

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL  
INSTITUTO DE FÍSICA

GABRIEL FRANCIOSI

DEFEITOS SUPERFICIAIS EM TITANATO DE ESTRÔNCIO  
VISANDO FOTOSSÍNTESE ARTIFICIAL

Porto Alegre  
Agosto de 2024

**GABRIEL FRANCIOSI**

**DEFEITOS SUPERFICIAIS EM TITANATO DE ESTRÔNCIO VISANDO  
FOTOSSÍNTESE ARTIFICIAL**

Projeto de Conclusão de Curso apresentado à  
Universidade Federal do Rio Grande do Sul  
como requisito parcial para a obtenção do título  
de Bacharel em Física.

**Orientador:**

Prof. Dr. Anderson Thesing

**Porto Alegre  
Agosto de 2024**

GABRIEL FRANCIOSI

**DEFEITOS SUPERFICIAIS EM TITANATO DE ESTRÔNCIO VISANDO  
FOTOSSÍNTESE ARTIFICIAL**

Projeto de Conclusão de Curso apresentado à Universidade Federal do Rio Grande do Sul como requisito parcial para a obtenção do título de Bacharel em Física.

**Data de aprovação:**

27/08/2024

**Banca Examinadora:**

---

**Prof. Dr. Anderson Thesing**

Universidade Federal do Rio Grande do Sul — Instituto de Física

---

**Prof. Dr. Fabiano Bernardi**

Universidade Federal do Rio Grande do Sul — Instituto de Física

---

**Dra. Lara Fernandes Loguercio**

Universidade Federal do Rio Grande do Sul — Instituto de Química

## AGRADECIMENTOS

Aos meus pais, Ivonete e Marcos, por me apoiarem ao longo desta jornada.

Ao meu orientador, Prof. Anderson Thesing, pela oportunidade e apoio na elaboração deste projeto.

Aos meus amigos e colegas de laboratório, Ariadne, Asif, Erhon, Helena, Pietro, Rameez, Sílvio, e demais, pela ajuda e contribuição durante a elaboração deste trabalho.

Aos meus amigos que estiveram dispostos a me ouvir durante momentos difíceis, que me fizeram sorrir e me apoiaram nessa trajetória, especialmente Ana, Arthur, Carol, Guilherme, Júlia, Lucas, Manuela, Vinicius e Vitória.

A todos os professores, que compartilharam seus conhecimentos, me apoiaram ao longo deste projeto e contribuíram para a minha formação.

E a todos que, diretamente ou indiretamente, auxiliaram no desenvolvimento deste projeto e fizeram parte da minha formação.

Obrigado a todos!

## RESUMO

O aumento da quantidade de gases de efeito estufa na atmosfera e as severas mudanças climáticas resultantes destacam a urgência de uma transição da matriz energética mundial para fontes de energia menos prejudiciais ao meio ambiente. Neste contexto, o hidrogênio verde ( $H_2$ ) surge como uma alternativa promissora aos combustíveis fósseis, sendo a fotocatalise um método de particular interesse para a sua produção devido à sua simplicidade de implementação e potencial para baixo custo dos materiais aplicados e alta eficiência. Dessa forma, este trabalho tem como objetivo a obtenção de um fotocatalisador eficiente sintetizado por reação de estado sólido e modificado através de reações com  $NaBH_4$  e deposição de cocatalisadores metálicos. As propriedades de amostras de  $SrTiO_3$  obtidas selecionadas foram avaliadas a partir das técnicas de DRX, XPS e UV-Vis. As medidas de DRX mostram picos correspondentes à estrutura cúbica do  $SrTiO_3$  para todas as amostras. As medidas de UV-Vis permitiram estimar o gap de banda indireto das amostras como  $\sim 3,28$  eV. Medidas de XPS revelam a presença de Sr, Ti, O, C e Na nas amostras, além de uma variação da concentração superficial relativa entre os estados de oxidação  $Ti^{3+}$  e  $Ti^{4+}$  na amostra tratada a  $850$  °C. A posição do MBV das amostras também foi estimado a partir de medidas de XPS, notando-se o aumento de sua energia com o aumento da temperatura de reação entre  $SrTiO_3$  e  $NaBH_4$ .

**Palavras-chave:** Mudanças climáticas. Hidrogênio verde. Fotocatálise. Semicondutor. Cocatalisadores metálicos.

## ABSTRACT

The increase in the amount of greenhouse gases in the atmosphere and the resulting severe climate changes highlight the urgency of a transition from the world's energy matrix to less environmentally impactful energy sources. In this context, green hydrogen ( $H_2$ ) emerges as a promising alternative to fossil fuels, with photocatalysis being a method of particular interest for its production, due to the simplicity of its implementation and potential for low cost of used materials and high efficiency. With this in mind, this work aims to obtain an efficient photocatalyst synthesized by a solid-state reaction and modified by reactions with  $NaBH_4$  and metal cocatalysts deposition. The properties of selected  $SrTiO_3$  samples obtained were assessed through XRD, XPS and UV-Vis. XRD measurements show peaks corresponding to the cubic structure of  $SrTiO_3$  for all samples. UV-Vis measurements allowed estimating the band gap for the samples as  $\sim 3,28$  eV. XPS measurements reveal the presence of Sr, Ti, O, C and Na on the samples, as well as a change in the relative superficial concentration between the  $Ti^{3+}$  and  $Ti^{4+}$  oxidation states for the sample treated at  $850$  °C. The position for the VB maximum of the samples was also estimated through XPS measurements, where an increase of its energy was noticed for increasing reaction temperatures between  $SrTiO_3$  and  $NaBH_4$ .

**Keywords:** Climate change. Green hydrogen. Photocatalysis. Semiconductor. Metal cocatalysts.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Gráfico do consumo de energia percentual por fonte e consumo total de energia nos Estados Unidos no período de 1635 a 2022. . . . .	14
Figura 2 – a) Ilustração da produção de H <sub>2</sub> e O <sub>2</sub> via fotocatalise. b) Ilustração da aplicação de cocatalisadores na fotocatalise. . . . .	16
Figura 3 – a) Ilustração da posição da BV e BC para diferentes semicondutores em relação ao nível de Fermi. b) Ilustração das posições da BV e BC do SrTiO <sub>3</sub> . As linhas horizontais indicam os potenciais redox de H <sup>+</sup> /H <sub>2</sub> (0 eV vs NHE) e O <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> O. . . . .	17
Figura 4 – <i>Sputtering</i> devido à colisão de um íon energético com uma superfície. .	19
Figura 5 – a) <i>Sputtering</i> catódico utilizando diodo DC. b) <i>Magnetron sputtering</i> planar. . . . .	19
Figura 6 – a) Ilustração do sistema de <i>magnetron sputtering</i> utilizado. b) Ilustração da câmara principal, onde encontram-se a fonte de <i>magnetron sputtering</i> e um porta amostra com oscilação ajustável. . . . .	24
Figura 7 – Difractogramas das amostras de SrTiO <sub>3</sub> . . . . .	26
Figura 8 – a) Espectros de refletância difusa e ilustração das amostras de SrTiO <sub>3</sub> . b) Gráficos de Kubelka-Munk e $E_g$ estimado para as mesmas amostras. . . . .	27
Figura 9 – Espectros de XPS survey das amostras de SrTiO <sub>3</sub> . . . . .	28
Figura 10 – a) Espectros de XPS das amostras de SrTiO <sub>3</sub> para os picos Ti2p <sub>1/2</sub> e Ti2p <sub>3/2</sub> para KE = 400 eV e b) para KE = 1200 eV . . . . .	29
Figura 11 – Concentração relativa entre estados de oxidação Ti <sup>3+</sup> e Ti <sup>4+</sup> para as amostras de SrTiO <sub>3</sub> para diferentes energias de excitação. . . . .	30
Figura 12 – Ilustração do aumento de defeitos de superfície em grãos de SrTiO <sub>3</sub> . . .	30
Figura 13 – a) Espectros de XPS da BV das amostras de SrTiO <sub>3</sub> . b) Ilustração das posições da MBV e da MBC das amostras de SrTiO <sub>3</sub> . . . . .	31

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

BC	Banda de condução
BV	Banda de valência
DRX	Difração de raios X
H <sub>2</sub>	Hidrogênio verde
MBC	Mínimo da banda de condução
MBV	Máximo da banda de valência
UV-Vis	Espectroscopia no ultravioleta-vível
XPS	Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios-X

## LISTA DE SÍMBOLOS

$\alpha$	Coefficiente de absorção intrínseco
$K$	Coefficiente de absorção de Kubelka-Munk
$s$	Coefficiente de espalhamento intrínseco
$S$	Coefficiente de espalhamento de Kubelka-Munk
$\lambda$	Comprimento de onda
$h$	Constante de Planck
$\Delta V$	Diferença de potencial
$KE$	Energia cinética do fotoelétron
$KE_m$	Energia cinética do fotoelétron medida
$E_g$	Energia do gap de banda
$BE$	Energia de ligação
$E_F$	Energia do nível de Fermi
$d$	Espaçamento entre planos cristalinos
$\nu$	Frequência
$\phi_{spec}$	Função trabalho do espectrômetro
$i$	Corrente elétrica
$\lambda_e$	Livre caminho médio inelástico
$I$	Número de fotoelétrons emitidos a uma profundidade $d_p$
$I_0$	Número total de fotoelétrons gerados
$d_p$	Profundidade de sondagem
$R$	Refletância

# SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO . . . . .	11
2	OBJETIVOS . . . . .	13
2.1	Objetivos específicos . . . . .	13
3	FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA . . . . .	14
3.1	Situação energética mundial e hidrogênio verde . . . . .	14
3.2	Fotocatálise para produção de hidrogênio . . . . .	15
3.3	Titanato de estrôncio . . . . .	17
3.3.1	Vacâncias de oxigênio em titanato de estrôncio . . . . .	17
3.3.2	Cocatalisadores metálicos depositados em titanato de estrôncio . . . . .	18
3.4	Deposição de cocatalisadores metálicos via <i>magnetron sputtering</i> . . . . .	18
3.5	Técnicas de caracterização . . . . .	20
3.5.1	DRX . . . . .	20
3.5.2	UV-Vis . . . . .	20
3.5.3	XPS . . . . .	21
4	METODOLOGIA . . . . .	23
4.1	Síntese de titanato de estrôncio . . . . .	23
4.2	Modificação do titanato de estrôncio . . . . .	23
4.2.1	Produção de vacâncias de oxigênio em titanato de estrôncio . . . . .	23
4.2.2	Deposição de cocatalisadores metálicos via <i>magnetron sputtering</i> . . . . .	24
4.3	Caracterização . . . . .	24
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO . . . . .	26
5.1	Propriedades físico-químicas das amostras de SrTiO <sub>3</sub> . . . . .	26
6	CONCLUSÃO E PERSPECTIVAS . . . . .	33

REFERÊNCIAS .....	34
-------------------	----

# 1 INTRODUÇÃO

Os danos ambientais resultantes do uso predominante de combustíveis fósseis como fonte primária de energia, junto à natureza não renovável desses recursos (CHMIELEWSKI, 2005; IPCC, 2022), têm evidenciado a urgência do desenvolvimento de novas fontes de energia renováveis e de alto desempenho. Nesse cenário, o hidrogênio verde ( $H_2$ ) surge como uma alternativa promissora aos combustíveis fósseis, por ser um combustível limpo de alta densidade energética, que pode ser produzido utilizando fontes de energia renováveis através de técnicas como a eletrólise e a fotocatalise.

