

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

**ESTUDO DE NANOPARTÍCULAS DE  $\text{TiO}_2$  DOPADO POR  
NITROGÊNIO PARA OBTENÇÃO DE PEROVSKITAS  $\text{SrTiO}_3\text{-N}$**

**Lílian de Oliveira de Antoni**

**Tese de Doutorado**

Porto Alegre, abril de 2021.

**Universidade Federal do Rio Grande do Sul**

**Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais**

**ESTUDO DE NANOPARTÍCULAS DE TiO<sub>2</sub> DOPADO POR  
NITROGÊNIO PARA OBTENÇÃO DE PEROVSKITAS SrTiO<sub>3</sub>-N**

**Lílian de Oliveira de Antoni**

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

Porto Alegre, abril de 2021.

## AGRADECIMENTOS

Primeiramente eu gostaria de agradecer aos meus pais, Luiz Paulo e Maria Amélia, por todo apoio e carinho desde sempre, me dando oportunidades e me incentivando a ir atrás do que eu quero;

Agradeço demais ao meu companheiro de vida, Vítor, por estar sempre junto, facilitando minha vida, entendendo os altos e baixos que acontecem na vida acadêmica e estar sempre disposto a me ajudar a crescer;

Ao meu orientador, Prof. Marcos, além de toda a orientação todos estes anos, agradeço por ter me incentivado e me dar um rumo para adaptar projetos muitas vezes frustrados.

Aos meus amigos, que mesmo distantes fisicamente nesse último ano, Fabi, Carol, Matheus, Felipe, Ari, nossas conversas e jogos praticamente diários me ajudaram a manter a sanidade nesse período completamente atípico.

Aos que me ajudaram levando minhas amostras para serem analisadas em outras universidades: Fábio, Sidney, Prof. Sherdil. Ao Maurício que fez produção de H<sub>2</sub>.

À ciência, por ter desenvolvido formas tão eficientes de regular neurotransmissores que me permitiram chegar até aqui.

Ao Lamai como um todo, pela parceria de todos, pelo convívio, pelos cafés, pelos ensinamentos.

Ao PPGCIMAT, ao IQ, à UFRGS e à Capes, por todas as oportunidades que me foram dadas ao longo dos últimos anos e que renderam bons frutos.

A todos que acreditaram e me incentivaram de alguma forma, mesmo quando eu mesma não acreditava que esse dia chegaria.

## SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS .....	7
RESUMO.....	12
ABSTRACT .....	13
1. INTRODUÇÃO .....	14
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	16
2.1. PEROVSKITAS.....	16
2.1.1. Óxidos de Perovskitas.....	18
2.2. ROTAS DE SÍNTESE DE ÓXIDOS DE PEROVSKITA .....	19
2.3. TITANATO DE ESTRÔNCIO - SrTiO <sub>3</sub> .....	20
2.4. TiO <sub>2</sub> .....	22
2.5. DOPAGEM DE SEMICONDUTORES.....	23
2.5.1. Dopagem do TiO <sub>2</sub> .....	25
2.5.2. Efeitos dos Dopantes na Transição de Fase .....	27
2.5.2. Dopagem do SrTiO <sub>3</sub> .....	28
2.6. SrTiO <sub>3</sub> -N A PARTIR DE TiO <sub>2</sub> -N .....	28
2.7. Produção de H <sub>2</sub> por fotólise da água usando SrTiO <sub>3</sub> .....	29
3. OBJETIVO GERAL .....	31
3.1. OBJETIVOS ESPECÍFICOS .....	31
4. MATERIAIS E MÉTODOS .....	32
4.1. MATERIAIS.....	32
4.2. MÉTODOS.....	32
4.2.1. Síntese de nanopartículas de TiO <sub>2</sub> dopadas por nitrogênio - Processo 1 (P1) .....	32
4.2.2. Síntese de nanopartículas porosas de TiO <sub>2</sub> dopadas por nitrogênio - Processo 2 (P2) .....	33
4.2.3. Conversão de TiO <sub>2</sub> dopado por nitrogênio em SrTiO <sub>3</sub> -N .....	34

4.3. CARACTERIZAÇÕES .....	35
4.3.1. Difratometria de raios x.....	35
4.3.2. Espectroscopia na região do ultravioleta e visível .....	36
4.3.3. Espectroscopia Raman.....	36
4.3.4. Espectroscopia de fotoelétrons no raio x.....	36
4.3.5. Microscopia Eletrônica de Varredura.....	37
4.3.6. Microscopia Eletrônica de Transmissão .....	37
4.3.7. Produção de Hidrogênio .....	37
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO .....	39
5.1. NANOPARTÍCULAS DE TiO <sub>2</sub> DOPADAS POR NITROGÊNIO.....	39
5.1.1. Microscopia Eletrônica de Transmissão .....	39
5.1.2. Microscopia eletrônica de varredura.....	43
5.1.3. Difração de raio-X.....	47
5.1.4. Espectroscopia no UV-Vis .....	56
5.1.5. Espectroscopia Raman.....	60
5.1.6. Espectroscopia de Fotoelétrons por Raio-X .....	64
5.2. CARACTERIZAÇÃO DAS PEROVSKITAS SrTiO <sub>3</sub> -N .....	69
5.2.1. Análises por Microscopia Eletrônica de Transmissão de Alta Resolução (HRTEM) das amostras de SrTiO <sub>3</sub> -N .....	69
5.2.2. Microscopia Eletrônica de varredura das amostras de SrTiO <sub>3-x</sub> N <sub>x</sub> 73	
5.2.3. Por difração de raios X .....	77
5.2.4. Espectroscopia no UV-Vis .....	80
5.2.5. Espectroscopia de Fotoelétrons por Raio-X (XPS) .....	81
5.3. MECANISMOS DE FORMAÇÃO DE SrTiO <sub>3</sub> -N.....	84
5.4. PRODUÇÃO DE HIDROGÊNIO POR FOTÓLISE DA ÁGUA .....	88
6. CONCLUSÕES .....	91
7. REFERÊNCIAS.....	92

8. ANEXOS .....106

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Estrutura perovskita $ABX_3$ , onde as esferas cinzas representam os cátions A, esferas azuis representam B e as vermelhas representam X, de Petrovic, M., <i>et al.</i> <sup>6</sup> .....	16
Figura 2. Possíveis combinações de elementos que podem ocupar os sítios A, B e X na estrutura cristalina de uma perovskita, segundo Bartel, C. J., <i>et al.</i> .....	17
Figura 3. Estrutura do tipo $ABO_3$ (A) com substituição, que sofreu alterações parciais nos ocupantes dos sítios A, B e O, tornando-se perovskita do tipo $A_{1-x}A'_xB_{1-y}B'_yO_{3\pm\delta}$ (B), sendo $x$ e $y \leq 1$ , segundo Bartel, C. J., <i>et al.</i> <sup>9</sup> .....	18
Figura 4. Estrutura cristalina cúbica do $SrTiO_3$ , adaptado de Bartel, C. J., <i>et al.</i> <sup>9</sup> .....	21
Figura 5. Imagens de TEM de alguns dos diferentes formatos que o $SrTiO_3$ pode ter. ....	21
Figura 6. Arranjo molecular do $TiO_2$ , átomo de Ti rodeado por 6 átomos de O, de Feltrin, J., <i>et al.</i> <sup>28</sup> .....	22
Figura 7. Conectividade das unidades octaédricas de $TiO_6^{2-}$ na (a) anatase, (b) rutila e (c) brookita, segundo Cargnello, M., <i>et al.</i> <sup>20</sup> .....	23
Figura 8. Estrutura de bandas de (a) um semicondutor do tipo n e de (b) um semicondutor do tipo p, adaptado de Shriver e Atkins. <sup>35</sup> .....	25
Figura 9. Organograma mostrando as amostras de $TiO_2$ -N obtidas pelo P1. ...	33
Figura 10. Organograma mostrando as amostras de $TiO_2$ -N obtidas pelo P2. ...	34
Figura 11. Organograma mostrando as amostras de $SrTiO_3$ -N preparadas. ...	35
Figura 12. Imagens das amostras (a, b e c) P1TIPT420 e (d, e, f) P1TBT420 em 3 diferentes magnificações, 100K, 300K e 500K, respectivamente. Histogramas mostrando a distribuição de tamanho de partículas das amostras (g) P1TIPT420 e (h) P1TBT420.....	41
Figura 13. Imagens das amostras de $TiO_2$ -N (a, b e c) P2TIPT420 e (d, e, f) P2TBT420, em 3 diferentes magnificações, 100K, 300K e 500K, respectivamente. Histogramas de tamanho de partículas das amostras (g) P2TIPT420 e (h) P2TBT420.....	43
Figura 14. Imagens das nanopartículas de $TiO_2$ -N sintetizadas pelo processo P1 e submetidas a tratamento térmico a 420 °C, usando como precursores (a) e (b) P1TIPT420 e (c) e (d) P1TBT420.....	44

Figura 15. Imagens das nanopartículas TiO <sub>2</sub> -N sintetizadas pelo P1 e submetidas a tratamento térmico a 700 °C, usando como precursores (a) e (b) P1TIPT700 e (c) e (d) P1TBT700.....	45
Figura 16. As imagens mostram as nanopartículas TiO <sub>2</sub> -N sintetizadas pelo P2 e submetidas a tratamento térmico a 420 °C, usando como precursores (a) e (b) P2TIPT420 e (c) e (d) P2TBT420.....	46
Figura 17. As imagens mostram as nanopartículas TiO <sub>2</sub> -N sintetizadas pelo P2 e submetidas a tratamento térmico a 700 °C, usando como precursores (a) e (b) P2TIPT700 e (c) e (d) P2TBT700.....	47
Figura 18. Difractogramas das nanopartículas de TiO <sub>2</sub> -N obtidas por P1 utilizando como precursor (a) TIPT e (b) TBT, tratadas termicamente a 420 e a 700 °C.	49
Figura 19. Esquema mostrando a transição de fases, que é dependente da interação de facetas específicas do cristalito. <sup>101</sup> .....	52
Figura 20. Difractogramas das nanopartículas de TiO <sub>2</sub> -N obtidas pelo P2 com 24 horas de síntese, (a) usando precursor TIPT e (b) usando como precursor TBT. ....	53
Figura 21. Difractogramas das nanopartículas de TiO <sub>2</sub> -N obtidas pelo P2 com 48 horas de síntese (a) usando precursor TIPT e (b) usando como precursor TBT e tratados termicamente a 420 e 700 °C.....	55
Figura 22. Espectros de absorção das nanopartículas de TiO <sub>2</sub> -N obtidas pela rota P1 (a e b) e P2 (c, d, e, f) e tratadas termicamente a 420 e 700 °C.....	58
Figura 23. (a) Modelo para as estruturas de TiO <sub>2</sub> anatase com dopantes substitucionais e intersticiais. (b) Estrutura eletrônica para os modelos substitucionais e intersticiais. Adaptada de Di Valentin <i>et al.</i> ....	60
Figura 24. Espectros Raman das amostras de TiO <sub>2</sub> -N obtidos por P1. Sendo (a) usando precursor de TIPT, (b) usando precursor de TBT e (c) Detalhe dos modos vibracionais em aprox. 145 cm <sup>-1</sup> .....	62
Figura 25. Espectros Raman das amostras de TiO <sub>2</sub> -N obtidos pelo P2 com 24 h de reação. Sendo (a) usando precursor de TIPT, (b) usando precursor de TBT. ....	63
Figura 26. Espectro de XPS Survey para as amostras de TiO <sub>2</sub> -N obtidas por P1. ....	64
Figura 27. Deconvoluções dos espectros de alta resolução de Ti 2p e O 1s das amostras de P1. ....	66



Figura 28. XPS das amostras de TiO <sub>2</sub> -N sintetizadas por P2. ....	67
Figura 29. Deconvolução dos espectros de alta resolução de Ti 2p e O 1s das amostras de P2. ....	68
Figura 30. (a e b) HRTEM da amostra de P1TIPT420_SrTiON. (c e d) Planos cristalinos e distâncias interplanares. ....	70
Figura 31. (a, b e c) HRTEM da amostra de P1TBT420_SrTiON, (d) Planos cristalinos e distâncias interplanares. ....	71
Figura 32. (a, b e c) HRTEM da amostra P2TIPT_SrTiON, (d) planos cristalinos e distâncias interplanares. ....	72
Figura 33. (a, b e c) HRTEM da amostra de P2TIPT420_SrTiON, (d) Planos cristalinos e distâncias interplanares. ....	73
Figura 34. MEV (a e b) de P1TBT_SrTiON. MEV (c e d) de P1TIPT_SrTiON. ....	74
Figura 35. MEV (a e b) da amostra de P2TIPT_SrTiON. MEV (c e d) da amostra de P2TBT_SrTiON. ....	75
Figura 36. MEV de (a) P1TIPT420_SrTiON, (b) P1TBT420_SrTiON, (c) P2TIPT420_SrTiON (d) P2TBT420_SrTiON. ....	76
Figura 37. Difrátogramas de (a) P1TIPT_SrTiON e P1TIPT420_SrTiON, (b) P1TBT_SrTiON e P1TBT420_SrTiON, (c) P2TIPT_SrTiON e P2TIPT420_SrTiON e (d) P2TBT_SrTiON e P2TBT420_SrTiON. ....	78
Figura 38. Ampliação do pico referente ao plano (110) das amostras (a) P1TIPT_SrTiON, P1TIPT420_SrTiON, P1TBT_SrTiON e P1TBT420_SrTiON, (b) P2TIPT_SrTiON e P2TBT_SrTiON. ....	79
Figura 39. Espectroscopia no UV-Vis de todas as perovskitas SrTiO <sub>3</sub> -N obtidas. ....	81
Figura 40. Espectros Survey das amostras P1TIPT420_SrTiON e P2TIPT420_SrTiON. ....	82
Figura 41. Deconvoluções dos XPS de alta resolução de (a) Sr 3d, (b) Ti 2p, (c) O 1s e (d) N 1s da amostra P1TIPT420_SrTiON. ....	83
Figura 42. Deconvoluções dos XPS de alta resolução de (a) Sr 3d, (b) Ti 2p, (c) O 1s e (d) N 1s da amostra P2TIPT420_SrTiON. ....	84
Figura 43. Esquema representando as possíveis reações de formação de SrTiO <sub>3</sub> -N por processo in-Situ e processo dissolução-precipitação. Adaptado de Eckert Jr et al. <sup>144</sup> ....	86
Figura 44. Esquema da síntese das nanopartículas de SrTiO <sub>3</sub> -N. ....	87

Figura 45. Atividade fotocatalítica da produção de H<sub>2</sub> através da fotólise da água para as amostras de SrTiO<sub>3</sub>-N sintetizadas. .... 89

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Valores de distância interplanar ( $d_{hkl}$ ) e de tamanho médio do cristalito (D) para os $TiO_2-N$ obtidos pelo P1.....	50
Tabela 2. Valores de distância interplanar ( $d_{hkl}$ ) e de tamanho médio do cristalito (D) para os $TiO_2-N$ obtidos pelo P2 após 24 horas de reação.....	54
Tabela 3. Valores de distância interplanar ( $d_{hkl}$ ) e de tamanho médio do cristalito (D) para os $TiO_2-N$ obtidos pelo P2 com 48 horas de síntese.....	56
Tabela 4. Valores de band-gap direto e indireto de todas as amostras de $TiO_2-N$ . .....	59
Tabela 5. Valores calculados para distância interplanar (d) e tamanho do cristalito (D), de $SrTiO_3-N$ a partir de dados obtidos do plano (110) e tamanho do cristalito do precursor ( $D_p$ ) (precursor $TiO_2-N$ ).....	80
Tabela 6. Energias de band gap estimadas por Tauc Plot dos $SrTiO_3-N$ sintetizados e seus precursores. ....	81
Tabela 7. Taxa de produção de $H_2$ das amostras medidas. Tamanho do cristalito (D) do $SrTiO_3-N$ e do $TiO_2-N$ utilizado como precursor. ....	89

## RESUMO

Neste trabalho foi realizado um estudo envolvendo a síntese e caracterização de nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  dopadas por nitrogênio ( $\text{TiO}_2\text{-N}$ ), as quais foram posteriormente utilizadas como precursoras para a síntese de nanopartículas de  $\text{SrTiO}_3$  dopadas por nitrogênio ( $\text{SrTiO}_3\text{-N}$ ). Na primeira etapa foram testadas diferentes rotas para obtenção das nanopartículas de  $\text{TiO}_2\text{-N}$  usando como precursores isopropóxido e butóxido de titânio e  $\text{NH}_4\text{OH}$ , além de agentes complexantes (etilenoglicol e PVP) com o objetivo de obter materiais com diferentes níveis de dopagem e de cristalinidade. Na segunda etapa as amostras de  $\text{TiO}_2\text{-N}$  foram misturadas com  $\text{Sr}(\text{OH})_2$  e submetidas a rota hidrotermal para obtenção de nanopartículas de  $\text{SrTiO}_3\text{-N}$ . Os materiais obtidos foram caracterizados por difração de raios-X, microscopia eletrônica de varredura e transmissão, espectroscopias UV-Vis, Raman, no infravermelho e de fotoelétrons excitados por raios-X. As nanopartículas de  $\text{SrTiO}_3\text{-N}$  foram aplicadas para produção de  $\text{H}_2$  através de fotólise da água. Os resultados obtidos na primeira etapa do trabalho mostram que nanopartículas de  $\text{TiO}_2\text{-N}$  obtidas de butóxido são maiores que as obtidas de isopropóxido. Adicionalmente foi observada que nanopartículas de  $\text{TiO}_2\text{-N}$  obtidas de butóxido e  $\text{NH}_4\text{OH}$  apresentam fase anatase mais estável. Na segunda etapa que envolveu a produção de perovskitas  $\text{SrTiO}_3\text{-N}$  foi observado que  $\text{TiO}_2\text{-N}$  sem tratamento térmico, independentemente do modo de obtenção é um bom precursor para  $\text{SrTiO}_3\text{-N}$ , por outro lado foi observado que precursores de  $\text{TiO}_2\text{-N}$  com alta cristalinidade não resultaram na formação de  $\text{SrTiO}_3\text{-N}$ . Análises de UV-Vis e XPS indicam que a concentração de dopante é dependente da rota de síntese. Os resultados sugerem ainda que ao se utilizar como precursor nanopartículas de  $\text{TiO}_2\text{-N}$  amorfas ou anatase com baixa cristalinidade a formação das nanopartículas de  $\text{SrTiO}_3\text{-N}$  ocorre pelo mecanismo de dissolução e precipitação. Resultados mostram que o  $\text{SrTiO}_3\text{-N}$  possibilitou a produção de  $\text{H}_2$  através da fotólise da água.

## ABSTRACT

In this work, a study was realized involving synthesis and characterization of nitrogen doped  $\text{TiO}_2$  nanoparticles ( $\text{TiO}_2\text{-N}$ ), were used as a precursor for the synthesis of nitrogen doped  $\text{SrTiO}_3$  nanoparticles ( $\text{SrTiO}_3\text{-N}$ ). In the first moment, different routes were tested to obtain  $\text{TiO}_2\text{-N}$  nanoparticles using isopropoxide and titanium butoxide and  $\text{NH}_4\text{OH}$  as precursors, in addition to complexing agents (ethylene glycol and PVP) in order to obtain materials with different levels of doping and crystallinity. In the second moment with  $\text{TiO}_2\text{-N}$  samples, mixtures were made using  $\text{Sr}(\text{OH})_2$  and subjected to a hydrothermal route to obtain  $\text{SrTiO}_3\text{-N}$  nanoparticles. The obtained materials were characterized by X-ray diffraction, scanning and transmission electron microscopy, UV-Vis, Raman, infrared and photoelectron excited by X-ray spectroscopy. The  $\text{SrTiO}_3\text{-N}$  nanoparticles were applied for the production of  $\text{H}_2$  through water photolysis. The results obtained in the first moment of the work show that  $\text{TiO}_2\text{-N}$  nanoparticles adapted from butoxide are larger than as an accessory of additional isopropoxide. It was observed that the  $\text{TiO}_2\text{-N}$  nanoparticles specific to butoxide and  $\text{NH}_4\text{OH}$  present a more stable anatase phase. In the second moment involving the production of  $\text{SrTiO}_3\text{-N}$  perovskites, it was observed that  $\text{TiO}_2\text{-N}$  without thermal treatment, regardless of the method of obtaining it, is a good precursor for  $\text{SrTiO}_3\text{-N}$ . On the other hand, it was observed that precursors of  $\text{TiO}_2\text{-N}$  with high crystallinity did not result in the formation of  $\text{SrTiO}_3\text{-N}$ . UV-Vis and XPS analyzes indicate that the doping concentration is dependent on the synthesis route. The results obtained when using nanoparticles precursor of amorphous  $\text{TiO}_2\text{-N}$  or anatase with crystallinity the formation of the nanoparticles of  $\text{SrTiO}_3\text{-N}$  occurs by the mechanism of dissolution and insertion. The results show that  $\text{SrTiO}_3\text{-N}$  enabled the production of  $\text{H}_2$  through water photolysis.

## 1. INTRODUÇÃO

De acordo com relatório da ONU, em 2017, a energia solar dominou o investimento global em novas formas de geração de energia como nunca antes havia se visto na história. Segundo o relatório Tendências Globais de Investimentos em Energia Renovável de 2018, o mundo instalou um recorde de 98 gigawatts de capacidade solar, muito mais do que a produção somada das outras fontes renováveis, combustíveis fósseis e nucleares. A energia solar também atraiu muito mais investimentos do que qualquer outra tecnologia, em 2018 foram US\$ 160,8 bilhões, o que representa um aumento de 18%. Deve-se considerar ainda o impacto social destas novas tecnologias; de acordo com o diretor do programa de Energias renováveis da ONU, mais investimentos em energias renováveis trazem mais pessoas para o mercado consumidor, gerando mais empregos, ressaltando que são empregos de qualidade com bons salários. Além disso, não podemos deixar de ressaltar as contribuições da energia renovável, como a redução da emissão de gases, provenientes dos combustíveis fósseis, que causam o efeito estufa, como o CO<sub>2</sub>, que tem sido o maior responsável pelo aquecimento global, ocasionando redução da poluição e consequentemente contribuindo positivamente para a qualidade de vida de todos.<sup>1,2</sup>

A geração de hidrogênio (H<sub>2</sub>) por fotólise da água tem sido considerada uma das formas de geração de energia mais promissora por ser renovável, abundante e limpa, e para o desenvolvimento de sistemas eficientes um número crescente de novos fotocatalisadores têm sido desenvolvidos e explorados. Um fotocatalisador eficiente, entre outras características, deve ser estável, apresentar grande área superficial, amplo espectro de absorção e níveis de energia (HOMO e LUMO) que permitam a oxidação e redução da água.<sup>3,4</sup>

TiO<sub>2</sub> e SrTiO<sub>3</sub> têm sido amplamente explorados para reações de produção de H<sub>2</sub> por fotólise da água devido às posições adequadas de suas bordas de absorção, alta estabilidade química, baixa toxicidade e baixo custo. No entanto, na sua forma pura, estes materiais apresentam um grande *band-gap*, que limita sua absorção a região do ultravioleta, que corresponde a apenas 3% da radiação solar. Para se contornar esta limitação o método mais utilizado tem sido

promover a diminuição do gap através de dopagem, que pode ser realizada pela inserção de diversos elementos na matriz do semicondutor.<sup>3</sup>

No presente trabalho, com o objetivo de contribuir para os esforços na área de desenvolvimento de fototacalisadores, foram sintetizadas nanoestruturas de perovskitas do tipo SrTiO<sub>3</sub>-N e empregadas para produção de H<sub>2</sub> através de fotólise da água. Inicialmente foram produzidas diferentes nanopartículas de TiO<sub>2</sub>-N e a partir dessas nanoestruturas, devidamente caracterizadas, foram obtidas estruturas de SrTiO<sub>3</sub>-N através de síntese hidrotermal, resultando em materiais de diferentes morfologias e capazes de produzir H<sub>2</sub> através da fotólise da água.<sup>1,2,5</sup>

## 2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1. PEROVSKITAS

O termo perovskita é usado para um grande grupo de compostos cujas estruturas cristalinas se assemelham ao mineral titanato de cálcio,  $\text{CaTiO}_3$ , originalmente chamado de perovskita pelo geólogo Gustav Rose, em 1839, em homenagem ao mineralogista Count Lev Aleksevich von Perovski.<sup>6,7</sup> A fórmula geral das perovskitas é  $\text{ABX}_3$ , onde A e B representam cátions e X um ânion. Cátions que ocupam a posição A geralmente possuem raios iônicos maiores e são mais eletropositivos em comparação aos que ocupam a posição B, enquanto os sítios X são comumente ocupados pelo íon  $\text{O}^{2-}$ , ou íons haletos ( $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{F}^-$ ). A Figura 1 representa uma perovskita com estrutura cúbica.<sup>6</sup>

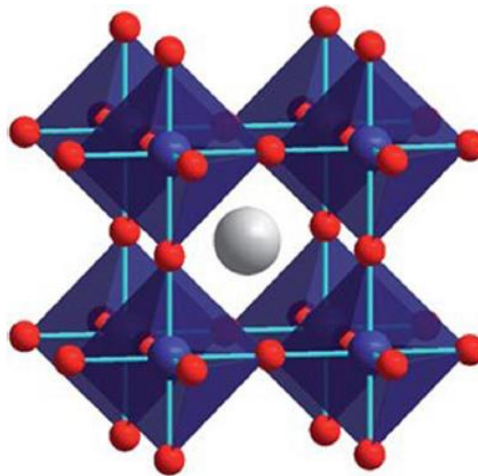


Figura 1. Estrutura perovskita  $\text{ABX}_3$ , onde as esferas cinzas representam os cátions A, esferas azuis representam B e as vermelhas representam X, de Petrovic, M., *et al.*<sup>6</sup>

O estudo de materiais do grupo das perovskitas e tipo-perovskitas teve um grande crescimento na última década, devido a resultados muito interessantes que tem sido obtidos por estes materiais e sua ampla gama de aplicações. As perovskitas tem grande versatilidade nos elementos que podem constituir a sua estrutura cristalina e, com isso, suas propriedades ópticas, eletrônicas e magnéticas podem ser moduladas, podendo tornar a perovskita um semiconductor eficiente para diversas aplicações como dispositivos fotovoltaicos, produção de  $\text{H}_2$  e sensores.<sup>8</sup> A Figura 2 ilustra a grande variedade de possibilidades de substituintes que podem ter as posições A, B e X na estrutura cristalina da perovskita, exemplos destes materiais são  $\text{SrTiO}_3$ ,  $\text{BaTiO}_3$  e  $(\text{CH}_3\text{NH}_3)\text{PbI}_3$ .



H																	He	
Li	Be	A						B	C	N	O	F	Ne					
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar	
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr	
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe	
Cs	Ba		Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn	
Fr	Ra																	
		La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu		
		Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr		

Figura 2. Possíveis combinações de elementos que podem ocupar os sítios A, B e X na estrutura cristalina de uma perovskita, segundo Bartel, C. J., *et al.*<sup>9</sup>

Mesmo com a grande diversidade de elementos que podem ocupar cada um dos sítios  $ABX_3$  da perovskita, uma linha de estudo que tem se destacado envolve formas de prever se haverá a formação de perovskita a partir da combinação de elementos. O método mais amplamente usado é o fator de tolerância de Goldschmit,  $t$ , que consiste numa equação que relaciona os raios iônicos das espécies que constituem a estrutura (A, B, X) e consegue prever a estabilidade da estrutura desejada.<sup>9</sup>

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

Onde  $t$  é o fator de tolerância,  $r_a$ ,  $r_b$  e  $r_x$  são os raios iônicos dos elementos A, B e X, respectivamente. De acordo com a Equação 1, uma estrutura cúbica ideal possui  $t=1$ . Para uma composição cúbica estável, espera-se que  $0,89 < t < 1$ , sendo que as perovskitas podem acontecer no intervalo de  $t$  de 0,89 a 1,02. Quando  $t$  é diferente do intervalo para estrutura cúbica, estruturas de simetria ortorrômbica, romboédrica, hexagonal e tetragonal são formadas. Além disso, a neutralidade eletrônica da estrutura, a natureza dos cátions A e B e do ânion X e a coordenação de cada elemento devem ser consideradas. Materiais como  $\text{SrTiO}_3$  possuem fator de tolerância ideal,  $t = 1$ , logo estrutura cúbica.<sup>9,10</sup>

### 2.1.1. Óxidos de Perovskitas

Os óxidos do tipo perovskita, são uma família com a fórmula geral  $ABO_3$ , onde A e B são cátions e o sítio O é ocupado por oxigênio. Sendo A um átomo maior que B e com número de coordenação 12, e B, geralmente menor que A, e coordenado 6 vezes com oxigênio.<sup>10</sup>

Uma das grandes vantagens de se utilizar esses óxidos é a possibilidade de alterar sua composição ideal  $ABO_3$  através da inserção proposital impurezas e/ou vacâncias na estrutura (dopagem). A substituição total ou parcial de A, B e O, ou a deficiência de oxigênio na estrutura resulta na formação de estruturas do tipo  $A_{1-x}A'_xB_{1-y}B'_yO_{3\pm\delta}$ , sendo  $x$  e  $y \leq 1$  (Figura 3). Como consequência da transformação estrutural, características ferroelétricas, piezoelétricas e piroelétricas são alteradas, modificando os efeitos elétricos e ópticos, como por exemplo, alteração do tempo de vida do éxciton, alteração e/ou criação de estados intermediários de energia e localização dos elétrons em sítios preferenciais. Portanto, estas alterações permitem aplicações tecnológicas nas mais diversas áreas, como por exemplo, em reações fotocatalíticas, preparações de eletrólitos sólidos, sensores, biossensores, dispositivos fotovoltaicos e produção de  $H_2$ .<sup>9,10</sup>

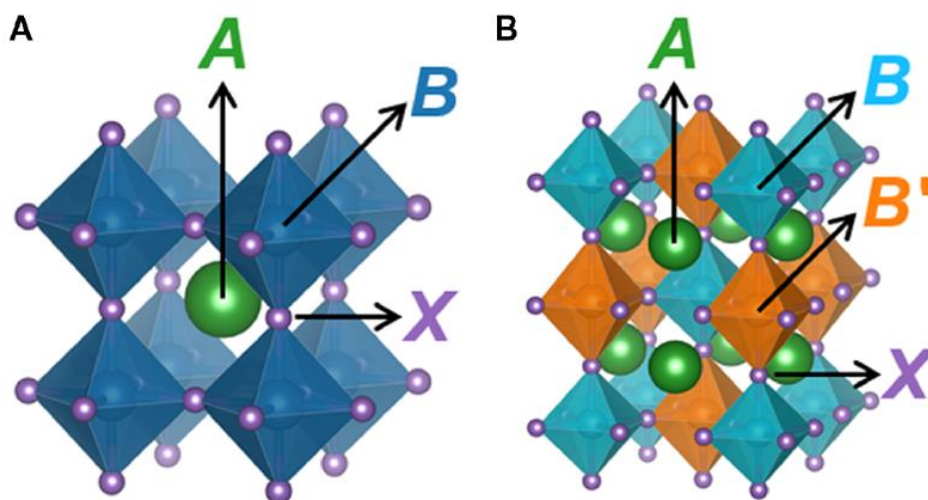


Figura 3. Estrutura do tipo  $ABO_3$  (A) com substituição, que sofreu alterações parciais nos ocupantes dos sítios A, B e O, tornando-se perovskita do tipo  $A_{1-x}A'_xB_{1-y}B'_yO_{3\pm\delta}$  (B), sendo  $x$  e  $y \leq 1$ , segundo Bartel, C. J., *et al.*<sup>9</sup>

## 2.2. ROTAS DE SÍNTESE DE ÓXIDOS DE PEROVSKITA

O método comumente utilizado para síntese de materiais cerâmicos é a reação em estado sólido. Neste método, para que ocorra a formação, é necessário o emprego de altas temperaturas, ca. de 1200 °C, que promovem a difusão atômica e impedem a formação de fases metaestáveis. Contudo, as altas temperaturas dificultam o controle da taxa de nucleação e crescimento dos grãos. Devido a isso, diversas técnicas, como método Pechini, co-precipitação, sais fundidos, processos sol-gel, processos hidrotermais, dentre outras, vem sendo estudadas. A utilização destas técnicas tem como objetivo o maior controle da morfologia e cristalinidade, além de minimizar os impactos ambientais em relação a reações em estado sólido, que requerem alto consumo de energia.<sup>11,12,13</sup>

A obtenção de materiais cerâmicos através de método sol-gel possibilita maior controle das características dos grãos, como tamanho e forma, uma vez que, nesse método, ocorre a formação de coloides em meio aquoso a baixas temperaturas e condições de síntese controladas. O produto obtido, mesmo sendo calcinado a temperaturas elevadas, ca. de 700 °C é submetido a temperaturas inferiores às utilizadas nas reações em estado sólido.<sup>11,12,13</sup>

No método Pechini é utilizado um complexo polimérico como precursor da perovskita. Este precursor é obtido em baixas temperaturas, entre 200 e 400°C, e cristalizado em temperaturas mais elevadas. As desvantagens do método Pechini são a necessidade de aquecimento a médias temperaturas para eliminar a matéria orgânica, ocasionando alguns dos problemas que ocorre nas reações em estado sólido e outra desvantagem é o baixo rendimento, tornando o método inviável para produção em larga escala.<sup>11,12,13</sup>

O método hidrotermal tem apresentado resultados interessantes para síntese de óxidos de perovskita. O processo consiste no uso de um solvente (geralmente água) e os precursores do material desejado que são colocados em um reator com atmosfera, pressão, volume e temperatura controlados. Apesar da técnica depender do emprego de sais inorgânicos solúveis em água em diferentes condições de temperatura e pressão, há muitas vantagens, como o menor uso de energia para formação do material, a eliminação de uma segunda etapa de tratamento térmico para eliminação de solventes e, além disso, quando usada água como solvente gera menores impactos ambientais.<sup>11,12,13</sup> As

sínteses ocorrem geralmente em temperaturas entre 25 e 350°C e pressões entre 1 e 500 atm (o que torna o processo atrativo para escalas industriais), sendo o solvente aquoso. O processo de cristalização das fases sólidas se dá pelo controle da temperatura e da pressão criada no interior do sistema, através da pressão de vapor da solução de precursores. Durante a síntese, a mobilidade iônica criada no meio, faz com que ocorra inúmeras reações químicas simultâneas.<sup>11</sup> O método hidrotermal permite o uso de uma enorme diversidade de reagentes químicos como precursores, controle de temperatura, pressão, pH, concentração e proporção de precursores. Esta versatilidade facilita se obter a composição, estequiometria, morfologia e a cristalinidade desejadas para um determinado sólido.

