

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL

Escola de Engenharia

Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de
Materiais

(PPGE3M)

**SÍNTESE POR COPRECIPITAÇÃO DE NIOBATO DE LÍTIO (LiNbO_3) PURO
E DOPADO COM FERRO (Fe/LiNbO_3), SUA CARACTERIZAÇÃO
MICROESTRUTURAL E AVALIAÇÃO COMO CATALISADOR PARA
PRODUÇÃO FOTOCATALÍTICA DE GÁS HIDROGÊNIO (H_2)**

HENRIQUE EMILIO AGUILAR

Engenheiro Ambiental

Dissertação para obtenção do título de Mestre em Engenharia

Porto Alegre

2024

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL

Escola de Engenharia

Programa de Pós-graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e Materiais
(PPGE3M)

**SÍNTESE POR COPRECIPITAÇÃO DE NIOBATO DE LÍTIO (LiNbO_3) PURO
E DOPADO COM FERRO (Fe/LiNbO_3), SUA CARACTERIZAÇÃO
MICROESTRUTURAL E AVALIAÇÃO COMO CATALISADOR PARA
PRODUÇÃO FOTOCATALÍTICA DE GÁS HIDROGÊNIO (H_2)**

Dissertação submetida ao Programa de Pós-graduação em Engenharia de
Minas, Metalúrgica e Materiais (PPGE3M) da Universidade Federal do Rio
Grande do Sul como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em
Engenharia

Henrique Emilio Aguilar

Orientador: Prof. Dr. Carlos Pérez Bergmann

Coorientadora: Prof.a Dra. Ana Paula Garcia

Porto Alegre, RS

2024

Dissertação apresentada ao programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais – PPGE3M, como parte dos requisitos para a obtenção do título de Mestrado em Engenharia.

Área de concentração: Ciências e Tecnologia dos Materiais.

Orientador: Prof. Dr. Carlos Pérez Bergmann

Coorientadora: Profa. Dra. Ana Paula Garcia

BANCA EXAMINADORA:

Profa. Dra. Adriane de Assis Lawisch Rodriguez

Profa. Dra. Sabrina Arcaro

Dr. Pedro Augusto Machado Vítor

Coordenador do PPGE3M

Prof. Dr. Rodrigo Peroni

AGRADECIMENTOS

Nunca deixei de agradecer, e, agradeço a tudo àquilo que me fazem, seja de bem ou não.

Agradeço a Deus pela vida e por todas as oportunidades que me proporciona no dia a dia.

Um especial agradecimento às pessoas que mais amo no mundo, meus pais, Ivo Aguilar e Dulce Aguilar, por serem meus primeiros mestres e por tudo o que já fizeram e continuam fazendo por mim, resultando em oportunidades como esta. Ao meu irmão e namorada por todo o apoio e carinho durante essa jornada.

Agradeço ao meu professor orientador Dr. Carlos Pérez Bergmann pela amizade, confiança, orientação, ensinamentos e incentivos. À minha coorientadora professora Dr^a. Ana Paula Garcia também pela orientação, ensinamentos, incentivos e por todo apoio e suporte durante esses dois anos.

À professora Dr^a. Tânia Maria Basegio e a professora Dr^a. Adriane Lawisch Rodriguez por acreditarem e confiarem no meu trabalho dando a oportunidade de ingressar no Laboratório de Materiais Cerâmicos (LACER) da Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS).

À professora Dr^a. Annelise Kopp Alves pela amizade, incentivo, auxílio e ensinamentos nos mais variados momentos durante o mestrado.

Ao Eduardo, meu amigo, colega e parceiro desde a graduação.

Aos amigos e colegas do LACER, pela amizade e companheirismo,

Aos amigos de vida que sempre estiveram comigo.

À Agência Nacional do Petróleo (ANP) e à FINEP pelo apoio financeiro recebido.

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	1
2. OBJETIVOS.....	4
2.1. OBJETIVO GERAL.....	4
2.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS	4
3. REVISÃO DA LITERATURA.....	5
3.1. PEROVSKITAS	5
3.2. NIOBATO DE LÍTIO (LiNbO_3)	8
3.2.1. Metodologias De Síntese.....	10
3.3. LiNbO_3 DOPADO COM FERRO	20
3.4. PROPRIEDADES ÓPTICAS.....	23
3.5. PROPRIEDADES ELÉTRICAS	24
3.5.1. Materiais dielétricos	24
3.6. FOTOCORRENTE.....	26
3.7. FOTOCATÁLISE DE HIDROGÊNIO	27
4. METODOLOGIA	30
4.1. MATERIAIS.....	30
4.2. MÉTODO DE OBTENÇÃO	31
4.2.1. Síntese do LiNbO_3	31
4.2.2. Síntese do LiNbO_3 dopado com Fe	32
4.3. MÉTODOS DE CARACTERIZAÇÃO	32
4.3.1. Difração de raios X.....	32
4.3.2. Espectroscopia Raman.....	32
4.3.3. Reflectância Difusa	33
4.3.4. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	33
4.3.6. Espectroscopia de Fotoelétrons Excitados por Raios X (XPS)	33
4.4. ANÁLISE DE FOTOCORRENTE	34
4.5. PRODUÇÃO DE HIDROGÊNIO	34
5. RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	36
5.1. OBTENÇÃO DO LiNbO_3	36
5.1.1. Difração de Raios X.....	36

5.1.2.	Espectroscopia Raman.....	39
5.1.3.	Reflectância Difusa	40
5.2.	OBTENÇÃO DO LiNbO_3 DOPADO COM FERRO	41
5.2.1.	Difração de Raios X.....	42
5.2.2.	Espectroscopia Raman.....	43
5.2.3.	Reflectância Difusa	44
5.2.4.	Microscopia Eletrônica de Varredura.....	45
5.2.5.	Microscopia Eletrônica de Transmissão	46
5.2.6.	Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X	47
5.3.	FOTOCORRENTE.....	49
5.4.	PRODUÇÃO DE HIDROGÊNIO.....	50
6.	CONCLUSÕES.....	54
7.	SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS.....	55

LISTA DE FIGURAS

Figura 1- Estrutura cristalina ideal de uma perovskita ABX_3 : A) Cátion B no centro da Célula; B) Cátion A no centro da Célula [34].	5
Figura 2 - Deslocamento do cátion B pelo eixo c [37].	6
Figura 3 - Arranjos estruturais das perovskitas (a) $BaTiO_3$ [62] (b) $SrTiO_3$ [63] (c) $KNbO_3$ [64]. Disponível em https://bdec.dotlib.com.br/bases . [65] Acesso em 31/01/2024.	8
Figura 4 - Arranjo estrutural $LiNbO_3$ romboédrico. Disponível em https://bdec.dotlib.com.br/bases . [65] Acesso em 31/01/2024.	10
Figura 5 - Morfologia do pó de $LiNbO_3$ obtido pelo método de reação em estado sólido tratado termicamente a $220^\circ C$. Adaptado de Niederberger <i>et al.</i> (2004)[92].	11
Figura 6 - Evolução da gelatinização com o aumento da fração de microgel. (Adaptado de Meakin, 1988, apud Hiratsuka, 1995 [94]).	12
Figura 7 – Imagem de MEV do pó de $LiNbO_3$ obtido pela metodologia sol-gel. Adaptado de Lisinski & Ratke (2010) [85].	13
Figura 8 - Microscopia Eletrônica de Varredura das amostras sintetizadas a $450^\circ C$. Adaptado de Graça (2012) [98].	14
Figura 9 - Imagens MEV dos pós de niobato de lítio obtidos pelo método sol-gel (A) $500 C$ (B) $600 C$ e o método hidrotermal vista de baixa ampliação de visão(C) e alta ampliação(D). Adaptado de Liu <i>et al.</i> (2008)[100].	16
Figura 10 - Morfologia dos pós de $LiNbO_3$ obtidos a $260^\circ C$ em (a) 2 h e (b) 3 h. Adaptado de Deon (2021) [89].	18
Figura 11 - Modelo esquemático das bandas eletrônicas dos condutores, semicondutores e isolantes. Adaptado de Deshpande, (2007) apud Sczancoski, (2011)[125].	21
Figura 12 - Curva de histerese dos materiais ferroelétricos. Adaptado de Jaffe <i>et al.</i> apud Cain (2014)[146].	25
Figura 13 - Fotoativação de um semicondutor e da produção de radicais livres. Adaptado de Machado <i>et al.</i> (2012) [156].	28
Figura 14 - Fluxograma do procedimento experimental desenvolvido neste trabalho.	30
Figura 15 - Difratoogramas de raios X das amostras de $LiNbO_3$ sintetizadas nas razões molares $[Nb_2O_5:LiOH]$ a) [1:8] b) [1:12] c) [1:16] nos tempos de tratamento térmico de 3 h, 4 h e 5 h.	38
Figura 16 - Espectros Raman das amostras de $LiNbO_3$ sintetizadas nas razões molares $[Nb_2O_5:LiOH]$ a) [1:8] b) [1:12] c) [1:16] nos tempos de tratamento térmico de 3 h, 4 h e 5 h.	40
Figura 17 - Difratoogramas de raios X do pó não-dopado, razão molar ([1:12], após 4 h a $600^\circ C$), e dos pós dopados com 1%, 2% e 5% em massa de ferro tratados termicamente a $400^\circ C$ durante 4 h.	42

Figura 18 - Espectroscopia Raman do LiNbO_3 não dopado, razão molar ([1:12] 4 h a 600 °C), e dos Fe/LiNbO_3 dopados com 1%, 2% e 5% em massa de ferro tratados termicamente a 400 °C durante 4 h.....	44
Figura 19 - Imagens por MEV das amostras de LiNbO_3 a) não-dopado; b) 1% Fe/LiNbO_3 ; c) 2% Fe/LiNbO_3 ; d) 5% Fe/LiNbO_3	46
Figura 20 - Imagens por MET das amostras de LiNbO_3 a) não-dopado; b) 1% Fe/LiNbO_3 ; c) 2% Fe/LiNbO_3 ; d) 5% Fe/LiNbO_3	47
Figura 21 - Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X realizado na amostra 1% Fe/LiNbO_3	48
Figura 22 - Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X realizado na amostra 2% Fe/LiNbO_3	48
Figura 23 - Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X realizado na amostra 5% Fe/LiNbO_3	49
Figura 24 - Variação da fotocorrente em função do potencial aplicado para as amostras de LiNbO_3 não-dopado ([1:12] após 4 h de tratamento térmico a 600 °C) e dopados com 1, 2 e 5% em massa de ferro.....	50
Figura 25 - Produção de hidrogênio (H_2) por meio dos catalisadores LiNbO_3 não-dopado ([1:12] após 4 h de tratamento térmico a 600 °C) e dopados com 1, 2 e 5% em massa de Ferro.....	51

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Tipos de perovskitas, estruturas, propriedades e algumas aplicações.	7
Tabela 2 - Valores de <i>band gap</i> (eV) do LiNbO ₃ sintetizado pelo método de coprecipitação assistido por um tratamento térmico à 600 °C durante 3, 4 e 5 h nas razões molares [Nb ₂ O ₅ :LiOH] de [1:8], [1:12] e [1:16].	41
Tabela 3 - Valores de band gap (eV) para as amostras não dopada ([1:12] 4 h a 600 °C) e dopadas em 1%, 2% e 5% em massa de Fe em LiNbO ₃	44

LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

B_c – Banda de Condução

B_v – Banda de Valência

CBMM - Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração

C⁻ - Domínio negativo

C⁺ - Domínio positivo

CE - Contra-eletrodo

DRX - Difração de Raios - X

E_c - Energia da banda de condução

E_g - Energia da banda proibida

E_v - Energia da banda de valência

eV - Elétron Volt

GHz - Giga- Hertz

(hkl) - Índices de Miller

H - Horas

JCPDS - *Joint Committee on Powder Diffraction Standards*

MEV - Microscopia Eletrônica de Varredura

Min - Minutos

µm - Micrômetro

nm - Nanômetro

PEC - Processo fotoeletroquímico (do inglês: *photoelectrochemical process*)

T_c - Temperatura de *Curie*

RE - Eletrodo de referência (do inglês: *reference electrode*)

UV - Ultravioleta

XPS - Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (do inglês: *X-ray photoelectron spectroscopy*)

WE - Eletrodo de trabalho (do inglês: *working electrode*)

ϵ' - Constante dielétrica

RESUMO

Este trabalho investigou os efeitos dos parâmetros da síntese do LiNbO_3 e Fe/LiNbO_3 por meio do método de coprecipitação assistido por um tratamento térmico convencional. As propriedades ópticas, elétricas e fotocatalíticas foram determinadas. As matérias-primas utilizadas foram pentóxido de nióbio (Nb_2O_5), hidróxido de lítio (LiOH), nitrato de ferro ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$) água Milli-Q e álcool etílico. Para a síntese do LiNbO_3 foram estudadas as razões molares não-estequiométricas ($\text{Nb}_2\text{O}_5:\text{LiOH}$ - 1:8, 1:12 e 1:16) em diferentes tempos de tratamento térmico (3, 4 e 5 h) na temperatura de 600 °C. Os produtos obtidos foram caracterizados por difração de raios X (DRX), espectroscopia Raman e reflectância difusa. O pó obtido na razão molar [1:12] e tempo de tratamento térmico 4 h foi escolhido para dopagem por apresentar maior picos mais intensos em Raman e Drx, além de um valor reduzido para reflectância difusa. O pó foi dopado em 1, 2 e 5% em massa de Fe. Os difratogramas de raios X, os espectros Raman e a análise por *XPS* sugerem a obtenção do Fe dopado na rede de LiNbO_3 . As amostras de niobato de lítio dopado com ferro obtiveram morfologia irregular. A faixa de *band gap* encontrada entre as amostras produzidas neste trabalho variou 22% da mais alta, 4,37 eV (LiNbO_3 [1:12] 5 h), para a mais baixa, 3,39 eV (5% Fe- LiNbO_3). A microestrutura do LiNbO_3 é modificada pela presença do Fe e aprimoram os resultados para fotocorrente. O potencial fotocatalítico foi avaliado na fotocatalise do hidrogênio (H_2) e a amostra dopada em 1% em massa de ferro foi a que apresentou melhor desempenho na evolução do hidrogênio. Os resultados deste trabalho demonstram que o Fe/LiNbO_3 possui rendimento satisfatório para a aplicação em fotocatalise heterogênea de H_2 .

Palavras-chaves: niobato de lítio (LiNbO_3); dopagem de ferro; microestrutura; fotocorrente; fotocatalise heterogênea.

ABSTRACT

This research investigated the effects of the synthesis parameters of LiNbO_3 and Fe/LiNbO_3 through the coprecipitation method assisted by conventional heat treatment. The optical, electrical and photocatalytic properties were determined. The raw materials used were niobium pentoxide (Nb_2O_5), lithium hydroxide (LiOH), iron nitrate ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$), Milli-Q water and ethyl alcohol. For the synthesis of LiNbO_3 , the non-stoichiometric molar ratios ($\text{Nb}_2\text{O}_5:\text{LiOH}$ - 1:8, 1:12 and 1:16) were studied at different heat treatment times (3, 4 and 5 hours) at a temperature of 600 °C. The products obtained were characterized by X-ray diffraction (XRD), Raman spectroscopy and diffuse reflectance. The powder obtained in the molar ratio [1:12] synthesis time 4 hours was chosen for doping because it presents higher, more intense peaks in Raman and Drx, in addition to a reduced value for diffuse reflectance. The powder was doped in 1, 2 and 5% by weight of iron. The X-ray diffractograms, Raman spectra and XPS analysis suggest obtaining the Fe doped in the LiNbO_3 network. The iron-doped lithium niobate samples obtained irregular morphology. The band gap range found between the samples produced in this work varied 22% from the highest, 4.37 eV (LiNbO_3 [1:12] 5 hours), to the lowest, 3.39 eV (5% Fe- LiNbO_3). The microstructure of LiNbO_3 is modified by the presence of Fe and improves the results for photocurrent. The photocatalytic potential was evaluated through hydrogen (H_2) photocatalysis, and the sample doped in 1% by mass of iron was the one that showed the best performance in the evolution of hydrogen. The results of this work show that Fe/LiNbO_3 has satisfactory performance for application in heterogeneous H_2 photocatalysis.

Keywords: lithium niobate (LiNbO_3); iron doping; microstructure; photocurrent; heterogeneous photocatalysis.

1. INTRODUÇÃO

As mudanças climáticas globais relacionadas aos reflexos nocivos do efeito estufa e à dependência mundial em recursos fósseis impulsionam pesquisas por novas tecnologias de geração de energia [1]. A demanda energética aumenta globalmente em razão do crescimento econômico, populacional e dos avanços tecnológicos. Em virtude disso, o mundo atualmente caminha para encontrar um modelo ideal de transição energética que seja capaz de sustentar as demandas globais, levando em consideração todos os impactos que cercam a situação, como a preservação ambiental e econômica. Nesse contexto, o desenvolvimento de novas fontes de energia renovável e a melhora na eficiência das tecnologias já existentes permanecem em foco dentro do campo da pesquisa.

O hidrogênio (H) é o elemento químico mais abundante do universo estando presente em aproximadamente 70% da superfície do planeta, seja na forma de água ou compostos orgânicos. Geralmente apresenta-se em formato molecular, formando o gás hidrogênio (H_2). O H_2 , por sua vez, é apontado como o mais promissor vetor energético do futuro [2-4], entretanto, não pode ser encontrado livremente na natureza sendo classificado como fonte secundária de energia ou como um portador de energia. Atualmente a produção do H_2 se dá principalmente a partir do gás natural, do petróleo, carvão e da eletrólise da água [5-7]. Ao ser obtido por meio de hidrocarbonetos, por exemplo, existe a necessidade de se realizar a captura do dióxido de carbono (CO_2) levando em consideração a diminuição das emissões de gases contribuintes para o efeito estufa. A produção de H_2 por meio da separação fotocatalítica da água (H_2O) em H_2 e oxigênio (O_2) é tida como uma alternativa interessante por ser reconhecida como fonte de energia limpa [8-10].

A fotocatalise heterogênea consiste na decomposição da água utilizando semicondutores que ao serem eletronicamente excitados por fótons, presentes na radiação solar, são capazes de mediar reações químicas [11]. Dentre os diversos tipos de materiais avaliados, os semicondutores à base de perovskitas surgiram como uma possibilidade devido a suas diversas. As perovskitas são compostos de fórmula geral ABO_3 , onde no sítio A situa-se o cátion maior e no

sítio B o cátion menor [12]. São alguns exemplos de perovskitas os titanatos, os niobatos e os zirconatos.

Os niobatos ($ANbO_3$, $A = Na, K, Ag, Cu, Li$) atraíram grande atenção da comunidade científica por conta das suas mais variadas propriedades encontradas, sendo algumas destas, a ferroeletricidade, piezoeletricidade, piroeletricidade, propriedades ópticas não-lineares e propriedades fotocatalíticas [13-15].

O niobato de lítio (LNO) faz parte do grupo de materiais ferroelétricos e é um dos cristais dielétricos mais utilizados em aplicações laser, fotorrefrativas e eletro-ópticas [16-18]. Possui variadas propriedades físico-químicas como acústico-óptico, elasto-óptico, piezoelétrico, eletro-óptico e óptico não-linear [19][20]. Óxidos estruturados de LNO possuem vantagens em propriedades fotovoltaicas e fotocatalíticas uma vez que mantém a ferroeletricidade para separar portadores de carga de forma eficiente para o campo elétrico interno [21][22]. São capazes de absorver grande quantidade de fótons sendo caracterizados como bons fotocatalisadores na geração de hidrogênio.

Além disso, a dopagem de materiais exerce grande influência na quantidade de espécies reativas (buracos e elétrons) e muitas vezes são essenciais para atingir evoluções mais eficientes na atividade fotocatalítica heterogênea [23][24]. A dopagem introduz novos níveis de energia dentro da estrutura (defeitos), que podem ser importantes no aprisionamento de elétrons ou dar origem a lacunas para separarem mais rapidamente os portadores de energia [25]. A dopagem de semicondutores como o $LiNbO_3$ com metais tem se tornado atrativa visando à alteração dos intervalos de banda e locais ativos da superfície dos materiais [26][27]. O ferro (Fe) é tido como uma excelente escolha para dopante, uma vez que, a presença de metais caracteriza melhoria nos espectros visíveis juntamente com o desvio para o vermelho [28]. As partículas carregadas na superfície do LNO acabam funcionando como sítios ativos para reações redox que contribuem no aumento das atividades fotocatalíticas heterogêneas do LNO.

Para a produção de $LiNbO_3$ diversas metodologias já foram empregadas, dentre elas, destacam-se a reação de estado sólido [29], precursores poliméricos [30], hidrotermal [31] e coprecipitação [32]. O processo de coprecipitação se

destaca por não utilizar qualquer intermediário ou solvente tóxico, não requer precursores complexos e prossegue a temperaturas abaixo de 100 °C [32].

Assim, este trabalho busca avaliar os resultados da utilização da metodologia de síntese por coprecipitação na síntese de LNO dopado e não-dopado, correlacionando parâmetros de síntese (razão molar dos precursores (LiOH e Nb₂O₅), tempo e temperatura) com a estrutura e microestrutura dos produtos obtidos. Ao final, as propriedades ópticas e elétricas foram investigadas a fim de mensurar o potencial fotocatalítico do material na evolução de H₂.

2. OBJETIVOS

2.1. OBJETIVO GERAL

Avaliar os efeitos dos parâmetros da síntese de coprecipitação assistida por um tratamento térmico convencional sobre a microestrutura, propriedades ópticas, elétricas e fotocatalíticas do LiNbO_3 puro e dopado com Fe.

2.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Para atingir o objetivo geral, é necessário atingir-se os seguintes objetivos específicos:

- I. Avaliar a influência dos parâmetros de síntese: razão molar entre os precursores, temperatura e tempo de tratamento térmico na produção de catalisadores à base de LiNbO_3 por meio da rota de coprecipitação combinada com tratamento térmico convencional;
- II. Caracterizar os produtos das sínteses quanto à sua microestrutura, propriedades ópticas e elétricas;
- III. Investigar a obtenção do LiNbO_3 dopado com ferro em diferentes concentrações utilizando a técnica de impregnação;
- IV. Caracterizar os produtos dopados com ferro após processo de dopagem quanto à sua microestrutura, propriedades ópticas e elétricas;
- V. Avaliar o potencial dos catalisadores produzidos puro e dopados com Fe na produção de H_2 .

3. REVISÃO DA LITERATURA

3.1. PEROVSKITAS

Desde a sua descoberta em 1830 pelo geólogo Gustav Rose, as perovskitas têm atraído atenção para aplicações nos mais diversos campos devido às suas variadas propriedades. Esses compostos possuem estruturas versáteis e são capazes de originar uma extensa família de sólidos. Apresentam fórmula química ABO_3 e podem ser caracterizadas em dois diferentes tipos: os óxidos ternários, em que A e B representam cátions denominados elementos modificadores e formadores de rede, e os óxidos complexos do tipo $A B'_{1/3} B''_{2/3} O_3$, onde B' e B'' são dois cátions diferentes e podem ter diferentes estados de oxidação [33].

Em geral, uma perovskita do tipo ABO_3 apresenta estrutura ideal cúbica [26]. No sítio A situa-se um cátion com raio iônico maior coordenado a 12 íons de oxigênio, como é o caso dos cátions metálicos e dos elementos terra raras, e na posição B encontram-se cátions com raios iônicos menores, como os oriundos dos metais de transição, e coordenados a 6 íons de oxigênio [34][35]. Esquemáticamente, a representação da estrutura cristalina cúbica ideal segue ao que se desenha na Figura 1.