A produção de  $H_2$  através da fotocatalise, que se baseia na utilização de radiação solar e semicondutores, vem conquistando crescente impulso nas últimas décadas (HOFFMAN *et al.*, 1995; CHEN *et al.*, 2010). A utilização de fotocatalisadores na forma de pó para a separação da água é um método simples com potencial para a produção barata e eficiente de  $H_2$  (PATIAL *et al.*, 2020), sendo semicondutores com uma estrutura do tipo perovskita<sup>1</sup>, tal como o titanato de estrôncio ( $SrTiO_3$ ), materiais promissores como fotocatalisadores devido às suas propriedades físico-químicas desejáveis, como posições do MBC e do MBV adequadas para a ocorrência das reações redox da água, atoxicidade e alta atividade fotocatalítica (KANG *et al.*, 2012).

Entretanto, ainda não foi possível obter fotocatalisadores baratos que combinem estabilidade e eficiência substancial para permitir a viabilidade em larga escala desse método. Os principais problemas estão relacionados à alta taxa de recombinação de portadores de carga (YERGA *et al.*, 2009; WANG *et al.*, 2016), à baixa eficiência de consumo destas cargas pelas reações superficiais (YANG *et al.*, 2013) e, para materiais como o  $SrTiO_3$ , ao grande intervalo de energia entre as bandas de valência e condução (gap de banda).

Algumas estratégias para aumentar a eficiência de um fotocatalisador incluem a geração de defeitos superficiais e a deposição de cocatalisadores metálicos. Essas estratégias buscam gerar sítios de reação superficiais ou diminuir a energia de ativação para os processos de redução e oxidação da água (YERGA *et al.*, 2009). A utilização de agentes redutores, como o boroidreto de sódio ( $NaBH_4$ ), é um método conveniente que pode ser empregado para a produção de defeitos superficiais na forma de vacâncias de oxigênio em perovskitas (TAN *et al.*, 2014; WANG *et al.*, 2016). Já para a deposição metálica, um método de particular interesse é a técnica de deposição em vácuo denominada *magnetron*

<sup>1</sup> Perovskitas são materiais com estrutura cristalina com composição  $ABX_3$ , sendo as mais relevantes para a fotocatalise aquelas com uma estrutura cristalina com composição  $ABO_3$  (PATIAL *et al.*, 2020).

*sputtering*, por ser eficiente, reproduzível e amplamente utilizado na fabricação de filmes metálicos na indústria (WASA *et al.*, 2012), sendo adaptável para a deposição metálica em semicondutores na forma de pó.

Com isso em mente, tem-se como objetivo deste trabalho o desenvolvimento de um semicondutor com estrutura do tipo perovskita eficiente para o processo da fotocatalise, incluindo a sua síntese e modificação via a produção de defeitos superficiais. Para isso, sintetizou-se  $\text{SrTiO}_3$  via reação de estado sólido entre carbonato de estrôncio ( $\text{SrCO}_3$ ) e dióxido de titânio ( $\text{TiO}_2$ ) e modificou-se o material obtido através de reações com  $\text{NaBH}_4$  e deposição de Pd pela técnica de *magnetron sputtering*, seguido da caracterização estrutural, composicional e óptica de alguns dos materiais obtidos em cada etapa.

## 2 OBJETIVOS

Tem-se como objetivo do presente trabalho a obtenção de um fotocatalisador eficiente via reação de estado sólido e modificado através de reações com  $\text{NaBH}_4$  e deposição de cocatalisadores metálicos, visando a aplicação na fotocatalise para a produção de  $\text{H}_2$ .

### 2.1 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

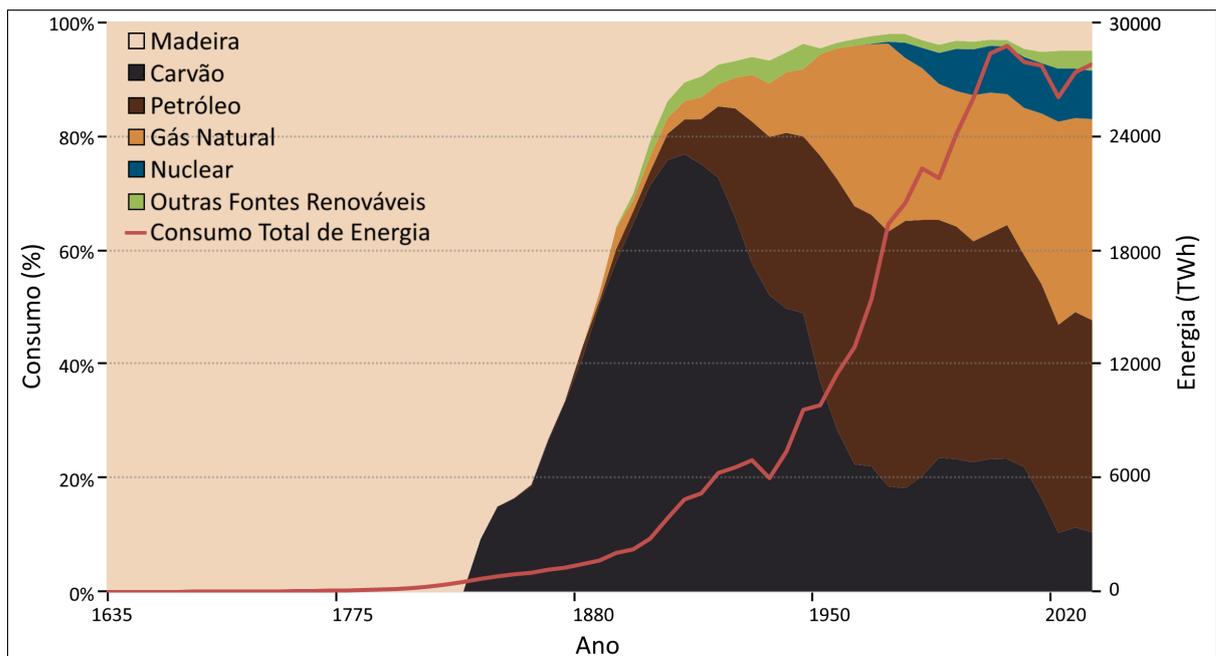
- Obtenção de  $\text{SrTiO}_3$  por reação de estado sólido entre  $\text{SrCO}_3$  e  $\text{TiO}_2$ .
- Geração de defeitos superficiais na forma de vacâncias de oxigênio em  $\text{SrTiO}_3$  através de reação com  $\text{NaBH}_4$  a altas temperaturas.
- Deposição de cocatalisadores metálicos nos materiais resultantes utilizando a técnica de *magnetron sputtering*.
- Caracterização estrutural, composicional e óptica de alguns dos materiais obtidos.

### 3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

#### 3.1 SITUAÇÃO ENERGÉTICA MUNDIAL E HIDROGÊNIO VERDE

As taxas de aumento da concentração atmosférica de gases de efeito estufa, como o  $\text{CO}_2$ , o  $\text{CH}_4$  e o  $\text{N}_2\text{O}$ , e do resultante forçamento radiativo positivo<sup>2</sup> demonstram-se excepcionalmente elevadas desde a era pré-industrial (1750) (OBASI; DOWDESWELL, 1998). Nessa época, o uso de combustíveis fósseis começou a crescer rapidamente (Figura 1), sendo o aumento do forçamento radiativo no século XX maior que o aumento devido ao efeito cumulativo desses gases em qualquer período comparável nos últimos 20.000 anos (JOOS; SPAHNI, 2008).

Figura 1 – Gráfico do consumo de energia percentual por fonte e consumo total de energia nos Estados Unidos no período de 1635 a 2022.



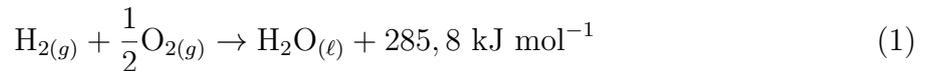
Fonte: Adaptado de Enerdata (2015)<sup>3</sup>.

O aumento da concentração de  $\text{CO}_2$  atmosférico e da temperatura média superficial global (NOAA, 2023), a poluição da água de rios, lagos e oceanos devido à mineração (WANG, 2021), transporte e queima de combustíveis fósseis (NOAA, 2021) e o aumento da frequência e intensidade de secas, incêndios florestais e enchentes (IPCC, 2022) demonstram a urgência da transição da matriz energética mundial para fontes de energia renováveis e com menor impacto ambiental.

<sup>2</sup> O forçamento radiativo é uma medida da perturbação no equilíbrio de entrada e saída de energia do sistema Terra-atmosfera. Um forçamento radiativo positivo implica em uma entrada de energia maior que a saída (OBASI; DOWDESWELL, 1998).

<sup>3</sup> Complementado com dados da EIA (2023).

Nesse cenário, o H<sub>2</sub> produzido a partir de fontes de energia renováveis e com mínima emissão de gases de efeito estufa surge como uma das alternativas mais promissoras em fase de desenvolvimento, por ser um combustível limpo e de alta capacidade energética (CHEN *et al.*, 2010). Além de possuir diversas aplicações químicas e industriais (ZHENG *et al.*, 2023), o valor calorífico do H<sub>2</sub> é da ordem de 100 MJ kg<sup>-1</sup>, sendo maior que o de outros combustíveis convencionais, como o carvão e a gasolina (WNA, 2023). A combustão do H<sub>2</sub> na presença de oxigênio (O<sub>2</sub>) é uma reação limpa, produzindo apenas água como subproduto (Equação 1) (HARRISON *et al.*, 2010).



Os métodos de produção de H<sub>2</sub> mais utilizados atualmente incluem a quebra do CH<sub>4</sub> por reforma a vapor, que tem como subproduto o CO<sub>2</sub>, e a eletrólise da água, que pode ou não utilizar fontes renováveis de energia elétrica (CHEN *et al.*, 2010). Embora atualmente menos eficiente que a eletrólise, um método de particular interesse para a produção de H<sub>2</sub> é a fotocatalise, devido à sua simplicidade de implementação e ao potencial de baixo custo dos materiais aplicados e alta eficiência (ZHENG *et al.*, 2023).

### 3.2 FOTOCATÁLISE PARA PRODUÇÃO DE HIDROGÊNIO

A fotocatalise é um processo oxidativo avançado que utiliza radiação solar e semicondutores como catalisadores, sendo aplicável em diversas áreas, como na degradação de poluentes (KOE *et al.*, 2020) e na separação da água para geração de H<sub>2</sub> e O<sub>2</sub> (MAEDA; DOMEN, 2010; PATIAL *et al.*, 2020).

