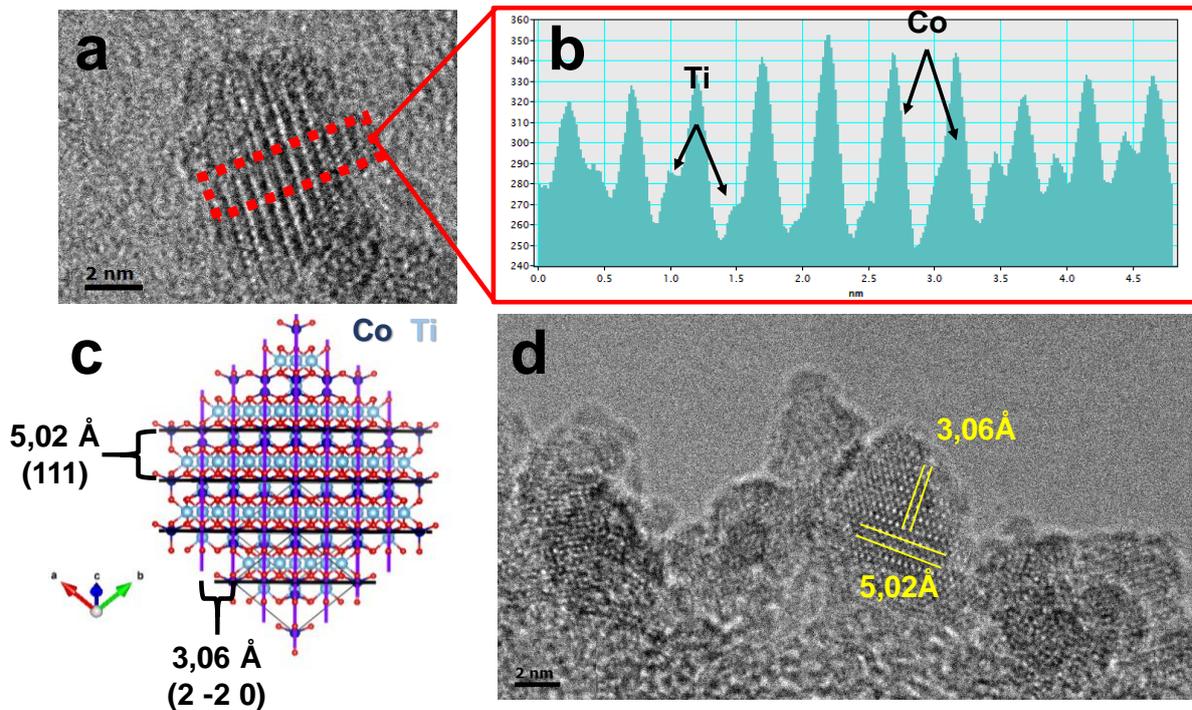


Figura 43: Proposta de orientação das partículas: Figuras (a) e (d) mostrando partícula na mesma orientação em que aparece na figura (c). Figura (d) mostrando o gráfico e contraste em cinza do inset da figura (a) os picos maiores correspondendo à átomos de cobalto e os picos no vale à átomos de titânio.

### 6.3 CONCLUSÕES DO CAPÍTULO II

Pela primeira vez literatura, um óxido bimetálico de Ti e Co em escala nanométrica (aproximadamente 5 nm) foi obtido através de uma rota de síntese que utiliza etilenoglicol como auxiliar de complexação em uma temperatura de 200 °C. A concentração ideal de etilenoglicol foi de 80 a 90% (etapa 2). A nanoestrutura obtida apresenta estrutura similar à do  $\text{Co}_2\text{TiO}_4$ , porém com uma estequiometria de Ti e Co 1:1. As nanopartículas formadas se apresentam funcionalizadas com etilenoglicol e grupos acetatos, contribuindo com a estabilização dessa estrutura, considerando o tamanho e o balanço de carga. Dados de UV-Visível-NIR mostram que as espécies de cobalto estão majoritariamente em coordenação tetraédrica. Após os tratamentos térmicos em diferentes temperaturas e ambiente químico, verifica-se a formação de  $\text{CoTiO}_3$  a partir de 600 °C. Além disso, verifica-se uma dependência da estabilidade das nanopartículas formadas com as moléculas de ETG e acetato, uma vez que observa-se uma mudança de  $\text{Co}^{+2} \rightarrow \text{Co}^{+3}$  (tratamento sob ar atmosférico) e  $\text{Co}^{+2} \rightarrow \text{Co}^0$  (tratamentos sob atmosfera neutra e redutora) após a decomposição dessas moléculas da amostra, sugerindo que o material sintetizado seja metaestável e sua estabilidade depende da presença dessas moléculas. Por fim, elaborou-se uma proposta de estrutura para as partículas formadas, considerando então que esse material está se organizando em uma estrutura cúbica do tipo espinélio com estequiometria  $\text{CoTiO}_4$ , similar ao  $\text{Co}_2\text{TiO}_4$ , porém com uma deficiência de íons cobalto nos sítios octaédricos da estrutura, sendo essa deficiência compensada pelas moléculas de ETG e acetato.

