

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
INSTITUTO DE QUÍMICA

ÍGOR MORAES DE QUEVEDO

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DA PEROVSKITA SrTiO_3

Porto Alegre
2022

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
INSTITUTO DE QUÍMICA

ÍGOR MORAES DE QUEVEDO

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DA PEROVSKITA SrTiO_3

Trabalho de conclusão apresentado junto à atividade de ensino “Trabalho de Conclusão de Curso - QUI” do Curso de Química Bacharelado, como requisito parcial para obtenção do grau de Bacharel em Química.

Prof. Dr. Marcos José Leite Santos
Orientador

Porto Alegre
2022

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
INSTITUTO DE QUÍMICA

ÍGOR MORAES DE QUEVEDO

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DA PEROVSKITA SrTiO₃

Trabalho de Conclusão de Curso

Aprovado pela banca examinadora em 05 de outubro de 2022

BANCA EXAMINADORA:

Prof. Dr. Marcos José Leite Santos
Orientador

Prof. Dr. Anderson Thesing
Universidade Federal do Rio Grande do Sul

Prof.^a Dr.^a Cristiane Pontes de Oliveira
Universidade Federal do Rio Grande do Sul

CIP - Catalogação na Publicação

de Quevedo, Igor Moraes
Síntese e caracterização da perovskita SrTiO₃ /
Igor Moraes de Quevedo. -- 2022.
43 f.
Orientador: Marcos José Leite Santos.

Trabalho de conclusão de curso (Graduação) --
Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Instituto
de Química, Bacharelado em Química, Porto Alegre,
BR-RS, 2022.

1. Perovskita. 2. Síntese Solvotermal. 3. Titanato
de Estrôncio. I. Santos, Marcos José Leite, orient.
II. Título.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente, eu gostaria de agradecer à minha família, em especial à minha mãe, Ieda, por sempre acreditar em mim, ter paciência e me apoiar, também à minha irmã, Natália, pela amizade, apoio, brigas e risadas durante esses anos de graduação.

Ao meu orientador, Prof. Dr. Marcos José Leite Santos, pela oportunidade de desenvolver este projeto, pela paciência, dedicação e por tudo que aprendi com ele.

A todos os colegas de laboratório, em especial ao Matheus, por sempre me ajudar quando precisei, todo o auxílio durante as sínteses, aguentar as minhas paranoias e meus papos aleatórios.

À minha melhor amiga e namorada, Bibiana, por todo o companheirismo, paciência e apoio durante as horas difíceis.

A todos meus amigos, em especial ao Henrique, alguém que conheci em um dos muitos jogos que joguei e, atualmente, é uma das pessoas mais presentes em minha vida. Também a todos os amigos que fiz durante minha longa trajetória na UFRGS, em especial aos que me acompanharam, ajudaram e que ajudei durante a maior parte da graduação.

RESUMO

Nos últimos 5 anos houve um rápido e crescente interesse no desenvolvimento de novas perovskitas que sejam estáveis compostas por elementos abundantes na crosta terrestre, que preferencialmente não contenham metais pesados em sua composição, e que sejam eficientes para aplicação em células solares, LEDs, produção de H₂ e em sensores. Dentro deste contexto, óxidos do tipo perovskita tem sido amplamente explorado devido a suas rotas de obtenção relativamente simples e de baixo custo, além de apresentarem alta estabilidade térmica e na presença de O₂ e de umidade. Este trabalho teve como principal objetivo a obtenção de nanopartículas de titanato de estrôncio (SrTiO₃) por rota solvotermal utilizando etilenoglicol (EG), polivinilpirrolidona (PVP) e ácido cítrico (AC) como agentes complexantes. Para avaliar o efeito da temperatura de síntese nas propriedades morfológicas e óticas do SrTiO₃, sínteses foram realizadas a 160 °C, 180 °C e 200 °C e os materiais obtidos foram tratados termicamente a 250 °C, 350 °C, 450 °C e 600 °C. As amostras foram caracterizadas por difração de raios-X, espectroscopia UV-Vis e na região do infravermelho. Avaliando a formação das partículas com base no Modelo Clássico de nucleação e crescimento, os resultados sugerem que em temperaturas de síntese inferiores a 180 °C a não formação de SrTiO₃ deve estar associado a um grande raio crítico, e, portanto, os núcleos se formam e dissolvem, não resultando na formação de partículas estáveis. Os resultados mostram que parte do precursor SrCO₃ permanece no meio até temperaturas de tratamento térmico de 600 °C. Portanto na rota estudada no presente trabalho, parte do produto, SrTiO₃, parece ser formado por reação de estado sólido durante o tratamento térmico. As nanopartículas de SrTiO₃ apresentam band gap de 3,1eV e através da equação de Scherrer o tamanho dos cristalitos foi estimado como sendo cerca de 16 nm, ambos dados corroboram com a literatura.

Palavras-chave: Óxidos de Perovskita; Titanato de Estrôncio; Síntese Solvotermal; Estrutura Cristalina.

ABSTRACT

In the last 5 years there has been a rapid and growing interest in the development of new perovskites that are stable, preferably do not having heavy metals in their composition, that are composed of elements abundant in the earth's crust and that are efficient for application in solar cells, LEDs, H₂ production and in sensors. Within this context, perovskite-type oxides have been widely explored due to their relatively simple and low-cost production routes, in addition to their high thermal stability and in the presence of O₂ and moisture. The main goal of this work was obtaining strontium titanate (SrTiO₃) nanoparticles by solvothermal route using ethylene glycol (EG), polyvinylpyrrolidone (PVP) and citric acid (AC) as complexing agents. To evaluate the effect of synthesis temperature on the morphological and optical properties of SrTiO₃, syntheses were carried out at 160 °C, 180 °C and 200 °C and the obtained materials were heat treated at 250 °C, 350 °C, 450 °C and 600 °C. The materials were characterized by X-ray diffraction, UV-Vis and infrared spectroscopy. By evaluating the formation of the particles based on the Classic Model of nucleation and growth, the results suggest that for synthesis temperatures below 180 °C, the non-formation of SrTiO₃ may be associated with a large critical radius, and, therefore, nuclei form and dissolve, not resulting in the formation of stable particles. The results show that part of the precursor SrCO₃ remains in the medium up to heat treatment temperatures of 600 °C. Therefore, in the route studied in the present work, part of the product, SrTiO₃, seems to be formed by solid-state reaction during the heat treatment. The SrTiO₃ nanoparticles present a band gap of 3.1 eV and through the Scherrer equation, the size of the crystallites was estimated to be about 16 nm, both parameters corroborate with the literature.

Keywords: Perovskite Oxides; Strontium Titanate; Solvothermal Synthesis; Crystalline structure.

LISTA DE FIGURAS

| | |
|--|----|
| Figura 1: Tabela periódica demonstrativa para ocupação em sítios de perovskitas. | 13 |
| Figura 2: Estrutura de uma perovskita cúbica de corpo centrado. | 14 |
| Figura 3: Estruturas cristalinas possíveis para a fórmula geral ABX_3 considerando as distorções do sistema cúbico. | 15 |
| Figura 4: Gráfico correlacionando o fator de tolerância t com a estrutura cristalina resultante. Imagem adaptada..... | 16 |
| Figura 5: Estrutura cúbica ideal de um óxido de perovskita. | 17 |
| Figura 6: Exemplos de perovskitas em suas diferentes estruturas cristalinas. | 18 |
| Figura 7: Imagem dos géis; (A) gel160 (sem precursores metálicos); (B) STOS160gel; (C) STOS180gel; (D) STOS200gel. | 27 |
| Figura 8: Espectros de infravermelho FTIR-ATR para: (A) gel160; STOS160gel; STOS180gel; STOS200gel; (B) amostras após lavagem STOS160; STOS180; STOS200..... | 30 |
| Figura 9: Espectros de infravermelho FTIR para: (A) STOS160-250; STOS180-250; STOS200-250; (B) STOS160-350; STOS180-350; STOS200-350. | 32 |
| Figura 10: Espectros de infravermelho FTIR para: (A) STOS160-450; STOS180-450; STOS200-450; e (B) STOS200-600..... | 33 |
| Figura 11: Difratoograma de raio X para as amostras sem tratamento térmico (A): STOS160; STOS180; STOS200 e após tratamento térmico a 450 °C (B): STOS160-450; STOS180-450 e STOS200-450..... | 34 |
| Figura 12: Difratoograma de raio X para as amostras tratadas termicamente a 600°C: STOS200-600 | 35 |
| Figura 13: (A) Espectro de UV-Vis das amostras sem tratamento térmico; (B) Gráfico de T_{auc} , para determinação do bandgap indireto das amostras, (C) amostras tratadas termicamente a 250 °C e (D) amostras tratadas termicamente a 350 °C..... | 37 |
| Figura 14: (A) e (B) Espectros de absorção e gráfico de T_{auc} das amostras tratadas termicamente a 450°C; (C) e (D) Espectros de absorção e Gráfico de T_{auc} das amostras tratadas termicamente a 600 °C. | 38 |

LISTA DE TABELAS

| | |
|--|----|
| Tabela 1: Exemplos de perovskitas com estrutura, propriedades e aplicações. | 19 |
| Tabela 2: Identificação das amostras de acordo com a temperatura de síntese e tratamento térmico. | 25 |
| Tabela 3: Modos vibracionais dos reagentes PVP, EG, AC, SrCO ₃ e Ti(O-iPr) ₄ | 29 |
| Tabela 4: Energias de bandgap das amostras de SrTiO ₃ antes do tratamento térmico e calcinadas a 450 °C e 600 °C..... | 39 |

LISTA DE ABREVIATURAS

LED – *Light-emitting diode*, diodo emissor de luz

PVP – Polivinilpirrolidona

EG – Etilenoglicol

AC – Ácido Cítrico

STOS – *Strontium Titanate Oxide Solvothermal*

FTIR-ATR – Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier obtida em modo de Refletância Total Atenuada

UV-Vis – Ultravioleta-Visível

DRX – Difração de Raios X

COD – *Crystallography Open Database*

SUMÁRIO

| | | |
|--------|--|----|
| 1. | INTRODUÇÃO | 12 |
| 2. | REVISÃO BIBLIOGRÁFICA | 13 |
| 2.1. | PEROVSKITAS | 13 |
| 2.1.1. | Óxidos de perovskita | 17 |
| 2.1.2. | Titanato de Estrôncio (SrTiO ₃) | 20 |
| 2.2. | SÍNTESE HIDROTHERMAL E SOLVOTERMAL | 20 |
| 2.3. | NUCLEAÇÃO E CRESCIMENTO DE CRISTAIS | 21 |
| 3. | OBJETIVOS | 23 |
| 3.1. | OBJETIVO GERAL | 23 |
| 3.2. | OBJETIVOS ESPECÍFICOS | 23 |
| 4. | METODOLOGIA | 24 |
| 4.1. | MATERIAIS | 24 |
| 4.2. | SÍNTESE DO GEL BASE SEM PRECURSORES | 24 |
| 4.3. | SÍNTESE UTILIZANDO EG, PVP E AC COMO AGENTES COMPLEXANTES | 24 |
| 4.4. | TRATAMENTOS TÉRMICOS E IDENTIFICAÇÃO DAS AMOSTRAS | 25 |
| 4.5. | CARACTERIZAÇÃO | 25 |
| 4.5.1. | Caracterização por espectroscopia no infravermelho | 25 |
| 4.5.2. | Caracterização por espectroscopia UV-VIS | 26 |
| 4.5.3. | Caracterização por difração de raios X | 26 |
| 5. | RESULTADOS | 27 |
| 5.1. | CARACTERIZAÇÃO POR ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO ... | 28 |
| 5.2. | CARACTERIZAÇÃO POR DIFRAÇÃO DE RAIOS X (DRX) | 34 |
| 5.3. | ANÁLISE ÓPTICA POR ESPECTROSCOPIA NO UV-VIS | 36 |
| 6. | CONCLUSÃO | 40 |
| 7. | REFERÊNCIAS | 41 |

1. INTRODUÇÃO

Considerando a crescente demanda energética global é urgente o desenvolvimento de novas tecnologias para produção de energia. Adicionalmente no acordo de Paris, reafirmado em 2021 durante a COP26, 175 países confirmaram seu comprometimento em zerar emissões de carbono até 2050. Portanto, estas novas formas de produção de energia devem envolver tecnologias renováveis, limpas e altamente eficientes. Dentro deste contexto, a energia solar tem papel fundamental e novos materiais têm sido explorados constantemente para conversão de energia solar em energia elétrica.