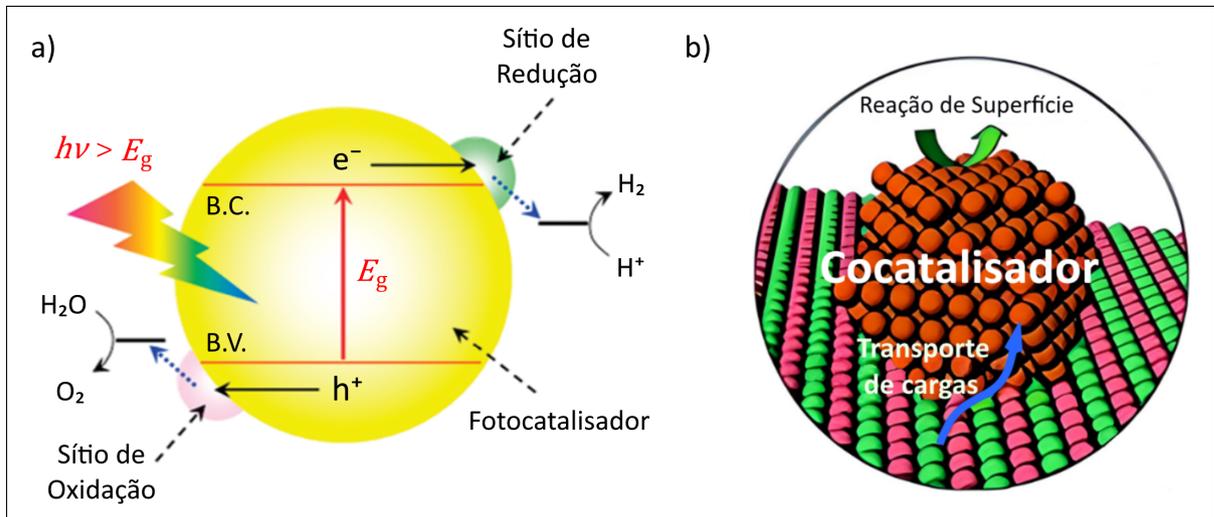
O processo de separação de água via fotocatalise começa quando um fóton com energia igual ou superior à energia do gap de banda ( $E_g$ ) do semicondutor interage com o material, produzindo a excitação de um elétron ( $e^-$ ) à banda de condução (BC) e uma lacuna ( $h^+$ ) na banda de valência (BV) (Figura 2a) (YERGA *et al.*, 2009). Se esses portadores de carga se deslocarem até sítios de reação na superfície do material sem que haja a sua recombinação, é possível que ocorra a separação da água pela sequência de reações:



com a reação global sendo, portanto:



Figura 2 – a) Ilustração da produção de H<sub>2</sub> e O<sub>2</sub> via fotocatalise. b) Ilustração da aplicação de cocatalisadores na fotocatalise.

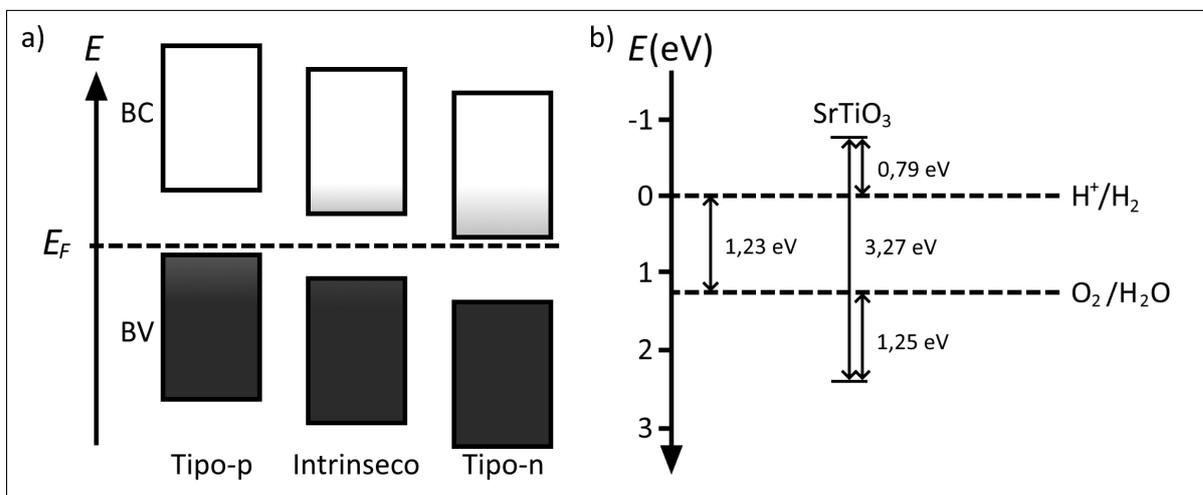


Fonte: a) Adaptado de MAEDA; DOMEN (2010). b) Adaptado de BAI *et al.* (2016).

Para que essas reações ocorram, é necessário que o mínimo da BC (MBC) e o máximo da BV (MBV) do semicondutor estejam posicionados, respectivamente, em um potencial mais negativo que o potencial de redução da água e mais positivo que o potencial de oxidação da água (TAKANABE; DOMEN, 2012). A composição do semicondutor tem papel fundamental no processo fotocatalítico, pois modula a absorção de luz e a consequente geração de portadores de carga e a taxa de recombinação destes portadores. Adicionalmente, características superficiais do semicondutor, como a presença de cocatalisadores, também afetam a atividade fotocatalítica (ZHANG *et al.*, 2017). Também é desejável estabilidade em meio aquoso e composição atóxica dos materiais utilizados. Alguns exemplos de óxidos metálicos que atendem esses requisitos são SrTiO<sub>3</sub>, K<sub>4</sub>Nb<sub>6</sub>O<sub>17</sub> e NaTaO<sub>3</sub> (ISHIKAWA *et al.*, 2002).

Uma estratégia para maximizar a utilização dos portadores de carga disponíveis para reação na superfície do semicondutor é a introdução dos sítios metálicos de reação, conhecidos como cocatalisadores (Figura 2b) (YERGA *et al.*, 2009). Os cocatalisadores atuam na cinética de reação, auxiliando o aprisionamento de cargas em sítios específicos e evitando a recombinação dos portadores (YANG *et al.*, 2013; REN *et al.*, 2020). Esse efeito ocorre devido à barreira de Schottky formada na junção metal|semicondutor (LOEB *et al.*, 2019). Propriedades como tamanho (NAKIBLI *et al.*, 2018), dispersão (WANG *et al.*, 2018) e composição (CHEN *et al.*, 2010) também têm influência na eficiência de um cocatalisador. Dessa forma, a deposição de cocatalisadores em semicondutores é uma estratégia interessante para maximizar a eficiência da fotocatalise para a produção de H<sub>2</sub>.

Figura 3 – a) Ilustração da posição da BV e BC para diferentes semicondutores em relação ao nível de Fermi. b) Ilustração das posições da BV e BC do SrTiO<sub>3</sub>. As linhas horizontais indicam os potenciais redox de H<sup>+</sup>/H<sub>2</sub> (0 eV vs NHE) e O<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O.



Fonte: a) Elaboração própria. b) Adaptado de WANG *et al.* (2014).

### 3.3 TITANATO DE ESTRÔNCIO

O SrTiO<sub>3</sub> é um material do tipo perovskita com estrutura cúbica e um semicondutor tipo-n, ou seja, com o MBC e o MBV deslocados para baixo em relação ao nível de Fermi ( $E_F$ ) (Figura 3a), com  $E_g$  indireto de  $\sim 3,2$  eV (PATIAL *et al.*, 2020). Além de atender muitas das propriedades físico-químicas favoráveis para a sua aplicação como fotocatalisador, como posições do MBC e do MBV adequadas para a ocorrência das reações redox da água, atoxicidade e alta atividade fotocatalítica (KANG *et al.*, 2012), o SrTiO<sub>3</sub> possui uma rota de síntese relativamente simples, através de uma reação de estado sólido em alta temperatura entre SrCO<sub>3</sub> ou óxido de estrôncio (SrO) e TiO<sub>2</sub> em proporções estequiométricas (ZHANG *et al.*, 2015).

#### 3.3.1 Vacâncias de oxigênio em titanato de estrôncio

Há evidências de que a introdução de vacâncias de oxigênio na superfície de SrTiO<sub>3</sub> favorece a separação e o transporte de cargas livres, consequentemente aumentando a sua atividade fotocatalítica (TAN *et al.*, 2014; WANG *et al.*, 2016). Entretanto, concentrações elevadas de vacâncias de oxigênio podem reduzir a atividade fotocatalítica, pois os defeitos de superfície podem atuar como sítios de recombinação de carga e reduzir a mobilidade dos portadores de carga livres (TAN *et al.*, 2014).

O trabalho descrito por TAN *et al.* (2014) mostrou que nanocristais de SrTiO<sub>3</sub> tiveram sua atividade fotocatalítica aumentada após a introdução de vacâncias de oxigênio no semicondutor. O método utilizado para obtenção das vacâncias foi uma reação de estado sólido entre NaBH<sub>4</sub> e SrTiO<sub>3</sub> cristalino em atmosfera de argônio, mantendo a amostra

a uma temperatura entre 300 e 375 °C entre 30 a 60 minutos. Nesse método, o NaBH<sub>4</sub> presente no tratamento térmico atua como um agente redutor que facilita a remoção de átomos de oxigênio da superfície do SrTiO<sub>3</sub>. Os materiais resultantes demonstraram uma atividade fotocatalítica para produção de H<sub>2</sub> sob irradiação UV-vis até 2,3 vezes maior que o mesmo material sem vacâncias de oxigênio, para uma concentração superficial de vacâncias calculada de 3,28% (átomo).

Um método similar foi implementado no trabalho descrito por WANG *et al.* (2016), através de uma reação de estado sólido entre NaBH<sub>4</sub> e diferentes morfologias de nanocristais de SrTiO<sub>3</sub> em atmosfera de nitrogênio, mantendo as amostras a uma temperatura de 350 °C por 60 minutos, com uma taxa de aquecimento de 10 °C min<sup>-1</sup>. Medidas de evolução de H<sub>2</sub> sob irradiação UV-vis para os materiais resultantes demonstraram uma produção até 3,8 vezes maior para nanocristais de SrTiO<sub>3</sub> com morfologia cúbica.

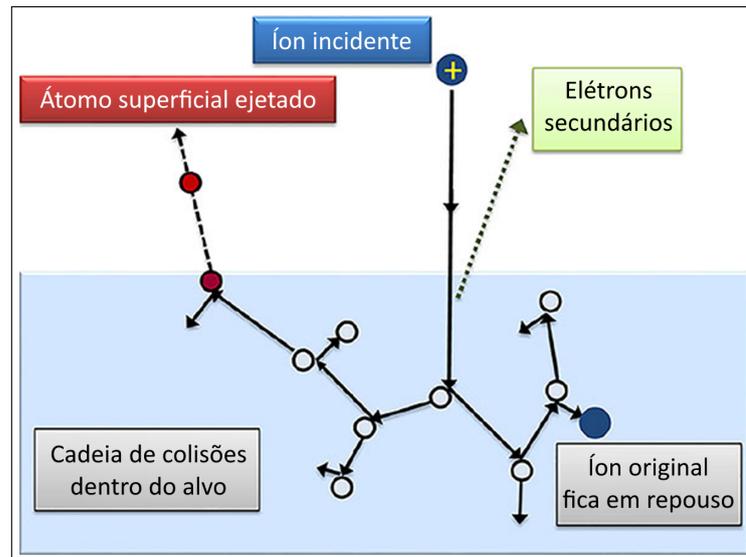
### 3.3.2 Cocatalisadores metálicos depositados em titanato de estrôncio

Embora a produção de H<sub>2</sub> via fotocatalise seja possível a partir da implementação direta de um semicondutor, a eficiência da atividade fotocatalítica pode ser aumentada com a presença de cocatalisadores metálicos na superfície do fotocatalisador, conforme descrito na Seção 3.1. Em particular, a deposição de cocatalisadores metálicos, como Ru, RuO<sub>2</sub>, IrO<sub>2</sub> e Pd em SrTiO<sub>3</sub> reduzem a taxa de recombinação de portadores de cargas através de sua captura e facilita as reações de superfície, podendo levar a uma maior taxa de produção de H<sub>2</sub> (PATIAL *et al.*, 2020; LI *et al.*, 2020).