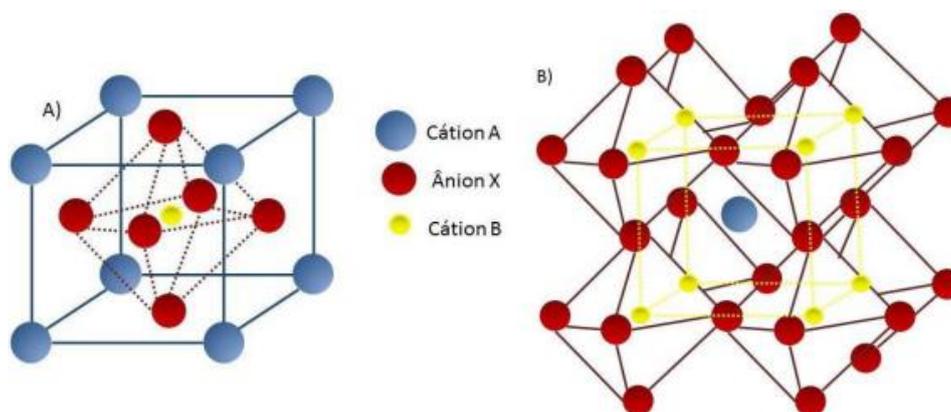


Figura 1- Estrutura cristalina ideal de uma perovskita ABX_3 : A) Cátion B no centro da Célula; B) Cátion A no centro da Célula [34].

A temperatura de *Curie* (T_c) determina a formação ou não de momento dipolo no material. Acima da T_c , o átomo do elemento B se localiza no centro do octaedro, ocasionando a não formação de momento dipolo. Quando abaixo da

T_c , o átomo B sofre deslocamento ao longo do eixo c , gerando densidades de carga nos oxigênios extremos do octaedro produzindo, por sua vez, momento dipolo, que resulta na propriedade de ferroeletricidade [36][37]. A Figura 2 demonstra o deslocamento do cátion B no eixo c .

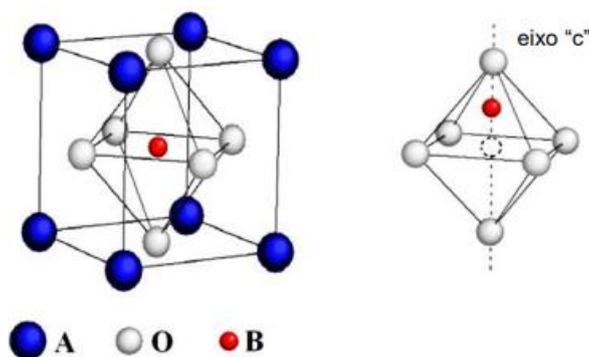


Figura 2 - Deslocamento do cátion B pelo eixo c [37].

Diversos metais podem ser empregados na composição das perovskitas. Essa diversidade na composição química e nas propriedades é possível por conta da capacidade de substituir parcial ou completamente os cátions presentes nas posições A e B [38]. Quando substituídos, os íons podem ocupar o sítio original da estrutura de maneira ordenada ou aleatória. Quando o arranjo é ordenado, ocorre a mudança na simetria e em muitos casos, no tamanho da célula [39].

A estrutura cúbica ideal raramente aparece em temperaturas ambientes. Muitos óxidos possuem variações ligeiramente distorcidas e com menor simetria, como é o caso da hexagonal, ortorrômbica e romboédrica [40]. Essas distorções estruturais são responsáveis por prover as propriedades aos materiais, como é o caso do ferromagnetismo e ferroeletricidade. No caso da ferroeletricidade, a falta de simetria é muito importante, pois pequenos deslocamentos geram uma polarização espontânea que resulta em um dipolo elétrico permanente [41].

As propriedades físicas desta classe de materiais são numerosas e variam de baixa condutividade elétrica a semicondutores; transições de fase de isolante para condutor em função da temperatura, condutividade elétrica semelhante à dos metais e supercondutores, propriedades de magnetorresistência (mudança na resistência elétrica de um material pela

aplicação de um campo magnético). Por possuírem uma ampla gama de propriedades, essa família de materiais tem sido empregada em materiais eletrônicos, ópticos, estruturais, magnéticos, refratários e em inúmeras aplicações tecnológicas [42][43].

Estas propriedades podem ser modificadas com o emprego ou surgimento de defeitos estruturais na rede cristalina. Esses defeitos podem ser sítios vagos (vacâncias) ou íons ocupando sítios normalmente desocupados (íons intersticiais) com cargas diferentes das esperadas para o balanceamento estequiométrico [44]. A Tabela 1 apresenta algumas perovskitas com suas principais propriedades e aplicações.

Tabela 1 - Tipos de perovskitas, estruturas, propriedades e algumas aplicações.

Perovskitas (ABO_3)	Estrutura Cristalina	Propriedades	Aplicações
BaTiO₃	Cúbico Tetragonal	Dielétrico Ferroelétrico Piezocatalítico	Capacitores cerâmicos, memória de acesso aleatório dinâmico (DRAM), sensores e dispositivos eletro-ópticos [45] [46] [47] [48]
SrTiO₃	Cúbico	Dielétrico	Acumuladores, sensores de oxigênio e fotocatalisadores [49] [50] [51]
PbTiO₃	Tetragonal	Piroelétrico, Piezoelétrico Ferroelétrico.	Memórias de alta densidade, capacitores e atuadores [52] [53] [54]
KNbO₃	Cúbico, Ortorrômico, Romboédrico, Tetragonal	Eletro-óptica, Ferroelétrico, Fotocatalítico.	Guias de onda, fotocatalisadores, sensores atuadores e sistemas de armazenamento holográfico [37] [55] [56] [57]
LiNbO₃	Romboédrico	Piezoelétrico Dielétrico	Dispositivos ópticos não lineares, moduladores eletro-ópticos, capacitores e memórias ópticas [18] [58] [59] [60] [61]

Na Figura 3 são demonstrados diferentes tipos de estruturas cristalinas dos materiais tipo perovskita.

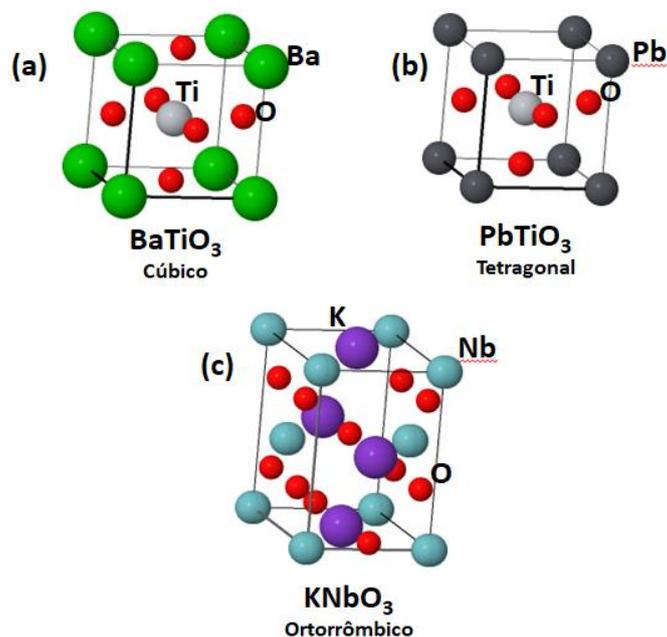


Figura 3 - Arranjos estruturais das perovskitas (a) BaTiO₃ [62] (b) SrTiO₃ [63] (c) KNbO₃ [64]. Disponível em <https://bdec.dotlib.com.br/bases>. [65] Acesso em 31/01/2024.

Dentre os compostos pertencentes à família das perovskitas, destacam-se os niobatos (KNbO₃, NaNbO₃, LiNbO₃), zirconatos (SrZrO₃, CaZrO₃) e os titanatos (CaTiO₃, SrTiO₃, PbTiO₃ e BaTiO₃). Os niobatos são conhecidos por serem materiais alcalinos e que apresentam propriedades de interesse científico e tecnológico como, por exemplo, a ferroeletricidade, piezoeletricidade, piroeletricidade, comportamento eletro-óptico não linear [66] e também propriedades fotocatalíticas [67].

3.2. NIOBATO DE LÍCIO (LiNbO₃)

O Brasil é o principal responsável por produzir nióbio e o 5º maior produtor de lítio mundial [68] [69]. De acordo com a Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração (CBMM), o nióbio tem sido empregado principalmente como um elemento de liga a fim de conferir melhores propriedades ao aço. Na fabricação de superligas utilizadas nas indústrias petrolíferas, automobilística e na construção naval, o nióbio provém maior condutividade térmica e elétrica,

maleabilidade, ductilidade e aumenta a resistência à corrosão nos materiais tornando-os mais eficientes. Pesquisas em diferentes campos têm explorado a utilização do nióbio, principalmente pelo pentóxido de nióbio (Nb_2O_5) [70] [71].

O lítio por sua vez, tem sido amplamente empregado na indústria de baterias. É um metal alcalino, macio, e altamente reativo na presença de água e oxigênio, formando o hidróxido de lítio e o óxido de lítio. Além disso, ele é tido como um bom condutor de eletricidade e é capaz de formar ligas com outros metais.

Na síntese do niobato de lítio (LiNbO_3), o Nb_2O_5 é comumente empregado como precursor pois trata-se de um material mais comum e barato diminuindo drasticamente o custo de produção do niobato de lítio em larga escala [72].

O LiNbO_3 é um composto que possui a estrutura de perovskitas, sendo um cristal incolor ou amarelado com ponto de fusão de aproximadamente 1253°C e uma densidade de $4,64 \text{ g/cm}^3$ [73] [64]. Apresenta uma transição de fase estrutural na faixa de temperatura entre 1150°C e 1210°C (temperatura de Curie). Acima da T_c o niobato de lítio apresenta fase paraelétrica, onde, os átomos de lítio estão contidos em um plano formado por átomos de oxigênio e os átomos de nióbio estão situados entre planos de oxigênio, ocasionando a não formação de fase polar. Abaixo da T_c , os átomos se movem para uma nova posição, originando a célula unitária romboédrica, exibindo uma polarização espontânea e ocasionando a formação de fase polar, classificando assim o LiNbO_3 como um cristal ferroelétrico. Por conta da alta temperatura de transição de fase, somente os aspectos relacionados à fase ferroelétrica são considerados [75].

O niobato de lítio é um semicondutor que faz parte dos niobatos alcalinos e é detentor de algumas propriedades características como, eletro-ópticas, piroelétricas, ópticas não lineares e piezoelétricos [76]. As propriedades deste cristal são determinadas por sua composição e características estruturais que são profundamente defeituosas e dependentes da estequiometria [77]. É um material que possui estrutura secundária amplamente desenvolvida e qualquer variação da estequiometria varia as características físicas do cristal [78]. Por conta da gama de propriedades, o LiNbO_3 tem sido explorado em diversos

campos, como na produção de sensores de alta voltagem [79], em baterias [80] e dispositivos fotônicos [81]. Também apresenta boas propriedades fotocatalíticas sob radiação UV, podendo ser empregado como um fotocatalisador promissor [82].

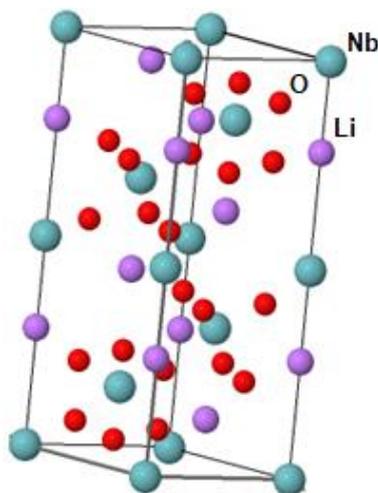


Figura 4 - Arranjo estrutural LiNbO_3 romboédrico. Disponível em <https://bdec.dotlib.com.br/bases>. [65] Acesso em 31/01/2024.

Como as propriedades físicas de materiais à base de perovskita são dependentes de sua composição química, tamanho e forma [83], vários métodos têm sido investigados para obter essa classe de materiais evitando condições extremas. É possível sintetizar o LiNbO_3 por diferentes métodos, entre os mais comuns se encontram: sol-gel [84] [85], reação de estado sólido [29], precursores poliméricos [30] [86], solvotermal [87], hidrotermal [31] [88] e hidrotermal assistido por micro-ondas [89].

3.2.1. Metodologias De Síntese

Dentre as metodologias de síntese citadas anteriormente, a técnica de reação em estado sólido é a mais comumente utilizada na produção de pós cerâmicos inorgânicos. Nesta técnica, dois ou mais componentes elementares sólidos são misturados e reagem em altas temperaturas a fim de produzir novos materiais. Alguns compostos metálicos como óxidos ou sais necessitam altas condições de temperatura e pressão para iniciar a reação. Os produtos finais incluem principalmente materiais policristalinos, cristais únicos e filmes finos.

Esta técnica é amplamente utilizada em diversas indústrias como é o caso das cerâmicas de altas temperaturas, das cerâmicas eletrônicas ou até mesmo de materiais supercondutores [90].

Apesar de ser a técnica mais comum, este método apresenta desvantagens com relação aos métodos químicos, tais como, aumento do tempo e temperatura de reação, partículas micrométricas com baixo controle estequiométrico, baixa homogeneidade química, impurezas, morfologia irregular, entre outros [91].

Niederberger *et al.* (2004)[92], utilizando a metodologia de síntese de reação em estado sólido, investigaram a cristalização de LiNbO_3 a 220°C com tempo de tratamento térmico de 4 dias. O tamanho do cristalito variou entre 20 e 50 nm. A Figura 5 apresenta imagem de Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET) do pó de LiNbO_3 obtido após a síntese.

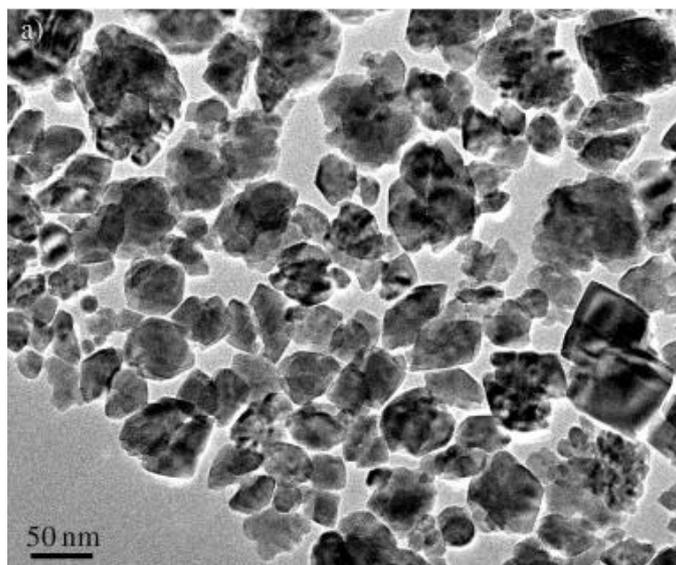


Figura 5 - Morfologia do pó de LiNbO_3 obtido pelo método de reação em estado sólido tratado termicamente a 220°C . Adaptado de Niederberger *et al.* (2004)[92].

O processo sol-gel apresenta-se como uma ótima alternativa com custo relativamente baixo comparado a outros métodos como a Deposição a Vapor Química (“*Chemical Vapor Deposition*” – CVD), Epitaxia de Feixe Molecular (“*Molecular Beam Epitaxy*” – MBE) e “*Sputtering*”. É um processo químico que visa sintetizar óxidos inorgânicos por meio da preparação de um sol. Nesse caso,

sol define-se como uma suspensão coloidal de partículas sólidas presentes em um líquido, e gel, é definido como uma substância formada a partir de uma rede contínua de ligações estabelecidas entre as partículas ou espécies moleculares previamente chamadas de sol e que agora formam uma estrutura tridimensional interconectada capaz de imobilizar a fase líquida por entre os interstícios. Após a remoção da fase líquida, o gel úmido converte-se a um xerogel, quando seco a pressão atmosférica ambiente, ou então, a um aerogel por secagem acima da pressão atmosférica e temperatura crítica [93].

A transição sol-gel inicia com a formação de pequenos sólidos agregados que vão crescendo até se estenderem por todo o sol. A transição de sol para gel está demonstrada na Figura 6. O sistema inicia com partículas coloidais (a) que vão se aglutinando e formando pequenas cadeias ramificadas tridimensionais (b) e pequenas regiões de microgel onde o índice de refração e densidade são próximos ao da dispersão, por consequência não decantam (c). A partir daí, verifica-se o início de um comportamento elástico, quando esse crescimento atinge aproximadamente metade do volume total, o sol alcança o ponto de gel (d). A partir daí, as estruturas passam a crescer em conjunto, formando uma rede que ocupa o volume total do sistema (e - f) [94].

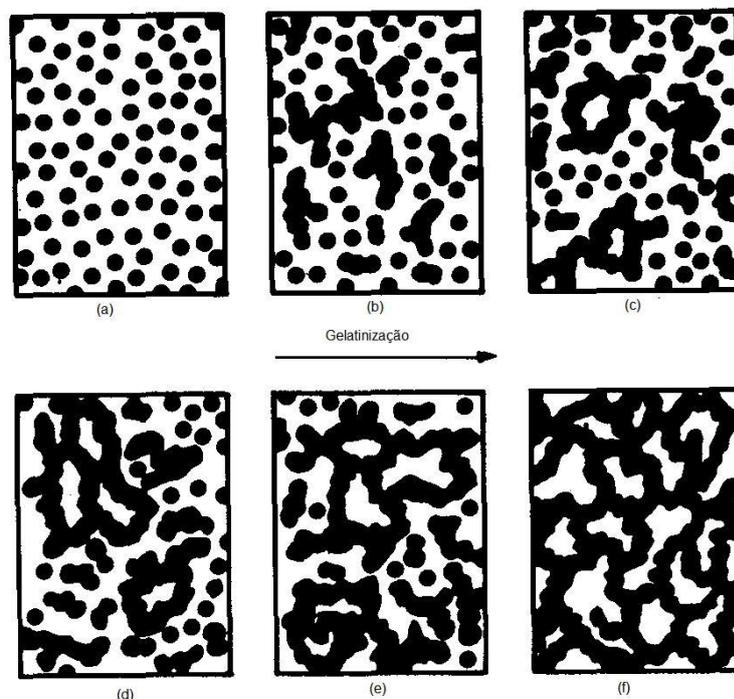


Figura 6 - Evolução da gelatinização com o aumento da fração de microgel. (Adaptado de Meakin, 1988, apud Hiratsuka, 1995 [94]).

Lisinski & Ratke (2010) [85] realizaram a síntese do LiNbO_3 a partir da metodologia de reação por sol-gel, onde utilizaram o metóxido de lítio e o etóxido de nióbio como agentes precursores de maneira não estequiométrica. Diversas amostras foram preparadas e sintetizadas nas temperaturas 700°C , 900°C , 1100°C e 1150°C por 48h. Os tamanhos de grãos foram identificados por Microscopia Eletrônica de Varredura e variaram de $250\text{nm} \pm 65\text{nm}$ a $1760 \pm 800\text{nm}$. A Figura 7 apresenta a imagem de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) de uma das amostras obtidas.

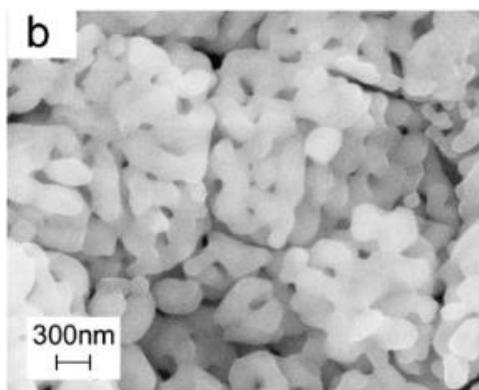


Figura 7 – Imagem de MEV do pó de LiNbO_3 obtido pela metodologia sol-gel. Adaptado de Lisinski & Ratke (2010) [85].

O método Pechini é outro procedimento que também recebe grande atratividade na síntese de diversos tipos de materiais. Esta metodologia possibilita obtenção de pós com partículas nanométricas e com elevada área superficial, alta homogeneidade química e elevada pureza. Trata-se de um procedimento simples que utiliza materiais com alta pureza e resulta em pós com alta homogeneidade química e alta área superficial. O método é baseado na formação de quelatos entre cátions metálicos em solução aquosa contendo um hidrogenado carboxílico. Depois da síntese da solução de citrato, um poliálcool é adicionado a fim de facilitar a polimerização entre os citratos dos íons metálicos e o etileno glicol. Aquecer até temperaturas moderadas (100°C) sob atmosfera de ar causa a reação de esterificação. Durante este aquecimento ocorre a poliesterificação que resulta numa resina polimérica altamente viscosa. O

polímero final exibe grande homogeneidade na dispersão de cátions metálicos e um tratamento térmico adequado é necessário a fim de eliminar a fração orgânica e obter a fase desejada [95].

Inicialmente, este método foi proposto como uma técnica de deposição de filmes dielétricos de titanatos e niobatos de chumbo e de metais alcalino-terrosos para a produção de capacitores [96][97]. Com o passar do tempo, acabou sendo adaptado para sintetizar óxidos multicomponentes finamente dispersos. Atualmente, este método é amplamente utilizado na síntese de materiais dielétricos, fluorescentes e magnéticos, além de catalisadores e supercondutores que podem operar a elevadas temperaturas, bem como para a deposição de filmes e revestimentos de óxidos [97].

Graça e colaboradores (2012) [98] sintetizaram LiNbO_3 pelo método dos precursores poliméricos (Pechini). Utilizando o nitrato de lítio e o pentacloreto de nióbio como precursores, realizou a síntese a 450°C em diferentes tempos de síntese (4h, 12h, 24h, 48h, 96h). Os resultados mostram a obtenção de cristais com tamanho homogêneo para todas as sínteses, aproximadamente 40 nm. A Figura 8 apresenta as imagens de MEV para as amostras sintetizadas por Graça *et al.* (2012).

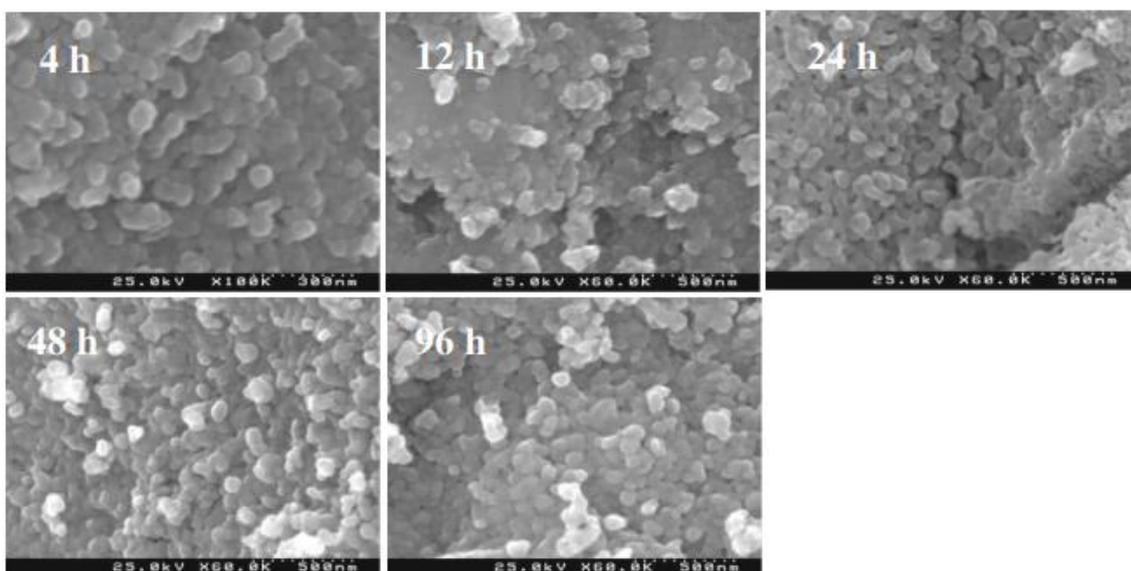


Figura 8 - Microscopia Eletrônica de Varredura das amostras sintetizadas a 450°C . Adaptado de Graça (2012) [98].