Na última década uma grande variedade de perovskitas têm sido estudadas. O interesse neste tipo de material foi, principalmente, motivado por resultados muito promissores na área de células solares que utilizaram perovskitas orgânica-inorgânica, como $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$, resultando em dispositivos com alta eficiência quando comparada a outras tecnologias que têm sido estudadas há muito mais tempo. Embora tenha apresentado alta eficiência quando aplicada para conversão de energia solar, perovskitas de $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ apresentam baixa estabilidade, resultando na sua degradação. Com base nos aspectos positivos e negativos da $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$, nos últimos anos, uma variedade de perovskitas inorgânicas têm sido investigadas. O titanato de estrôncio (SrTiO_3) vem sendo alvo de estudos desde o último século, sendo um dos óxidos de perovskitas mais estudados, é muito estável em altas temperaturas, possui um custo relativamente baixo de obtenção e pode ser obtido por diferentes rotas de síntese. O SrTiO_3 apresenta como principal desvantagem seu bandgap em 3,2 eV, o que limita o material a absorver comprimentos de onda na região do ultravioleta, portanto deixando de aproveitar a maior parte da irradiação incidente.

Estudos na literatura mostram como as condições de síntese podem afetar diretamente a morfologia e as propriedades optoeletrônicas dos materiais, sendo possível se obter um material com certas características desejadas se controlando parâmetros experimentais como tipo e concentração de precursores, temperatura e rota de síntese.

Com o objetivo de contribuir para o desenvolvimento da linha de pesquisa envolvendo perovskitas, este trabalho tem como principal objetivo avaliar o efeito da temperatura de síntese nas propriedades óticas e morfológicas de perovskitas de SrTiO_3 obtidas por rota solvotermal.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. PEROVSKITAS

Perovskitas são estruturas do tipo ABX_3 , onde A e B são cátions e X é um ânion. O termo perovskita foi inicialmente utilizado pelo geólogo alemão Gustav Rose, quando em 1930 identificou um mineral de ocorrência natural formado por titanato de cálcio ($CaTiO_3$) e o nomeou em homenagem ao mineralogista russo Conde Lev Aleksevich von Perovski.¹⁻³

As perovskitas podem ser constituídas por diversas combinações de elementos, formando um grande número de estruturas possíveis de perovskita. Devido a essa grande possibilidade de combinações, perovskitas com propriedades muito diferentes têm sido obtidas, como por exemplo ferroeletricidade e piroeletricidade.^{4,5} A Figura 1 apresenta uma tabela periódica demonstrativa de elementos que poderiam ocupar os sítios ABX para formar perovskitas.

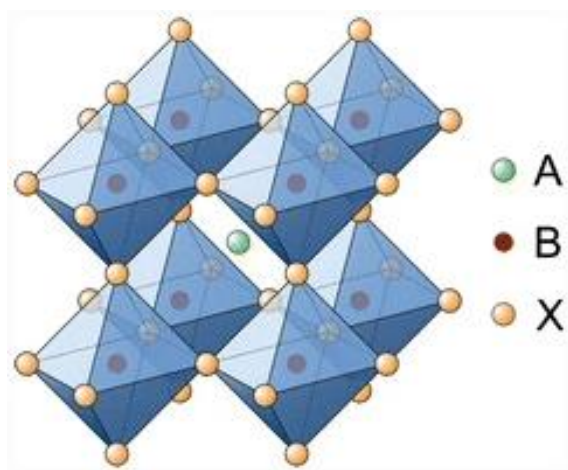
Figura 1: Tabela periódica demonstrativa para ocupação em sítios de perovskitas.

Fonte: Adaptada de De, 2020.⁶

Desde a descoberta de Gustav Rose, o termo Perovskita tem sido aplicado de forma mais abrangente. O termo é atualmente utilizado para compostos que possuem a estrutura e estequiometria semelhantes às do $CaTiO_3$ a fórmula geral ABX_3 , $A_3Sb_2X_9$ e as perovskitas duplas, que possuem estrutura do tipo $A_2BB'X_6$.⁴ O sítio A é ocupado

geralmente por cátions metálicos monovalentes (cátions grandes da família 1A ou 2A), o sítio B é ocupado por um cátion metálico divalente e X ocupado por um ânion não metálico. A estrutura cúbica de corpo centrado é considerada como estrutura ideal para compostos do tipo perovskita,⁷ sendo que o átomo que ocupa o sítio A possui um raio iônico maior que B e se coordena a 12 átomos X que formam um dodecaedro, já o átomo B tem um raio iônico menor que A formando uma estrutura cúbica em volta deste, e também menor que o átomo X, para que possam se coordenar em uma estrutura octaédrica BX_6 ,⁸ como é demonstrado na Figura 2.

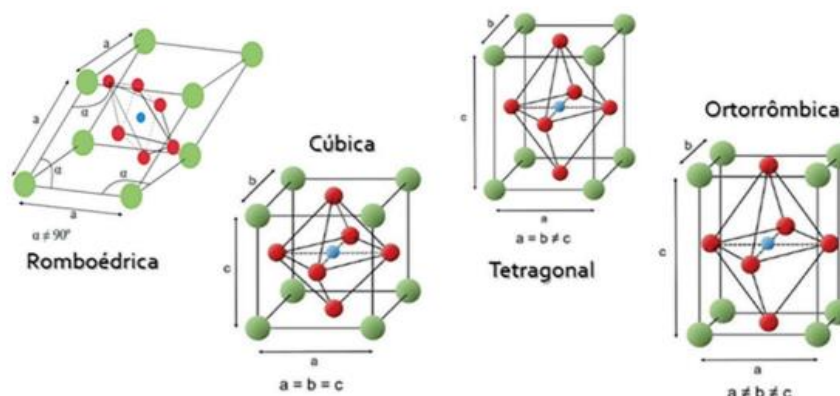
Figura 2: Estrutura de uma perovskita cúbica de corpo centrado.



Fonte: Adaptada de Hoefler et al., 2017.⁸

Embora o cubo seja a estrutura desejada, e que exista uma grande variedade de combinações possíveis, como foi observado na Figura 1, a diferença de raio entre os cátions pode distorcer a estrutura,⁹ como pode ser observado na Figura 3.

Figura 3: Estruturas cristalinas possíveis para a fórmula geral ABX_3 considerando as distorções do sistema cúbico.



Fonte: Adaptada de Mayrinck et al., 2020.¹⁰

A tendência de uma perovskita ser formada pode ser estimada usando os fatores de tolerância de Goldschmidt e de Bartel. Contudo, embora estes fatores determinem a estabilidade térmica da estrutura, a viabilidade de sua formação requer outras análises. A estrutura ABX_3 das perovskitas resulta em um empacotamento de octaedros que resulta em diferentes polimorfos. Para obter um material neutro em termos de carga elétrica, a regra simples é que o estado de oxidação dos cátions (A + B) equilibre o estado de oxidação dos ânions. Adicionalmente ao balanço de carga, limitações geométricas também restringem a possibilidade de combinação de elementos para formar a estrutura. O fator de tolerância de Goldschmidt (Equação 1) relaciona parâmetros estruturais com a composição do material.¹¹

$$t = \frac{r_A + r_X}{\sqrt{2}(r_B + r_X)} \quad \text{Equação 1}$$

Onde t representa o fator de tolerância de Goldschmidt, r_A é o raio iônico do cátion A, r_B é o raio iônico do cátion B e r_X é o raio iônico do ânion.

Em uma perovskita com estrutura cúbica ideal, o fator é calculado a partir das distâncias interatômicas de A-X e B-X.¹⁰

$$(r_a + r_x) = \frac{a}{\sqrt{2}} \quad \text{Equação 2}$$

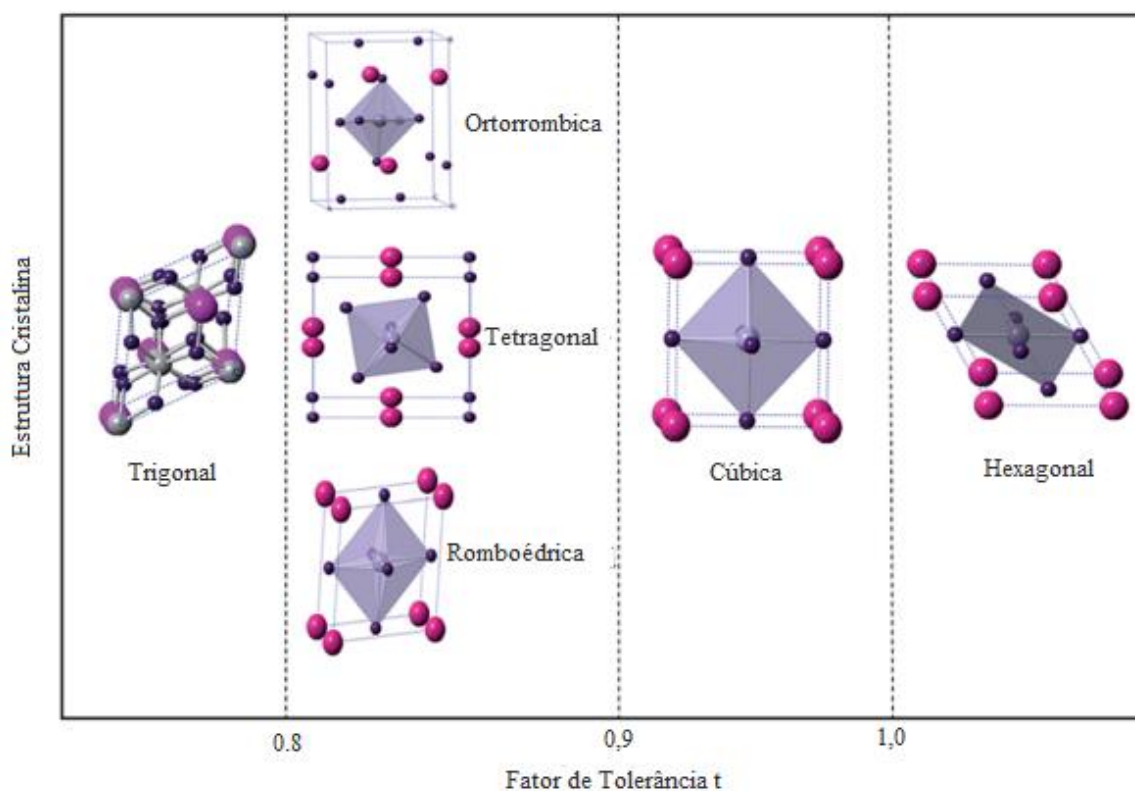
$$r_b + r_x = \frac{a}{2} \quad \text{Equação 3}$$

Sendo a correspondente ao parâmetro de célula unitária cúbica.

A possível formação da perovskita ocorre quando o fator de tolerância $0,8 < t < 1$, entre os valores de 0,9 e 1,0 há a formação de estruturas cúbicas, sendo 1,0 o valor

que representa uma estrutura cúbica ideal. Já entre 0,8 e 0,89 há a formação de perovskitas com o octaedro inclinado, formando estruturas ortorrômbicas, romboédricas e tetragonais. Caso o valor seja menor que 0,8 ou maior que 1,0 significa que o cátion A ou é muito pequeno ou muito grande para a formação da estrutura do tipo perovskita, formando estruturas trigonais ou hexagonais, respectivamente.¹⁰⁻¹² A Figura 4 apresenta uma correlação entre o fator de tolerância e a estrutura cristalina.

Figura 4: Gráfico correlacionando o fator de tolerância t com a estrutura cristalina resultante. Imagem adaptada



Fonte: Adaptada de Yi et al., 2019.¹²

Outro fator utilizado para prever a estabilidade de uma perovskita é o fator octaédrico (Equação 4), pois também é necessário prever se o octaedro formado pelo cátion B com o ânion X é estável. O fator octaédrico representa a razão entre os raios iônicos do cátion e ânion. Seu valor deve estar entre 0,414 e 0,732 para que ocorra a formação do octaedro.¹³

$$\mu = \frac{r_B}{r_X}$$

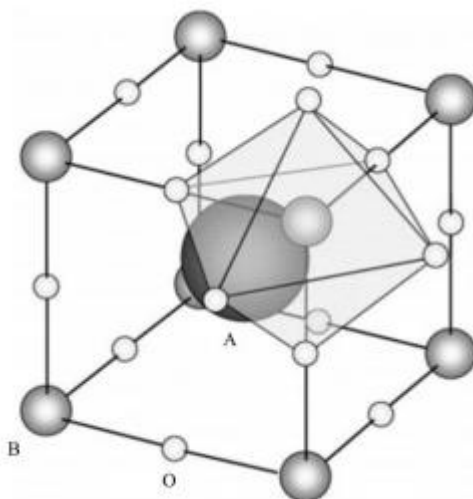
Equação 4

2.1.1. Óxidos de perovskita

Os óxidos do tipo perovskita são uma classe de compostos que possuem uma fórmula geral ABO_3 , sendo uma das famílias de perovskitas mais estudadas por exibirem propriedades adequadas para muitas aplicações.¹⁴

Na estrutura ABO_3 , A é um metal alcalino terroso que possui um raio iônico maior e está coordenado a 12 átomos de oxigênios, e o átomo B é um metal de transição que possui um raio iônico menor e está coordenado a 6 átomos de oxigênio,¹⁵ como é visto na Figura 5.