## 3.4 DEPOSIÇÃO DE COCATALISADORES METÁLICOS VIA *MAGNETRON SPUTTERING*

O *sputtering* é um fenômeno físico que envolve a ejeção de partículas da superfície de um material após este ser bombardeado por íons de um gás ou plasma (geralmente Ar<sup>+</sup>) (WASA *et al.*, 2012), com uma energia típica superior a 30 eV (MAISSEL; FRANCOMBE, 1973). A colisão do íon energético com o material resulta em uma cadeia de colisões entre as partículas próximas à superfície. Se um átomo atingir a superfície do material com uma energia superior à energia de ligação do mesmo, este poderá ser ejetado (Figura 4) (SZE, 1985).

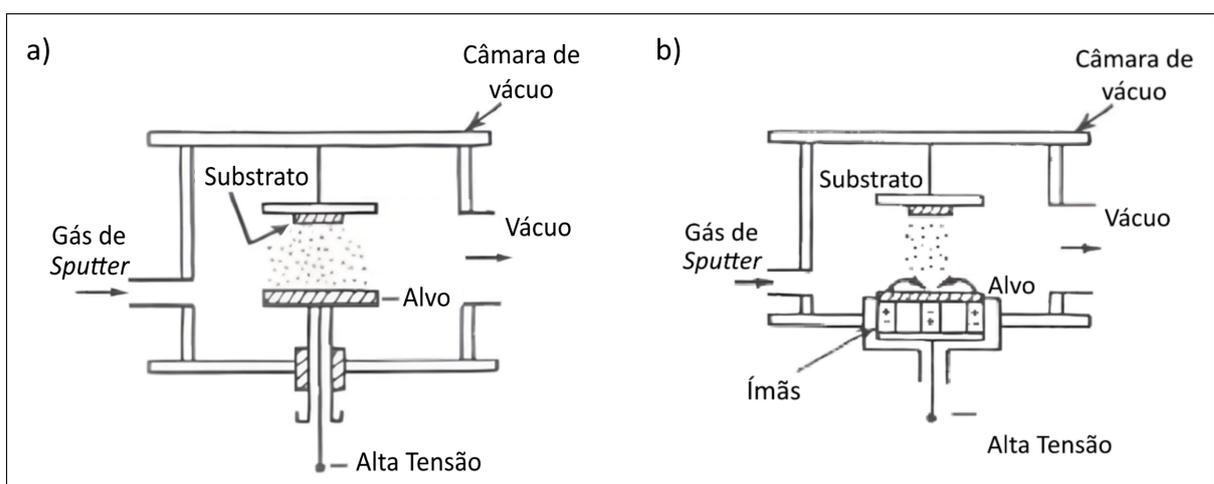
Figura 4 – *Sputtering* devido à colisão de um íon energético com uma superfície.



Fonte: Adaptado de GAINES, J. R. (2019).

Quando uma tensão é aplicada entre dois eletrodos sob baixa pressão, os elétrons do cátodo (elétrons primários) que forem suficientemente acelerados pelo campo elétrico podem gerar íons positivos ao colidirem com as moléculas do gás. Os íons positivos bombardeiam a superfície do cátodo, o que resulta na geração de elétrons secundários que aumentam a ionização de moléculas de gás, causando um ciclo de descarga autossuficiente (WASA *et al.*, 2012). Além disso, o cátodo é lentamente desintegrado devido ao bombardeamento dos íons. Parte do material liberado é condensado nas superfícies ao redor do cátodo, enquanto outra parte retorna ao cátodo devido a colisões com o gás (Figura 5a) (HOLLAND, 1966).

Figura 5 – a) *Sputtering* catódico utilizando diodo DC. b) *Magnetron sputtering* planar.



Fonte: Adaptado de WASA *et al.* (2012).

As taxas de deposição via *sputtering* são, em geral, menores que aquelas obtidas em técnicas de evaporação. Entretanto, ao diminuir a pressão de *sputtering* é possível aumentar a taxa de deposição (WASA *et al.*, 2012). Para isso, se faz o uso de ímãs permanentes, técnica

denominada *magnetron sputtering* (Figura 5b). Uma fonte de *magnetron sputtering* faz o uso de ímãs ativamente resfriados posicionados próximos ao cátodo (GAINES, 2019). A baixas pressões, os elétrons seguem uma trajetória helicoidal devido à influência mútua do campo elétrico e do campo magnético, conseqüentemente, aumentando a taxa de ionização do gás próximo ao alvo. A técnica de *magnetron sputtering* permite atingir taxas de deposição de até 1,0  $\mu\text{m}/\text{min}$  (SZE, 1985), podendo ser implementada para a deposição controlada de cocatalisadores metálicos tanto em filmes de semicondutores, quanto em semicondutores na forma de pó.

### 3.5 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO

#### 3.5.1 DRX

A difração de raios X (DRX) é uma técnica de análise não-destrutiva que permite a obtenção de informações sobre o ordenamento de átomos em materiais com estruturas cristalinas, incluindo o tipo de estrutura, a orientação cristalina e distâncias entre planos cristalinos. A técnica consiste da incidência de raios X com comprimento de onda da mesma ordem que as distâncias interatômicas ( $\sim 1 \text{ \AA}$ ). Os raios X incidentes, ao serem difratados pelos planos cristalinos do material, podem sofrer interferência construtiva ou destrutiva, dependendo do ângulo de incidência em relação aos planos cristalinos, o que é bem descrito pela lei de Bragg (Equação 5),

$$2d \sin(\theta) = n\lambda, \quad (5)$$

onde  $d$  é o espaçamento entre os planos cristalinos,  $\theta$  é o ângulo de incidência em relação à superfície em que ocorre interferência construtiva,  $n$  é um número inteiro e  $\lambda$  é o comprimento de onda do feixe incidente (BUNACIU *et al.*, 2015).

#### 3.5.2 UV-Vis

A espectroscopia no Ultravioleta-Visível (UV-Vis) é uma técnica utilizada para realizar a medida de espectros de absorbância e refletância como função do comprimento de onda em líquidos e sólidos, podendo ser utilizada para estimar valores de  $E_g$  de materiais. De maneira geral, é possível relacionar  $E_g$  com um coeficiente de absorção ( $\alpha$ ) a partir da equação de Tauc (Equação 6),

$$(\alpha h\nu)^{1/n} = B(h\nu - E_g), \quad (6)$$

onde  $h\nu$  é a energia da radiação incidente,  $n$  é um parâmetro que descreve a natureza da transição entre bandas, podendo assumir os valores  $n = 1/2$  para direta permitida,  $n = 3/2$  para direta proibida,  $n = 2$  para indireta permitida e  $n = 3$  para indireta proibida, e  $B$  é uma constante de proporcionalidade (TFS, 2023).

Para determinar  $E_g$  a partir dos dados obtidos via UV-Vis, é necessário construir um gráfico de  $(\alpha h\nu)^{1/n}$  versus  $h\nu$  e extrapolar uma reta a partir porção linear do gráfico ao longo do eixo  $x$ , nesse gráfico,  $B$  é a inclinação da reta e a interseção da reta com o eixo  $x$  corresponde à estimativa de  $E_g$ . Para construir o gráfico, sabe-se pela lei de Beer-Lambert que  $\alpha$  é diretamente proporcional à absorvância, entretanto, na análise de filmes finos ou materiais semicondutores na forma de pó, utiliza-se o espectro de refletância difusa no lugar da absorvância aplicando a conversão de Kubelka-Munk (Equação 7),

$$F(R) = \frac{(1 - R)^2}{2R} = \frac{K}{S} \propto \frac{\alpha}{s} \quad (7)$$

onde  $F(R)$  é uma quantidade adimensional,  $R$  é a refletância da amostra medida em função do comprimento de onda,  $\alpha$  e  $s$  são os coeficientes de absorção e espalhamento intrínsecos do material e  $K$  e  $S$  são os coeficientes de absorção e espalhamento de Kubelka-Munk. Ao desprezar o fenômeno de espalhamento ( $S$  e  $s$  tomados como constantes), é possível comparar  $F(R)$  diretamente a  $\alpha$  (LANDI *et al.*, 2022).

### 3.5.3 XPS

A espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS) é uma técnica de análise fundamentada no efeito fotoelétrico. Nessa técnica uma amostra é bombardeada por raios X com energias típicas inferiores a 2 keV, então os fotoelétrons gerados são coletados e analisados a partir da expressão para o efeito fotoelétrico (Equação 8),

$$KE_m = h\nu - BE - \Phi_{spec}, \quad (8)$$

onde  $KE_m$  é a energia cinética do fotoelétron medida,  $h\nu$  é a energia dos raios X incidentes,  $BE$  é a energia de ligação do elétron e  $\Phi_{spec}$  é a função trabalho do espectrômetro, que é constante. Dessa forma, é possível determinar a energia de ligação do elétron (Equação 9)

$$BE = h\nu - KE_m - \Phi_{spec} \quad (9)$$

a partir de valores conhecidos ( $h\nu$  e  $\Phi_{spec}$ ) e medidos via XPS ( $KE_m$ ) (STEVIE; DONLEY, 2020).

A técnica de XPS é sensível à composição superficial da amostra, sendo ideal para quantificar elementos e avaliar propriedades como ligações químicas e os estados de oxidação dos elementos identificados, além de possibilitar a análise de materiais com perfil em profundidade de maneira não destrutiva. A sensibilidade superficial do XPS depende da profundidade máxima em que os fotoelétrons gerados podem sair da amostra sem colidirem inelasticamente, podendo ser descrita pela lei de Beer (Equação 10),

$$I = I_0 \exp\left(-\frac{d_p}{\lambda_e}\right), \quad (10)$$

onde  $I$  é o número de fotoelétrons emitidos pela amostra a uma profundidade  $d_p$ ,  $I_0$  é o número total de fotoelétrons gerados e  $\lambda_e$  é o livre caminho médio inelástico dos fotoelétrons, que é uma função tanto da energia cinética do fotoelétron ( $KE$ ) quanto das propriedades do meio, sendo que para  $KE$  superior a  $\sim 70$  eV,  $\lambda_e$  cresce junto com  $KE$  (STEVIE; DONLEY, 2020). Logo, a energia dos raios X incidentes afeta diretamente a profundidade máxima de detecção e portanto deve-se considerar a seleção de uma fonte de raios X apropriada. Uma maior profundidade de detecção pode ser útil para minimizar a contribuição relativa de contaminantes e óxidos na superfície ao sinal medido (GRECZYNSKI; HULTMAN, 2022).

## 4 METODOLOGIA

### 4.1 SÍNTESE DE TITANATO DE ESTRÔNCIO

Baseando-se em um dos métodos descritos por ZHANG *et al.* (2015), a síntese de  $\text{SrTiO}_3$  foi realizada através de uma reação de estado sólido em alta temperatura entre  $\text{SrCO}_3$  e  $\text{TiO}_2$ . Para isso, tratou-se termicamente 4,000 g de  $\text{SrCO}_3$  (Dinâmica) em um cadinho de alumina aberto a 300 °C por 1 h com uma taxa de aquecimento de 10 °C  $\text{min}^{-1}$  em um forno mufla (Sanchis). Adicionou-se 2,000 g do  $\text{SrCO}_3$  tratado termicamente a um almofariz de ágata junto a 1,082 g de  $\text{TiO}_2$  Degussa P25 (Evonik) e homogeneizou-se a mistura com um pistilo de ágata por cerca de 10 minutos com o auxílio de 2 mL de álcool etílico puro (Dinâmica). Esta mistura foi tratada termicamente a 1000 °C por 10 h utilizando uma taxa de aquecimento de 10 °C  $\text{min}^{-1}$  em um cadinho de alumina coberto no forno mufla. A amostra resultante foi nomeada STO.