O método hidrotermal [88] também desponta como uma técnica que merece destaque quando relacionada à síntese de nanoestruturas ferroelétricas como os niobatos alcalinos.

Este método normalmente envolve uma reação química heterogênea em solução aquosa acima da temperatura ambiente (geralmente acima de 100° C) e em níveis de pressão maiores que 1 atm. Requer uma alta pressão para manter a fase líquida com sais dissolvidos a temperaturas elevadas. Essa fase em solução tem o intuito de servir como um meio de locomoção de massa, promovendo energia cinética rápida de mudança de fase. Portanto, esta técnica é muito adequada na preparação de partículas altamente cristalinas [99].

Na síntese de materiais cerâmicos, quando comparado com os diferentes métodos tradicionais que utilizam óxidos, o método hidrotermal se destaca, pois possibilita a síntese de materiais em temperaturas mais baixas. Também é destacada a não necessidade de uma etapa de moagem. Os produtos são obtidos diretamente em meio aquoso. Com a variação de certos parâmetros de reação (pH, temperatura, tempo, pressão) é possível produzir pós cristalinos com partículas de tamanho, forma e estequiometria controlados [99].

Liu *et al.* (2008)[100] obtiveram cristalitos de niobatos de lítio a partir do método sol-gel e processo hidrotermal. No método sol-gel foi empregada a temperatura de 500° C e 600° C e no método hidrotermal 240° C. Após o final de ambas as sínteses, os autores perceberam que o método hidrotermal é capaz de produzir partículas esféricas mais uniformes do que as partículas obtidas pelo método sol-gel. Concluíram que o método hidrotermal é superior na síntese de pós finos de alta qualidade pois consegue obter produtos de maior cristalinidade e em temperaturas relativamente mais baixas quando comparadas com o método sol-gel. A Figura 9 apresenta imagens por MEV obtidas dos produtos sintetizados por Liu *et al* (2008) [100].

O método hidrotermal é uma das técnicas mais consolidadas no que tange a síntese de materiais, entretanto, uma das principais limitações desta metodologia é o longo tempo de tratamento térmico para que se obtenha a reação completa do sistema [101]. Neste processo, a reação química costumeiramente demora entre 12 e 48 h para a nucleação do material e crescimento de partículas homogêneas. As concentrações dos materiais

precursores possuem importante função na formação do material obtido. Isso ocorre devido à cinética reacional ser dependente da concentração dos precursores envolvidos e influenciar na mobilidade das partículas suspensas e na quantidade de choques efetivos [102].

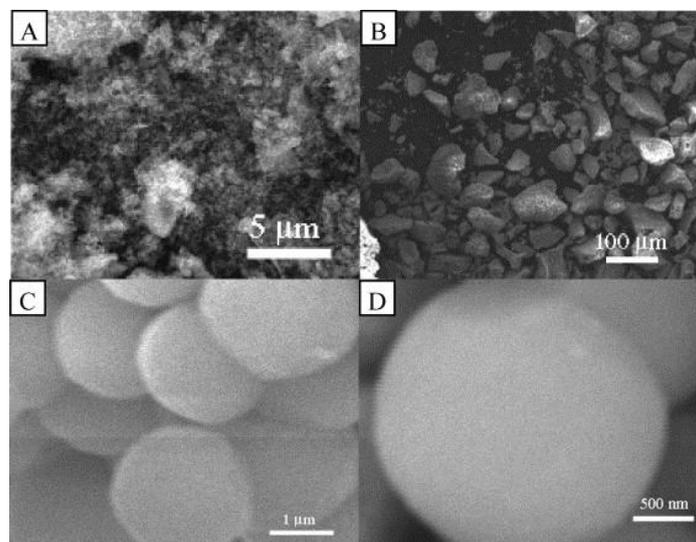


Figura 9 - Imagens MEV dos pós de niobato de lítio obtidos pelo método sol-gel (A) 500 C (B) 600 C e o método hidrotermal vista de baixa ampliação de visão(C) e alta ampliação(D). Adaptado de Liu *et al.* (2008)[100].

Combinar a técnica hidrotermal com a utilização de um micro-ondas possibilita algumas melhorias no sistema: i) alta taxa de aquecimento; ii) redução no tempo de tratamento térmico dos materiais; iii) maior velocidade no tempo de reação por conta do um aquecimento homogeneizado promovido pelo micro-ondas durante o método hidrotermal [103]. O mecanismo é capaz de acelerar o processo de cristalização dos produtos obtidos por meio do aumento na taxa de nucleação [104].

As micro-ondas são definidas como ondas eletromagnéticas que possuem frequência entre 0,3 e 300 GHz [103]. A principal característica das micro-ondas é a capacidade de transmitir calor rapidamente entre os materiais com base na interação molecular e no campo eletromagnético. Como resultado deste processo, a energia de micro-ondas interage com os dipolos dos reagentes e provoca um aquecimento interno no material.

O aquecimento por micro-ondas é ocasionado por dois eventos: a polarização dipolar e a condução iônica. Quando a amostra é irradiada com as

ondas eletromagnéticas ocasiona o alinhamento dos dipolos com o campo elétrico. O campo oscilante produzido pela radiação eletromagnética faz com que os íons tentem se alinhar ao campo elétrico. Devido a escala de tempo da orientação e desorientação em relação à frequência da irradiação, diferentes quantidades de calor podem ser produzidas por conta da fricção molecular e perda dielétrica. Se o tempo para o realinhamento dos dipolos não for suficiente (ocorre quando a frequência no campo é maior do que o tempo de resposta dos dipolos), então será mantido o ritmo das mudanças de campo (o tempo para mudar a direção do campo elétrico é mais longo que o de resposta dos dipolos), ou então nenhum aquecimento acontece [103].

Na condução iônica, a oscilação das partículas carregadas dissolvidas gera colisões com as moléculas vizinhas, desse modo, dissipando energia que se converte em calor [103]. Os “pontos quentes” gerados e a dissolução melhorada de precursores também são capazes de aumentar a reação dos processos assistidos por micro-ondas [104].

O aquecimento resultante depende da resposta que o material gera em virtude do campo eletromagnético gerado pelo micro-ondas, isto é, a capacidade dos materiais de absorverem e transformarem a energia eletromagnética em calor. As propriedades que indicam a capacidade de resposta do material a um campo elétrico são a constante dielétrica e a perda associada. A primeira propriedade define a capacidade de polarizar as moléculas pelo campo elétrico (armazenar energia elétrica), a segunda por sua vez, indica a capacidade que o material possui em converter energia elétrica em calor [105][106].

Quando comparado com outros métodos, o emprego das micro-ondas proporciona um aquecimento relativamente mais rápido e com menor dependência dos processos de condução de calor. Dessa forma, consegue aquecer de maneira mais uniforme e em um período de tempo menor [101]. No processo hidrotermal convencional, o perfil de aquecimento é do tipo condução e convecção [107].

Essa metodologia de síntese permite o aquecimento rápido e virtualmente homogêneo em decorrência do aquecimento dielétrico proporcionado pelas micro-ondas, de modo que, a energia de micro-ondas é transmitida diretamente ao material por consequência das interações moleculares e do campo

eletromagnético que gera vibrações das moléculas. As moléculas por sua vez, ao se alinharem ao campo oscilante refletem em choques efetivos entre as partículas, formando nanopartículas uniformes e homogêneas [103][105][106]. Na maioria dos experimentos que utilizam a síntese hidrotermal por micro-ondas a frequência utilizada é a de 2,45 GHz [108]. Essa frequência é escolhida por conta da tendência das moléculas polares retardarem a oscilação eletrônica do campo, induzindo o aquecimento da mistura reacional [103].

A combinação entre o aquecimento por micro-ondas e o método hidrotermal vem sendo relatado desde 1992 quando testada pela primeira vez pelo grupo Komarneni [109], onde foram sintetizados TiO_2 , ZrO_2 , Fe_2O_3 , BaTiO_3 e KNbO_3 . Desde então, a metodologia vem sendo desenvolvida por apresentar alta versatilidade e proporcionar reações rápidas em temperaturas de operação baixas.

Deon e colaboradores (2021) [89] sintetizaram nanocristais de LiNbO_3 pelo método hidrotermal assistido por micro-ondas. As sínteses foram realizadas na temperatura de 260 °C durante 2 e 3 h. O tamanho das partículas obtidas alcançaram 42 e 65 nm para os respectivos tempos de síntese. As microscopias eletrônicas de varredura obtidas das amostras estão demonstradas na Figura 10.

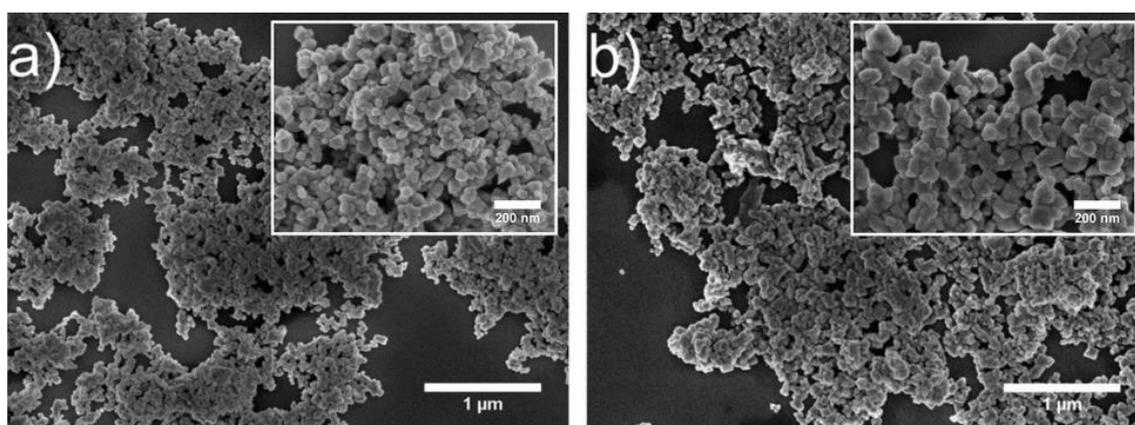


Figura 10 - Morfologia dos pós de LiNbO_3 obtidos a 260 °C em (a) 2 h e (b) 3 h. Adaptado de Deon (2021) [89].

Para a cristalização das soluções sólidas em meios supersaturados o modelo de crescimento que se segue é o *bottom-up*, de modo que a energia livre de Gibbs é utilizada como força motriz. Na metodologia hidrotermal e solvotermal

assistidos por micro-ondas são percebidos diferentes tipos de nucleação e crescimento de partículas. O processo em destaque é o que se conhece por *Ostwald Ripening* [110]. Nesse mecanismo, partículas menores possuem energia superficial e solubilidade maior, o que facilita sua re-dissolução e agregação em partículas maiores. Para tanto, é necessário que o potencial químico das partículas inferiores aumente no processo de dissolução e precipitação, assim, resulta na precipitação e crescimento sob as partículas já existentes até que o estado de equilíbrio seja alcançado [110].

Thomson-Gibbs [111][112] indica que a direção das partículas menores para as superfícies das partículas maiores ocorre por consequência da diminuição do potencial químico das partículas em solução. Isso geralmente está vinculado à difusão [113].

O aquecimento por micro-ondas é capaz de acelerar o processo de nucleação e por consequência promover com maior efetividade a maturação dos cristais desejados. O mecanismo de *Ostwald Ripening* é responsável por produzir diferentes tipos de materiais, principalmente, os sintetizados pelos métodos hidrotermais convencionais e assistido por micro-ondas [114][115][116].

3.2.1.1. MÉTODO DE COPRECIPITAÇÃO

O método de coprecipitação é definido como uma maneira de sintetizar diferentes precursores em que a solução que contém a mistura de cátions é condicionada de modo que todos precipitem juntos. Portanto, refere-se a uma espécie de precipitação simultânea de cátions que são de interesse [117].

As reações químicas que ocorrem durante a coprecipitação formam espécies de baixa solubilidade em situações de supersaturação [118]. Se tratando da síntese de materiais inorgânicos nanométricos, a coprecipitação tende a envolver mecanismos mais complexos do que nas reações de formação de materiais metálicos. Isso se deve ao fato de que esses compostos mencionados cristalizam com menor facilidade, levando à formação de precipitados amorfos. Ainda, agentes para recobrir ou estabilizar a superfície podem ser necessários para minimizar a aglomeração de partículas. É possível cristalizar diretamente as nanopartículas inorgânicas, entretanto, essa reação

normalmente leva a formação de um precursor que necessita de uma etapa de secagem ou tratamento térmico para obter o produto final.

Esse método aparece como uma ótima alternativa e de baixo custo e oferece um processo em baixa temperatura para a síntese de nanomateriais. Ela se dá por meio de uma mistura de sais em um ambiente aquoso seguido da precipitação de um hidróxido [119]. Ocorrem dois processos durante a coprecipitação: a nucleação, onde se formam centros de cristalização, e o crescimento subsequente das partículas que se formam [120].

3.3. LiNbO₃ DOPADO COM FERRO

Para ser possível compreender o funcionamento da excitação eletrônica nos sólidos é importante que se conheça a respeito dos níveis de energia. Nos cristais existem vários átomos ligados que formam redes eletrônicas em que os elétrons são influenciados pelos núcleos adjacentes. Os átomos de modo isolado possuem estados quânticos caracterizados como níveis de energia discretos e quantizados, são os chamados orbitais atômicos (*s*, *p*, *d* e *f*). Um átomo que possui diversos elétrons distribui sempre seus elétrons nos menores níveis de energia possíveis, obedecendo ao Princípio de Exclusão de Pauli. Esses elétrons possuem spins, onde cada orbital possui dois elétrons com spins opostos. Quando cristalino, o material possui diversos átomos muito próximos dispostos em células unitárias que se repetem inúmeras vezes. A proximidade entre os átomos gera uma perturbação nos níveis de energia, que, por conta da quantidade de níveis de energia próximos, gera uma banda de energia quase contínua. Essa proximidade entre níveis energéticos atômicos nos sólidos é conhecida por teoria de bandas e exemplifica o funcionamento da condução elétrica nos sólidos [121].

Portanto, as bandas de energia são definidas como níveis de energia em que os elétrons podem estar presentes. Cada banda representa diversos estados quânticos permitidos, e entre bandas, existe uma faixa de energia não permitida [122]. Esta faixa de energia não permitida é chamada de “banda proibida” ou *gap* de energia, onde, não é possível encontrar elétrons presentes

[123]. As bandas são definidas como “banda de valência” (quando está completamente preenchida com elétrons) e “banda de condução” (quando vazia ou parcialmente preenchida) [124].

Os materiais podem ser classificados como condutores, semicondutores e isolantes. Quando as bandas de valência e condução estão sobrepostas, uma ampla quantidade de elétrons livres está disponível, tornando fácil a excitação eletrônica refletindo assim em um material condutor. Nos semicondutores, as bandas estão ligeiramente afastadas pela pequena faixa de energia proibida chamada *band gap*, onde não existem estados eletrônicos e, para que os elétrons possam ocupar este espaço, é necessário que consigam igualar ou superar a energia de *band gap*. Quando as bandas de valência e condução estão muito afastadas, possuímos um material isolante, nesse caso, os elétrons são suficientes para preencher apenas os níveis de energia da banda de valência [122].

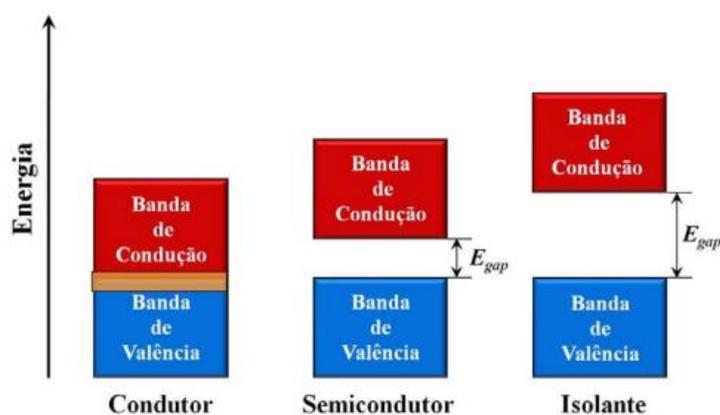


Figura 11 - Modelo esquemático das bandas eletrônicas dos condutores, semicondutores e isolantes. Adaptado de Deshpande, (2007) apud Sczancoski, (2011)[125].

As perovskitas ferroelétricas com estrutura ABO_3 pertencem à classe de materiais semicondutores. A ampla faixa de intervalo do *band gap* se dá por conta das características das ligações do metal com o oxigênio (A-O) e (B-O)[126]. Para que a excitação ocorra, é necessária uma transferência de carga do estado 2p do oxigênio (O) da banda de valência (BV) máxima para estados de metal de transição *d* na banda mínima de condução (BC). Por conta da diferença de eletronegatividade do oxigênio e dos átomos dos metais de

transição, a energia para transição de bandas acaba por ser ampla, podendo variar de 3 a 5 eV [127]. A banda proibida pode ser controlada pela desordem estrutural eletrônica da rede cristalina, possibilitando mudanças nas transições ópticas. Dessa forma, é possível fazer ajustes nas propriedades a partir da engenharia do *band gap* [128].

A introdução de impurezas, também conhecidas como dopantes, em um semicondutor tem o poder de modificar as características desses materiais. Quando essas impurezas substituem átomos na estrutura cristalina, são chamadas de impurezas substitucionais, e quando ocupam posições vazias na rede, são denominadas intersticiais. Essas impurezas contribuem para o aumento do número total de portadores de carga e provocam mudanças na proporção entre elétrons e lacunas [129][130].

Existem dois tipos de semicondutores impuros conhecidos como tipo-p e tipo-n. Em semicondutores tipo-p, a maioria dos portadores são lacunas, enquanto os elétrons representam a minoria dos portadores de carga. As impurezas nesse tipo são chamadas de aceitadoras ou receptoras, pois fornecem lacunas ao cristal, devido à sua valência ser menor que a do átomo do cristal. Já nos semicondutores tipo-n, ocorre o inverso, onde os elétrons são a maioria dos portadores de carga. A impureza é chamada de doadora, pois, devido à sua valência ser maior que a do átomo do cristal, ela fornece elétrons ao cristal [129][130].

A presença de impurezas em um semicondutor cria níveis permitidos de energia dentro da faixa de energias proibidas. No caso do semicondutor tipo-n, onde há um excesso de elétrons provenientes da impureza doadora, esses níveis ficam localizados próximo à faixa ou banda de condução. Já no semicondutor tipo-p, onde a impureza atua como receptora, esses níveis situam-se próximos à faixa ou banda de valência [130][131].

A introdução de impurezas, como metais de transição, como o ferro, em cristais semicondutores específicos pode resultar na formação de níveis de energia significativamente profundos e distantes das extremidades das bandas de valência e condução. Esses níveis de energia são localizados na faixa proibida ou banda proibida, desempenhando o papel de armadilhas que

capturam elétrons ou lacunas, os quais são os portadores de carga nos semicondutores [132].

Alguns trabalhos reportaram a dopagem de LiNbO_3 com Fe [133-135]. Os resultados obtidos indicam que a presença de Fe causa significativas alterações nas propriedades ópticas, estruturais e magnéticas do LiNbO_3 . Isso se dá por conta do Fe geralmente substituir o íon Li na estrutura atômica do material, causando deformações na rede cristalina [133][134].

3.4. PROPRIEDADES ÓPTICAS

A fotoluminescência é uma propriedade óptica frequentemente verificada em materiais semicondutores. Ela ocorre após a excitação eletrônica quando um feixe luminoso incide na superfície do material, que absorve fótons, e reflete em uma mudança de condição de equilíbrio dos portadores de carga, devido ao ganho de energia. No processo de decaimento, a energia em excesso é liberada, emitindo ou não fótons, e os elétrons excitados podem passar a emitir fótons com energias menores [136][137].

Nos materiais semicondutores, a propriedade luminescente é relacionada às impurezas e defeitos estruturais criados na obtenção do material. Quando estimulado por comprimentos de onda específicos, os elétrons da BV são transferidos para a BC, criando uma lacuna (buraco). Se a rede estrutural do material apresentar defeitos que geram níveis intermediários entre bandas, um elétron da BC ou de nível inferior pode preencher o buraco na BV ou acima desta [138]. Esse movimento eletrônico é chamado de recombinação e pode ser radiativa ou não radiativa. A recombinação radiativa é mais provável em baixas temperaturas quando a mobilidade do portador de carga é pequena. A recombinação não radiativa é resultante da dissipação de energia eletrônica em térmica para a rede cristalina via excitação de fônons [139].

Longo e colaboradores [140][141] afirmam que o comportamento da fotoluminescência em materiais do tipo perovskita ABO_3 está ligado à formação de *clusters*. Antes de o fóton atingir a estrutura cristalina, os defeitos estruturais causados pelas distorções e deformações (curto, médio ou longo alcance) provocam estados localizados nos intervalos entre as bandas, o que gera uma

distribuição de carga não homogênea na célula. Após a chegada do fóton, ocorre uma alteração na configuração da rede, gerando *clusters* (grau de distorção), aprisionando os elétrons. Por esse motivo, ocorre um decaimento dos fótons por processos de relaxamento radiativos ou não radiativos.

Pinheiro (2003)[142] investigou a luminescência de filmes finos cristalinos e amorfos de LiNbO_3 preparados pelo método dos precursores poliméricos. As propriedades ópticas foram estudadas por UV-Visível e por espectroscopia Raman. O filme amorfo apresentou luminescência, porém a posição do pico variava de acordo com o comprimento de onda aplicado para excitação. O *gap* da fase cristalina identificada foi maior do que na fase amorfa. Em materiais amorfos é comum surgirem novos níveis eletrônicos deslocados da região do *gap* de banda, o que facilita a possibilidade dos elétrons com pouca energia flutuarem entre níveis mais elevados e menos elevados, possibilitando o fenômeno de fotoluminescência.

3.5. PROPRIEDADES ELÉTRICAS

As propriedades elétricas, assim como as ópticas, estão relacionadas à teoria das bandas e são puramente dependentes da interação entre as bandas de energia de cada tipo de material.

3.5.1. Materiais dielétricos

Um material dielétrico é um material que possui a característica de isolante elétrico e exibe ou pode ser produzido para exibir uma estrutura de dipolo elétrico. Dessa forma, esses materiais podem ser polarizados mediante a aplicação de um campo elétrico. Assim, quando um material dielétrico é introduzido e um campo elétrico é aplicado, todo o sólido entre as placas fica polarizado. Como resultado dessa polarização gera um acúmulo de cargas positivas e negativas e ambas se deslocam na direção oposta, criando um campo elétrico interno formado pelos dipolos elétricos [121].

Esses materiais podem ser divididos em polares e apolares [121]. O que determina em qual fase o material está presente é a temperatura de *Curie* (T_c).

Acima da T_c a fase presente é a apolar e o material apresenta alta simetria e ausência de momentos dipolos. Abaixo da T_c surge a fase polar em que apresenta momentos dipolos permanentes. Essa fase pode ainda ser dividida em outros dois grupos principais que são classificados em dielétricos lineares e não lineares [143].