Na literatura podem ser encontrados muitos trabalhos descrevendo a síntese de óxidos de perovskitas por rota hidrotermal, em que o sítio do cátion A é ocupado por elementos da família dos metais alcalinos ou alcalinos terrosos (Na, K, Mg, Ca, Sr, Ba), e o sítio do cátion B é ocupado por metais de transição (Ti, V, Cr, Mn, Fe, Nb, Co, Sn), o que mostra a diversidade de materiais que podem ser formados através desse método de síntese. Além disso, é viável para ser aplicado em produção de escala industrial.<sup>11,14</sup>

### **2.3. TITANATO DE ESTRÔNCIO - SrTiO<sub>3</sub>**

O titanato de estrôncio, SrTiO<sub>3</sub> tem estrutura cúbica do tipo óxido de perovskita, onde os íons Sr<sup>+2</sup> ocupam os vértices do cubo, que são rodeados por quatro octaedros TiO<sub>6</sub> e coordenados com 12 íons de O<sup>2-</sup>. Os átomos de Ti<sup>4+</sup> ocupam posição centrossimétrica do octaedro (Figura 4), estando coordenado a seis íons O<sup>2-</sup>, os quais ocupam as faces do cubo. No interior do octaedro de TiO<sub>6</sub> a interação dos orbitais atômicos 2p (O) com os 3d (Ti) resultam em ligações covalentes, já os íons Sr<sup>2+</sup> e O<sup>2-</sup> exibem caráter de ligação iônica.<sup>10,15,16</sup>

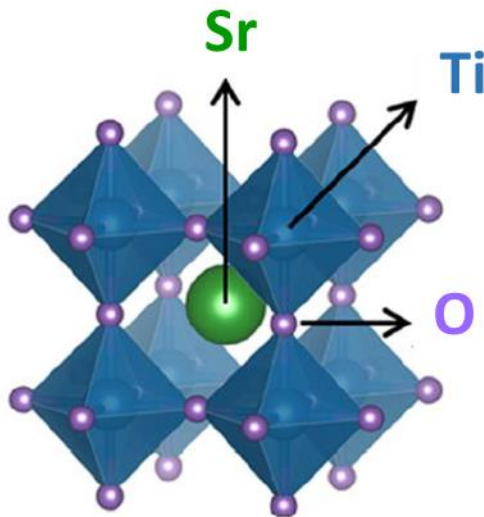


Figura 4. Estrutura cristalina cúbica do SrTiO<sub>3</sub>, adaptado de Bartel, C. J., *et al.*<sup>9</sup>

O SrTiO<sub>3</sub> apresenta propriedades interessantes como alta estabilidade, e o fato de poder ser obtido por uma variedade métodos que podem resultar em partículas com diversos formatos, como esferas e cubos, dentre outros, representados na Figura 5. Este material tem sido obtido com  $E_{\text{gap}}$  entre 3,1 e 3,7 eV, e assim, consequentemente com absorção na região do ultravioleta. Contudo modificações podem ser realizadas no material para possibilitar aplicações em como células solares, biosensores e fotocatalise para produção de H<sub>2</sub>.<sup>10,11,14,17,18</sup>

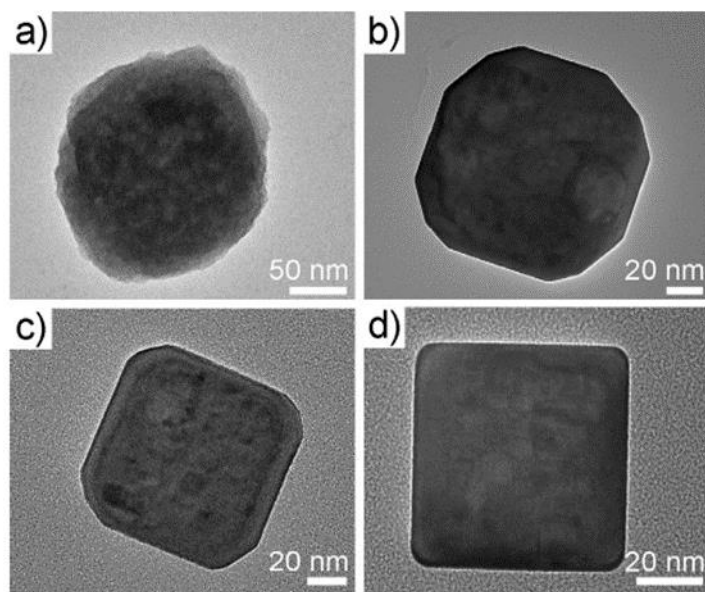


Figura 5. Imagens de TEM de alguns dos diferentes formatos que o SrTiO<sub>3</sub> pode ter.<sup>19</sup>

## 2.4. TiO<sub>2</sub>

O dióxido de titânio, TiO<sub>2</sub>, é um dos compostos mais abundantes do planeta, não é tóxico e apresenta alta estabilidade térmica e química. Estas características somadas a sua atividade fotocatalítica e condutividade fazem com que o TiO<sub>2</sub> seja amplamente empregado em dispositivos optoeletrônicos, fotovoltaicos, catálise, células a combustível, processos fotocatalíticos e fotoeletrocatalíticos.<sup>20,28</sup> O TiO<sub>2</sub> forma-se em três fases cristalinas: anatase, rutila e brookita e a estabilidade dessas fases é dependente do tamanho e do formato da partícula e da presença de dopantes. Para cristalitos menores que 35 nm, a fase anatase é a que apresenta maior estabilidade, e uma transição de fase anatase-rutilo só começa depois que este tamanho crítico termodinâmico é atingido (> 35 nm), o que geralmente ocorre em temperaturas acima de 500 °C.<sup>21,22,23,24</sup> No entanto, o crescimento de nanopartículas de TiO<sub>2</sub> de fase anatase para maiores que 35 nm em temperaturas acima de 500 °C ainda não foi relatado, pois são termodinamicamente desfavoráveis.<sup>25,26,27</sup> A fase brookita é metaestável e dificilmente obtida de forma pura.<sup>28,29</sup> O arranjo molecular do TiO<sub>2</sub> é composto pelo átomo de Ti rodeado por 6 átomos de O (Figura 6).

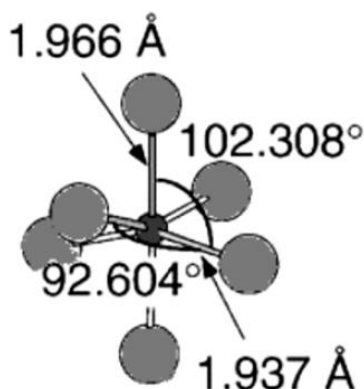


Figura 6. Arranjo molecular do TiO<sub>2</sub>, átomo de Ti rodeado por 6 átomos de O, de Feltrin, J., et al.<sup>28</sup>

A diferença estrutural entre os polimorfos está na conectividade dessas unidades octaédricas de TiO<sub>6</sub><sup>2-</sup> na estrutura cristalina (Figura 7). A fase rutila e a fase anatase possuem estrutura tetragonal, com octaedro levemente distorcido na fase rutila e maior distorção na anatase, já a fase brookita apresenta estrutura ortorrômbica.

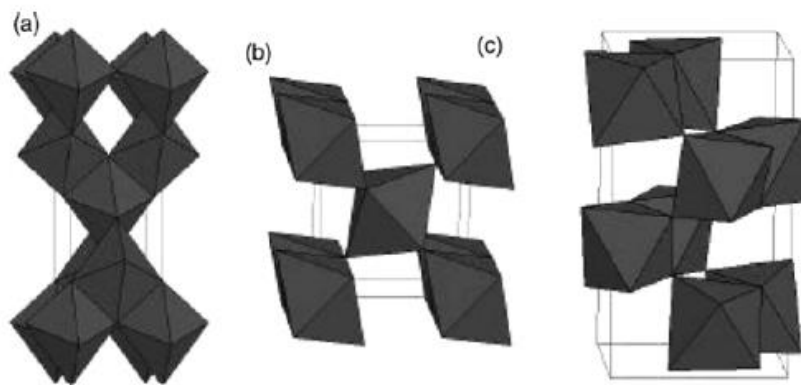


Figura 7. Conectividade das unidades octaédricas de  $\text{TiO}_6^{2-}$  na (a) anatase, (b) rutila e (c) brookita, segundo Cargnello, M., *et al.*<sup>20</sup>

Apesar da fase rutila ser mais estável, geralmente não apresenta boa atividade fotocatalítica. Portanto, a fase anatase é a preferível para aplicações em dispositivos fotossensíveis devido à maior mobilidade de elétrons, baixa constante dielétrica e menor densidade.<sup>29</sup>

Características como a morfologia, cristalinidade e porosidade podem ser moduladas por controle térmico durante a síntese das nanopartículas de  $\text{TiO}_2$ . Conforme o material é aquecido dois processos que ocorrem paralelamente são observados, a perda de grupos hidroxila superficiais e indução da transformação de fase. A área superficial do  $\text{TiO}_2$  diminui com o tempo e com a taxa de aquecimento devido ao colapso dos poros causado pela transformação de amorfo para anatase. Baixas taxas de aquecimento fornecem condições relativamente suaves para a transformação de fase.<sup>29</sup> A banda de valência (BV) do  $\text{TiO}_2$  é composta pelos orbitais 2p do oxigênio combinados com os orbitais 3d do Ti, enquanto a banda de condução (BC) é composta apenas pelos orbitais 3d do titânio.<sup>28</sup>

## 2.5. DOPAGEM DE SEMICONDUTORES

A dopagem consiste na introdução de impurezas/defeitos na estrutura do sólido, em posições específicas do retículo cristalino, substituindo as unidades estruturais originais. Na prática, todos os sólidos apresentam um número considerável de defeitos ou imperfeições em sua estrutura ou composição. Isso acontece pois todos os sólidos possuem tendência termodinâmica em adquirir

defeitos pontuais intrínsecos, uma vez que estes defeitos introduzem desordem e portanto aumentam a entropia do sistema.<sup>30,31</sup>

O dopante pode ser introduzido na estrutura do material através de diversos métodos, sendo o mais comum simplesmente misturar um precursor do dopante com a solução precursora do material a ser dopado. Este método pode ser empregado em processos sol-gel, hidrotérmico, solvotérmico, pirólise por spray, deposição de camada atômica, deposição eletroquímica e de micro-ondas. A dopagem pode também ser realizada por laser pulsado, rota eletroquímica através de uma solução eletrolítica e anodização, implantação iônica e RF sputtering.<sup>30,34,43</sup> O efeito resultante da introdução de defeitos são alterações das propriedades do material como consequência das alterações causadas na estrutura cristalina e no *band gap*.<sup>35,36,37</sup>

Existem diferentes formas de dopagem: intersticial, substitucional ou por vacâncias. Na dopagem substitucional, um elemento é inserido na matriz cristalina substituindo outro da matriz original. Neste processo dois diferentes tipos de semicondutores podem ser obtidos: semicondutor do *tipo n* e semicondutor do *tipo p*. Semicondutor do *tipo n*, é aquele obtido quando a dopagem é feita com um elemento que contém mais elétrons de valência que o íon da estrutura original. Neste caso, os elétrons excedentes, que vem do dopante, criam um nível doador de elétrons mais próximo da banda de condução (BC), diminuindo o *band gap* entre a BV e a BC (Figura 8). Semicondutor do *tipo p*, é aquele obtido quando o elemento inserido contém menos elétrons de valência que o íon da estrutura original. Para este caso, a ausência de elétrons gera um nível receptor acima da banda de valência, ocorrendo também, a diminuição do *band gap* existente entre a BV e a BC.<sup>35,36,37</sup>



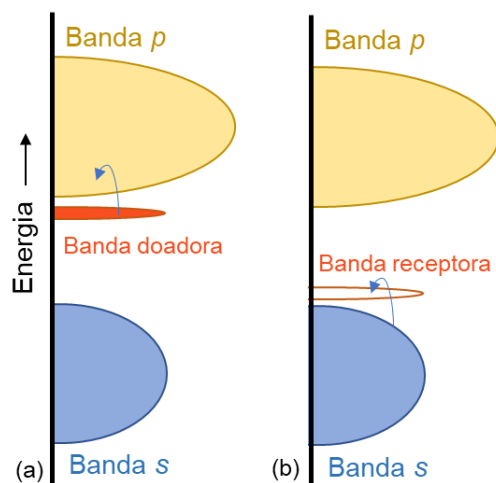


Figura 8. Estrutura de bandas de (a) um semicondutor do tipo n e de (b) um semicondutor do tipo p, adaptado de Shriver e Atkins.<sup>35</sup>

Deve-se ainda levar em consideração o raio iônico do dopante, que caso diferir muito do íon que está substituindo irá resultar em distorção da rede e poderá introduzir novos defeitos indesejados. A dopagem pode também ser realizada por dois ou mais dopantes, chamada co-dopagem, com a intenção de melhorar o desempenho do material. Cada dopante pode melhorar separadamente as propriedades do material,<sup>38</sup> ou um dopante reforçar o efeito de outro dopante,<sup>39</sup> ou ainda um dopante pode neutralizar alguns dos efeitos prejudiciais causados pelo outro.<sup>40</sup>

Os dopantes podem ser agrupados em categorias, as quais compartilham configuração eletrônica em comum: são os metais alcalinos e alcalinos terrosos, os metais de transição, os lantanídeos, os outros metais, os semimetais e os não-metals. Os dopantes do grupo dos metais alcalinos e alcalinos terrosos possuem na camada externa de elétrons, os elétrons do orbital s, que podem ser facilmente doados,<sup>43,41</sup> o que torna esses metais dopantes catiônicos bastante interessantes para o TiO<sub>2</sub>.

### 2.5.1. Dopagem do TiO<sub>2</sub>

No caso do TiO<sub>2</sub>, que é ativado somente por radiação ultravioleta (UV), a dopagem tem como objetivo possibilitar processos catalíticos que sejam ativados por radiação na região do visível. Além disso, trabalhos anteriores têm demonstrado que a dopagem influencia a estabilidade térmica das fases,

podendo afetar a temperatura da transição de fase anatase para a fase rutila.<sup>43,42</sup> Como a borda inferior da BC é composta por bandas 3d de  $Ti^{4+}$ , espera-se que a substituição do  $Ti^{4+}$  por outro cátion afete significativamente a estrutura da BC. Já a borda superior da BV consiste em bandas 2p do  $O^{2-}$  e ao substituir por um ânion diferente, espera-se que afete significativamente a energia da BV.<sup>36,43,46</sup>

Dopantes do grupo de metais de transição, quando incorporados ao  $TiO_2$ , dão origem a um variado número de possibilidades de formação de novos níveis de energia próximos a BC, decorrentes de seus orbitais d parcialmente preenchidos. Isso torna os metais de transição adequados para ajustar a estrutura da BC, exemplos escândio,<sup>47</sup> vanádio,<sup>48</sup> cromo,<sup>40</sup> manganês,<sup>49</sup> ferro,<sup>50</sup> cobalto,<sup>51</sup> níquel,<sup>52</sup> cobre,<sup>49</sup> zinco,<sup>53</sup> nióbio,<sup>54</sup> molibdênio,<sup>54</sup> prata,<sup>55</sup> tântalo,<sup>56</sup> e tungstênio.<sup>38</sup> Os metais do grupo dos lantanídeos, quando utilizados como dopantes, são capazes de fornecer propriedades óticas e eletrônicas interessantes ao  $TiO_2$ , como fotoluminescência e captura de fótons que estão em regiões fora da região do visível, exemplos são lantânio,<sup>57</sup> cério,<sup>58</sup> európio.<sup>59</sup> Elementos como alumínio,<sup>60</sup> gálio,<sup>61</sup> índio<sup>62</sup> e estanho,<sup>63</sup> são dopantes que possuem algumas propriedades não-metálicas, apresentando efeitos das ligações covalentes. Os elementos pertencentes ao grupo dos semimetais tem propriedades que se encontram entre metais e não-metais, oferecendo a possibilidade de combinar os efeitos positivos da dopagem com metais e da dopagem com não-metais.<sup>43</sup> Os semimetais mais usados para dopagem são boro,<sup>64</sup> silício,<sup>65</sup> germânio<sup>61</sup> e antimônio.<sup>66</sup> No grupo dos não-metais, os elementos possuem propriedades como alta energia de ionização e alta eletronegatividade. Devido a essas propriedades, os não-metais geralmente ganham elétrons ao reagir com outros compostos, formando ligações covalentes. Neste grupo estão os únicos dopantes aniônicos, os quais exercem forte influência na BV, exemplos são carbono,<sup>67</sup> nitrogênio,<sup>68</sup> flúor,<sup>69</sup> enxofre,<sup>70</sup> e iodo.<sup>71</sup>

A dopagem do  $TiO_2$  pode afetar diversas propriedades: i) Potencial de banda plana ( $V_{BP}$ ), que pode ser deslocado positivamente ou negativamente em relação a água. O deslocamento positivo indica um deslocamento descendente da BC e do nível de Fermi ( $E_F$ ), facilitando a injeção de elétrons,<sup>43</sup> ii) Taxa de recombinação dos portadores de carga (elétron-buraco), que geralmente é reduzida com a diminuição de defeitos no material, devido ao consequente

aumento do tempo de vida do elétron, iii) Taxa de transporte de elétrons, pode ser melhorada com o aumento dos microestados de aprisionamento mais superficiais, os quais contribuem para uma maior mobilidade eletrônica. Porém, estes microestados também podem promover uma maior recombinação. iv) Transição da fase anatase para fase rutila pode ser inibida pela dopagem, reduzindo a recombinação que carga, que é maior na fase rutila. v) em materiais utilizados para aplicação em células solares, a inserção de um dopante pode promover o equilíbrio entre a energia da banda de condução (BC), transporte de carga e taxa de recombinação de portadores de carga ( $e^-/h^+$ ).

### 2.5.2 Efeitos dos Dopantes na Transição de Fase

À medida que o  $\text{TiO}_2$  puro na fase anatase é submetido a tratamento térmico, a transição para a fase rutila ocorre em temperaturas de aproximadamente 400 a 700 °C. Estudos mostram que a presença de alguns dopantes não afeta o processo de cristalização do material amorfo, porém se observa que a transição de anatase para rutila necessita de maiores temperaturas para acontecer, devido a estabilização da fase anatase associada à dopagem.<sup>72</sup> Adicionalmente, tem se observado uma maior inibição da transição anatase-rutila com o aumento da quantidade de agentes dopantes. Estudos mostram que em sistemas com baixa concentração de dopantes, na temperatura padrão de transição anatase-rutila (700 °C) é observada 60% de conversão para rutila, enquanto sistemas com maior concentração de dopantes, mesmo tratado termicamente a 900 °C é observado a presença de 90% do material na fase anatase.

A quantidade de anatase presente na amostra pode ser estimada através da equação de Spurr:<sup>73</sup>

$$F_A = 100 - \left( \frac{1}{1+0,8(I_A(101)/I_R(110))} \right) 100 \quad (\text{Equação 2})$$

onde  $F_A$  é a fração mássica de anatase na amostra e  $I_A(101)$  e  $I_R(110)$  são as intensidades integradas dos picos apresentados na difração de raio-x das principais das fases anatase e rutila, respectivamente.

Portanto a dopagem mesmo que não resultando em maior absorção na região do visível tem sido utilizada para estabilizar a fase anatase em aplicações que demandam altas temperaturas de tratamento térmico.<sup>72,73</sup> O tamanho do cristalito diminui com o aumento do teor de dopante no material, indicando que a retenção da fase anatase pode ser um efeito da redução da mobilidade das bordas ocasionada por um agente redutor durante a calcinação. Quanto menor o tamanho da partícula, maior a dopagem do material.<sup>72,73,74,75</sup>

### **2.5.2. Dopagem do SrTiO<sub>3</sub>**

SrTiO<sub>3</sub> tem uma energia de gap que permite boa fotoativação na região do ultravioleta, mas sua aplicação fica limitada para fótons de menor energia. Uma das maneiras que tem sido exploradas para se aumentar a região de absorção do material é o processo de dopagem. Na literatura são reportados vários trabalhos utilizando a inclusão de dopantes não metálicos como N, C e S para diminuir o bandgap do SrTiO<sub>3</sub>.<sup>76,77,78</sup> As mudanças nas propriedades eletrônicas e óticas do material após dopagem por nitrogênio estão associadas principalmente ao aparecimento de uma banda originada de N 2p no gap de SrTiO<sub>3</sub>, em uma energia maior do que a banda de valência e, em alguns casos, criando novos estados na banda orbital O 2p.<sup>79,80,81,82</sup> Além de apresentar modo de absorção na região do visível, estruturas do tipo SrTiO<sub>3</sub>-N apresentam menor taxa de recombinação dos portadores de carga, par e<sup>-</sup>/h<sup>+</sup>, e alta estabilidade térmica.<sup>83</sup>

## **2.6 SrTiO<sub>3</sub>-N A PARTIR DE TiO<sub>2</sub>-N**

A literatura relata que em óxidos de perovskitas (ABO<sub>3</sub>) há uma maior facilidade de substituição de cátions A e B do que a substituição do átomo de oxigênio na estrutura cristalina. Enquanto no TiO<sub>2</sub> há uma maior facilidade de substituição do oxigênio neste material, devido a, ao oxigênio possuir uma menor energia de ligação. Por este motivo, neste trabalho, primeiramente serão sintetizadas nanopartículas de TiO<sub>2</sub> dopadas com nitrogênio (TiO<sub>2</sub>-N), pois espera-se uma maior facilidade para a inserção do nitrogênio. As nanopartículas de TiO<sub>2</sub>-N serão utilizadas como precursoras para a síntese de titanato de estrôncio dopado por nitrogênio. Através da obtenção de óxido de perovskita em

duas etapas, pretendemos também estudar a influência da nanopartícula precursora de  $\text{TiO}_2$  tanto na dopagem, como nas características ópticas, estruturais e morfológicas do  $\text{SrTiO}_3\text{-N}$ .

## 2.7 Produção de $\text{H}_2$ por fotólise da água usando $\text{SrTiO}_3$

Liu e colaboradores<sup>84</sup>, obtiveram nanopartículas de  $\text{SrTiO}_3$  dopadas por Cromo. Os autores mediram a taxa de produção de  $\text{H}_2$  com e sem o dopante, e sob luz UV e luz visível, e observaram que, sob luz UV, a presença do dopante fez com que a taxa de produção de  $\text{H}_2$  aumentasse de 21,68 para 38,24  $\mu\text{mol.g}^{-1}.\text{h}^{-1}$ , já sob a luz visível o  $\text{SrTiO}_3$  sem dopantes não foi capaz de gerar  $\text{H}_2$  e com dopantes produziu 27,97  $\mu\text{mol.g}^{-1}.\text{h}^{-1}$ . Com isso, pode-se observar que a presença de dopantes faz com que o fotocatalisador melhorasse seu desempenho para a produção de  $\text{H}_2$  tanto na região do UV como na região do visível, ocasionada pelo aumento da banda de absorção.

Em outro trabalho Yu *et al*<sup>85</sup>, abordaram a importância da codopagem para aplicação do  $\text{SrTiO}_3$  como fotocatalisador. Ao dopar  $\text{SrTiO}_3$  com Cr os autores obtiveram 9,3  $\mu\text{mol.g}^{-1}.\text{h}^{-1}$  de  $\text{H}_2$  mas a inserção de Boro, além do Cromo, resultou em um significativo aumento de eficiência gerando 15,4  $\mu\text{mol.g}^{-1}.\text{h}^{-1}$  de  $\text{H}_2$ . A melhora na resposta do material também foi atribuída à criação de estados intermediários de energia proporcionada pela inserção de dopantes.

Um estudo feito por Qin *et al*<sup>86</sup> mostra  $\text{SrTiO}_3$  dopado com La, onde a presença do dopante resultou em aumento de ca. de 40% na eficiência de produção de  $\text{H}_2$ . No estudo de Yu *et al*<sup>87</sup> foi mostrado que nanopartículas de  $\text{SrTiO}_3$  sem dopantes não produzem  $\text{H}_2$  sob luz visível, contudo quando dopado por nitrogênio, mesmo a energia do band-gap se mantendo em 3,2 eV, foi possível observar a produção de 1,2  $\mu\text{mol.g}^{-1}.\text{h}^{-1}$ . A baixa produção foi associada ao pequeno incremento na região do visível devido a incorporação de uma pequena porção de nitrogênio ao material.

Kang e colaboradores<sup>88</sup> mostraram que além do dopante a rota de obtenção das nanopartículas  $\text{SrTiO}_3$  pode influenciar na produção de  $\text{H}_2$ . Quando o  $\text{SrTiO}_3\text{-N}$  foi preparado por um método que promovia maior migração

dos íons pelo material, o semiconductor apresentou produção de hidrogênio até 13 vezes maior do que quando preparado por rota de estado sólido. Ao utilizar uma rota semelhante a uma das rotas estudadas no presente trabalho Kuang *et al*,<sup>89</sup> avaliaram a eficiência do SrTiO<sub>3</sub> quanto a sua porosidade e eficiência em produção de H<sub>2</sub>. Os autores observaram que o tamanho das nanopartículas precursoras de TiO<sub>2</sub> afetam o tamanho partículas obtidas de SrTiO<sub>3</sub>, portanto resultando em amostras com diferentes áreas superficiais o que afetou a eficiência de produção de H<sub>2</sub>.

### **3. OBJETIVO GERAL**

Propor uma rota eficiente para obtenção de nanopartículas de SrTiO<sub>3</sub> dopadas por nitrogênio a partir de nanopartículas de TiO<sub>2</sub>-N e empregá-las para produção de H<sub>2</sub> por fotólise da água.

#### **3.1. OBJETIVOS ESPECÍFICOS**

- Sintetizar nanopartículas de TiO<sub>2</sub> dopadas por nitrogênio (TiO<sub>2</sub>-N) que serão utilizadas como precursores para nanopartículas de SrTiO<sub>3</sub>.
- Caracterizar as diferentes amostras de TiO<sub>2</sub>-N por técnicas morfológicas, estruturais e ópticas.
- Sintetizar nanopartículas de SrTiO<sub>3</sub> dopadas por nitrogênio (SrTiO<sub>3</sub>-N) a partir das diferentes nanopartículas de TiO<sub>2</sub>-N previamente obtidas.
- Caracterizar as amostras de SrTiO<sub>3</sub>-N por técnicas morfológicas, estruturais e ópticas.
- Aplicar amostras de SrTiO<sub>3</sub>-N para produção de H<sub>2</sub> por fotólise da água.

## 4. MATERIAIS E MÉTODOS

### 4.1. MATERIAIS

Como precursores de titânio foram usados Butóxido de titânio (IV) ( $\text{TiC}_{16}\text{H}_{36}\text{O}_4$ , TBT) 97 % e Isopropóxido de titânio (IV) ( $\text{C}_{12}\text{H}_{28}\text{O}_4\text{Ti}$ , TIPT) 97 %, ambos Aldrich. Solução de hidróxido de amônio ( $\text{NH}_4\text{OH}$ ) 28-30%, Synth; polivinilpirrolidona ( $(\text{C}_6\text{H}_9\text{NO})_n$ , PVP), Vetec; etilenoglicol, química moderna; hidróxido de estrôncio octahidratado ( $\text{Sr}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ ) 95%, Sigma-Aldrich.

### 4.2. MÉTODOS

#### 4.2.1. Síntese de nanopartículas de $\text{TiO}_2$ dopadas por nitrogênio - Processo 1 (P1)

Nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  foram preparadas com base em procedimentos descritos na literatura.<sup>90</sup> Em temperatura ambiente, sob sistema de refluxo, foram misturados 25 mL de água e 25 mL de  $\text{NH}_4\text{OH}$  28-30% por 10 minutos, o pH da solução foi 12. Foram adicionados gota a gota, 16 mmol do precursor de Titânio, ou seja, 5 mL de Isopropóxido de titânio (IV) (amostras nomeadas como P1 TIPT) ou 5,5 mL de butóxido de titânio (IV) (amostras nomeadas como P1 TBT). A solução permaneceu sob agitação e sistema de refluxo por 24 horas. O resultante foi centrifugado a 3000 rpm por 40 minutos para a remoção do solvente e, em seguida, foi lavado uma vez com água deionizada e duas vezes com etanol e seco em temperatura ambiente por 24 horas. Após este procedimento foi obtido  $\text{TiO}_2$  amorfo. Com base em trabalhos prévios,<sup>90</sup> para possibilitar que o nitrogênio presente na amônia fosse inserido na matriz do  $\text{TiO}_2$  as amostras foram submetidas a tratamento térmico a 420 °C e 700 °C, por 3 horas com taxa de aquecimento de 4 °C/min em atmosfera ambiente. A Figura 9 mostra um organograma com a descrição das amostras obtidas no processo P1.



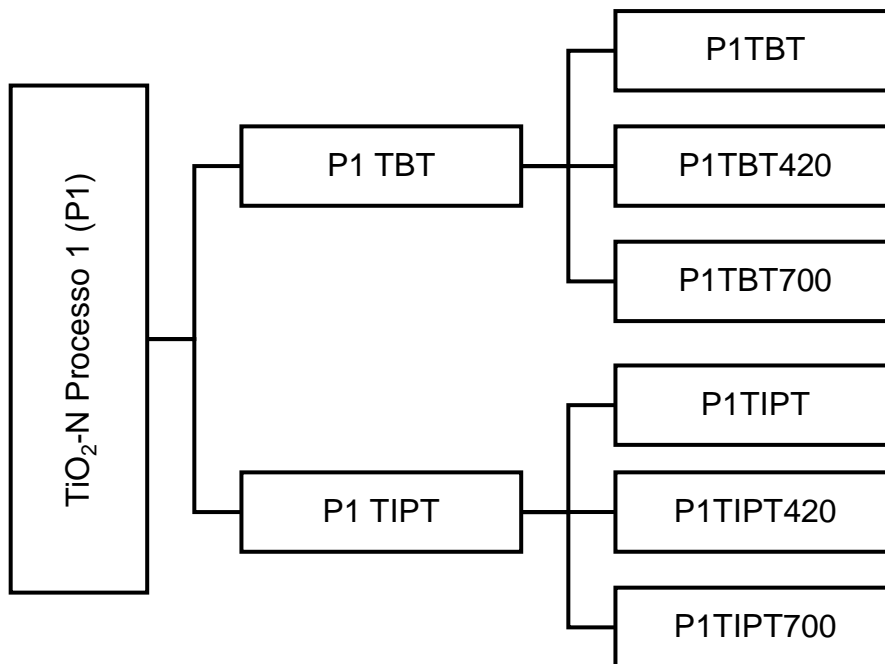


Figura 9. Organograma mostrando as amostras de TiO<sub>2</sub>-N obtidas pelo P1.

#### 4.2.2. Síntese de nanopartículas porosas de TiO<sub>2</sub> dopadas por nitrogênio - Processo 2 (P2)

Nanopartículas porosas de TiO<sub>2</sub> foram sintetizadas a partir do controle da hidrólise do precursor de titânio (TIPT ou TBT) usando etilenoglicol e polivinilpirrolidona. Em sistema de refluxo, sob agitação, 0,8 g de PVP e 8 mL de NH<sub>4</sub>OH 28-30 % foram adicionados a 40 mL de etilenoglicol e mantidos sob agitação constante por 30 minutos para homogeneização. Foram adicionados 16 mmol do precursor de Ti, ou seja, 5 mL de isopropóxido de titânio (IV) (amostras nomeadas como P2 TIPT) ou 5,5 mL de butóxido de titânio (IV) (amostras nomeadas como P2 TBT) e mantido sob agitação por 24 horas, formando uma solução translúcida, com todos os reagentes solubilizados. A solução foi então transferida para um reator revestido com teflon com capacidade de 170 mL para tratamento solvotermal a 160 °C por 24 ou 48 horas. As amostras foram tratadas termicamente em forno do tipo mufla a 420 °C ou 700 °C, por 3 horas com taxa de aquecimento de 4 °C/min. A Figura 10 mostra um organograma com a descrição das 12 diferentes amostras obtidas no processo P2.

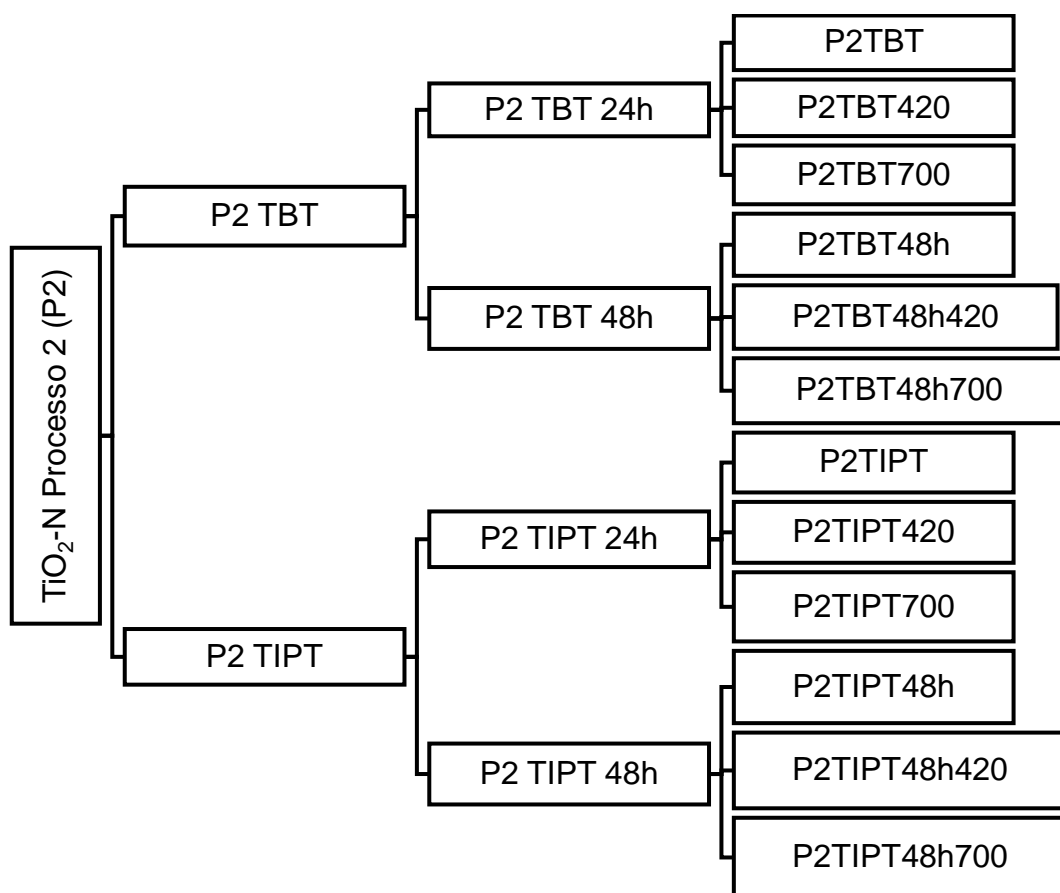


Figura 10. Organograma mostrando as amostras de  $\text{TiO}_2\text{-N}$  obtidas pelo P2.

#### 4.2.3. Conversão de $\text{TiO}_2$ dopado por nitrogênio em $\text{SrTiO}_3\text{-N}$

60 mL de água e 5 mmol do precursor do cátion ( $\text{Sr}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ ) foram adicionados a 5 mmol da amostra de nanopartículas de  $\text{TiO}_2\text{-N}$  obtidas das rotas descritas anteriormente. A mistura foi mantida sob agitação por 30 minutos e posteriormente aquecida em reator a  $160\text{ }^\circ\text{C}$  por 12 horas, para formação de perovskitas pelo método hidrotermal. A Figura 11 mostra um organograma com a descrição das amostras obtidas nesta etapa.

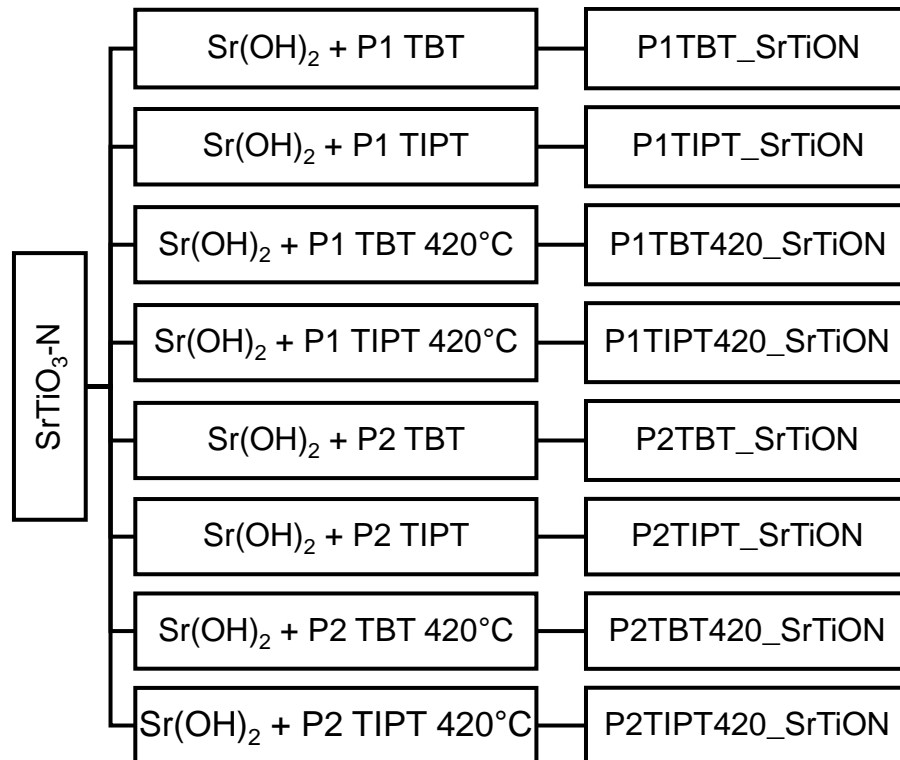


Figura 11. Organograma mostrando as amostras de SrTiO<sub>3</sub>-N preparadas.

### 4.3. CARACTERIZAÇÕES

#### 4.3.1. Difratomia de raios x

Análises por difração de raios X (DRX) foram realizadas em um difratômetro Rigaku com geometria Bragg- Brentano e intervalo de varredura de  $2\theta$  de  $10^\circ$  a  $90^\circ$ , com incremento de  $0,02^\circ/\text{min}$ , usando radiação  $\text{CuK}\alpha$  ( $\lambda = 1,54 \text{ \AA}$ ) e a temperatura ambiente. Equipamento alocado no Centro de Nanociência e Nanotecnologia, CNANO, UFRGS. Com os dados obtidos pode-se utilizar a Lei de Bragg (Equação 3), que relaciona a distância interplanar,  $d_{hkl}$ , com os parâmetros de rede da célula unitária (Equação 4).

$$n\lambda = 2d_{hkl} \cdot \text{sen}(\theta) \quad (\text{Equação 3})$$

$$d_{hkl} = \frac{1}{\sqrt{\frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2}}} \quad (\text{Equação 4})$$

O tamanho médio de domínio cristalino, ( $D_{hkl}$ ), na direção  $hkl$ , foi obtido com a Equação de Scherrer (Equação 5):

$$D_{hkl} = \frac{K\lambda}{B\cos\theta} \quad (\text{Equação 5})$$

onde  $K$  é a constante de Scherrer, 0,89 para este material, e  $B$  é a largura a meia altura o pico no plano  $hkl$ . A base de dados *Joint Committee on Powder Diffraction Standards* (JCPDS) foi utilizada para comparar com os materiais obtidos.

