

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL (UFRGS)

Escola de Engenharia

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

**SÍNTESE POR COPRECIPITAÇÃO ASSISTIDA POR TRATAMENTO  
TÉRMICO DE  $\text{NaNbO}_3$  E  $\text{Ag}/\text{NaNbO}_3$ , SUA CARACTERIZAÇÃO  
MICROESTRUTURAL E AVALIAÇÃO COMO CATALISADOR PARA A  
PRODUÇÃO DE  $\text{H}_2$  VIA ELETRÓLISE DA ÁGUA**

Eduardo Souza da Cunha

Engenheiro Ambiental

Dissertação de Mestrado

Porto Alegre, RS

2024

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL

Escola de Engenharia

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

(PPGE3M)

**SÍNTESE POR COPRECIPITAÇÃO ASSISTIDA POR TRATAMENTO  
TÉRMICO DE  $\text{NaNbO}_3$  E  $\text{Ag}/\text{NaNbO}_3$ , SUA CARACTERIZAÇÃO  
MICROESTRUTURAL E AVALIAÇÃO COMO CATALISADOR PARA A  
PRODUÇÃO DE  $\text{H}_2$  VIA ELETRÓLISE DA ÁGUA**

Dissertação apresentada ao programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais – PPGE3M, como parte dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Engenharia. Área de concentração: Ciências e Tecnologia dos Materiais

Eduardo Souza da Cunha

Orientador: Prof. Dr. Carlos Pérez Bergmann

Coorientadora: Prof.<sup>a</sup> Dra. Ana Paula Garcia

Porto Alegre, RS

2024

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

Área de concentração: Ciência e Tecnologia dos Materiais.

Orientador: Prof. Dr. Carlos Pérez Bergmann

Coorientadora: Profa. Dra. Ana Paula Garcia

BANCA EXAMINADORA:

Profa. Dra. Vânia Caldas de Souza – UFRGS

Prof. Dr. Ênio Leandro Machado – UNISC

Prof. Dr. Tiago Bender Wermuth – UNESC

Coordenador do PPGE3M

Prof. Dr. Rodrigo Peroni

## **AGRADECIMENTOS**

Agradeço ao Prof. Dr. Carlos Pérez Bergmann, pela orientação.

À Prof.<sup>a</sup> Dra. Ana Paula Garcia, pela coorientação.

À Prof.<sup>a</sup> Dra. Tania Maria Basegio, pela coorientação.

À Prof.<sup>a</sup> Dra. Annelise Kopp Alves, pela ajuda.

À Prof.<sup>a</sup> Dra. Adriane Assis Lawisch Rodriguez.

Ao Henrique Emílio Aguilar, pela parceria.

E a todos que colaboraram de alguma maneira.

Ao Programa de Recursos Humanos da Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis - PRH ANP 13.1 e Financiadora de Estudos e Projeto - FINEP, pelo suporte financeiro.

## SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	1
2.OBJETIVO.....	4
2.1 OBJETIVOS ESPECÍFICOS .....	4
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	5
3.1 ELETRÓLISE PARA A GERAÇÃO DE GÁS HIDROGÊNIO (H <sub>2</sub> ) .....	5
3.2 MATERIAIS COM ESTRUTURA PEROVSKITA .....	5
3.3 NIOBATO DE SÓDIO (NaNbO <sub>3</sub> ).....	8
3.4 MÉTODOS DE SÍNTESE DO NIOBATO DE SÓDIO (NaNbO <sub>3</sub> ) .....	11
3.5 PROPRIEDADES FOTOFÍSICAS .....	16
3.6 DOPAGEM DE METAIS.....	18
4. METODOLOGIA .....	21
4.1 MATERIAIS .....	21
4.2 MÉTODOS DE SÍNTESE .....	22
4.3 MÉTODOS DE CARACTERIZAÇÃO.....	22
4.3.1 CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL.....	22
4.3.2 MORFOLOGIA .....	23
4.3.3 PROPRIEDADES FOTOFÍSICAS – <i>BAND GAP</i> .....	23
4.3.4 PROPRIEDADES ELETROQUÍMICAS - FOTOCORRENTE .....	24
4.4 PRODUÇÃO DE H <sub>2</sub> .....	24
5. RESULTADOS .....	26
5.1 SÍNTESE DO NaNbO <sub>3</sub> .....	26
5.1.1 CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL .....	26
5.1.2 PROPRIEDADES FOTOFÍSICAS – <i>BAND GAP</i> .....	29
5.2. SÍNTESE DO NaNbO <sub>3</sub> DOPADO COM Ag .....	32
5.2.1 CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL.....	32
5.2.2 CARACTERIZAÇÃO MORFOLÓGICA.....	35
5.2.2.1 IMAGENS POR MEV .....	35
5.2.2.2 IMAGENS POR MET.....	38
5.2.3 PROPRIEDADES FOTOFÍSICAS – <i>BAND GAP</i> .....	40

5.3.1 PROPRIEDADES ELETROQUÍMICAS - FOTOCORRENTE .....	42
5.4 PRODUÇÃO DE H <sub>2</sub> .....	44
6. CONCLUSÕES.....	48
7. SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS .....	49
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	50

# ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Histórico das publicações na base de dados do sciencedirect ( <a href="https://www.sciencedirect.com/journal">https://www.sciencedirect.com/journal</a> ), extraído em maio de 2024. ....	2
Figura 2. Estrutura perovskita $ABO_3$ . Adaptada de Tasleem e Tahir (2020) [7]. ....	6
Figura 3. Arranjos estruturais das perovskitas (a) $LiNbO_3$ [30], (b) $SrTiO_3$ [31], (c) $BaTiO_3$ [32], (d-f) $KNbO_3$ [33]. ....	8
Figura 4. Arranjos estruturais do $NaNbO_3$ . Adaptada de: (a) Cowley et al. (1969) [48], (b-c) Ahtee et al. (1972) [49], (d) Glazer e Megaw (1972) [50] e (e) Solov'ev et al. (1961) [51]. Átomos roxos: Na. Átomos verdes ciano: Nb. Átomos vermelhos: O. Disponível em: BDEC (dotlib.com.br). Acesso em: novembro de 2022. ....	10
Figura 5. Imagens por MEV de diferentes morfologias de $NaNbO_3$ (a) nanocubos [52], (b) nanofios [53] e (c) nanobastão [54] ....	11
Figura 6. Imagens po MEV dos filmes finos de $NaNbO_3$ tratados a diferentes temperaturas [60]. ....	12
Figura 7. Imagem por MEV do pó de $NaNbO_3$ obtido [64]. ....	13
Figura 8. Imagens por MEV dos pós de $NaNbO_3$ tratados termicamente a diferentes temperaturas (a) 600 °C e (b) 900 °C [66]. ....	14
Figura 9. Imagens por MEV dos pós de $NaNbO_3$ obtidos a diferentes concentrações alcalinas (a) 7,5 M e (b) 15 M [75]. ....	15
Figura 10. Bandas de energia. Adaptada de Pinto (2017) [80]. ....	17
Figura 11. Processos derivados da dopagem de um metal na superfície de um fotocatalisador. Adaptada de Zhang et al. (2013) [112]. ....	19
Figura 12. Fluxograma das etapas desenvolvidas neste trabalho. ....	21
Figura 13. Voltâmetro de Hoffmann para quantificar a produção de hidrogênio e oxigênio através da leitura direta de volumes. Adaptada de Reolon [117]. ....	25
Figura 14. Evolução das fases cristalinas do $NaNbO_3$ nas razões molares $[Nb_2O_5:NaOH]$ (a) 1:8, (b) 1:16 e (c) 1:12 em 180, 240 e 300 min de tratamento térmico. ....	27
Figura 15. Espectros Raman do $NaNbO_3$ nas razões molares $[Nb_2O_5:NaOH]$ (a) 1:8, (b) 1:12 e (c) 1:16 em 180, 240 e 300 min de tratamento térmico. ....	29
Figura 16. Espectros de refletância difusa para a determinação do band gap do $NaNbO_3$ obtido por razões molares $[Nb_2O_5:NaOH]$ (a) 1:8, (b) 1:16 e (c) 1:12 em 180, 240 e 300 min de tratamento térmico. ....	31
Figura 17. Evolução das fases cristalinas do $NaNbO_3$ e do $NaNbO_3$ dopado com 0,5 e 1,5% de Ag nas razões molares $[Nb_2O_5:NaOH]$ (a) 1:8 e (b) 1:16 em 180 min de tratamento térmico. ....	33
Figura 18. Espectros de fotoelétrons induzidos por raios X de $Ag/NaNbO_3$ . ....	34
Figura 19. Ampliação do pico XPS de $Ag3d$ na amostra de $Ag/NaNbO_3$ . ....	34
Figura 20. Imagens por MEV de (a) $NaNbO_3$ puro, (b) $NaNbO_3$ dopado com 0,5% de Ag e (c) $NaNbO_3$ dopado com 1,5% de Ag. ....	36
Figura 21. Imagens por MEV de (a) $NaNbO_3$ puro, (b) $NaNbO_3$ dopado com 0,5% de Ag e (c) $NaNbO_3$ dopado com 1,5% de Ag. ....	37
Figura 22. Imagens por MET de (a) $NaNbO_3$ puro, (b) $NaNbO_3$ dopado com 0,5% de Ag e (c) $NaNbO_3$ dopado com 1,5% de Ag. ....	39
Figura 23. Espectros de refletância difusa para a determinação do band gap do $NaNbO_3$ e do $NaNbO_3$ dopado com 0,5 e 1,5% de Ag nas razões molares $[Nb_2O_5:NaOH]$ (a) 1:8 e (b) 1:16 em 180 min de tratamento térmico. ....	41
Figura 24. Curvas de densidade de corrente versus o potencial aplicado do $NaNbO_3$ e do $NaNbO_3$ dopado com 0,5 e 1,5% de Ag nas razões molares $[Nb_2O_5:NaOH]$ (a) 1:8 e (b) 1:16 em 180 min de síntese. ....	43

Figura 25. Curvas de produção de  $H_2$  do  $NaNbO_3$  e do  $NaNbO_3$  dopado com 0,5 e 1,5% de Ag nas razões molares  $[Nb_2O_5:NaOH]$  (a) 1:8 e (b) 1:16 em 180 min de tratamento térmico.  
..... 45



## ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1. Perovskitas e suas aplicações.....	7
Tabela 2. Mudanças de fases do NaNbO <sub>3</sub> . Adaptada de Zhang et al. (2022) [51]. .....	10
Tabela 3. Resumos de trabalhos reportados na literatura para a síntese de NaNbO <sub>3</sub> e aplicação na geração de H <sub>2</sub> . .....	47

## SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

**Ag** - prata

**Ag/NaNbO<sub>3</sub>** - niobato de sódio dopado com prata

**AgNO<sub>3</sub>** - nitrato de prata

**ANP** - Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis

**band gap** - energia da banda proibida

**BC** - banda de condução

**BV** - banda de valência

**C<sub>10</sub>H<sub>25</sub>NbO<sub>5</sub>** - etóxido de nióbio

**CA** - cronoamperometria

**DRX** - difração de raios X

**eV** - elétron-volt

**FINEP** - Financiadora de Estudos e Projeto

**FTO** - óxido de estanho dopado com flúor

**h<sup>+</sup>/e<sup>-</sup>** - par buraco/elétron

**H<sub>2</sub>** - hidrogênio

**KNbO<sub>3</sub>** - niobato de potássio

**LiNbO<sub>3</sub>** - niobato de lítio

**LSPR** - *localized surface plasmon resonance*

**MET** - Microscopia Eletrônica de Transmissão

**MEV** - Microscopia Eletrônica de Varredura

**NaNbO<sub>3</sub>** - niobato de sódio

**NaOH** - hidróxido de sódio

**Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>** - pentóxido de nióbio

**PPGE3M** - Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais

**PRH** - Programa de Recursos Humanos

**Pt** - platina

**UFRGS** - UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL

**UV – Vis** - espectrofotometria de refletância difusa

**XPS** - espectroscopia de fotoelétrons induzidos por raios X

## RESUMO

O niobato de sódio ( $\text{NaNbO}_3$ ) é uma perovskita que possui baixa toxicidade e alta estabilidade sob radiação de luz. Sua estrutura cristalina, composta por octaedros ( $\text{NbO}_6$ ) de cantos compartilhados, implica em uma alta capacidade de migração de cargas e, conseqüentemente, na habilidade de produzir  $\text{H}_2$ . No entanto, esse material apresenta um *band gap* elevado ( $\sim 4,0$  eV), o que resulta na diminuição da densidade de corrente elétrica necessária para gerar a energia necessária para a eletrólise. Assim, quando o  $\text{NaNbO}_3$  é irradiado com uma fonte de luz, os pares elétron/buraco fotogerados tendem a se recombinar facilmente, resultando em uma baixa eficiência quântica de luz do material e, conseqüentemente, na redução da capacidade de gerar  $\text{H}_2$ . Portanto, a dopagem de Prata (Ag) na superfície do  $\text{NaNbO}_3$  é apontada como uma alternativa para aumentar essa capacidade. Diante disso, este trabalho buscou investigar a síntese por coprecipitação assistida por tratamento térmico de  $\text{NaNbO}_3$  e  $\text{Ag}/\text{NaNbO}_3$  com o intuito de investigar a sua aplicação para a produção de  $\text{H}_2$  via eletrólise da água. Os pós obtidos foram caracterizados por difração de raios X (DRX) e espectroscopia Raman. Curvas de absorção de luz do  $\text{NaNbO}_3$  foram obtidas por meio da técnica de espectrofotometria de refletância difusa (UV – Vis). A energia do *band gap* para os diferentes tempos de tratamento térmico variou na faixa de 4,27 e 4,0 eV. As amostras foram dopadas com 0,5 e 1,5 %wt de Ag. Os pós obtidos foram caracterizados por Difração de Raios X (DRX), Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET), espectroscopia de fotoelétrons induzidos por raios X (XPS) e fotocorrente. A energia da banda proibida (*band gap*) foi determinada utilizando a função de *Kubelka – Munk*. Para realizar os ensaios de produção de  $\text{H}_2$ , primeiramente foi preparada uma solução de 0,1 M de etanol e 20 mg de cada amostra. Essa solução foi depositada a uma velocidade relativa de 5  $\text{cm}\cdot\text{min}^{-1}$ , em vidro (15 mm x 25 mm), contendo óxido de estanho dopado com flúor (FTO). Os filmes preparados foram tratados termicamente a 600 °C durante 1h. Esses filmes foram utilizados como eletrodos de trabalho. A técnica empregada para os ensaios foi a cronoamperometria (CA), na qual foi aplicado um potencial entre os eletrodos conectados a um potenciostato/galvanostato multicanal (Autolab Methohm Mac80095), permitindo a ocorrência da reação de eletrólise da água. A análise de XPS permitiu a identificação de  $\text{Ag } 3d_{3/2}$  e  $\text{Ag } 3d_{5/2}$ , picos correspondentes ao estado metálico da prata, comprovando o sucesso da dopagem realizada em  $\text{NaNbO}_3$ . As

amostras puras exibiram um intervalo de banda de  $\sim 4,2$  eV, enquanto as amostras dopadas apresentaram um intervalo de  $\sim 3,4$  eV, confirmando que a dopagem leva à redução do *band gap* do material sem dopante. As amostras dopadas apresentaram um melhor desempenho quanto à produção de H<sub>2</sub>, produzindo 3,0 mL do gás.