## 7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

---

- [1] Qu, Y.; Zhou, W.; Fu, H. Porous Cobalt Titanate Nanorod: A New Candidate for Visible Light-Driven Photocatalytic Water Oxidation. *ChemCatChem*, **2014**, 6, 265–270
- [2] Rawal, S.B.; Bera, S.; Lee, D.; Jang, D.-J.; Lee, W.I. Design of visible-light photocatalysts by coupling of narrow bandgap semiconductors and TiO<sub>2</sub>: Effect of their relative energy band positions on the photocatalytic efficiency. *Catal. Sci. Technol.* **2013**, 3, 1822–1830
- [3] M. Enhessari, A. Parviz, K. Ozaee, E. Karamali, Magnetic properties and heat capacity of CoTiO<sub>3</sub> nanopowders prepared by stearic acid gel method, *J. Exp. Nanosci.*, **2010**, 5, 61–68.
- [4] G. Yang, W. Yan, J. Wang, H. Yanga, Mater, fabrication and characterization of CoTiO<sub>3</sub> nanofibers by sol–gel assisted electrospinning, *Mater. Lett.*, **2014**, 122, 117–120.
- [5] G.W. Zhou, D.K. Lee, Y.H. Kim, C.W. Kim, Y.S. Kang, Preparation and spectroscopic characterization of ilmenite-type CoTiO<sub>3</sub> nanoparticles, *Bull. Korean Chem. Soc.*, **2006**, 27, 368–372.
- [6] Y.J. Lin, Y.H. Chang, W.D. Yang, B.S. Tsai, Synthesis and characterization of ilmenite NiTiO<sub>3</sub> and CoTiO<sub>3</sub> prepared by a modified Pechini method, *J. Non- Cryst. Solids*, **2006**, 352, 789–794.
- [7] Qiang Wang, Qingjun Guo, Leping Wang, Bing Li, The flux growth of single-crystalline CoTiO<sub>3</sub> polyhedral particles and improved visible-light photocatalytic activity of heterostructured CoTiO<sub>3</sub>/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> composites, *Dalton Transactions*, **2016**, 45, 17748-17758.
- [8] M. Siemons, U. Simon, Gas sensing properties of volume-doped CoTiO<sub>3</sub> synthesized via polyol method, *Sens. Actuators B*, **2007**, 126, 595–603.
- [9] S. Ayneband, E. Nouri, M. R. Mohammadi, Y. Li, Performance of CoTiO<sub>3</sub> as an oxide perovskite material for the light scattering layer of dye-sensitized solar cells, *New journal of Chemistry*, **2019**, 43, 3760-3768.
- [10] A.V. Agafonov, A.V. Vinogradov; Catalytically active materials based on titanium dioxide: ways of enhancement of photocatalytic activity, *High Energy Chem.*, **2008**, 42, 578–580.

- 
- [11] Yi Li, Weiguang Yang, Cong Wang, Zhenquan Li, Jianming Lai, Longjie Wang, Lu Huang Achieving Controllable CoTiO<sub>3</sub>-Encapsulated TiO<sub>2</sub> Heterostructures for Enhanced Photoelectrochemical Water Splitting. *ACS Appl. Energy Mater.*, **2019**, 2, 11, 8229–8235
- [12] Loubna Boudjellal, Akila Belhadi, Razika Brahimi, Souhila Boumaza & Mouhamed Trari, Semiconducting and photoelectrochemical properties of the ilmenite CoTiO<sub>3</sub> prepared by wet method and its application for O<sub>2</sub> evolution under visible light, *Journal of Solid-State Electrochemistry*, **2020**, 24, 357–364.
- [13] Tanaka, H., Misono, M.; Advances in designing perovskite catalysts *Curr. Opin. Solid State mater. Sci.* **2001**, 5, 381.
- [14] Goldschmidt, V. M.; Die Gesetze der Krystallochemie; *Naturwissenschaften*, **1926**, 14, 477.
- [15] Sato, T., Takagi, S., Deledda, S., Hauback, B. C., Orimo, S.; Extending the applicability of the Goldschmidt tolerance factor to arbitrary ionic compounds, *Sci. Rep.* **2016**, 6, 23592.
- [16] Grabowska, E.; Selected perovskite oxides: Characterization, preparation and photocatalytic properties-A review, *Appl. Catal. B-Environ.* **2016**, 186, 97.
- [17] Zhang, H., Chen, G., He, Z., Xu, J.; Electronic structure and photocatalytic properties of Ag-La codoped CaTiO<sub>3</sub>, *J. Alloy Compd.* **2012**, 516, 91.
- [18] Tang, X., Hu, K.; The formation of ilmenite FeTiO<sub>3</sub> powders by a novel liquid mix and H<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O reduction process; *J. Mater. Sci.*, **2006**, 41, 8025.
- [19] Lu, J., Jiang, Y., Zhang, Y., Huang, J., Xu, X.; Preparation of gas sensing CoTiO<sub>3</sub> nanocrystallites using EDTA as the chelating agent in a sol-gel process; *Ceram. Int.*, **2015**, 41, 3714.
- [20] Qu, Y., Zhou, W., Ren, Z., Du, S., Meng, X., Tian, G., Pan, K., Wang, G., Fu, H.; Facile preparation of porous NiTiO<sub>3</sub> nanorods with enhanced visible-light-driven photocatalytic performance; *J. Mater. Chem.*, **2012**, 22, 16471.
- [21] Eskandarloo, H., Badiei, A., Behnajady, M. A., Tavakoli, A., Ziarani, G. M.; Ultrasonic-assisted synthesis of Ce doped cubic-hexagonal ZnTiO<sub>3</sub> with highly efficient sonocatalytic activity; *Ultrason. Sonochem.*, **2016**, 29, 258.
- [22] Hassan, M. S., Amna, T., Khil, M-S.; Synthesis of high aspect-ratio CdTiO<sub>3</sub> nanofibers via electrospinning: characterization and photocatalytic activity; *Ceram. Int.*, **2014**, 40, 423.