Os dielétricos lineares são dependentes da polarização com campo elétrico e não apresentam polarização espontânea quando o campo elétrico aplicado é retirado. Os dielétricos não lineares são capazes de apresentar polarização espontânea mesmo sem a influência de um campo elétrico aplicado. Nesse grupo, encontram-se os materiais do subgrupo ferroelétricos.

3.5.1.1. Ferroeletricidade

Os materiais ferroelétricos são os materiais capazes de apresentar polarização espontânea, sendo assim, polarizar na ausência de um campo elétrico externo. Além disso, podem alterar o vetor da polarização sob influência de um campo elétrico externo ou por uma fonte de radiação luminosa [144][145]. A curva de histerese é uma das características mais importantes destes materiais porque relaciona a polarização (P) com o campo elétrico aplicado. A Figura 12 ilustra a curva de histerese dos materiais ferroelétricos.

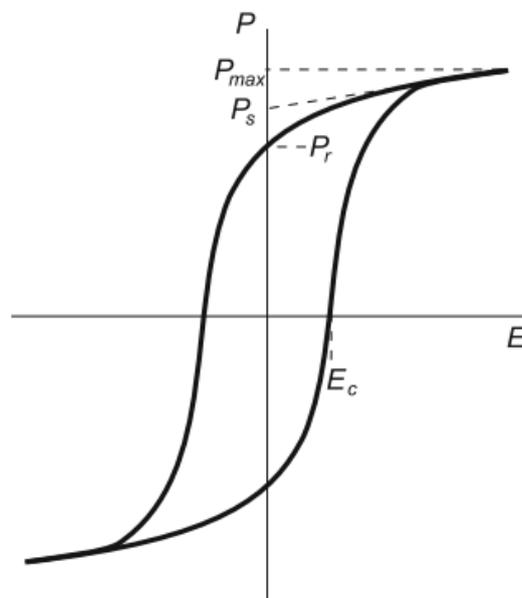


Figura 12 - Curva de histerese dos materiais ferroelétricos. Adaptado de Jaffe *et al. apud* Cain (2014)[146].

Os materiais ferroelétricos possuem uma temperatura em que acontece a transição de fase, chamada de temperatura de *Curie* (T_c). Com relação ao LiNbO_3 essa temperatura é definida entre 1150 °C e 1210 °C [75]. Acima da T_c o LiNbO_3 apresenta estrutura paraelétrica, deixando de apresentar polarização espontânea. Abaixo da T_c os átomos se rearranjam para uma nova posição, de modo que passem a apresentar fase polar, ocasionando o surgimento de dipolos elétricos responsáveis pela ferroeletricidade do material.

Os materiais que possuem propriedades ferroelétricas possuem grande potencial para aplicações fotovoltaicas e fotocatalíticas [147], e são originadas a partir da capacidade única de gerar fotovoltagem e fotocorrente ao longo da polarização espontânea [148], além da capacidade de separar cargas fotoexcitadas [147].

3.6. FOTOCORRENTE

A fotocorrente ocorre quando uma energia de irradiação tem contato com um dispositivo fotossensível. Quando a luz atinge o material, elétrons são excitados permitindo que se movimentem e gerem uma corrente elétrica [149]. Esse fenômeno é utilizado em diversos dispositivos fotossensíveis, como células solares [150] e fotodetectores [151].

A fotocorrente é o resultado de dois fenômenos: a irradiação da luz e a geração de um par elétron-buraco. Na análise da fotocorrente, um semicondutor é excitado por radiação, impulsionando elétrons para a banda de condução (B_c) gerando lacunas de elétrons na banda de valência (B_v). Para realizar a avaliação da fotocorrente, emprega-se uma célula fotoeletroquímica (PEC) composta por três eletrodos: referência, contra eletrodo e de trabalho. O eletrodo de referência (RE) é predominantemente Ag/AgCl , o contra eletrodo (CE) geralmente consiste em um fio de platina, e o eletrodo de trabalho (WE) é o material a ser analisado. Na composição, é crucial fixar a posição dos três eletrodos: CE e RE ficam nas laterais, enquanto o WE é inserido no porta amostras. A célula é preenchida com um eletrólito, fundamental para o sistema, pois proporciona um ambiente iônico facilitador das reações redox e das movimentações eletrônicas [150].

Para a escolha do eletrólito e sua concentração, deve-se levar em consideração a condutividade e a estabilidade química, para que não ocorra degradação dos eletrodos durante o ensaio. Os mais comumente utilizados são o hidróxido de potássio (KOH), hidróxido de sódio (NaOH) [152], sulfato de sódio (Na_2SO_4) [153] e o fosfato de monopotássico (KH_2PO_4) [154].

Em um processo fotoeletroquímico, a energia luminosa é convertida em corrente elétrica por conta da separação dos pares elétron (e^-) buraco (h^+). Esse processo ocorre na interface eletrodo/eletrólito. Na eletrólise, um potencial é aplicado entre WE e RE, e a corrente que flui entre WE e CE é registrada. Quando um fotoeletrodo é utilizado e há incidência de luz, observa-se um aumento na corrente elétrica registrada [150]. A presença de luz aumenta a corrente e a ausência de luz diminui. No escuro, a corrente atinge zero, e quando a luz incide, a corrente aumenta de acordo com o potencial aplicado.

3.7. FOTOCATÁLISE DE HIDROGÊNIO

O processo de fotocatalise heterogênea se refere ao aumento de velocidade na fotoreação pela ação de um catalisador. Geralmente são utilizados semicondutores inorgânicos que absorvem energia dos fótons de luz (ultravioleta, visível ou infravermelha) maiores ou iguais à energia do *band gap*. Essa excitação reflete em um salto dos elétrons presentes na banda de valência (BV) para a banda de condução (BC) por influência da adição energética recebida. Por consequência, surgem vacâncias na banda de valência criando par e^-/h^+ na banda de condução. Esses portadores de carga migram para a superfície do fotocatalisador para a formação de sítios oxidantes e redutores e são capazes de reagir com compostos orgânicos e degradá-los formando CO_2 e H_2O [155]. A Figura 13 ilustra o fenômeno de fotoativação e produção de radicais livres.

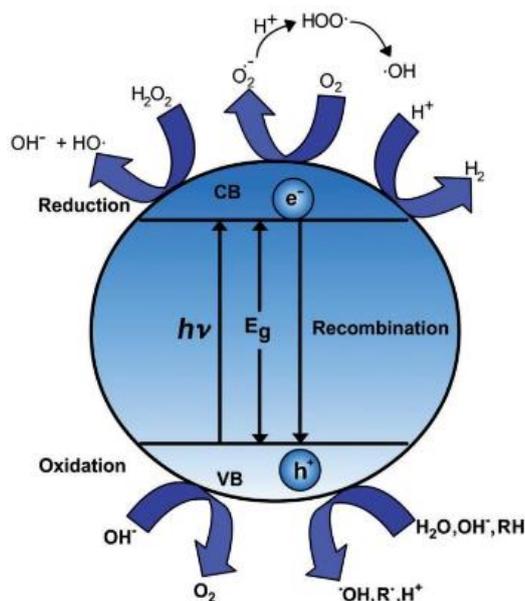


Figura 13 - Fotoativação de um semicondutor e da produção de radicais livres. Adaptado de Machado *et al.* (2012) [156].

A efetividade dos processos oxiredutivos está relacionada com o processo de migração e recombinação do par e^-/h^+ . Quanto menor a quantidade de recombinações, melhor é a efetividade do semicondutor no processo fotocatalítico, então, dopagens podem ser consideradas, pois são capazes de melhorar a eficiência dos fotocatalisadores [157][158][159].

Os radicais e portadores de carga que são formados a partir do par energético e^-/h^+ , são produtos altamente reativos, pouco seletivos e com alta capacidade de decompor compostos quimicamente estáveis. Os buracos possuem forte potencial na decomposição de diversos contaminantes tais como corantes, pesticidas [160], fungicidas [161], inseticidas [162] e muitos poluentes orgânicos [163]. Por isso, essa tecnologia vem sendo amplamente utilizada em diversos ambientes aquáticos e atmosféricos para tratamento de efluentes [157].

Um dos materiais mais estudados recentemente na aplicação fotocatalítica tem sido o dióxido de titânio (TiO_2) que apresenta elevada atividade fotocatalítica de hidrogênio, estabilidade, baixa toxicidade e baixo custo de produção. Entretanto, por apresentar *band gap* elevado (entre 3 eV e 3,5 eV), necessita de comprimentos de onda no espectro ultravioleta (UV), não sendo favorecido pela utilização em presença de luz visível, uma vez que, apenas 4% dela é composta por radiação ultravioleta (UV) [164].

Por conta disto, surge a possibilidade de se utilizarem materiais ferroelétricos em processos que envolvem a fotocatalise heterogênea. A utilização de perovskitas têm proporcionado relativas melhoras nas atividades fotocatalíticas de hidrogênio por conta da polarização permanente que é capaz de separar de modo efetivo os portadores de carga fotoexcitados. Os materiais ferroelétricos apresentam propriedades fotoquímicas intrínsecas relacionadas aos dipolos internos devido à falta de simetria da estrutura cristalina [147].

Alguns materiais da estrutura perovskita que possuem potencial para processos que envolvem fotocatalise de hidrogênio são os titanatos (SrTiO_3 , BaTiO_3 , FeTiO_3)[165][166][167], tantalatos (KATaO_3 , AgTaO_3)[168][169] e o niobatos (NaNbO_3 , KNbO_3 , LiNbO_3)[170][171][172].

O LiNbO_3 compõe a classe de materiais ferroelétricos, possui célula unitária polar e, portanto, a polarização elétrica é reversível por indução de um campo elétrico externo. A polarização espontânea é originada pelo rearranjo dos íons da estrutura cristalina e depende da posição dos íons ou da ordenação de cargas das múltiplas valências [147].

O efeito da polarização nos materiais ferroelétricos produz cargas opostas na superfície de domínios c^+ e c^- . O campo de despolarização atuante exibe a carga na superfície e faz com que os portadores de carga fotogerados sejam separados e se movimentem em direções opostas. Os elétrons criam uma região onde a carga c^+ é acumulada e as lacunas formam uma região de depleção de carga no domínio c^- . Assim, criam-se os espaços de oxidação e de redução fotoquímica, responsáveis pela separação fotocatalítica da água.

Em 2011, Matt Stock e Steve Dunn [173] descobriram que o LiNbO_3 é capaz de produzir mais produtos por luz visível e ultravioleta quando comparado ao TiO_2 apesar do *band gap* superior (3,78 eV). O surpreendente rendimento maior é explicado por conta da forte polarização remanescente ($70 \mu\text{C}/\text{cm}^2$), que não foi encontrado no TiO_2 . A polarização remanescente facilita a melhoria no tempo de vida do portador e por consequência necessita menor injeção de energia de carga, melhorando a eficiência do LiNbO_3 .

4. METODOLOGIA

O fluxograma da Figura 14 apresenta a parte experimental realizada no escopo deste trabalho.

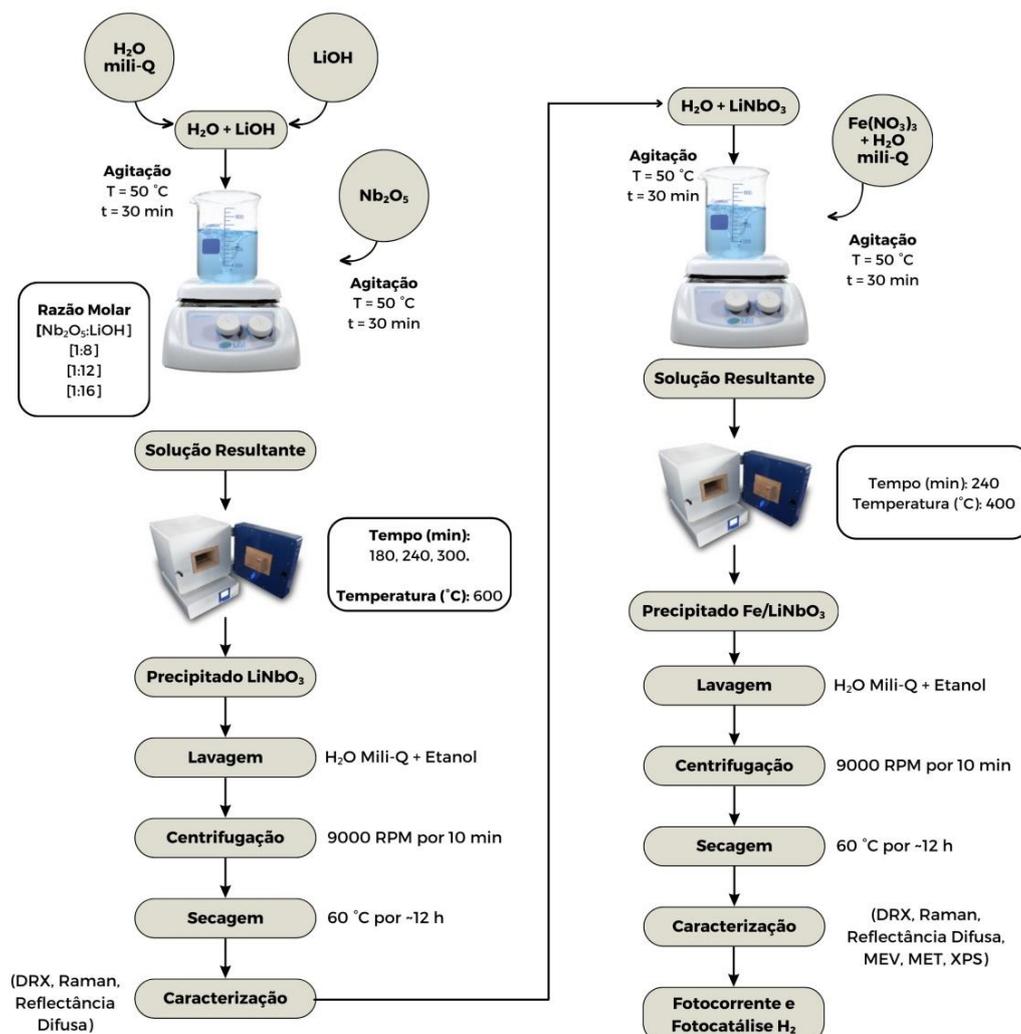


Figura 14 - Fluxograma do procedimento experimental desenvolvido neste trabalho.

4.1. MATERIAIS

Para a síntese dos catalisadores à base de LNO foram utilizados os seguintes reagentes: pentóxido de nióbio (Nb_2O_5 , 99,8% de pureza, CBMM – Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração), hidróxido de lítio (LiOH , 99,9% pureza, Sigma Aldrich), nitrato de ferro nona hidratado ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$,

99,9% pureza, Sigma Aldrich) álcool etílico (99,5%, Dinâmica, Brasil) e água mili-Q ($\sigma = 0,054 \mu\text{s}\cdot\text{cm}^{-1}$ a 25°C).

4.2. MÉTODO DE OBTENÇÃO

A obtenção do LiNbO_3 se deu por uma rota simples de síntese associada a um tratamento térmico rápido. Os pós de LiNbO_3 foram caracterizados por difração de raios X, espectroscopia de Raman e análise de *band gap*. Após a avaliação dos materiais obtidos, o pó obtido na razão molar [1:12] e em tempo de síntese de 4 horas foi definida para ser conduzida para dopagem, em função de apresentar maior intensidade e padronização de picos em Raman e DRX, além de apresentar *band gap* menor. Após a obtenção dos pós de LiNbO_3 dopados com Fe, as caracterizações foram novamente realizadas e a fotocorrente e fotocatálise de H_2 foram avaliadas.

4.2.1. Síntese do LiNbO_3

A H_2O Mili-Q foi previamente aquecida a 50°C em um agitador magnético com aquecimento e então foi adicionado lentamente o LiOH . Para homogeneização, a solução foi agitada durante 30 minutos. Posteriormente, foi adicionado Nb_2O_5 e agitado por mais 30 minutos para atingir a homogeneização completa. As proporções molares [Nb:Li] utilizadas foram, respectivamente, [1:8], [1:12] e [1:16]. A solução resultante foi adicionada a um cadinho de cerâmica de 100 mL e conduzida a um forno do tipo mufla (Sanchis). O tratamento térmico foi realizado na temperatura de 600°C e em tempos variados (180, 240 e 300 minutos). A rampa de aquecimento utilizada foi de 10°C por minuto. Foram realizados estudos preliminares com temperaturas e tempos inferiores que levaram a não formação da fase cristalina desejada.

Ao final da reação, o forno foi resfriado de modo inercial até atingir a temperatura ambiente. O produto da reação foi lavado com etanol e água mili-Q e centrifugado (centrífuga Quimis H2050R) durante 10 minutos por 9000 rpm até atingir a estabilização do pH. Em seguida, o precipitado foi seco (estufa Jung, JV 0990) por aproximadamente 12 h na temperatura de 60°C .

4.2.2. Síntese do LiNbO₃ dopado com Fe

Para a preparação de Fe/LiNbO₃, o pó cristalino de LiNbO₃ foi dopado com 1, 2 e 5% em peso de Fe, adaptando a metodologia de Zielińska, 2014 [174]. Assim, 0,3 g de LiNbO₃ foram dispersos em 40 mL de água deionizada e após 30 minutos de agitação, uma solução contendo 1,6 mL de água Mili-Q e diferentes quantidades de Fe(NO₃)₃ · 9 H₂O foi adicionada e novamente agitada por mais 30 minutos até a homogeneização. A solução foi tratada termicamente durante 240 minutos na temperatura de 400 °C em taxa de aquecimento de 10 °C/min em forno tipo mufla. Após o término do tratamento térmico, os produtos foram lavados e secos utilizando a mesma metodologia empregada para as amostras não dopadas.

4.3. MÉTODOS DE CARACTERIZAÇÃO

4.3.1. Difração de raios X

A difração de raios X foi realizada no intuito de determinar as fases cristalinas presentes nos pós produzidos. Foi utilizado um equipamento PHILIPS (modelo X'Pert MPD), equipamento com monocromador curvado de grafite, radiação Cu-K_α (1,54184 Å) e ânodo fixo de cobre, operando a 40 kV e 40 mA. O intervalo dos ângulos 2θ analisados foi de 10 a 80°.

Os dados obtidos foram analisados pelo programa X'Pert HighScore. A identificação das fases presentes foi realizada utilizando o banco de dados ICDD – JCPDS. Desta forma, também foi verificado o deslocamento do pico principal para a confirmação da dopagem de Fe no LiNbO₃.

4.3.2. Espectroscopia Raman

As análises de espectroscopia Raman foram realizadas por meio de um espectrômetro microRaman, marca RENISHAW modelo inVia, com laser de comprimento de onda de 532 nm. A exposição foi de 20s e foi utilizado 5% da potência do *laser*.

4.3.3. Reflectância Difusa

A determinação da energia de banda proibida (*band gap energy*) nas amostras foi realizada empregando a teoria de Kubelka-Munk para analisar as curvas de reflectância de luz UV-Visível. Essas curvas foram obtidas por meio de espectroscopia de reflectância difusa utilizando o equipamento Cary 5000 da Agilent, equipado com uma esfera integradora (DRA-1800).

4.3.4. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A avaliação morfológica das amostras foi conduzida por meio da Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) utilizando o equipamento EVO MA10 da marca Carl Zeiss. As amostras foram fixadas em *stubs* com fita adesiva dupla-face de carbono, montadas em porta-amostras de alumínio que após passou por recobrimento de ouro por *sputtering* para aumento de condutividade do material das amostras. As imagens foram adquiridas sob uma voltagem de 10 kV.

4.3.5. Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)

Para avaliar o tamanho e a característica das partículas, foram realizadas imagens com Microscópio Eletrônico de Transmissão (MET) de 120 keV, modelo Jeol, JEM-1400.

4.3.6. Espectroscopia de Fotoelétrons Excitados por Raios X (XPS)

A técnica de espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X é caracterizada por sua abordagem quantitativa, contabilizando os elétrons expelidos da superfície da amostra sob a irradiação de raios X. Na condução desta análise, empregou-se o espectrômetro OmicronSPHERA, utilizando radiação Al K α (1486,6 eV). O *software* CasaXPS foi empregado para a análise e interpretação dos dados obtidos.

4.4. ANÁLISE DE FOTOCORRENTE

Para conduzir esta análise, foi necessário converter os pós em filmes. Nesse processo, preparou-se uma solução de etanol contendo 0,1 M de cada amostra. Como base para a deposição, empregou-se uma lâmina de vidro revestida com óxido de estanho dopado com flúor (FTO), com dimensões de 15 mm x 25 mm. Essas lâminas foram submetidas a uma limpeza ultrassônica de 30 minutos e secas em ambiente aberto. A técnica de *dip-coating* foi utilizada durante a deposição, submergindo o vidro na solução a uma velocidade de 5 cm/min. Após a deposição, os filmes foram submetidos a um tratamento térmico a 600 °C, com uma taxa de aquecimento de 2 °C/min e uma etapa de patamar de 1 h.

A medição da fotocorrente foi realizada usando um potenciostato (AUTOLAB, PGSTAT 101N) e um simulador de luz solar (LOT Quantum Design, GmbH). O eletrólito empregado foi uma solução de hidróxido de sódio (NaOH) com concentração de 0,2 M. As medições foram conduzidas na faixa de potencial entre -1,5 e 1,5 V em relação a Ag/AgCl. O eletrodo de referência foi o eletrodo Ag/AgCl (RE), enquanto o contraeletrodo consistiu em um fio de platina (CE). Os eletrodos de trabalho (WE) foram os filmes de LiNbO₃ dopados e não dopado.

4.5. PRODUÇÃO DE HIDROGÊNIO

Para realizar as medidas fotocatalíticas de produção de H₂, foi utilizado um sistema com uma lâmpada de xenônio de 300 W (PerkinElmer: Cermex PE300). Uma quantidade de 25 mg de cada amostra foi dispersa em um reator com janela de quartzo em 90 ml de solução 0,1 M metanol-água. O metanol foi utilizado como reagente de sacrifício para diminuir a taxa de recombinação do par elétron-lacuna fotogerado, com o objetivo de agir como doador de elétrons e ser oxidado pelas “lacunas” fotogeradas na banda de valência. A solução foi previamente borbulhada com argônio para retirada de oxigênio dissolvido. A geração de H₂ foi monitorada pelo período de 3 h, mantendo a temperatura constante durante o processo em 25 °C. A análise dos gases gerados foi feita em cromatógrafo a gás da marca Agilent com coluna molecular sieve “Ms5a” e

com argônio como gás de arraste. O detector utilizado foi de condutividade térmica (TCD) para os gases H_2 e O_2 .

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1. OBTENÇÃO DO LiNbO_3

O tempo de tratamento térmico de 1 h foi previamente testado e não permitiu a obtenção do LiNbO_3 . Os tempos de síntese investigados foram 3 h, 4 h e 5 h variando-se também as razões molares $[\text{Nb}_2\text{O}_5:\text{LiOH}]$ em [1:8], [1:12] e [1:16]. A temperatura investigada foi de 600 °C para todas as razões molares e tempos de síntese.

5.1.1. Difração de Raios X

Todas as amostras obtidas foram analisadas por difração de raios X. A Figura 15 expõe os padrões de DRX dos pós produzidos nas razões molares $[\text{Nb}_2\text{O}_5:\text{LiOH}]$ (a)1:8, (b)1:12 e (c)1:16 tratados termicamente a 600°C por 3, 4 e 5 h. Os resultados indicam a presença da fase cristalina romboédrica de LiNbO_3 (JCPDS n° 85-2456) em todas as amostras investigadas, ou seja, independente da razão molar ou tempo de tratamento térmico empregado. As amostras obtidas em 4 h foram as que apresentaram maior intensidade nos picos entre as razões molares produzidas, indicando assim, um comportamento similar na formação estrutural dos cristais de LiNbO_3 neste tempo de tratamento térmico.