**Palavras-chave:** niobato de sódio; dopagem com prata; *band gap*; eletrólise; produção de hidrogênio (H<sub>2</sub>).

## ABSTRACT

Sodium niobate ( $\text{NaNbO}_3$ ) is a perovskite that possesses low toxicity and high stability under light radiation. Its crystalline structure, composed of corner-sharing octahedra ( $\text{NbO}_6$ ), implies a high charge migration capability and, consequently, the ability to produce  $\text{H}_2$ . However, this material has a high band gap ( $\sim 4.0$  eV), which results in a decrease in the electric current density needed to generate the energy required for electrolysis. Thus, when  $\text{NaNbO}_3$  is irradiated with a light source, the photogenerated electron/hole pairs tend to recombine easily, resulting in low light quantum efficiency of the material and, consequently, reduced  $\text{H}_2$  generation capacity. Therefore, doping the surface of  $\text{NaNbO}_3$  with Silver (Ag) is suggested as an alternative to increase this capacity. In this context, this study aimed to investigate the synthesis by coprecipitation assisted by thermal treatment of  $\text{NaNbO}_3$  and Ag/ $\text{NaNbO}_3$  with the intent to explore their application for  $\text{H}_2$  production via water electrolysis. The obtained powders were characterized by X-ray diffraction (XRD) and Raman spectroscopy. Light absorption curves of  $\text{NaNbO}_3$  were obtained using diffuse reflectance spectrophotometry (UV-Vis). The band gap energy for different thermal treatment times varied between 4.27 and 4.0 eV. The samples were doped with 0.5 and 1.5 wt% of Ag. The obtained powders were characterized by XRD, Scanning Electron Microscopy (SEM), Transmission Electron Microscopy (TEM), X-ray Photoelectron Spectroscopy (XPS), and photocurrent measurements. The band gap energy was determined using the *Kubelka-Munk* function. For the  $\text{H}_2$  production tests, a 0.1 M ethanol solution and 20 mg of each sample were prepared. This solution was deposited at a relative speed of 5  $\text{cm}\cdot\text{min}^{-1}$  on glass (15 mm x 25 mm) containing fluorine-doped tin oxide (FTO). The prepared films were thermally treated at 600 °C for 1 hour. These films were used as working electrodes. The technique used for the tests was chronoamperometry (CA), in which a potential was applied between the electrodes connected to a multichannel potentiostat/galvanostat (Autolab Methohm Mac80095), allowing the occurrence of the water electrolysis reaction. XPS analysis allowed the identification of Ag 3d<sub>3/2</sub> and Ag 3d<sub>5/2</sub>, peaks corresponding to the metallic state of silver, proving the success of the doping carried out in  $\text{NaNbO}_3$ . The pure samples exhibited a band gap of  $\sim 4.2$  eV, while the doped samples showed a band gap of  $\sim 3.4$  eV, confirming that doping leads to a reduction in the band gap of the

undoped material. The doped samples showed better performance in H<sub>2</sub> production, producing 3.0 mL of gas.

**Keyword:** sodium niobate ; Ag-doping; *band gap*; electrolysis; production of hydrogen (H<sub>2</sub>).

# 1. INTRODUÇÃO

Ao passar dos anos, o agravamento de problemas ambientais tornou-se cada vez mais significativo, muito por conta da escassez de energia e a consequente utilização de combustíveis fósseis, que causam emissões de gases de efeito estufa e o aumento do aquecimento global. Esse cenário tem levado ao desenvolvimento de pesquisas por energias renováveis, que permitam diminuir a dependência por combustíveis de origem fóssil, e a produção de hidrogênio ( $H_2$ ) através da separação da água ( $H_2O$ ) em  $H_2$  e  $O$  via eletrólise. Esta via é reconhecida como uma alternativa interessante, como fonte de energia limpa [1], [2], [3].

O hidrogênio é o primeiro elemento químico da tabela periódica de elementos. Ele representa cerca de 75 % de toda a matéria, sendo o elemento mais abundante do universo e o décimo mais abundante da crosta terrestre [4]. No entanto, o  $H_2$  não é encontrado puro na natureza e sim obtido a partir de compostos que o contêm, como a água e os hidrocarbonetos. Por essa razão, o  $H_2$  não é uma fonte de energia primária e sim um transportador de energia [5]. Quando o  $H_2$  é derivado de hidrocarbonetos, ou seja, combustíveis de origem fóssil, a captura de  $CO_2$  é necessária, considerando baixas emissões de gases de efeito estufa. Em contrapartida, o  $H_2$  gerado a partir da eletrólise da  $H_2O$  não emite esses tipos de gases [6]. Frente a isso, catalisadores eficientes para a produção de  $H_2$  têm sido investigados, a fim de aumentar a velocidade das reações.

Entre as diversas classes de materiais estudados, os catalisadores à base de perovskitas surgiram como uma possibilidade, graças às suas propriedades fotofísicas únicas [7]. As perovskitas são uma família de óxidos de fórmula geral  $ABO_3$ , onde o cátion maior ocupa o sítio A, enquanto o cátion menor ocupa o sítio B [8]. Alguns exemplos de materiais que apresentam essa estrutura são os titanatos ( $CaTiO_3$ ,  $SrTiO_3$ ,  $PbTiO_3$  e  $BaTiO_3$ ), zirconatos ( $SrZrO_3$ ,  $CaZrO_3$ ), e niobatos ( $KNbO_3$ ,  $NaNbO_3$ ). Os niobatos possuem excelentes propriedades fotocatalíticas. Dentre eles, o niobato de sódio ( $NaNbO_3$ ) é uma perovskita que tem baixa toxicidade e alta estabilidade sob radiação de luz [9]. A sua estrutura cristalina do tipo octaedro ( $NbO_6$ ) de cantos compartilhados implica em uma alta capacidade de migração de cargas, e por consequência a habilidade de produzir  $H_2$  [7]. Entretanto, esse material possui um *band gap* alto ( $\sim 4,0$  eV), o que implica em uma diminuição da densidade de corrente elétrica, utilizada para gerar a energia necessária para que ocorra a eletrólise [10].

Nesse caso, após o  $\text{NaNbO}_3$  ser irradiado com uma fonte de luz os pares buraco/elétron fotogerados são facilmente recombinados, resultando em uma baixa eficiência quântica de luz do material e, conseqüentemente, a diminuição da capacidade de gerar  $\text{H}_2$  [11], [12]. Sendo assim, a dopagem de metais como, por exemplo, Au, Ag e Pt na superfície do  $\text{NaNbO}_3$  é apontada como uma alternativa a fim de aumentar essa capacidade [13], [14].

Diante desse contexto, a Figura 1 traz um levantamento das publicações junto à base de dados *Science direct*, abarcando os temas *sodium niobate*, *electrocatalyst sodium niobate*, *electrocatalyst sodium niobate for hydrogen generation* e *electrocatalyst sodium niobate doped with metal for hydrogen generation*.