#### 4.3.2. Espectroscopia na região do ultravioleta e visível

Análises por espectroscopia de absorção na região do ultravioleta e visível (UV-Vis) foram realizadas utilizando um espectrofotômetro Shimadzu UV-2450PC com auxílio do suporte contendo uma esfera integradora, no intervalo de 300 a 800 nm e incremento de 1 nm. A energia do *band gap*,  $E_{\text{gap}}$ , óptico foi calculado usando a equação de Tauc<sup>91</sup>:

$$\alpha h\nu = (h\nu - E_g)^{\frac{1}{n}} \quad (\text{Equação 6})$$

onde,  $\alpha$  é o coeficiente de absorção,  $h$  é a constante de Planck,  $\nu$  é frequência do fóton,  $E_{\text{gap}}$  é a energia do *band-gap*, e  $n$  é um número associado a diferentes tipos de transições eletrônicas. Plotando  $(\alpha h\nu)^{1/n}$  versus  $(h\nu)$  é possível determinar os valores de  $E_{\text{gap}}$  extrapolando a porção linear da curva no eixo  $h\nu$  para valores de  $\alpha=0$ . Para transição direta, onde a transição é estimulada apenas pela absorção de fótons,  $n$  é igual a  $\frac{1}{2}$ . Já para transição indireta  $n$  é igual a 2.<sup>91</sup>

#### 4.3.3. Espectroscopia Raman

Análises por espectroscopia Raman foram realizadas na Universidade Federal de Juiz de Fora (UFJF) em um espectrômetro Raman dispersivo Bruker, modelo Senterra, utilizando um laser de He-Ne, com  $\lambda = 633$  nm.

#### 4.3.4. Espectroscopia de fotoelétrons no raio x

A caracterização da superfície das nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  dopadas por nitrogênio foi obtida em um espectrofotômetro de raios X (XPS) ScientaOmicron ESCA+, localizado no Instituto de Física da UFRGS, utilizando equipamento convencional com analisador hemisférico de elevado desempenho

(espectrômetro VG Escalab 220 XL) com radiação monocromática de Al K $\alpha$  (Energia = 1486,6 eV) como fonte de excitação. A pressão de operação na câmara de ultra alto vácuo (UHV) durante a análise foi de 10<sup>-9</sup> Pa. Um passo de energia de 20 eV foi usado para os espectros de alta resolução.

#### **4.3.5. Microscopia Eletrônica de Varredura**

Foram feitas análises de microscopia eletrônica de varredura (MEV) para estudo da morfologia dos TiO<sub>2</sub>-N sintetizados. O microscópio utilizado foi o equipamento Jeol 6060. As amostras foram depositados sobre fita de carbono e foi realizada metalização de ouro, no centro de microscopia eletrônica e microanálise (CMM) da UFRGS. Foram realizadas análises de microscopia eletrônica de varredura das amostras de SrTiO<sub>3</sub>-N em um microscópio MEV Quanta 200 FEG e análise elementar com detector de energia dispersiva (EDS) no Centro de Tecnologias estratégicas do Nordeste (CETENE – PE). Foram realizadas análises de microscopia eletrônica de varredura de alta resolução das amostras de SrTiO<sub>3</sub>-N em um microscópio Zeis Sigma na Universidade de São Paulo (USP/ UFSCAR).

#### **4.3.6. Microscopia Eletrônica de Transmissão**

O tamanho das nanoestruturas de TiO<sub>2-x</sub>N<sub>x</sub> e suas morfologias foram observados por microscopia eletrônica de transmissão (MET). As imagens foram obtidas no CMM/UFRGS, em um equipamento Jeol JEM 1200 EXII. Para obtenção das imagens as dispersões de nanopartículas foram depositadas sobre grids de cobre cobertos com carbono (300 mesh). Imagens de HRTEM das amostras de SrTiO<sub>3-x</sub>N<sub>x</sub> foram obtidas em um JEOL FEG JEM 2100F localizado no LABNANO/CBPF operando a 200-kV e equipado com espectrômetro de raio X (EDS) (Noran Seven).

#### **4.3.7. Produção de Hidrogênio**

A produção de H<sub>2</sub> foi realizada utilizando um reator fotocatalítico com volume total de 53,8 mL, com paredes duplas para circulação de água através de um banho termostático (mantido a 25 °C). O meio reacional consiste em

10 mg de fotocatalisador, 7,5 mL de água ultrapura e 2,5 mL de etanol. Antes de todas as medidas, a solução foi mantida a temperatura ambiente em banho de ultrassom por 30 minutos. Em seguida, a remoção de gases residuais do reator foi feita com a utilização de uma linha de gás argônio e vácuo. A solução foi aerada com argônio por 15 minutos e desairada por 15 minutos. Por fim, o reator fotocatalítico foi iluminado por um simulador solar (lâmpada de Xe, 180 W) para produção do H<sub>2</sub>. O H<sub>2</sub> produzido foi quantificado por cromatografia gasosa (Agilent) equipado com colunas Porapak MS 5A. A quantidade total de amostra injetada foi de 300 µL. A quantidade de H<sub>2</sub> produzido foi calculado de acordo com a Equação 7:

$$n_{H_2} = \left( \frac{A_{med}}{A_{CG}} \right) \left( \frac{V_{inj}}{V_{total} - V_{inj}} \right) \quad (\text{Equação 7})$$

onde  $n_{H_2}$  é o número de mols de hidrogênio produzido,  $A_{med}$  é a área do pico medida no cromatógrafo,  $A_{CG}$  é a área do cromatógrafo para o hidrogênio puro,  $V_{inj}$  é o volume injetado com a seringa e  $V_{total}$  é o volume total do reator.

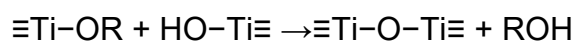
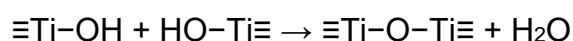
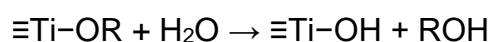
## 5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1. NANOPARTÍCULAS DE TiO<sub>2</sub> DOPADAS POR NITROGÊNIO

#### 5.1.1. Microscopia Eletrônica de Transmissão

*Amostras obtidas pelo processo 1 (P1)*

TBT e TIPT são alcóxidos precursores de titânio largamente empregados por serem altamente reativos devido à acidez de Lewis do centro Ti(IV), o que o torna muito suscetível a ataques nucleofílicos como, por exemplo, pela água. O mecanismo de hidrólise de alcóxidos de titânio depende das condições em que ocorre a reação, em particular do pH, mas geralmente envolve a adição nucleofílica de uma molécula de água ao centro de Ti seguida pela transferência de prótons da molécula de água para um ligante de coordenação durante um estado de transição e, no final, a remoção do ligante protonado na forma de uma molécula de álcool. O produto totalmente hidrolisado é Ti(OH)<sub>4</sub>. No entanto, sob condições controladas, a hidrólise e a condensação resultam na formação de ligações Ti-O-Ti a partir de alcóxidos através das seguintes reações:<sup>20</sup>



Onde, a fórmula geral dos alcóxidos é Ti(OR)<sub>4</sub>, sendo para o TBT R = CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub> e para TIPT R = CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.

Na Figura 12 (a, b e c) são mostradas imagens da amostra de TiO<sub>2</sub>-N obtidas por P1 a partir de isopropóxido de titânio e tratadas termicamente a 420 °C, nomeada como P1TIPT420. Apesar de se observar a formação de aglomerados, foi possível obter histograma para a distribuição de tamanho (Figura 12g), sendo medido tamanho médio de 11,7 nm, com a maioria das partículas com tamanho entre 8 e 13 nm. A amostra obtida pelo processo P1 com butóxido de titânio e nomeada como P1TBT420 (Figura 12 (d, e, f) é formada por partículas com tamanho médio de cerca de 12,8 nm, com a maioria das partículas apresentando tamanho entre 10 e 13 nm (Figura 12h).

Utilizando um procedimento similar a P1, Reddy e colaboradores<sup>92</sup> relatam a síntese de nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  com tamanhos entre 10 e 15 nm, medidos através de microscopia eletrônica de transmissão, o que corrobora com as medidas obtidas no presente trabalho. Sathish e colaboradores<sup>93</sup> mostraram nanopartículas de  $\text{TiO}_2\text{-N}$  tratadas termicamente a 400 °C com tamanho uniforme de cerca de 14 nm. Liu e Su<sup>94</sup> relatam que o uso de TIPT como precursor de titânio somado a um precursor de nitrogênio, similar a P1, resultou em nanopartículas dopadas de  $\text{TiO}_2\text{-N}$  de ca. de 12 nm, corroborando com os tamanhos e distribuição de tamanhos encontrados nos experimentos que foram feitos nesse trabalho.



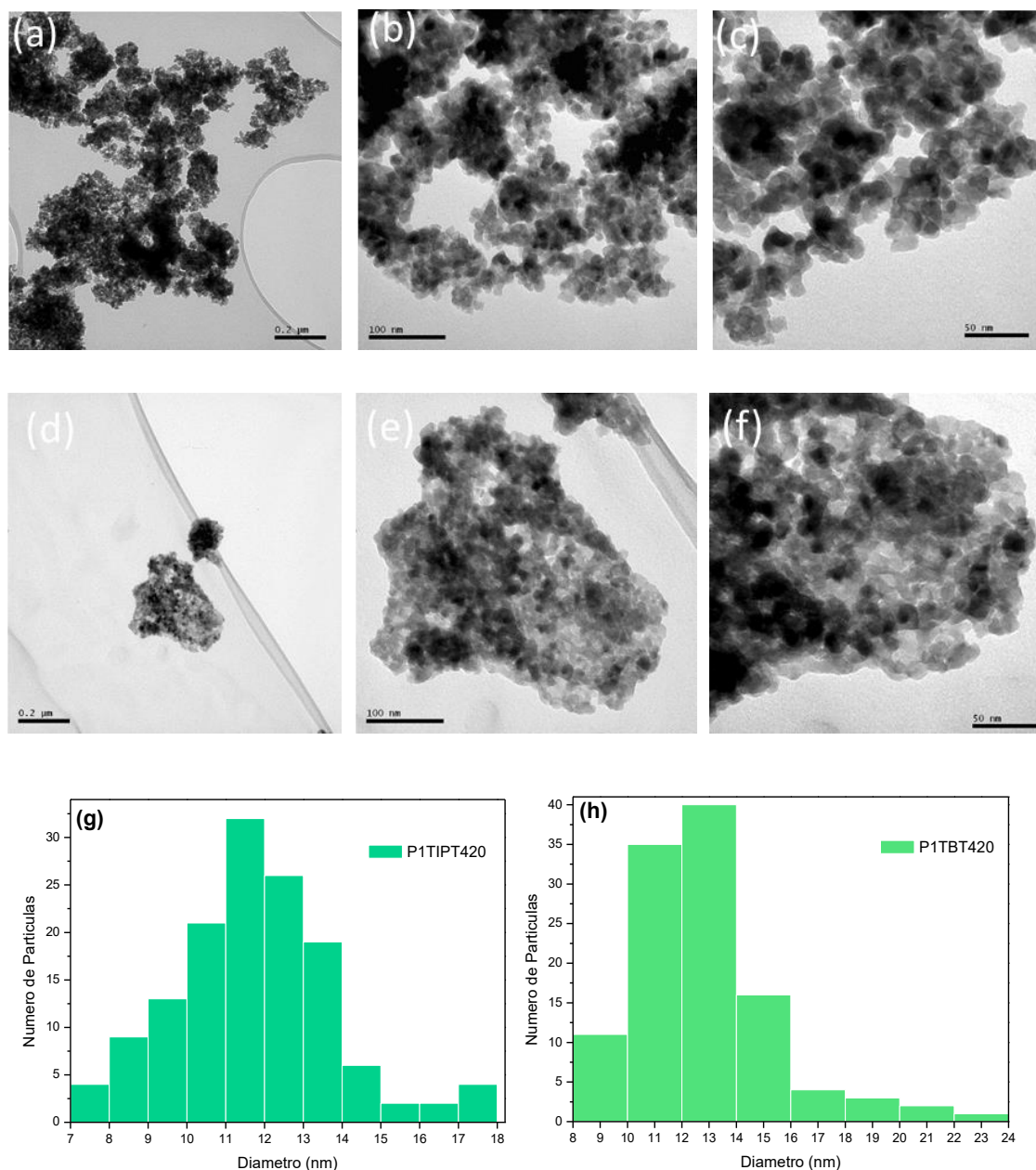


Figura 12. Imagens das amostras (a, b e c) P1TIPT420 e (d, e, f) P1TBT420 em 3 diferentes magnificações, 100K, 300K e 500K, respectivamente. Histogramas mostrando a distribuição de tamanho de partículas das amostras (g) P1TIPT420 e (h) P1TBT420.

Os resultados mostram que a síntese de nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  através do processo P1 e utilizando TBT como precursor de titânio resulta em nanopartículas com uma distribuição de tamanho maior do que quando utilizado TIPT. Esta diferença em tamanho de partícula está associada a diferença de reatividade do TBT e do TIPT.<sup>95,96</sup>

### *Amostras obtidas pelo processo P2*

A Figura 13 (a, b e c) mostra imagens de nanopartículas de  $\text{TiO}_2\text{-N}$  obtidas pelo processo P2 e nomeadas como P2TIPT420. O tamanho médio das partículas pode ser medido como sendo 10,7 nm (Figura 13g). A amostra P2TBT420, também aglomerada (Figura 13 d, e, f) é formada por partículas de 12,3 nm (Figura 13h). Novamente é observado que síntese realizada com o precursor Butóxido de titânio (TBT) resulta em partículas ligeiramente maiores, que as se utiliza usando o isopropóxido de titânio (TIPT).<sup>95,96</sup>

Dawson e colaboradores<sup>97</sup> relataram a síntese de nanopartículas de  $\text{TiO}_2\text{-N}$ , obtidas de maneira semelhante a P2 e tratadas termicamente a 400 °C com tamanho de ca. de 7 nm. Yan e colaboradores<sup>98</sup> descreveram a síntese de nanopartículas com 16,6 nm por rota hidrotermal e tratamento térmico a 400 °C. É importante ressaltar que nestes dois exemplos os tamanhos observados por microscopia eletrônica de transmissão foram maiores que os calculados por DRX. Liu e colaboradores,<sup>99</sup> ao sintetizar as nanopartículas a partir de TBT, em meio básico, obtiveram cristais de formato bipiramidal e tamanho entre 20 e 40 nm. Embora sejam formatos e tamanhos diferentes dos observados no presente trabalho, os autores relatam que TBT resultou em distribuição de tamanho relativamente maior que o observado a partir de TIPT, assim como observado na Figura 13.

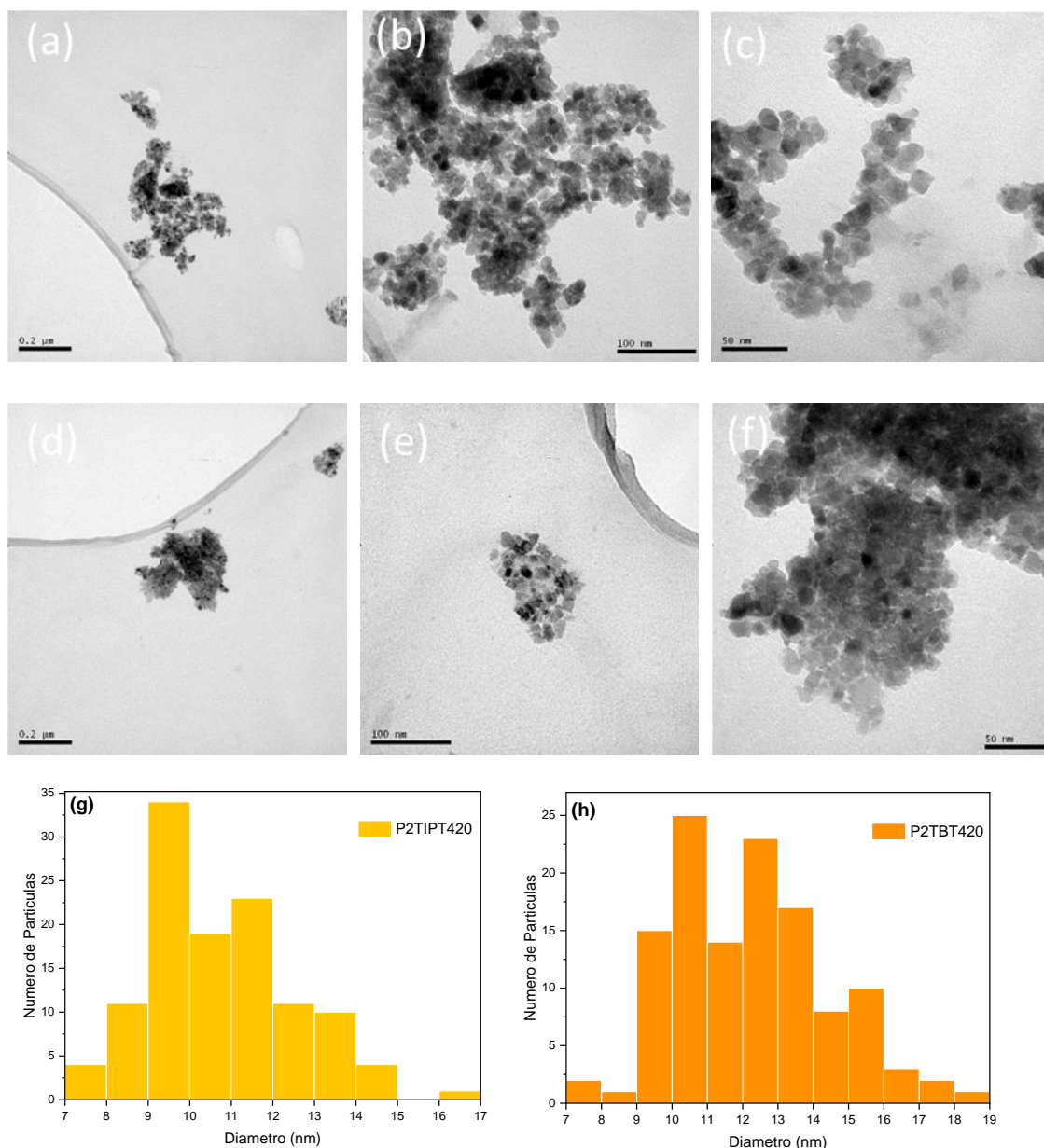


Figura 13. Imagens das amostras de  $\text{TiO}_2\text{-N}$  (a, b e c) P2TIPT420 e (d, e, f) P2TBT420, em 3 diferentes magnificações, 100K, 300K e 500K, respectivamente. Histogramas de tamanho de partículas das amostras (g) P2TIPT420 e (h) P2TBT420.

### 5.1.2. Microscopia eletrônica de varredura

#### *Amostras obtidas pelo processo P1*

A Figura 14, apresenta imagens de nanopartículas sintetizadas por P1 e submetidas a tratamento térmico a 420 °C, sendo (a) e (b) as imagens das nanopartículas sintetizadas com TIPT e (c) e (d) as sintetizadas com TBT. Pode ser observado, para ambas as amostras, a formação de aglomerados, sendo que as obtidas de TIPT apresentam aglomerados maiores de partículas primárias do que as sintetizadas usando TBT.

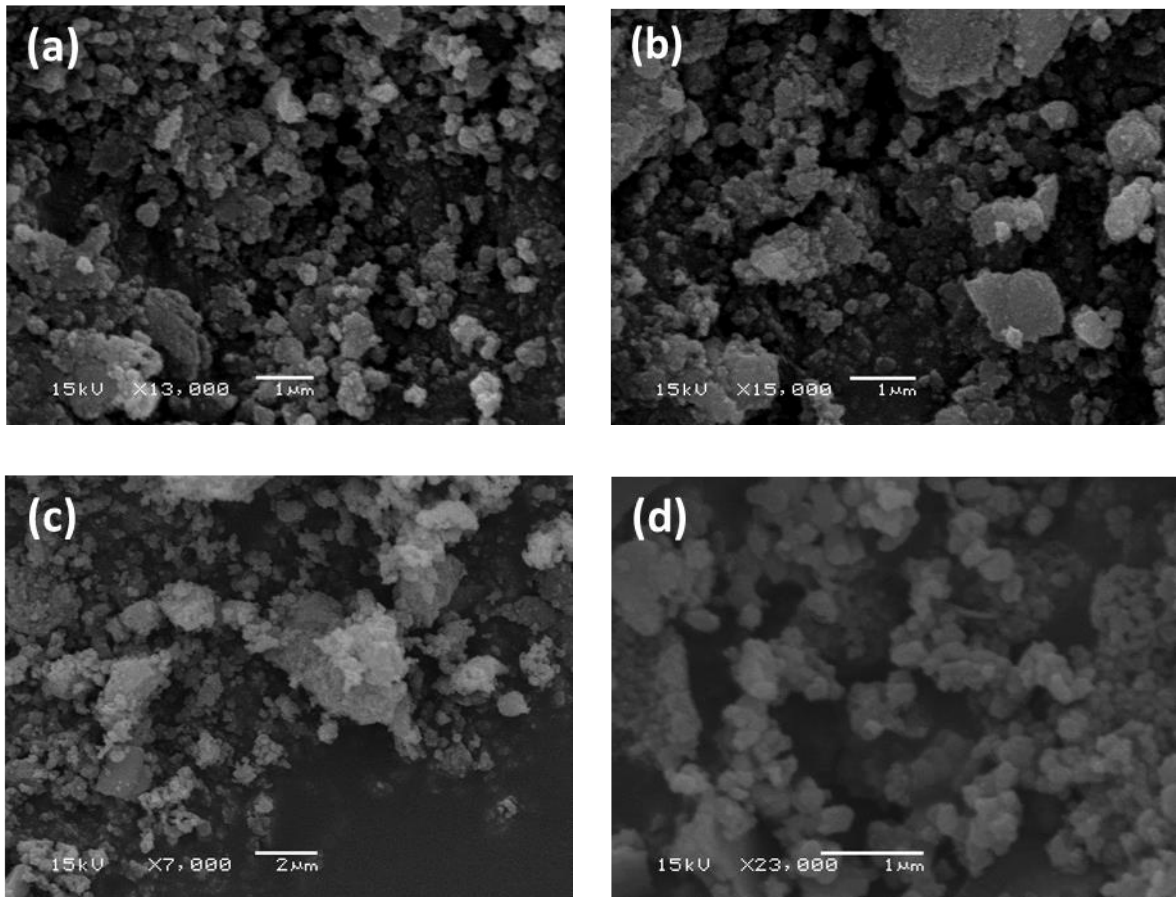


Figura 14. Imagens das nanopartículas de  $\text{TiO}_2\text{-N}$  sintetizadas pelo processo P1 e submetidas a tratamento térmico a  $420\text{ }^\circ\text{C}$ , usando como precursores (a) e (b) P1TIPT420 e (c) e (d) P1TBT420.

A Figura 15 mostra as imagens de  $\text{TiO}_2\text{-N}$  obtidas também por P1, porém submetidas a tratamento térmico a  $700\text{ }^\circ\text{C}$ . Pode ser observado que, para esta temperatura, há uma maior semelhança na quantidade e tamanho de aglomerados de nanopartículas obtidas de TIPT ou de TBT, quando comparado aos materiais obtidos em menor temperatura.

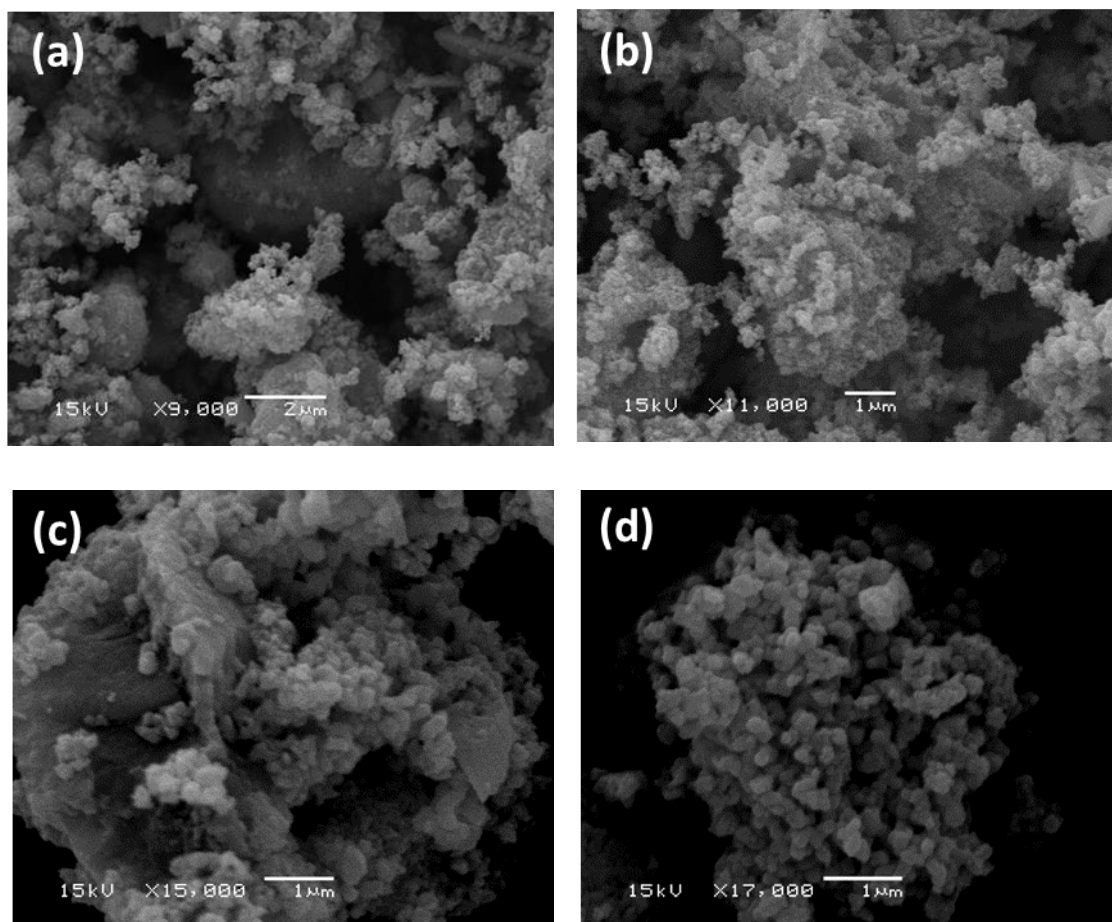


Figura 15. Imagens das nanopartículas  $\text{TiO}_2\text{-N}$  sintetizadas pelo P1 e submetidas a tratamento térmico a  $700\text{ }^\circ\text{C}$ , usando como precursores (a) e (b) P1TIPT700 e (c) e (d) P1TBT700.

#### *Imagens das amostras obtidas pelo processo P2*

A Figura 16 mostra um conjunto de imagens das nanopartículas de  $\text{TiO}_2\text{-N}$  obtidas por P2, utilizando os dois precursores (TIPT e TBT) e submetidas a tratamento térmico de  $420\text{ }^\circ\text{C}$ . Novamente são observados a formação de grandes uma superfície rugosa causada por aglomerados de partículas primárias e aparentemente de uma compactação maior do que os apresentados pelas nanopartículas sintetizadas por P1.

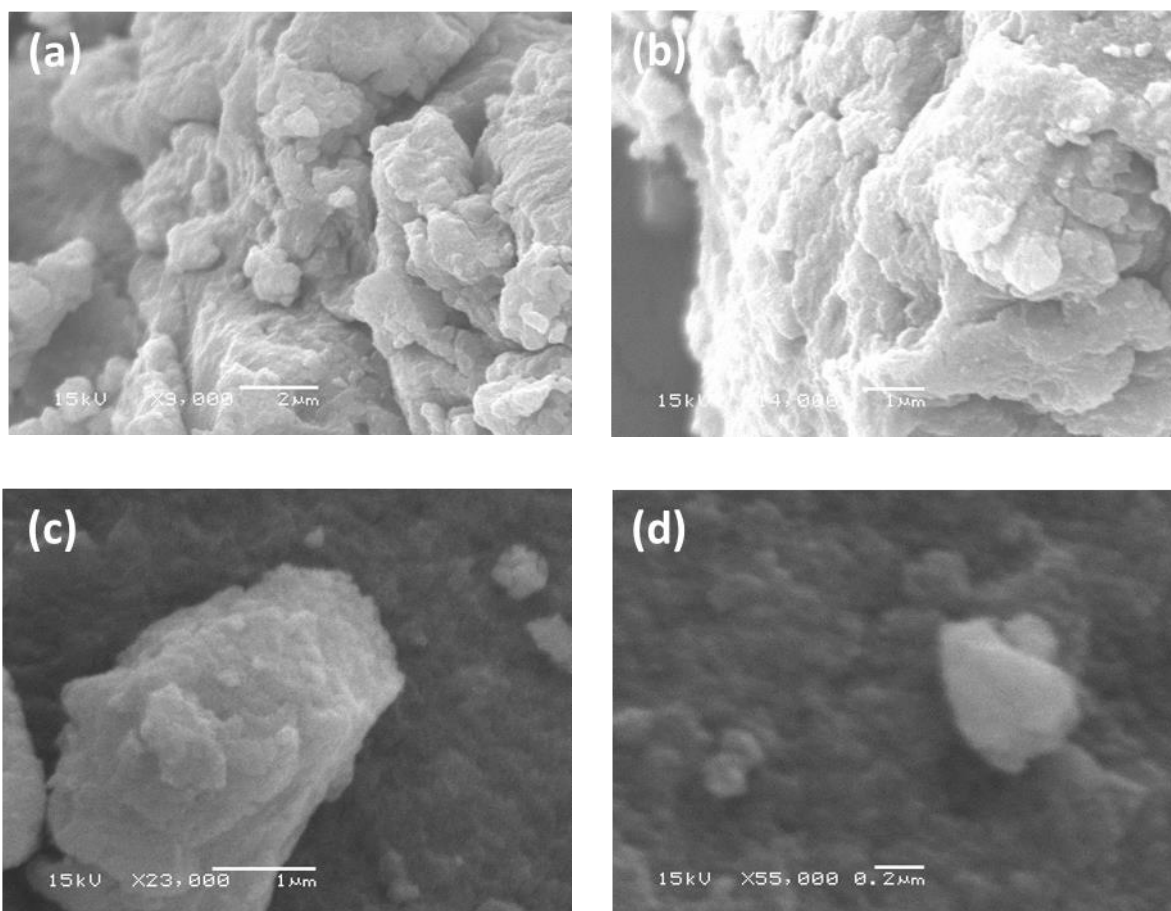


Figura 16. As imagens mostram as nanopartículas TiO<sub>2</sub>-N sintetizadas pelo P2 e submetidas a tratamento térmico a 420 °C, usando como precursores (a) e (b) P2TIPT420 e (c) e (d) P2TBT420.

A Figura 17 apresenta as imagens obtidas para o TiO<sub>2</sub>-N sintetizados por P2 utilizando os dois precursores (TIPT e TBT) e após serem submetidas a tratamento térmico a 700 °C. Como pode ser observado os materiais obtidos apresentam semelhança morfológica com as amostras submetidas a tratamento térmico a 420 °C.

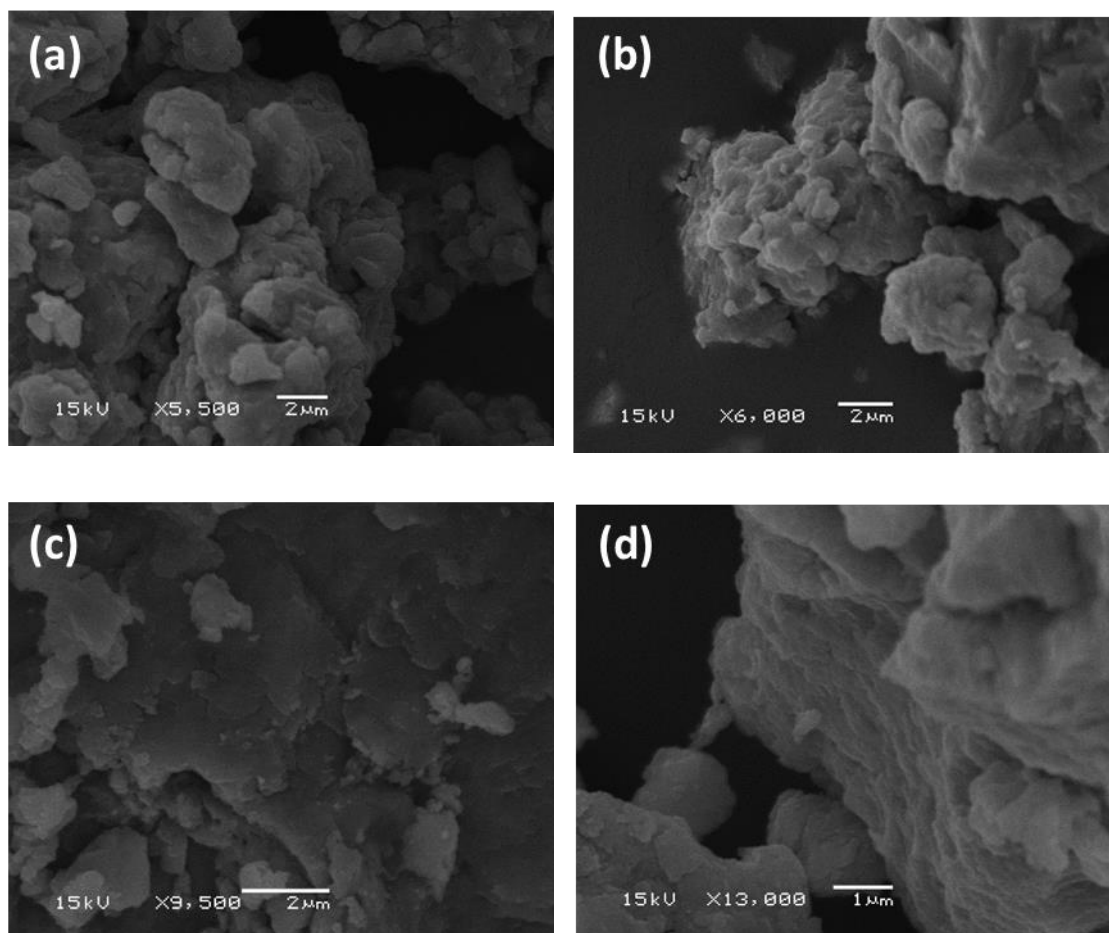


Figura 17. As imagens mostram as nanopartículas  $\text{TiO}_2\text{-N}$  sintetizadas pelo P2 e submetidas a tratamento térmico a  $700\text{ }^\circ\text{C}$ , usando como precursores (a) e (b) P2TIPT700 e (c) e (d) P2TBT700.

### 5.1.3. Difração de raio-X

#### *XRD das amostras obtidas pelo processo P1*

As amostras obtidas através de P1 utilizando os precursores TIPT (Figura 18 a) e TBT (Figura 18 b), sem tratamento térmico são formadas por  $\text{TiO}_2$  amorfo. A transformação para a fase anatase (JCPDS no. 21-1272) ocorre somente após tratamento térmico a  $420\text{ }^\circ\text{C}$ , contudo como pode ser observado os picos são alargados sugerindo baixa cristalinidade. Após tratamento térmico a  $700\text{ }^\circ\text{C}$  é observado o estreitamento dos picos característicos da fase anatase e o surgimento de picos característicos da fase rutila (JCPDS no. 76-1940). É interessante observar a diferente fração de conversão de anatase para rutila nas amostras obtidas de TIPT e TBT. Na amostra obtida com TIPT (Figura 18a) é observada uma maior fração da fase rutila a  $700\text{ }^\circ\text{C}$ , contudo na amostra obtida

com TBT a fase anatase se mostra mais estável e somente uma pequena porção de fase rutila é observada. Considerando a pequena variação de tamanho médio de partícula encontrada nas análises de TEM, este comportamento não deve ser efeito de tamanho, mas provavelmente está relacionado com a formação preferencial de cristalitos com facetas que tem papel fundamental na temperatura de transição da fase anatase para rutilo, e que podem ser dependentes do precursor utilizado.<sup>100,101</sup> Este comportamento pode estar relacionado a diferente reatividade dos precursores de titânio e como isso afeta a cinética de hidrólise e posteriormente a formação das partículas e também a diferentes concentrações de Nitrogênio na matriz de  $\text{TiO}_2$ .<sup>95,96</sup> Usando a equação de Spurr (Equação 2) nos resultados apresentados na Figura 18, foi possível calcular a fração de anatase e de rutila das amostras tratadas termicamente a 700 °C. A amostra P1TIPT700 apresenta 27 % de fase anatase e 73 % de fase rutila. Enquanto a amostra P1TBT700 apresentou 88% de fase anatase e 12% de fase rutila.