- 
- [23] Joseph, J., Vimala, T. M., Sivasubramanian, V., Murthy, V. R. K.; Structural investigations on  $\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$  solid solutions using the X-ray Rietfield method; *J. Mater. Sci.*, **2000**, 35, 1571.
- [24] Shannon, R. D.; Revised Effective Ionic Radii and Systematic Studies of Interatomic Distances in Halides and Chalcogenides; *Acta Cryst.*, **1976**, 32, 751.
- [25] West, Anthony R.; Solid State Chemistry and its Applications, 2nd Edition, ISBN: 978-1-119-94294-8; John Wiley & Sons. Inc. (**2014**).
- [26] Hongtao Lai, Bin Kan, Tingting Liu, Nan Zheng, Zengqi Xie, Tong Zhou, Xiangjian Wan, Xiaodan Zhang, Yongsheng Liu, and Yongsheng Chen; Two-Dimensional Ruddlesden–Popper Perovskite with Nanorod-like Morphology for Solar Cells with Efficiency Exceeding 15%; *J. Am. Chem. Soc.*, **2018**, 140 (37), 11639–11646.
- [27] Iain W. H. Oswald, Alexandra A. Koegel, and James R. Neilson; General Synthesis Principles for Ruddlesden–Popper Hybrid Perovskite Halides from a Dynamic Equilibrium; *Chem. Mater.*, **2018**, 30 (23), 8606–8614.
- [28] A. Garbout and M. Férid; Pyrochlore structure and spectroscopic studies of titanate ceramics. A comparative investigation on  $\text{SmDyTi}_2\text{O}_7$  and  $\text{YDyTi}_2\text{O}_7$  solid solutions; *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, **2018**, 198, 188-197.
- [29] E.le Saché; L.Pastor-Pérez; D.Watson; A.Sepúlveda-Escribano; T.R.Reina; Ni stabilised on inorganic complex structures: superior catalysts for chemical  $\text{CO}_2$  recycling via dry reforming of methane; *Applied Catalysis B: Environmental*, **2018**, 236, 458-465.
- [30] Teresa Aguilar, Javier Navas, Desireé M De los Santos, Antonio Sánchez-Coronilla, Concha Fernández-Lorenzo, Rodrigo Alcántara, Juan Jesus Gallardo, Ginesa Blanco and Joaquín Martín-Calleja;  $\text{TiO}_2$  and pyrochlore  $\text{Tm}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  based semiconductor as a photoelectrode for dye-sensitized solar cells; *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **2015**, 48, 145102.
- [31] Bockris, J. O. M.; Otagawa, T. The Electrocatalysis of Oxygen Evolution on Perovskites *J. Electrochem. Soc.* **1984**, 131, 290-302.
- [32] Trasatti, S. Electrocatalysis by Oxides-Attempt at a Unifying Approach; *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.* **1980**, 111, 125-131.
- [33] Dengjie Chen, Chi Chen†, Zarah Medina Baiyee, Zongping Shao, and Francesco Ciucci; Nonstoichiometric Oxides as Low-Cost and Highly-Efficient Oxygen Reduction/Evolution Catalysts for Low-Temperature Electrochemical Devices; *Chem. Rev.*, **2015**, 115 (18), 9869–9921.

- 
- [34] Tinku Baidya, Parthasarathi Bera, Oliver Kröcher, Olga Safonova, Paula M. Abdala, Birgit Gerke, Rainer Pöttgen, Kaustubh R. Priolkarg and Tapas Kumar Mandalh; Understanding the anomalous behavior of Vegard's law in  $Ce_{1-x}M_xO_2$  ( $M = Sn$  and  $Ti$ ;  $0 < x \leq 0.5$ ) solid solutions; *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2016**, 18, 13974-13983
- [35] A. V. G. Chizmeshya, M. R. Bauer, and J. Kouvetakis; Experimental and Theoretical Study of Deviations from Vegard's Law in the  $Sn_xGe_{1-x}$  System; *Chem. Mater.*, **2003**, 15, 13, 2511-2519.
- [36] H. Albetran, H. Haroosh, Y. Dong, V. M. Prida, B. H. O'Connor, I. M. Low; Phase transformations and crystallization kinetics in electrospun  $TiO_2$  nanofibers in air and argon atmospheres; *Appl. Phys. A*, **2014**, 116, 161–169.
- [37] Royer, S.; Duprez, D.; Can, F.; Courtois, X.; Batiot-Dupeyrat, C.; Laassiri, S.; Alamdari, H. Perovskites as Substitutes of Noble Metals for Heterogeneous Catalysis: Dream or Reality, *Chem. Rev.*, **2014**, 114, 10292– 10368.
- [38] Ailong Li, Zhiliang Wang, Heng Yin, Shengyang Wang, Pengli Yan, Baokun Huang, Xiuli Wang, Rengui Li, Xu Zong, Hongxian Han and Can Li; Understanding the anatase–rutile phase junction in charge separation and transfer in a  $TiO_2$  electrode for photoelectrochemical water splitting; *Chem. Sci.*, **2016**, 7, 6076-6082
- [39] Philippe Vernoux, Leonardo Lizarraga, Mihalis N. Tsampas, Foteini M. Sapountzi, Antonio De Lucas-Consuegra, Jose-Luis Valverde, Stamatios Souentie, Costas G. Vayenas, Dimitris Tsiplakides, Stella Balomenou, and Elena A. Baranova; Ionically Conducting Ceramics as Active Catalyst Supports; *Chem. Rev.*, **2013**, 113 (10), 8192–8260.
- [40] Joshua Young, Eun Ju Moon, Debangshu Mukherjee, Greg Stone, Venkatraman Gopalan, Nasim Alem, Steven J. May, and James M. Rondinelli; Polar Oxides without Inversion Symmetry through Vacancy and Chemical Order; *J. Am. Chem. Soc.*, **2017**, 139, 2833–2841.
- [41] Anna Kubacka, Marcos Fernández-García, and Gerardo Colón; Advanced Nanoarchitectures for Solar Photocatalytic Applications; *Chem. Rev.*, **2012**, 112, 1555–1614.
- [42] Eric W. McFarland and Horia Metiu; Catalysis by Doped Oxides; *Chem. Rev.*, **2013**, 113 (6), 4391–4427.
- [43] B. D. Cullity, Elements of X-ray diffraction, second edition, Addison-Wesley Publishing Company, Inc., Massachusetts, **1978**.