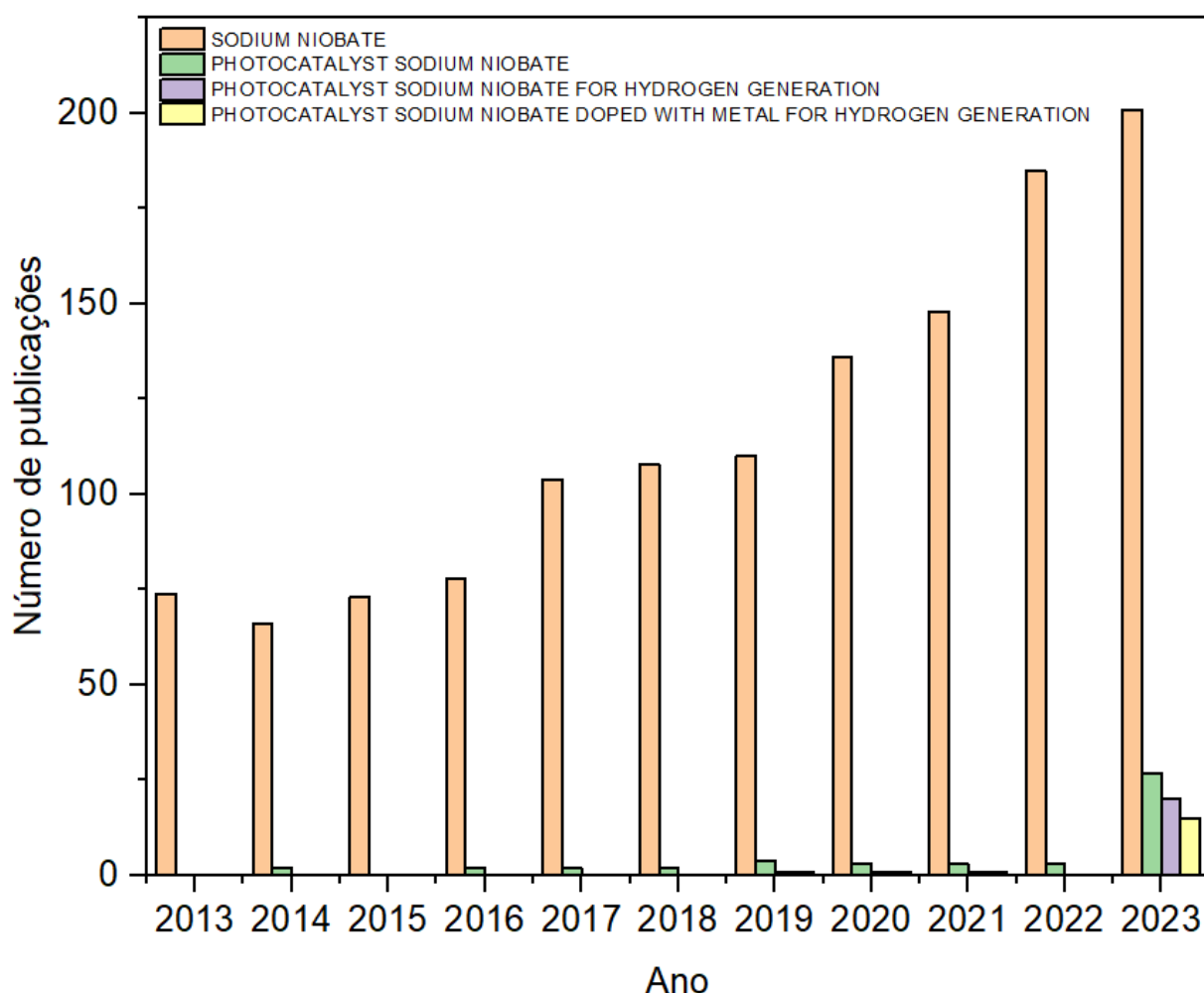


Figura 1. Histórico das publicações na base de dados do *sciencedirect* (<https://www.sciencedirect.com/journal>), extraído em maio de 2024.



A partir da Figura 1, é possível observar um nítido crescimento do número de publicações associadas ao niobato de sódio nos últimos 10 anos. Entretanto, escassos trabalhos aplicando-o em processos de eletrólise.

A dopagem de metais nobres em um catalisador aumenta a sua capacidade de gerar corrente elétrica por meio do mecanismo conhecido como junção *Schottky*, que contribui para a separação e transferência de cargas. Sendo assim, a dopagem de metais vem sendo relatada como uma alternativa a fim de aumentar a atividade eletrocatalítica do material [13], [14], sendo que a prata (Ag) é vista como uma excelente escolha de dopante, as suas partículas carregadas na superfície do  $\text{NaNbO}_3$  funcionam como sítios ativos para reações redox, que contribuem para a maior atividade catalítica de  $\text{Ag}/\text{NaNbO}_3$  [9] [15].

Este trabalho busca investigar a relação entre os parâmetros da síntese por coprecipitação assistida por tratamento térmico de  $\text{NaNbO}_3$  (relação molar dos precursores -  $\text{NaOH}$  e  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ , e tempo de tratamento térmico), o efeito da adição de Ag à sua estrutura, e correlação entre a microestrutura dos produtos da síntese e propriedades catalíticas para a produção de  $\text{H}_2$ .

## 2.OBJETIVO

O objetivo deste trabalho foi obter via síntese por coprecipitação assistida por tratamento térmico  $\text{NaNbO}_3$  e  $\text{Ag}/\text{NaNbO}_3$ , caracterizar sua microestrutura e sua aplicação para a produção de  $\text{H}_2$  via eletrólise da água.

### 2.1 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- I. Investigar a síntese de  $\text{NaNbO}_3$  a partir do método por coprecipitação assistido por tratamento térmico em diferentes razões molares, e tempos de tratamento térmico;
- II. Caracterizar os produtos de síntese através de difração de raios X (DRX), espectroscopia Raman, microscopia eletrônica de varredura (MEV), microscopia eletrônica de transmissão (MET), energia da banda proibida (*band gap*) e fotocorrente;
- III. Realizar a dopagem dos catalisadores produzidos com as características e propriedades de interesse;
- IV. Caracterizar os catalisadores dopados através de difração de raios X (DRX), microscopia eletrônica de varredura (MET), microscopia eletrônica de transmissão (MET), energia da banda proibida (*band gap*), espectroscopia de fotoelétrons induzidos por raios X (XPS) e fotocorrente;
- V. Avaliar o desempenho dos catalisadores sem e com Ag como *doping* na produção eletrocatalítica de  $\text{H}_2$ .

### 3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

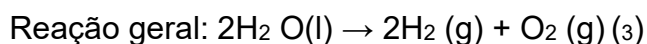
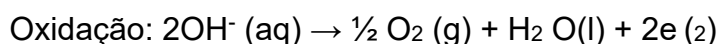
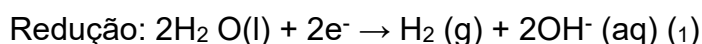
#### 3.1 ELETRÓLISE PARA A GERAÇÃO DE GÁS HIDROGÊNIO (H<sub>2</sub>)

O hidrogênio é o elemento mais abundante da crosta terrestre, presente em várias fontes como, por exemplo, combustíveis fósseis, biomassa e água [16]. Quando o H<sub>2</sub> é derivado de hidrocarbonetos, ou seja, combustíveis de origem fóssil, a captura do CO<sub>2</sub> é necessária, considerando baixas emissões de gases de efeito estufa. Em contrapartida, o H<sub>2</sub> gerado a partir da água (H<sub>2</sub>O) não emite esses tipos de gases [17]. Esse processo é conhecido como divisão da H<sub>2</sub>O em H<sub>2</sub> e O<sub>2</sub>, e foi descoberto por Honda e Fujishima em 1972 [18].