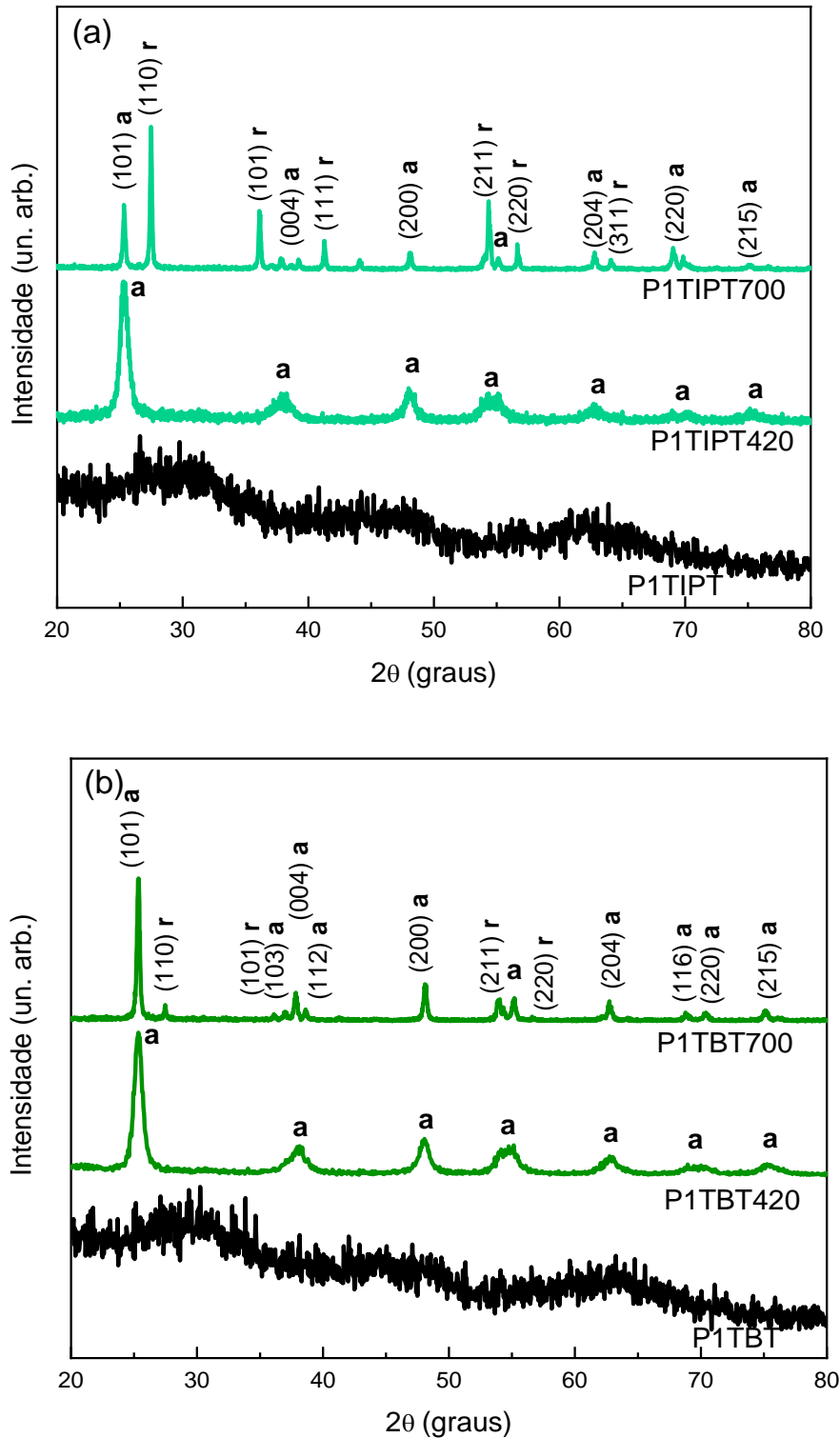


Figura 18. Difractogramas das nanopartículas de  $\text{TiO}_2\text{-N}$  obtidas por P1 utilizando como precursor (a) TIPT e (b) TBT, tratadas termicamente a 420 e a 700 °C.

Aplicando a equação de Bragg (Equação 3) foram calculadas as distâncias interplanares ( $d_{hkl}$ ) e com a Equação de Scherrer (Equação 5) foram calculados os tamanhos médios dos cristalitos (D), utilizando os parâmetros

obtidos no pico característico de cada uma das fases predominantes. Para as amostras que apresentaram a fase anatase predominante foi utilizado o pico referente ao plano (101) encontrado em  $2\theta \approx 25,3^\circ$  e para as amostras que apresentaram predominantemente picos referentes a fase rutila, foram utilizados os parâmetros obtidos através do pico referente ao plano (110), encontrado em  $2\theta \approx 27,5^\circ$  (Tabela 1).

Tabela 1. Valores de distância interplanar ( $d_{hkl}$ ) e de tamanho médio do cristalito (D) para os  $\text{TiO}_2$ -N obtidos pelo P1.

<b>Amostra</b>	<b><math>2\theta</math> (grau)</b>	<b>d(nm)</b>	<b>D(nm)</b>
<b>P1TIPT</b>	-	-	-
<b>P1TIPT420</b>	25,3	0,352	9
<b>P1TIPT700</b>	27,5	0,324	43
<b>P1TBT</b>	-	-	-
<b>P1TBT420</b>	25,3	0,352	10
<b>P1TBT700</b>	25,3	0,352	29

As distâncias interplanares ( $d_{hkl}$ ) obtidas das amostras P1TIPT foram calculadas como sendo 0,352 nm para 420 °C e de 0,324 nm para 700 °C, que estão de acordo com a literatura (JCPDS no. 21-1272 e JCPDS no. 21-1276, respectivamente). As amostras P1TBT tratadas termicamente a 420 °C e a 700 °C, apresentaram a mesma distância interplanar de 0,352 nm correspondente a fase anatase. O tamanho médio dos cristalitos (D) das nanopartículas obtidas a partir de P1 usando como precursor TIPT foi 9 nm para 420 °C e 43 nm para 700 °C. Para as nanopartículas obtidas a partir de TBT, foi de 10 nm para 420 °C e 29 nm para 700 °C. Ambos os tamanhos calculados para as nanopartículas com tratamento térmico a 420 °C são valores próximos aos medidos por microscopia eletrônica de transmissão (Figura 12). Portanto, após tratamento térmico a 700 °C os cristalitos de  $\text{TiO}_2$  obtidos de TIPT cresceram para um tamanho maior que o limite termodinâmico da fase anatase, que é de ca. 35 nm.<sup>102,106</sup> Contudo, as nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  obtidas de TBT cresceram para um tamanho que permite a existência da fase anatase, como observado nos resultados.

Penn e colaboradores<sup>107</sup> mostraram que a fase rutilo pode se nuclear em interfaces {112} de anatase, uma vez que esses locais são estruturalmente semelhantes ao rutilo. Recentemente, Zhu e colaboradores<sup>108</sup> estudaram processos de reconstrução da superfície do TiO<sub>2</sub>, mostrando que facetas {112} sofrem reconstrução que pode levar a uma nova fase que se propaga para o volume, permitindo a transição da fase anatase para rutila, enquanto que a junção de facetas (001), (100), (101) e outros planos ocorrem apenas na superfície, apresentadas na Figura 19. Os autores concluíram que apenas a interface {112} na anatase é responsável pela nucleação inicial que permite a transição da fase anatase para o rutilo. Com base nestes estudos prévios, os resultados obtidos no presente trabalho sugerem maior contribuição das facetas {112} nas nanopartículas obtidas com isopropóxido (TIPT), proporcionando assim transição de anatase para rutila. Lembrando que partículas de TiO<sub>2</sub>-N obtidas com TIPT apresentaram 73% de conversão da fase anatase em rutila, enquanto que ao utilizar TBT apenas 12% da amostra foi convertida para rutila a 700 °C. O aumento no tamanho de partículas, sem haver transição de fase, sugere junções de facetas (001), (100), (101) que resultam no crescimento da partícula, mas sem permitir a transição de fase, Figura 19.

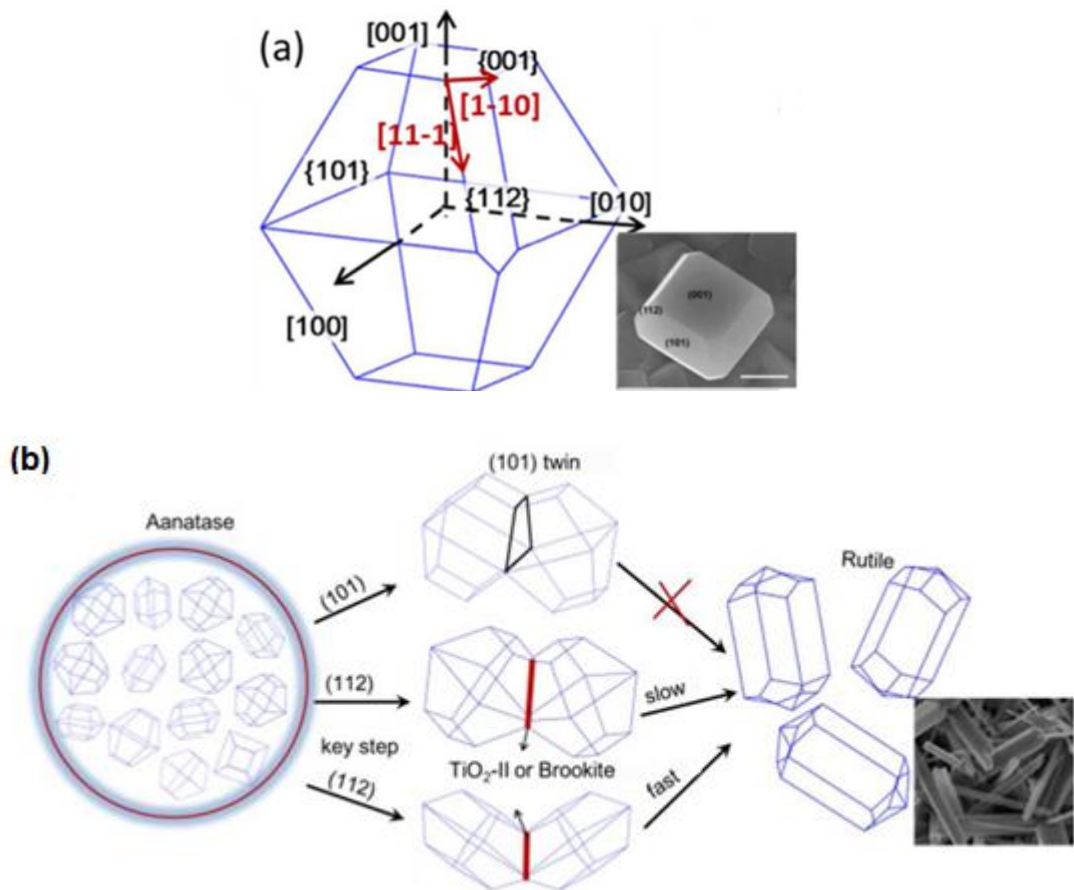


Figura 19. Esquema mostrando a transição de fases, que é dependente da interação de facetas específicas do cristalito.<sup>101</sup>

### *DRX das amostras obtidas pelo processo P2*

Na Figura 20, estão apresentados os difratogramas obtidos das nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  sintetizadas durante 24 horas através da rota P2 e submetidos a tratamento térmico a 420 °C e 700 °C. Para o processo P2, diferente do observado no processo P1, as nanopartículas sem tratamento térmico são cristalinas e apresentam picos característicos da fase anatase (JCPDS no. 21-1272). Adicionalmente é observado um estreitamento dos picos característicos da fase anatase após tratamento térmico a 420 °C e 700 °C, não sendo observada a transição para a fase rutila.

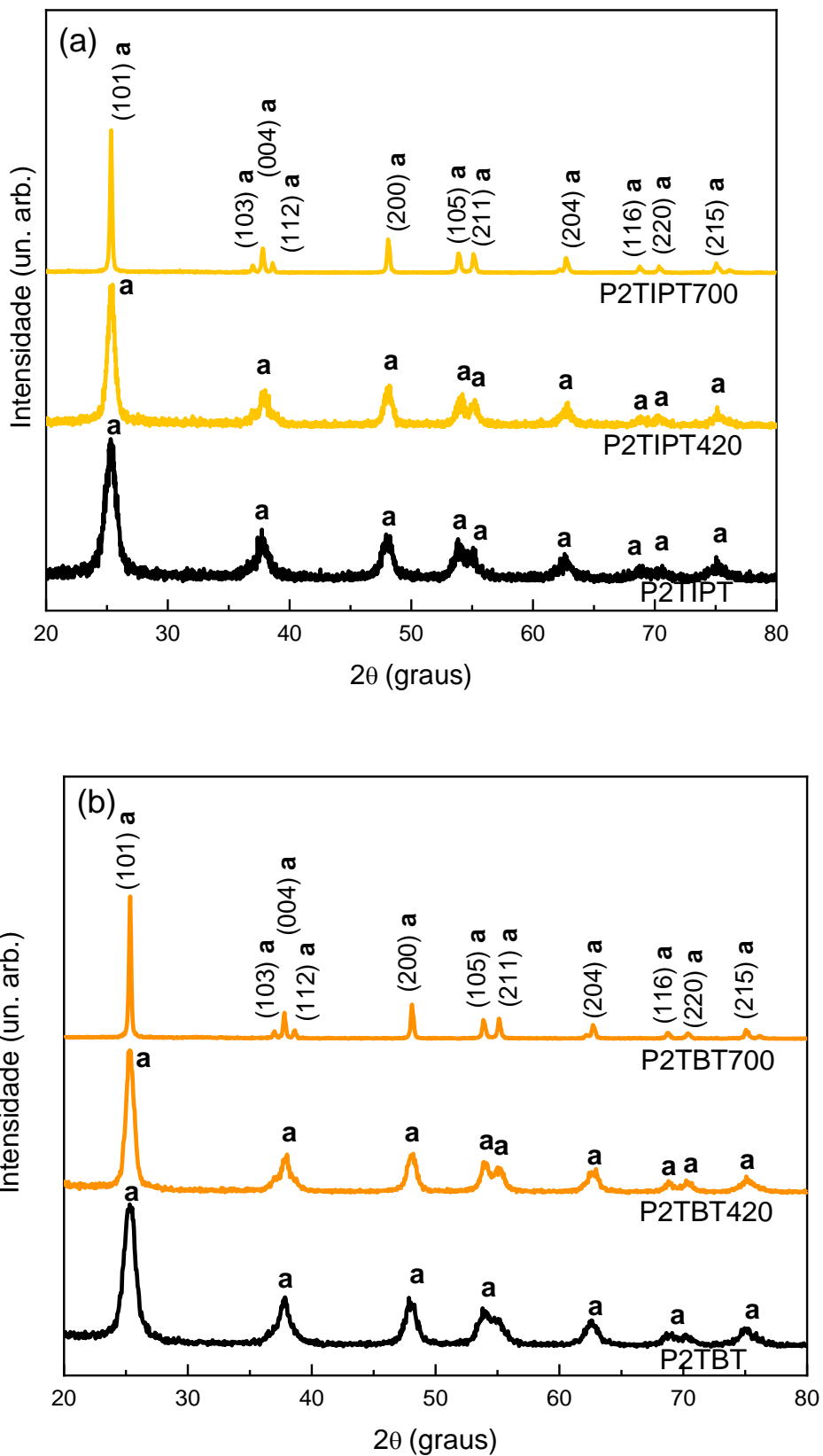


Figura 20. Difratogramas das nanopartículas de TiO<sub>2</sub>-N obtidas pelo P2 com 24 horas de síntese, (a) usando precursor TIPT e (b) usando como precursor TBT.

Para o cálculo das distâncias interplanares ( $d$ ) destas amostras foi utilizado o pico referente ao plano (101) observado em  $2\theta \approx 25,3^\circ$ , e os valores obtidos foram próximos ao valor de referência para anatase (JCPDS no. 21-1272) (Tabela 2). Os tamanhos de cristalito ( $D$ ) calculados (Tabela 2) corroboram com os tamanhos de partícula medidos por microscopia eletrônica de transmissão (Figura 13). Para ambas as amostras, obtidas de TIPT e de TBT, é observado um aumento do tamanho do cristalito com o aumento da temperatura de tratamento térmico, que é mais significativo na amostra obtida de TIPT.

Comparando as amostras obtidas de P1 e de P2 (Tabela 1 e Tabela 2), em ambos os processos o aumento da temperatura de tratamento térmico resultou em nanopartículas maiores quando sintetizadas a partir do precursor de TIPT. Nas amostras obtidas de P2 não se observa a formação de rutila, portanto, este aumento do tamanho do cristalito não pode ser associado a transição de fase, mas provavelmente devido a junção não efetiva de facetas que resultam em aumento do tamanho de partícula, mas não resultam em transição de fase.<sup>108</sup>

Tabela 2. Valores de distância interplanar ( $d_{hkl}$ ) e de tamanho médio do cristalito ( $D$ ) para os  $\text{TiO}_2$ -N obtidos pelo P2 após 24 horas de reação.

<b>Amostra</b>	<b><math>2\theta</math> (grau)</b>	<b><math>d</math>(nm)</b>	<b><math>D</math>(nm)</b>
<b>P2TIPT</b>	25,4	0,351	7
<b>P2TIPT420</b>	25,5	0,349	11
<b>P2TIPT700</b>	25,4	0,351	38
<b>P2TBT</b>	25,3	0,352	6
<b>P2TBT420</b>	25,3	0,353	10
<b>P2TBT700</b>	25,3	0,353	28

Foi avaliado o efeito do tempo de síntese no tamanho médio das partículas. Os difratogramas das amostras sem tratamento térmico e obtidas através do processo P2, usando TIPT e TBP, após 48 horas reação também apresentaram perfil de  $\text{TiO}_2$  anatase (Figura 21). Considerando que os difratogramas foram obtidos no mesmo equipamento, com o mesmo tempo de aquisição e que o aumento médio do tamanho de cristalito com o tratamento térmico, este estreitamento dos picos sugere um aumento de cristalinidade.

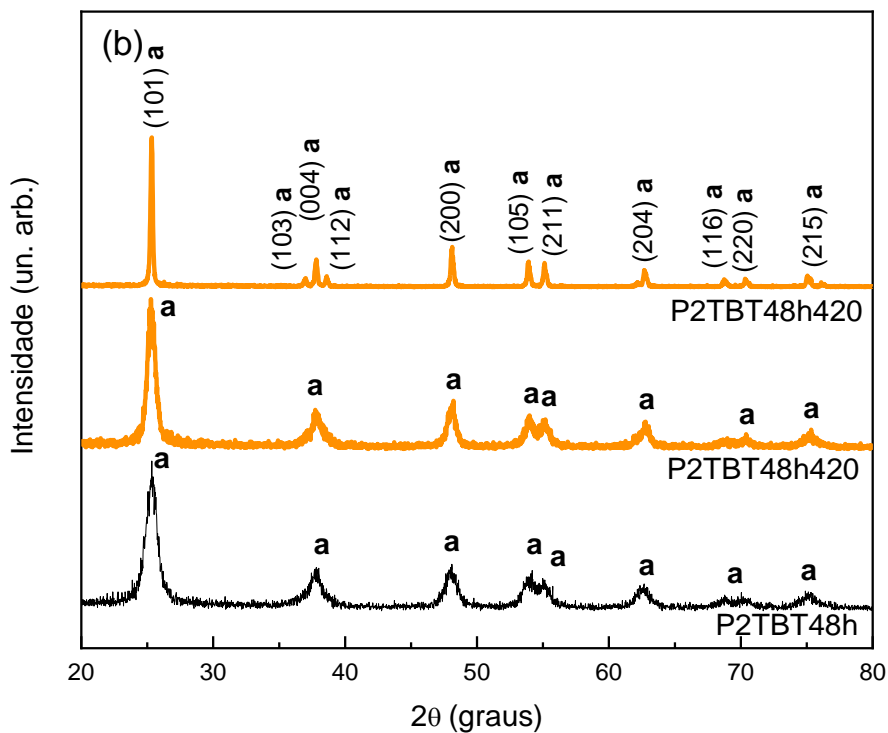
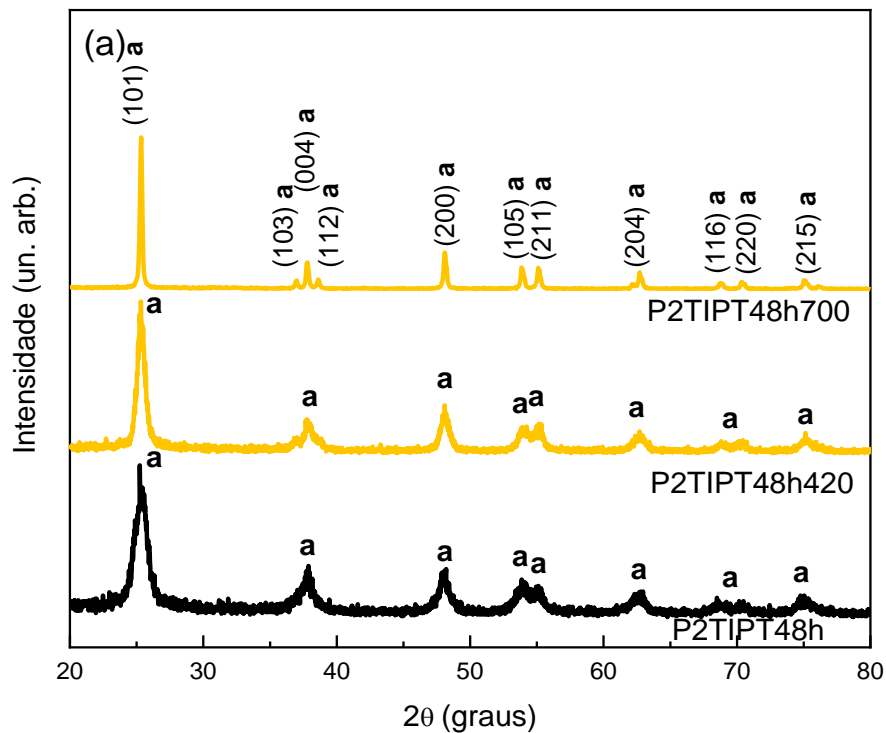


Figura 21. Difratogramas das nanopartículas de  $\text{TiO}_2\text{-N}$  obtidas pelo P2 com 48 horas de síntese (a) usando precursor TIPT e (b) usando como precursor TBT e tratados termicamente a 420 e 700 °C.

As distâncias interplanares ( $d_{hkl}$ ) foram calculadas utilizando o pico referente ao plano (101) que aparece em  $2\theta \approx 25,3^\circ$  e são correspondentes ao

valor de referência para anatase (Tabela 3). Os tamanhos médios dos cristalitos (D), mostram comportamento similar ao observado anteriormente, que é um aumento do tamanho da partícula com o aumento da temperatura de tratamento térmico. Contudo, neste processo de síntese, as nanopartículas obtidas a partir tanto de TBT como de TIPT apresentam a mesma relação de tamanho de partícula e temperatura de tratamento térmico. É importante observar a manutenção da fase anatase com o crescimento dos cristalitos para um tamanho pouco superior ao limite de 35 nm. Contudo não é possível inferir se este resultado é devido a presença do nitrogênio afetando a junção de facetas {112}, ou se devido a diferente reatividade do precursor que afetou a distribuição de facetas na partícula.<sup>102,103</sup> Adicionalmente não foi observado deslocamento de picos de difração que possam indicar a presença do nitrogênio, logo não é possível observar efeito da dopagem em modificar a estrutura cristalográfica do TiO<sub>2</sub>.

Tabela 3. Valores de distância interplanar ( $d_{hkl}$ ) e de tamanho médio do cristalito (D) para os TiO<sub>2</sub>-N obtidos pelo P2 com 48 horas de síntese.

<b>Amostra</b>	<b>2<math>\theta</math> (grau)</b>	<b>d(nm)</b>	<b>D(nm)</b>
<b>P2TIPT48h</b>	25,4	0,351	7
<b>P2TIPT48h420</b>	25,4	0,351	13
<b>P2TIPT48h700</b>	25,3	0,352	38
<b>P2TBT48h</b>	25,3	0,352	8
<b>P2TBT48h420</b>	25,3	0,351	11
<b>P2TBT48h700</b>	25,3	0,351	40

#### 5.1.4. Espectroscopia no UV-Vis

Embora muitas vezes a inserção de dopantes não resulte em mudança na estrutura cristalográfica do semiconductor, o comportamento ótico do material geralmente fornece fortes indícios sobre a dopagem e com isso técnicas óticas tradicionais, como espectroscopia em modo de refletância difusa, são usadas para confirmar os processos de dopagem. Na Figura 22 são mostrados os espectros de absorção das amostras obtidas através das rotas P1 e P2, utilizando TIPT e TBT e obtidas após diferentes tempos de reação. Nos espectros das amostras sintetizados por P1 (Figura 22 a e b) e submetidas a



tratamento térmico, é possível observar o deslocamento da borda da banda de absorção para comprimentos de onda maiores, indicando que houve transição da fase anatase para rutila.<sup>109</sup> Este resultado corrobora com os dados já apresentados por difração de raios X. Adicionalmente, pode ser observado que entre todos os materiais sintetizados por P1, as nanopartículas P1TIPT700 apresentam a borda da banda de absorção mais deslocada para o visível, sendo estas as que apresentaram DRX compatível com fase predominantemente rutila.

Quanto aos materiais obtidos por P2, todos apresentam borda de absorção na mesma região, cerca de 400 nm, também estando de acordo com os dados apresentados por DRX, que mostram a manutenção da fase anatase mesmo a 700 °C. É importante observar que os espectros das amostras obtidas por P2 mostram absorção na região do visível, entre cerca de 400 e 600 nm, confirmando a dopagem por nitrogênio, logo, a formação de nanopartículas de TiO<sub>2</sub>-N. Esta banda está relacionada à interação das funções de ondas mistas do nitrogênio 2p com os estados de O 2p, resultando em níveis intermediários de energia ligeiramente acima do topo da banda de valência de O 2p do TiO<sub>2</sub>.<sup>110,111</sup> Adicionalmente é observado que as amostras P2TIPT48h, P2TBT e P2TBT48h apresentaram um prolongamento mais significativo que os demais materiais na região de absorção em direção ao infravermelho, que sugere fortemente maior nível de dopagem nessas amostras.

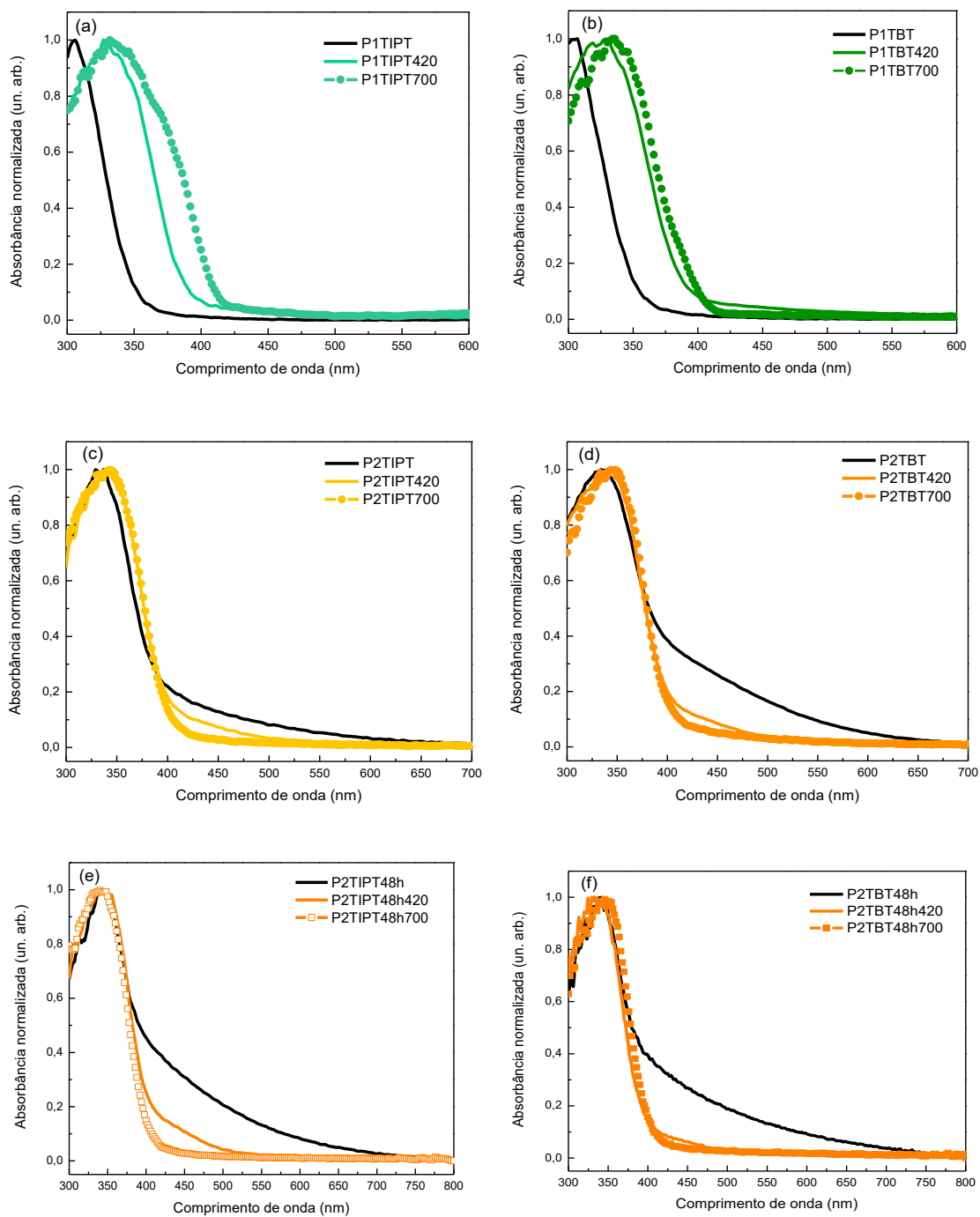


Figura 22. Espectros de absorção das nanopartículas de  $\text{TiO}_2\text{-N}$  obtidas pela rota P1 (a e b) e P2 (c, d, e, f) e tratadas termicamente a 420 e 700 °C.

Na Tabela 4 são mostrados os valores de band-gap calculados para todas as amostras de  $\text{TiO}_2\text{-N}$ . Cabe ressaltar aqui que para a fase  $\text{TiO}_2\text{-N}$  anatase a transição que ocorre é indireta e para a fase  $\text{TiO}_2\text{-N}$  rutila, a transição que ocorre é direta.<sup>112</sup>

Tabela 4. Valores de band-gap direto e indireto de todas as amostras de TiO<sub>2</sub>-N.

Amostra	Band Gap (tauc plot) (eV)	
	Indireto	Direto
<b>P1TIPT</b>	3,4	3,7
<b>P1TIPT420</b>	3,1	3,4
<b>P1TIPT700</b>	2,9	3,1
<b>P1TBT</b>	3,4	3,8
<b>P1TBT420</b>	3,0	3,4
<b>P1TBT700</b>	3,0	3,3
<b>P2TIPT</b>	2,9	3,3
<b>P2TIPT420</b>	2,9	3,3
<b>P2TIPT700</b>	2,9	3,3
<b>P2TBT</b>	2,7	3,3
<b>P2TBT420</b>	2,9	3,3
<b>P2TBT700</b>	2,9	3,2
<b>P2TIPT48h</b>	2,6	3,2
<b>P2TIPT48h420</b>	2,9	3,2
<b>P2TIPT48h700</b>	3,0	3,2
<b>P2TBT48h</b>	2,7	3,3
<b>P2TBT48h420</b>	3,0	3,3
<b>P2TBT48h700</b>	2,9	3,3

Di Valentin e colaboradores estudaram este efeito (Figura 23), e forneceram uma explicação para a pequena variação das energias de band-gap dos materiais sintetizados, mesmo sendo observado fortes indícios de inserção de dopantes. Na Fig. 23a estão ilustrados os modelos para explicar a inserção de dopantes de maneira substitucional e intersticial no TiO<sub>2</sub>. No modelo substitucional, o átomo de nitrogênio está ligado a três átomos de Ti e substitui o oxigênio na rede do TiO<sub>2</sub>, sendo o comprimento de ligação Ti-N é ligeiramente maior que Ti-O, e este átomo de nitrogênio está em estado de oxidação negativo. No modelo intersticial de menor energia, o átomo de nitrogênio está ligado a um oxigênio da rede e, portando, está em estado de oxidação positivo. A espécie NO resultante interage com os átomos de Ti da rede por meio de seus estados

de ligação p. Cálculos de estruturas eletrônicas indicam que para o material dopado tanto com N substitucional como intersticial, virtualmente não há deslocamento das bordas, superior e inferior, da BV do O 2p ou da BC, em relação ao material não dopado. Para N substitucional, alguns estados N 2p ocupados aparecem ligeiramente acima da BV (Fig 23b), para N intersticial, a ligação N-O gera estados localizados  $\pi$ , sendo que esses dois estados estão localizados abaixo do topo da banda O 2p e os dois estados antiligantes (ocupados) se encontram acima da banda O 2p, sendo mais elevados no *band-gap* que os estados N 2p gerados pelo N substitucional. O *band-gap* calculado para estes dois materiais é o mesmo, neste caso, 2,6 eV.<sup>113</sup>

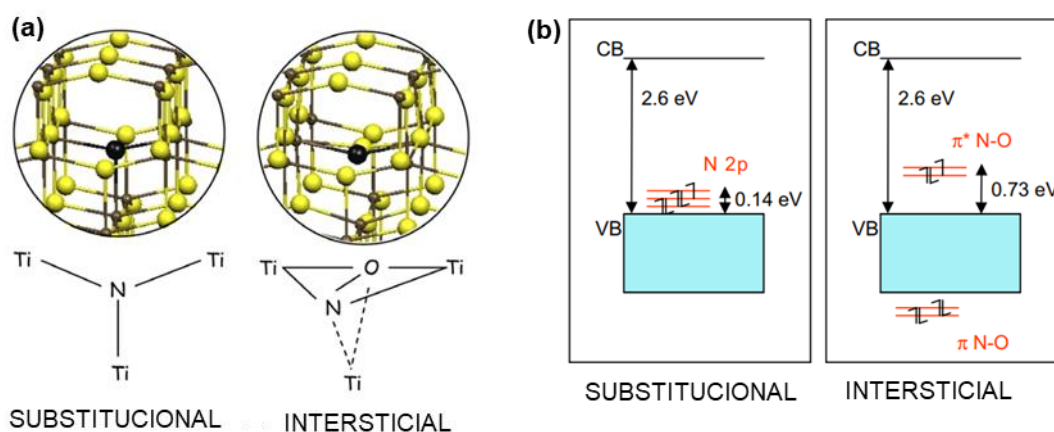


Figura 23. (a) Modelo para as estruturas de TiO<sub>2</sub> anatase com dopantes substitucionais e intersticiais. (b) Estrutura eletrônica para os modelos substitucionais e intersticiais. Adaptada de Di Valentin *et al.*<sup>113</sup>

### 5.1.5. Espectroscopia Raman

A Figura 24 mostra os espectros Raman das nanopartículas de TiO<sub>2</sub>-N obtidas pelo processo P1. Os seis modos A<sub>1g</sub> (516 cm<sup>-1</sup>), 2 B<sub>1g</sub> (397 e 516 cm<sup>-1</sup>) e 3 E<sub>g</sub> (144, 197 e 639 cm<sup>-1</sup>) correspondem às seis transições fundamentais esperadas para o espectro da fase anatase. Os quatro modos A<sub>1g</sub> (612 cm<sup>-1</sup>), B<sub>1g</sub> (143 cm<sup>-1</sup>), B<sub>2g</sub> (826 cm<sup>-1</sup>) e E<sub>g</sub> (826 cm<sup>-1</sup>) são os modos referentes à fase rutila.<sup>114,115</sup> Os espectros Raman estão de acordo com os resultados de DRX (Figura 18), mostrando a formação de um material amorfo, que após tratamento térmico a 420 °C resulta na fase anatase (para ambos os precursores) e quando aquecidos a 700 °C apenas a amostra obtida do precursor TIPT apresentou

bandas referentes à anatase e à rutila, sendo as bandas referentes a esta última fase as bandas de maiores intensidades.

Na literatura podem ser encontrados diferentes estudos mostrando como a dopagem por nitrogênio afeta o espectro Raman de nanopartículas de  $\text{TiO}_2$ , e parece existir uma certa controvérsia, uma vez que alguns estudos mostram deslocamentos dos modos de vibração para valores mais altos e outros para valores mais baixos.<sup>119,118</sup> Pérez e colaboradores<sup>119</sup> analisaram os espectros Raman de amostras de  $\text{TiO}_2\text{-N}$  obtidas por rota hidrotérmica com diferentes razões molares de  $\text{Ti:N}$  e observaram que para razões de 2: 1 e 1: 1 os modos vibracionais se deslocavam para valores de menores números de onda devido a incorporação de nitrogênio na matriz de  $\text{TiO}_2$ . Rizzo e colaboradores<sup>120</sup> observaram uma mudança no modo vibracional em cerca de  $141\text{ cm}^{-1}$ , característico da fase anatase, devido inserção de nitrogênio. Na Figura 27c pode ser observado um deslocamento do pico em  $141\text{ cm}^{-1}$  para cerca de  $145\text{ cm}^{-1}$ , que segundo a literatura está relacionado a mudança de deficiência de oxigênio relacionada a dopagem por nitrogênio.<sup>121,122</sup> Adicionalmente, deve-se levar em consideração que a posição e a largura dos modos de vibração podem sofrer mudanças com o tamanho das partículas.<sup>114</sup>

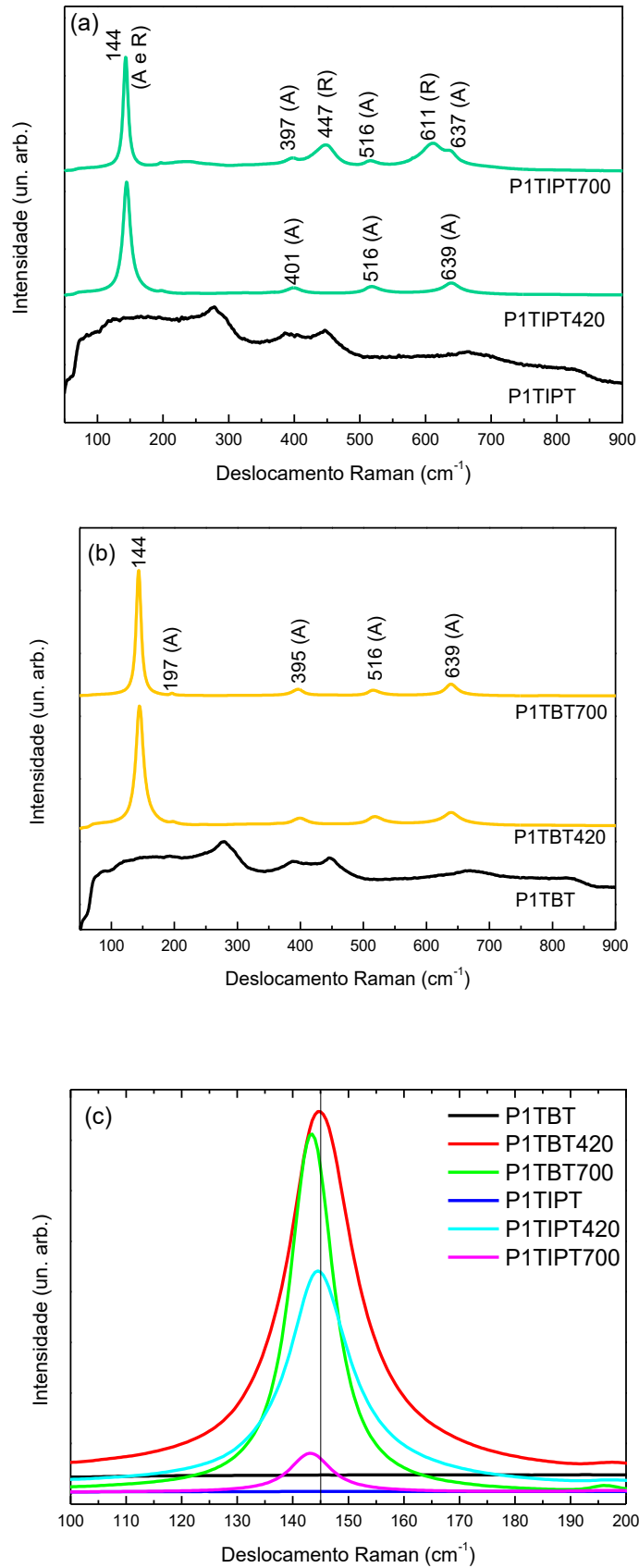


Figura 24. Espectros Raman das amostras de TiO<sub>2</sub>-N obtidos por P1. Sendo (a) usando precursor de TIPT, (b) usando precursor de TBT e (c) Detalhe dos modos vibracionais em aprox. 145 cm<sup>-1</sup>.