Figura 5: Estrutura cúbica ideal de um óxido de perovskita.

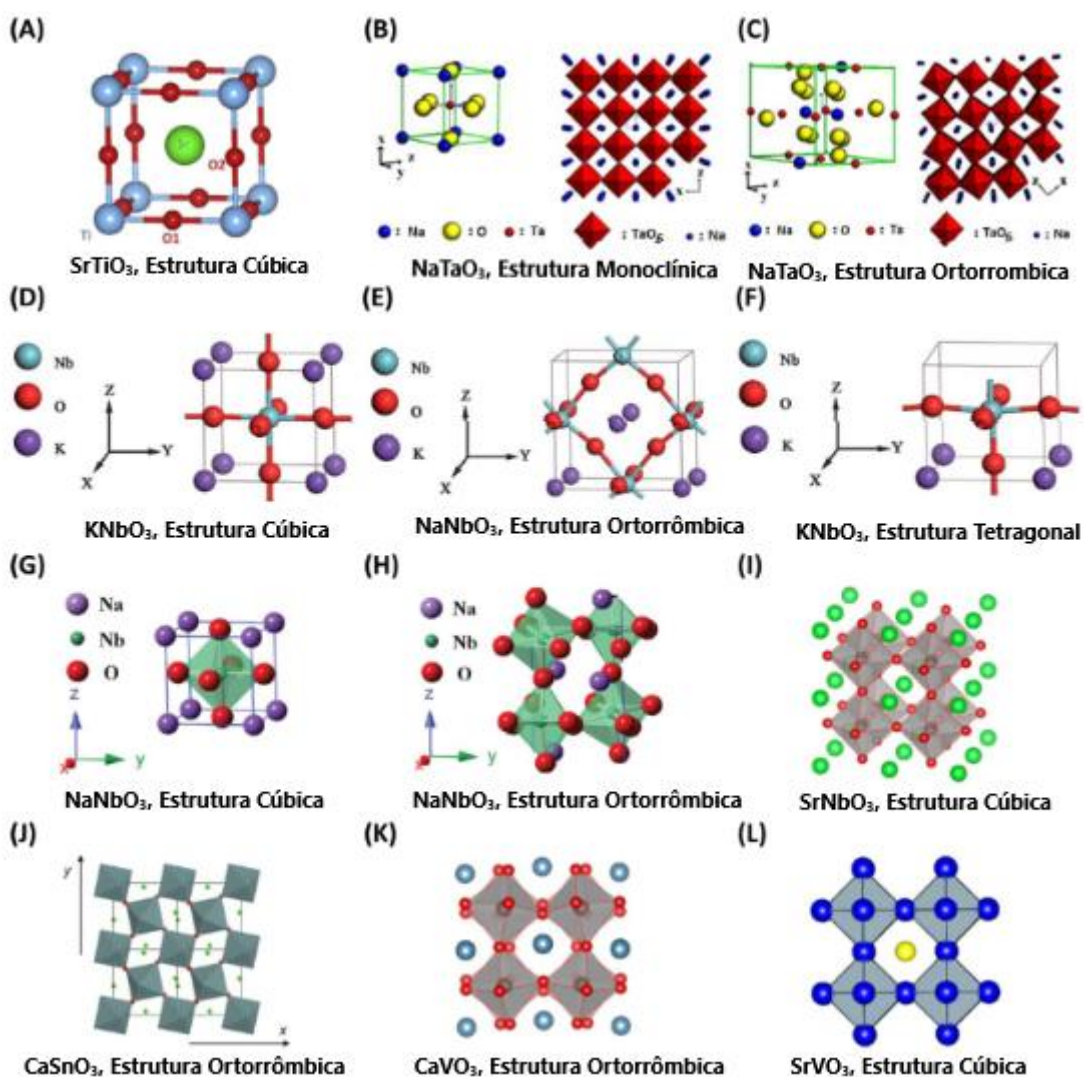


Fonte: Adaptada de Grabowska, 2016.¹⁴

Na Figura 5, pode ser observado que ocorre a estrutura ideal de uma perovskita, a cúbica, com um grupo espacial $Pm\bar{3}m$, onde, assim como em perovskitas de tipo ABX_3 , o átomo do sítio A está posicionado no centro de uma estrutura cúbica composta de um octaedro BO_6 formado pelos átomos B e O. Portanto, pode-se dizer que um óxido de perovskita é formado pela inserção de um átomo A coordenado a um dodecaedro formado por 12 átomos de oxigênio, e de uma estrutura cúbica formada por oito octaedros BO_6 .¹⁶ Em alguns casos o octaedro BO_6 sofre rotações em torno de seu centro, modificando a estrutura cúbica em uma estrutura cristalina de menor simetria. Essas rotações influenciam consideravelmente suas propriedades, pois podem aumentar ou diminuir o comprimento da ligação B-O e modificar o ângulo de 90° B-O-B, causando as distorções na estrutura e afetando a largura de banda e

interações magnéticas.¹⁷ A Figura 6 apresenta exemplos de óxidos de perovskitas com diferentes estruturas cristalinas, como foi comentado brevemente nesse parágrafo.

Figura 6: Exemplos de perovskitas em suas diferentes estruturas cristalinas.



Fonte: Adaptada de Grabowska, 2016.¹⁴

Na Tabela 1 são apresentados alguns óxidos de perovskitas, estruturas, propriedades e aplicações.

Tabela 1: Exemplos de perovskitas com estrutura, propriedades e aplicações.

| Composto | Estrutura Cristalina | Propriedade | Aplicações |
|--|-----------------------------|----------------------------------|---|
| BaZrO ₃ | Cúbica | Condutividade protônica e iônica | Célula de combustível protônica e membrana de separação de hidrogênio |
| (BaK)BiO ₃ | Cúbica | Supercondutividade | Supercondutor |
| AgSbO ₃ | Cúbica | Fotocatalítica | Fotocatalisador sensível a luz visível |
| BaTiO ₃ | Tetragonal | Ferroeletricidade | Capacitor multicamadas |
| Pb(Zr,Ti)O ₃ | Tetragonal | Piezoeletricidade | Transdutor piezoelétrico |
| PbTiO ₃ | Tetragonal | Piroeletricidade | Detector infravermelho piroelétrico |
| LaCrO ₃ , LaFeO ₃ | Ortorrômbica | Condutividade mista | Cátodo de célula de combustível de óxido sólido |
| GdFeO ₃ , LaMnO ₃ | Ortorrômbica | Magnética | Memória magnética e ferromagnetismo |
| YAlO ₃ , KNbO ₃ | Ortorrômbica | Óptica | Laser |
| BiFeO ₃ | Romboédrica | Multiferróico | Spintrônica e dispositivos de memória |
| Na _{0,5} Bi _{0,5} TiO ₃ | Romboédrica | Piezoeletricidade | Piezoelétrico livre de chumbo |
| LaAlO ₃ | Romboédrica | Catalítica | Catalisador industrial para acoplamento de metano oxidativo |

Fonte: Adaptada de Behara et al., 2021.¹⁸

Além disso, as perovskitas podem sofrer mudanças na sua composição através de dopagem, isto é, substituir total ou parcialmente os ânions e cátions da estrutura, o que altera suas propriedades diferentes do comum, aumentando assim suas aplicações industriais.^{19,20}

2.1.2. Titanato de Estrôncio (SrTiO₃)

O titanato de estrôncio é um dos poucos compostos de titânio que forma estrutura cúbica em temperatura ambiente, diferente do titanato de cálcio e bário que fazem parte da mesma coluna da tabela periódica, possuindo uma simetria Pm3m com parâmetro de rede de 0,3905 nm, possuindo um ponto de fusão de aproximadamente 2080 °C, o que o torna viável para aplicações em altas temperaturas, carga iônica Ti⁺⁴ e Sr⁺², além de uma alta constante dielétrica, propriedades ferroelétricas, sendo um semicondutor do tipo-n com um bandgap indireto de aproximadamente 3,2 eV, o que o tornam um semicondutor viável para aplicações como produção de H₂, biossensores e células solares.²¹

O SrTiO₃ ganhou atenção recentemente devido às suas propriedades fotocatalíticas. O Sr²⁺ é capaz de receber elétrons do fotocatalisador na banda de condução, formando Sr⁺ e, pode transferir um elétron para produzir O₂⁻ para decomposição de compostos orgânicos. Porém, devido ao seu bandgap, só é fotoativo na região do ultravioleta.²² O Sr²⁺ e O²⁻ apresentam caráter iônico de ligação, já as ligações que ocorrem dentro do octaedro TiO₆ são covalentes em decorrência da hibridização dos orbitais 3d do titânio e 2p do oxigênio.²³

Por causa da procura pelo SrTiO₃ ter aumentado, diversos métodos de síntese estão sendo desenvolvidos, como solvotermal, hidrotermal, síntese no estado sólido, entre outros. Algo importante que deve ser observado é que diferentes rotas sintéticas ou reagentes geram diferentes tamanhos de partícula, estrutura, e até mesmo morfologia.¹⁴

2.2. SÍNTESE HIDROTHERMAL E SOLVOTERMAL

O método é chamado hidrotermal quando o solvente utilizado é a água e solvotermal quando são utilizados solventes orgânicos. O método permite que os precursores e solventes utilizados reajam em altas temperaturas e pressões e se baseia nos processos de dissolução e recristalização de materiais pouco solúveis ou insolúveis, para síntese de materiais inorgânicos. É feito em um frasco selado especial, chamado reator, que consiste, geralmente, em um interior de Teflon e a parte externa de aço inoxidável, responsável por resistir a altas pressões adquiridas. O reator, por sua vez, é aquecido de forma homogênea até a temperatura desejada. O calor adquirido pelos solventes faz com que vapores comecem a ser gerados, e assim,

a pressão é aumentada. Essa pressão é dependente não apenas da temperatura, mas também da natureza do solvente (pressão de vapor) e quantidade do reator que é preenchida. Dessa forma, nesse método é possível trabalhar com altas pressões e temperaturas relativamente altas (cerca de 300 °C), podendo-se trabalhar em condições supercríticas, e reações que não aconteceriam em pressões atmosféricas ou demorariam muito para acontecer, são efetuadas. Algumas desvantagens desse método para síntese de nanopartículas é que normalmente são necessários longos tempos de reação, a distribuição de tamanhos é larga, as nanopartículas normalmente ficam aglomeradas umas com as outras e não é possível estudar essa reação *in situ*. As sínteses hidro e solvotermiais vêm sendo utilizadas para uma grande variedade de óxidos de perovskita, uma vez que o método é economicamente viável para escala industrial, pois a demanda de energia é baixa e os reagentes são relativamente baratos, sendo reportadas perovskitas obtidas por esses métodos com diferentes composições e um número considerável de elementos possíveis para cada sítio.²⁴⁻²⁷

2.3. NUCLEAÇÃO E CRESCIMENTO DE CRISTAIS

A formação de nanopartículas em solução é uma transição de fase, de líquido para sólido. Então, para entender os fatores que afetam este processo, podemos considerar um sistema muito simples e assim avaliar as energias envolvidas neste processo. Para descrever as energias envolvidas em um processo de nucleação homogênea podemos considerar a formação de uma esfera sólida, com raio r , dentro de um meio líquido. Então, neste processo estamos partindo de um sistema desorganizado, fase líquida e formamos um sólido. Para simplificar o sistema podemos considerar que o sólido resulta na formação de uma esfera perfeita, que é a forma geométrica com a menor relação entre superfície e volume para uma dada quantidade de matéria. Portanto, a energia livre total associada a formação de uma nanopartícula (ΔG_N), é igual à soma da energia associada a formação do bulk e a energia associada a formação da superfície do sólido (nanopartícula) no meio reacional:

$$\Delta G_N = \frac{4}{3}\pi r^3 \Delta G_v + 4\pi r^2 \gamma \quad \text{Equação 5}$$

Onde r é o raio da nanopartícula, γ é a tensão superficial na interface entre o nanocristal e o solvente e ΔG_v representa a energia livre de *bulk* do cristal.²⁸ Essa

última é função da temperatura (T), da supersaturação da solução (S) e do volume molar (v_m), além da constante de Boltzmann (k_B):

$$\Delta G_v = \frac{-k_B T \ln(s)}{v_m} \quad \text{Equação 6}$$

A supersaturação, por sua vez, depende da velocidade de formação dos monômeros a partir da injeção dos precursores e pode ser obtida por:

$$S = \frac{[M]}{[M]_0} \quad \text{Equação 7}$$

Onde $[M]$ é a concentração de monômeros formada a partir da injeção dos precursores e $[M]_0$ é a concentração de equilíbrio do monômero na solução. Abe e colaboradores demonstraram o efeito da concentração de ligantes sobre a solubilidade dos monômeros.²⁹ Concentrações mais altas de ligante contribuem para a estabilização dos monômeros em solução, aumentando sua solubilidade. Uma vez que a taxa de reação para formação de monômeros não varia com a concentração dos ligantes, a supersaturação é reduzida e a taxa de nucleação, conseqüentemente, diminui.