A eletrólise é um processo químico não espontâneo, no qual a decomposição de uma substância ocorre através do fluxo de corrente elétrica, ou seja, se trata da transformação de energia elétrica em energia química [19].

A corrente elétrica que percorre um sistema eletroquímico induz a reações de oxidação e redução nas espécies envolvidas. Um sistema eletroquímico é composto, no mínimo, por dois condutores eletrônicos, conhecidos como eletrodos, imersos em um condutor eletrolítico, chamado eletrólito. Eletrodos e eletrólitos são elementos fundamentais nos quais ocorrem os fenômenos eletroquímicos, podendo ou não participar das reações químicas [19], [20].

Portanto, a geração dos gases H<sub>2</sub> e O<sub>2</sub> é o resultado final desse processo, conforme mostrado nas Equações 1, 2 e 3 [21].



Entretanto, o NaNbO<sub>3</sub> possui um *band gap* alto entre 3,2 e 3,4 eV, o que limita a sua capacidade de conduzir corrente. Diante disso, a dopagem de metais como, por exemplo, Au, Ag e Pt na superfície do NaNbO<sub>3</sub> vem sendo relatada como uma alternativa a fim de aumentar a atividade eletrocatalítica do material [22].

#### 3.2 MATERIAIS COM ESTRUTURA PEROVSKITA

A estrutura perovskita é uma família de óxidos muito encontrada entre os minerais presentes na natureza. Alguns exemplos de materiais que apresentam essa

estrutura são os titanatos ( $\text{CaTiO}_3$ ,  $\text{SrTiO}_3$ ,  $\text{PbTiO}_3$  e  $\text{BaTiO}_3$ ), zirconatos ( $\text{SrZrO}_3$ ,  $\text{CaZrO}_3$ ), e niobatos ( $\text{KNbO}_3$ ,  $\text{NaNbO}_3$ ) [23].

Os óxidos de perovskitas são divididos em dois tipos:  $\text{ABO}_3$  e a solução sólida formada a partir desse. Conforme os estados de oxidação, os óxidos  $\text{ABO}_3$  podem ser classificados em:  $\text{A}^{1+}\text{B}^{5+}\text{O}_3$ ,  $\text{A}^{2+}\text{B}^{4+}\text{O}_3$  e  $\text{A}^{3+}\text{B}^{3+}\text{O}_3$  [7].

Uma estrutura perovskita ideal consiste em estequiometria  $\text{ABO}_3$  e uma rede cristalina cúbica do grupo espacial  $Pm3m$ , formada por uma estrutura tridimensional de octaedros  $-\text{BO}_6$  de cantos compartilhados [24]. Os cátions maiores estão ligados a 12 átomos de oxigênio no sítio A e a 6 no sítio B. Os cátions de A são compostos por um metal alcalino-terroso, enquanto os de B são formados por um metal de transição [8] [25]. A Figura 2 mostra uma estrutura perovskita ideal  $\text{ABO}_3$ .

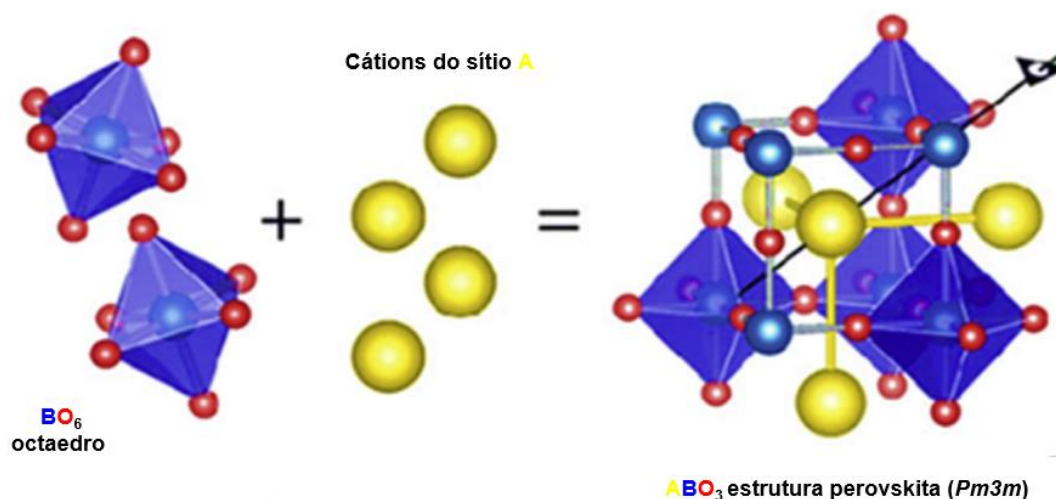


Figura 2. Estrutura perovskita  $\text{ABO}_3$ . Adaptada de Tasleem e Tahir (2020) [7].

Mesmo que poucos compostos apresentem essa estrutura cúbica ideal, muitos óxidos possuem variantes levemente distorcidas com simetria mais baixa como, por exemplo, hexagonal e ortorrômbica. Essas distorções impactam no campo cristalino, alterando a estrutura da banda eletrônica e o dipolo da perovskita e, nesse caso, modificam o comportamento dos transportadores de cargas foto geradas, abrangendo excitação, transferência e reação redox no processo fotocatalítico [7], [26], [27].

A Tabela 1 apresenta algumas perovskitas e suas aplicações, enquanto a Figura 3 mostra as estruturas cristalinas apresentadas por esses materiais.

Tabela 1. Perovskitas e suas aplicações.

<b>Perovskita</b>	<b>Estrutura cristalina</b>	<b>Aplicações</b>
<b>SrTiO<sub>3</sub></b>	Cúbica	armazenamento de energia, células solares, fotocatalisadores, detectores de UV, sensores de gás [28], [29]
<b>BaTiO<sub>3</sub></b>	Cúbica	capacitores, atuadores, memórias, dispositivos eletro-ópticos [30], [31]
<b>KNbO<sub>3</sub></b>	Romboédrica Ortorrômbica Tetragonal Cúbica	capacitores dielétricos, sensores, atuadores, transdutores, células solares, fotocatalisadores [32], [33]
<b>NaNbO<sub>3</sub></b>	Romboédrica Ortorrômbica Tetragonal Cúbica	armazenamento de energia, fotocatalisadores [34]
<b>LiNbO<sub>3</sub></b>	Romboédrica	circuitos integrados ópticos, moduladores eletro-ópticos, memórias ópticas, guias de ondas [35], [36]