A Figura 25 mostra os materiais obtidos através de P2 usando os dois diferentes precursores. Assim como para P1 (Figura 24) os resultados corroboram com análises de DRX, mostrando a formação de partículas na fase anatase, mesmo antes do tratamento térmico a 420 °C e mesmo após aquecimento a 700 °C as amostras se mantiveram estáveis na fase anatase.

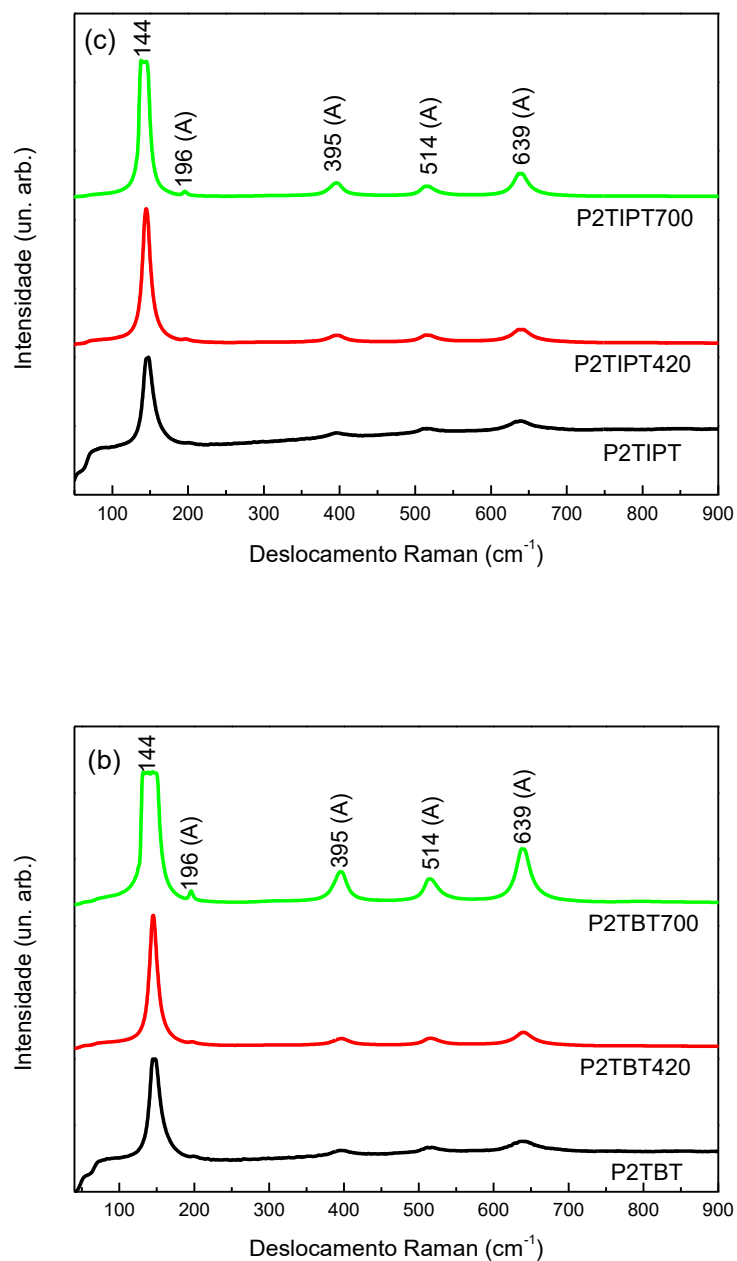


Figura 25. Espectros Raman das amostras de TiO<sub>2</sub>-N obtidos pelo P2 com 24 h de reação. Sendo (a) usando precursor de TIPT, (b) usando precursor de TBT.

### 5.1.6. Espectroscopia de Fotoelétrons por Raio-X

A análise XPS permite estudar a superfície do material sintetizado, e também pode ser usado para gerar informação se o nitrogênio foi incorporado à estrutura do  $\text{TiO}_2$  de maneira substitucional ou intersticial.<sup>123,124</sup> Na Figura 26 estão sendo mostrados os espectros Survey das amostras de P1 sem tratamento térmico e com tratamento térmico a 420 °C e a 700 °C, onde é possível identificar os picos referentes aos elementos Ti, O e C. O pico C1s é referente a compostos orgânicos fisicamente adsorvidos na superfície do material sintetizado.<sup>125</sup> Os picos característicos para ligação N 1s em  $\text{TiO}_2\text{-N}$  estão na faixa de 396 a 404 eV.<sup>126,127</sup> Picos observados nas energias de ligação entre 396 e 397 eV tem sido atribuídos ao nitrogênio substitucional, enquanto picos entre 400-406 eV a nitrogênio intersticial.<sup>123,124</sup> Devido ao limite do equipamento da UFRGS, não foi possível observar nitrogênio nos espectros survey e nem em alta resolução. Pode-se observar que os três materiais apresentaram espectros survey muito semelhantes, mesmo o sem tratamento térmico, o qual na análise de DRX não apresentava picos que conferiam com o material desejado, uma vez que o sintetizado por P1 sem tratamento se apresentou amorfo.

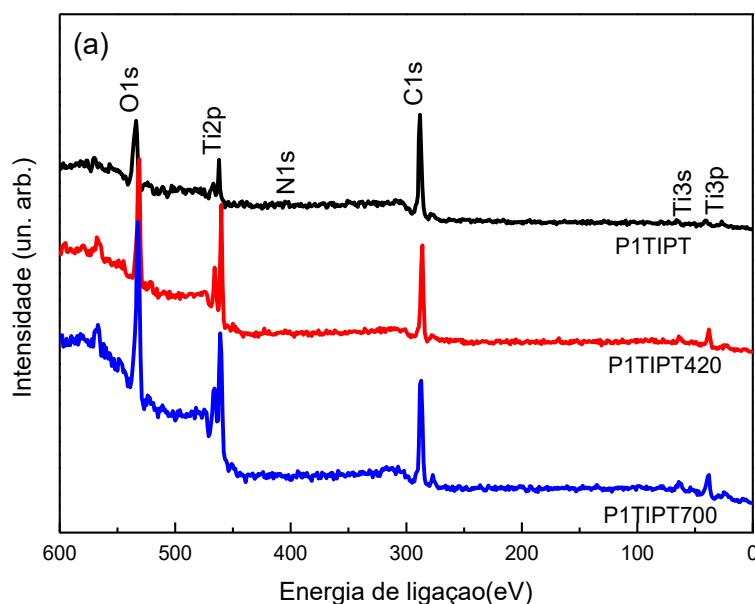


Figura 26. Espectro de XPS Survey para as amostras de  $\text{TiO}_2\text{-N}$  obtidas por P1.



Na Figura 27 estão mostradas as deconvoluções dos picos de Ti 2p (27 (a), (c) e (e)) e O 1s (27 (b), (d) e (f)) dos espectros survey apresentados na Figura 26. Analisando as imagens para o orbital Ti 2p, pode-se observar que para todas estas amostras o Ti 2p<sub>1/2</sub> e Ti 2p<sub>3/2</sub> possuem energia de ligação de 464,4 eV e 458,7 eV, respectivamente, que caracterizam a sua ligação no TiO<sub>2</sub>. Analisando as imagens do orbital O 1s, podemos observar que as energias de ligação se encontram em valores correspondentes com TiO<sub>2</sub>, mas para a amostra sem tratamento térmico (Fig. 27b) e com tratamento térmico a 420 °C (Fig. 27d) foi encontrado o valor de 530,2 eV para a energia de ligação, enquanto a amostra com tratamento térmico a 700 °C (Fig. 27f) foi encontrado o valor de 529,8 eV. Segundo a literatura pequenos deslocamentos para menores valores de energia de ligação podem ocorrer quando há dopagem por nitrogênio substituindo alguns oxigênios presentes na estrutura, o que corrobora com os espectros obtidos por UV-vis, nos quais as amostras sintetizadas por P1 apresentavam maior indícios de dopagem a medida que aumentava a temperatura do tratamento térmico.<sup>93,128</sup>

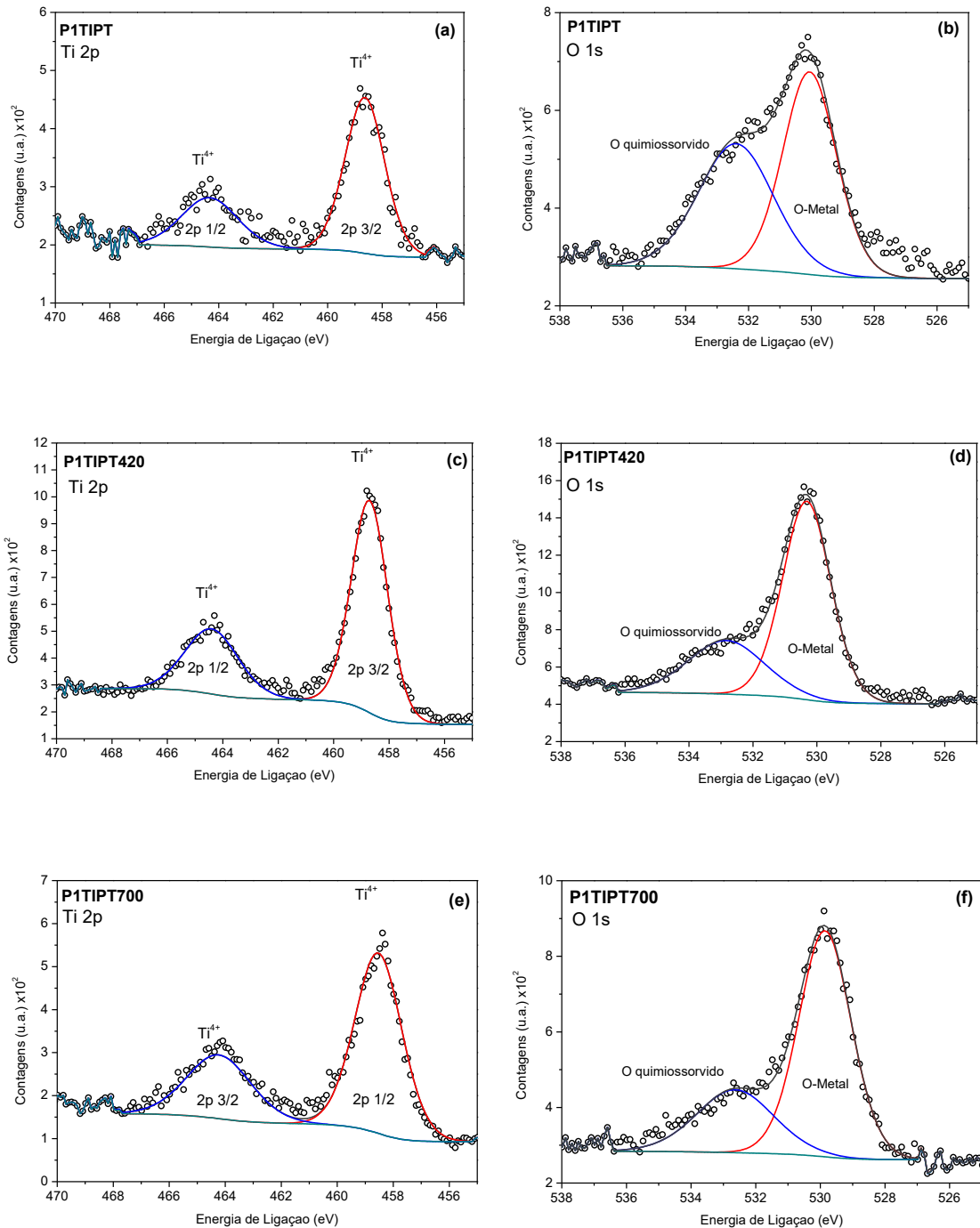


Figura 27. Deconvoluções dos espectros de alta resolução de Ti 2p e O 1s das amostras de P1.

Na Figura 28 estão sendo mostrados os espectros Survey obtidos das amostras de P2, com tratamento térmico a 420 °C e com tratamento térmico a 700 °C, onde também é possível identificar os picos referentes aos elementos Ti, O e C. Novamente, não é observado sinal do N 1s, sugerimos que pode ser atribuído ao limite de detecção do equipamento.

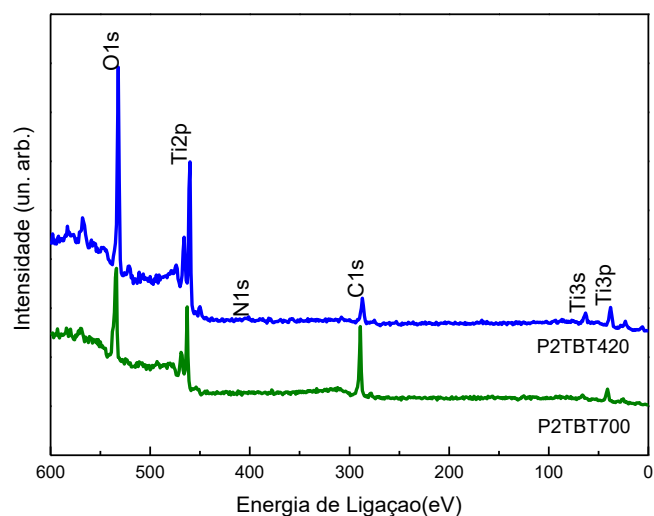


Figura 28. XPS das amostras de  $\text{TiO}_2\text{-N}$  sintetizadas por P2.

Na Figura 29 são mostradas as deconvoluções dos picos de Ti 2p (29 (a) e (c)) e O 1s (29 (b) e (d)) dos espectros survey mostrados na Figura 28. Analisando as imagens para o orbital Ti 2p, pode-se observar que para a amostra P2TBT420 Ti 2p<sub>1/2</sub> e Ti 2p<sub>3/2</sub> possuem energia de ligação de 464,1 eV e 458,4 eV, respectivamente, já para a amostra P2TBT700 o Ti 2p<sub>1/2</sub> e Ti 2p<sub>3/2</sub> possuem energia de 464,6 eV e 458,9 eV, respectivamente, caracterizando sua ligação no  $\text{TiO}_2$ . No entanto, diferentemente do que acontecia com as amostras apresentadas na Figura 27 (P1), para o orbital O 1s as energias de ligação se encontram em valores semelhantes 530,2 e 530,4 eV, não havendo diferença significativa entre elas.

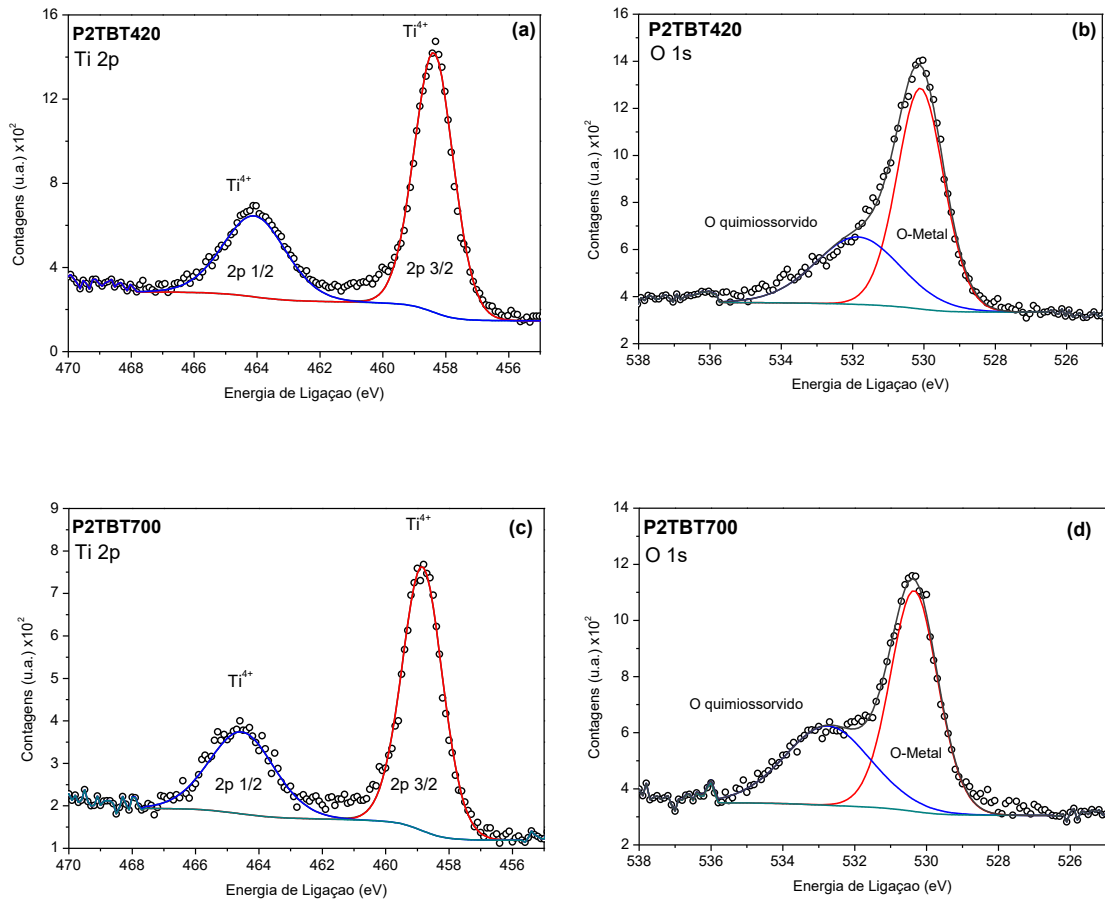


Figura 29. Deconvolução dos espectros de alta resolução de Ti 2p e O 1s das amostras de P2.

Os resultados de XPS das amostras obtidas de P2 após 48 horas são muito similares aos resultados de XPS para as amostras obtidas após 24 horas. O espectro de Survey e as deconvoluções podem ser encontradas em anexo.

## 5.2. CARACTERIZAÇÃO DAS PEROVSKITAS SrTiO<sub>3</sub>-N

Foram sintetizadas nanopartículas de SrTiO<sub>3</sub>-N utilizando como precursores nanopartículas de TiO<sub>2</sub>-N obtidas pelos processos P1 e P2, e hidróxido de estrôncio através de rota hidrotermal.

### 5.2.1. Análises por Microscopia Eletrônica de Transmissão de Alta Resolução (HRTEM) das amostras de SrTiO<sub>3</sub>-N

#### *Síntese de SrTiO<sub>3</sub> utilizando TiO<sub>2</sub>-N anatase como precursor*

O tamanho e a forma das partículas de perovskita são determinantes para suas características óticas, catalíticas e fotocatalíticas e conseqüentemente para a eficiência da aplicação desejada. Para se controlar estes parâmetros diversas formas de obtenção do SrTiO<sub>3</sub> têm sido reportadas como o método dos precursores poliméricos, método sol-gel, síntese hidrotermal e reação de estado sólido.

A Figura 30 mostra imagens de HRTEM de P1TIPT420\_SrTiON revelando a formação de nanopartículas cúbicas. Este formato corrobora com a literatura mostrando que através de síntese hidrotermal podem ser obtidas nanopartículas de SrTiO<sub>3</sub>-N com formato cúbico com domínio de planos (001).<sup>129</sup> A distância interplanar encontrada é característica de SrTiO<sub>3</sub> 0,28 nm (JCPDS no 35-0734), e também são observados outros planos, com distância de 0,24 nm característico de TiO<sub>2</sub> rutila (JCPDS no. 21-1276) que parece encapsular o SrTiO<sub>3</sub>-N.<sup>130,131,132</sup> Na Figura 30d é mostrada a formação de partículas cúbicas com lados de tamanho de aproximadamente 40 nm, o que corrobora com Xing e colaboradores<sup>133</sup> que relataram nanopartículas de SrTiO<sub>3</sub>-N com tamanho de ca. de 39 nm, enquanto nanopartículas de SrTiO<sub>3</sub>, sem dopagem, apresentaram tamanho de ca. de 48 nm. A diferença de tamanho foi atribuída a expansão da rede no SrTiO<sub>3</sub> devido a inserção do nitrogênio, que resulta em uma diminuição do tamanho da partícula, já que o raio iônico de N<sup>3-</sup> é maior que o do O<sup>2-</sup> e a eletronegatividade do nitrogênio é um pouco menor que a do oxigênio. Adicionalmente podemos observar cristalitos esféricos de ca. 9 nm, tamanho que corresponde ao das nanopartículas de TiO<sub>2</sub>-N utilizadas como precursor para obtenção da perovskita. Como observado nas análises de DRX do precursor de TiO<sub>2</sub> (Figura 18a) as amostras de P1TIPT420 apresentam somente fase anatase, sem indício da fase rutila, provavelmente devido a baixa concentração

de rutila que não foi detectada por DRX. Observar a fase rutilo nestas imagens sugere fortemente que esta fase não participou da reação para formação de  $\text{SrTiO}_3$ .

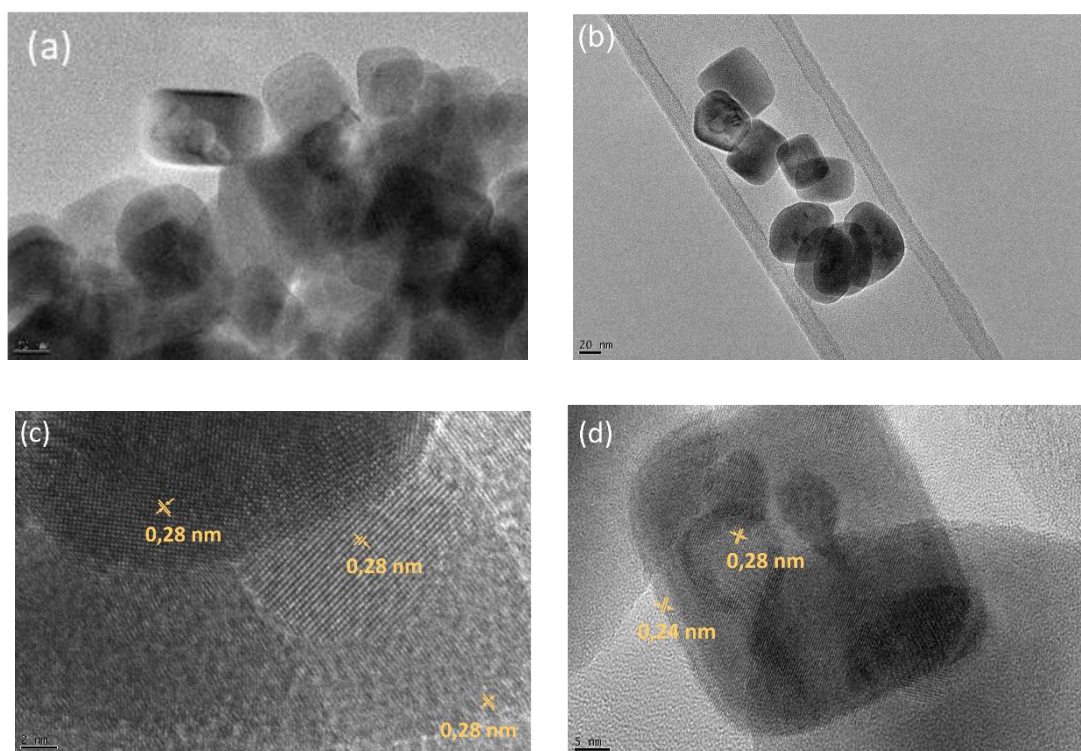


Figura 30. (a e b) HRTEM da amostra de P1TIPT420\_SrTiON. (c e d) Planos cristalinos e distâncias interplanares.

A Figura 31 mostra imagens do P1TBT420\_SrTiON revelando, também para este material, a formação de nanopartículas cúbicas. A maioria das distâncias interplanares encontradas 0,41 nm e 0,37 nm (Fig 31d) não puderam ser atribuídas a  $\text{SrTiO}_3\text{-N}$  ou aos materiais utilizados na síntese, uma vez que estão se apresentando muito mais aglomeradas e possivelmente isso está interferindo na medida das distâncias interplanares. Porém, as nanopartículas cúbicas de  $\text{SrTiO}_3\text{-N}$  sintetizadas neste caso também apresentam tamanhos de cerca de 40 nm. Estes resultados sugerem a morfologia da partícula obtida de  $\text{SrTiO}_3\text{-N}$  não depende do precursor de titânio utilizado na síntese das nanopartículas de  $\text{TiO}_2\text{-N}$ , portanto o mecanismo de conversão destes materiais deve acontecer de forma similar.

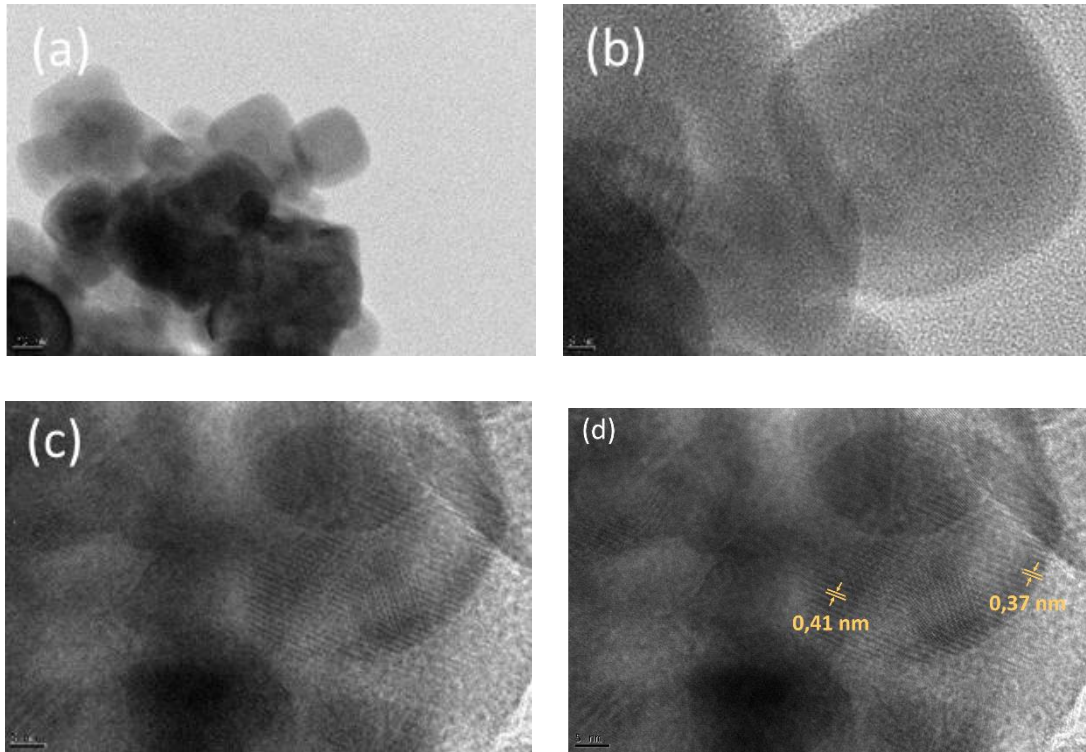


Figura 31. (a, b e c) HRTEM da amostra de P1TBT420\_SrTiON, (d) Planos cristalinos e distâncias interplanares.

Na Figura 32 são mostradas imagens de HRTEM de nanopartículas de obtidas partindo de  $\text{TiO}_2\text{-N}$  sintetizado pela rota P2 (P2TIPT\_SrTiON). Pode-se observar a formação de nanopartículas com formato aproximadamente esférico e com formato cúbico, com planos compatíveis com  $\text{TiO}_2$  na fase anatase (101) com distância interplanar de 0,35 nm (JCPDS no. 21-1272) e com  $\text{SrTiO}_3$  (110) com distância interplanar de 0,28 nm (JCPDS no 35-0734). Estas nanopartículas se apresentam em tamanhos bastante variados entre 40 e 70 nm.



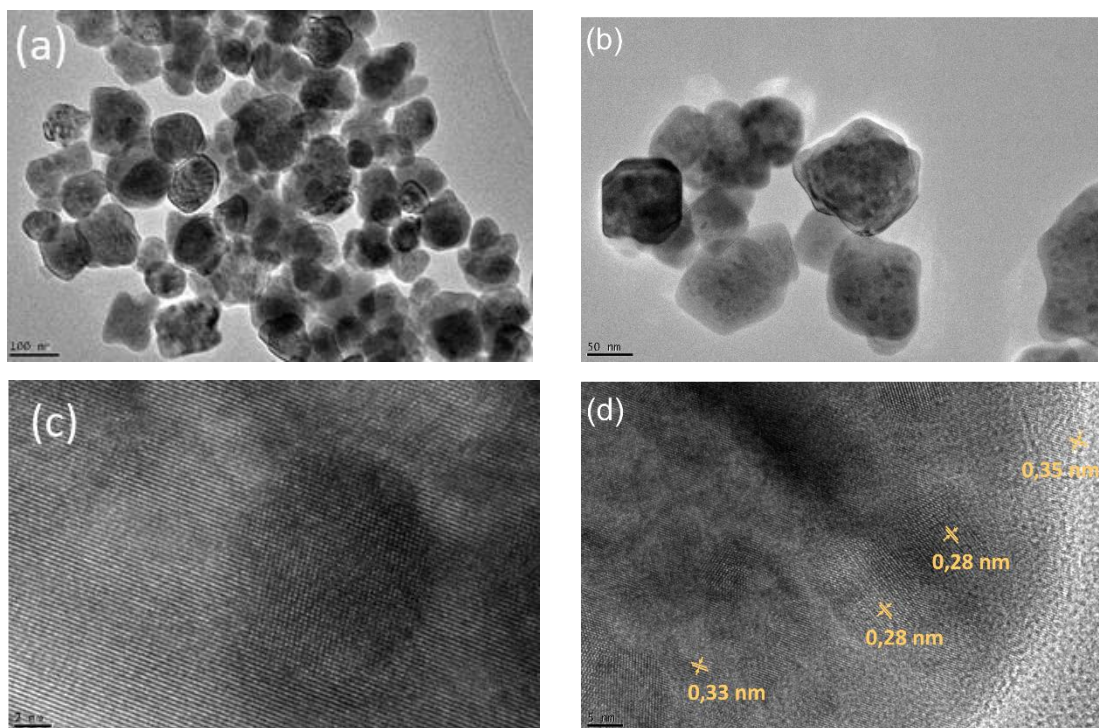


Figura 32. (a, b e c) HRTEM da amostra P2TIPT\_SrTiON, (d) planos cristalinos e distâncias interplanares.

A Figura 33 mostra imagens de P2TIPT420\_SrTiON onde são observados planos cristalinos compatíveis com (110) do SrTiO<sub>3</sub>, com distância interplanar de 0,28 nm e também são observadas distâncias não compatíveis com nenhum dos precursores utilizados. Na Figura 33b é mostrada uma nanopartícula aproximadamente esférica com tamanho de ca. de 20 nm, porém toda essa amostra apresentou uma morfologia muito diferente das imagens analisadas dos outros materiais obtidos e analisados anteriormente.



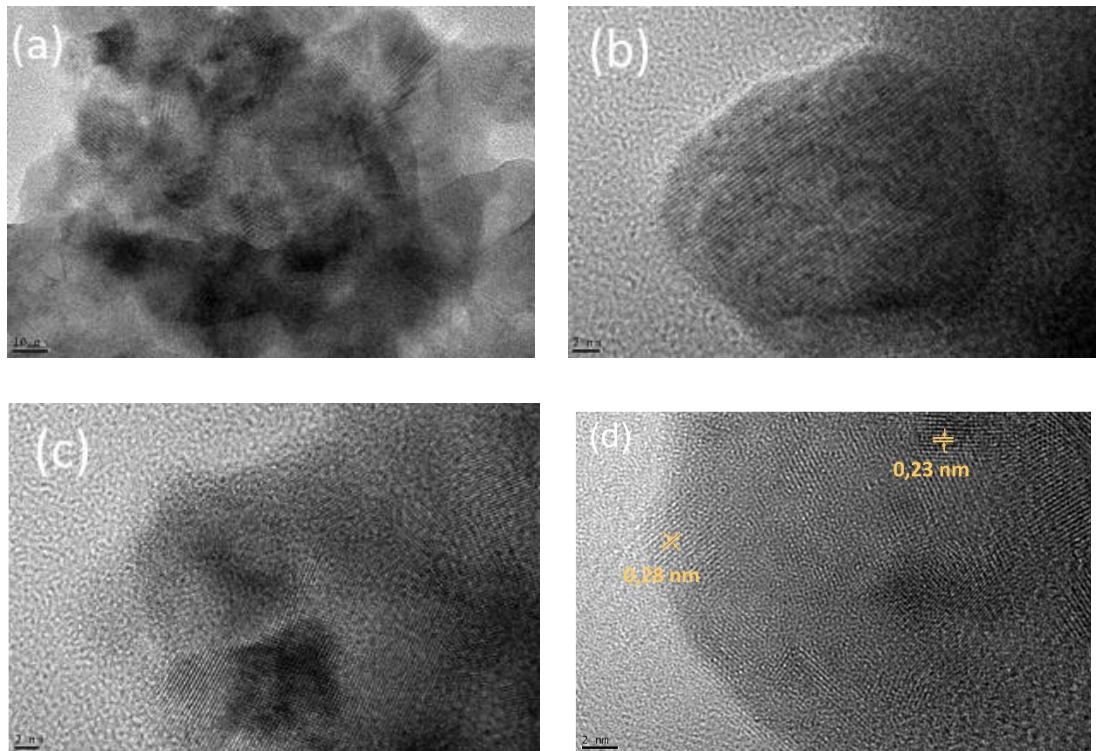


Figura 33. (a, b e c) HRTEM da amostra de P2TIPT420\_SrTiON, (d) Planos cristalinos e distâncias interplanares.

### 5.2.2. Microscopia Eletrônica de varredura das amostras de $\text{SrTiO}_{3-x}\text{N}_x$

#### *SrTiO<sub>3</sub> sintetizado utilizando TiO<sub>2</sub>-N amorfo como precursor*

Através de imagens de MEV de P1TBT\_SrTiON (Figura 34 a e b), podemos observar aglomerados de pequenas partículas com formato aproximadamente ovalado. De acordo com as análises de DRX (Figura 18) a amostra é formada por TiO<sub>2</sub>-N amorfo. A Figura 34(c e d) mostra imagem de P1TIPT\_SrTiON que, assim como o anterior, também se encontra em grandes aglomerados e também foi sintetizado a partir de um material completamente amorfo. Com base nestas imagens podemos concluir que o precursor sintetizado via P1 e sem tratamento térmico, não influencia a morfologia do material obtido. Para ambas as amostras a análise de EDX (Anexo) confirma a presença de Sr, Ti, O e N, os elementos desejados.