Dado que a energia livre de superfície tem sempre um valor positivo e a energia livre de *bulk* tem sempre um valor negativo, é possível encontrar um raio r que resulte em máxima energia livre da nanopartícula. Para determinar este r deriva-se a função ΔG_N em relação ao raio e igualando-se a zero:

$$\frac{d\Delta G_N}{dr} = 0 \quad \text{Equação 8}$$

Obtendo-se então, a energia livre crítica (ΔG_N^{crit}):

$$\Delta G_N^{crit} = \frac{4}{3} \pi \gamma r_{crit}^2 \quad \text{Equação 10}$$

O raio crítico (r_{crit}) é o tamanho mínimo para que não ocorra a redissolução da nanopartícula na solução.^{28,30} É definido por:

$$r_{crit} = \frac{-2\gamma}{\Delta G_v} = \frac{2\gamma v_m}{k_B T \ln(s)} \quad \text{Equação 11}$$

3. OBJETIVOS

3.1. OBJETIVO GERAL

Analisar a influência da temperatura de síntese e de tratamento térmico nas propriedades óticas da perovskita titanato de estrôncio (SrTiO_3).

3.2. OBJETIVOS ESPECIFICOS

- Sintetizar nanopartículas da perovskita SrTiO_3 , por rota solvotermal a 160 °C, 180 °C e 200 °C.
- Tratar termicamente a 250 °C, 350 °C, 450 °C e 600 °C as amostras obtidas da rota solvotermal.
- Caracterizar as amostras por meio das técnicas de difração de raios x, espectroscopia UV-Vis e espectroscopia no infravermelho.
- Relacionar os resultados obtidos com as temperaturas de síntese utilizadas no presente trabalho.

4. METODOLOGIA

4.1. MATERIAIS

Os reagentes utilizados para a síntese foram o etilenoglicol (EG – Dinâmica), isopropóxido de titânio ($\text{Ti}(\text{O-iPr})_4$ ($\text{CH}_{12}\text{H}_{28}\text{O}_4\text{Ti}$) 97% - Sigma-Aldrich), polivinilpirrolidona (PVP – Vetec), ácido cítrico (AC – Synth) e carbonato de estrôncio (SrCO_3 – Sigma-Aldrich) e foram utilizados como recebidos, sem etapas adicionais de purificação.

4.2. SÍNTESE DO GEL BASE SEM PRECURSORES

Com o objetivo de se obter posteriormente espectros de infravermelho durante diferentes etapas do processo e poder acompanhar a formação das nanopartículas e a transformação do meio durante tratamento térmico, foi obtido um gel contendo os materiais do meio, mas sem os precursores de estrôncio e titânio. Foram adicionados 22,5 mL de etilenoglicol e 1,11 g de PVP em um béquer de 100 mL e mantidos sob aquecimento a 60 °C e agitação constante por cerca de 15 minutos até a dissolução. Então, foram adicionados 19,213 g de ácido cítrico sob aquecimento a 60 °C e agitação até a formação de uma mistura amarela translúcida. A mistura é então colocada em um reator formado por um copo de *Teflon* revestido com aço e mantida na mufla a 160 °C durante 12 horas. Esta amostra foi rotulada como gel 160.

4.3. SÍNTESE UTILIZANDO EG, PVP E AC COMO AGENTES COMPLEXANTES

3,27 mL de isopropóxido de titânio ($\text{Ti}(\text{O-iPr})_4$) foram adicionados a 22,5 mL de etilenoglicol em um béquer de 100 mL e mantidos sob aquecimento a 60 °C e agitação constante durante 15 minutos até a mistura ficar translúcida. Após, foram adicionados 1,11 g de PVP mantido sob aquecimento a 60 °C e agitação constante durante 30 minutos até a mistura ficar branca e homogênea. Após atingir a homogeneidade foram adicionados 19,213 g de AC sob aquecimento a 60°C e agitação constante por 40 minutos até formar uma coloração amarelada. Então, foram adicionados 1,476 g de carbonato de estrôncio (SrCO_3) ainda mantendo sob aquecimento a 60 °C e agitação constante por 30 minutos até ocorrer a dissolução e a mistura ficar branca. A mistura é então colocada em um reator formado por um copo de *Teflon* revestido com aço e mantida na mufla nas temperaturas de 160 °C, 180 °C e 200 °C por 12 horas. Ao sair

do reator é obtido um gel, este foi então vertido em acetona na proporção de 1:10 e lavado três vezes com álcool etílico com auxílio de uma centrífuga, então foi seco a 50 °C por 24 horas na estufa. Estas amostras foram rotuladas como STOS160gel, STOS180gel e STOS200gel e após lavagem para precipitação e remoção dos orgânicos foram nomeadas como STOS160, STOS180 e STOS200.

4.4. TRATAMENTOS TÉRMICOS E IDENTIFICAÇÃO DAS AMOSTRAS

As amostras obtidas foram tratadas termicamente nas temperaturas de 250 °C, 350 °C e 450 °C utilizando um forno tipo mufla e uma rampa de aquecimento de 4 °C/minuto e mantidos durante 8 horas após atingir a temperatura desejada. Uma das amostras também foi tratada termicamente a 600 °C. A Tabela 2 mostra como as amostras foram identificadas para uma melhor organização, sendo precedidos pela sigla STOS e seguidos dos dois primeiros números da temperatura de síntese e os dois primeiros números da temperatura do tratamento térmico.

Tabela 2: Identificação das amostras de acordo com a temperatura de síntese e tratamento térmico.

| | Síntese a 160 °C | Síntese a 180 °C | Síntese a 200 °C |
|---------------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|
| Gel | gel160 | - | - |
| Sem calcinação | STOS160gel | STOS180gel | STOS200gel |
| Após lavagem | STOS160 | STOS180 | STOS200 |
| Calcinação a 250 °C | STOS160-250 | STOS180-250 | STOS200-250 |
| Calcinação a 350 °C | STOS160-350 | STOS180-350 | STOS200-350 |
| Calcinação a 450 °C | STOS160-450 | STOS180-450 | STOS200-450 |
| Calcinação a 600 °C | - | - | STOS200-600 |

4.5. CARACTERIZAÇÃO

4.5.1. Caracterização por espectroscopia no infravermelho

A caracterização estrutural das amostras foi realizada por espectroscopia no infravermelho e foi medida em modo de refletância total atenuada (FTIR-ATR) utilizando um espectrofotômetro Bruker modelo Alpha II, localizado no Laboratório de Catálise Molecular (LAMOCA) da UFRGS, os espectros foram medidos com uma resolução de 4 cm⁻¹ em uma faixa de 4000 a 500 cm⁻¹.

4.5.2. Caracterização por espectroscopia UV-VIS

A caracterização ótica das amostras sólidas foi determinada por espectroscopia no UV-Visível, utilizando o espectrômetro Cary 5000, localizado no Laboratório de Óptica e Laser do Instituto de Física da UFRGS. A varredura foi realizada entre 200 e 800 nm, o programa Origin foi utilizado para tratamento dos dados.

Para cálculo do bandgap (E_g) a partir dos dados de absorção obtidos foi utilizada a equação de Tauc (Equação 12).

$$\alpha hv = (hv - E_g)^{\frac{1}{n}} \quad \text{Equação 12}$$

Em que α representa o coeficiente de absorção, h a constante de Planck, ν a frequência de incidência de fótons, E_g representa o bandgap e, n é um valor utilizado para diferentes transições, sendo que $n = 1/2$ é utilizado para determinar bandgap de transições indiretas permitidas.³¹

4.5.3. Caracterização por difração de raios X

A caracterização por difração de raios X foi realizada utilizando um difratômetro Siemens D-5000, com fonte de radiação $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1,54 \text{ \AA}$), localizado no Laboratório de Difractometria de Raios X (LDRX) do Instituto de Geociências da UFRGS. As contagens dos difratogramas foram registradas à taxa de varredura $0,05 \text{ } \theta/\text{s}$, no intervalo de 5° a 75° em 2θ . A equação de Scherrer (Equação 13) foi utilizada para o cálculo do tamanho médio do cristalito na direção hkl (D_{hkl}) das amostras:

$$D_{hkl} = \frac{K \lambda}{\beta \cos \theta} \quad \text{Equação 13}$$

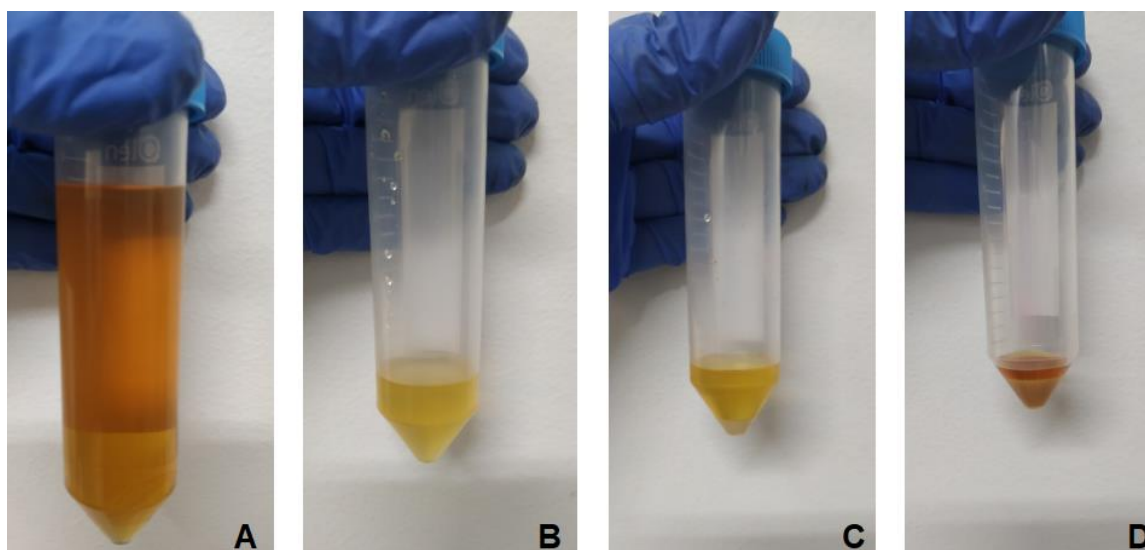
Onde K é a constante de Scherrer (0,94), β é a largura do pico à meia altura do plano hkl .³²

As amostras foram comparadas com as estruturas encontradas na base de dados gratuita *Crystallography Open Database* (COD).

5. RESULTADOS

Na Figura 7 são mostradas fotografias dos produtos de reação obtidos pelas rotas descritas nas seções 4.2 e 4.3. A amostra gel160, que não contém os precursores metálicos, apresenta uma coloração amarelo escura que indica a degradação parcial. A temperatura de degradação do etilenoglicol é cerca de 357 °C,³³ do PVP é cerca de 380 °C³⁴ e do ácido cítrico é cerca de 175 °C,³⁵ portanto, essa coloração deve estar associada a degradação do ácido cítrico, que pode ocorrer em temperatura inferior a 190 °C devido ao efeito de outros reagentes do meio. Na amostra STOS160gel é observado a formação de um gel amarelo, mais claro que o observado no gel160, e embora os precursores metálicos tenham sido adicionados ao meio reacional, não se observa a formação de precipitado. Nas amostras STOS180gel e STOS200gel pode ser observada a formação de um precipitado branco, sendo necessária caracterizar futuramente para saber de fato qual a composição desse precipitado.

Figura 7: Imagem dos géis; (A) gel160 (sem precursores metálicos); (B) STOS160gel; (C) STOS180gel; (D) STOS200gel.



O efeito da temperatura na síntese de nanopartículas é previsto pela teoria clássica de nucleação e crescimento. Na equação que descreve a energia livre para a formação do núcleo (Equação 5), podemos observar que a componente da equação que descreve a variação de energia livre associada a formação do bulk (ΔG_v) depende do logaritmo da supersaturação, do volume molar e da temperatura (Equação 6).