- 
- [44] Kittel, Charles Introduction to Solid State Physics ISBN 0-471-11181-3 John Wiley & Sons. Inc. (1996).
- [45] Tyler Stephenson, Zhi Li, Brian Olsen and David Mitlin; Lithium ion battery applications of molybdenum disulfide (MoS<sub>2</sub>) nanocomposites; *Energy Environ. Sci.*, **2014**, 7, 209.
- [46] Qilin Wei, Min-Rui Gao, Yan Li, Dongtang Zhang, Siyu Wu, Zonghai Chen and Yugang Sun; Directionally assembled MoS<sub>2</sub> with significantly expanded interlayer spacing: a superior anode material for high-rate lithium-ion batteries; *Mater. Chem. Front.*, **2018**, 2, 1441-1448.
- [47] Shenzhen Xu, Ryan M. Jacobs, Ha M. Nguyen, Shiqiang Hao, Mahesh Mahanthappa, Chris Wolverton and Dane Morgan; Lithium transport through lithium-ion battery cathode coatings; *J. Mater. Chem. A*, **2015**, 3, 17248-17272.
- [48] Miguel Quesada-González, Nicolas D. Boscher, Claire J. Carmalt, and Ivan P. Parkin; Interstitial Boron-Doped TiO<sub>2</sub> Thin Films: The Significant Effect of Boron on TiO<sub>2</sub> Coatings Grown by Atmospheric Pressure Chemical Vapor Deposition; *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2016**, 8 (38), 25024–25029.
- [49] Sajid Ali Ansari, Mohammad Mansoob Khan, Mohd Omaish Ansari and Moo Hwan Cho; Nitrogen-doped titanium dioxide (N-doped TiO<sub>2</sub>) for visible light photocatalysis; *New J. Chem.*, **2016**, 40, 3000-3009.
- [50] M. A. Prosnikov, A. D. Molchanova, R. M. Dubrovin, K. N. Boldyrev, A. N. Smirnov, V. Yu. Davydov, A. M. Balbashov, M. N. Popova & R. V. Pisarev; Lattice dynamics and electronic structure of cobalt–titanium spinel Co<sub>2</sub>TiO<sub>4</sub>; *Physics of the Solid State*, **2016**, 58, 2516–2522.
- [51] Anju Anna Jacob, L. Balakrishnan, K. Shambavid and Z. C. Alexe; Multi-band visible photoresponse study of Co<sup>2+</sup> doped ZnO nanoparticles; *RSC Adv.*, **2017**, 7, 39657-39665.
- [52] B.-S. Jeong, Y.W. Heo, D.P. Norton, A.F. Hebard, J.D. Budai, Y.D. Park; Properties of anatase Co<sub>x</sub>Ti<sub>1-x</sub>O<sub>2</sub> thin films epitaxially grown by reactive sputtering; *Thin Solid Films*, **2005**, 488, 194-199;
- [53] R. E. Newnham, J. H. Fang and R. P. Santoro, "Crystal structure and magnetic properties of CoTiO<sub>3</sub>," *Acta Crystallographica*, **1964**, 17, 240–242.

- 
- [54] M.-W. Li, X.-M. Gao, Y.-L. Hou and C.-Y. Wang, "Characterization of CoTiO<sub>3</sub> Nanocrystallites Prepared by Homogeneous Precipitation Method," *Journal of Nano- & Electronic Physics*, **2013**, 5, 03022.
- [55] H. Y. He, "Humidity sensitivity of CoTiO<sub>3</sub> thin film prepared by sol–gel method," *Materials Technology*, **2007**, 22, 95-97.
- [56] U. S. Maïke Siemons, "Gas sensing properties of volume-doped CoTiO<sub>3</sub> synthesized via polyol method," *Sensors and Actuators B: Chemical*, **2007**, 126, 595–603.
- [57] X. Chu, X. Liu, G. Wang and G. Meng, "Preparation and gas-sensing properties of nano-CoTiO<sub>3</sub>," *Materials Research Bulletin*, **1999**, 34, 1789–1795.
- [58] B. Sarkar, C. Pendem, L. S. Konathala, T. Sasaki and R. Bal, "Formation of ilmenite-type CoTiO<sub>3</sub> on TiO<sub>2</sub> and its performance in oxidative dehydrogenation of cyclohexane with molecular oxygen," *Catalysis Communications*, **2014**, 56, 5-10.
- [59] C.-G. Sun, H.-J. L. Li Taoa, C.-J. Huang, H.-S. Zhai and Z.-S. C., "Preparation and characterization of hexagonal mesoporous titanium–cobalt oxides," *Materials Letters*, **2006**, 60, 2115-2118.
- [60] W. Y. Guorui Yang and H. Y. Jianan Wang; Fabrication and characterization of CoTiO<sub>3</sub> nanofibers by sol–gel assisted electrospinning; *Materials Letters*, **2014**, 122, 117-120.
- [61] A. Vinogradov, V. Vinogradov, T. Gerasimov and A. Agafonov, "Low-temperature sol–gel synthesis of crystalline CoTiO<sub>3</sub> coatings without annealing," *Journal of Alloys and Compounds*, **2012**, 543, 172-175.
- [62] Yi-Jing Lin, Yen-Hwei Chang, Wein-Duo Yang, Bin-Siang Tsai; Synthesis and characterization of ilmenite NiTiO<sub>3</sub> and CoTiO<sub>3</sub> prepared by a modified Pechini method; *Journal of Non-Crystalline Solids*, **2006**, 352, 789–794.
- [63] Xiangfeng Chu, Xingqin Liu, Guozhong Wang, and Guangyao Meng; Preparation and Gas-Sensing properties of Nano-CoTiO<sub>3</sub>; *Materials Research Bulletin*, **1999**, 34, 1789–1795.
- [64] Maïke Siemons, Ulrich Simon; Preparation and gas sensing properties of nanocrystalline La-doped CoTiO<sub>3</sub>; *Sensors and Actuators B*, **2006**, 120, 110–118
- [65] Eun-hyeok Yang and Dong Ju Moon; Synthesis of LaNiO<sub>3</sub> perovskite using an EDTA-cellulose method and comparison with the conventional Pechini method: application to steam CO<sub>2</sub> reforming of methane; *RSC Adv.*, **2016**, 6, 112885-112898
- [66] A. E. Danks, S. R. Hall and Z. Schnepf; The evolution of ‘sol–gel’ chemistry as a technique for materials synthesis; *Mater. Horiz.*, **2016**, 3, 91-112