Conforme exposto na Figura 15, é possível identificar em (a) a presença do LiNbO_3 e da segunda fase LiNb_3O_8 (JCPDS n° 36-0307). Na Figura 15(b) e (c), é possível visualizar a diminuição da quantidade de picos de LiNbO_3 e LiNb_3O_8 e conseqüentemente um aumento de picos referentes ao NbO (JCPDS n° 74-1709). É perceptível que o fator tempo influencia na redução da quantidade e intensidade dos picos referentes ao LiNbO_3 e aumento de picos referentes à segunda fase LiNb_3O_8 e do surgimento do NbO .

A adição em excesso de hidróxido de lítio pode resultar na diminuição da presença do niobato de lítio no produto final das amostras. A razão para esse fenômeno pode ser atribuída ao fato que o excesso de lítio leva a formação de produtos mais solúveis que podem ser removidos durante o processo de lavagem do produto. Assim, é possível identificar dois fenômenos concorrentes durante a metodologia de síntese empregada: i) a formação da estrutura

cristalina da fase pura LiNbO_3 ; e ii) a fase amorfa causada pela presença do lítio, que é um material fundente de óxidos em geral. O lítio é o fator que influencia na difusão atômica, ou seja, quanto mais tempo e temperatura, maior a difusão [175].

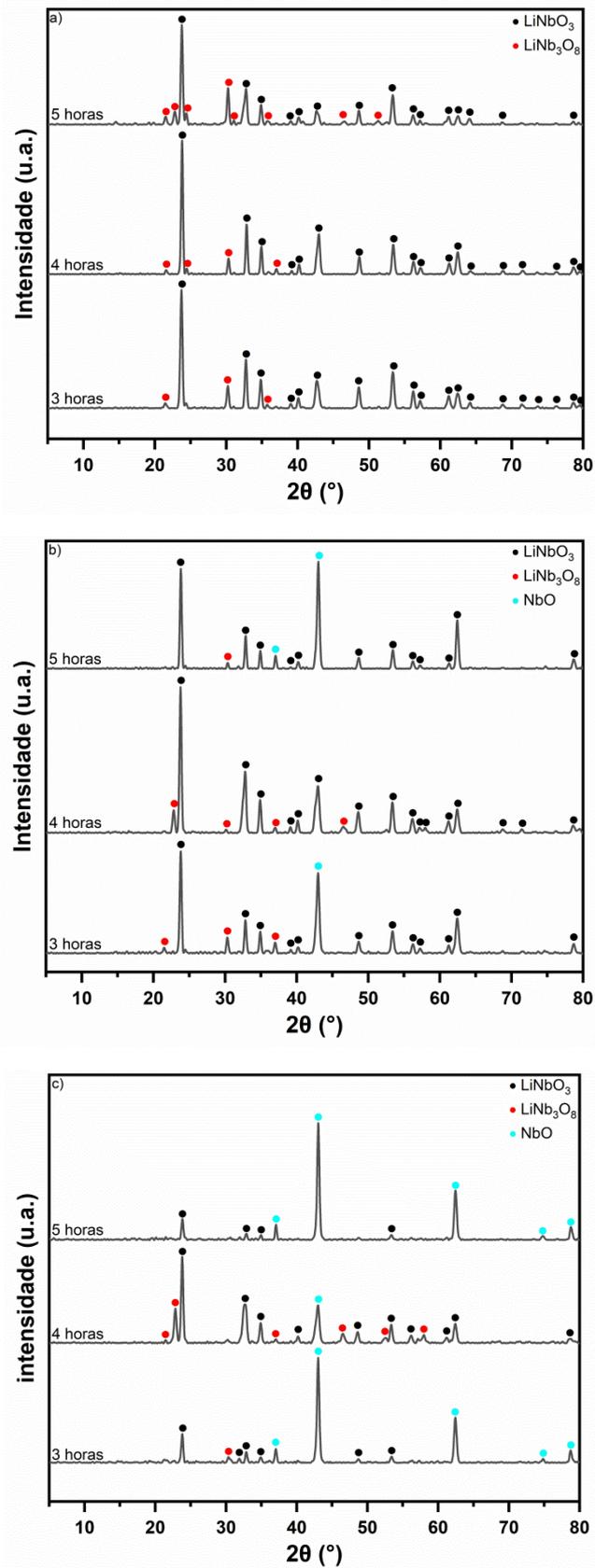
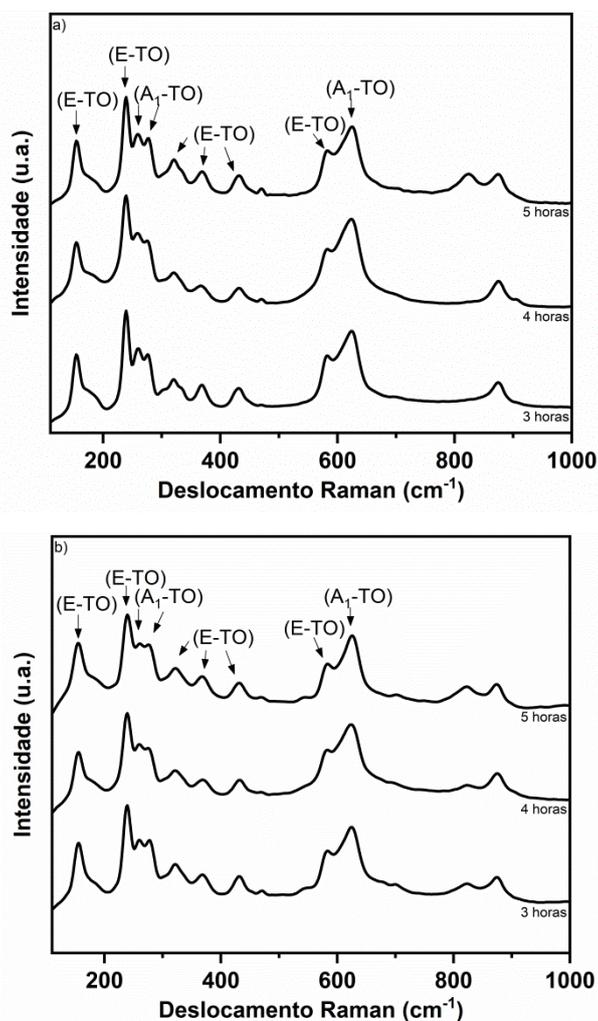


Figura 15 - Difratogramas de raios X das amostras de LiNbO₃ sintetizadas nas razões molares [Nb₂O₅:LiOH] a) [1:8] b) [1:12] c) [1:16] nos tempos de tratamento térmico de 3 h, 4 h e 5 h.

Fatores como metodologia, temperatura e tempo de tratamento térmico são parâmetros altamente influentes na cristalização do LNO. Liu e Xue [165] encontraram a segunda fase LiNb_3O_8 ao realizarem a síntese a 700°C e 800°C por meio de síntese por reação de combustão, utilizando ureia como combustível. A diminuição da presença de lítio se dá por conta da volatilização do elemento durante o processo de cozimento ou recozimento [175-177].

5.1.2. Espectroscopia Raman

A Figura 16 apresenta os espectros Raman dos pós produzidos nas razões molares $[\text{Nb}_2\text{O}_5:\text{LiOH}]$ (a)[1:8], (b)[1:12] e (c)[1:16] tratados termicamente a 600°C por 3, 4 e 5 h.



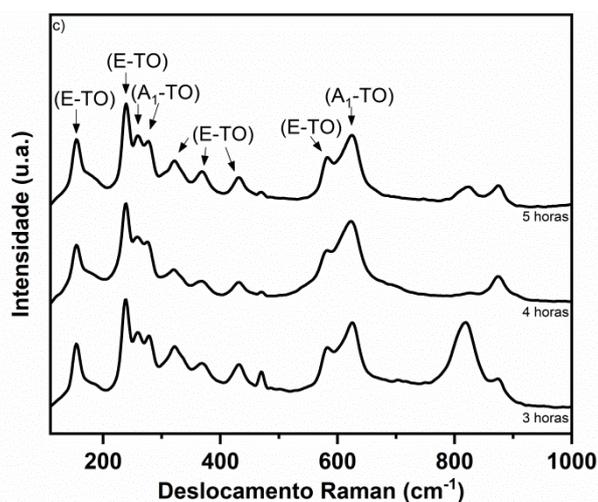


Figura 16 - Espectros Raman das amostras de LiNbO₃ sintetizadas nas razões molares [Nb₂O₅:LiOH] a) [1:8] b) [1:12] c) [1:16] nos tempos de tratamento térmico de 3 h, 4 h e 5 h.

Os resultados encontrados para espectroscopia Raman corroboram com os resultados obtidos nos difratogramas de raios X. Os picos identificados como fônons ópticos transversos indicam a presença da fase ferroelétrica do LNO assim como à composição estrutural romboédrica, já identificada nos DRX's [178][179].

De acordo com a literatura, as bandas observadas em 154, 177, 237, 320, 369, 431 e 580 cm⁻¹ são atribuídos aos modos de fônons ópticos transversos E (TO) e em 258, 277 e 625 aos modos de fônons ópticos transversos A₁ (TO). A banda fraca que ocorre nos espectros em 873 cm⁻¹ refere-se a um ramo E longitudinal. As demais bandas identificadas em ~470, ~543, ~700, ~750, ~821 cm⁻¹ podem ser atribuídas à segunda fase LiNb₃O₈ presente nas amostras [180].

5.1.3. Reflectância Difusa

O ensaio de reflectância difusa foi realizado para obter as propriedades ópticas das amostras. A Tabela 2 apresenta os valores de energia de *band gap* obtidos a partir da função Kubelka-Munk para as amostras produzidas em diferentes razões molares e tempos de tratamento térmico.

É possível observar que a variação entre as amostras obtidas por diferentes razões molares e tempos de síntese foi entre 3,55 eV e 4,37 eV. As amostras produzidas em 3 e 5 h possuem um *gap* de energia próximo variando

entre 4,22 eV até 4,37 eV. Já as amostras produzidas em 4 h registraram uma energia mais baixa assim como uma variação de energia menor entre as razões molares (3,55 eV a 3,65 eV).

Tabela 2 - Valores de *band gap* (eV) do LiNbO₃ sintetizado pelo método de coprecipitação assistido por um tratamento térmico à 600 °C durante 3, 4 e 5 h nas razões molares [Nb₂O₅:LiOH] de [1:8], [1:12] e [1:16].

Tempo de tratamento térmico	<i>Band gap</i> (eV)		
	[1:8]	[1:12]	[1:16]
3 h	4,22	4,29	4,36
4 h	3,55	3,63	3,65
5 h	4,26	4,36	4,37

A variação da energia de *band gap* é dependente principalmente da quantidade de defeitos presentes na estrutura do material [181]. Levando em consideração os difratogramas obtidos (Figura 15), as amostras obtidas em 4 h foram as que apresentaram maior intensidade nos picos entre as razões molares produzidas, o que pode ter resultado em um comportamento similar na formação estrutural dos cristais de LiNbO₃ e conseqüentemente em valores de *band gap* menores e mais próximos entre razões molares. Fato é que o LiNbO₃ é um material bastante sensível a variações em sua composição estrutural sendo afetado por sua metodologia e tempo de tratamento térmico e pelo tipo de precursor a ser utilizado [181]. Na literatura, é possível encontrar resultados de *band gap* para o LiNbO₃ que podem variar de 3,3 eV até 4,7 eV [182-185]. Os resultados obtidos para este trabalho estão dentro do intervalo de valores esperados.

5.2. OBTENÇÃO DO LINBO₃ DOPADO COM FERRO

A partir dos resultados obtidos na investigação realizada, quanto à influência da razão molar e do tempo de tratamento térmico nos catalisadores produzidos, o pó de LiNbO₃ produzido na razão molar [Nb₂O₅:LiOH] [1:12] a 600 °C durante 4 h de tratamento térmico foi utilizado como precursor para ser dopado com Fe, em função de apresentar maior intensidade e padronização

de picos em Raman e DRX, além de resultado para reflectância difusa reduzido. O Fe foi adicionado por meio do precursor $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$. Para isso, 0,3g de niobato de lítio foram dopados com 1%, 2% e 5% de Fe em massa pelo método de impregnação, seguido de tratamento térmico por 4 h a 400 °C.

5.2.1. Difração de Raios X

A difração de raios X foi realizada a fim de verificar a presença de Fe nas fases resultantes. A Figura 17 apresenta os difratogramas do pó não dopado, razão molar (razão molar 1:12 / tempo de tratamento térmico: 4 h / temperatura de tratamento térmico: 600 °C], e dos pós dopados com 1%, 2% e 5% em massa de ferro tratados termicamente a 400 °C durante 4 h.

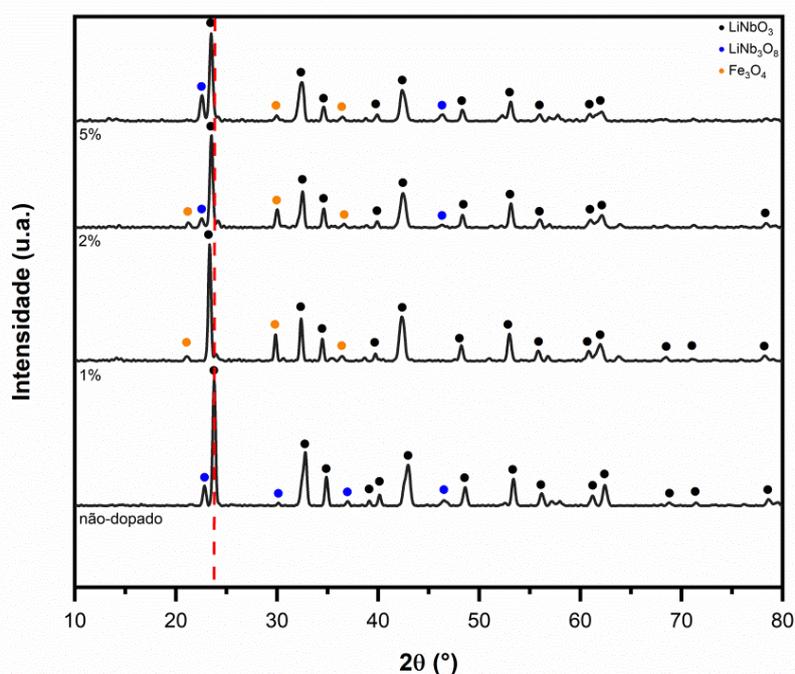


Figura 17 - Difratogramas de raios X do pó não-dopado, razão molar ([1:12], após 4 h a 600 °C), e dos pós dopados com 1%, 2% e 5% em massa de ferro tratados termicamente a 400 °C durante 4 h.

De acordo com a Figura 17, é possível identificar um pequeno deslocamento à esquerda no principal pico de LiNbO₃ destacado em 2θ 23,71° em virtude da inserção do Fe na estrutura cristalina do LiNbO₃, além do surgimento da terceira fase Fe₃O₄ (JCPDS n° 89-0950). Os picos em 2θ 21,17°;

30,02° e 36,42° referem-se à presença do Fe₃O₄ presente nas amostras. Essa fase de óxido de ferro é resultante provavelmente da não reação do substrato adicionado com a estrutura original do LiNbO₃. O deslocamento do pico 23,71° está relacionado ao encurtamento da rede e uma ligeira distorção causada pela presença de Fe na estrutura cristalina romboédrica LiNbO₃ (JCPDS n° 85-2456)[186][187]. As ligações Fe – Nb são mais estreitas do que as ligações Li – Nb e resultam em flexões nos ângulos entre Li/Nb/Fe – O, causando uma expansão no eixo *c* [188]. Essa expansão foi também avaliada pela espectroscopia Raman.

5.2.2. Espectroscopia Raman

De acordo com a Figura 18, a influência da adição do Fe é evidenciada pelo deslocamento da intensidade do pico em 258 cm⁻¹ para 273 cm⁻¹ nas amostras dopadas com 1% e 2% de Fe, indicando que a dopagem com o metal provocou deformação na estrutura cristalina de NbO₆ [189]. Segundo Caciuc *et al.* [190], o modo A₁(TO) corresponde a uma vibração ao longo do eixo *c* do íon Nb. Essa intensidade reduz de acordo com o aumento da quantidade de dopante adicionado, chegando a retornar à intensidade original pré-dopagem na amostra com 5% de Fe. A adição de dopante também promove um encurtamento entre as bandas iniciais da amostra sem Fe em 258 e 276 cm⁻¹. Esse encurtamento aumenta de acordo com a adição de dopante.

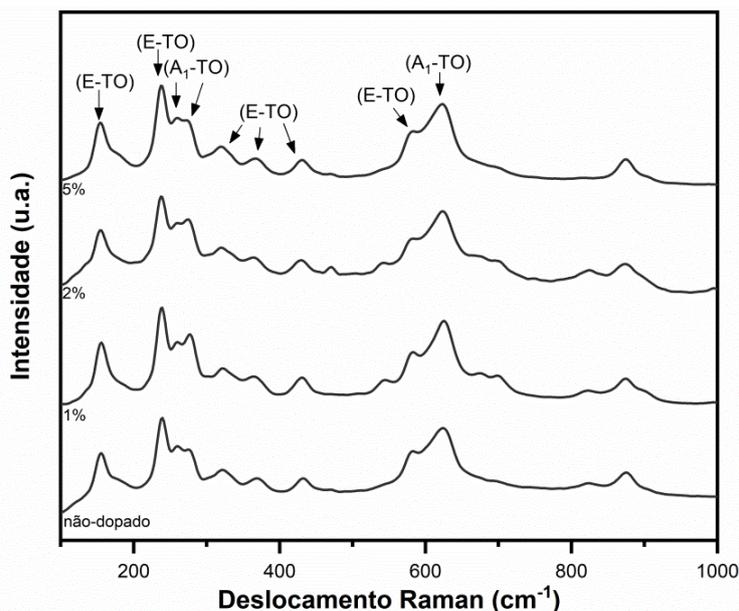


Figura 18 - Espectroscopia Raman do LiNbO_3 não dopado, razão molar ([1:12] 4 h a $600\text{ }^\circ\text{C}$), e dos Fe/LiNbO_3 dopados com 1%, 2% e 5% em massa de ferro tratados termicamente a $400\text{ }^\circ\text{C}$ durante 4 h.

Ainda, o pico em 177 cm^{-1} referente ao modo E(TO) é observado em LiNbO_3 e desaparece em 1% e 2%. Esse pico é referente à flexão O-Nb-O [189]. Portanto, pode-se dizer que a inserção do Fe na estrutura do LiNbO_3 em substituição ao Li causa deformações na estrutura do NbO_6 [188].

5.2.3. Reflectância Difusa

A Tabela 3 apresenta os valores de energia de *band gap* para a amostra não dopada, obtida na razão molar [1:12] em tempo de tratamento térmico 4 h e $600\text{ }^\circ\text{C}$ de tratamento térmico, e amostras dopadas com 1%, 2% e 5% em massa de Fe.

Tabela 3 - Valores de band gap (eV) para as amostras não dopada ([1:12] 4 h a $600\text{ }^\circ\text{C}$) e dopadas em 1%, 2% e 5% em massa de Fe em LiNbO_3 .

Amostra	Band gap (eV)
não-dopado	3,63
1% massa Fe/LiNbO_3	3,53
2% massa Fe/LiNbO_3	3,42
5% massa Fe/LiNbO_3	3,39

Como pode ser observado, a inserção do metal Fe em LiNbO_3 promoveu redução dos valores de energia de *band gap*. A presença de dopagem em LiNbO_3 além da presença da terceira fase de Fe_3O_4 são responsáveis por reduzirem esses resultados, uma vez que, o Fe_3O_4 possui *band gap* aproximado de 2,50 eV [191]. O valor de *band gap* decresce de acordo com o aumento na concentração de dopante adicionado, iniciando em 3,63 eV e reduzindo em 0,10 eV para 1%, 0,21 eV para 2% e 0,24 eV para 5%. A dopagem com íons metálicos aumenta o grau de deformação das órbitas O^{-2p} e diminui a largura da energia de banda proibida e energia de transição, dessa forma, a dopagem contribui na excitação de mais pares elétrons/buraco [192], aumentando as taxas de reação redox [193] e melhorando a capacidade de adsorção [194].

5.2.4. Microscopia Eletrônica de Varredura

A Figura 19 apresenta as imagens por MEV das amostras de LiNbO_3 não-dopado, obtido na razão molar $[\text{Nb}_2\text{O}_5:\text{LiOH}]$ [1:12], com tempo de tratamento térmico de 4 h e tratamento térmico a 600 °C, e das amostras de Fe/LiNbO_3 com 1%, 2% e 5% em massa de Fe.

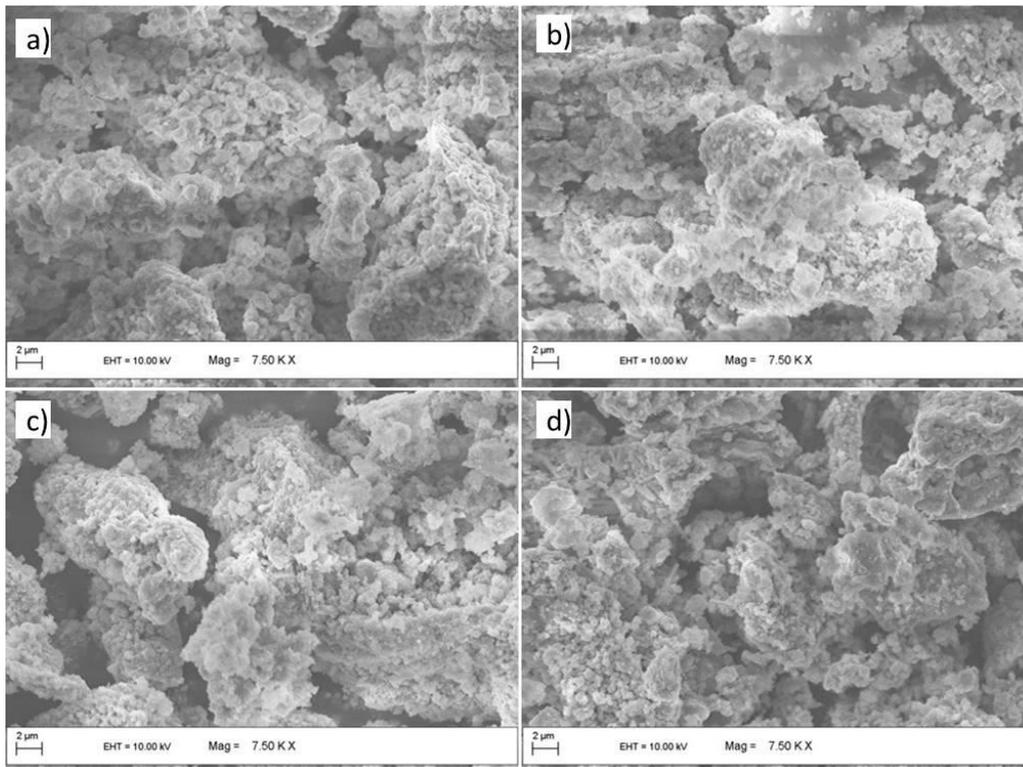


Figura 19 - Imagens por MEV das amostras de LiNbO_3 a) não-dopado; b) 1% Fe/ LiNbO_3 ; c) 2% Fe/ LiNbO_3 ; d) 5% Fe/ LiNbO_3 .

As imagens produzidas por MEV estão de acordo com a literatura [75][82][85][91][93] e, evidenciam que as partículas possuem uma alta dispersão de tamanhos de aglomerados e formam estruturas irregulares, ocas e com cavidades. Isso pode ser atribuído à volatilização do elemento Li no processo de formação de novas partículas, resultando em partículas de LiNb_3O_8 e redes entre as partículas [195][196].