Então a temperatura é um fator direto que pode ser controlado experimentalmente, além da supersaturação (aumento da concentração da solução), que é concentração da espécie dividido pela concentração no limite de solubilidade (Equação 7).

Adicionalmente o raio crítico do núcleo pode ser relacionado com parâmetros que podem ser controlados experimentalmente como a temperatura, supersaturação e energia de superfície (Equação 10). Como podemos observar o raio crítico diminui com o aumento da temperatura e da supersaturação. Portanto, quanto maior a temperatura de síntese, menor será a quantidade de átomos necessários para formar núcleos estáveis durante a etapa de formação e dissolução dos núcleos, prevista no Modelo Clássico de Nucleação e crescimento de partículas. Portanto com base nas imagens da Figura 7 podemos sugerir que em temperaturas inferiores a 180 °C os núcleos se formam e dissolvem, não resultando na formação de partículas estáveis. Contudo, para temperaturas de 180 °C ou maiores, núcleos formados tem tamanho suficiente para que a energia envolvida na formação do bulk supere a energia envolvida na formação de superfície, resultando na formação de nanopartículas.

5.1. CARACTERIZAÇÃO POR ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO

Quando a radiação infravermelha incide em uma molécula, ela só será absorvida se a frequência da irradiação incidente coincidir com a frequência de vibração do momento de dipolo permanente da molécula. Portanto, a frequência de vibração de uma ligação química estará sempre presente em uma certa região do espectro, tornando possível que a técnica seja utilizada para determinar estruturas moleculares.³⁶

No presente trabalho, espectroscopia na região do infravermelho foi utilizada para monitorar a presença dos componentes orgânicos no decorrer das etapas de síntese. É importante destacar que de acordo com a literatura os modos de vibração característicos do SrTiO₃ ocorrem em número de onda abaixo de 500 cm⁻¹, ou seja, fora do limite de detecção de nosso equipamento de FTIR. Foram obtidos espectros de FTIR para todas as amostras, sendo as análises dos espectros separadas entre amostras sem tratamento térmico e aquelas obtidas após tratamento térmico em diferentes temperaturas. Para comparação na Tabela 3 são apresentados os principais modos de vibração dos precursores, solventes e agentes complexantes utilizados na síntese: PVP,³⁷ EG,³⁸ AC,³⁹ SrCO₃⁴⁰ e Ti(O-*i*Pr)₄⁴¹.

Tabela 3: Modos vibracionais dos reagentes PVP, EG, AC, SrCO₃ e Ti(O-iPr)₄.

| Modos Vibracionais | PVP (cm ⁻¹) | EG (cm ⁻¹) | AC (cm ⁻¹) | SrCO ₃ (cm ⁻¹) | Ti(O-iPr) ₄ (cm ⁻¹) |
|----------------------------------|----------------------------|---------------------------|---------------------------|--|---|
| $\nu(\text{O-H})$ | 3400 | 3350 | 3320 | - | - |
| $\nu(\text{CH}_3)$ | - | - | - | - | 2860 |
| $\nu(\text{CH}_2)$ | 2950 | 2935 | - | - | - |
| $\nu(\text{C=O})$ | 1646 | - | 1721 | 1700 | - |
| $\delta_{\text{as}}(\text{C-H})$ | 1374 | 1462 | - | - | 1450 |
| $\delta_{\text{as}}(\text{C-O})$ | - | 1410 | - | 1450 | - |
| $\nu_{\text{as}}(\text{Ti-O})$ | - | - | - | - | ~600 |
| $\nu_{\text{s}}(\text{Ti-O})$ | - | - | - | - | ~550 |

ν_{s} – estiramento simétrico;

ν_{as} – estiramento assimétrico;

δ – dobramento;

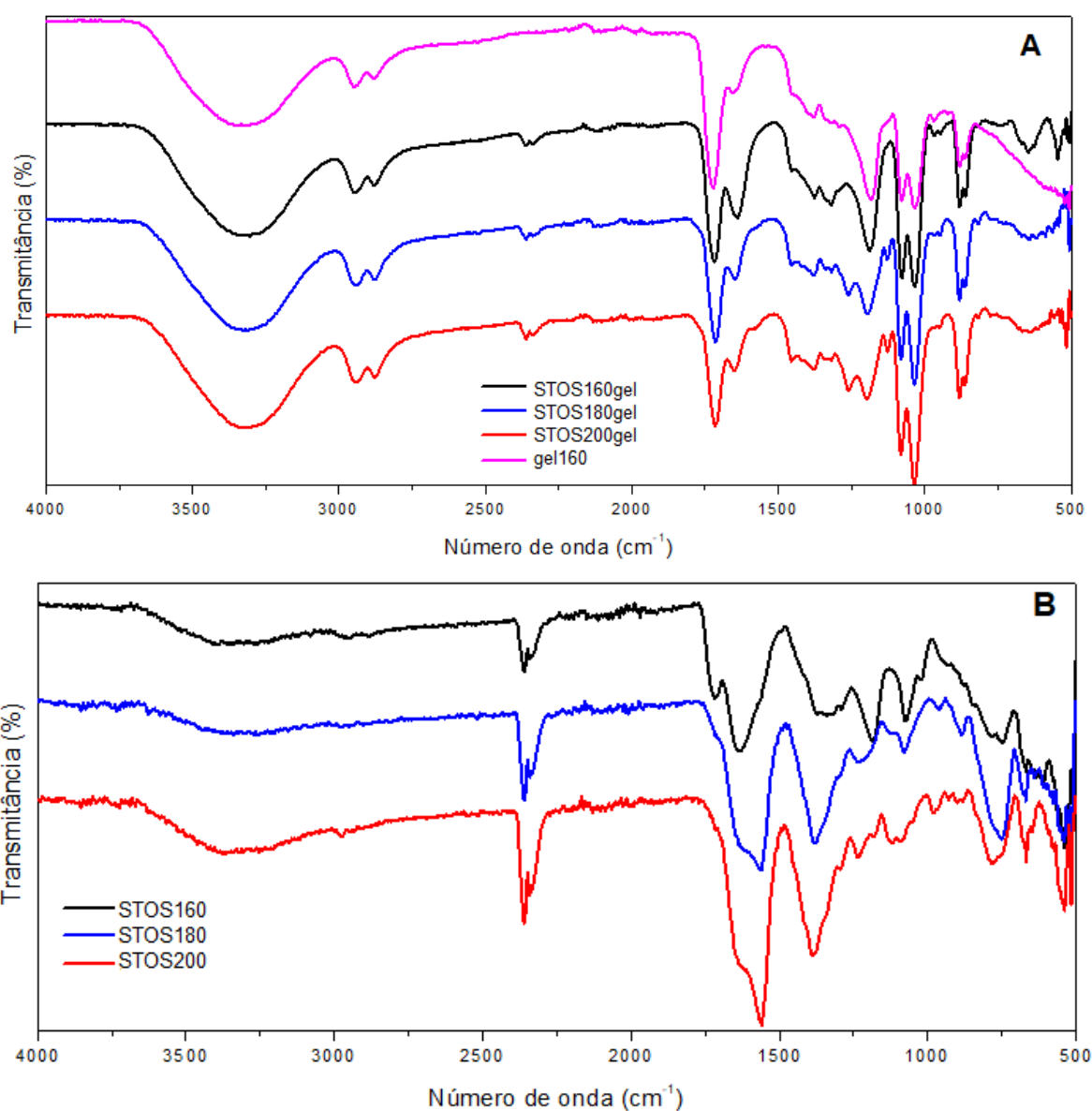
PVP – polivinilpirrolidona;

EG – etilenoglicol;

AC – ácido cítrico.

Na Figura 8 podem ser observados os espectros de FTIR do gel160 (sem os precursores metálicos) e dos produtos de síntese após a etapa solvotermal a 160 °C, 180 °C e 200 °C. Na Figura 8A pode ser observado que todas as amostras apresentam perfil espectral muito semelhante, com modos de vibração relativos a estiramento O-H em 3312 cm⁻¹ característicos das hidroxilas presentes no etilenoglicol e ácido cítrico, estiramentos C-H sp² e sp³ em 2941 e 2873 cm⁻¹, respectivamente, em 1719 cm⁻¹ é observado estiramento de carbonila C=O, proveniente do ácido cítrico e da pirrolidona presente no PVP.⁴² Nas amostras obtidas do meio reacional contendo os precursores metálicos é possível observar banda em ~2350 cm⁻¹, que pode ser atribuída à presença de CO₃²⁻ proveniente do SrCO₃⁴⁰ e, entre 700 e 500 cm⁻¹ há a presença de bandas mais definidas que podem ser atribuídas à ligação Ti-O.⁴³⁻⁴⁶

Figura 8: Espectros de infravermelho FTIR-ATR para: (A) gel160; STOS160gel; STOS180gel; STOS200gel; (B) amostras após lavagem STOS160; STOS180; STOS200.

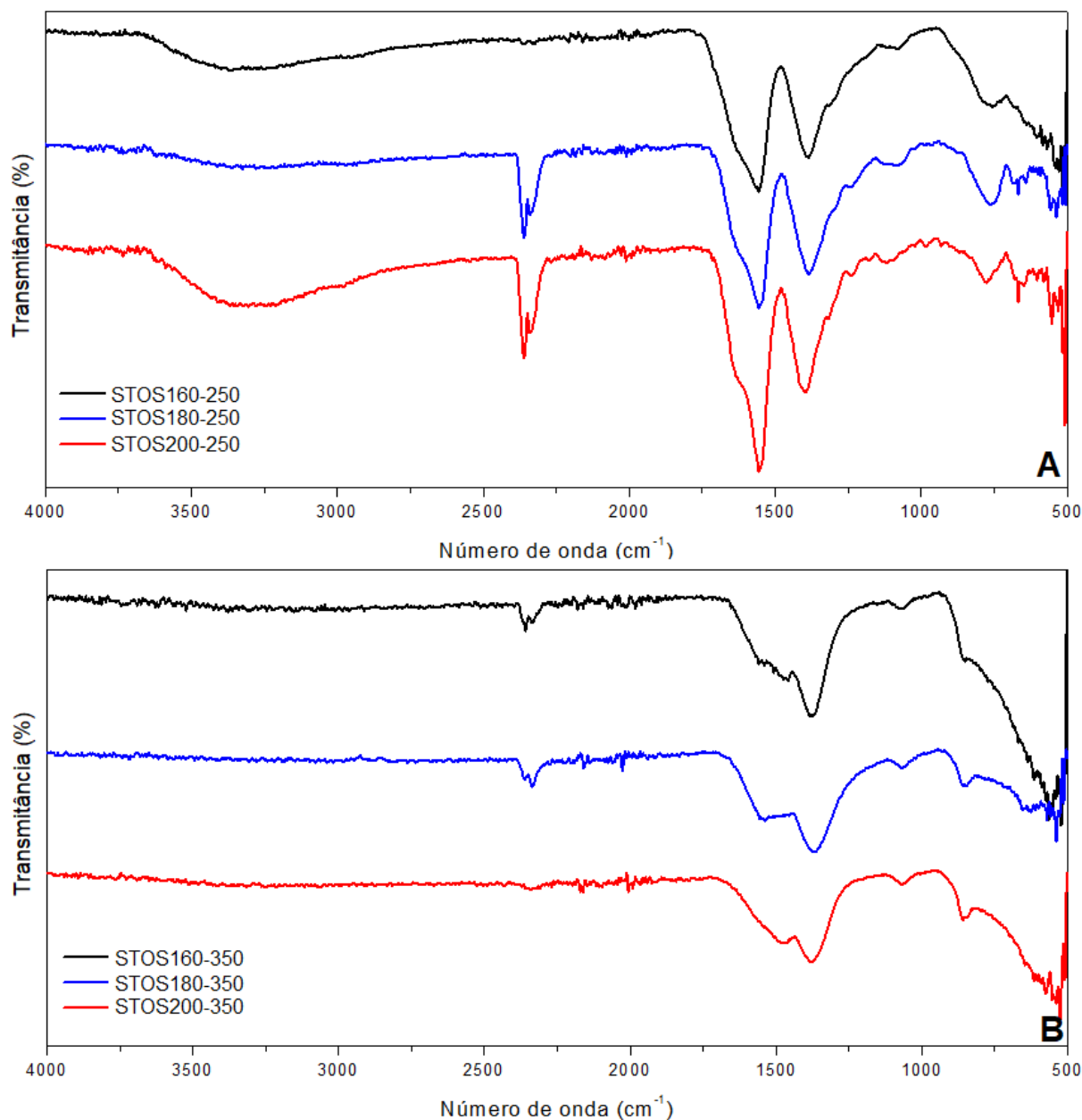


Na Figura 8B são mostrados os espectros das amostras após lavagem para remoção da fase orgânica, mas antes de tratamento térmico (STOS160, STOS180 e STOS200). É possível observar a diminuição significativa da intensidade dos modos de vibração característicos dos compostos orgânicos, como por exemplo o estiramento relativo à O-H em $\sim 3300\text{ cm}^{-1}$ e o estiramento C=O em 1648 cm^{-1} que estão muito menos intensos se comparado aos espectros apresentados na Figura 8A. Em 1552 cm^{-1} é observado o surgimento de uma nova banda de modos de vibração que pode estar relacionada a estiramento C=N devido a uma ressonância na estrutura

do PVP. Em cerca de 1350 cm^{-1} é observado uma banda relativa ao estiramento C-O assimétrico⁴⁰ possivelmente relacionado ao CO_3^{2-} que se mostrou mais intensa na amostra STOS200 e não está bem definida na STOS160. Podem ser observados modos de vibração entre 700 e 500 cm^{-1} referentes à ligação Ti-O com maior intensidade se comparada aos géis e mais intensa na amostra STOS160, o que pode ser indício da formação do SrTiO_3 antes mesmo do tratamento térmico.