- 
- [67] Yong Hu, Haisheng Qian, Ting Mei, Jun Guo, Tim White; Facile synthesis of magnetic metal (Mn, Co, Fe, and Ni) oxide nanosheets; *Materials Letters*, **2010**, 64, 1095–1098.
- [68] C. Feldmann; Preparation of Nanoscale Pigment Particles; *Adv. Funct. Mater.*, **2003**, 13, 101.
- [69] Elin Hammarberg, Anna Prodi-Schwab, Claus Feldmann; Microwave-assisted synthesis of indium tin oxide nanocrystals in polyol media and transparent, conductive layers thereof; *Thin Solid Films*, **2008**, 516, 7437-7442.
- [70] Elin Hammarberg Anna Prodi-Schwab Claus Feldmann; Microwave-assisted polyol synthesis of aluminium- and indium-doped ZnO nanocrystals; *Journal of Colloid and Interface Science*, **2009**, 334, 29-36.
- [71] B. Feng, H. Wang, D. Wang, H. Yu, Y. Chu and H. T. Fang; Fabrication of mesoporous metal oxide coated-nanocarbon hybrid materials via a polyol-mediated self-assembly process; *Nanoscale*, **2014**, 6, 14371
- [72] Y. R. Zheng, M. R. Gao, Q. Gao, H. H. Li, J. Xu, Z. Y. Wu and S. H. Yu; Cobalt diselenide nanobelts grafted on carbon fiber felt: an efficient and robust 3D cathode for hydrogen production; *Chem. Sci.*, **2015**, 6, 4594-4598.
- [73] G. Zhang, H. B. Wu, H. E. Hoster and X. W. Lou; Strongly coupled carbon nanofiber–metal oxide coaxial nanocables with enhanced lithium storage properties; *Energy Environ. Sci.*, **2014**, 7, 302-305.
- [74] J. S. Lee, G. S. Park, H. I. Lee, S. T. Kim, R. Cao, M. Liu and J. Cho; Ketjenblack carbon supported amorphous manganese oxides nanowires as highly efficient electrocatalyst for oxygen reduction reaction in alkaline solutions; *Nano Lett.*, **2011**, 11, 5362-5366.
- [75] L. Zhao, T. Chano, S. Morikawa, Y. Saito, A. Shiino, S. Shimizu, T. Maeda, T. Irie, S. Aonuma, H. Okabe, T. Kimura, T. Inubushi and N. Komatsu, Superparamagnetic iron oxide nanoparticles (SPIONs) are directly functionalized with polyglycerol (PG); *Adv. Funct. Mater.*, **2012**, 22, 5107-5117.
- [76] S. Palchoudhury and J. R. Lead, A Facile and Cost-Effective Method for Separation of Oil–Water Mixtures Using Polymer-Coated Iron Oxide Nanoparticles, *Environ. Sci. Technol.*, **2014**, 48, 14558-14563.

- 
- [77] J. Choi, J. Cha and J. K. Lee; Synthesis of various magnetite nanoparticles through simple phase transformation and their shape-dependent magnetic properties; *RSC Adv.*, **2013**, 3, 8365-8371.
- [78] W. Chen, L. Li, Q. Peng and Y. Li; Polyol synthesis and chemical conversion of Cu<sub>2</sub>O nanospheres; *Nano Res.*, **2012**, 5, 320-326.
- [79] W. Wang, X. Huang, S. Wu, Y. Zhou, L. Wang, H. Shi, Y. Liang and B. Zou; Preparation of p-n junction Cu<sub>2</sub>O/BiVO<sub>4</sub> heterogeneous nanostructures with enhanced visible-light photocatalytic activity; *Appl. Catal., B*, **2013**, 134-135, 293-301
- [80] M. H. Kim, B. Lim, E. P. Lee and Y. Xia; Polyol synthesis of Cu<sub>2</sub>O nanoparticles: use of chloride to promote the formation of a cubic morphology; *J. Mater. Chem.*, **2008**, 18, 4069-4073.
- [81] A. Anžlovar, K. Kogej, Z. C. Orel and M. Žigon; Impact of Inorganic Hydroxides on ZnO Nanoparticle Formation and Morphology; *Cryst. Growth Des.*, **2014**, 14, 4262-4269.
- [82] M. Hosni, Y. Kusumawati, S. Farhat, N. Jouini and Th. Pauporte; Effects of Oxide Nanoparticle Size and Shape on Electronic Structure, Charge Transport, and Recombination in Dye-Sensitized Solar Cell Photoelectrodes; *J. Phys. Chem. C*, **2014**, 118, 16791-16798.
- [83] L. Zhou, L. Ji, P. C. Ma, Y. Shao, H. Zhang, W. Gao and Y. Li; Development of carbon nanotubes/CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> magnetic hybrid material for removal of tetrabromobisphenol A and Pb(II); *J. Hazard. Mater.*, **2014**, 265, 104-114.
- [84] G. Zhang, B. Y. Xia, X. Wang and X. W. Lou; Strongly Coupled NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-rGO Hybrid Nanosheets as a Methanol-Tolerant Electrocatalyst for the Oxygen Reduction Reaction; *Adv. Mater.*, **2014**, 26, 2408.
- [85] J. Bai, X. Li, G. Liu, Y. Qian and S. Xiong; Unusual Formation of ZnCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 3D Hierarchical Twin Microspheres as a High-Rate and Ultralong-Life Lithium-Ion Battery Anode Material; *Adv. Funct. Mater.*, **2014**, 24, 3012-3020.
- [86] J. Li, R. Yao and C. Cao; LiNi<sub>1/3</sub>Co<sub>1/3</sub>Mn<sub>1/3</sub>O<sub>2</sub> Nanoplates with {010} Active Planes Exposing Prepared in Polyol Medium as a High-Performance Cathode for Li-Ion Battery; *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2014**, 6, 5075-5082.
- [87] D. C. Bradley, R. C. Mehrotra, I. P. Rothwell and A. Singh, Alkoxo, and Aryloxo Derivatives of Metals, Elsevier, **2001**.
- [88] X. Jiang, T. Herricks and Y. Xia; Monodispersed Spherical Colloids of Titania: Synthesis, Characterization, and Crystallization; *Adv. Mater.*, **2003**, 15, 1205-1209