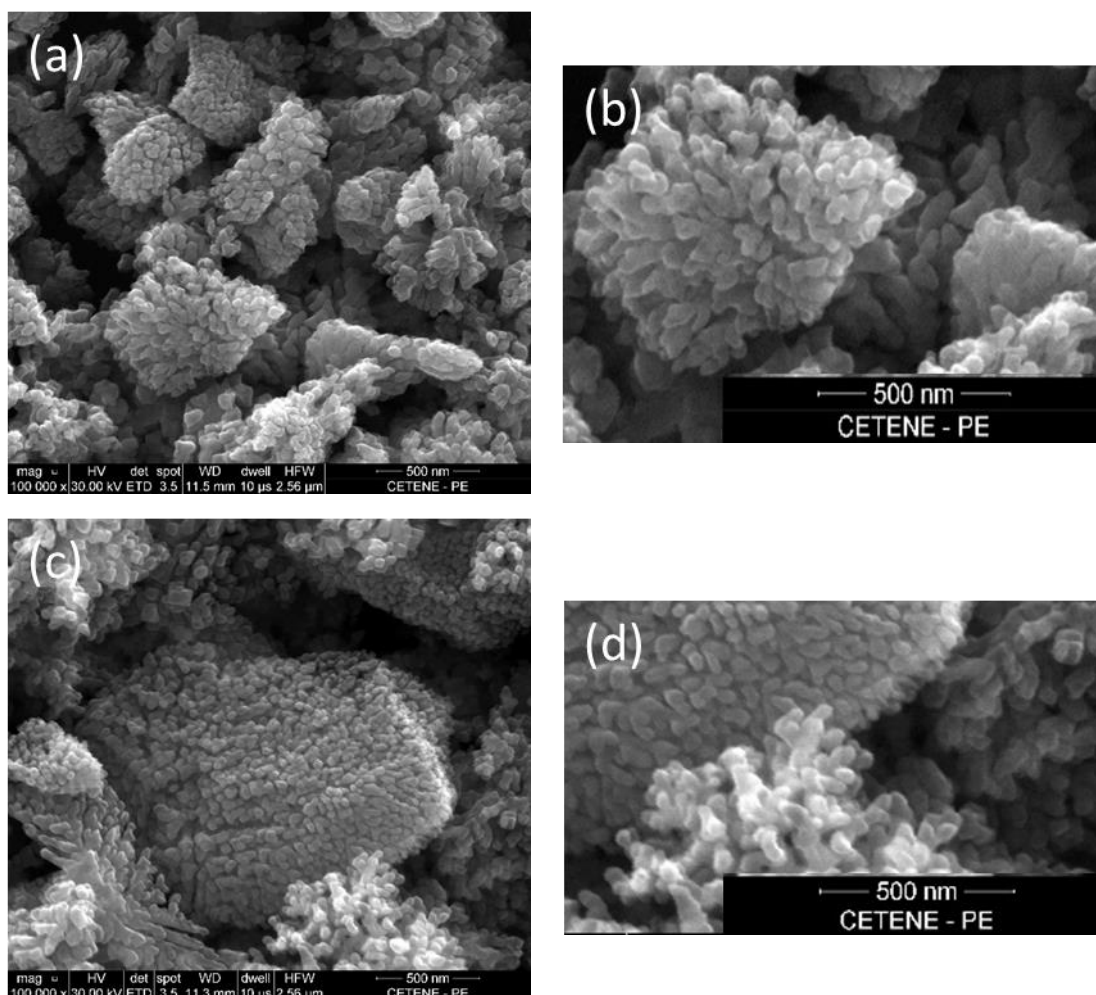


Figura 34. MEV (a e b) de P1TBT\_SrTiO<sub>3</sub>-N. MEV (c e d) de P1TIPT\_SrTiO<sub>3</sub>-N.

#### *SrTiO<sub>3</sub> sintetizado utilizando TiO<sub>2</sub>-N anatase como precursor*

As Figuras 35 (a e b) e 35 (c e d) mostram imagens do P2TIPT\_SrTiO<sub>3</sub>-N e do P2TBT\_SrTiO<sub>3</sub>-N, respectivamente, que foram obtidos usando um precursor de TiO<sub>2</sub>-N que, mesmo sem tratamento térmico, já apresentava cristalinidade e perfil de difração característico da fase anatase. Nestas amostras, pode ser observada boa uniformidade de tamanhos, sem formação de grandes aglomerados como observado nas amostras obtidas de TiO<sub>2</sub> amorfo (Figura 34). EDX (Anexo) mostram a presença de Nitrogênio além de Sr, Ti e O.

Comparando os 4 primeiros materiais analisados (Figuras 34 e 35), observa-se grande influência do tipo de processo escolhido para a obtenção do precursor de TiO<sub>2</sub>-N, por P1 ou por P2, na morfologia do SrTiO<sub>3</sub>-N.

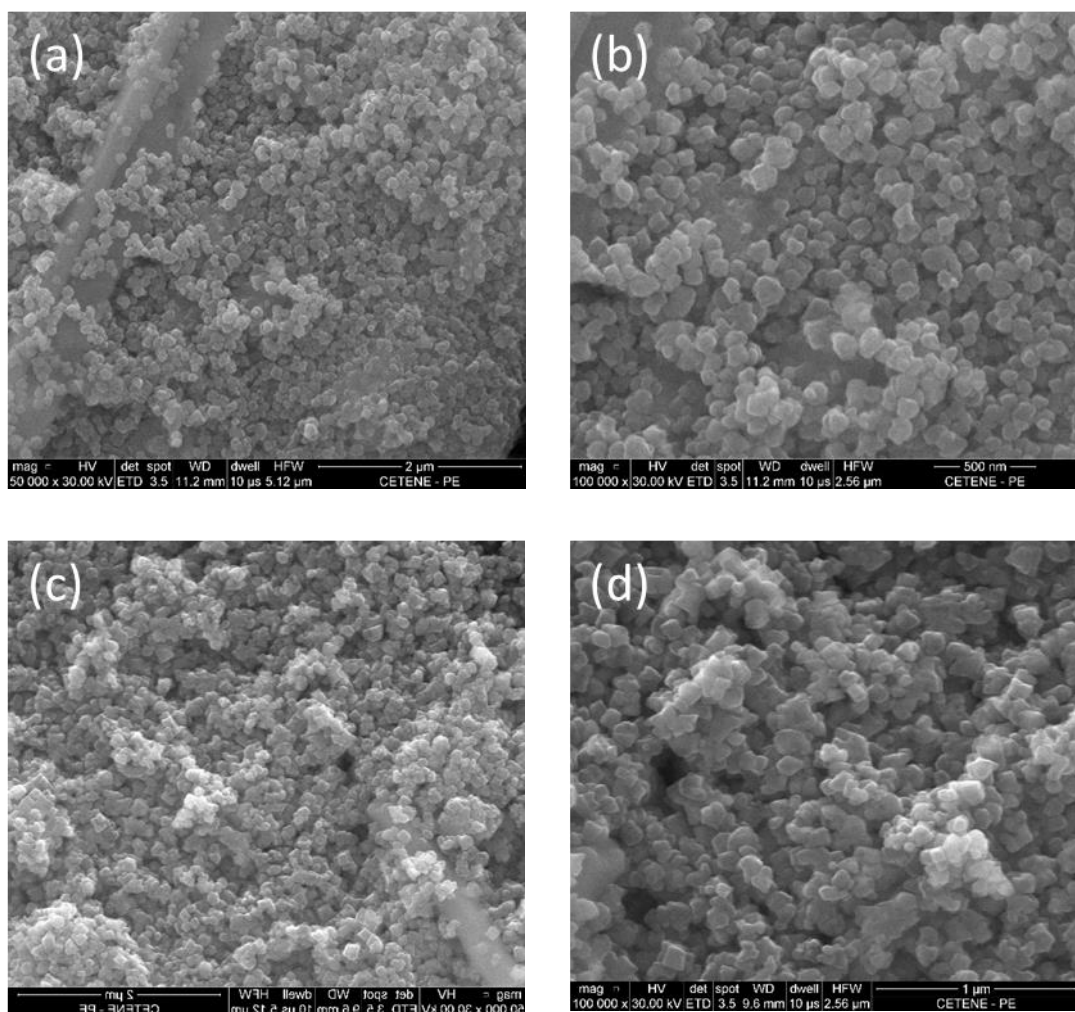


Figura 35. MEV (a e b) da amostra de P2TIPT\_SrTiON. MEV (c e d) da amostra de P2TBT\_SrTiON.

A Figura 36(a) mostra imagem de microscopia do P1TIPT420\_SrTiON, que foi sintetizado a partir de  $\text{TiO}_2\text{-N}$  obtido pelo processo P1 usando TIPT e com posterior tratamento térmico a  $420\text{ }^\circ\text{C}$ . É interessante observar a formação de partículas com formato cúbico, com tamanhos bastante uniformes e, mesmo sendo obtida de P1, não é observada a formação de grandes aglomerados, como ao se utilizar  $\text{TiO}_2\text{-N}$  amorfo (Figura 33). Este resultado mostra que é possível sintetizar  $\text{SrTiO}_3\text{-N}$  a partir de um material totalmente cristalino (ver Figura 20). Devido a formação de nanopartículas de  $\text{SrTiO}_3\text{-N}$  com formato de cubos, sugere-se que a síntese esteja ocorrendo por mecanismo de dissolução-precipitação.<sup>134</sup> As imagens do P1TBT420\_SrTiON (Figura 36b) mostram que assim como para P1TIPT420\_SrTiON, são observadas a formação de partículas com formato de cubos. Como abordado anteriormente, nanopartículas de  $\text{TiO}_2\text{-}$

N obtidas de TBT pelo processo P1, apresentam maior estabilidade da fase anatase, do que quando sintetizadas com TIPT, não ocorrendo a mudança de fase para rutila mesmo em temperaturas de 700 °C. É necessária uma avaliação de como esta maior estabilidade termodinâmica da fase anatase pode estar influenciando na morfologia do material obtido e na formação destes grandes aglomerados, que parecem ser resultado da junção de partículas menores que não resultam em transição de fase.

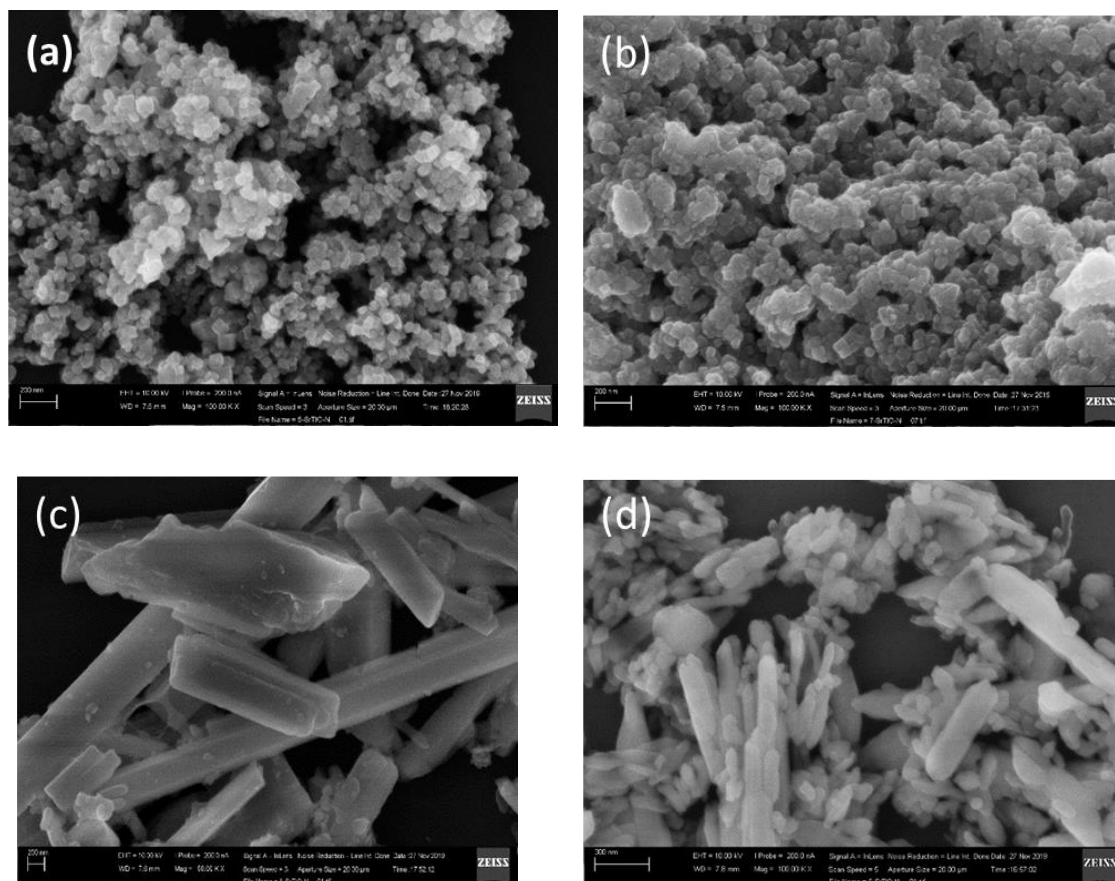


Figura 36. MEV de (a) P1TIPT420\_SrTiO<sub>3</sub>, (b) P1TBT420\_SrTiO<sub>3</sub>, (c) P2TIPT420\_SrTiO<sub>3</sub> (d) P2TBT420\_SrTiO<sub>3</sub>.

As imagens das amostras P2TBT420\_SrTiO<sub>3</sub> (Figura 36c) e P2TIPT420\_SrTiO<sub>3</sub> (Figura 36d), sugerem que não houve a formação da perovskita de SrTiO<sub>3</sub>, uma vez que o formato das partículas é incompatível com os apresentados na literatura para SrTiO<sub>3</sub>. Para melhor compreensão das estruturas formadas serão analisadas as DRX das amostras.

### 5.2.3. Por difração de raios X

Na Figura 37 podemos observar a conversão completa do precursor em  $\text{SrTiO}_3$ <sup>135</sup> com estrutura cúbica (JCPDS no. 35-0734) para todas as reações realizadas com  $\text{TiO}_2$ -N sem tratamento térmico. É interessante observar que as amostras P1TIPT\_SrTiON (Figura 37a) e P1TBT\_SrTiON (Figura 37b) que apresentaram formato ovalado nas imagens de MEV (Figura 34) foram obtidas a partir de nanopartículas de  $\text{TiO}_2$ -N amorfas. Enquanto as amostras P2TIPT\_SrTiON (Figura 37c) e P2TBT\_SrTiON (Figura 37d), que também apresentam perfil de difração característico de  $\text{SrTiO}_3$  foram obtidas de  $\text{TiO}_2$ -N na fase anatase, assim como as amostras obtidas de  $\text{TiO}_2$ -N sintetizadas pelo processo P1 e submetidas a tratamento térmico a 420 °C (P1TIPT420\_SrTiON (Figura 37a) e P1TBT420\_SrTiON (Figura 37b).

Contudo, os difratogramas das amostras obtidas de nanopartículas de  $\text{TiO}_2$ -N obtidas pelo processo P2 e que foram tratadas termicamente a 420 °C (P2TIPT420\_SrTiON e o P2TBT420\_SrTiON) apresentam perfil de difração com picos não característicos de  $\text{SrTiO}_3$ . As imagens de MEV obtidas para estas amostras (Figura 36c e 36d) apresentam estruturas com formato de bastões, que também não são característicos de  $\text{SrTiO}_3$ . Estes resultados sugerem que o aumento de cristalinidade, e possivelmente também o aumento da compactação, promovido pelo tratamento térmico a 420 °C nas amostras de  $\text{TiO}_2$ -N obtidas pelo processo P2, impediu a conversão de  $\text{TiO}_2$ -N em  $\text{SrTiO}_3$ -N pelo mesmo mecanismo que ocorreu nas outras amostras. Corroborando com esta sugestão podemos observar nas Figuras 37c e 37d, planos característicos de dióxido de titânio em fase anatase e picos intensos de  $\text{SrCO}_3$  observados em  $2\theta$  25,28; 25,91; 29,73; 31,62; 34,64, 35,22, 36,64, 41,42 e 44,18, que correspondem aos planos (111), (021), (002), (012), (102), (200), (130), (220) e (221) respectivamente, característicos de  $\text{SrCO}_3$  na fase ortorrômbica (JCPDS 05-0418).

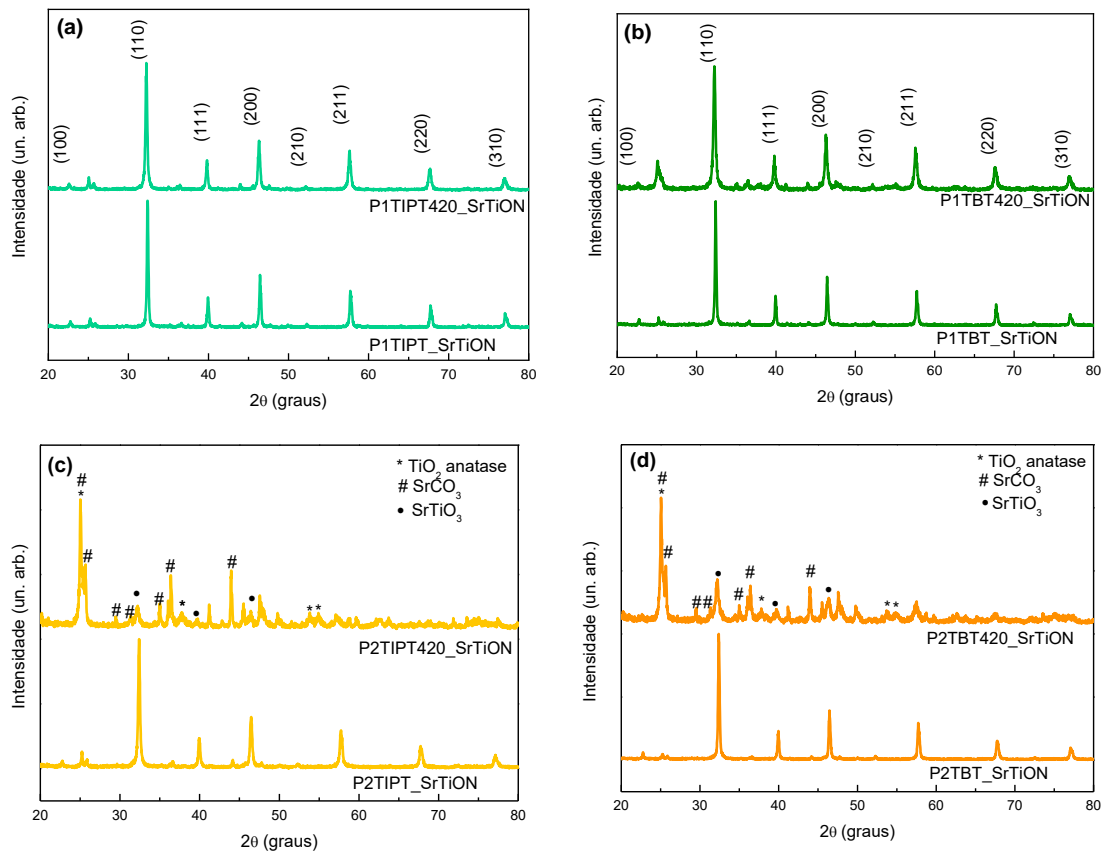


Figura 37. Difratogramas de (a) P1TIPT\_SrTiON e P1TIPT420\_SrTiON, (b) P1TBT\_SrTiON e P1TBT420\_SrTiON, (c) P2TIPT\_SrTiON e P2TIPT420\_SrTiON e (d) P2TBT\_SrTiON e P2TBT420\_SrTiON.

De acordo com a literatura é possível observar indícios de dopagem por nitrogênio em SrTiO<sub>3</sub> através de XRD. A medida que N<sup>3-</sup> substituem sítios ocupados por O<sup>2-</sup> na rede de SrTiO<sub>3</sub> o pico de difração característico do plano (110) em 2θ= 32 ° se desloca devido ao raio iônico do N<sup>3-</sup> (0,171 nm) ser um pouco maior que do O<sup>2-</sup> (0,140 nm).<sup>136</sup> A Figura 38 mostra a posição do pico referente ao plano (110) para as amostras de SrTiO<sub>3</sub>-N e podemos observar o deslocamento para maiores valores de ângulo, 2θ, no difratograma das amostras sem tratamento térmico (P1TIPT\_SrTiON e P1TBT\_SrTiON) (Figura 38a) e P2TIPT\_SrTiON e P2TBT\_SrTiON (Figura 38b), que sugere maior nível de dopagem nestas amostras. É importante lembrar que as amostras obtidas de TiO<sub>2</sub>-N através do processo P2 e tratadas termicamente a 420 °C não resultaram em SrTiO<sub>3</sub>.

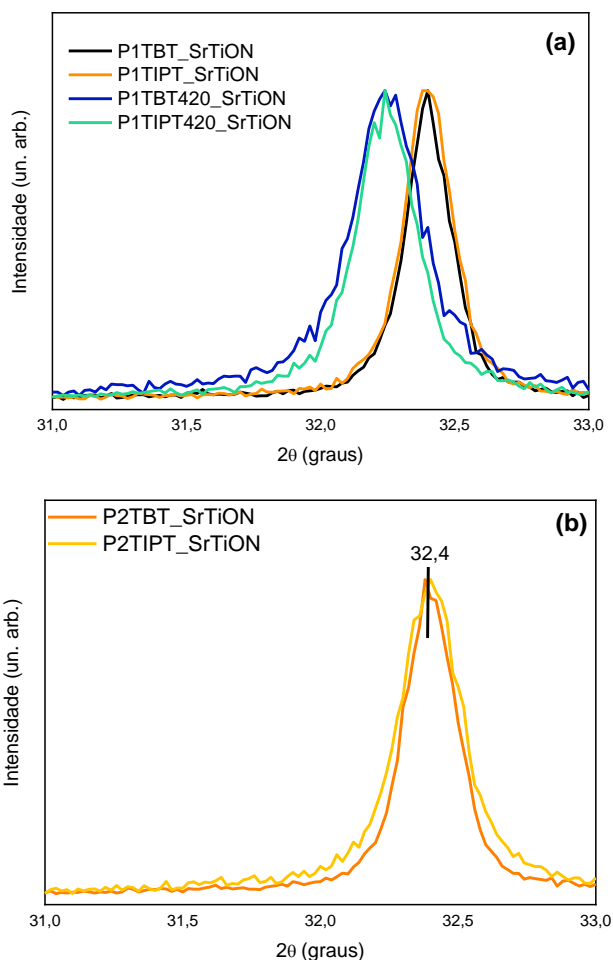


Figura 38. Ampliação do pico referente ao plano (110) das amostras (a) P1TIPT\_SrTiO<sub>3</sub>-N, P1TIPT420\_SrTiO<sub>3</sub>-N, P1TBT\_SrTiO<sub>3</sub>-N e P1TBT420\_SrTiO<sub>3</sub>-N, (b) P2TIPT\_SrTiO<sub>3</sub>-N e P2TBT\_SrTiO<sub>3</sub>-N.

Para todas as amostras foram utilizados os dados obtidos através do pico referente ao plano  $hkl$  (110), encontrado em  $2\theta \approx 32,4^\circ$ , e aplicados à equação de Bragg (Equação 3), resultando no mesmo valor de distância interplanar  $d_{(110)}$  de 0,28 nm, correspondendo ao valor de referência para SrTiO<sub>3</sub>-N, JCPDS no. 35-0734. Também foi aplicada a equação de Scherrer (Equação 5) para obtenção dos tamanhos dos cristalitos,  $D$ , os quais variaram entre 30 e 40 nm, não havendo grande variação de tamanho, sendo os menores obtidos com precursores de P2, e o maior tamanho de cristalito foi obtido utilizando, como processo e precursor, P1 e TBT, respectivamente, (Tabela 5). E também, para

comparação, foi acrescentada Dp (tamanho do cristalito do precursor de TiO<sub>2</sub>-N).

Tabela 5. Valores calculados para distância interplanar (d) e tamanho do cristalito (D), de SrTiO<sub>3</sub>-N a partir de dados obtidos do plano (110) e tamanho do cristalito do precursor (Dp) (precursor TiO<sub>2</sub>-N).

Amostra	2θ (grau)	d(nm)	D(nm)	Dp(nm)
P1TBT_SrTiON	32,4	0,28	40	-
P1TIPT_SrTiON	32,4	0,28	37	-
P2TBT_SrTiON	32,4	0,28	36	6
P2TIPT_SrTiON	32,4	0,28	30	7
P1TIPT420_SrTiON	32,2	0,28	32	9
P1TBT420_SrTiON	32,2	0,28	24	10

#### 5.2.4. Espectroscopia no UV-Vis

A inserção de átomos de N na estrutura do SrTiO<sub>3</sub> cria duas situações possíveis: vacâncias de oxigênio (defeitos) e distorção na estrutura cristalina de SrTiO<sub>3</sub>, devido à diferença de tamanho dos raios atômicos entre N e O, resultando em uma mudança no comportamento ótico do SrTiO<sub>3</sub>.<sup>137,138</sup> Na Figura 39 estão os espectros de UV-Vis de todas as amostras de SrTiO<sub>3</sub>-N sintetizadas no presente trabalho. É possível observar todas as amostras que tiveram conversão completa para SrTiO<sub>3</sub>-N, conforme dados de XRD, apresentam borda de absorção em ca. de 370 nm que é esperado para SrTiO<sub>3</sub>.<sup>139</sup> As amostras P1TBT420\_SrTiON e P2TIPT\_SrTiON apresentam um ombro de absorção de pequena intensidade na região do visível, que pode ser atribuído a transição de elétrons dos orbitais N 2p para Ti 3d. Há relatos também que, se no material houvessem sido criadas vacâncias de oxigênio durante a dopagem, devido a compensação de cargas ao substituir os ânions O<sup>2-</sup> por ânions N<sup>3-</sup>, haveria banda de absorção em torno de 550 nm, o que não foi observado nos espectros.



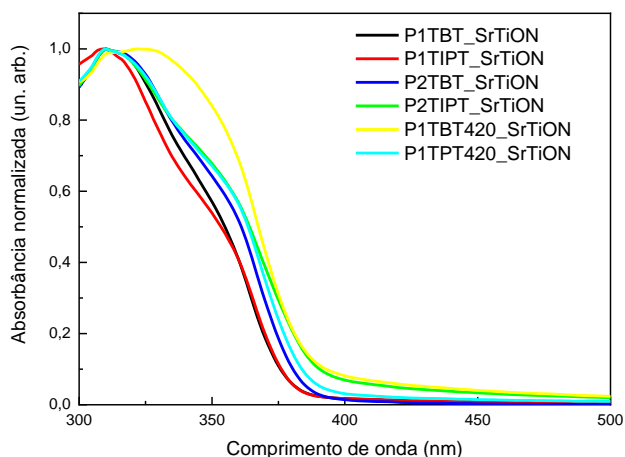


Figura 39. Espectroscopia no UV-Vis de todas as perovskitas SrTiO<sub>3</sub>-N obtidas.

Através dos dados obtidos pela espectroscopia no UV-Vis, foi possível, através de Tauc-plot (Equação 6) estimar o  $E_{\text{gap}}$  óptico dos materiais sintetizados, considerando que o SrTiO<sub>3</sub>-N possui transição prioritariamente indireta,<sup>140,141</sup> podemos considerar que, para todas as amostras sintetizadas, esperamos a mesma energia de *band gap*.

Tabela 6. Energias de band gap estimadas por Tauc Plot dos SrTiO<sub>3</sub>-N sintetizados e seus precursores.

Amostra	Band Gap (tauc plot)		Band Gap precursores	
	(eV)		(tauc plot) (eV)	
	Indireto	Direto	Indireto	Direto
P1TBT_SrTiON	3,3	3,4	3,4	3,8
P1TIPT_SrTiON	3,2	3,3	3,1	3,4
P2TBT_SrTiON	3,2	3,3	2,7	3,3
P2TIPT_SrTiON	3,1	3,3	2,9	3,3
P1TBT420_SrTiON	3,2	3,3	3,0	3,4
P1TIPT420_SrTiON	3,1	3,3	3,1	3,4

### 5.2.5. Espectroscopia de Fotoelétrons por Raio-X (XPS)

A Figura 40 mostra os espectros Survey das amostras, onde é possível identificar os picos referentes a Sr, Ti, O e C. O pico C 1s, possivelmente, é proveniente de compostos orgânicos fisicamente adsorvidos na superfície do material.

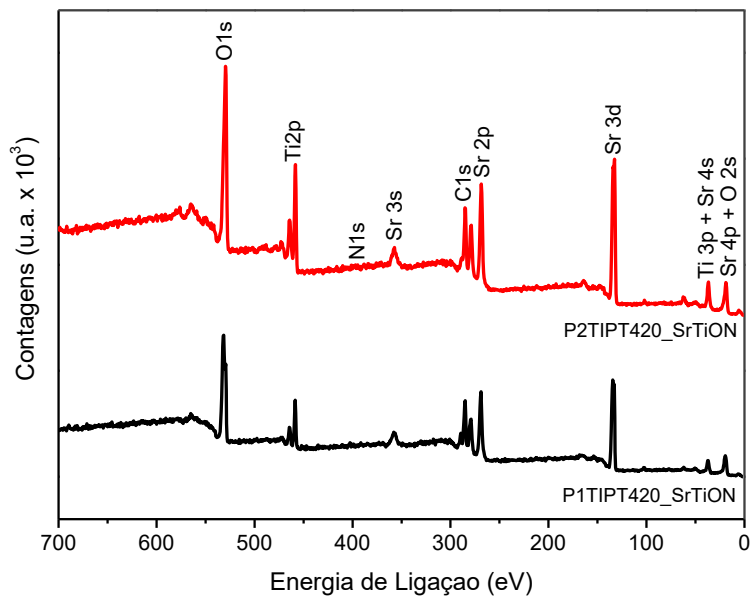


Figura 40. Espectros Survey das amostras P1TIPT420\_SrTiON e P2TIPT420\_SrTiON.

Na Figura 41 estão sendo mostradas as deconvoluções de Sr 3d, Ti 2p, O 1s e N 1s da amostra P1TIPT420\_SrTiON. A Figura 41a traz a deconvolução do Sr 3d, onde as energias de ligação de Sr 3d<sub>5/2</sub> e Sr 3d<sub>3/2</sub> são representadas por ombros com valores de 132,7 e 133,9 eV, respectivamente. Na Figura 41b é mostrado o espectro de alta resolução de Ti 2p. As energias de ligação de Ti 2p<sub>3/2</sub> e Ti 2p<sub>1/2</sub> aparecem em cerca de 458,6 eV e 464,4 eV, respectivamente, sendo compatível com SrTiO<sub>3</sub>. A Figura 41c traz a deconvolução do pico O 1s, o qual apresentou energia de ligação de 529,7 eV. A Figura 41d mostra o pico do N 1s em 400,3 eV.

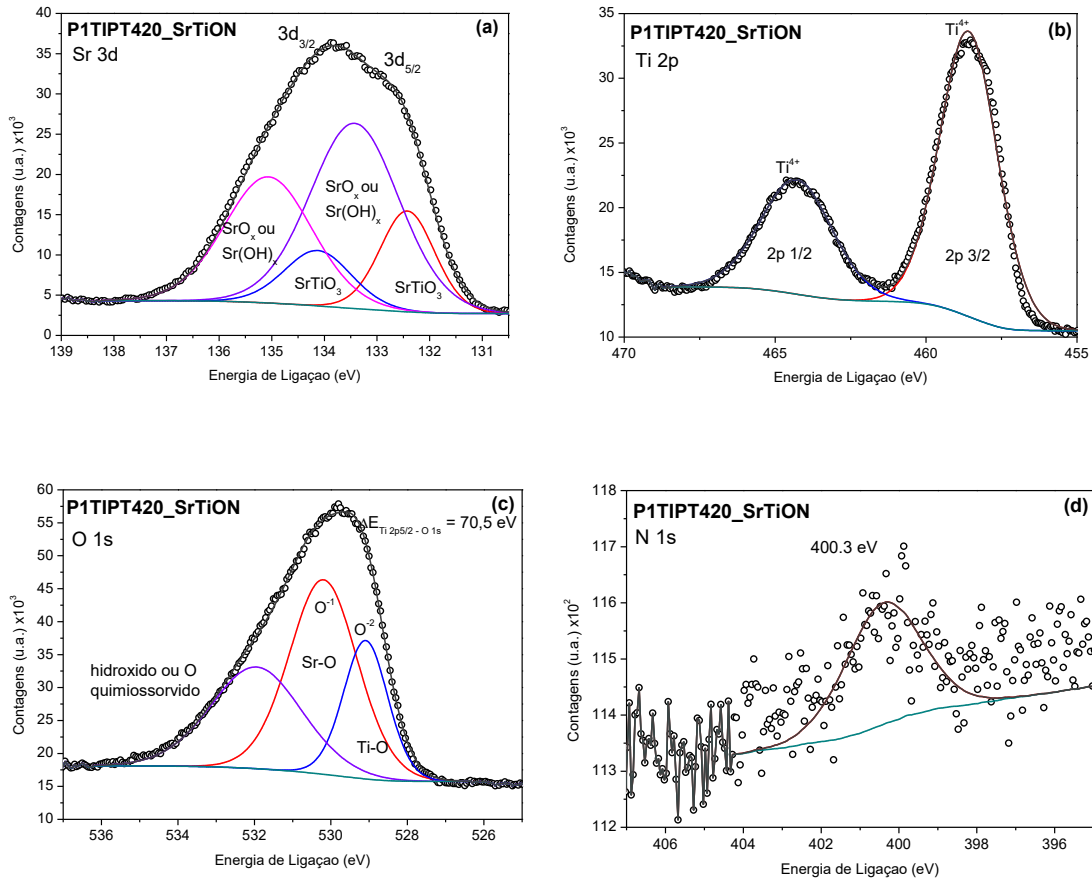


Figura 41. Deconvoluções dos XPS de alta resolução de (a) Sr 3d, (b) Ti 2p, (c) O 1s e (d) N 1s da amostra P1TIPT420\_SrTiON.

Na Figura 42 estão sendo mostradas as deconvoluções de Sr 3d (a), Ti 2p (b), O 1s (c) e N 1s (d) da amostra P2TIPT420\_SrTiON. Apesar de os resultados DRX mostrarem a formação de outros compostos, a análise de XPS mostra que, pelo menos na superfície, o espectro é compatível com SrTiO<sub>3</sub>-N. A Figura 42a mostra a deconvolução do Sr 3d, onde as energias de ligação de Sr 3d<sub>5/2</sub> e Sr 3d<sub>3/2</sub> são representadas por ombros com valores de 133,1 e 134,4 eV, respectivamente. Na Figura 42b é mostrado o espectro de alta resolução de Ti 2p, as energias de ligação de Ti 2p<sub>3/2</sub> e Ti 2p<sub>1/2</sub> aparecem em cerca de 458,3 eV e 464,1 eV, respectivamente, sendo compatível com SrTiO<sub>3</sub>. Na Figura 42c, traz a deconvolução do pico O 1s, o qual apresentou energias de ligação de 531,6 e 529,5 eV. Na Figura 42d mostra o pico do N 1s em 400,2 eV.

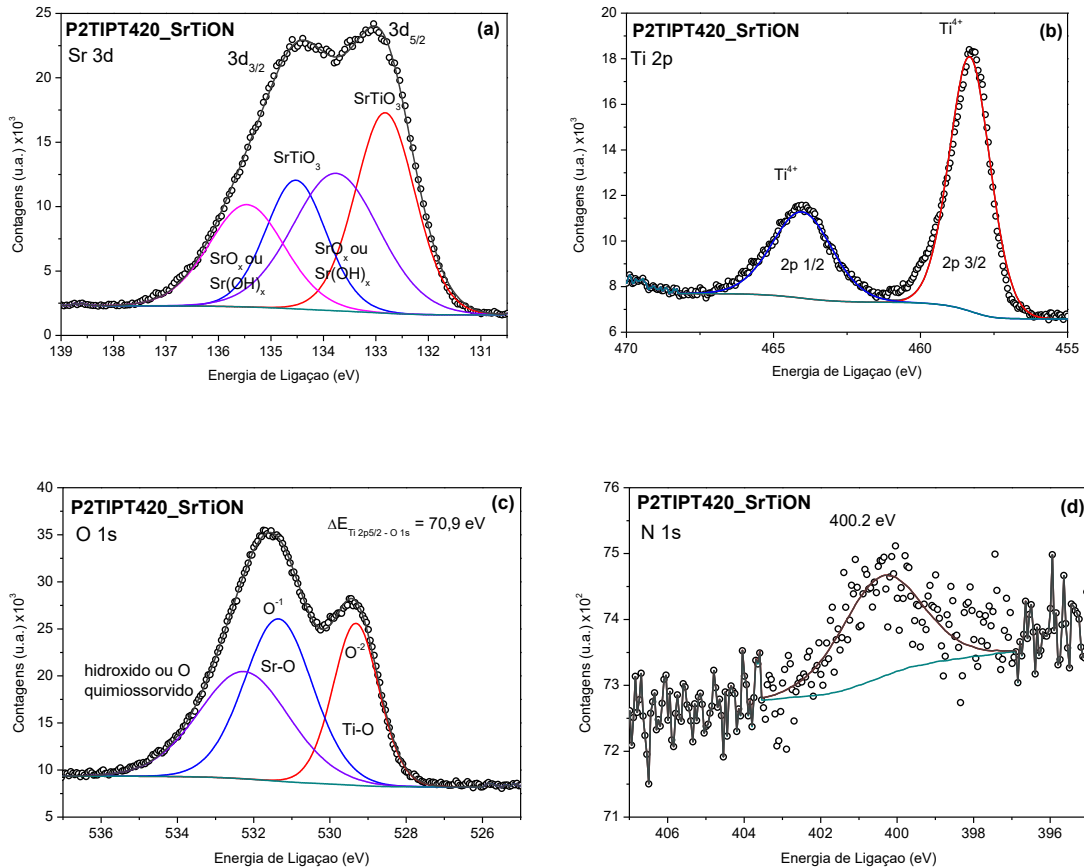


Figura 42. Deconvoluções dos XPS de alta resolução de (a) Sr 3d, (b) Ti 2p, (c) O 1s e (d) N 1s da amostra P2TIPT420\_SrTiON.