Na Figura 9A são mostrados os espectros de infravermelho das amostras tratadas termicamente a $250\text{ }^\circ\text{C}$ e 9B a $350\text{ }^\circ\text{C}$. Na Figura 9A pode-se observar pouca diferença em relação aos espectros das amostras sem tratamento térmico (Figura 8B), o que sugere que a temperatura de tratamento térmico não foi suficiente para promover alterações detectáveis nos produtos de síntese. É interessante observar que a amostra STOS180-250 apresenta a banda em $\sim 3300\text{ cm}^{-1}$ referente ao estiramento O-H muito pouco definida, para a amostra STOS160-250 a banda de C-O assimétrico em 1410 cm^{-1} está mais bem definida e em $\sim 2400\text{ cm}^{-1}$ é quase inexistente. A banda 1682 cm^{-1} relativa ao estiramento C=O está ficando menos intensa. Na Figura 9B os espectros se apresentam muito diferentes em relação aos apresentados na Figura 9A, não apresentando presença de estiramento O-H e C=O, além de muitas bandas presentes na região de 1500 a 500 cm^{-1} , isso pode estar relacionado ao fato de que a temperatura de degradação do PVP e do EG é em torno de $350\text{ }^\circ\text{C}$, sendo que o PVP é o último a ser degradado.^{33,34} Em ambas há a presença da banda atribuída para a ligação Ti-O, entre 700 e 500 cm^{-1} , apresentando muito menos intensidade nas amostras sintetizadas a $180\text{ }^\circ\text{C}$ num geral, também há o aparecimento de uma banda em 859 cm^{-1} que é típica de carbonatos.

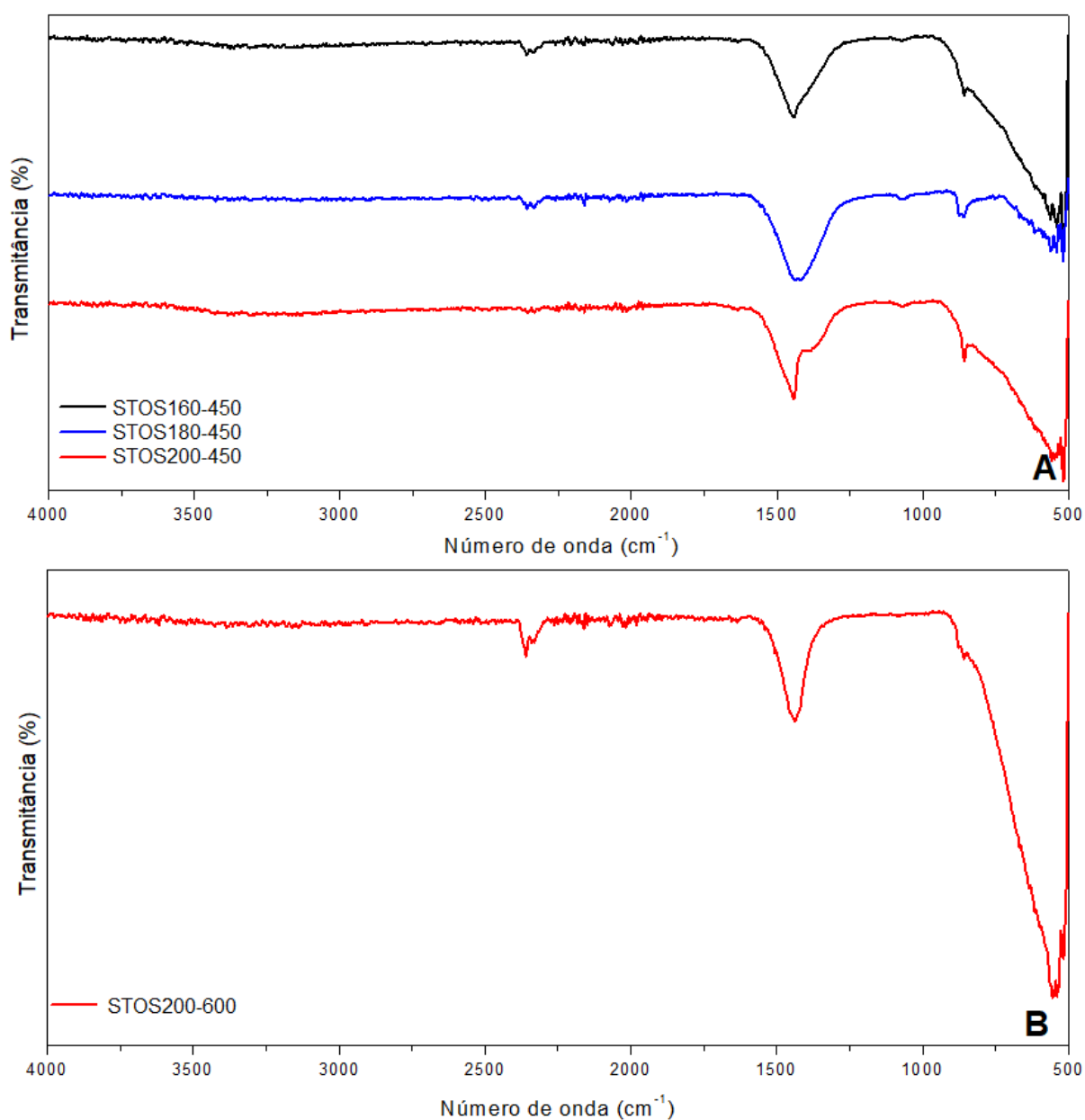
Figura 9: Espectros de infravermelho FTIR para: (A) STOS160-250; STOS180-250; STOS200-250; (B) STOS160-350; STOS180-350; STOS200-350.



Na Figura 10 são apresentados os espectros de FTIR das amostras tratadas termicamente a 450 °C e 600 °C. Tanto na Figura 10A como na Figura 10B ainda é possível observar bandas referentes ao CO₃²⁻, sendo que as bandas em ~1350 cm⁻¹ começaram a ficar mais finas e definidas o que é um indício de pureza e formação do domínio cristalino, pois não há outros materiais afetando-a, começando a aparecer em 1444 cm⁻¹, e a presença mais nítida da banda referente à carbonatos em 859 cm⁻¹

¹, também é possível observar a presença da banda mais definida e com maior intensidade em 559 cm^{-1} referente ao estiramento da ligação Ti-O, que pode indicar a formação do SrTiO_3 .

Figura 10: Espectros de infravermelho FTIR para: (A) STOS160-450; STOS180-450; STOS200-450; e (B) STOS200-600.



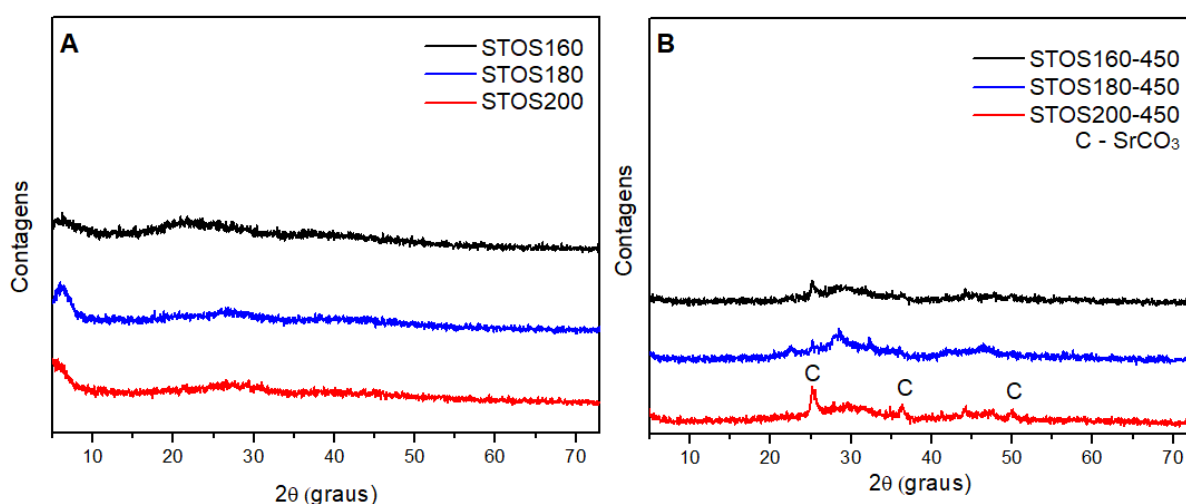
É possível observar que com o aumento da temperatura de tratamento térmico, as bandas presentes vão gradualmente desaparecendo quando a temperatura atinge a temperatura de decomposição dos componentes orgânicos, até restar apenas bandas referentes às vibrações do Ti-O que cada vez fica mais intensa e definida e

as do carbonato que fica fina indicando sua pureza, pois não há mais a influência de outras vibrações presentes.

5.2. CARACTERIZAÇÃO POR DIFRAÇÃO DE RAIOS X (DRX)

Amostras obtidas em diferentes condições de síntese e tratamento térmico foram caracterizadas por DRX. Primeiramente foram analisadas as amostras obtidas após etapa a solvotermal, mas sem posterior tratamento térmico. Na Figura 11A são mostrados os difratogramas das amostras STOS160, STOS180 e STOS200. Como pode ser observado todas as amostras apresentam bandas largas e picos não definidos que são característicos de sistema amorfo. Na Figura 11B são mostrados os difratogramas para as amostras tratadas termicamente a 450 °C. As amostras apresentaram caráter amorfo, que é um resultado inesperado uma vez que a temperatura de cristalização do SrTiO₃ é 450 °C.⁴⁷ Adicionalmente é possível observar em todas as amostras o pico em $2\theta = 25,1^\circ$ que mostra a presença de SrCO₃ (COD #00-153- 9128). Presença de SrCO₃ pode estar relacionada a uma reação incompleta do precursor ou ainda que o CO₂ tenha se dissolvido em forma de CO₃²⁺ e reagido com o Sr²⁺ provenientes do precursor de estrôncio.