### 4.2 MODIFICAÇÃO DO TITANATO DE ESTRÔNCIO

#### 4.2.1 Produção de vacâncias de oxigênio em titanato de estrôncio

Para a obtenção de  $\text{SrTiO}_3$  com vacâncias de oxigênio, adaptou-se os métodos propostos por TAN *et al.* (2014) e WANG *et al.* (2016) substituindo os processos hidrotermais por reações de estado sólido. Para isso, foi realizada uma reação entre o  $\text{SrTiO}_3$  e  $\text{NaBH}_4$  a diferentes temperaturas, sendo que para cada reação homogeneizou-se 3,000 g do  $\text{SrTiO}_3$  com 0,622 g de  $\text{NaBH}_4$  (Sigma-Aldrich) usando um almofariz e pistilo de ágata por cerca de 20 minutos. Essa mistura foi tratada termicamente em um cadinho de alumina coberto a 700, 850 e 1000 °C por 1 h utilizando uma taxa de aquecimento de 10 °C  $\text{min}^{-1}$  no forno mufla. As amostras resultantes foram nomeadas STO-BH-X (X = 700, 850 e 1000), onde BH indica o tratamento com  $\text{NaBH}_4$  e X a temperatura do tratamento térmico.

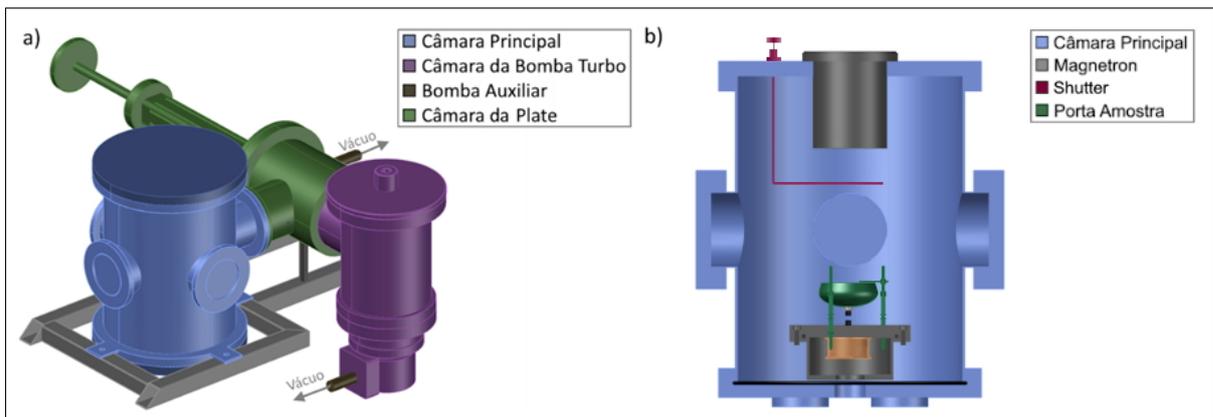
As amostras STO-BH-X foram trituradas até um pó fino utilizando o almofariz e pistilo de ágata para um processo de lavagem. Neste processo, separou-se o pó de cada amostra em dois tubos tipo Falcon 15 mL, os quais foram preenchidos até 14 mL com água deionizada. Os tubos foram agitados até a suspensão do material, colocados em um banho ultrassônico (7Lab, modelo SSBu) por 5 minutos, agitados novamente e então centrifugados em uma centrífuga laboratorial (MEDMAX, modelo SPIN MAX 80-2B) a 3000 RPM por 10 minutos. Após a centrifugação, removeu-se a fase líquida de cada amostra e repetiu-se o mesmo procedimento de centrifugação mais cinco vezes. Os materiais centrifugados foram separados e secos a 80 °C por 12 horas em uma estufa (7Lab, modelo SSD).

Para cada uma das amostras STO-BH-X obtidas, foi preparado um material controle. Para isso 1,00 g do  $\text{SrTiO}_3$  foi tratado termicamente em um cadinho de alumina coberto a 700, 850 e 1000 °C por 1 h utilizando uma taxa de aquecimento de 10 °C  $\text{min}^{-1}$  no forno mufla. As amostras resultantes foram nomeadas STO-X.

#### 4.2.2 Deposição de cocatalisadores metálicos via *magnetron sputtering*

A deposição de cocatalisadores metálicos foi realizada nas amostras STO-850, STO-BH-700, STO-BH-850 e STO-BH-1000 utilizando um sistema de *magnetron sputtering* com um alvo de Pd (AJA, 99,9%) adaptado para a deposição em amostras na forma de pó (Figura 6). Antes de cada deposição, as amostras foram secas a 100 °C por 1 h em uma estufa (7Lab, modelo SSD). O tempo de deposição em cada amostra foi de 2,5 minutos utilizando uma potência de 42 W ( $\Delta V = 286$  V,  $i = 0,148$  A) e uma oscilação do porta amostra de 28 Hz a 1 A. As amostras resultantes foram nomeadas como Pd:STO-850 e Pd:STO-BH-X.

**Figura 6** – a) Ilustração do sistema de *magnetron sputtering* utilizado. b) Ilustração da câmara principal, onde encontram-se a fonte de *magnetron sputtering* e um porta amostra com oscilação ajustável.



Fonte: Elaboração própria a partir de desenhos do laboratório NanoREAP.

### 4.3 CARACTERIZAÇÃO

A fase cristalina das amostras foi medida em um difratômetro de raios X (XRD-6000 Shimadzu) com radiação  $\text{Cu K}\alpha$  ( $\lambda = 1,5418$  Å, a 30 kV e 30 mA) no intervalo  $10^\circ \leq 2\theta \leq 80^\circ$  com um passo de  $0,02^\circ$ .

Medidas de refletância difusa foram realizadas em um espectrofotômetro (CARY 5000) no intervalo  $200 \text{ nm} \leq \lambda \leq 800 \text{ nm}$ . Os valores de refletância foram utilizados para a elaboração de gráficos de Kubelka-Munk a partir das equações 6 e 7 utilizando  $n = 2$ , referente a transições indiretas permitidas (LANDI *et al.*, 2022). Valores para  $E_g$  das amostras foram estimados extrapolando a porção linear dos gráficos.

Medidas de XPS foram realizadas no LNLS a partir da linha de luz IPÊ (Fonte de luz síncrotron SIRIUS, Brasil), com capacidade para medidas de XPS na faixa de raios X moles

( $100 \text{ eV} \leq h\nu \leq 2000 \text{ eV}$ ) (LNLS, 2024). Espectros de XPS Survey foram medidos com fótons de  $1486,6 \text{ eV}$ , sendo os fotoelétrons coletados com um passo de  $0,5 \text{ eV}$  e um tempo por passo de  $0,1 \text{ s}$ . Também foram medidos espectros de alta resolução utilizando as mesmas configurações de passo para as componentes O1s, C1s, Ti2p e Sr3d com energias de excitação  $400 \text{ eV}$  e  $1200 \text{ eV}$  acima das respectivas energias de ligação e para a BV com fótons de  $250 \text{ eV}$ . As energias de excitação foram corrigidas pela componente Au  $4f_{7/2}$  medida para uma folha de ouro limpa. Realizou-se a correção de carga para os espectros definindo a componente correspondente ao carbono adventício a uma energia de ligação de  $284,8 \text{ eV}$ .

A calibração e a análise dos dados foram realizadas no software CasaXPS (Versão 2.3.26PR1.0) com um background do tipo Shirley e line shapes simétricos GL(30) (Gaussiana/Lorentziana) com restrições apropriadas de posição, áreas e FWHMs para os dubletos das componentes medidas. Para a quantificação do dubleto Ti2p correspondente ao estado de oxidação  $\text{Ti}^{4+}$  foram utilizadas as restrições  $0,8 \leq \text{FWHM}(\text{Ti}2p_{3/2}) \leq 1,4$ ;  $0,8 \leq \text{FWHM}(\text{Ti}2p_{1/2}) \leq 2,8$ ;  $\text{Area}(\text{Ti}2p_{1/2}) = 0,5 \times \text{Area}(\text{Ti}2p_{3/2})$ ;  $\text{Pos}(\text{Ti}2p_{1/2}) = \text{Pos}(\text{Ti}2p_{3/2}) + 5,7$ . A quantificação do dubleto Ti2p correspondente ao estado de oxidação  $\text{Ti}^{3+}$  foi realizada com os mesmos parâmetros, porém com as restrições de posição deslocadas  $-1,8 \text{ eV}$  em relação aos picos do estado de oxidação  $\text{Ti}^{4+}$  (STEVIE; DONLEY, 2020).

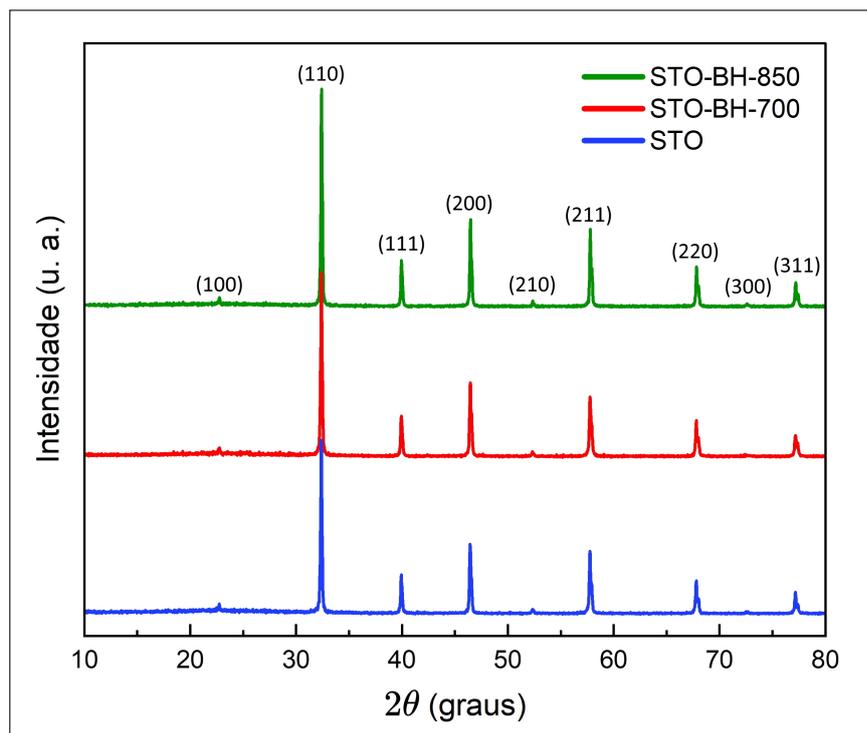
## 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Considerando o cronograma estipulado para a elaboração deste projeto, a análise das propriedades físico-químicas das amostras de  $\text{SrTiO}_3$  obtidas foi limitada a apenas três amostras selecionadas (STO, STO-BH-700 e STO-BH-850) para a etapa atual do projeto, que corresponde ao presente trabalho.

### 5.1 PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS DAS AMOSTRAS DE $\text{SrTiO}_3$

Com intuito de avaliar a estrutura, composição e propriedades óticas dos materiais obtidos foram realizadas medidas de DRX, UV-Vis e XPS das amostras de  $\text{SrTiO}_3$ . Os difratogramas obtidos para as amostras selecionadas (Figura 7) revelam a presença de picos de difração correspondentes à estrutura cúbica do  $\text{SrTiO}_3$  (JCPDS No. 35-0734) e a ausência de picos referentes aos precursores utilizados para sua síntese ( $\text{SrCO}_3$  e  $\text{TiO}_2$ ) ou outros contaminantes.