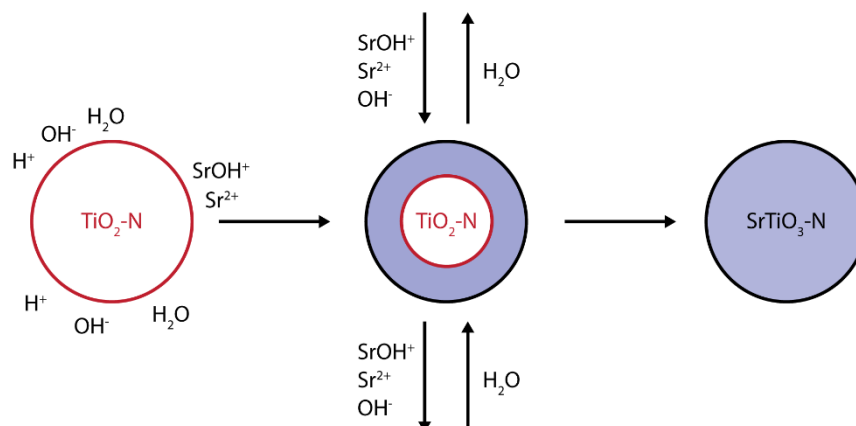
Comparando as duas amostras, a de P2TIPT420\_SrTiON apresenta energias de ligação com valores menores do que os de P1TIPT420\_SrTiON, esses valores inferiores são decorrentes da quantidade de dopantes presentes, ocorrendo estes deslocamentos para menores energias de ligação ocasionadas pela formação de ligações de metal-dopante.<sup>142,143</sup>

### 5.3. MECANISMOS DE FORMAÇÃO DE SrTiO<sub>3</sub>-N

De acordo com o mecanismo de formação de SrTiO<sub>3</sub> a partir de TiO<sub>2</sub> proposto por Eckert Jr e colaboradores<sup>144</sup> a formação pode ocorrer por dois caminhos: i) transformação *in situ* e ii) transformação através de dissolução e precipitação. No processo de transformação *in situ* considera-se que o estrôncio dissolvido reage na superfície do TiO<sub>2</sub>, formando uma camada de SrTiO<sub>3</sub> e os íons Sr<sup>2+</sup> difundem, aumentando a espessura da casca de SrTiO<sub>3</sub> em direção ao centro da partícula até que todo TiO<sub>2</sub> seja convertido. O mecanismo de

transformação por dissolução-precipitação de  $\text{TiO}_2$  para  $\text{SrTiO}_3$  pode ocorrer através de nucleação homogênea ou heterogênea. No processo de nucleação homogênea as ligações Ti-O no  $\text{TiO}_2$  anidro devem ser rompidas para formação do complexo  $[\text{Ti}(\text{OH})_6]^{2-}$  que posteriormente vai reagir com  $\text{Sr}^{2+}$  presente na solução e resultará na formação de  $\text{SrTiO}_3$  precipitado. No processo de nucleação heterogênea o  $\text{TiO}_2$  é hidratado os íons  $\text{Sr}^{2+}$  reagem diretamente com o  $\text{TiO}_2$ .

### i) Processo in-situ



### ii) Processo dissolução-precipitação

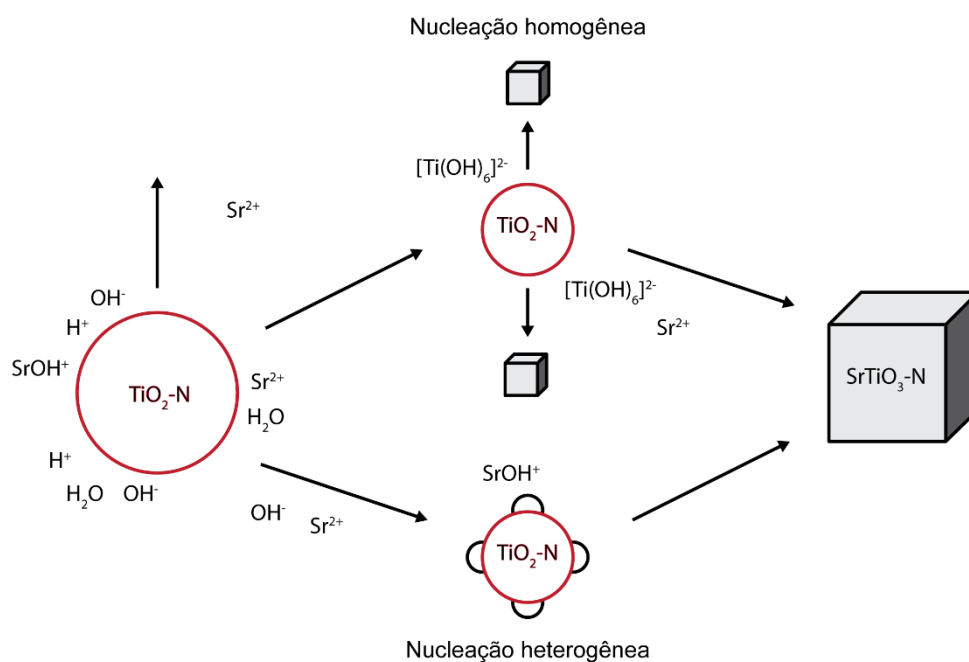
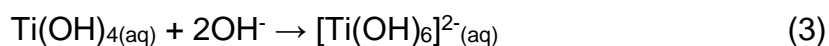
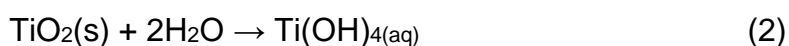
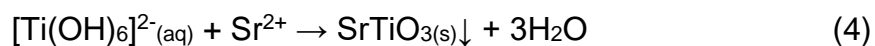


Figura 43. Esquema representando as possíveis reações de formação de  $\text{SrTiO}_3\text{-N}$  por processo in-Situ e processo dissolução-precipitação. Adaptado de Eckert Jr et al.<sup>144</sup>

O mecanismo de dissolução-precipitação para a formação das nanopartículas de  $\text{SrTiO}_3\text{-N}$  pode ser descrito pelas reações:





A sequência que ocorre estas reações está esquematizada na Figura 44, onde, primeiramente, o precursor de estrôncio hidrolisa para produzir íons de estrôncio ( $\text{Sr}^{2+}$ ). Em seguida, a medida que o pó de  $\text{TiO}_2$  entra em contato com os íons hidróxido disponíveis, ocorre a formação de complexos solúveis de  $[\text{Ti}(\text{OH})_6]^{2-}$ . Então, os íons de estrôncio e os complexos  $[\text{Ti}(\text{OH})_6]^{2-}$  são integrados e precipitados mutuamente para produzir uma nova fase  $\text{SrTiO}_3$ . Na etapa (4), conforme a reação de dissolução-precipitação continua, o material de partida  $\text{TiO}_2$  é dissolvido lentamente. Então, os grãos de  $\text{SrTiO}_3$  continuam a se formar até que o precursor inicial de  $\text{TiO}_2$  seja totalmente consumido. Por fim, depois que a reação de dissolução-precipitação ocorre, os pequenos grãos de  $\text{SrTiO}_3$  são gradualmente crescidos para se tornarem grãos maiores e de tamanho uniforme.<sup>145,146,147</sup>

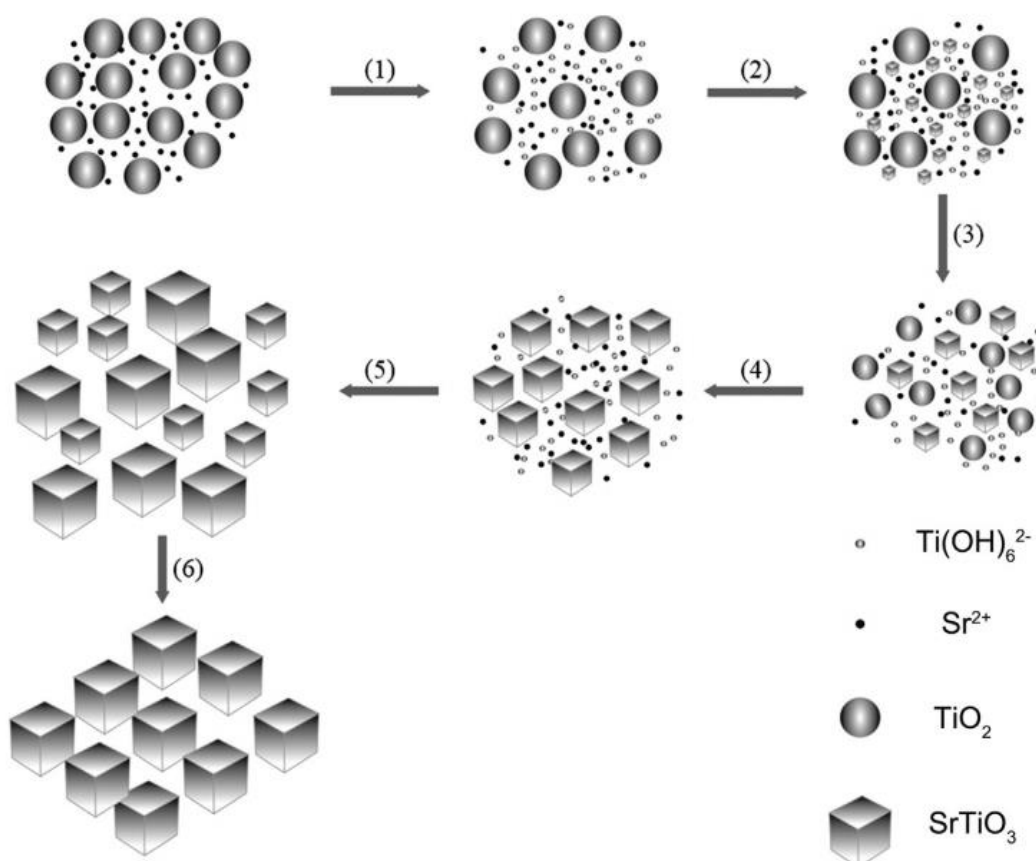


Figura 44. Esquema da síntese das nanopartículas de  $\text{SrTiO}_3\text{-N}$ .<sup>147</sup>

Sugerimos que a taxa de nucleação foi determinada pela reação entre  $[\text{Ti}(\text{OH})_6]^{2-}$  e  $\text{Sr}^{2+}$  uma vez que conversão de  $\text{TiO}_2$  em  $\text{SrTiO}_3$  foi completa para

P1TIPT\_SrTiON, P1TIPT420\_SrTiON, P1TBT\_SrTiON, P1TBT420\_SrTiON, P2TIPT\_SrTiON, P2TBT\_SrTiON. Com base nos resultados obtidos no presente trabalho, sugerimos ainda que o mecanismo predominante para conversão de TiO<sub>2</sub>-N em SrTiO<sub>3</sub>-N, para todas as amostras obtidas de TiO<sub>2</sub>-N sem tratamento térmico e de P1 com tratamento térmico a 420 C seja o mecanismo de dissolução-precipitação e não o processo *in situ*. Esta sugestão se baseia no fato de não termos observado a formação de estruturas que continham TiO<sub>2</sub>-N. Contudo para as amostras P2TIPT\_SrTiON e P2TBT\_SrTiON a reação pode não ter acontecido devido a maior energia necessária para romper as ligações Ti-O no material com maior cristalinidade. De fato, de acordo com a literatura a solubilidade das espécies Ti(OH)<sub>4</sub> preparada à partir do TiO<sub>2</sub> amorfo é significativamente maior que das fases anatase e rutila em uma ampla faixa de temperatura.<sup>148</sup> Portanto, devido a maior dificuldade de formação de [Ti(OH)<sub>6</sub>]<sup>2-</sup> a partir de um material com alta cristalinidade, sugerimos que para P2TIPT\_SrTiON e P2TBT\_SrTiON a reação não ocorreu por dissolução e precipitação.

#### **5.4. PRODUÇÃO DE HIDROGÊNIO POR FOTÓLISE DA ÁGUA**

A Figura 45 mostra a evolução na produção de H<sub>2</sub> obtida das amostras de P1TBT\_SrTiON, P1TIPT\_SrTiON, P2TIPT\_SrTiON e P2TBT\_SrTiON. A maior produção de H<sub>2</sub> de 8,3 μmol.g<sup>-1</sup>.h<sup>-1</sup> foi obtida da amostra P2TBT\_SrTiON partindo de TiO<sub>2</sub>-N de P2TBT. A segunda maior produção de H<sub>2</sub> atingida pela P1TIPT\_SrTiON a uma taxa de 6,0 μmol.g<sup>-1</sup>.h<sup>-1</sup> partindo de TiO<sub>2</sub>-N de P1TIPT.



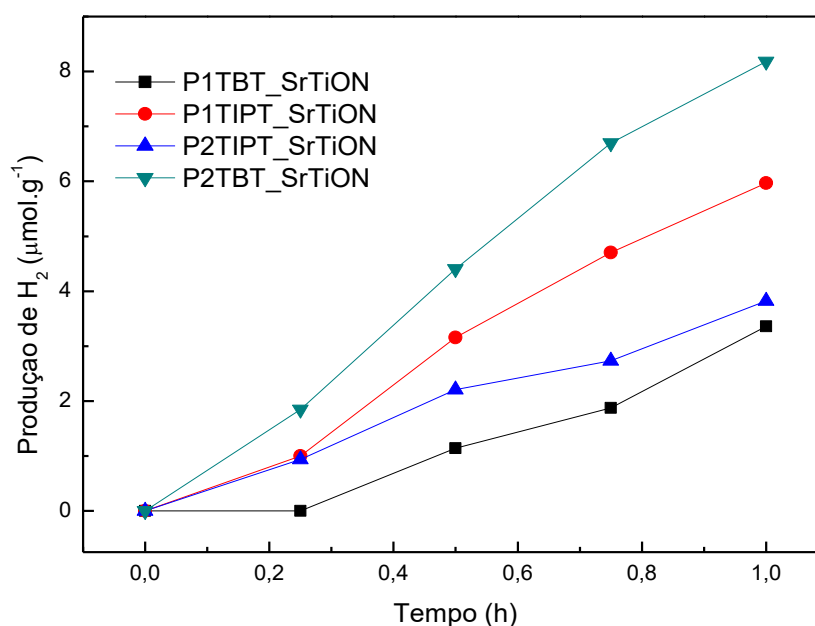


Figura 45. Atividade fotocatalítica da produção de H<sub>2</sub> através da fotólise da água para as amostras de SrTiO<sub>3</sub>-N sintetizadas.

Na Tabela 7 estão mostrados os dados de taxa produção de H<sub>2</sub> das amostras testadas e também os valores dos tamanhos dos cristallitos (D) tanto do SrTiO<sub>3</sub>-N como do TiO<sub>2</sub>-N utilizados como precursores para síntese. Pelos resultados obtidos nessas análises, podemos perceber que, quando sintetizados o precursor via P1, utilizando TIPT se obtém maior eficiência, e quando o precursor for obtido via P2, é mais eficiente quando utilizado TBT, sendo esta última, dentre as análises feitas, o que se obteve maior eficiência dentre todos.

Tabela 7. Taxa de produção de H<sub>2</sub> das amostras medidas. Tamanho do cristallito (D) do SrTiO<sub>3</sub>-N e do TiO<sub>2</sub>-N utilizado como precursor.

Amostra	Produção de H <sub>2</sub> (µmol.g <sup>-1</sup> .h <sup>-1</sup> )	D <sub>SrTiO3</sub> (nm)	D <sub>TiO2</sub> (nm)
<b>P1TBT_SrTiON</b>	3,4	40	-
<b>P1TIPT_SrTiON</b>	6,0	37	-
<b>P2TBT_SrTiON</b>	8,2	36	6
<b>P2TIPT_SrTiON</b>	3,8	30	7

Todas essas medidas foram obtidas antes da pandemia que iniciou em março de 2020 e seriam necessárias mais medições de produção de H<sub>2</sub> para melhores conclusões para os materiais sintetizados.

## 6. CONCLUSÕES

O processo de obtenção e o precursor de titânio utilizado para a síntese das nanopartículas de  $\text{TiO}_2\text{-N}$  tem significativo efeito sobre as características óticas, estruturais e morfológicas das nanoestruturas. Através de análises de espectroscopia na região do UV-Vis foi possível concluir que o processo de obtenção e o precursor de titânio também influenciam na concentração de dopante incorporado na amostra de  $\text{TiO}_2$ . Quanto a maior estabilidade da fase anatase, nas amostras obtidas com TBT através do processo P1, com base em estudos prévios, sugerimos maior a inibição de facetas {112} nestas amostras.

Foi possível sintetizar as perovskitas do tipo  $\text{SrTiO}_3\text{-N}$  no formato de cubos e de esferas. Todos os processos de síntese utilizando  $\text{TiO}_2\text{-N}$  amorfo ou com baixa cristalinidade resultaram na formação de nanopartículas de  $\text{SrTiO}_3\text{-N}$ . Contudo as análises de DRX mostram que sínteses a partir de nanoestruturas de  $\text{TiO}_2\text{-N}$  que sofreram tratamento térmico, apenas as obtidas pelo P1 resultaram em completa conversão para  $\text{SrTiO}_3\text{-N}$ .

As caracterizações das amostras sugerem fortemente que a formação de nanopartículas de  $\text{SrTiO}_3\text{-N}$  a partir de nanopartículas de  $\text{TiO}_2\text{-N}$  amorfas ou com baixa cristalinidade ocorre por mecanismo de dissolução e precipitação. Para amostras com alta cristalinidade este mecanismo não ocorre devido a maior energia de ligação da matriz de  $\text{TiO}_2\text{-N}$ . Embora devido a pandemia não foi possível dar continuidade as medidas de produção de  $\text{H}_2$ , os resultados obtidos mostram que o material pode ser empregado para produção de  $\text{H}_2$  por fotólise, sendo o mais eficiente, dentre os testados, o  $\text{SrTiO}_3\text{-N}$  obtido a partir de  $\text{TiO}_2\text{-N}$  a partir de P2 e TBT.

## REFERÊNCIAS

---

- <sup>1</sup> Dincer, I., Acar, C.; Review and evaluation of hydrogen production methods for better sustainability *International Journal of Hydrogen Energy* **2015**, 40, 11094.
- <sup>2</sup> Crabtree, G. W., Dresselhaus, M. S.; The Hydrogen Fuel Alternative *MRS Bulletin* **2008**, 33, 421.
- <sup>3</sup> Kumar, K., Basera, P., Saini, S., Bhattacharya, S.; Theoretical insights of codoping to modulate electronic structure of TiO<sub>2</sub> and SrTiO<sub>3</sub> for enhanced photocatalytic efficiency *Scientific Reports* **2020**, 10, 15372.
- <sup>4</sup> Fadlallah, M. M., Vlucht, T. J. H., Shibl, M. F., Towards an efficient perovskite visible-light active photocatalyst *Condensed Materials* **2018**, 1.
- <sup>5</sup> Maeda, K.; Rhodium-Doped Barium Titanate Perovskite as a Stable p-type Semiconductor Photocatalyst for Hydrogen Evolution under Visible Light *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2014**, 6, 2167.
- <sup>6</sup> Petrovic M., Chellappan, V., Ramakrishna, S.; Perovskites: Solar cells & engineering applications – materials and device developments *Solar Energy* **2015**, 122, 678.
- <sup>7</sup> Tanakaa, H., Misono, M.; Advances in Designing Perovskite Catalysts *Current Opinion in Solid State and Materials Science* **2001**, 5, 381.
- <sup>8</sup> Moreira, M. L., Paris, E. C., Nascimento, G. S., Longo, V. M., Sambrano, J. R., Mastelaro, V. R., Bernardi, M. I. B., Andre, H., Varela, J. A., Longo, E.; Structural and optical properties of CaTiO<sub>3</sub> perovskite-based materials obtained by microwave-assisted hydrothermal synthesis: An experimental and theoretical insight *Acta Materialia* **2009**, 57, 5174.
- <sup>9</sup> Bartel, C. J., Sutton, C., Goldsmith, B. R., Ouyang, R., Musgrave, C. B., Ghiringhelli, L. M., Scheffler, M; New tolerance factor to predict the stability of perovskite oxides and halides *Sci. Adv.* **2019**;5 eaav0693.
- <sup>10</sup> Grabowska, E.; Selected perovskite oxides: Characterization, preparation and photocatalytic properties—A review *Applied Catalysis B: Environmental* **2016**, 186, 97.
- <sup>11</sup> Rendon-Angeles, J. C., Matamoros-Veloza, Z., Montoya-Cisneros, K. L., Cuevas, J. L., Yanagisawa, K.; Synthesis of perovskites oxides by hydrothermal

---

processing – from thermodynamic modelling to practical processing approaches; *Intech* **2016**, 27.

<sup>12</sup> Segal, D.; Chemical synthesis of ceramics materials *J. Mater. Chem.* **1997**, *7*, 1297

<sup>13</sup> Lu, J., Jiang, Y., Zhang, Y., Huang, J., Xu, X.; Preparation of gas sensing CoTiO<sub>3</sub> nanocrystallites using EDTA as the chelating agent in a sol-gel process *Ceram. Int.* **2015**, *41*, 3714.

<sup>14</sup> Ahn, K. H., Lee, Y-H., Kim, M., Lee, H., Youn, Y-S., Kim, J., Lee, W-W.; Effects of surface area of titanium dioxide precursors on the hydrothermal synthesis of barium titanate by dissolution-precipitation *Ind. Eng. Chem. Res.* **2013**, *52*, 13370

<sup>15</sup> Sayama, K., Mukasa, K., Abe, R., Abe, Y., Arakawa, H.; A new photocatalytic water splitting system under visible light irradiation mimicking a Z-scheme mechanism in photosynthesis *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* **2002**, *148*, 71.

<sup>16</sup> Leapman, R. D., Grunes, L. A., Fejes, P. L.; Study of the L<sub>23</sub> edges in the 3d transition metals and their oxides by electron-energy-loss spectroscopy with comparisons to theory *Physical Review B* **1982**, *26*, 624.

<sup>17</sup> Wang, B., Shen, S., Guo, L.; Surface Reconstruction of Facet-Functionalized SrTiO<sub>3</sub> Nanocrystals for Photocatalytic Hydrogen Evolution *Chem Cat Chem* **2016**, *8*, 798.

<sup>18</sup> Tan, H., Zhao, Z., Zhu, W. B., Coker, E. N., Li, B., Zheng, M., Yu, W., Fan, H., Sun, Z.; Oxygen Vacancy Enhanced Photocatalytic Activity of Perovskite SrTiO<sub>3</sub> *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2014**, *6*, 19184.

<sup>19</sup> Wang, B., Shen, S., Guo, L.; Surface reconstruction of facet-functionalized SrTiO<sub>3</sub> nanocrystals for photocatalytic hydrogen Evolution *Chem Cat Chem* **2016**, *8*, 798.

<sup>20</sup> Cargnello, M., Gordon, T.R., Murray, C.B.; Solution-Phase Synthesis of Titanium Dioxide Nanoparticles and Nanocrystals *Chem Rev.* **2014**, *114*, 9345.

<sup>21</sup> N. Satoh, T. Nakashima and K. Yamamoto; *Scientific Reports*, 2013, **3**, Article number: 1959

<sup>22</sup> H. Wu, Y. Yang, Y. Ou, B. Lu, J. Li, W. Yuan, Y. Wang and Z. Zhang; *Cryst. Growth Des.*, 2018, **18**, 8, 4209–4214.

- 
- <sup>23</sup> R. D. Shannon and J. A. Pask; *J. Am. Ceram. Soc.*, 1965, **48**, 391–98.
- <sup>24</sup> A. A. Gribb and J. F. Banfield, *Am. Mineral.*, 1997, **82**, 717.
- <sup>25</sup> X. Mettan, J. Jaćimović, O. S. Barišić, A. Pisoni, I. Batistić, E. Horváth, S. Brown, L. Rossi, P. Szirmai, B. Farkas, H. Berger & L. Forró. *Commun Phys*, 2019, **2**, 123.
- <sup>26</sup> X. Bai, T. Li, U. Gulzar, E. Venezia, L. Chen, S. Monaco, Z. Dang, M. Prato, S. Marras, P. Salimi, S. Fugattini, C. Capiglia and R. P. Zaccaria; *Nanoscale*, 2020,**12**, 15896-15904
- <sup>27</sup> P. Mazzolini, P. Gondoni, V. Russo, D. Chrastina, C. S. Casari, and A. Li Bassi *J. Phys. Chem. C*. 2015, **119**, 13, 6988–6997.
- <sup>28</sup> Feltrin, J., Sartor, M.N., De Noni Jr, A., Bernardin, A.M., Hotza, D., Labrincha, J.A.; Superfícies fotocatalíticas de titânia em substratos cerâmicos. Parte I: síntese, estrutura e fotoatividade *Cerâmica* **2013**, 59, 632.
- <sup>29</sup> Mital, G. S., Manoj, T.; A review of TiO<sub>2</sub> nanoparticles. *Chinese Sci Bull*, **2011**, 56, 1639.
- <sup>30</sup> Mor, G.K, Varghese O.K., Paulose, M., Shankar, K., Grimes, C.A.; A Review on Highly Ordered, Vertically Oriented TiO<sub>2</sub> Nanotube arrays: Fabrication, Material Properties and solar energy applications *Solar Energy Materials & Solar Cells* **2006**, 90, 2011.
- <sup>31</sup> Nah, Y.-C., Paramasivam, I., Schmuki; Doped TiO<sub>2</sub> Nanotubes: Synthesis and Applications *ChemPhysChem* **2010**, 11, 2698.
- <sup>32</sup> Yang, M., Kim, D., Jha, H., Lee, K., Paul, J., Schmuki, P.; Nb Doping of TiO<sub>2</sub> Nanotubes for an Enhanced Efficiency of Dye-Sensitized Solar Cells *Chem. Commun.***2011**, 47, 2032.
- <sup>33</sup> Noh, J. H., Lee, S., Kim, J. Y., Lee, J.-H., Han, H. S., Choo, C. M., Cho., I. S., Jung, H, S., Hong, K. S.; Functional Multilayered Transparent Conducting Oxide Thin Films for Photovoltaic Devices *J. Phys. Chem. C*. **2009**, 113, 1083.
- <sup>34</sup> Alcorón, H., Hedlund, Johansson, E. M. J., Rensmo, H., Hagfeldt, A., Boschloo, G.; Modification of Nanostructured TiO<sub>2</sub> Electrodes by Electrochemical Al<sup>3+</sup> Insertion: Effects on Dye-Sensitized Solar Cell Performance *J. Phys. Chem. C* **2007**, 111, 13267.

- 
- <sup>35</sup> Shriver, D. F., Atkins, P. W.; *Química Inorgânica*. Bookman: Porto Alegre, **2008**, p.1
- <sup>36</sup> Benvenuti, E. V.; *Química Inorgânica: átomos, moléculas, líquidos e sólidos*. Editora UFRGS: Porto Alegre, **2006**, p.1
- <sup>37</sup> Callister, W. D. Jr., Rethwisch, D. G.; *Ciência e Engenharia de Materiais: uma introdução*. LTC: Rio de Janeiro, **2012**, p.1
- <sup>38</sup> Ko, K. H., Lee, Y. C., Jung, Y. J.; Enhanced Efficiency of Dye-Sensitized TiO<sub>2</sub> Solar Cells (DSSC) by Dopping of metal ions *Journal of Colloid and Interface Science* **2005**, 283, 482.
- <sup>39</sup> Zhang, J. C., Han, Z. Y., Li. Q. Y., Yang, X. Y. Yu, Y., Cao, W. L.; N, S-doped TiO<sub>2</sub> anode effect on performance of dye-sensitized solar cells *Journal of Physics and Chemistry of Solids* **2011**, 72, 1239.
- <sup>40</sup> Berglund, S. P., Hoang, S., Minter, R. L., Fullon, R. R., Mullins, C. B.; Investigation of 35 elements as Single Metal Oxides, Mixed Metal Oxides, or dopants for Titanium Dioxide for Dye-Sensitized Solar Cells *J. Phys. Chem.* **2013**, 25248.
- <sup>41</sup> Bakar, S. A.; Ribeiro, C.; Prospective aspects of preferential {001} facets of N,S-co-doped TiO<sub>2</sub> photocatalysts for visible-light-responsive photocatalytic activity *RSC Advances* **2016**, 6, 89274.
- <sup>42</sup> Ahmad, A., Buzby, S., Ni, C., Ismat Shah, S.; Effect of Nb and Sc Doping on the Phase Transformation of Sol-Gel Processed TiO<sub>2</sub> Nanoparticles *J. Nanosci. Nanotechnol.* **2008**, 8(5), 2410.
- <sup>43</sup> Roose, B., Pathak, S., Steiner, U.; Doping TiO<sub>2</sub> for sensitized solar cells. *Chem. Soc. Rev.*, **2015**, 44, 8326.
- <sup>44</sup> Hoye, R. L. Z., Musselman, K. P., MacManuss-Driscoll, J. L.; Research Update: Dopping ZnO and TiO<sub>2</sub> for solar cells. *APL Mater.*, **2013**, 1, 060701.
- <sup>45</sup> Duan, Y., Fu, N., Liu, Q., Fang, Y., Zhou, X., Zhang, J., Lin, Y.; Sn-Doped TiO<sub>2</sub> Photoanode for Dye-Sensitized Solar Cells. *J. Phys. Chem. C.*, **2012**, 116, 8888.
- <sup>46</sup> Irie, H., Watanabe, Y., Hashimoto, K.; Nitrogen-Concentration Dependence on Photocatalytic Activity of TiO<sub>2-x</sub>N<sub>x</sub> Powders *J. Phys. Chem. B* **2003**, 107, 5483.
- <sup>47</sup> Latini, A., Cavallo, C., Aldibaja, F. K., Gozzi, D., Carta, D., Corrias, A., Lazzarini, L., Salviati, G.; Efficiency Improvement of DSSC Photoanode by

---

Scandium Doping of Mesoporous Titania Beads *J. Phys. Chem. C* **2013**, 117, 25276.

<sup>48</sup> Rossi, G., Pasquini, L., Catone, D., Piccioni, A., Patelli, N., Paladini, A., Molinari, A., Caramori, S., O'Keeffe, P., Boscherini, F.; Charge Carrier Dynamics and Visible Light Photocatalysis in Vanadium-Doped TiO<sub>2</sub> Nanoparticles *Applied Catalysis B: Environmental* **2018**, 603.

<sup>49</sup> Mahmoud, M.S., Ahmed, E., Farghali, A. A., Zaki, A. H., Abdelghani, E. A. M., Barakat, N. A. M.; Influence of Mn, Cu, and Cd-doping for titanium oxide nanotubes on the photocatalytic activity toward water splitting under visible light irradiation *Colloids and Surfaces A* **2018**, 554, 100.

<sup>50</sup> Komaraiah, D., Radha, E., Kalarikkal, N., Sivakumar, J., Reddy, M. V. R., Sayanna, R.; Structural, Optical and Photoluminescence Studies of Sol-Gel Synthesized Pure and Iron Doped TiO<sub>2</sub> Photocatalysts *Ceramics International* **2019**, 45, 25060.

<sup>51</sup> Liu, C., Wang, F., Zhu, S., Xu, Y., Liang, Q, Chen, Z.; Controlled Charge-Dynamics in cobalt-doped TiO<sub>2</sub> Nanowire Photoanodes for Enhanced Photoelectrochemical Water Splitting *Journal of Colloid and Interface Science* **2018**, 530, 403.

<sup>52</sup> Dong, Z. Ding, D., Li, T., Ning, C.; Ni-doped TiO<sub>2</sub> Nanotubes Photoanode for Enhanced Photoelectrochemical Water Splitting *Applied Surface Science* **2018**, 443, 321.

<sup>53</sup> Su, C. Y., Wang, L. C., Liu, W. S., Wang, C. C., Perns, E. P.; Photocatalysis and Hydrogen Evolution of Al- and Zn- Doped TiO<sub>2</sub> Nanotubes Fabricated by Atomic Layer Deposition *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2018**, 10, 33287.

<sup>54</sup> Bauer, D., Roberts, A. J., Matsumi, N., Darr, J. A.; Nano-sized Mo- and Nb-doped TiO<sub>2</sub> as anode materials for high energy and high power hybrid li-ion capacitors *Nanotechnology* **2017**, 28, 195403.

<sup>55</sup> Dermici, S., Dikici, T., Yurddaskal, M., Gultekin, S., Toparli, M., Celik, E.; Synthesis and Characterization of Ag Doped TiO<sub>2</sub> Heterojunction Films and Their Photocatalytic Performances *Applied Surface Science* **2016**, 390, 591.



- 
- <sup>56</sup> Cui, Q., Zhao, X., Lin, H., Yang, L., Chen, H., Zhang, Y., Li, X.; Improved Efficient Perovskite Solar Cells Based on Ta-doped TiO<sub>2</sub> Nanorod Arrays *Nanoscale* **2017**, 9, 18897.
- <sup>57</sup> Priyanka, K. P., Revathy, V. R., Rosmin, P., Thrivedu, B., Elsa, K. M., Nimmymol, J, Balakrishna, K. M., Varghese, T.; Influence of La doping on structural and optical properties of TiO<sub>2</sub> nanocrystals *Materials Characterization* **2016**, 113, 144.
- <sup>58</sup> Asemi, M., Ghanaatshoar, M.; Hydrothermal Growth of One-dimensional Ce-doped TiO<sub>2</sub> Nanostructures for Solid-State DSSCs Comprising Mg-Doped CuCrO<sub>2</sub> *J. Mater. Sci.* **2017**, 52, 489.
- <sup>59</sup> Hernández, J. V., Coste, S., Murillo, A. G., Romo, F. C., Kassiba, A.; Effects of metal doping (Cu, Ag, Eu) on the electronic and optical behavior of nanostructured TiO<sub>2</sub> *Journal of Alloys and Compounds* **2017**, 710, 355.
- <sup>60</sup> Lia, R., Zhaoa, Y., Houa, R., Rena, X., Yuana, S., Loua, Y., Wang, Z., Lib, D., Shia, L.; Enhancement of power conversion efficiency of dye sensitized solar cells by modifying mesoporous TiO<sub>2</sub> photoanode with Al-doped TiO<sub>2</sub> layer *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* **2016**, 319, 62.
- <sup>61</sup> Salazar-Villanueva, M., Cruz-López, A., Zaldívar-Cadena, A. A., Tovar-Corona, A., Guevara-Romero, M. L., Vazquez-Cuchillo, O.; Effect of the electronic state of Ti on M-doped TiO<sub>2</sub> nanoparticles (M=Zn, Ga or Ge) with high photocatalytic activities: A experimental and DFT molecular study *Materials Science in Semiconductor Processing* **2017**, 58, 8.
- <sup>62</sup> Peng, J., Duong, T., Zhou, X., Shen, H., Wu, Y., Mulmudi, H. K., Wan, Y., Zhong, D., Li, J., Tsuzuki, T., Weber, K. J., Catchpole, K. R., White, T. P.; Efficient Indium-Doped TiO<sub>x</sub> Electron Transport Layers for High-Performance Perovskite Solar Cells and Perovskite-Silicon Tandems *Adv. Energy Mater.* **2017**, 7, 1601768.
- <sup>63</sup> Zhuang, H., Zhang, Y., Chu, Z., Long, J., An, X., Zhang, H., Lin, H., Zhang, Z., Wang, X.; Synergy of metal and nonmetal dopants for visible-light photocatalysis: a case-study of Sn and N co-doped TiO<sub>2</sub> *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2016**, 18, 9636.

- 
- <sup>64</sup> Sun, M., Jiang, Y., Tian, M., Yan, H., Liub, R., Yang, L.; Deposition of platinum on boron-doped TiO<sub>2</sub>/Ti nanotube arrays as an efficient and stable photocatalyst for hydrogen generation from water splitting *RSC Adv.* **2019**, *9*, 11443.
- <sup>65</sup> Dong, Z., Ding, D., Li, T., Ning, C.; Facile fabrication of Si-doped TiO<sub>2</sub> nanotubes photoanode for enhanced photoelectrochemical hydrogen generation *Applied Surface Science* **2018**, 125.
- <sup>66</sup> Mumtaz, M.; Mahmood, M. A., Rashid, R., Ahmed, M., Zia, M. A., Ahmad, I.; Investigation of the optical and conductive properties of antimony-doped titanium dioxide using terahertz time-domain spectroscopy *Laser Phys. Lett.* **2018**, *15*, 105603.
- <sup>67</sup> Shao, J., Sheng, W., Wang, W., Li, S, Chen, J., Zhang, Y., Cao, S.; *In situ* synthesis of carbon-doped TiO<sub>2</sub> single-crystal nanorods with a remarkably photocatalytic efficiency *Applied Catalysis B: Environmental* **2017**, *209*, 311.
- <sup>68</sup> Ansari, S. A., Khan, M. M., Ansari, M. O., Cho; M. H. Nitrogen-doped titanium dioxide (N-doped TiO<sub>2</sub>) for visible light photocatalysis *New J. Chem.* **2016**, *40*, 3000.
- <sup>69</sup> Samsudin, E. M., Hamid, S. B. A.; Effect of band gap engineering in anionic-doped TiO<sub>2</sub> photocatalyst *Applied Surface Science* **2017**, *391*, 326.
- <sup>70</sup> Ohno, T., Akiyoshi, M., Umebayashi, T., Asai, K., Mitsui, T., Matsumura, M.; Preparation of S-doped TiO<sub>2</sub> photocatalysts and their photocatalytic activities under visible light *Applied Catalysis A: General* **2004**, *265*, 115.
- <sup>71</sup> Hou, Q., Zheng, Y., Chen, J. F., Zhou, W., Denga, J., Tao, X.; Visible-light-response iodine-doped titanium dioxide nanocrystals for dye-sensitized solar cells *J. Mater. Chem.* **2011**, *21*, 3877.
- <sup>72</sup> Soares, G. B., Bravin, B., Vaz, C. M. P., Ribeiro, C.; Facile synthesis of N-doped TiO<sub>2</sub> nanoparticles by a modified polymeric precursor method and its photocatalytic properties *Applied Catalysis B: Environmental* **2011**, *106*, 287.
- <sup>73</sup> Pillai, S. C., Periyat, P., George, R., McCormack, D. E., Seery, M. K., Hayden, H., Colreavy, J., Corr, D., Hinder, S. J.; Synthesis of High-Temperature Stable Anatase TiO<sub>2</sub> Photocatalyst *J. Phys. Chem. C* **2007**, *111*, 1605.
- <sup>74</sup> Cheng, P., Qiu, J., Gu, M., Jin, Y., Shangguan, W.; Synthesis of shape-controlled titania particles from a precursor solution containing urea *Materials Letters* **2004**, *58*, 3751.