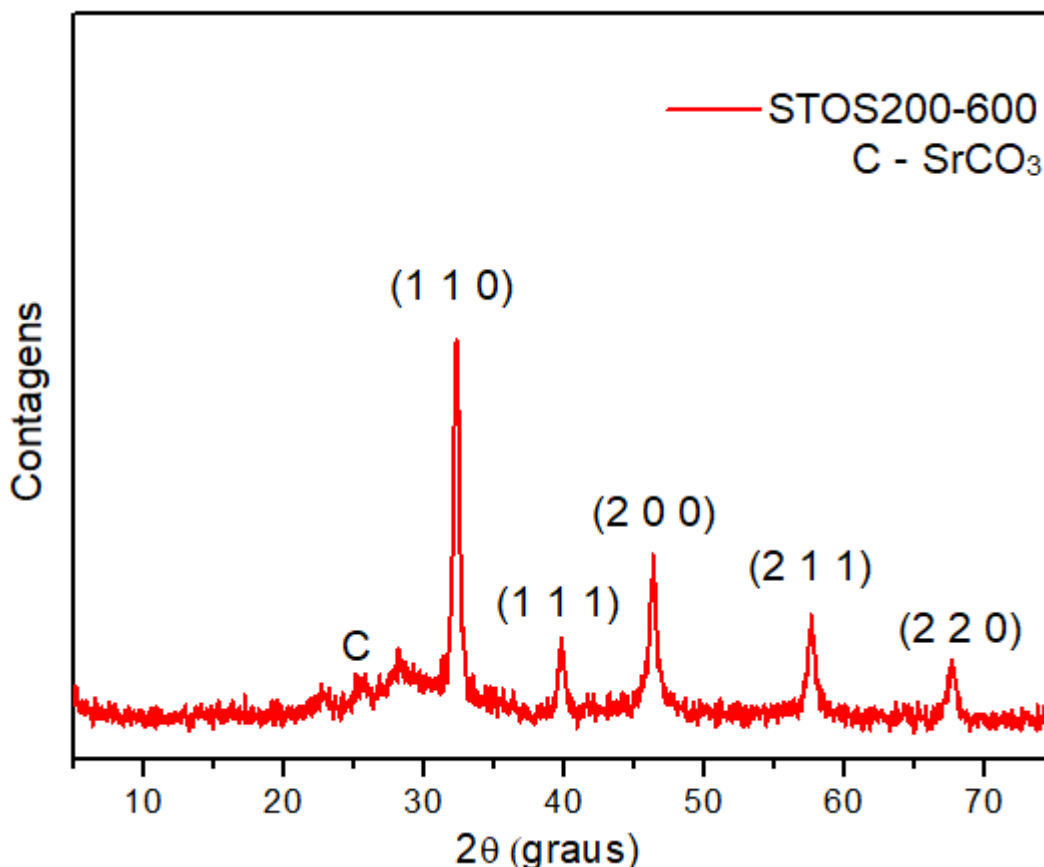
Figura 11: Difratograma de raio X para as amostras sem tratamento térmico (A): STOS160; STOS180; STOS200 e após tratamento térmico a 450 °C (B): STOS160-450; STOS180-450 e STOS200-450.



A Figura 12 mostra o difratograma da amostra obtida a 200 °C durante a etapa solvotermal e tratada termicamente a 600 °C: STOS200-600. Nesta amostra podem ser identificados os picos de difração referentes aos planos do SrTiO₃ de estrutura

cúbica (COD #00-151- 2124) em $2\theta \sim 32^\circ$ e $\sim 46^\circ$, bem como o pico em $2\theta = 25,1^\circ$ pela presença de SrCO_3 .

Figura 12: Difratoograma de raio X para as amostras tratadas termicamente a 600°C : STOS200-600



Um trabalho na literatura tem demonstrado o efeito da temperatura nos parâmetros de rede do SrTiO_3 . Em um trabalho recente, ao avaliar a intensidade relativa de picos de difração da família $\{110\}$ e da família $\{100\}$, os autores observaram uma diminuição do parâmetro de rede a_0 e o D_{hkl} das amostras de SrTiO_3 à medida que se aumentava a temperatura de tratamento térmico. Os autores sugeriram que o aumento de temperatura da reação indica uma estrutura termodinamicamente mais estável e com ligações de menor alcance.⁴⁸

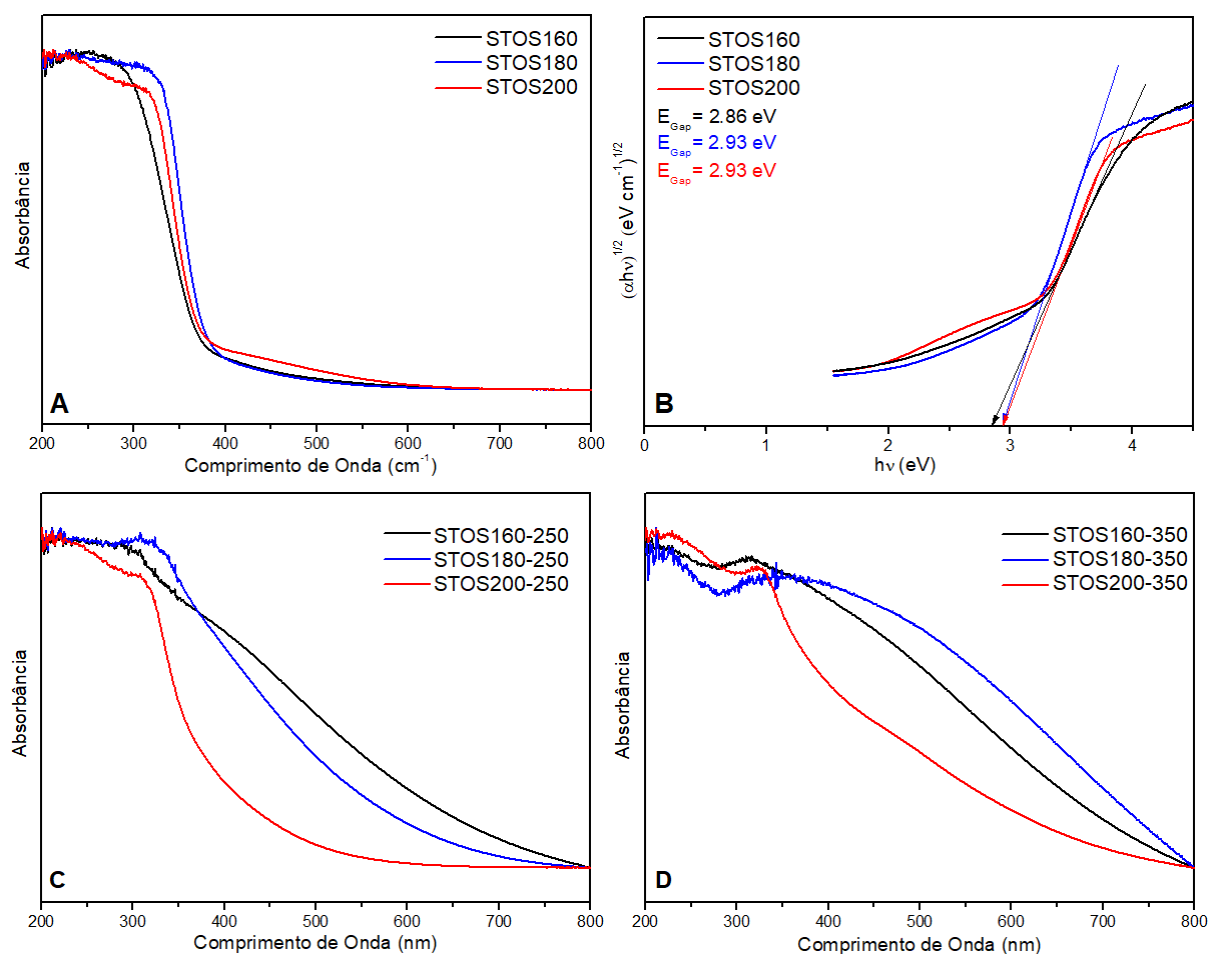
Utilizando a equação de Scherrer (Equação 13) foi possível calcular aproximadamente o tamanho dos cristalitos observados no difratograma de raios x. O valor encontrado para os cristalitos foi de 15,68 nm, o qual condiz com os dados reportados na literatura.⁴⁹⁻⁵¹

5.3. ANÁLISE ÓPTICA POR ESPECTROSCOPIA NO UV-VIS

Espectroscopia na região do UV-Vis foi utilizada para se avaliar a influência da temperatura de síntese e de tratamento térmico no bandgap das amostras. De acordo com a literatura o SrTiO₃ apresenta um bandgap de transições indiretas. Para o cálculo do bandgap indireto foi utilizada a equação de Tauc, plotando um gráfico de $(\alpha hv)^n$ em função da energia de radiação incidente hv . Sendo utilizado $n = \frac{1}{2}$ para transições indiretas, que é o caso do SrTiO₃.

Na Figura 13A pode ser observado o perfil espectral das amostras sem tratamento térmico, que apresentam borda de absorção na região do ultravioleta, que é um comportamento característico de óxidos metálicos binários e ternários. Na Figura 13B se observa o gráfico de Tauc para as amostras, sendo possível observar que a variação de temperatura de síntese não afetou significativamente o bandgap dos materiais que foram calculados como sendo 2,86, 2,93 e 2,93 eV para as amostras STOS160, STOS180 e STOS200, respectivamente. Os valores encontrados para estas amostras estão um pouco menores que os descritos na literatura para amostras similares.¹⁴

Figura 13: (A) Espectro de UV-Vis das amostras sem tratamento térmico; (B) Gráfico de Tauc, para determinação do bandgap indireto das amostras, (C) amostras tratadas termicamente a 250 °C e (D) amostras tratadas termicamente a 350 °C.

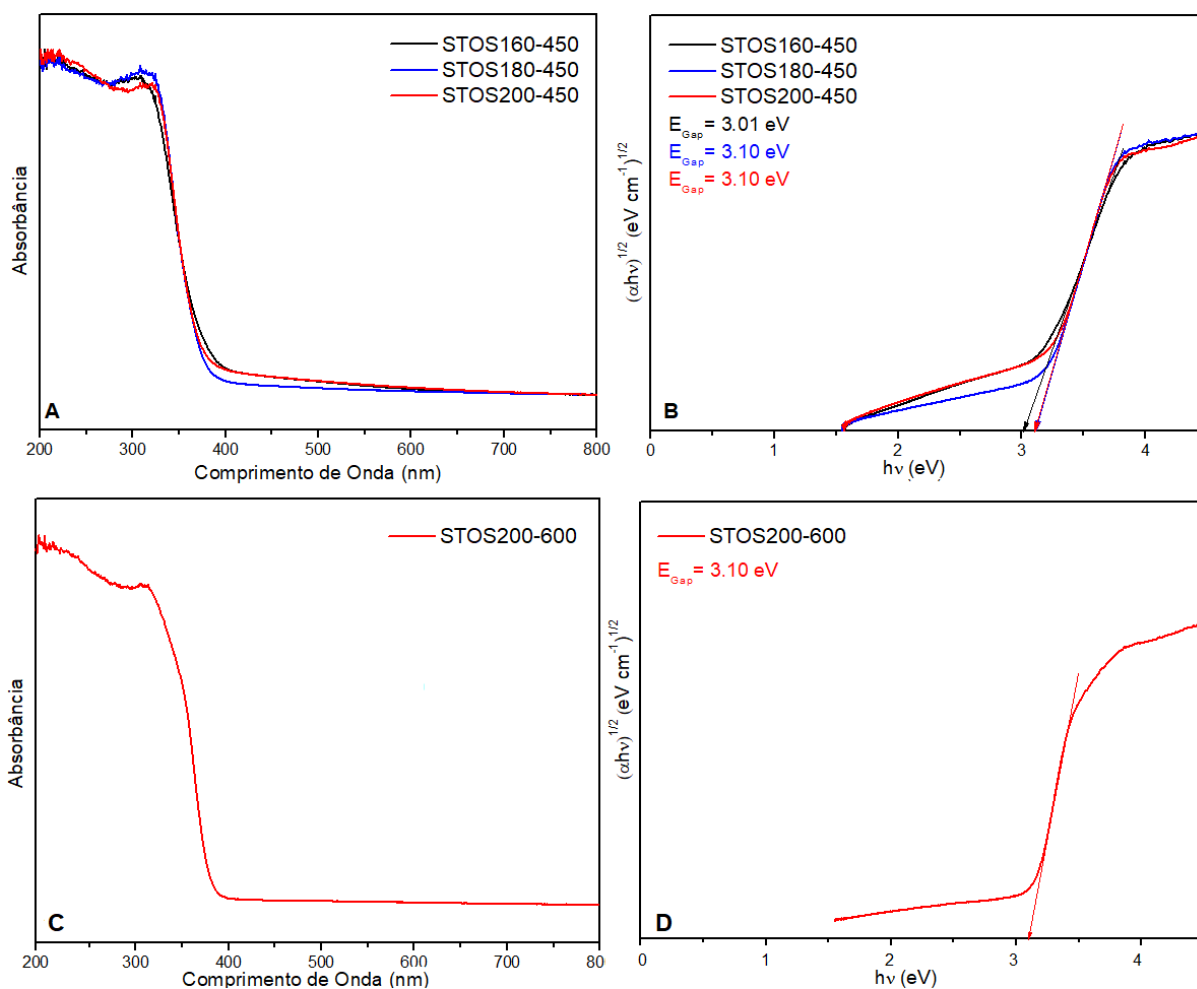


Nas Figura 13C e 13D são apresentados os espectros de absorção para as amostras tratadas termicamente a 250 °C e 350 °C respectivamente. Em todos os espectros apresentados nas Figuras 13C e 13D é possível observar intensas absorções na região do visível que não são características de SrTiO₃, mas sim de produtos de degradação durante o tratamento térmico, o que resulta em pós amarelados e marrons.