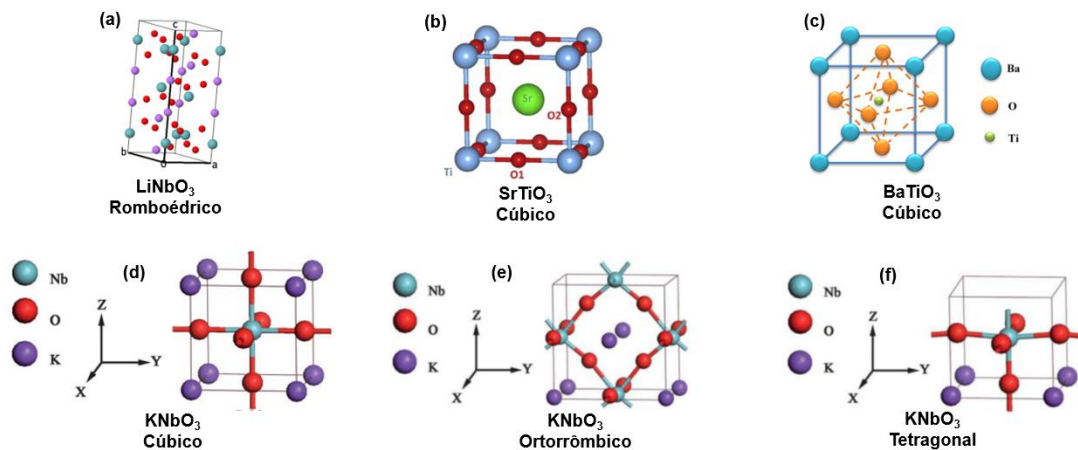


Figura 3. Arranjos estruturais das perovskitas (a)  $\text{LiNbO}_3$  [37], (b)  $\text{SrTiO}_3$  [38], (c)  $\text{BaTiO}_3$  [39], (d-f)  $\text{KNbO}_3$  [40].

### 3.3 NIOBATO DE SÓDIO ( $\text{NaNbO}_3$ )

Os niobatos alcalinos são materiais que pertencem à família das perovskitas, e englobam o niobato de potássio ( $\text{KNbO}_3$ ), niobato de lítio ( $\text{LiNbO}_3$ ) e niobato de sódio ( $\text{NaNbO}_3$ ). Esses compostos possuem propriedades de interesse científico e tecnológico como, por exemplo, a ferroeletricidade, piezoeletricidade, comportamento eletro-óptico e óptico não-linear [41], e também propriedades catalíticas [27].

O nióbio foi descoberto por Charles Hatchett em 1801, como um composto do mineral columbita e foi nomeado columbium. Entretanto, em 1844, o nome nióbio foi proposto por Heinrich Rose [42]. A produção mundial de nióbio é dominada pelo Brasil, que representa cerca de 98% da reserva global. Entre as aplicações desse metal pode se destacar o emprego como elemento de liga para a obtenção de materiais duros, fabricação de superligas na indústria do petróleo, indústria automobilística, construção naval até a sua aplicação em cerâmicas finas como capacitores cerâmicos, lentes ópticas, componentes eletrônicos, entre outros [43], [44]. Os óxidos desse elemento têm atraído interesse de pesquisas, principalmente pelo pentóxido de nióbio ( $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ), pois é um material que apresenta boas propriedades físicas e mecânicas, alta resistência à corrosão, nenhuma toxicidade e, além disso, pode ser sinterizado em atmosfera livre e em temperaturas mais baixas, graças ao seu baixo ponto de fusão ( $\sim 1512\text{ }^\circ\text{C}$ ) [45]. Por esses motivos, o  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  vem sendo comumente utilizado como precursor para a síntese de niobatos [46].

O  $\text{NaNbO}_3$  tem atraído grande atenção em diversos campos tecnológicos, devido às suas características como, por exemplo, estabilidade química, custo baixo, abundância e ausência de toxicidade [22]. Estudos recentes têm demonstrado o emprego de  $\text{NaNbO}_3$  na geração de gás hidrogênio ( $\text{H}_2$ ) [47], redução de dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ) [48], e na degradação de poluentes [16] em razão das suas excelentes propriedades fotocatalíticas (band gap de 3,2 eV).

Do ponto de vista estrutural, o  $\text{NaNbO}_3$  apresenta transições associadas ao deslocamento do íon  $\text{Nb}^{+5}$  do centro da célula unitária e a inclinação do octaedro de oxigênio em torno de seu eixo tetragonal. Esses movimentos fazem com que o  $\text{NaNbO}_3$  transite de uma fase cúbica de alta temperatura para uma fase antiferroelétrica e, por fim, até uma fase ferroelétrica [49], [50]. Conforme a temperatura diminui, a estrutura cúbica  $Pm3m$  segue para uma fase tetragonal  $F4/mmb$ , e uma ortorrômbica  $Ccmm$ , uma ortorrômbica  $Pnmm$ , uma ortorrômbica  $Pbcm$  e finalmente uma romboédrica  $F3c$ . A fase romboédrica  $N$  é ferroelétrica, e as fases ortorrômbicas  $P$  e  $R$  são antiferroelétricas, ao passo que as fases de alta temperatura acima dessas são todas paraelétricas e não manifestam polarização espontânea [51], [52]. A Tabela 2 apresenta as mudanças de fase do  $\text{NaNbO}_3$  em função da temperatura, enquanto a Figura 4 mostra as estruturas cristalinas apresentadas por esse material.

O  $\text{NaNbO}_3$ , com diferentes morfologias como, por exemplo, nanofio, nanocubo e nanobastões, vem sendo sintetizado e caracterizado, pois apresenta grande potencial tecnológico em razão das propriedades singulares da escala nanoscópica, quando comparadas ao mesmo material em tamanho micrométrico [44], [49]. A Figura 5 mostra imagens por microscopia eletrônica das diferentes morfologias de  $\text{NaNbO}_3$ , sintetizado por métodos distintos.

Tabela 2. Mudanças de fases do NaNbO<sub>3</sub>. Adaptada de Zhang *et al.* (2022) [51].

Temperatura	Fase	Estrutura cristalina	Grupo espacial
<b>-100</b>	N	Romboédrica	<i>F3c</i>
	P	Ortorrômbica	<i>Pbcm</i>
<b>360</b>	R	Ortorrômbica	<i>Pnmm</i>
<b>480</b>	S	Ortorrômbica	<i>Pnmm</i>
<b>520</b>	T1	Ortorrômbica	<i>Ccmm</i>
<b>575</b>	T2	Tetragonal	<i>F4/mmb</i>
<b>640</b>	C	Cúbica	<i>Pm3m</i>