- 
- [89] G. J. Gainsford, T. Kemmitt, C. Lensink and N. B. Milestone; Isolation and Characterization of Anionic Titanium Tris(glycolate) Complexes; *Inorg. Chem.*, **1995**, 34, 746-748
- [90] Guo-Hui Pan, Tomokatsu Hayakawa, Masayuki Nogami, Zhendong Hao, Xia Zhang, Xuesong Quc and Jiahua Zhang; Zinc titanium glycolate acetate hydrate and its transformation to zinc titanate microrods: synthesis, characterization and photocatalytic properties; *RSC Adv.*, **2015**, 5, 88590-88601.
- [91] L. Poul, S. Ammar, N. Jouini, F. Fiévet and F. Villain; Synthesis of Inorganic Compounds (Metal, Oxide and Hydroxide) in Polyol Medium: A Versatile Route Related to the Sol-Gel Process; *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, **2003**, 26, 261-265.
- [92] P. G. Slade, E. W. Radoslovich and M. Raupach; Crystal and molecular structure of cobalt(II) monoglycerolate; *Acta Crystallogr.*, **1971**, 27, 2432-2436.
- [93] B.-M. Antti; The Molecular and Crystal Structures of  $[\text{Ni}_2\text{Cl}_2(\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2)_4]\text{Cl}_2$  and  $[\text{Co}_2\text{Cl}_2(\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2)_4]\text{Cl}_2$ , Two Isostructural Compounds Containing {Di- $\mu$ -chlorobis[di(1,2-ethanediol)metal(II)]} Cations.; *Acta Chem. Scand.*, **1975**, 29, 76-88.
- [94] B.-M. Antti; The Molecular and Crystal Structure of Tris(1,2-ethanediol)cobalt(II) Sulfate:  $[\text{Co}(\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2)_3]\text{SO}_4$ ; *Acta Chem. Scand.*, **1976**, 30, 24-30.
- [95] S. Ito, T. N. Murakami, P. Comte, P. Liska, C. Grätzel, M. K. Nazeeruddin, M. Grätzel; Fabrication of thin film dye sensitized solar cells with solar to electric power conversion efficiency over 10%.; *Thin Solid Films*, **2008**, 516, 4613–4619.
- [96] M. Mayers, “SIMNRA, a simulation program for the analysis of NRA, RBS and ERDA,” *Application of Accelerators in Research and Industry*, Pts 1 and 2, edited by J. L. Duggan and I. L. Morgan (AIP, Melville, **1999**), 541–544.
- [97] K. Okada, N. Yamamoto, Y. Kameshima, A. Yasumori, and K. J. D. MacKenzie; Effect of Silica Additive on the Anatase-to-Rutile Phase Transition; *J. Am. Ceram. Soc.*, **2004**, 84, 1591–1596.
- [98] M. K. Akhtar, S. E. Pratsinis, and S. V. R. Mastrangelo; Dopants in Vapor-Phase Synthesis of Titania Powders; *J. Am. Ceram. Soc.*, **1992**, 75, 3408–3416.
- [99] M. S. P. Francisco and V. R. Mastelaro; Inhibition of the anatase-rutile phase transformation with addition of  $\text{CeO}_2$  to  $\text{CuO-TiO}_2$  system: Raman spectroscopy, X-ray diffraction, and textural studies; *Chem. Mater.*, **2002**, 14, 2514–2518.