A Figura 14A apresenta os espectros de absorção para as amostras tratadas termicamente a 450 °C STOS160-450, STOS180-450 e STOS200-450. Embora a intensidade de absorção de STOS180-450 ser um pouco menor, as três amostras apresentam bandas de absorção com borda em comprimentos de onda próximos. Se comparados as amostras sem tratamento térmico (Figura 13A) é observado uma diferença de bandgap de aproximadamente 0,15-0,17 eV entre elas, que pode ser atribuído a formação de domínios cristalinos na amostra, além da conversão de

carbonato em titanato de estrôncio. Nas Figuras 14C e 14D podem ser observados os espectros de absorção e o gráfico de Tauc para a amostra sintetizada a 200 °C e tratada termicamente a 600°C.

Figura 14: (A) e (B) Espectros de absorção e gráfico de Tauc das amostras tratadas termicamente a 450°C; (C) e (D) Espectros de absorção e Gráfico de Tauc das amostras tratadas termicamente a 600 °C.



Os valores de bandgap das amostras estão apresentados na Tabela 4 e as amostras obtidas após tratamento térmico a 450 e 600 °C apresentam valores de bandgap similares aos descritos na literatura para sistemas que apresentam grande desordem estrutural.¹⁴ Estudos mostram que desordens estruturais dos materiais, como por exemplo vacâncias de oxigênio, podem causar variações no espectro de absorção resultando em novos níveis de energia, sendo a banda de condução do SrTiO₃ proveniente dos orbitais 3d do titânio, já a banda de valência vem dos orbitais

2p do oxigênio. Os valores obtidos para o bandgap mostram a influência da desordem estrutural nestes.

Tabela 4: Energias de bandgap das amostras de SrTiO₃ antes do tratamento térmico e calcinadas a 450 °C e 600 °C.

| | Bandgap (eV) Síntese a 160 °C | Bandgap (eV) Síntese a 180 °C | Bandgap (eV) Síntese a 200 °C |
|----------------------------|--|--|--|
| Sem calcinação | 2,86 | 2,93 | 2,93 |
| Calcinação a 450 °C | 3,01 | 3,10 | 3,10 |
| Calcinação a 600 °C | - | - | 3,10 |

6. CONCLUSÃO

Através das caracterizações espectroscópicas e estruturais, foi possível observar o efeito da temperatura na síntese de SrTiO_3 através de rota solvotermal. Os resultados obtidos neste trabalho corroboram com a teoria clássica de nucleação e crescimento quanto ao efeito da temperatura no processo de nucleação em reduzir o raio crítico, permitindo que sólidos sejam formados em solução simplesmente através do ajuste da temperatura de reação. Através das análises de DRX das amostras tratadas termicamente podemos observar que a conversão completa de SrCO_3 para formação de SrTiO_3 deve ocorrer somente a temperaturas superiores a $600\text{ }^\circ\text{C}$. Os resultados sugerem que parte do SrTiO_3 é obtido através de rota de estado sólido que envolve a decomposição de SrCO_3 .

7. REFERÊNCIAS

1. TANAKA, H.; MISONO, M. Advances in designing perovskite catalysts. **Current Opinion in Solid State and Materials Science**, v. 5, n. 5, p. 381–387, 1 out. 2001.
2. KATZ, E. A. **Perovskite: Name Puzzle and German-Russian Odyssey of Discovery**. *Helvetica Chimica Acta*, 1 jun. 2020.
3. RHODES, C. J. **Perovskites and their potential use in solar energy applications**. *Science Progress*, 1 set. 2014.
4. TAO, Q. et al. Machine learning for perovskite materials design and discovery. [s.d.].
5. BENEDEK, N. A.; FENNIE, C. J. Why Are There So Few Perovskite Ferroelectrics? *J. Phys. Chem. C*, p. 117–13339, 2013.
6. DE, M. Lead-Free Perovskite Nanocomposites: An Aspect for Environmental Application. [s.d.].
7. KOUR, R. et al. Potential Substitutes for Replacement of Lead in Perovskite Solar Cells: A Review. **Global Challenges**, v. 3, n. 11, p. 1900050, nov. 2019.
8. HOEFLER, S. F.; TRIMMEL, G.; RATH, T. **Progress on lead-free metal halide perovskites for photovoltaic applications: a review**. *Monatshefte fur Chemie*, 1 maio 2017.
9. LEMMENS, P. **Crystallography and Chemistry of Perovskites**. [s.l: s.n.].
10. DE MAYRINCK, C.; DA FONSECA, A. F. V.; SCHIAVON, M. A. Colloidal perovskite nanocrystals: history, properties, and applications. **Quimica Nova**, v. 43, n. 9, p. 1264–1276, 1 set. 2020.
11. TRAVIS, W. et al. On the application of the tolerance factor to inorganic and hybrid halide perovskites: A revised system. **Chemical Science**, v. 7, n. 7, p. 4548–4556, 2016.
12. YI, Z. et al. Will organic-inorganic hybrid halide lead perovskites be eliminated from optoelectronic applications? 2019.
13. LI, C.; SOH, K. C. K.; WU, P. Formability of ABO₃ perovskites. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 372, n. 1–2, p. 40–48, 9 jun. 2004.
14. GRABOWSKA, E. Selected perovskite oxides: Characterization, preparation and photocatalytic properties-A review. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 186, p. 97–126, 5 jun. 2016.

15. ZHU, J. et al. Perovskite Oxides: Preparation, Characterizations, and Applications in Heterogeneous Catalysis. 2014.
16. PEÑA, M. A.; FIERRO, J. L. G. Chemical Structures and Performance of Perovskite Oxides. 2001.
17. LÜDERS, U. et al. The evolution of octahedral rotations of orthorhombic LaVO₃ in superlattices with cubic SrVO₃. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, v. 75, n. 12, p. 1354–1360, 2014.
18. BEHARA, S.; POONAWALA, T.; THOMAS, T. Crystal structure classification in ABO₃ perovskites via machine learning. **Computational Materials Science**, v. 188, 15 fev. 2021.
19. CAETANO, E.; DE SOUZA, C.; MUCCILLO, R. **Properties and Applications of Perovskite Proton Conductors. Materials Research**. [s.l: s.n.].
20. KNIGHT, K. S. Structural phase transitions, oxygen vacancy ordering and protonation in doped BaCeO₃: Results from time-of-flight neutron powder diffraction investigations. **Solid State Ionics**, v. 145, n. 1–4, p. 275–294, 1 dez. 2001.
21. DEAK, D. S. **Strontium titanate surfaces. Materials Science and Technology**, fev. 2007.
22. LEE PHOON, B. et al. A review of synthesis and morphology of SrTiO₃ for energy and other applications. **Int J Energy Res**, v. 43, p. 5151–5174, 2019.
23. LEAPMAN, R. D.; GRUNES, L. A.; FEJESF, P. L. Study of the L23 edges in the 3d transition metals and their oxides by electron-energy-loss spectroscopy with comparisons to theory. **PHYSICAL REVIEW**, v. 8, [s.d.].
24. WANG, B.; HEN, S.; GUO, L. Surface Reconstruction of Facet-Functionalized SrTiO₃ Nanocrystals for Photocatalytic Hydrogen Evolution. [s.d.].
25. TAN, H. et al. Oxygen Vacancy Enhanced Photocatalytic Activity of Perovskite SrTiO₃. 2014.
26. CARLOS RENDÓN-ANGELES, J. et al. Synthesis of Perovskite Oxides by Hydrothermal Processing-From Thermodynamic Modelling to Practical Processing Approaches. 2016.
27. AHN, K. H. et al. Effects of Surface Area of Titanium Dioxide Precursors on the Hydrothermal Synthesis of Barium Titanate by Dissolution–Precipitation. 2013.

28. KHALEGHI, A.; SADRAMELI, S. M.; MANTEGHIAN, M. **Thermodynamic and kinetics investigation of homogeneous and heterogeneous nucleation. *Reviews in Inorganic Chemistry***, 1 dez. 2020.
29. ABE, S. et al. Reaction Chemistry/Nanocrystal Property Relations in the Hot Injection Synthesis, the Role of the Solute Solubility. 2013.
30. KWON, S. G.; HYEON, T. **Formation mechanisms of uniform nanocrystals via hot-injection and heat-up methods. *Small***, 4 out. 2011.
31. MIR, F. A. Transparent wide band gap crystals follow indirect allowed transition and bipolaron hopping mechanism. ***Results in Physics***, v. 4, p. 103–104, 2014.
32. PENG, H. et al. High-quality perovskite CH₃NH₃PbI₃ thin films for solar cells prepared by single-source thermal evaporation combined with solvent treatment. ***Materials***, v. 12, n. 8, 2019.
33. DRAKE, N. L.; SMITH, T. B. The decomposition of ethylene glycol in the presence of catalysts. I. Vanadium pentoxide as catalyst. ***Journal of the American Chemical Society***, v. 52, n. 11, p. 4558–4566, 1 nov. 1930.
34. DU, Y. K. et al. Thermal decomposition behaviors of PVP coated on platinum nanoparticles. ***Journal of Applied Polymer Science***, v. 99, n. 1, p. 23–26, 5 jan. 2006.
35. BARBOOTI, M. M.; AL-SAMMERRAI, D. A. Thermal decomposition of citric acid. ***Thermochimica Acta***, v. 98, p. 119–126, 1986.
36. JADHAV, N. et al. Infrared Spectroscopy (IR). ***Encyclopedia of Tribology***, p. 1829–1829, 2013.
37. RAHMA, A. et al. Intermolecular Interactions and the Release Pattern of Electrospun Curcumin-Polyvinyl(pyrrolidone) Fiber. ***Biological and Pharmaceutical Bulletin***, v. 39, n. 2, p. 163–173, 1 fev. 2016.
38. KRISHNAN, B. K.; S KRISHNAN, D. R. **RAMAN AND INFRARED SPECTRA OF ETHYLENE GLYCOL**. [s.l: s.n.].
39. PIMPANG, P.; SUMANG, R.; CHOOPUN, S. Effect of Concentration of Citric Acid on Size and Optical Properties of Fluorescence Graphene Quantum Dots Prepared by Tuning Carbonization Degree. ***Chiang Mai J. Sci***, v. 45, n. 5, p. 2005–2014, 2018.
40. BRUCKMAN, V. J.; WRIESSNIG, K. Improved soil carbonate determination by FT-IR and X-ray analysis. ***Environmental Chemistry Letters***, v. 11, n. 1, p. 65–70, 1 mar. 2013.

41. MORAN, P. D. et al. Vibrational Spectra and Molecular Association of Titanium Tetraisopropoxide. **Inorganic Chemistry**, v. 37, n. 11, p. 2741–2748, 1998.
42. SAFO, I. A. et al. The role of polyvinylpyrrolidone (PVP) as a capping and structure-directing agent in the formation of Pt nanocubes. **Nanoscale Advances**, v. 1, n. 8, p. 3095–3106, 6 ago. 2019.
43. TROQUE, B. F. et al. Síntese *in situ* pelo método hidrotérmico de heteroestruturas de titanato-ferritas e sua atividade fotocatalítica. **Cerâmica**, v. 64, n. 370, p. 248–253, 1 abr. 2018.
44. DONG, L. et al. Facet-specific assembly of proteins on SrTiO₃ polyhedral nanocrystals. **Scientific Reports**, v. 4, 28 maio 2014.
45. XIE, T. et al. New insights into sensitization mechanism of the doped ce (IV) into strontium titanate. **Materials**, v. 11, n. 4, 23 abr. 2018.
46. XIAO, F. et al. In situ hydrothermal fabrication of visible light-driven g-C₃N₄/SrTiO₃ composite for photocatalytic degradation of TC. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 27, n. 6, p. 5788–5796, 1 fev. 2020.
47. LEITE, E. R. et al. Crystallization study of SrTiO₃ thin films prepared by dip coating. **Materials Research**, v. 2, n. 2, p. 93–97, abr. 1999.
48. THESING, A. et al. Peering into the Formation of Template-Free Hierarchical Flowerlike Nanostructures of SrTiO₃. **ACS Omega**, v. 5, n. 51, p. 33007–33016, 29 dez. 2020.
49. KLAYTAE, T.; PANTHONG, P.; THOUNTOM, S. Preparation of nanocrystalline SrTiO₃ powder by sol-gel combustion method. **Ceramics International**, v. 39, n. SUPPL.1, maio 2013.
50. XU, J. et al. Solvothermal synthesis nitrogen doped SrTiO₃ with high visible light photocatalytic activity. **Ceramics International**, v. 40, n. 7, p. 10583–10591, 1 ago. 2014.
51. DA SILVA, L. F. et al. An improved method for preparation of SrTiO₃ nanoparticles. **Materials Chemistry and Physics**, v. 125, n. 1–2, p. 168–173, 1 jan. 2011.