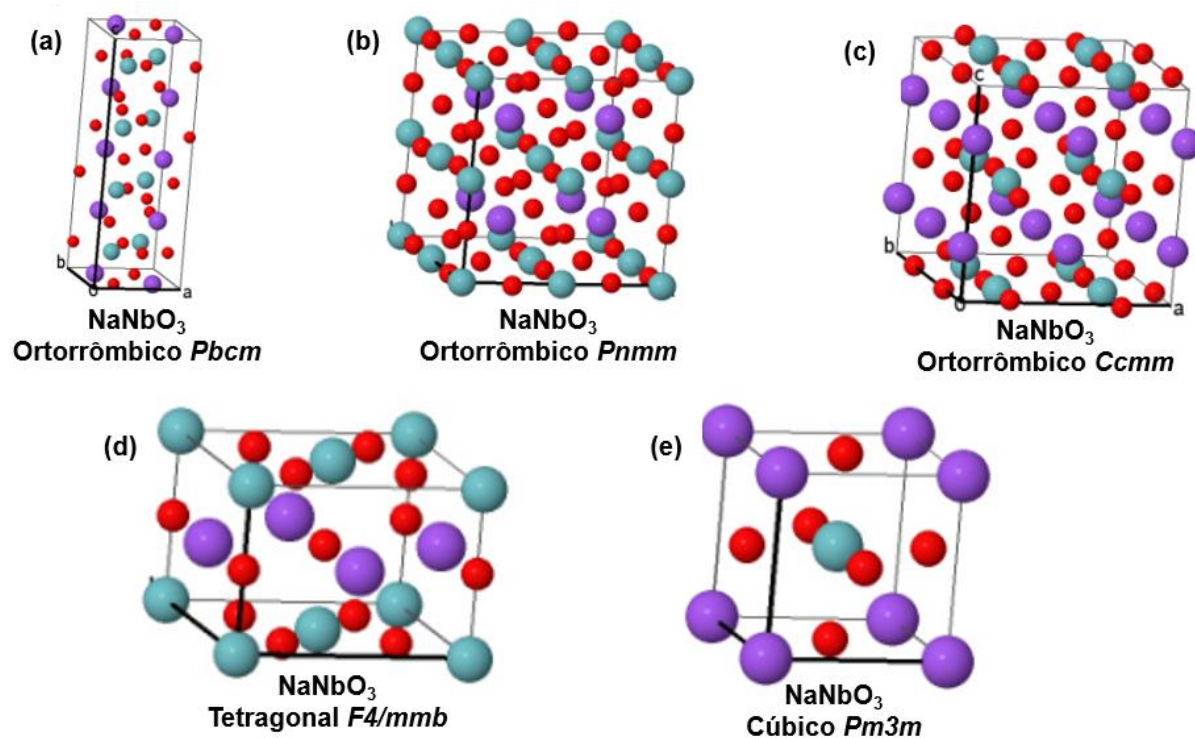


Figura 4. Arranjos estruturais do NaNbO<sub>3</sub>. Adaptada de: (a) Cowley *et al.* (1969) [53], (b-c) Ahtee *et al.* (1972) [54], (d) Glazer e Megaw (1972) [55] e (e) Solov'ev *et al.* (1961) [56]. Átomos roxos: Na. Átomos verdes ciano: Nb. Átomos vermelhos: O. Disponível em: [BDEC \(dot\)lib.com.br](http://BDEC(dot)lib.com.br). Acesso em: novembro de 2022.



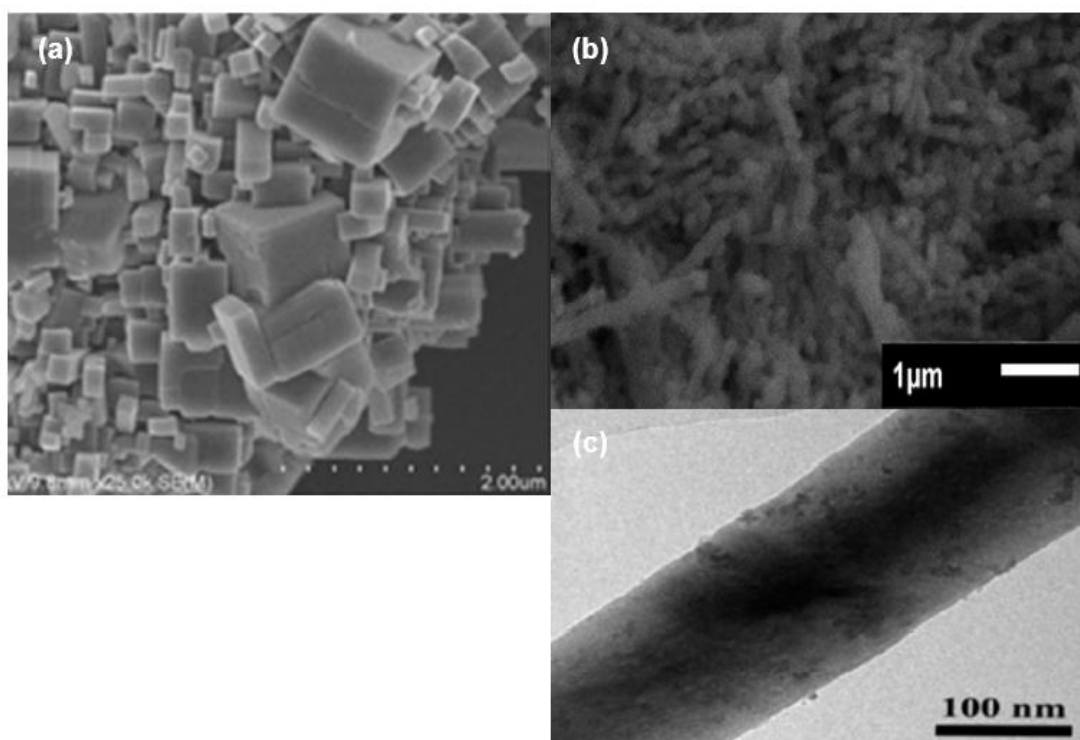


Figura 5. Imagens por MEV de diferentes morfologias de  $\text{NaNbO}_3$  (a) nanocubos [57], (b) nanofios [58] e (c) nanobastão [59] .

### 3.4 MÉTODOS DE SÍNTESE DO NIOBATO DE SÓDIO ( $\text{NaNbO}_3$ )

Em termos de síntese do  $\text{NaNbO}_3$ , diversos métodos têm sido empregados para a preparação e obtenção do material, dos quais destacam-se: sol-gel, reação em estado sólido, coprecipitação e hidrotérmal.

O método sol-gel é um processo químico aplicado para sintetizar óxidos inorgânicos através da preparação de uma suspensão coloidal de partículas sólidas dispersas em um líquido (sol), com dominância de interações por meio de forças intermoleculares fracas, como as forças de van der Waals e forças elétricas provenientes das cargas presentes na superfície das partículas. Se, por algum motivo, ocorrer a precipitação incompleta do sol, forma-se o gel, um material muito poroso, constituído de fibras entrelaçadas. Esse gel apresenta uma estrutura tridimensional interconectada, a qual retém a fase líquida nos seus interstícios. Quando a fase líquida é removida mediante secagem à pressão ambiente, o gel úmido transforma-se em um xerogel e em um aerogel, quando a secagem ocorre acima de uma pressão crítica [60], [61], [62], [63], [64].

Katsumata (2010) [65] investigou a síntese de filmes finos de  $\text{NaNbO}_3$  através do processo sol-gel, onde *n*-hidrato de acetilacetato de sódio foi dissolvido em etanol e acetilacetona juntamente com etóxido de nióbio ( $\text{C}_{10}\text{H}_{25}\text{NbO}_5$ ). Essa solução, ao passar por um tratamento térmico a 500, 700 e 900 °C, resultou em um sólido com tamanho médio de grão de 15-20 nm, 30-40 nm, 50-80 nm, respectivamente. A Figura 6 mostra as imagens por MEV dos filmes finos de  $\text{NaNbO}_3$  tratados termicamente.