- 
- [100] Kim, K. C. Song, S. Foncillas, and S. E. Pratsinis; Dopants for synthesis of stable bimodally porous titania; *J. Eur. Ceram. Soc.*, **2001**, 21, 2863–2872.
- [101] K. N. P. Kumar, D. J. Fray, J. Nair, F. Mizukami, and T. Okubo; Enhanced anatase-to-rutile phase transformation without exaggerated particle growth in nanostructured titania-tin oxide composites; *Scr. Mater.*, **2007**, 57, 771–774.
- [102] R. D. Shannon; Revised Effective Ionic Radii and Systematic Studies of Interatomic Distances in Halides and Chalcogenides; *Acta Crystallographica*. **1976**, 32, 751-767.
- [103] Tinku Baidya, Parthasarathi Bera, Oliver Kröcher, Olga Safonova, Paula M. Abdala, Birgit Gerke, Rainer Pöttgen, Kaustubh R. Priolkarg and Tapas Kumar Mandalh; Understanding the anomalous behavior of Vegard's law in  $Ce_{1-x}M_xO_2$  ( $M = Sn$  and  $Ti$ ;  $0 < x \leq 0.5$ ) solid solutions; *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2016**, 18, 13974-13983.
- [104] A. V. G. Chizmeshya, M. R. Bauer, and J. Kouvetakis; Experimental and Theoretical Study of Deviations from Vegard's Law in the  $Sn_xGe_{1-x}$  System; *Chem. Mater.*, **2003**, 15, 2511-2519.
- [105] Biswajit Choudhury; Amarjyoti Choudhury; Luminescence characteristics of cobalt doped  $TiO_2$  nanoparticles; *Journal of Luminescence*, **2012**, 32, 178-184.
- [106] Christian Dette, Miguel A. Pérez-Osorio, Christopher S. Kley, Paul Punke, Christopher E. Patrick, Peter Jacobson, Feliciano Giustino, Soon Jung Jung, and Klaus Kern;  $TiO_2$  Anatase with a Bandgap in the Visible Region; *Nano Lett.*, **2014**, 14, 6533–6538.
- [107] Peng Jiang, Wei Xiang, Jianlei Kuang, Wenxiu Liu, Wenbin Cao; Effect of cobalt doping on the electronic, optical and photocatalytic properties of  $TiO_2$ ; *Solid State Sciences*, **2015**, 46, 27-32.
- [108] Aolin Lu, Yuanzhi Chen, Deqian Zeng, Meng Li, Qingshui Xie, Xiangxin Zhang and Dong-Liang Peng; Shape-related optical and catalytic properties of wurtzite-type CoO nanoplates and nanorods; *Nanotechnology*, **2014**, 25, 035707.
- [109] Pawan Kumar, Praveen C. Pandey; Investigations on absorption, photoluminescence and magnetic properties of ZnO: Co nanoparticles; *J Sol-Gel Sci Technol*, **2016**, 80, 342–352.
- [110] Bin Huang, Wenjuan Yang, Yanwei Wen, Bin Shan, and Rong Chen;  $Co_3O_4$ -Modified  $TiO_2$  Nanotube Arrays via Atomic Layer Deposition for Improved Visible-Light Photoelectrochemical Performance; *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2015**, 7, 422–43;
- [111] Qiang Wang, Qingjun Guo, Leping Wang and Bing Li; The flux growth of single-crystalline  $CoTiO_3$  polyhedral particles and improved visible-light photocatalytic

---

activity of heterostructured CoTiO<sub>3</sub>/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> composites; *Dalton Trans.*, **2016**, 45, 17748-17758.

[112] NIST X-ray Photoelectron Spectroscopy; <https://srdata.nist.gov/XPS>, acessado em dezembro de 2018.

[113] C. D. Wagner, W. M. Riggs, L. E. Davis, J. F. Moulder, G. E. Muilenberg: Handbook of X-Ray Photoelectron Spectroscopy, Physical Electronics Division, Perkin-Elmer Corporation, Eden Prairie, Minnesota, **1979**.

[114] Mark C. Biesinger, Leo W. M. Lau, Andrea R. Gerson, Roger St. C. Smart; Resolving surface chemical states in XPS analysis of first row transition metals, oxides and hydroxides: Sc, Ti, V, Cu and Zn; *Applied Surface Science*; **2010**, 257, 887-898.

[115] D. Coster, R. De L. Kronig; New type of auger effect and its influence on the x-ray spectrum; *Physica*, **1935**, 2, 13-24.

[116] Si-Yu Liu, Chao-Ying Fan, Han-Chi Wang, Jing-Ping Zhang, and Xing-Long Wu; Electrochemical In Situ Formation of a Stable Ti-Based Skeleton for Improved Li-Storage Properties: A Case Study of Porous CoTiO<sub>3</sub> Nanofibers; *Chem. Eur. J.* **2017**, 23, 8712 – 8718.

[117] Guo-Wei Zhou, Don Keun Lee, Young Hwan Kim, Chang Woo Kim, and Young Soo Kang; Preparation and Spectroscopic Characterization of Ilmenite-Type CoTiO<sub>3</sub> Nanoparticles; *Bull. Korean Chem. Soc.* **2006**, 27,

[118] Kohlrausch, E. C.; Zapata, M j.m.; Gonçalves, R. V.; Khan, S; Vaz, M de O; Dupont, J.; Teixeira, S R.; Santos, M J L; Polymorphic phase study on Nitrogen-doped TiO<sub>2</sub> nanoparticles: Effect on oxygen site occupancy, dye sensitized solar cells efficiency and hydrogen production. *RSC Advances: an international journal to further the chemical sciences*, **2015**, 5, 101276-101286.

[119] R. A. Spurr and H. Myers; Quantitative Analysis of Anatase-Rutile Mixtures with an X-Ray Diffractometer; *Anal Chem*, **1957**, 29, 760-762.

[120] Gribb, A. a. & Banfield, J. F. Particle size effects on transformation kinetics and phase stability in nanocrystalline TiO<sub>2</sub>. *J. Mineral. Soc. Am.*, **1997**, 82, 717–728.

[121] Zhang, H., Huang, F., Gilbert, B. & Banfield, J. F. Molecular Dynamics Simulations, Thermodynamic Analysis, and Experimental Study of Phase Stability of Zinc Sulfide Nanoparticles. *J. Phys. Chem. B*, **2003**, 107, 13051–13060.