5.2.5. Microscopia Eletrônica de Transmissão

A Figura 20 apresenta imagens por Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET) e demonstra que a morfologia das partículas se assemelha a esferas irregulares. As partículas das amostras possuem diâmetro de aproximadamente 200 nm. Não são percebidas significativas alterações morfológicas em virtude da adição do Fe.

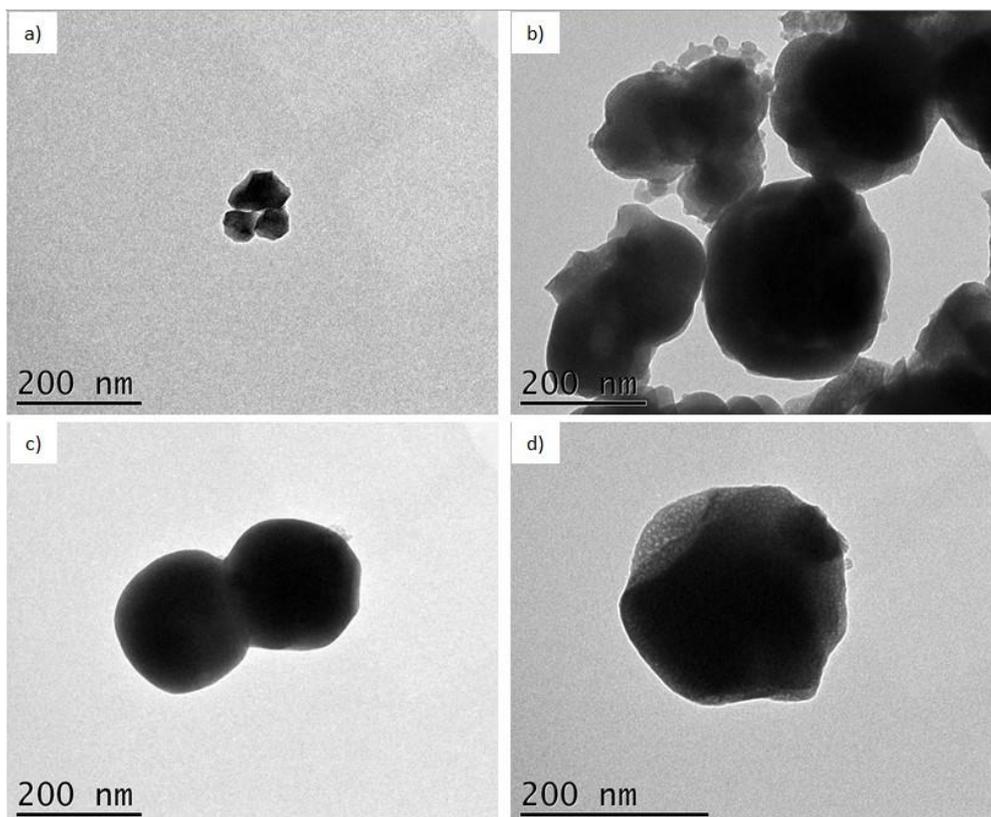


Figura 20 - Imagens por MET das amostras de LiNbO_3 a) não-dopado; b) 1% Fe/ LiNbO_3 ; c) 2% Fe/ LiNbO_3 ; d) 5% Fe/ LiNbO_3 .

5.2.6. Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X

As análises de XPS foram realizadas a fim de identificar o estado químico dos elementos presentes nos niobatos de lítio obtidos após dopagem. As Figuras 21, 22 e 23 apresentam as linhas de fotoelétrons em energias de ligação. O Li_{1s} que diz respeito ao Li^+ aparece em 55,5 eV, em 207 e 210 eV foi encontrado o $\text{Nb } 3d_{5/2}$ e $\text{Nb } 3d_{3/2}$ respectivamente, que se referem ao íon Nb^{5+} [197]. Em 533 eV é visualizado um pico de O_{1s} característico para o oxigênio em óxidos metálicos. O Fe 2p aparece nas energias de ligação Fe $2p_{3/2}$ e $2p_{1/2}$ sendo 712 e 725 eV, o que traduz que o estado de oxidação do Fe é uma mistura entre íons bivalentes e trivalentes [198].

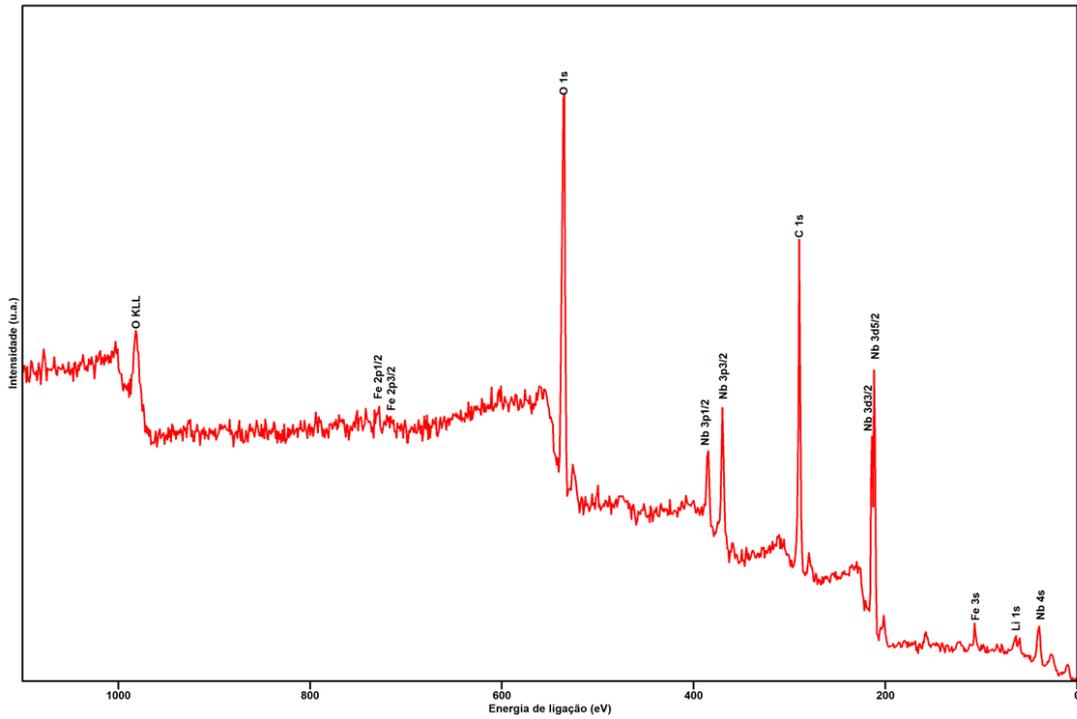


Figura 21 - Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X realizado na amostra 1% Fe/LiNbO₃.

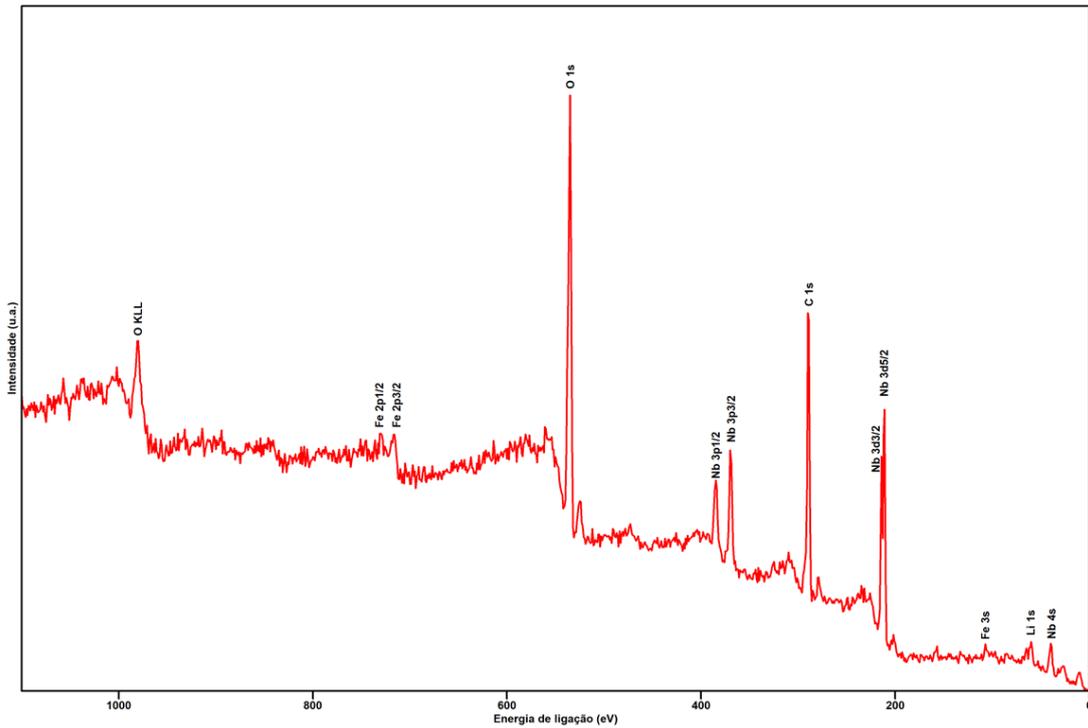


Figura 22 - Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X realizado na amostra 2% Fe/LiNbO₃.

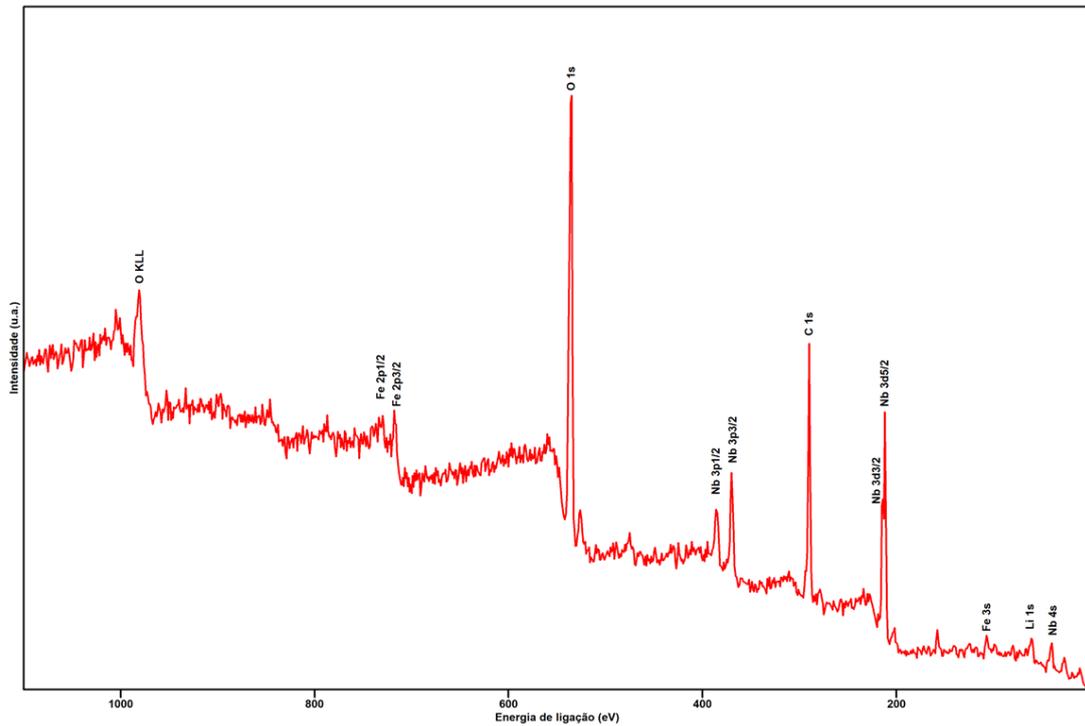


Figura 23 - Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X realizado na amostra 5% Fe/LiNbO₃.

5.3. FOTOCORRENTE

A Figura 24 apresenta as curvas de densidade de corrente *versus* o potencial aplicado em LiNbO₃ e nas amostras dopadas com Fe com e sem iluminação. Em verificação aos resultados obtidos, é possível constatar que todas as amostras apresentaram maior densidade de corrente quando expostas à luz em comparação ao escuro. A amostra 5% Fe/LiNbO₃ foi a que apresentou maior densidade de corrente ($\pm 0,260$ A/cm²), seguida da amostra 2% Fe/LiNbO₃ ($\pm 0,250$ A/cm²), 1% Fe/LiNbO₃ ($\pm 0,030$ A/cm²), e por último a sem *doping* ($\pm 0,005$ A/cm²). Esses resultados se correlacionam com os resultados obtidos para o *band gap*, quando o LiNbO₃ puro apresentou um *band gap* maior, ratificando que quanto maior a quantidade de dopante utilizado, maior a densidade de corrente obtida.

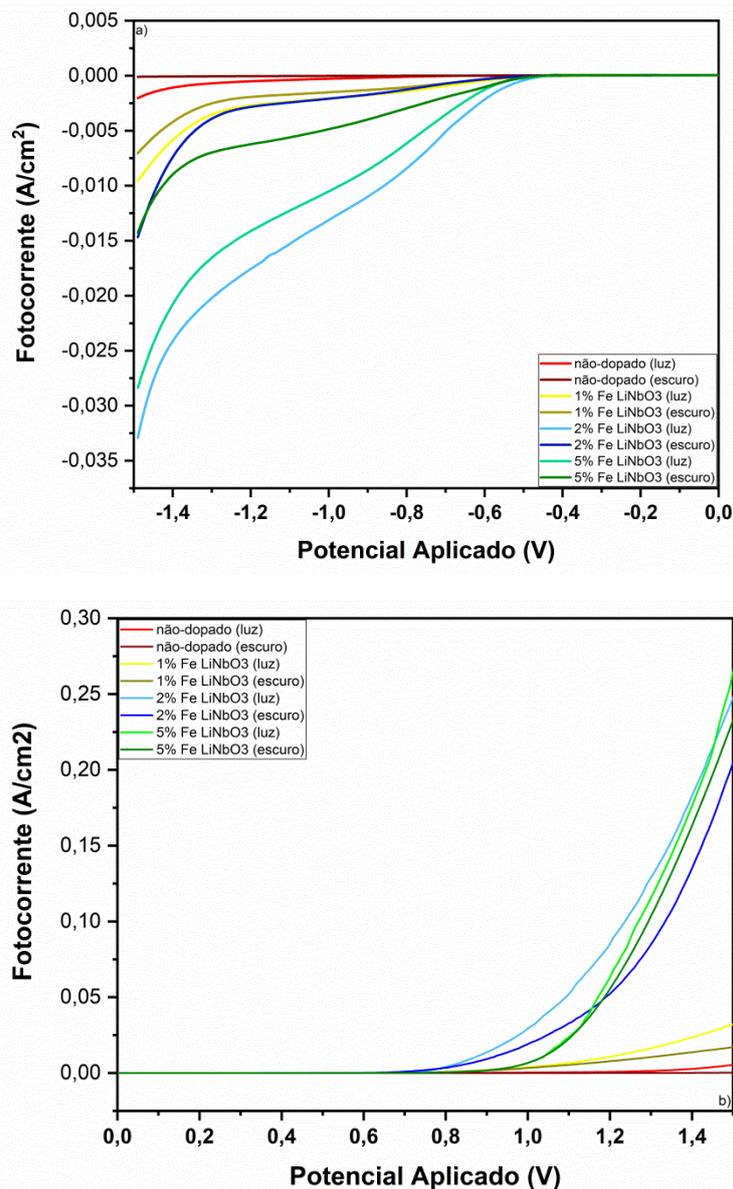


Figura 24 - Variação da fotocorrente em função do potencial aplicado para as amostras de LiNbO₃ não-dopado ([1:12] após 4 h de tratamento térmico a 600 °C) e dopados com 1, 2 e 5% em massa de ferro.

5.4. PRODUÇÃO DE HIDROGÊNIO

Os estudos da produção fotocatalítica de gás H₂ foram conduzidos com os catalisadores sem e com *doping* de Fe. A comparação da evolução de H₂ com a utilização dos catalisadores investigados é apresentada na Figura 25. Pode ser observado que a inserção de Fe melhorou a atividade fotocatalítica do LiNbO₃.

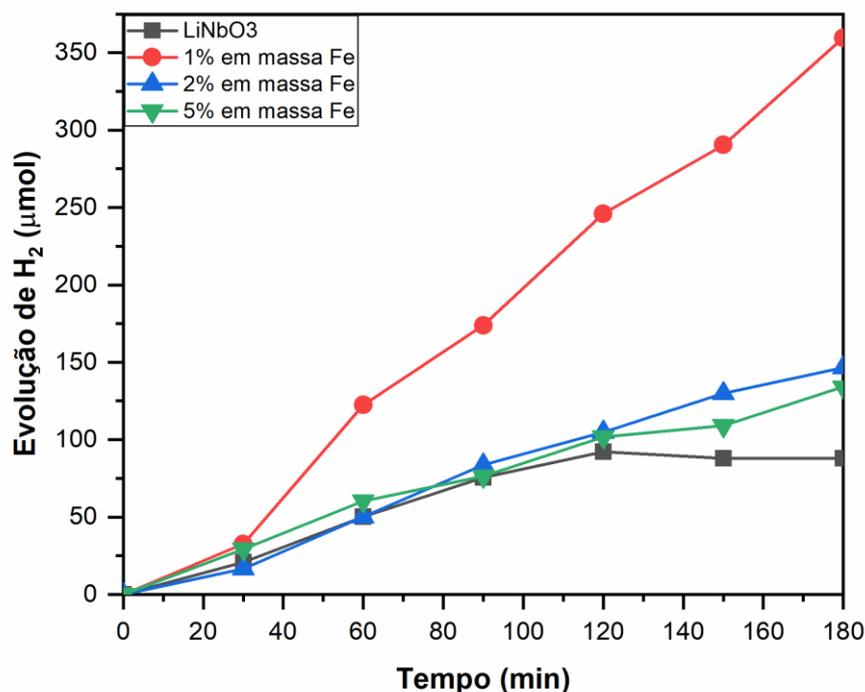


Figura 25 - Produção de hidrogênio (H₂) por meio dos catalisadores LiNbO₃ não-dopado ([1:12] após 4 h de tratamento térmico a 600 °C) e dopados com 1, 2 e 5% em massa de Ferro.

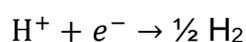
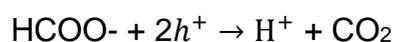
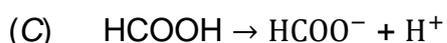
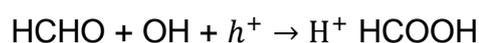
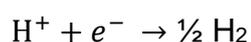
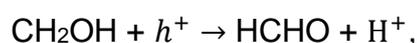
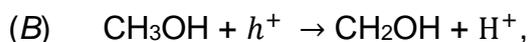
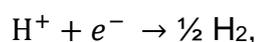
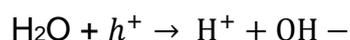
As três amostras com inserção de Fe obtiveram resultados superiores à amostra não-dopada. A presença da terceira fase Fe₃O₄ pode explicar o resultado melhorado, uma vez que, em um sistema fotocatalisador, é capaz de atuar como um transportador de carga que, conseqüentemente, supera a limitação de separação da fase líquida [199][200]. O Fe₃O₄ sozinho não é considerado um semicondutor adequado na separação fotocatalítica da água, pois voluntariamente passa por corrosão fotocatólica [201]. Entretanto, a junção de materiais fotocatalisadores e Fe₃O₄ comprovadamente melhora a atividade fotocatalítica de catalisadores, uma vez que, o núcleo magnético presente no Fe₃O₄ aumenta as propriedades de separação fotocatalítica da água [202].

Outro fato importante a ser considerado é a diferença de eletronegatividade dos elementos envolvidos nas amostras dopadas. Como o elemento Fe possui eletronegatividade maior (1,9 eV) que o Nb (1,6 eV), a presença do Fe na estrutura do LiNbO₃ aumenta a facilidade na obtenção de H₂ uma vez que aumenta a quantidade de sítios ativos para as reações redox [203]. A transferência eficiente de elétrons é capaz de inibir a recombinação rápida

entre os pares buracos-elétrons, levando a um resultado mais atrativo na produção fotocatalítica de H₂ para os catalisadores dopados com Fe [203].

Considerando os resultados obtidos, a amostra 1% Fe/LiNbO₃ foi a que exibiu a maior atividade fotocatalítica, atingindo a evolução aproximada de 360 μmol no decorrer de 180 minutos. Em relação às outras amostras, a amostra de 1% apresentou aproximadamente 2,5 vezes mais produção de gás H₂ do que a de 2% Fe/LiNbO₃ (~147 μmol) e 5% Fe/LiNbO₃ (~134 μmol) no decorrer dos 180 minutos. Quando comparado com o LiNbO₃ não-dopado (~90 μmol), no mesmo tempo, a diferença foi quase 4 vezes mais.

Baseado nos resultados obtidos, um possível mecanismo de geração de H₂ fotocatalítico por meio da solução contendo metanol e o catalisador Fe/LiNbO₃ é proposto a seguir (A-C) [174][204]:



Na etapa A), a luz é absorvida pelo catalisador para produzir *pares* $e^- - h^+$. Os buracos fotogerados reagem com a água e formam íons H⁺ e radicais OH⁻. Os íons H⁺ são reduzidos a H⁺ pela transferência de elétrons gerados na superfície do catalisador. O processo de divisão da água é limitado pela quantidade de buracos fotogerados ativos e radicais OH⁻. Na etapa B), os buracos fotogerados atacam o CH₃OH para formar HCHO, que posteriormente é oxidado pelos radicais OH⁻ e buracos fotogerados para produzir HCOOH. Na

etapa C), o HCOOH é descarboxilado para liberar CO₂. Os íons de H⁺ produzidos no decorrer de cada etapa são transferidos ao Fe/LiNbO₃ e reduzidos a H₂ pelos elétrons fotogerados.

A presença de impurezas como o LiNb₃O₈ também pode ter influência na taxa de evolução de H₂. Com isso, a área superficial do catalisador aumenta, conseqüentemente, aumentando também a quantidade de sítios de reação [205].

Zielińska (2008) [206], utilizando ácido fórmico como reagente de sacrifício, reportou resultados similares para o LiNbO₃ não-dopado, cerca de 30 μmol/h. Em 2014, Zielińska [174] reportou novamente resultados para reações fotocatalíticas para produção de H₂, desta vez utilizando o LiNbO₃ dopado com prata. A taxa de evolução obtida para a amostra com 2% em peso de prata foi similar ao resultado obtido neste trabalho, cerca de 130 μmol/h para a amostra 1% Fe/LiNbO₃. A proximidade da eletronegatividade dos elementos pode estar relacionada com a similaridade dos resultados obtidos.

6. CONCLUSÕES

A partir dos resultados obtidos nesta dissertação, é possível inferir as seguintes conclusões:

- Foi possível obter o LiNbO_3 a partir do método de coprecipitação assistido por um tratamento térmico convencional por 3, 4 e 5 h à temperatura de 600 °C. A cristalinidade das fases formadas é dependente da razão molar e do tempo de tratamento térmico.

- A dopagem LiNbO_3 com Fe em diferentes concentrações foi confirmada por meio das técnicas de caracterização. As propriedades resultantes do LiNbO_3 dopado com Fe dependem da quantidade de dopante e dos parâmetros de síntese.

- Os difratogramas de raios X, espectros de Raman e espectros de fotoelétrons excitados por raios X sugerem a inserção bem-sucedida de Fe na rede de LiNbO_3 . A faixa de *band gap* encontrada foi de 3,39 - 3,63 eV, o que aumenta o potencial do LiNbO_3 para aplicações fotocatalíticas.