Figura 7 – Difratogramas das amostras de  $\text{SrTiO}_3$ .

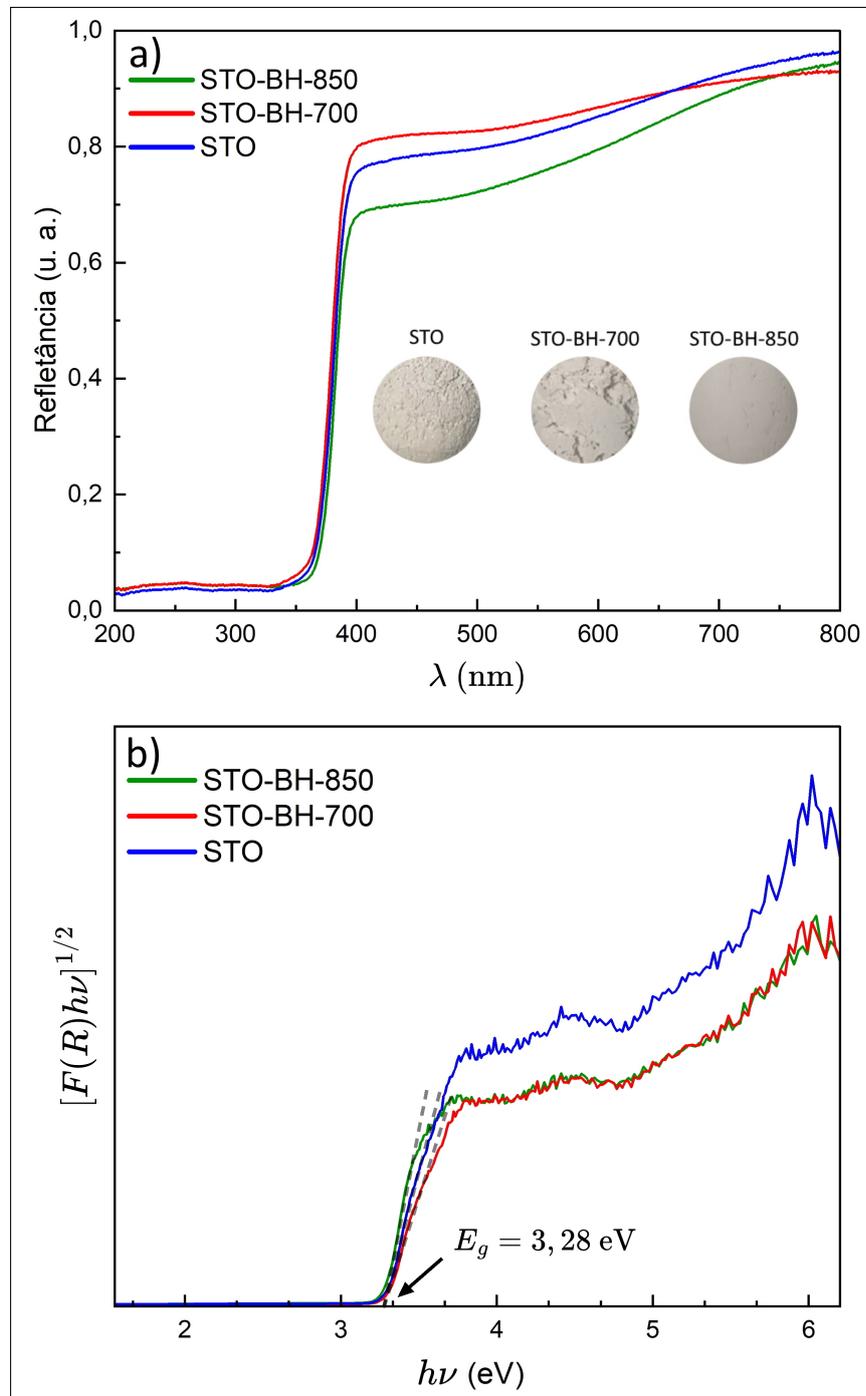


Fonte: Elaboração própria.

Os espectros de refletância difusa obtidos (Figura 8a) foram utilizados para a construção de gráficos de Kubelka-Munk (Figura 8b). As amostras correspondentes aos espectros de refletância difusa obtidos também estão ilustradas na Figura 8a, nas quais nota-se uma leve mudança de cor após a reação com  $\text{NaBH}_4$ , especialmente para a amostra STO-BH-850. O valor de  $E_g$  foi estimado a partir da extrapolação de uma reta na porção linear dos gráficos, sendo

similar para todas as amostras ( $E_g \sim 3,28$  eV), o que é condizente com valores teóricos ( $E_g \sim 3,27$  eV) e experimentais ( $E_g \sim 3,25$  eV) (WANG *et al.*, 2014).

Figura 8 – a) Espectros de refletância difusa e ilustração das amostras de SrTiO<sub>3</sub>. b) Gráficos de Kubelka-Munk e  $E_g$  estimado para as mesmas amostras.

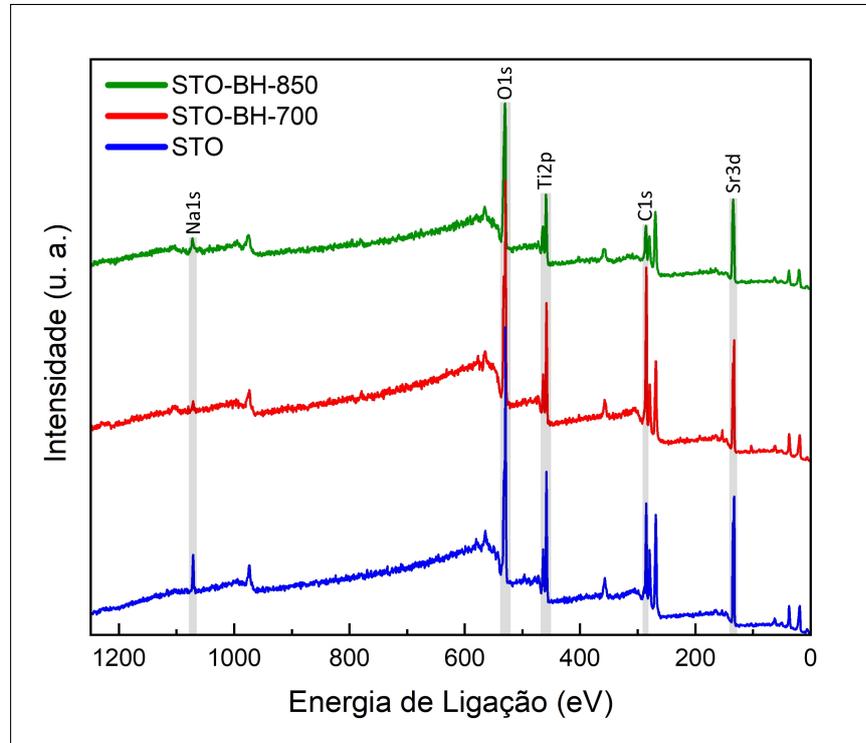


Fonte: Elaboração própria.

A análise dos espectros de XPS survey das amostras selecionadas (Figura 9) revela picos referentes aos elementos Sr, Ti, O, C e Na. O pico C1s provém de compostos orgânicos fisicamente adsorvidos à superfície das amostras (carbono adventício), enquanto o pico Na1s na

amostra STO é possivelmente uma consequência da reutilização de cadinhos usados em reações com  $\text{NaBH}_4$ .

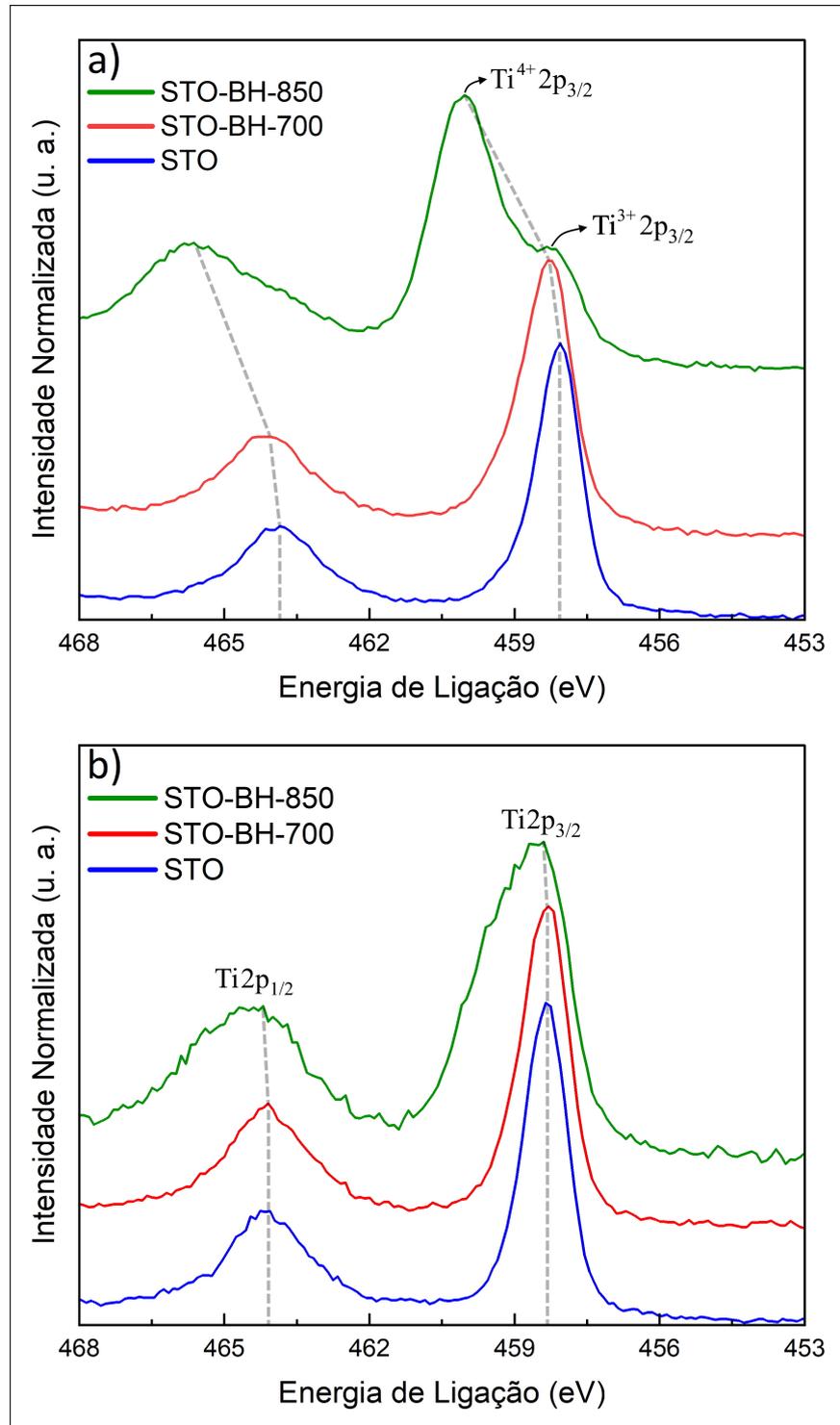
Figura 9 – Espectros de XPS survey das amostras de  $\text{SrTiO}_3$ .



Fonte: Elaboração própria.