- 
- [122] Huang, F., Zhang, H. & Banfield, J. F. The Role of Oriented Attachment Crystal Growth in Hydrothermal Coarsening of Nanocrystalline ZnS. *J. Phys. Chem. B*, **2003**, 107, 10470–10475.
- [123] Ming-Wei Li, Xiao-Mei Gao, Yin-Ling Hou, Cheng-Yang Wang; Characterization of CoTiO<sub>3</sub> Nanocrystallites Prepared by Homogeneous Precipitation Method; *J. Nano- electron. Phys.*, **2013**, 6, 03022.
- [124] N.A. Abdullah, N. Osman, S. Hasan, R.M. Nordin; The Effect of Various Chelating Agents on the Thermal Decomposition of Cerate-Zirconate Ceramics Powder; *APCBEE Procedia*, **2012**, 3, 28 – 32.
- [125] Nassira Chakroune, Guillaume Viau, Souad Ammar, Noureddine Jouini, Patrick Gredin, Marie Jose`phe Vaulay and Fernand Fie´vet; Synthesis, characterization and magnetic properties of disk-shaped particles of a cobalt alkoxide: Co<sup>II</sup>(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>O<sub>2</sub>); *New J. Chem.*, **2005**, 29, 355–361.
- [126] Zh. Nickolov, G. Georgieva, D. Stoilovab, I. Ivanova; Raman and IR study of cobalt acetate dihydrate; *Journal of Molecular Structure*, **1995**, 354, 119-125.
- [127] Nguyen T. K. Thanh, N. Maclean, and S. Mahiddine; Mechanisms of Nucleation and Growth of Nanoparticles in Solution; *Chem. Rev.*, **2014**, 114, 7610–7630.
- [128] Van de Lagemaat, J., Benkstein, K. D. & Frank, A. J. Relation between particle coordination number and porosity in nanoparticle films: implications to dye-sensitized solar cells. *The J. Phys. Chem. B*, **2001**, 105, 12433–12436.
- [129] D. Sutton; *Electronic Spectra of Transition Metal Complexes*; McGraw-Hill, London. **1968**.
- [130] P. Koidl; Optical-absorption of Co<sup>2+</sup> in ZnO; *Phys. Rev. B: Solid State*, **1977**, 15, 2493—2499
- [131] Roger G. Burns; *Mineralogical applications of crystal field theory*, Second Edition, Cambridge University Press, **1993**.
- [132] Y.-Z. Yoo, T. Fukumura, Zhengwu Jin, K. Hasegawa, M. Kawasaki, P. Ahmet, T. Chikyow, and H. Koinuma; ZnO–CoO solid solution thin films; *Journal of Applied Physics*, **2001**, 90, 4246.
- [133] J. Ferguson, D. Wood and L. G. Vanuiter, Crystal-field spectra of D<sub>3,7</sub> ions.v. tetrahedral CO<sup>2+</sup> in ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> spinel, *J. Chem. Phys.*, **1969**, 51, 2904 —2910.

- 
- [134] Richa Bhargava, Shakeel Khan, Naseem Ahmad, and Mohd Mohsin Nizam Ansari; Investigation of structural, optical and electrical properties of  $\text{Co}_3\text{O}_4$  nanoparticles; AIP Conference Proceedings, **2018**, 1953, 030034.
- [135] Physical Methods for Chemists, R. S. Drago R. S. Drago (Saunders, **1992**).
- [136] Optical Spectroscopy of Inorganic Solid. Henderson & Inbusch (Oxford, **1989**).
- [137] K.T. Jacob, G. Rajitha; Role of entropy in the stability of cobalt titanates. *J. Chem. Thermodynamics*, **2010**, 42, 879–885.
- [138] Bohuslav Brezny, and Arnulf Muan; Phase relations and stabilities of compounds in the system  $\text{CoO-TiO}_2$ ; *J. inorg. nucl. Chem.*, **1969**, 3, 649-655.
- [139] M. Inagaki and S. Naka; Decomposition of  $\text{Co}_2\text{TiO}_4$ , Spinel below 1000K; *Journal of Solid State Chemistry*, **1975**, 13, 365-361.
- [140] Norihiko L. Okamoto, Kohei Shimokawa, Hiroshi Tanimura, Tetsu Ichitsubo; Feasible transformation of  $\text{MgCo}_2\text{O}_4$  from spinel to defect rocksalt structure under electron irradiation; *Scripta Materialia*, **2019**, 167, 26–30.
- [141] Matthias M. Waegle, Hoang Q. Doan, and Tanja Cuk; Long-Lived Photoexcited Carrier Dynamics of d–d Excitations in Spinel Ordered  $\text{Co}_3\text{O}_4$ ; *J. Phys. Chem. C*, **2014**, 118, 3426–3432.
- [142] C. Ravi Dhas, R. Venkatesh, K. Jothivenkatachalam, A. Nithya, B. Suji Benjamin, A. Moses Ezhil Raj, K. Jeyadheepan and C. Sanjeeviraja; Visible light driven photocatalytic degradation of Rhodamine B and Direct Red using cobalt oxide nanoparticles; *Ceramics International*, **2015**, 41, 9301-9313.
- [143] Kanlayawat Wangkawong, Sarunya Suntalelat, Doldet Tantraviwat, Burapat Inceesungvorn; Novel  $\text{CoTiO}_3/\text{Ag}_3\text{VO}_4$  Composite: Synthesis, Characterization and Visible-light-driven Photocatalytic Activity; *Materials Letters*, **2014**, 133, 119–122.
- [144] Younes Brik, Mohamed Kacimi, Mahfoud Ziyad, François Bozon-Verduraz; Titania-Supported Cobalt and Cobalt–Phosphorus Catalysts: Characterization and Performances in Ethane Oxidative Dehydrogenation; *Journal of Catalysis*, **2001**, 202, 118-128.
- [145] R. Rama Kumar, Prof. Dr. B. C. Venkata Reddy; Optical Absorption Spectrum of  $\text{Co}^{2+}$  Ion Impurities in Lithium Sodium Potassium Sulphate Single Crystal; *Cryst. Res. Technol.*, **1995**, 30, 853 – 860.
- [146] Isaac B. Bersuker; Pseudo Jahn–Teller Effect: A Two-State Paradigm in Formation, Deformation, and Transformation of Molecular Systems and Solids; *Chem. Rev.*, **2013**, 113, 1351–1390.