- A dopagem de Fe em LiNbO_3 aumentou consideravelmente a fotocorrente quando comparado ao LiNbO_3 sem dopagem. O tempo de tratamento térmico e a dopagem com Fe aperfeiçoaram as propriedades ópticas e elétricas do LiNbO_3 indicando um potencial para aplicações tecnológicas.

Em resumo, este trabalho demonstrou a possibilidade de sintetizar o LiNbO_3 em diferentes razões molares utilizando o método de coprecipitação. Além disso, a dopagem foi realizada e as propriedades obtidas indicam que o LiNbO_3 dopado com Fe apresenta vantagens para aplicações futuras em dispositivos fotossensíveis.

7. SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS

A partir dos resultados obtidos nesta dissertação, é possível sugerir os seguintes trabalhos futuros:

- Estudar a influência de razões molares para a síntese de LiNbO_3 diferente das apresentadas neste estudo;
- Investigar a utilização de diferentes temperaturas de tratamento térmico na produção de LiNbO_3 ;
- Avaliar os efeitos de diferentes concentrações de Fe na estrutura do niobato de lítio;
- Aplicar os materiais dopados com Fe em outras atividades fotocatalíticas, como em fotodegradação de moléculas;
- Estudar a cinética das reações para compreender o processo de sinterização nesses materiais e a influência desse processo em aplicações fotocatalíticas
- Explorar outros elementos como dopantes pela rota de síntese por coprecipitação assistida por tratamento térmico convencional e comparar os resultados aos obtidos para niobato de lítio dopado com Fe.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] D. Gielen, F. Boshell, D. Saygin, M.D. Bazilian, N. Wagner, R. Gorini, The role of renewable energy in the global energy transformation, *Energy Strategy Rev.* 24 (2019) 38–50.
- [2] MELO, Marcos de Oliveira; SILVA, Luciana Almeida. Photocatalytic production of hydrogen: an innovative use for biomass derivatives. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, v. 22, p. 1399-1406, 2011.
- [3] NI, Meng et al. A review and recent developments in photocatalytic water-splitting using TiO₂ for hydrogen production. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 11, n. 3, p. 401-425, 2007.
- [4] ZHIRONKIN, Sergey; CEHLÁR, Michal. Economic and Technological Advances of Green Energy and Sustainable Development: The Overview. *Energies*, v. 16, n. 10, p. 4193, 2023.
- [5] HOSSEINI, Seyed Ehsan; WAHID, Mazlan Abdul. Hydrogen production from renewable and sustainable energy resources: Promising green energy carrier for clean development. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 57, p. 850-866, 2016.
- [6] SÁ, Lívian R.; CAMMAROTA, Magali C.; FERREIRA-LEITÃO, Viridiana S. Produção de hidrogênio via fermentação anaeróbia-aspectos gerais e possibilidade de utilização de resíduos agroindustriais brasileiros. *Química Nova*, v. 37, p. 857-867, 2014.
- [7] DA SILVA, Inara Amoroso. Hidrogênio: combustível do futuro. *Ensaio e Ciência: ciências biológicas, agrárias e da saúde*, v. 20, n. 2, p. 122-126, 2016.
- [8] THEERTHAGIRI, Jayaraman et al. Fundamental aspects and recent advances in transition metal nitrides as electrocatalysts for hydrogen evolution reaction: A review. *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, v. 24, n. 1, p. 100805, 2020.
- [9] YU, Yiseul et al. Architecting the AuPt alloys for hydrazine oxidation as an anolyte in fuel cell: Comparative analysis of hydrazine splitting and water splitting for energy-saving H₂ generation. *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 316, p. 121603, 2022.
- [10] GEBRUERS, Michaël et al. Crystal phase engineering of Ru for simultaneous selective photocatalytic oxidations and H₂ production. *Nanoscale*, v. 15, n. 5, p. 2417-2424, 2023.
- [11] OHTANI, B. Photocatalysis A to Z—What we know and what we do not know in a scientific sense. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, v. 11, n. 4, p. 157-178, 2010.
- [12] KANHERE, Pushkar; CHEN, Zhong. A review on visible light active perovskite-based photocatalysts. *Molecules*, v. 19, n. 12, p. 19995-20022, 2014.
- [13] MAGREZ, A. et al. Growth of single-crystalline KNbO₃ nanostructures. *The Journal of Physical Chemistry B*, v. 110, n. 1, p. 58-61, 2006.

- [14] DUTTO, F. et al. Nonlinear optical response in single alkaline niobate nanowires. *Nano letters*, v. 11, n. 6, p. 2517-2521, 2011.
- [15] ZHAO, Changhao et al. Coherent precipitates with strong domain wall pinning in alkaline niobate ferroelectrics. *Advanced Materials*, v. 34, n. 38, p. 2202379, 2022.
- [16] KONG, Yongfa et al. Recent progress in lithium niobate: optical damage, defect simulation, and on-chip devices. *Advanced Materials*, v. 32, n. 3, p. 1806452, 2020.
- [17] COURJAL, Nadège et al. LiNbO₃ acousto-optical and electro-optical micromodulators. *Journal of the European Optical Society*, v. 4, p. 09018, 2009.
- [18] ZHANG, Bin; WANG, Lei; CHEN, Feng. Recent advances in femtosecond laser processing of LiNbO₃ crystals for photonic applications. *Laser & Photonics Reviews*, v. 14, n. 8, p. 1900407, 2020.
- [19] FEDOTOVA, Anna et al. Lithium niobate meta-optics. *ACS Photonics*, v. 9, n. 12, p. 3745-3763, 2022.
- [20] CHAUVET, Mathieu et al. High efficiency frequency doubling in fully diced LiNbO₃ ridge waveguides on silicon. *Journal of Optics*, v. 18, n. 8, p. 085503, 2016.
- [21] HUANG, Haitao. Ferroelectric photovoltaics. *Nature Photonics*, v. 4, n. 3, p. 134-135, 2010.
- [22] Nechache, R., Harnagea, C., Li, S., Cardenas, L., Huang, W., Chakrabartty, J., & Rosei, F. (2015). Bandgap tuning of multiferroic oxide solar cells. *Nature Photonics*, 9(1), 61-67.
- [23] Stock, M., & Dunn, S. (2012). Influence of the ferroelectric nature of lithium niobate to drive photocatalytic dye decolorization under artificial solar light. *The Journal of Physical Chemistry C*, 116(39), 20854-20859.
- [24] Li, X., Wang, S., An, H., Dong, G., Feng, J., Wei, T., Ren, Y. & Ma, J. (2021). Enhanced photocatalytic reduction of nitrate enabled by Fe-doped LiNbO₃ materials in water: Performance and mechanism. *Applied Surface Science*, 539, 148257.
- [25] Huang, F., Yan, A., & Zhao, H. (2016). Influences of doping on photocatalytic properties of TiO₂ photocatalyst. *Semiconductor photocatalysis-materials, mechanisms and applications*, 31-80 (32).
- [26] Shi, J., Chen, G., Zeng, G., Chen, A., He, K., Huang, Z., Hu, L., Zeng, J., Wu, J., & Liu, W. (2018). Hydrothermal synthesis of graphene wrapped Fe-doped TiO₂ nanospheres with high photocatalysis performance. *Ceramics International*, 44(7), 7473-7480.
- [27] Zhang, H., Ni, S., Mi, Y., & Xu, X. (2018). Ruddlesden-Popper compound Sr₂TiO₄ co-doped with La and Fe for efficient photocatalytic hydrogen production. *Journal of Catalysis*, 359, 112-121.
- [28] RATURI, Ashish; MITTAL, Poornima; CHOUDHARY, Sudhanshu. Effect of metal doping on visible light absorption and optical properties of lithium niobate (LiNbO₃) crystal: a first-principles calculation. *Bulletin of Materials Science*, v. 44, n. 3, p. 237, 2021.

- [29] SU, Ting Ting et al. Preparation of nanocrystalline lithium niobate powders at low temperature. *Crystal Research and Technology*, v. 45, n. 9, p. 977-982, 2010.
- [30] SOUZA, Luciana A. et al. Preparação de LiNbO₃ e LiNbO₃: Eu³⁺ pelo método dos precursores poliméricos. *Química Nova*, v. 25, p. 1067-1073, 2002.
- [31] YUN, Byung Kil et al. Lead-free LiNbO₃ nanowire-based nanocomposite for piezoelectric power generation. *Nanoscale research letters*, v. 9, n. 1, p. 1-7, 2014.
- [32] LU, An-Hui; SALABAS, E. emsp14L; SCHÜTH, Ferdi. Magnetic nanoparticles: synthesis, protection, functionalization, and application. *Angewandte chemie international edition*, v. 46, n. 8, p. 1222-1244, 2007.
- [33] Atkins, P.W., Shriver & Atkins' inorganic chemistry. 2010, Oxford; New York: Oxford University Press.
- [34] SANTOS, Heloia; LUDMILA DE PAULA, C. Silva; PASSOS, Fabio B. Aplicação de Óxidos Mistos do Tipo Perovskita para Obtenção de Gás de Síntese a Partir da Conversão do Metano. *Revista Virtual de Química*, v. 7, n. 4, p. 1441-1468, 2015.
- [35] RIBEIRO, Joenesson Filip Santos. Estudo do método de síntese de materiais com estrutura perovskita nas características estruturais e na remoção do corante azul de metileno. 2019.
- [36] ZHAO, Zhe et al. Grain-size effects on the ferroelectric behavior of dense nanocrystalline BaTiO₃ ceramics. *Physical Review B*, v. 70, n. 2, p. 024107, 2004.
- [37] WERMUTH, Tiago Bender. Síntese hidrotermal assistida por microondas do KNbO₃ e sua caracterização microestrutural e de propriedades ópticas, elétricas e fotocatalíticas. 2019.
- [38] OBERNBERGER, Ingwald; BRUNNER, Thomas; BÄRNTHALER, Georg. Chemical properties of solid biofuels—significance and impact. *Biomass and bioenergy*, v. 30, n. 11, p. 973-982, 2006.
- [39] WOODWARD, Patrick M. Octahedral tilting in perovskites. I. Geometrical considerations. *Acta Crystallographica Section B: Structural Science*, v. 53, n. 1, p. 32-43, 1997.
- [40] SILVA, Paulo Roberto Nagipe da. Emprego de óxidos tipo perovskita nas oxidações do propano e CO. *Química Nova*, v. 27, p. 35-41, 2004.
- [41] T. Norby, "Perovskite Oxide for Solid Oxide Fuel Cells," *Perovskite Oxide Solid Oxide Fuel Cells*, no. 0349, pp. 217–241, 2009.
- [42] BAEDI, J. et al. Structural, electronic and optical properties of lead zirconate. *Physica status solidi (b)*, v. 245, n. 11, p. 2572-2580, 2008.
- [43] JUNQUEIRA, ASTROGILDO de C. Estudo de interações hiperfinas em óxidos perovskitas do tipo La (MT) O₃ (MT= metais de transição Fe, Cr, Mn e Co). 2004.
- [44] TONIOLO, Juliano Cantarelli. Influência da razão combustível-oxidante nas características de óxidos nanoestruturados sintetizados por combustão em solução. 2009.

- [45] HU, Zhiwen et al. Facile fabrication of tetragonal phase single-crystalline BaTiO₃ terrace-like dendrite by a simple solvothermal method and its piezocatalytic properties. *Materials Chemistry and Physics*, p. 126911, 2022.
- [46] DHAHRI, Ahmed et al. Crystal structure and dielectric properties of the Ca/Y co-substituted BaTiO₃. *Inorganic Chemistry Communications*, p. 109570, 2022.
- [47] JAIN, Aditya; WANG, Y. G.; SHI, L. N. Recent developments in BaTiO₃ based lead-free materials for energy storage applications. *Journal of Alloys and Compounds*, p. 167066, 2022.
- [48] GEORGE, C. N. et al. Characterization, sintering and dielectric properties of nanocrystalline barium titanate synthesized through a modified combustion process. *Materials characterization*, v. 60, n. 4, p. 322-326, 2009.
- [49] LI, Junfang et al. Synthesis and facet-dependent photocatalytic activity of strontium titanate polyhedron nanocrystals. *Nano Research*, v. 9, n. 5, p. 1523-1531, 2016.
- [50] SHARMA, P. et al. Mechanical tuning of LaAlO₃/SrTiO₃ interface conductivity. *Nano letters*, v. 15, n. 5, p. 3547-3551, 2015.
- [51] LING, Jiasen et al. Enhanced piezoelectric-induced catalysis of SrTiO₃ nanocrystal with well-defined facets under ultrasonic vibration. *Ultrasonics Sonochemistry*, v. 61, p. 104819, 2020.
- [52] SHIN, Hyun Wook; SON, Jong Yeog. Tetragonally strained crystal structure and ferroelectric properties of epitaxial PbTiO₃ thin films grown on single-crystal Rh substrates. *Materials Chemistry and Physics*, v. 264, p. 124477, 2021.
- [53] YASEEN, Muhammad et al. Investigation of optical and thermoelectric properties of PbTiO₃ under pressure. *Physica B: Condensed Matter*, v. 615, p. 412857, 2021.
- [54] LICHTENSTEIGER, Céline et al. Ferroelectricity and Tetragonality in Ultrathin P b T i O 3 Films. *Physical review letters*, v. 94, n. 4, p. 047603, 2005.
- [55] WANG, Guozhong et al. Hydrothermal synthesis and characterization of KNbO₃ nanorods. *CrystEngComm*, v. 11, n. 9, p. 1958-1963, 2009.
- [56] ZHANG, Tingting et al. Insights into the structure–photoreactivity relationships in well-defined perovskite ferroelectric KNbO₃ nanowires. *Chemical science*, v. 6, n. 7, p. 4118-4123, 2015.
- [57] MORALES–SAAVEDRA, Omar G. et al. Synthesis–dependent morphological, structural and photophysical properties of semicrystalline KNbO₃: SiO₂ hybrid silicates. *Journal of Solid State Chemistry*, p. 123712, 2022.
- [58] SINGH, Gurpreet; SHARMA, Moolchand; VAISH, Rahul. Exploring the piezocatalytic dye degradation capability of lithium niobate. *Advanced Powder Technology*, v. 31, n. 4, p. 1771-1775, 2020.
- [59] ZHANG, Zhi-Gang et al. Study of materials structure physics of isomorphic LiNbO₃ and LiTaO₃ ferroelectrics by synchrotron radiation X-ray diffraction. *Japanese Journal of Applied Physics*, v. 57, n. 11S, p. 11UB04, 2018.

- [60] MALDONADO-OROZCO, M. C. et al. Characterization of Mn-doped electrospun LiNbO₃ nanofibers by Raman spectroscopy. *Materials Characterization*, v. 127, p. 209-213, 2017.
- [61] COURJAL, Nadège et al. LiNbO₃ acousto-optical and electro-optical micromodulators. *Journal of the European Optical Society*, v. 4, p. 09018, 2009.
- [62] AIMI, Akihisa et al. Disordered off-center direction of Ti⁴⁺ in pseudo-cubic type BaTiO₃ prepared by mixed hydroxide process. *Journal of the Ceramic Society of Japan*, v. 129, n. 1, p. 73-78, 2021.
- [63] AL-ZEIN, Ali et al. High pressure single crystal x-ray and neutron powder diffraction study of the ferroelectric–paraelectric phase transition in PbTiO₃. *Journal of Physics D: Applied Physics*, v. 48, n. 50, p. 504008, 2015.
- [64] STASH, Adam I. et al. X-ray diffraction study of the atomic interactions, anharmonic displacements and inner-crystal field in orthorhombic KNbO₃. *Acta Crystallographica Section B: Structural Science, Crystal Engineering and Materials*, v. 77, n. 5, 2021.
- [65] BDEC; <https://bdec.dotlib.com.br/bases>; 29 de novembro de 2022.
- [66] NICO, Claudio; MONTEIRO, T.; GRAÇA, Manuel PF. Niobium oxides and niobates physical properties: Review and prospects. *Progress in Materials Science*, v. 80, p. 1-37, 2016.
- [67] JIANG, Linqin; QIU, Yu; YI, Zhiguo. Potassium niobate nanostructures: controllable morphology, growth mechanism, and photocatalytic activity. *Journal of Materials Chemistry A*, v. 1, n. 8, p. 2878-2885, 2013.
- [68] <https://agenciagov.ebc.com.br/noticias/202403/brasil-lidera-producao-global-de-niobio-e-se-destaca-como-principal-detentor-das-reservas>
- [69] <https://www.gov.br/mme/pt-br/assuntos/noticias/brasil-exporta-a-primeira-remessa-de-litio-verde#:~:text=O%20Brasil%20%C3%A9%20o%207,maior%20produtor%20mundial%20do%20min%C3%A9rio.&text=At%C3%A9%20o%20fim%20de%20julho,ao%201%C3%ADtio%20em%20Minas%20Gerais.>
- [70] AEGERTER, Michel A. Sol–gel niobium pentoxide: a promising material for electrochromic coatings, batteries, nanocrystalline solar cells and catalysis. *Solar energy materials and solar cells*, v. 68, n. 3-4, p. 401-422, 2001.
- [71] ZHAO, Yun et al. Nanostructured Nb₂O₅ catalysts. *Nano Reviews*, v. 3, n. 1, p. 17631, 2012.
- [72] LIU, Meinan; XUE, Dongfeng; LUO, Chao. Wet chemical synthesis of pure LiNbO₃ powders from simple niobium oxide Nb₂O₅. *Journal of alloys and compounds*, v. 426, n. 1-2, p. 118-122, 2006.
- [73] CARRUTHERS, J. R. et al. Nonstoichiometry and crystal growth of lithium niobate. *Journal of Applied Physics*, v. 42, n. 5, p. 1846-1851, 1971.
- [74] XU, Yuhuan. *Ferroelectric materials and their applications*. Elsevier, 2013.

- [75] MASTELARO, Valmor Roberto. Caracterização de monocristais de nióbio de lítio (LiNbO₃). Tese de Doutorado. Universidade de São Paulo.
- [76] GUARINO, Andrea et al. Electro-optically tunable microring resonators in lithium niobate. *Nature photonics*, v. 1, n. 7, p. 407-410, 2007.
- [77] SYUY, A. V. et al. Optical properties of lithium niobate crystals. *Optik*, v. 156, p. 239-246, 2018.
- [78] SIDOROV, N. V.; PALATNIKOV, M. N. Secondary structure and optical properties of ferroelectric lithium niobate crystals. In: *Asia-Pacific Conference on Fundamental Problems of Opto-and Microelectronics*. SPIE, 2016. p. 463-470.
- [79] PATEL, N. et al. Acoustically determined linear piezoelectric response of lithium niobate up to 1100 V. *Applied Physics Letters*, v. 104, n. 16, p. 163509, 2014.
- [80] FAN, Qi; LEI, Lixu; SUN, Yueming. Facile synthesis of a 3D-porous LiNbO₃ nanocomposite as a novel electrode material for lithium ion batteries. *Nanoscale*, v. 6, n. 13, p. 7188-7192, 2014.
- [81] OESTERLING, Lee et al. Development of photon pair sources using periodically poled lithium niobate waveguide technology and fiber optic components. *Journal of modern optics*, v. 62, n. 20, p. 1722-1731, 2015.
- [82] SAITO, Kenji; KOGA, Kazunori; KUDO, Akihiko. Lithium niobate nanowires for photocatalytic water splitting. *Dalton transactions*, v. 40, n. 15, p. 3909-3913, 2011.
- [83] THESING, Anderson et al. Peering into the Formation of Template-Free Hierarchical Flowerlike Nanostructures of SrTiO₃. *ACS omega*, v. 5, n. 51, p. 33007-33016, 2020.
- [84] PITCHER, Michael W.; HE, Yanan; BIANCONI, Patricia A. Facile in situ synthesis of oriented LiNbO₃ single crystals in a polymer matrix. *Materials chemistry and physics*, v. 90, n. 1, p. 57-61, 2005.
- [85] LISINSKI, Susanne et al. Second-harmonic generation in nano-structured LiTaO₃-and LiNbO₃-xerogels with randomly oriented ferroelectric grains. *Optical Materials*, v. 32, n. 4, p. 504-509, 2010.
- [86] SIMOES, A. Z. et al. LiNbO₃ thin films prepared through polymeric precursor method. *Materials Letters*, v. 57, n. 15, p. 2333-2339, 2003.
- [87] CHIEN, Chun-Hsiung et al. Tetrahydrofuran activation assisted synthesis of nanosized lithium niobate and lithium tantalate. *Journal of the Chinese Chemical Society*, v. 53, n. 2, p. 287-292, 2006.
- [88] JIANG, Hehe et al. High performance lithium-ion capacitors based on LiNbO₃-arched 3D graphene aerogel anode and BCNNT cathode with enhanced kinetics match. *Chemical Engineering Journal*, v. 396, p. 125207, 2020.

- [89] DEON, Vinicius G. et al. Synthesis of LiNbO₃ nanocrystals by microwave-assisted hydrothermal method: formation mechanism and application to hydrogen evolution reaction. *Chemical Papers*, v. 75, n. 8, p. 3807-3815, 2021.
- [90] LIANG, Longyue et al. One-dimensional ferroelectric nanostructures: synthesis, properties, and applications. *Advanced Science*, v. 3, n. 7, p. 1500358, 2016.
- [91] HASSANZADEH-TABRIZI, S. A. Synthesis and luminescence properties of YAG: Ce nanopowder prepared by the Pechini method. *Advanced Powder Technology*, v. 23, n. 3, p. 324-327, 2012.
- [92] NIEDERBERGER, Markus et al. A general soft-chemistry route to perovskites and related materials: synthesis of BaTiO₃, BaZrO₃, and LiNbO₃ nanoparticles. *Angewandte Chemie*, v. 116, n. 17, p. 2320-2323, 2004.
- [93] MORENO, R. Colloidal processing of ceramics and composites. *Advances in applied ceramics*, v. 111, n. 5-6, p. 246-253, 2012.
- [94] HIRATSUKA, Renato Satoshi; SANTILLI, Celso Valentim; PULCINELLI, Sandra Helena. O processo sol-gel: uma visão físico-química. *Química nova*, p. 171-180, 1995.
- [95] NASCIMENTO, A. et al. Síntese e caracterização de nanopartículas de nio pelo método pechini. In: CD-ROM dos Anais do 53º Congresso Brasileiro de Cerâmica, Guarujá, SP, Brasil. 2009.
- [96] PETRYKIN VALERY V. Thesaurus, Glossary of Nanotechnology and Related Terms, Acesso em 07/11/2016, disponível em: <<http://eng.thesaurus.rusnano.com/wiki/article2075>>.
- [97] PECHINI, M. Pechini. US Patent 3, 330, 697. July, 1967.
- [98] GRAÇA, M. P. F. et al. Structural and dielectric characterization of LiNbO₃ nano-size powders obtained by Pechini method. *Journal of sol-gel science and technology*, v. 64, n. 1, p. 78-85, 2012.
- [99] PAULA, Amauri Jardim de. Síntese de templates para aplicação em piezocerâmicas livre de chumbo. 2008.
- [100] LIU, Meinan; XUE, Dongfeng; LI, Keyan. Soft-chemistry synthesis of LiNbO₃ crystallites. *Journal of alloys and compounds*, v. 449, n. 1-2, p. 28-31, 2008.
- [101] MENG, Ling-Yan et al. The progress of microwave-assisted hydrothermal method in the synthesis of functional nanomaterials. *Materials Today Chemistry*, v. 1, p. 63-83, 2016.
- [102] BYRAPPA, Kullaiah; YOSHIMURA, Masahiro. Handbook of hydrothermal technology. William Andrew, 2012.
- [103] BILECKA, Idalia; NIEDERBERGER, Markus. Microwave chemistry for inorganic nanomaterials synthesis. *Nanoscale*, v. 2, n. 8, p. 1358-1374, 2010.