Para estimar a quantidade de defeitos de superfície nas amostras, realizou-se a quantificação dos estados de oxidação  $\text{Ti}^{3+}$  e  $\text{Ti}^{4+}$ . A análise dos espectros de alta resolução para diferentes energias de excitação, correspondentes a energias cinéticas dos fotoelétrons ( $KE$ ) de 400 eV (Figura 10a) e 1200 eV (Figura 10b), mostra um desvio dos picos  $\text{Ti}2p$  para maiores energias de ligação, especialmente para a medida com menor energia de excitação, que corresponde a uma menor distância de sondagem e portanto a uma medida “mais superficial”, conforme mostra a Figura 10a. Também nota-se na Figura 10a uma distinção evidente entre os picos correspondentes às componentes  $\text{Ti}^{4+}2p_{3/2}$  e  $\text{Ti}^{3+}2p_{3/2}$  para a menor energia de excitação. Além disso, percebe-se pela Figura 10b um aumento significativo da largura a meia altura dos picos  $\text{Ti}2p$  para a amostra STO-BH-850, quando comparado às outras duas amostras, o que sugere uma mudança do ambiente químico e/ou estados de oxidação para o Ti.

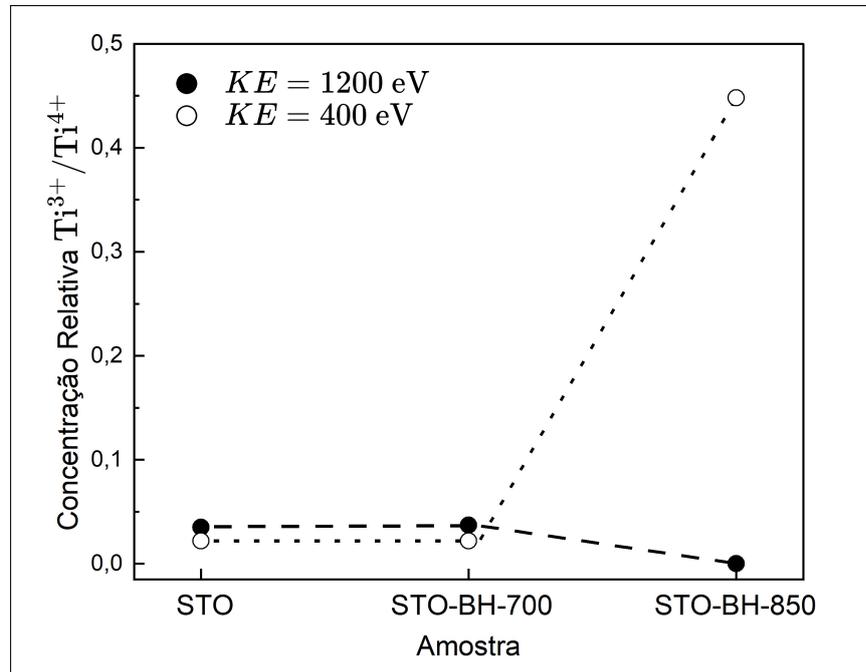
Figura 10 – a) Espectros de XPS das amostras de SrTiO<sub>3</sub> para os picos Ti2p<sub>1/2</sub> e Ti2p<sub>3/2</sub> para KE = 400 eV e b) para KE = 1200 eV



Fonte: Elaboração própria.

Considerando a distinção observada entre os picos Ti<sup>4+</sup>2p<sub>3/2</sub> e Ti<sup>3+</sup>2p<sub>3/2</sub>, a concentração relativa entre os estados de oxidação Ti<sup>3+</sup> e Ti<sup>4+</sup> foi calculada para cada amostra e para cada energia de excitação (Figura 11), revelando uma concentração relativa de 44,8% estados de oxidação Ti<sup>3+</sup> para Ti<sup>4+</sup> da amostra STO-BH-850 na medida com menor energia de excitação.

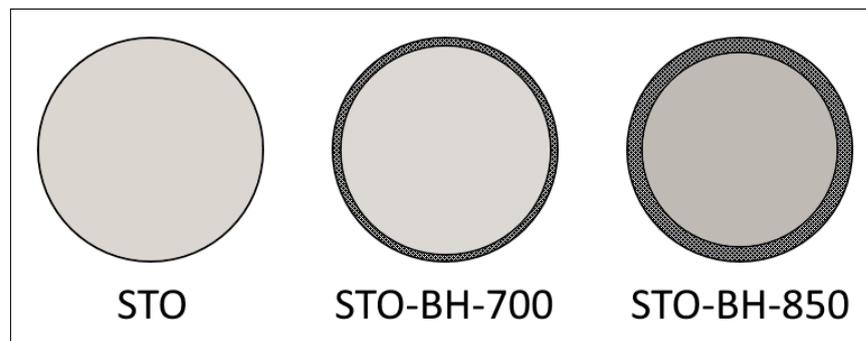
Figura 11 – Concentração relativa entre estados de oxidação  $Ti^{3+}$  e  $Ti^{4+}$  para as amostras de  $SrTiO_3$  para diferentes energias de excitação.



Fonte: Elaboração própria.

O aumento da concentração relativa entre os estados de oxidação  $Ti^{3+}$  e  $Ti^{4+}$  para a amostra STO-BH-850 na medida com  $KE = 400$  eV sugere a tendência ao aumento de defeitos de superfície no material com o aumento da temperatura de reação com  $NaBH_4$  (Figura 12).

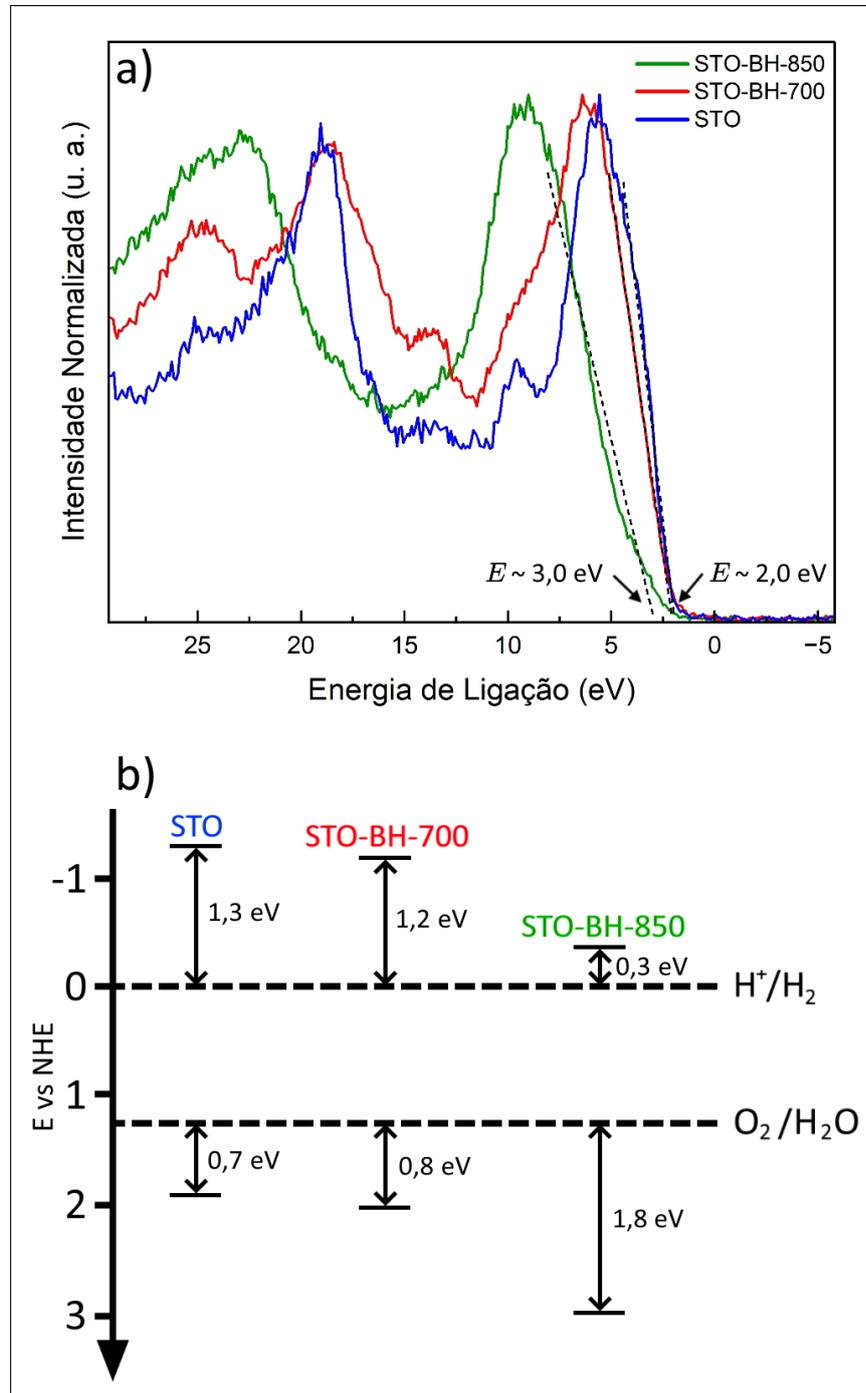
Figura 12 – Ilustração do aumento de defeitos de superfície em grãos de  $SrTiO_3$ .



Fonte: Elaboração própria.

Com intuito de construir um diagrama de bandas para cada uma das amostras selecionadas, é necessário estimar o valor de energia correspondente ao MBV ou ao MBC dos materiais, considerando que o valor para  $E_g$  já foi estimado a partir dos dados de UV-Vis. Convenientemente, os espectros de XPS da BV permitem realizar uma estimativa para a energia do MBV (CHAMBERS *et al.*, 2004). Para isso, realizou-se uma extrapolação da porção linear do pico correspondente ao último orbital do oxigênio nos espectros de XPS da BV (Figura 13a). Os valores estimados para o MBV e para  $E_g$  destas amostras foram utilizados para construir um diagrama de bandas de  $E$  vs NHE, definindo o valor obtido para a energia do MBV como referência (Figura 13b).

Figura 13 – a) Espectros de XPS da BV das amostras de SrTiO<sub>3</sub>. b) Ilustração das posições da MBV e da MBC das amostras de SrTiO<sub>3</sub>.



Fonte: Elaboração própria.

O diagrama de bandas obtido para as amostras de SrTiO<sub>3</sub> (Figura 13b) mostra que o aumento da temperatura de reação entre SrTiO<sub>3</sub> e NaBH<sub>4</sub> resulta em uma diminuição da energia do MBC, o que é mais evidente para a amostra STO-BH-850. Além disso, o aumento da temperatura de reação não altera significativamente o valor de  $E_g$  das amostras. O valor obtido para o MBV da amostra STO demonstra-se consistente com resultados experimentais da literatura (CHAMBERS *et al.*, 2004).

No contexto da aplicação dos materiais obtidos para a produção de H<sub>2</sub> via fotocatálise, a energia do MBC é de grande importância para a eficiência do processo, pois quanto maior for esta energia, desde que seja mais negativa que o potencial de redução da água, mais prováveis são as reações de redução (KUDO *et al.*, 2000). Com isso, espera-se que a amostra STO-BH-850, devido à proximidade de seu MBC ao potencial de redução da água (0 eV), seja a mais eficiente em aplicações para a produção de H<sub>2</sub> via fotocatálise.