- 
- <sup>75</sup> Kung, H. H., Ko, E. I.; Preparation of oxide catalysts and catalyst supports - A review of recent advances *Chem. Eng. J.* **1996**, 64, 203.
- <sup>76</sup> Y.Y. Mi, Z. Yu, S.J. Wang, X.Y. Gao, A.T.S. Wee, C.K. Ong, C.H.A. Huan, Thermal stability of nitrogen-doped SrTiO<sub>3</sub> films: electronic and optical properties studies, *J. Appl. Phys.* 101 (2007) 63708
- <sup>77</sup> C. Zhang, Y. Jia, Y. Jing, Y. Yao, J. Ma, J. Sun, Effect of non-metal elements (B, C, N, F, P, S) mono-doping as anions on electronic structure of SrTiO<sub>3</sub>, *Comput. Mater. Sci.* 79 (2013) 69–74
- <sup>78</sup> Y.Y. Mi, S.J. Wang, J.W. Chai, J.S. Pan, C.H.A. Huan, Y.P. Feng, C.K. Ong, Effect of nitrogen doping on optical properties and electronic structures of SrTiO<sub>3</sub> films, *Appl. Phys. Lett.* 89 (2006) 231922
- <sup>79</sup> C. Zhang, Y. Jia, Y. Jing, Y. Yao, J. Ma, J. Sun, Effect of non-metal elements (B, C, N, F, P, S) mono-doping as anions on electronic structure of SrTiO<sub>3</sub>, *Comput. Mater. Sci.* 79 (2013) 69–74.
- <sup>80</sup> X.X. Liao, H.Q. Wang, J.C. Zheng, Tuning the structural, electronic, and magnetic properties of strontium titanate through atomic design: a comparison between oxygen vacancies and nitrogen doping, *J. Am. Ceram. Soc.* 96 (2013) 538–543.
- <sup>81</sup> Miyauchi, M., Takashio, M., Tobimatsu, H.; Photocatalytic Activity of SrTiO<sub>3</sub> Codoped with Nitrogen and Lanthanum under Visible Light Illumination, *Langmuir* **2004**, 20, 1, 232.
- <sup>82</sup> Sulaeman, U., Yin, S., Sato, T.; Solvothermal Synthesis and Photocatalytic Properties of Nitrogen-Doped SrTiO<sub>3</sub> Nanoparticles, *J. Nanomater.* **2010**, 2010, 1.
- <sup>83</sup> Y.Y. Mi, S.J. Wang, Y.P. Feng *Appl. Phys. Lett.*, 89 (2006), p. 231922
- <sup>84</sup> Liu, J. W., Chen, G., Li., Z. H., Zhang, Z. G.; Electronic structure and visible light photocatalysis water splitting property of chromium-doped SrTiO<sub>3</sub>, *Journal of Solid State Chemistry* **2006**, 179, 3704.
- <sup>85</sup> Yu, H., Wang, J., Yan, S., Yu, T., Zou. Z.; Elements doping to expand the light response of SrTiO<sub>3</sub>, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* **2014**, 275, 65.

- 
- <sup>86</sup> Qin, Y., Wang, G., Wang, Y., Study on the photocatalytic property of La-doped CoO/SrTiO<sub>3</sub> for water decomposition to hydrogen, *Catalysis Communications* **2007**, 8, 926.
- <sup>87</sup> Yu, H., Yan, S., Li, Z., Yu, T., Zou, Z.; Efficient visible-light-driven photocatalytic H<sub>2</sub> production over Cr/N-codoped SrTiO<sub>3</sub>, *International Journal of Hydrogen Energy* **2012**, 37, 12120.
- <sup>88</sup> 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* **2012**, 37, 5540.
- <sup>89</sup> Kuang, Q., Yang, S.; Template Synthesis of Single-Crystal-Like Porous SrTiO<sub>3</sub> Nanocube Assemblies and Their Enhanced Photocatalytic Hydrogen Evolution, *Appl. Mater. Interfaces* **2013**, 5, 3683.
- <sup>90</sup> Sato, A., Nakamura, R., Abe, S.; Visible-light sensitization of TiO<sub>2</sub> photocatalysts by wet-method N doping *Applied Catalysis A: General* **2005**, 284, 131.
- <sup>91</sup> Miao, L., Jin, P., Kaneko, K., Terai, A., Nabatova-Gabain, N., Tanemura, S.; Preparation and characterization of polycrystalline anatase and rutile TiO<sub>2</sub> films by rf magnetron sputtering *Applied Surface Science* **2003**, 212, 255.
- <sup>92</sup> Reddy, K. M., Manorama, S. V., Reddy, A. R.; Bandgap studies on anatase titanium dioxide nanoparticles *Materials Chemistry and Physics* **2002**, 78, 239.
- <sup>93</sup> Sathish, M., Viswanathan, B., Viswanath, R. P., Gopinath, C. S.; Synthesis, characterization, electronic structure, and photocatalytic activity of Nitrogen-doped TiO<sub>2</sub> nanocatalyst *Chem. Mater.* **2005**, 17, 6349.
- <sup>94</sup> Liu, S. H., Syu, H. R.; One-step fabrication of N-doped mesoporous TiO<sub>2</sub> nanoparticles by self-assembly for photocatalytic water splitting under visible light *Applied Energy* **2012**, 100, 148.
- <sup>95</sup> Vorkapic, D., Matsoukas, D.ç Effect of temperature and alcohols in the preparation of titania nanoparticles from alkoxides *Journal of the American Ceramic Society.* **1998**, 81, 2815.
- <sup>96</sup> Manasi Manoj Karkare, Choice of precursor not affecting the size of anatase TiO<sub>2</sub> nanoparticles but affecting morphology under broader view *Int Nano Lett* **2014**, 4,111

- 
- <sup>97</sup> Dawson, M., Soares, G. B., Ribeiro, C.; Influence of calcination parameters on the synthesis of N-doped TiO<sub>2</sub> by the polymeric precursors method *Journal of Solid State Chemistry* **2014**, 215, 211.
- <sup>98</sup> Yan, J., Wu, G., Guan, N., Li, L., Li, Z., Cao, Z.; Understanding the effect of the surface/bulk defects on the photocatalytic activity of TiO<sub>2</sub>: anatase versus rutile *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2013**, 15, 10978.
- <sup>99</sup> Liu, N., Zhao, Y., Wang, X., Peng, H., Li, G.; Facile synthesis and enhanced photocatalytic properties truncated bipyramid-shaped anatase TiO<sub>2</sub> nanocrystals *Materials Letters* **2013**, 102, 53.
- <sup>100</sup> R. L. Penn and J. F. Banfield; *Am Miner*, 1999, **84**, 871
- <sup>101</sup> S. Zhu, S. Xie and Zhi-Pan Liu; *J. Am. Chem. Soc.*, 2015, **137**, 11532-11539
- <sup>102</sup> Yoganarasimhan, S. R., Rao, C.; N. R. *Trans. Faraday Soc.* **1962**, 58, 1579
- <sup>103</sup> R. D. Shannon, R. D., Pask, J. A.; Kinetics of the Anatase–Rutile Transformation *J. Am. Ceram. Soc.* **1965**, 48, 391.
- <sup>104</sup> Gribb, A. A., Banfield, J. F.; Particle size effects on transformation kinetics and phase stability in nanocrystalline TiO<sub>2</sub> *Am. Mineral.* **1997**, 82, 717.
- <sup>105</sup> Winardi, S., Mukti, R. R., Kumar, K. N. P., Wang, J., Wunderlich, W., Okubo, T.; Critical Nuclei Size, Initial Particle Size and Packing Effect on the Phase Stability of Sol-Peptization-Gel-Derived Nanostructured Titania; *Langmuir* **2010**, 26, 7, 4567.
- <sup>106</sup> Marcos Fernández-García, Xianqin Wang, Carolina Belver, Jonathan C. Hanson, and José A. Rodríguez; Anatase-TiO<sub>2</sub> Nanomaterials: Morphological/Size Dependence of the Crystallization and Phase Behavior Phenomena *J. Phys. Chem. C* **2007**, 111, 2, 674.
- <sup>107</sup> Penn, R. L., Banfield, J. F.; Formation of Rutile nuclei at anatase {112} twin interfaces and the phase transformation mechanism in nanocrystalline titania *Am. Miner.* **1999**, 84, 871.
- <sup>108</sup> Sheng-Cai Zhu, Song-Hai Xie and Zhi-Pan Liu; Nature of Rutile Nuclei in Anatase-to-Rutile Phase Transition; *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, 137, 35, 11532.
- <sup>109</sup> Yan, J., Wu, G., Guan, N., Li, L., Li, Z., Cao, X., Understanding the effect of surface / bulk defects on the photocatalytic activity of TiO<sub>2</sub>: anatase versus rutile *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2013**, 15, 10978.

- 
- <sup>110</sup> O. Diwald, T. L. Thompson, T. Zubkov, S. D. Walck, J. T. Yates, Photochemical Activity of Nitrogen-Doped Rutile TiO<sub>2</sub> (110) in Visible Light. *J. Phys. Chem. B* **2004**, 108, 6004.
- <sup>111</sup> J. A Rodriguez, T. Jirsak, J. Dvorak, S. Sambasivan, D. Fischer, Reaction of NO<sub>2</sub> with Zn and ZnO: Photoemission, XANES, and Density Functional Studies on the Formation of NO<sub>3</sub>. *J. Phys. Chem. B* **2000**, 104, 319–328
- <sup>112</sup> Prasai, B., Cai, B., Underwood, M. K., Lewis, J. P., Drabold, D. A., Properties of amorphous and crystalline titanium dioxide from first principles *J. Mater. Sci.* **2012**, 47, 7515
- <sup>113</sup> Di Valentin, C., Finazzi, E., Pacchioni, G., Selloni, A. Livraghi, S., Paganini, M. C., Giamello, E.; N-doped TiO<sub>2</sub>: Theory and experimente *Chemical Physics* **2007**, 339, 44.
- <sup>114</sup> Cong, Y., Jinlong Zhang, J., Chen, F., Anpo, M.; Synthesis and Characterization of Nitrogen-Doped TiO<sub>2</sub> Nanophotocatalyst with High Visible Light Activity *J. Phys. Chem. C* **2007**, 111, 6976.
- <sup>115</sup> Cheng, X., Yu, X., Xing, Z., Yang, L.; Synthesis and characterization of N-doped TiO<sub>2</sub> and its enhanced visible-light photocatalytic activity *Arabian Journal of Chemistry* **2016**, 9, S1706.
- <sup>116</sup> Hu, S.; Wang, A.; Li, X.; Lowe, H. Hydrothermal synthesis of well-dispersed ultrafine N-doped TiO<sub>2</sub> nanoparticles with enhanced photocatalytic activity under visible light. *J. Phys. Chem. Solids* **2010**, 71, 156–162.
- <sup>117</sup> Gomes J, Lincho J, Domingues E, Quinta-Ferreira R. M, Martins R. C., N–TiO<sub>2</sub> Photocatalysts: A Review of Their Characteristics and Capacity for Emerging Contaminants Removal, water. **2019**. 11. 373.
- <sup>118</sup> Kassahun, S.K.; Kiflie, Z.; Shin, D.W.; Park, S.S.; Jung, W.Y.; Chung, Y.R. Optimization of sol-gel synthesis parameters in the preparation of N-doped TiO<sub>2</sub> using surface response methodology. *J. Sol-Gel Sci. Technol.* **2017**, 82, 322.
- <sup>119</sup> Pérez, E.; Torres, M.F.; Morales, G.; Murgia, V.; Sham, E. Synthesis of N-TiO<sub>2</sub> Effect of the Concentration of Nitrogen in the Band Gap. *Procedia Mater. Sci.* **2015**, 8, 649.
- <sup>120</sup> Rizzo, L.; Sannino, D.; Vaiano, V.; Sacco, O.; Scarpa, A.; Pietrogiacomini, D. Effect of solar simulated N-doped TiO<sub>2</sub> photocatalysis on the inactivation and

---

antibiotic resistance of an E. coli strain in biologically treated urban wastewater. *Appl. Catal. B Environ.* **2014**, 144, 369–378.

<sup>121</sup> R. Jothi Ramalingam, Prabhakarn Arunachalam, T. Radhika, K. R. Anju, K. C. Nimitha, H A. Al-Lohedan *Int. J. Electrochem. Sci.*, 12 **2017** 797 – 811

<sup>122</sup> Ye Cong, Jinlong Zhang, Feng Chen, Masakazu Anpo *J. Phys. Chem. C* **2007**, 111, 6976-6982

<sup>123</sup> R. G. Palgrave; D. J. Payne; R. G. Egdell, Nitrogen Diffusion in Doped TiO<sub>2</sub> (110) Single Crystals: A Combined XPS and SIMS Study. *J. Mater. Chem.* **2009**, 19, 8418.

<sup>124</sup> O. Diwald, T. L. Thompson, T. Zubkov, S. D. Walck, J. T. Yates, Photochemical Activity of Nitrogen-Doped Rutile TiO<sub>2</sub> (110) in Visible Light. *J. Phys. Chem. B* **2004**, 108, 6004.

<sup>125</sup> Wang, Y., Li, L., Huang, X., Li, Q., Li, G.ç New insights into fluorinated TiO<sub>2</sub> (brookite, anatase and rutile) nanoparticles as efficient photocatalytic redox catalysts *RSC Adv.* **2015**, 5, 34302.

<sup>126</sup> Valentin, C.D.; Finazzi, E.; Pacchioni, G.; Selloni, A.; Livraghi, S.; Paganini, M.C.; Giamello, E. N-doped TiO<sub>2</sub> : Theory and experiment. *Chem. Phys.* **2007**, 339, 44.

<sup>127</sup> Yang, G.; Jiang, Z.; Shi, H.; Xiao, T.; Yan, Z. Preparation of highly visible-light active N-doped TiO<sub>2</sub> photocatalyst. *J. Mater. Chem.* **2010**, 20, 5301–5309.

<sup>128</sup> Lin, Y. H., Weng, C. H., Srisvatav, A. L., Lin, Y. T., Tzeng, J. H.; Facile Synthesis and Characterization of N-doped TiO<sub>2</sub> Photocatalyst and its visible-light activity for photo-oxidation of ethylene *Journal of Nanomaterials* **2015**, 807394, 1.

<sup>129</sup> Dong, L., Shi, H., Cheng, K., Wang, Q., Weng, W., Han, W.; Shape-controlled growth of SrTiO<sub>3</sub> polyhedral submicro/nanocrystals *Nano Res.* **2014**, 7, 1311.

<sup>130</sup> Mei Yu, Yanbing Meng, Jindan Zhang, Jianhua Liu, Songmei Li, *J Mater Sci: Mater Electron* **2017**,28:4138–4145

<sup>131</sup> M. Altomare, N. T. Nguyen, S. Hejazi, P. Schmuki, A cocatalytic electron-transfer cascade site-selectively placed on TiO<sub>2</sub> nanotubes yields enhanced photocatalytic H<sub>2</sub> evolution. *Adv. Funct. Mater.* **2018**, 28, 1704259.

- 
- <sup>132</sup> Enduo Feng , Tingting Zheng, Xiaoxiao He, Jinqian Chen, Yang Tian, *Sci. Adv.* **2018**;4: 3494
- <sup>133</sup> Xing, G., Zhao, L., Sun, T., Su, Y., Wang, X., Hydrothermal derived nitrogen doped SrTiO<sub>3</sub> for eficiente visible light driven photocatalytic reduction of chromium (VI) *Springer Plus* **2016**, 5, 1132.
- <sup>134</sup> Eckert Jr, J. O., Hung-Houston, C. C., Gersten, B. L., Lencka, M. M., Riman, R. E.; Kinetics and mechanism of hydrothermal synthesis of barium titanate *J. Am. Ceram. Soc.* **1996**, 79, 2929
- <sup>135</sup> Dong, L., Shi, H., Cheng, K., Wang, Q., Weng, W., Han, W; Shape-controlled growth of SrTiO<sub>3</sub> polyhedral submicro/ nanocrystals *Nano Research* **2014**, 7, 1311.
- <sup>136</sup> Jing Xu, Yuelin Wei, Yunfang Huang, Jing Wang, Xuanqing Zheng, Zhixian Sun, Leqing Fan, Jihuai Wu, *Ceramics international*, 40, **2014**, 10583
- <sup>137</sup> P. Xiang, X. Li, H. Wang, G. Liu, T. Shu, Z. Zhou, Z. Ku, Y. Rong, M. Xu, L. Liu, M. Hu, Y. Yang, W. Chen, T. Liu, M. Zhang, H. Han, Mesoporous nitrogen-doped TiO<sub>2</sub> sphere applied for quasi-solid-state dye-sensitized solar cell, *Nanoscale Res. Lett.* 6 (2011) 1–5.
- <sup>138</sup> A. Uedono, M. Kiyohara, K. Shimoyama, K. Yamabe, T. Ohdaira, R. Suzuki, T. Mikado, Defects introduced into SrTiO<sub>3</sub> by auto-feeding epitaxy studied using positron annihilation technique, *Mater. Sci. Semicond. Process.* 6 (2003) 367–369
- <sup>139</sup> Zhu, L., Gu, W., Chen, J., Liu, H., Zhang, Y., Wu, Q., Zhang, Y., Fu, Z., Lu, Y.; Improving the photocatalytic hydrogen production of SrTiO<sub>3</sub> by in situ loading ethylene glycol as a co-catalyst *Inorg. Chem. Front.* **2020**, 7, 4133.
- <sup>140</sup> Mi, Y.Y., Yu, Z., Wang, S. J., Gao, Y., Wee, A. T. S., Ong, C. K., Huan, C. H. A.; Thermal stability of nitrogen-doped SrTiO<sub>3</sub> films: Electronic and optical properties studies *J. Appl. Phys.* **2007**, 101, 063708.
- <sup>141</sup> Souza, A. E., Santos, Barra, B. C., Macedo Jr., W. D., Teixeira, S. R., Santos, C. M., Senos, A. M. O. R., Amaral, L., Longo, E.; Photoluminescence of SrTiO<sub>3</sub>: Influence of Particle Size and Morphology *Crys. Growth Des.* **2012**, 12, 5671.



- 
- <sup>142</sup> Yu, H., Wang, J., Yan, S., Yu, T., Zou, Z.; Elements doping to expand the light response of SrTiO<sub>3</sub> *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* **2014**, 275, 65.
- <sup>143</sup> Wu, L. Q., Li, Y. C., Li, S. Q., Li, Z. Z., Tang, G. D., Qi, W. H., Xue, L. C., Ge, X. S., Ding, L. L., Method for estimating ionicities of oxides using O1s photoelectron spectra *AIP Advances* **2015**, 5, 097210.
- <sup>144</sup> Eckert Jr, J. O., Hung-Houston, C. C., Gersten, B. L., Lencka, M. M., Riman, R. E.; Kinetics and mechanism of hydrothermal synthesis of barium titanate *J. Am. Ceram. Soc.* **1996**, 79, 2929.
- <sup>145</sup> Phoon, B. L., Lai, C. W., Juan, J. C., Show, P. L., Chen, W. H.; A review of synthesis and morphology of SrTiO<sub>3</sub> for energy and Other applications, *Int. J. Energy Research* **2019**, 43, 5151.
- <sup>146</sup> Niishiro, R., Tanaka, S., Kudo, A.; Hydrothermal-synthesized SrTiO<sub>3</sub> photocatalyst codoped with rhodium and antimony with visible-light response for sacrificial H<sub>2</sub> and O<sub>2</sub> evolution and application to overall water splitting, *Applied Catalysis B: Environmental* **2014**, 150, 187.
- <sup>147</sup> Zhang, Y., Zhong, L., Duan, D.; Single-step hydrothermal synthesis of strontium titanate nanoparticles from crystalline anatase titanium dioxide, *Ceramics International* **2015**, 41, 13516.
- <sup>148</sup> Kalyani, V., Vasile, B. S., Lanculescu, A., Testino, A., Carino, A., Buscaglia, M. T., Buscaglia, B., Nanni, P.; Hydrothermal Synthesis of SrTiO<sub>3</sub>: Role of Interfaces, *Cryst. Growth Des.* **2015**, 15, 5712.

# ANEXOS

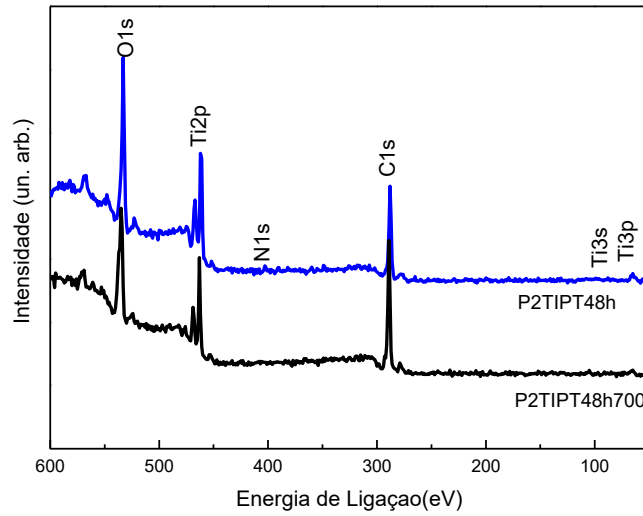


Figura 1. XPS das amostras de  $\text{TiO}_2\text{-N}$  sintetizados P2 48h.

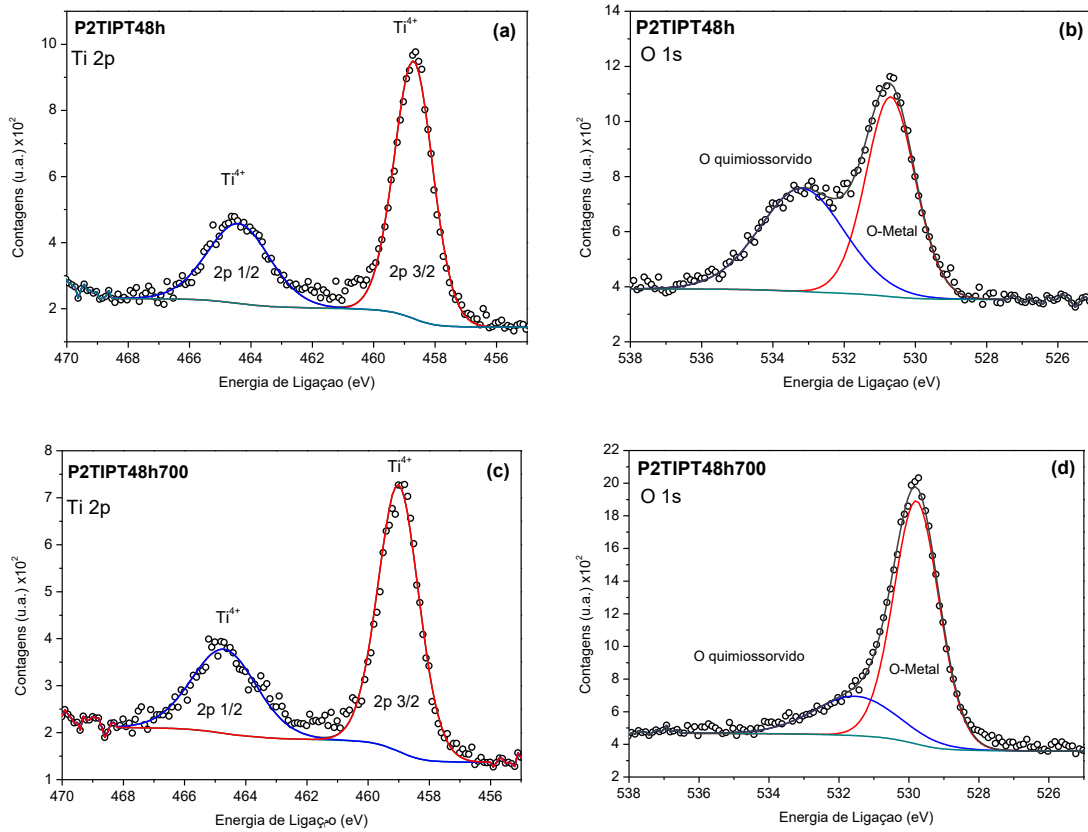
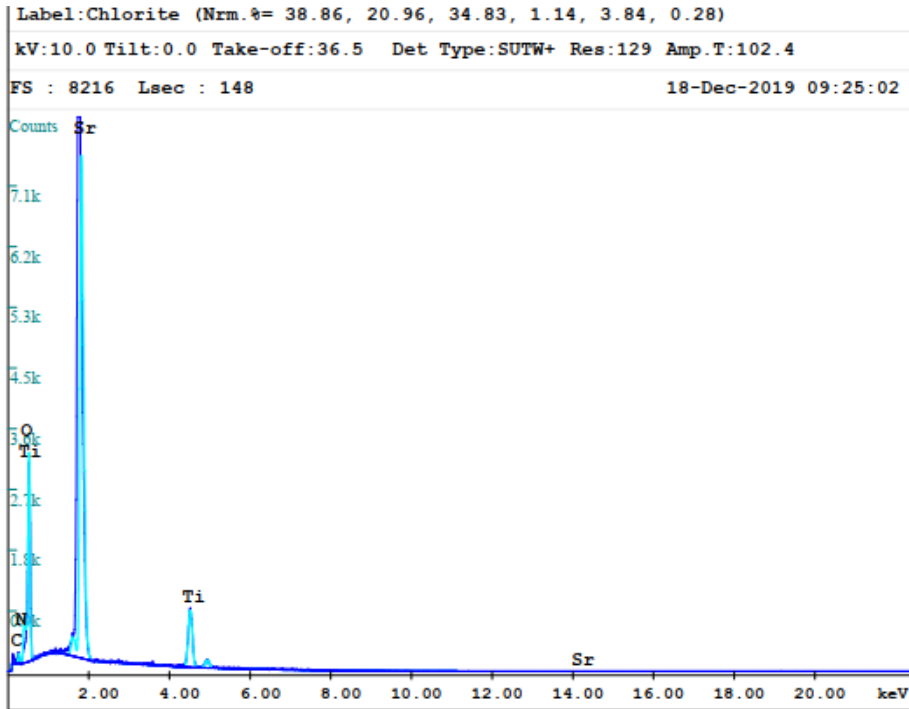


Figura 2. Deconvolução dos XPS de alta resolução de Ti 2p e O 1s das amostras de P2 48h.



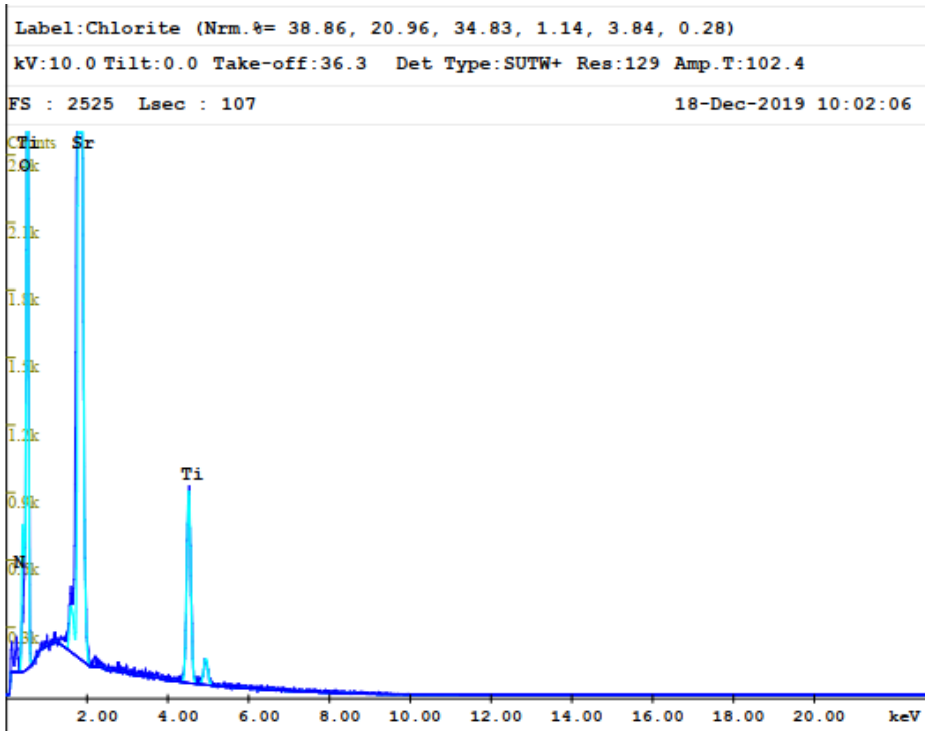
EDAX ZAF Quantification (Standardless)

Element Normalized  
SEC Table : Default

Element	Wt %	At %	K-Ratio	Z	A	F
C K	2.35	8.12	0.0053	1.2554	0.1787	1.0002
N K	0.00	0.00	0.0000	1.2398	0.2503	1.0005
O K	18.05	46.79	0.0621	1.2254	0.2807	1.0002
SrL	60.76	28.77	0.5401	0.8984	0.9890	1.0005
TiK	18.85	16.32	0.1874	1.0236	0.9714	1.0000
Total	100.00	100.00				

Element	Net Inte.	Bkqd Inte.	Inte. Error	P/B
C K	4.50	4.65	6.78	0.97
N K	0.00	4.90	0.00	0.00
O K	99.23	5.87	0.87	16.91
SrL	375.12	11.73	0.44	31.98
TiK	57.36	5.12	1.18	11.20

Figura 3. EDX deP1TBT\_SrTiON.



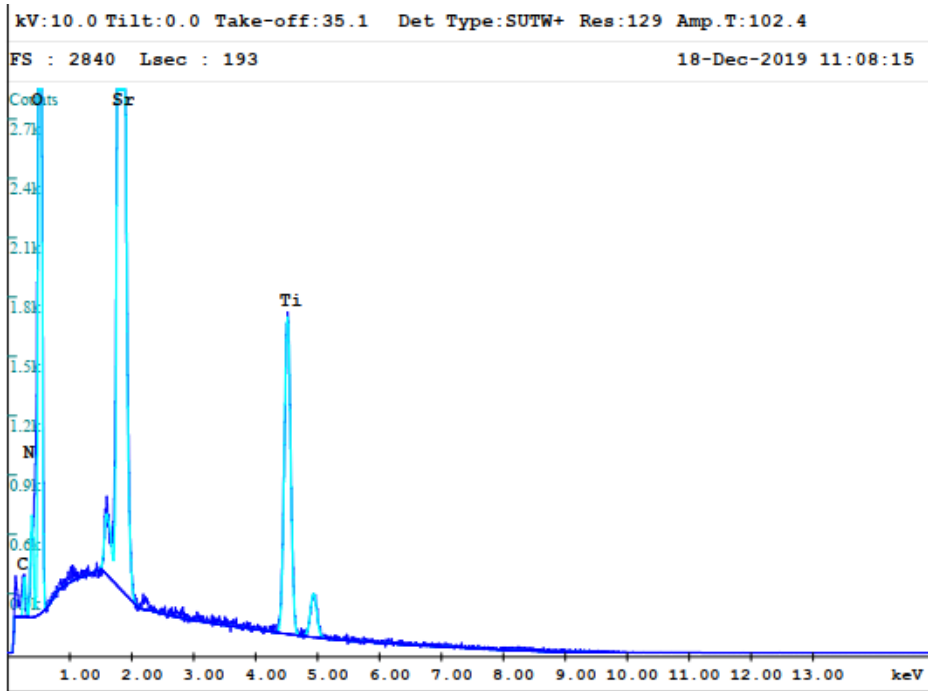
EDAX ZAF Quantification (Standardless)  
 Element Normalized  
 SEC Table : Default

Element	Wt %	At %	K-Ratio	Z	A	F
N K	0.00	0.00	0.0000	1.2274	0.2773	1.0007
O K	22.20	55.61	0.0755	1.2131	0.2803	1.0002
SrL	54.57	24.96	0.4777	0.8890	0.9839	1.0007
TiK	23.23	19.43	0.2290	1.0118	0.9743	1.0000
Total	100.00	100.00				

Element	Net Inte.	Bkgd Inte.	Inte. Error	P/B
N K	0.00	5.64	0.00	0.00
O K	137.81	6.37	0.86	21.62
SrL	378.98	13.45	0.51	28.18
TiK	80.10	6.23	1.16	12.85

Figura 4. EDX P1TIPT\_SrTiON.



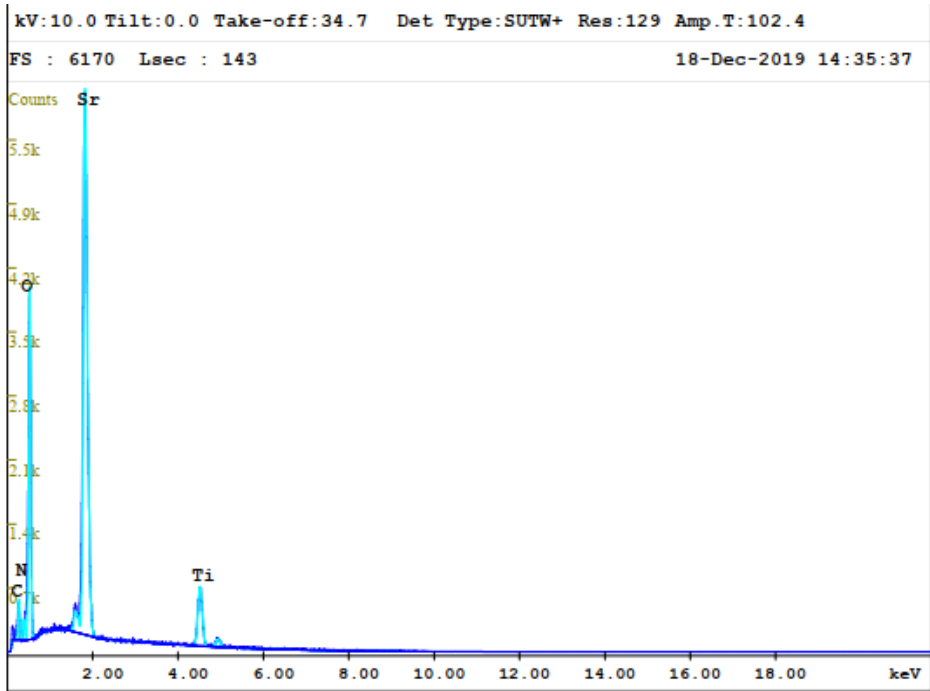
EDAX ZAF Quantification (Standardless)  
 Element Normalized  
 SEC Table : Default

Element	Wt %	At %	K-Ratio	Z	A	F
C K	1.90	5.46	0.0048	1.2134	0.2086	1.0003
N K	3.46	8.52	0.0123	1.1985	0.2951	1.0007
O K	23.12	49.82	0.0747	1.1847	0.2726	1.0001
SrL	46.84	18.43	0.4006	0.8675	0.9851	1.0007
TiK	24.68	17.76	0.2379	0.9855	0.9781	1.0000
Total	100.00	100.00				

Element	Net Inte.	Bkgd Inte.	Inte. Error	P/B
C K	4.61	5.61	6.20	0.82
N K	12.36	5.52	2.81	2.24
O K	134.61	6.05	0.65	22.25
SrL	314.45	14.95	0.42	21.04
TiK	82.64	6.31	0.85	13.09

Figura 5. EDX de P2TIPT\_SrTiON.



EDAX ZAF Quantification (Standardless)  
 Element Normalized  
 SEC Table : Default

Element	Wt %	At %	K-Ratio	Z	A	F
C K	6.76	18.13	0.0160	1.2074	0.1966	1.0002
N K	2.67	6.14	0.0082	1.1926	0.2569	1.0006
O K	22.95	46.24	0.0794	1.1789	0.2935	1.0002
SrL	52.51	19.32	0.4514	0.8633	0.9954	1.0004
TiK	15.11	10.17	0.1447	0.9814	0.9757	1.0000
Total	100.00	100.00				

Element	Net Inte.	Bkgd Inte.	Inte. Error	P/B
C K	13.83	5.34	2.99	2.59
N K	7.45	5.18	4.73	1.44
O K	129.17	5.53	0.76	23.37
SrL	319.91	11.70	0.48	27.34
TiK	45.42	5.60	1.38	8.10

Figura 6. EDX de P2TBT\_SrTiON.