- [104] PATZKE, Greta R. et al. Oxide nanomaterials: synthetic developments, mechanistic studies, and technological innovations. *Angewandte Chemie International Edition*, v. 50, n. 4, p. 826-859, 2011.
- [105] BHATTACHARYA, Madhuchhanda; BASAK, Tanmay. A review on the susceptor assisted microwave processing of materials. *Energy*, v. 97, p. 306-338, 2016.
- [106] MIRZAEI, A.; NERI, G. Microwave-assisted synthesis of metal oxide nanostructures for gas sensing application: A review. *Sensors and Actuators B: Chemical*, v. 237, p. 749-775, 2016.
- [107] SOUSA FILHO, Paulo C. de; SERRA, Osvaldo A. Liquid phase synthesis methodologies for the obtainment of rare earth-based inorganic nanomaterials. *Química Nova*, v. 38, p. 679-696, 2015.
- [108] SILVA, Luís Fernando da. Síntese e caracterização do composto SrTiO₃ e SrTi_{1-x}FexO₃ através do método hidrotermal assistido por microondas. 2013. Tese de Doutorado. Universidade de São Paulo.
- [109] KOMARNENI, Sridhar; ROY, Rustum; LI, Q. H. Microwave-hydrothermal synthesis of ceramic powders. *Materials Research Bulletin*, v. 27, n. 12, p. 1393-1405, 1992.
- [110] ZITO, Cecilia A.; ORLANDI, Marcelo O.; VOLANTI, Diogo P. Accelerated microwave-assisted hydrothermal/solvothermal processing: fundamentals, morphologies, and applications. *Journal of Electroceramics*, v. 40, n. 4, p. 271-292, 2018.
- [111] VOORHEES, Peter W. The theory of Ostwald ripening. *Journal of Statistical Physics*, v. 38, n.1, p. 231-252, 1985.
- [112] BALDAN, A. Review progress in Ostwald ripening theories and their applications to nickel-base superalloys Part I: Ostwald ripening theories. *Journal of materials science*, v. 37, n. 11, p. 2171-2202, 2002.
- [113] WU, Zhaohui; YANG, Shuanglei; WU, Wei. Shape control of inorganic nanoparticles from solution. *Nanoscale*, v. 8, n. 3, p. 1237-1259, 2016.
- [114] WILSON, Gregory J. et al. Modification of TiO₂ for enhanced surface properties: finite Ostwald ripening by a microwave hydrothermal process. *Langmuir*, v. 22, n. 5, p. 2016-2027, 2006.
- [115] LIN, Ming et al. Hydrothermal synthesis of CeO₂ nanocrystals: Ostwald ripening or oriented attachment?. *Crystal growth & design*, v. 12, n. 6, p. 3296-3303, 2012.
- [116] XU, Qiang (Ed.). Nanoporous materials: synthesis and applications. CRC press, 2013.
- [117] YAMAGATA, Chieko; PASCHOAL, José Octávio Armani. Influência das condições de síntese por precipitação nas características da zircônia estabilizada com MgO e aplicação no sistema ZRO IND. 2'-MGO'-Y IND. 2'O IND. 3. 2004.

- [118] SOUSA FILHO, Paulo C. de; SERRA, Osvaldo A. Metodologias de síntese em fase líquida para a obtenção de nanomateriais inorgânicos à base de Terras Raras. *Química Nova*, v. 38, p. 679-696, 2015.
- [119] SOUZA, Nicolau Silva de. Síntese e caracterização de nanopartículas de óxido de ferro e de grafite magnética fluida (GMF). 2008.
- [120] BRANCO, Rogério Mendes et al. Nanopartículas magnéticas obtidas por coprecipitação homogênea sonoquimicamente assistida. 2013.
- [121] CALLISTER JR, William D, RETHWISCH, David G. *Ciência e engenharia de materiais – uma introdução*. 10. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2021.
- [122] ATKINS, Peter; OVERTON, Tina. *Shriver and Atkins' inorganic chemistry*. Oxford University Press, USA, 2010.
- [123] BORGES, Célio Aécio Medeiros. Processos radiativos e não radiativos em polímeros conjugados emissores de luz. 2001. Tese de Doutorado. Universidade de São Paulo.
- [124] ROSSELLI, Flavia Pirola. Nova abordagem matemática para o cálculo da descontinuidade do potencial de troca e correlação de Kohn-Sham e sua aplicação para sistemas atômicos e moleculares (fragmentos de poliacetilenos). 2006. Tese de Doutorado. Universidade de São Paulo.
- [125] SCZANCOSKI, Júlio César. Estudo das propriedades ópticas e morfológicas de pós de SrMoO₄ processados em sistemas hidrotérmicos. 2011.
- [126] PASCUAL-GONZALEZ, Cristina et al. Continuously controllable optical band gap in orthorhombic ferroelectric KNbO₃-BiFeO₃ ceramics. *Applied Physics Letters*, v. 110, n. 17, p. 172902, 2017.
- [127] GRINBERG, Ilya et al. Perovskite oxides for visible-light-absorbing ferroelectric and photovoltaic materials. *Nature*, v. 503, n. 7477, p. 509-512, 2013.
- [128] NAKATA, Mayumi M. et al. A large red-shift in the photoluminescence emission of Mg_{1-x}Sr_xTiO₃. *Chemical Physics Letters*, v. 622, p. 9-14, 2015.
- [129] Nussbaum, A. *Comportamento eletrônico e magnético dos materiais*. 1. ed. São Paulo: Ed. Edgard Blücher Ltda, 1971, p. 24-123.
- [130] Mello, H. A.; Biasi, R. S. *Introdução à física dos semicondutores*. 1. ed. São Paulo: Editora Edgard Blücher Ltda, 1975. p. 26-82.
- [131] Mora, N. D., Lucas, J. F. R., Maran, M. A. (Org.). *Materiais semicondutores*. In: Apostila de materiais elétricos, p. 397-443, 2010. Laboratório de Materiais, Universidade Estadual do Oeste do Paraná. Disponível em: <<http://www.foz.unioeste.br/~lamat/downmateriais/materiaiscap15.pdf>>. Acesso em 23/11/2023.
- [132] Yu, P. Y.; Cardona, M. *Fundamentals of semiconductors: physics and materials properties*. 3. ed. Estados Unidos: Springer-Verlag Berlin Heidelberg New York, p. 470-551, 2003.

- [133] Raturi, A., Mittal, P. & Choudhary, S. Effect of metal doping on visible light absorption and optical properties of lithium niobate (LiNbO₃) crystal: a first-principles calculation. *Bull Mater Sci* 44, 237 (2021). <https://doi.org/10.1007/s12034-021-02527-x>
- [134] SANSON, Andrea et al. Polaronic deformation at the Fe 2+/3+ impurity site in Fe: LiNbO₃ crystals. *Physical Review B*, v. 91, n. 9, p. 094109, 2015.
- [135] ZENG, F. et al. Electronic structure and magnetism of Fe-doped LiNbO₃. *Materials Chemistry and Physics*, v. 136, n. 2-3, p. 783-788, 2012.
- [136] MOREIRA, M. L. et al. Photoluminescence of barium titanate and barium zirconate in multilayer disordered thin films at room temperature. *The Journal of Physical Chemistry A*, v. 112, n. 38, p. 8938-8942, 2008.
- [137] SCZANCOSKI, J. C. et al. Structure and optical properties of [Ba_{1-x}Y_{2x/3}](Zr_{0.25}Ti_{0.75})O₃ powders. *Solid State Sciences*, v. 12, n. 7, p. 1160-1167, 2010.
- [138] SEN, Angana; PRAMANIK, Panchanan. A chemical synthetic route for the preparation of fine-grained metal tungstate powders (M= Ca, Co, Ni, Cu, Zn). *Journal of the European Ceramic Society*, v. 21, n. 6, p. 745-750, 2001.
- [139] HAWKES, Peter W. *Advances in imaging and electron physics*. Elsevier, 2004.
- [140] LONGO, Valeria M. et al. Hierarchical assembly of CaMoO₄ nano-octahedrons and their photoluminescence properties. *The Journal of Physical Chemistry C*, v. 115, n. 13, p. 5207-5219, 2011.
- [141] LA PORTA, Felipe A. et al. Correlation between structural and electronic order-disorder effects and optical properties in ZnO nanocrystals. *Journal of Materials Chemistry C*, v. 2, n. 47, p. 10164-10174, 2014.
- [142] PINHEIRO, C. D. et al. Estudo do comportamento óptico-estrutural do LiNbO₃. *Cerâmica*, v. 49, p. 36-39, 2003.
- [143] OLIVEIRA, Marco Aurélio de et al. Síntese e caracterização de cerâmicas ferroelétricas de BaTiO₃ modificadas com Sm³⁺. 2012.
- [144] MESQUITA, Alexandre. Síntese e caracterização estrutural e dielétrica de compostos ferroelétricos Pb_{1-x}R_xZr_{0.40}Ti_{0.60}O₃ (R= Ba, La). 2011. Tese de Doutorado. Université Paris-Est.
- [145] LAZARO, Sergio Ricardo de. Estudo da estrutura eletrônica dos materiais PbTiO₃ e Pb_{1-x}MxTiO₃ (M= Ca, Sr, Ba). 2006.
- [146] CAIN, Markys G. (Ed.). *Characterisation of ferroelectric bulk materials and thin films*. Dordrecht: Springer Netherlands, 2014.
- [147] KHAN, M. A.; NADEEM, M. A.; IDRIS, H. Ferroelectric polarization effect on surface chemistry and photo-catalytic activity: A review. *Surface science reports*, v. 71, n. 1, p. 1-31, 2016.

- [148] YUAN, Yongbo et al. Arising applications of ferroelectric materials in photovoltaic devices. *Journal of Materials chemistry A*, v. 2, n. 17, p. 6027-6041, 2014.
- [149] SORRELL, Charles C.; NOWOTNY, Janusz; SUGIHARA, Sunao (Ed.). *Materials for energy conversion devices*. Elsevier, 2005.
- [150] MORALES-ACEVEDO, Arturo. Fundamentals of solar cell physics revisited: Common pitfalls when reporting calculated and measured photocurrent density, open-circuit voltage, and efficiency of solar cells. *Solar Energy*, v. 262, p. 111774, 2023.
- [151] WANG, Jiale et al. The carbon dots modified ZnO films photodetector with broadband and fast photoresponse. *Optical Materials*, v. 135, p. 113341, 2023.
- [152] SATO, Keiichi et al. Anomalous time variation of photocurrent in GaN during photoelectrochemical reaction for H₂ gas generation in NaOH aqueous solution. *physica status solidi c*, v. 6, n. S2 2, p. S635-S638, 2009.
- [153] F.Z. Nouasria, D. Selloum, A. Henni, D. Zerrouki, S. Tingry, Gradient doping of Cu(I) and Cu(II) in ZnO nanorod photoanode by electrochemical deposition for enhanced photocurrent generation, *Ceram Int.* 47 (2021) 19743–19751. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2021.03.312>.
- [154] S.J. Green, L.S.A. Mahe, D.R. Rosseinsky, C.P. Winlove, Potential and ph dependence of photocurrent transients for boron-doped diamond electrodes in aqueous electrolyte, *Electrochim Acta.* 107 (2013) 111–119. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2013.05.153>.
- [155] RAMESH, Tamanna et al. Application of ultraviolet light assisted titanium dioxide photocatalysis for food safety: A review. *Innovative food science & emerging technologies*, v. 38, p. 105-115, 2016.
- [156] MACHADO, Antonio Eduardo Hora et al. Potential applications for solar photocatalysis: from environmental remediation to energy conversion. *Solar radiation*, v. 19, p. 339-378, 2012.
- [157] GAYA, Umar Ibrahim; ABDULLAH, Abdul Halim. Heterogeneous photocatalytic degradation of organic contaminants over titanium dioxide: a review of fundamentals, progress and problems. *Journal of photochemistry and photobiology C: Photochemistry reviews*, v. 9, n. 1, p. 1-12, 2008.
- [158] TEH, Chao Min; MOHAMED, Abdul Rahman. Roles of titanium dioxide and ion-doped titanium dioxide on photocatalytic degradation of organic pollutants (phenolic compounds and dyes) in aqueous solutions: A review. *Journal of Alloys and Compounds*, v. 509, n. 5, p. 1648-1660, 2011.
- [159] CHOUHAN, Neelu; LIU, Ru-Shi; ZHANG, JiuJun. *Photochemical water splitting: materials and applications*. CRC Press, 2017.
- [160] LAFI, Walid K.; AL-QODAH, Z. Combined advanced oxidation and biological treatment processes for the removal of pesticides from aqueous solutions. *Journal of Hazardous Materials*, v. 137, n. 1, p. 489-497, 2006.

- [161] FENOLL, Jose et al. Heterogeneous photocatalytic oxidation of cyprodinil and fludioxonil in leaching water under solar irradiation. *Chemosphere*, v. 85, n. 8, p. 1262-1268, 2011.
- [162] KITSIOU, V. et al. Heterogeneous and homogeneous photocatalytic degradation of the insecticide imidacloprid in aqueous solutions. *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 86, n. 1-2, p. 27-35, 2009.
- [163] KONSTANTINOOU, Ioannis K.; ALBANIS, Triantafyllos A. TiO₂-assisted photocatalytic degradation of azo dyes in aqueous solution: kinetic and mechanistic investigations: a review. *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 49, n. 1, p. 1-14, 2004.
- [164] DOMÍNGUEZ-ARVIZU, J. L. et al. Optical properties determination of NiFe₂O₄ nanoparticles and their photocatalytic evaluation towards hydrogen production. *International journal of hydrogen energy*, v. 42, n. 51, p. 30242-30248, 2017.
- [165] VAN BENTHEMA, K.; ELSÄSSER, C.; FRENCH, R. H. Bulk electronic structure of SrTiO₃: Experiment and theory. *J. Appl. Phys.*, v. 90, n. 12, p. 6156-64, 2001.
- [166] MAEDA, Kazuhiko. Rhodium-doped barium titanate perovskite as a stable p-type semiconductor photocatalyst for hydrogen evolution under visible light. *ACS applied materials & interfaces*, v. 6, n. 3, p. 2167-2173, 2014.
- [167] TANG, Xin; HU, Ke-ao. The formation of ilmenite FeTiO₃ powders by a novel liquid mix and H₂/H₂O reduction process. *Journal of materials science*, v. 41, n. 23, p. 8025-8028, 2006.
- [168] MARCHELEK, Martyna et al. KTaO₃-based nanocomposites for air treatment. *Catalysis Today*, v. 252, p. 47-53, 2015.
- [169] NI, Lei; TANABE, Momoko; IRIE, Hiroshi. A visible-light-induced overall water-splitting photocatalyst: conduction-band-controlled silver tantalate. *Chemical Communications*, v. 49, n. 86, p. 10094-10096, 2013.
- [170] WU, Shu Ya; LIU, Xiao Qiang; CHEN, Xiang Ming. Hydrothermal synthesis of NaNbO₃ with low NaOH concentration. *Ceramics International*, v. 36, n. 3, p. 871-877, 2010.
- [171] ZHANG, Tingting et al. Photocatalytic water splitting for hydrogen generation on cubic, orthorhombic, and tetragonal KNbO₃ microcubes. *Nanoscale*, v. 5, n. 18, p. 8375-8383, 2013.
- [172] NATH, Ranjit K.; ZAIN, M. F. M.; KADHUM, Abdul Amir H. New Material LiNbO₃ for photocatalytically improvement of indoor air—an overview. *Advances in Natural and Applied Sciences*, v. 6, n. 7, p. 1030-1035, 2012.
- [173] STOCK, Matt; DUNN, Steve. LiNbO₃-A new material for artificial photosynthesis. *IEEE transactions on ultrasonics, ferroelectrics, and frequency control*, v. 58, n. 9, p. 1988-1993, 2011.
- [174] ZIELIŃSKA, Beata. Photocatalytic hydrogen generation with Ag-loaded LiNbO₃. *Bulletin of Materials Science*, v. 37, p. 911-916, 2014.
- [175] Liu, M., & Xue, D. (2006). An efficient approach for the direct synthesis of lithium niobate powders. *Solid State Ionics*, 177(3-4), 275-280.

- [176] Hernández-Molina, R. O. S. A. B. R. I. L., Hernández-Márquez, J. A., Enríquez-Carrejo, J. L., Farias-Mancilla, J. R., Mani-González, P. G., Viguera Santiago, E. N. R. I. Q. U. E., ... & Yáñez-Limón, J. M. (2015). Synthesis by wet chemistry and characterization of LiNbO₃ nanoparticles. *Superficies y vacío*, 28(4), 115-118.
- [177] Bouquet, V., Longo, E., Leite, E. R., & Varela, J. A. (1999). Influence of heat treatment on LiNbO₃ thin films prepared on Si (111) by the polymeric precursor method. *Journal of Materials Research*, 14(7), 3115-3121.
- [178] Repelin, Y., Husson, E., Bennani, F., & Proust, C. (1999). Raman spectroscopy of lithium niobate and lithium tantalate. Force field calculations. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 60(6), 819-825.
- [179] Santulli, A. C., Zhou, H., Berweger, S., Raschke, M. B., Sutter, E., & Wong, S. S. (2010). Synthesis of single-crystalline one-dimensional LiNbO₃ nanowires. *CrystEngComm*, 12(10), 2675-2678.
- [180] Bartasyte, A., Plausinaitiene, V., Abrutis, A., Stanionyte, S., Margueron, S., Boulet, P., ... & Gleize, J. (2013). Identification of LiNbO₃, LiNb₃O₈ and Li₃NbO₄ phases in thin films synthesized with different deposition techniques by means of XRD and Raman spectroscopy. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 25(20), 205901.
- [181] ZANATTA, Antonio Ricardo. The optical bandgap of lithium niobate (LiNbO₃) and its dependence with temperature. *Results in Physics*, v. 39, p. 105736, 2022.
- [182] DHAR, Ajay; MANSINGH, Abhai. Optical properties of reduced lithium niobate single crystals. *Journal of applied physics*, v. 68, n. 11, p. 5804-5809, 1990.
- [183] BHATT, Rajeev et al. The effect of Cr doping on optical and photoluminescence properties of LiNbO₃ crystals. *Solid state communications*, v. 127, n. 6, p. 457-462, 2003.
- [184] JIANGOU, Zhu et al. Optical absorption properties of doped lithium niobate crystals. *Journal of Physics: Condensed Matter*, v. 4, n. 11, p. 2977, 1992.
- [185] SATAPATHY, S. et al. Blue shift of optical band-gap in LiNbO₃ thin films deposited by sol-gel technique. *Thin Solid Films*, v. 520, n. 21, p. 6510-6514, 2012.
- [186] CIAMPOLILLO, M. V. et al. Lithium niobate crystals doped with iron by thermal diffusion: Relation between lattice deformation and reduction degree. *Journal of Applied Physics*, v. 107, n. 8, 2010.
- [187] LI, You-Yun et al. Raman spectra and ferromagnetism of nanocrystalline Fe-doped Li_{0.43}Nb_{0.57}O_{3+δ}. *Ceramics International*, v. 42, n. 9, p. 10764-10769, 2016.
- [188] LI, You-Yun et al. Investigation of the defect structure of congruent and Fe-doped LiNbO₃ powders synthesized by the combustion method. *Materials*, v. 10, n. 4, p. 380, 2017.
- [189] REPELIN, Y. et al. Raman spectroscopy of lithium niobate and lithium tantalate. Force field calculations. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, v. 60, n. 6, p. 819-825, 1999.

- [190] Caciuc, V., Postnikov, A. V., & Borstel, G. (2000). Ab initio structure and zone-center phonons in LiNbO₃. *Physical Review B*, 61(13), 8806.
- [191] TAUFUQ, Ahmad et al. Effect of template on structural and band gap behaviors of magnetite nanoparticles. In: *Journal of Physics: Conference Series*. IOP Publishing, 2018. p. 012020.
- [192] TORIMOTO, Tsukasa et al. Plasmon-enhanced photocatalytic activity of cadmium sulfide nanoparticle immobilized on silica-coated gold particles. *The journal of physical chemistry letters*, v. 2, n. 16, p. 2057-2062, 2011.
- [193] WU, Zhi-Chuan et al. Silver nanoparticles on amidoxime fibers for photo-catalytic degradation of organic dyes in waste water. *Applied Surface Science*, v. 257, n. 3, p. 1092-1097, 2010.
- [194] XUE, Wei et al. Effect of hydrazine hydrate on the Ru–Zn/SiO₂ catalysts performance for partial hydrogenation of benzene. *Catalysis Communications*, v. 11, n. 1, p. 29-33, 2009.
- [195] ZHAI, Haifa et al. Preparation and photocatalytic performance of hollow structure LiNb₃O₈ photocatalysts. *Nanoscale Research Letters*, v. 12, p. 1-7, 2017.
- [196] ZHAI, Haifa et al. Hydrothermal-assisted sintering strategy towards porous-and hollow-structured LiNb₃O₈ anode material. *Nanoscale Research Letters*, v. 12, p. 1-6, 2017.
- [197] Gomes, M. A., Bulhões, L. O. D. S., De Castro, S. C., & Damião, A. J. (1990). The Electrochromic Process at Nb₂O₅ Electrodes Prepared by Thermal Oxidation of Niobium. *Journal of the Electrochemical Society*, 137(10), 3067.
- [198] Yamashita, T., & Hayes, P. (2008). Analysis of XPS spectra of Fe²⁺ and Fe³⁺ ions in oxide materials. *Applied surface science*, 254(8), 2441-2449.
- [199] XUAN, Shouhu et al. Magnetically separable Fe₃O₄/TiO₂ hollow spheres: fabrication and photocatalytic activity. *The Journal of Physical Chemistry C*, v. 113, n. 2, p. 553-558, 2009.
- [200] SOOFIVAND, Faezeh; MOHANDRES, Fatemeh; SALAVATI-NIASARI, Masoud. Silver chromate and silver dichromate nanostructures: sonochemical synthesis, characterization, and photocatalytic properties. *Materials Research Bulletin*, v. 48, n. 6, p. 2084-2094, 2013.
- [201] WANG, Yang et al. Self-assembled 3D flowerlike hierarchical Fe₃O₄@ Bi₂O₃ core–shell architectures and their enhanced photocatalytic activity under visible light. *Chemistry–A European Journal*, v. 17, n. 17, p. 4802-4808, 2011.
- [202] SATO, J. et al. Photocatalytic activity for water decomposition of RuO₂-dispersed Zn₂GeO₄ with d₁₀ configuration. *The Journal of Physical Chemistry B*, v. 108, n. 14, p. 4369-4375, 2004.
- [203] LI, Xiao et al. Enhanced photocatalytic reduction of nitrate enabled by Fe-doped LiNbO₃ materials in water: Performance and mechanism. *Applied Surface Science*, v. 539, p. 148257, 2021.

[204] ZHENG, Xian-Jun et al. Research on photocatalytic H₂ production from acetic acid solution by Pt/TiO₂ nanoparticles under UV irradiation. *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 34, n. 22, p. 9033-9041, 2009.

[205] LIU, Jingling; SHAKIR, Imran; KANG, Dae Joon. Single crystalline LiNb₃O₈ nanoflakes for efficient photocatalytic degradation of organic pollutants. *RSC Advances*, v. 4, n. 10, p. 4917-4920, 2014.

[206] ZIELIŃSKA, Beata; SREŃSCEK-NAZZAL, Joanna; KALEŃCZUK, Ryszard. Photocatalytic hydrogen generation over alkali niobates in the presence of organic compounds. *Polish Journal of Chemical Technology*, v. 10, n. 4, p. 1-3, 2008.