## 6 CONCLUSÃO E PERSPECTIVAS

Amostras de  $\text{SrTiO}_3$  foram obtidas com sucesso a partir de reações de estado sólido entre  $\text{SrCO}_3$  e  $\text{TiO}_2$  e modificadas através de reações a altas temperaturas com  $\text{NaBH}_4$  e deposição de Pd via *magnetron sputtering*. Um total de onze amostras foram obtidas ao longo do desenvolvimento deste trabalho, das quais três (STO, STO-BH-700 e STO-BH-850) foram selecionadas para a análise de propriedades estruturais, composicionais e óticas pelas técnicas de DRX, UV-Vis e XPS.

De maneira geral, o método de síntese escolhido mostrou-se eficiente e viável para a obtenção de  $\text{SrTiO}_3$ . As reações entre  $\text{SrTiO}_3$  e  $\text{NaBH}_4$  a diferentes temperaturas resultaram na criação de defeitos de superfície conforme indicado por medidas de XPS. A estimativa da posição da BV da amostra STO-BH-850 sugere que esta possivelmente será a mais eficaz para a produção de  $\text{H}_2$  via fotocatalise, devido à proximidade do MBC ao potencial de redução da água. As amostras obtidas foram reservadas com perspectivas de caracterização mais fina, incluindo a análise quantitativa de propriedades de todas as amostras, análise de medidas de absorção de raios X, análise morfológica e a quantificação da evolução de  $\text{H}_2$  via fotocatalise utilizando os materiais obtidos.

## REFERÊNCIAS

- BAI, S. *et al.* Surface and interface design in cocatalysts for photocatalytic water splitting and CO<sub>2</sub> reduction. **RSC Advances**, Royal Society of Chemistry, v. 6, n. 62, p. 57446–57463, 2016.
- BUNACIU, A. A.; UDRIȘTIOIU, E. G.; ABOUL-ENEIN, H. Y. X-Ray Diffraction: Instrumentation and Applications. **Critical Reviews in Analytical Chemistry**, v. 45, n. 4, p. 289–299, 2015.
- CHAMBERS, S. A. *et al.* Experimental determination of valence band maxima for SrTiO<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub>, and SrO and the associated valence band offsets with Si(001). **Journal of Vacuum Science Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures Processing, Measurement, and Phenomena**, v. 22, n. 4, p. 2205–2215, 2004.
- CHEN, X. *et al.* Semiconductor-based photocatalytic hydrogen generation. **Chemical Reviews**, v. 110, n. 11, p. 6503–6570, 2010.
- CHMIELEWSKI, A. G. Environmental effects of fossil fuel combustion. **Institute of Nuclear Chemistry and Technology**, n. 4, p. 1–31, 2005.
- Enerdata. **Fossil fuels have made up 80% of US energy consumption since 1900**. 2015. Disponível em: <<https://www.enerdata.net/publications/daily-energy-news/fossil-fuels-have-made-80-us-energy-consumption-1900.html>>. Acesso em 15 Out. 2023.
- GAINES, J. R. **The Effect of Sputter Cathode Design on Deposition Parameters: Design Enhancements Expand Capabilities for the Magnetron Sputtering of Thin Films**. 2019. Disponível em: <<https://www.lesker.com/blog/the-effect-of-sputter-cathode-design-on-deposition-parameters-design-enhancements-expand-capabilities-for-the-magnetron-sputtering-of-thin-films>>. Acesso em 14 Out. 2023.
- GRECZYNSKI, G.; HULTMAN, L. A step-by-step guide to perform x-ray photoelectron spectroscopy. **Journal of Applied Physics**, v. 132, n. 1, p. 011101, 07 2022.
- HARRISON, K. W. *et al.* Hydrogen production: Fundamentals and case study summaries. **Hydrogen and fuel cells**, n. January, p. 207–226, 2010.
- HOFFMAN, M. *et al.* Environmental applications of semiconductor photocatalysis. **Chemical Reviews**, v. 95, n. 1, p. 69–96, 1995.
- HOLLAND, L. **Vacuum Deposition of Thin Films**. [S.l.]: Wiley, 1966. 541 p.
- Intergovernmental Panel on Climate Change (IPCC). **Climate Change 2022 - Mitigation of Climate Change - Full Report**. [S.l.: s.n.], 2022. 1–30 p.
- ISHIKAWA, A. *et al.* Oxysulfide Sm<sub>2</sub>Ti<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>5</sub> as a stable photocatalyst for water oxidation and reduction under visible light irradiation ( $\lambda \leq 650$  nm). **Journal of the American Chemical Society**, v. 124, n. 45, p. 13547–13553, 2002.
- JOOS, F.; SPAHNI, R. Rates of change in natural and anthropogenic radiative forcing over the past 20,000 years. **Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America**, v. 105, n. 5, p. 1425–1430, 2008.

KANG, H. W.; LIM, S. N.; PARK, S. B. Co-doping schemes to enhance H<sub>2</sub> evolution under visible light irradiation over SrTiO<sub>3</sub>:Ni/M (M=La or Ta) prepared by spray pyrolysis. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 37, n. 7, p. 5540–5549, 2012.

KOE, W. S. *et al.* An overview of photocatalytic degradation: photocatalysts, mechanisms, and development of photocatalytic membrane. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 27, n. 3, p. 2522–2565, 2020.

KUDO, A.; KATO, H.; NAKAGAWA, S. Water Splitting into H<sub>2</sub> and O<sub>2</sub> on New Sr<sub>2</sub>M<sub>2</sub>O<sub>7</sub> (M = Nb and Ta) Photocatalysts with Layered Perovskite Structures: Factors Affecting the Photocatalytic Activity. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 104, n. 3, p. 571–575, 2000.

LANDI, S. *et al.* Use and misuse of the Kubelka-Munk function to obtain the band gap energy from diffuse reflectance measurements. **Solid State Communications**, v. 341, n. July 2021, p. 1–7, 2022.

LI, X. *et al.* Lattice-oriented contact in Pd/SrTiO<sub>3</sub> heterojunction for rapid electron transfer during photocatalytic H<sub>2</sub> production. **Materials Research Bulletin**, v. 123, n. November 2019, p. 110722, 2020.

LOEB, S. K. *et al.* The Technology Horizon for Photocatalytic Water Treatment: Sunrise or Sunset? **Environmental Science and Technology**, v. 53, n. 6, p. 2937–2947, 2019.

MAEDA, K.; DOMEN, K. Photocatalytic water splitting: Recent progress and future challenges. **Journal of Physical Chemistry Letters**, v. 1, n. 18, p. 2655–2661, 2010.

MAISSEL, L. I.; FRANCOMBE, M. H. **An introduction to thin films**. [S.l.]: Gordon and Breach Science Publishers, 1973. 301 p.

NAKIBLI, Y. *et al.* Size Matters: Cocatalyst Size Effect on Charge Transfer and Photocatalytic Activity. **Nano Letters**, v. 18, n. 1, p. 357–364, 2018.

National Oceanic and Atmospheric Administration (NOAA). **Ocean and coasts**. 2021. Disponível em: <<https://www.noaa.gov/education/resource-collections/ocean-coasts>>. Acesso em 27 Nov. 2023.

NOAA Climate. **If carbon dioxide hits a new high every year, why isn't every year hotter than the last?** 2023. Disponível em: <https://www.climate.gov/news-features/climate-qa/if-carbon-dioxide-hits-new-high-every-year-why-isn't-every-year-hotter-last>. Acesso em 27 Nov. 2023.

OBASI, G. O.; DOWDESWELL, E. **Climate Change, 1995: Ipcc Second Assessment: A Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change**. [S.l.]: DIANE Publishing Company, 1998.

PATIAL, S. *et al.* Tunable photocatalytic activity of SrTiO<sub>3</sub> for water splitting: Strategies and future scenario. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 8, n. 3, p. 103791, 2020.

REN, D. *et al.* Strongly coupled 2D-2D nanojunctions between P-doped Ni<sub>2</sub>S (Ni<sub>2</sub>SP) cocatalysts and CdS nanosheets for efficient photocatalytic H<sub>2</sub> evolution. **Chemical Engineering Journal**, Elsevier, v. 390, n. January, p. 124496, 2020.

- STEVIE, F. A.; DONLEY, C. L. Introduction to x-ray photoelectron spectroscopy. **Journal of Vacuum Science Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films**, American Vacuum Society, v. 38, 2020.
- SZE, S. M. **Semiconductor Devices: Physics and Technology**. New Jersey: Bell Telephone Laboratories: Wiley, 1985. 523 p.
- TAKANABE, K.; DOMEN, K. Preparation of Inorganic Photocatalytic Materials for Overall Water Splitting. **ChemCatChem**, v. 4, n. 10, p. 1485–1497, 2012.
- TAN, H. *et al.* Oxygen vacancy enhanced photocatalytic activity of perovskite SrTiO<sub>3</sub>. **ACS Applied Materials and Interfaces**, v. 6, n. 21, p. 19184–19190, 2014.
- Thermo Fisher Scientific (TSF). Band Gap Analysis through UV-Visible Spectroscopy. p. 1–4, 2023.
- U.S. Energy Information Administration (EIA). **Monthly Energy Review**. 2023. Disponível em: <<https://www.eia.gov/totalenergy/data/monthly/>>. Acesso em 15 Out. 2023.
- WANG, B.; SHEN, S.; GUO, L. Surface reconstruction of facet-functionalized srTiO<sub>3</sub> nanocrystals for photocatalytic hydrogen evolution. **ChemCatChem**, v. 8, n. 4, p. 798–804, 2016.
- WANG, C. *et al.* Band gap engineering of SrTiO<sub>3</sub> for water splitting under visible light irradiation. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 39, n. 24, p. 12507–12514, 2014.
- WANG, C. *et al.* Highly dispersed PtO nanodots as efficient co-catalyst for photocatalytic hydrogen evolution. **Applied Surface Science**, v. 462, p. 423–431, 2018.
- WANG, X. *et al.* Analysis on the characteristics of water pollution caused by underground mining and research progress of treatment technology. **Advances in Civil Engineering**, v. 2021, 2021.
- WASA, K.; KANNO, I.; KOTERA, H. **Handbook of Sputter Deposition Technology: Fundamentals and Applications for Functional Thin Films, Nano-Materials and MEMS**. [S.l.]: Elsevier Science, 2012. 660 p.
- World Nuclear Association (WNA). **Heat Values of Various Fuels**. 2023. Disponível em: <<https://world-nuclear.org/information-library/facts-and-figures/heat-values-of-various-fuels.aspx>>. Acesso em 27 Nov. 2023.
- YANG, J. *et al.* Roles of cocatalysts in photocatalysis and photoelectrocatalysis. **Accounts of Chemical Research**, v. 46, n. 8, p. 1900–1909, 2013.
- YERGA, R. M. N. *et al.* Water splitting on semiconductor catalysts under visiblelight irradiation. **ChemSusChem**, v. 2, n. 6, p. 471–485, 2009.
- ZHANG, J. *et al.* Porous TiO<sub>2</sub> Nanotubes with Spatially Separated Platinum and CoO<sub>x</sub> Cocatalysts Produced by Atomic Layer Deposition for Photocatalytic Hydrogen Production. **Angewandte Chemie - International Edition**, v. 56, n. 3, p. 816–820, 2017.

ZHANG, Y.; ZHONG, L.; DUAN, D. Single-step hydrothermal synthesis of strontium titanate nanoparticles from crystalline anatase titanium dioxide. **Ceramics International**, Elsevier, v. 41, n. 10, p. 13516–13524, 2015.

ZHENG, D. *et al.* Nanocatalysts in photocatalytic water splitting for green hydrogen generation: Challenges and opportunities. **Journal of Cleaner Production**, v. 414, n. June, 2023.