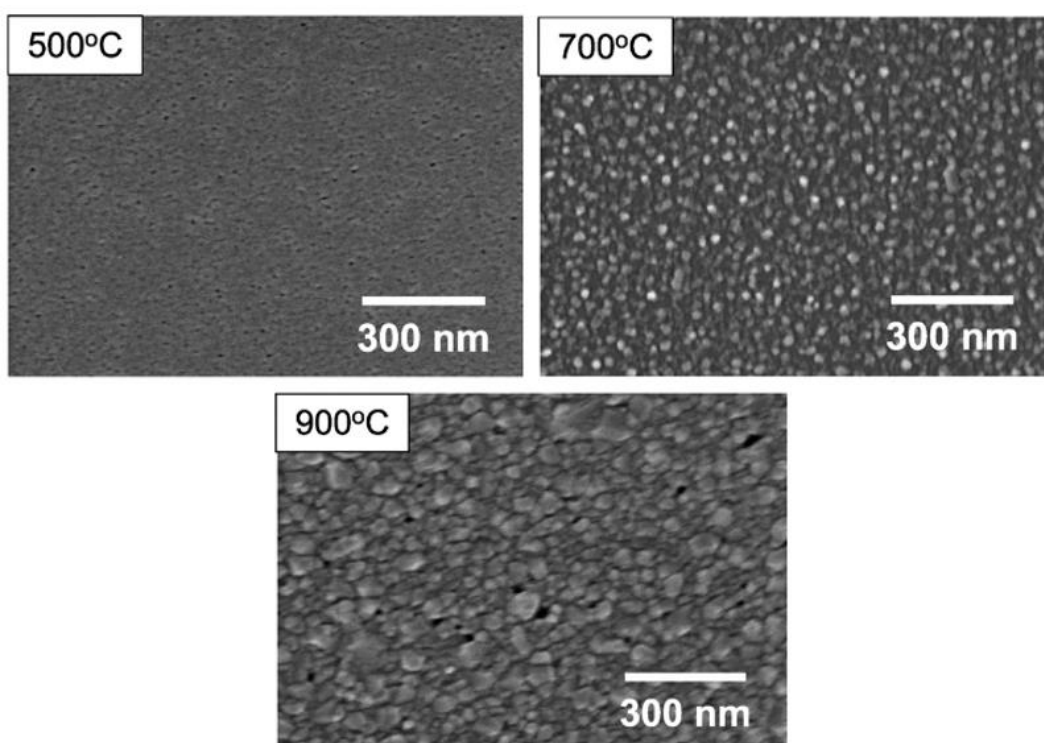


Figura 6. Imagens po MEV dos filmes finos de  $\text{NaNbO}_3$  tratados a diferentes temperaturas [65].

O método da reação em estado sólido é uma técnica importante para sintetizar pós inorgânicos ou sintetizar cerâmicas inorgânicas [66]. O processo consiste em misturar, mecanicamente, óxidos ou precursores dos cátions de interesse em razão estequiométrica. O produto obtido é seco em estufa a 100 °C seguido de tratamento térmico em temperaturas relativamente altas, próximas dos pontos de fusão dos componentes durante entre 8 e 24 horas, formando materiais com morfologias na forma *bulk* ou em pó efeito[67], [68].

Chaiyo *et al.* (2010) [69] investigaram a síntese de pó de  $\text{NaNbO}_3$  através do método da reação em estado sólido. Oxalato de sódio e pentóxido de nióbio foram misturados por moagem de bolas. Essa mistura foi submetida a um processo de secagem e, finalmente, tratada termicamente a  $475\text{ }^\circ\text{C}$ , durante 60 min. O tamanho médio de cristalito obtido foi de  $31,45\pm 5,28\text{ nm}$ . A Figura 7 mostra a imagem por MEV do pó de  $\text{NaNbO}_3$  obtido.

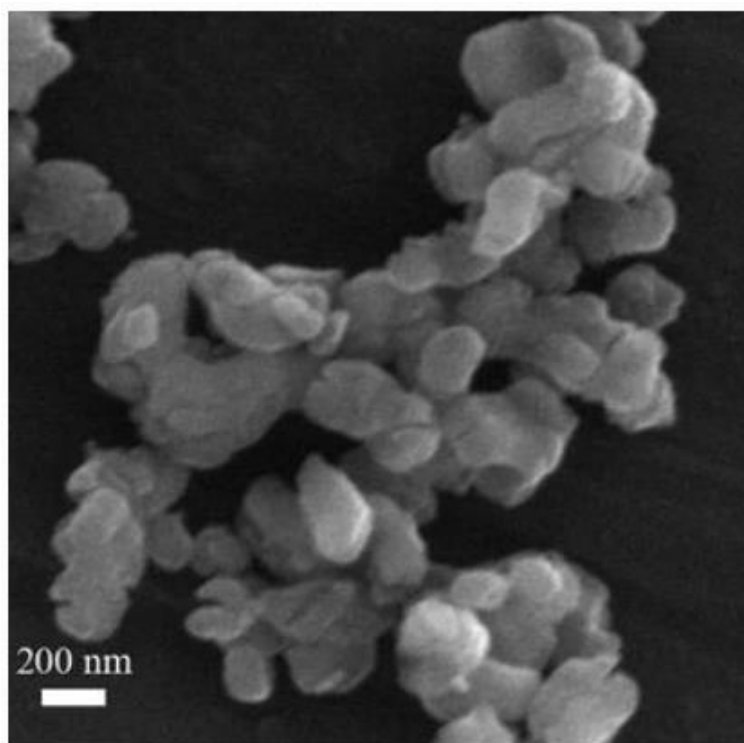


Figura 7. Imagem por MEV do pó de  $\text{NaNbO}_3$  obtido [69].

O método dos precursores poliméricos consiste na formação de quelatos a partir da mistura de cátions metálicos com um ácido  $\alpha$ -hidrocarboxílico, normalmente ácido cítrico. Quando estes quelatos são misturados com um álcool polihidroxílico (etileno glicol) e submetidos a um aquecimento, observa-se a ocorrência de reações de polimerização baseadas na hidrólise e condensação dos reagentes e, finalmente, acontece a formação de um gel polimérico. Esse gel polimérico passa por um tratamento térmico a fim de remover os seus componentes orgânicos. Entretanto, algumas vezes, é necessário um tratamento térmico adicional para a remoção total dos componentes orgânicos e formação da estrutura perovskita [62], [70].

Li *et al.* (2008) [71] averiguaram a síntese de pós de  $\text{NaNbO}_3$  por meio do método dos precursores poliméricos, onde pós de  $\text{NbCl}_5$  e ácido cítrico foram dissolvidos em metanol. Em seguida,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  (em pó) e etilenoglicol foram adicionados a solução, a qual foi aquecida até se tornar sólida. O material obtido foi tratado termicamente a  $600\text{ }^\circ\text{C}$  por 60 min. Essa amostra passou por um tratamento térmico adicional a  $900\text{ }^\circ\text{C}$  por 300 min. O tamanho médio de partícula foi de 40 nm para a amostra tratada a  $600\text{ }^\circ\text{C}$  e de 400 nm para a amostra tratada a  $900\text{ }^\circ\text{C}$ . A Figura 8 mostra as imagens por MEV das duas amostras.

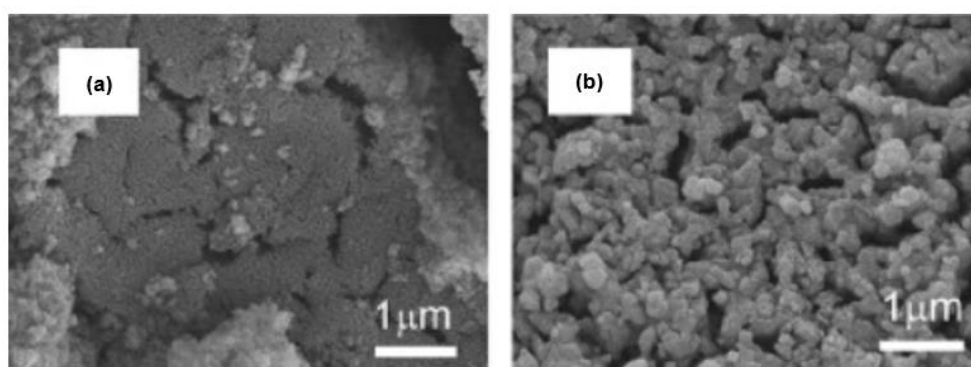


Figura 8. Imagens por MEV dos pós de  $\text{NaNbO}_3$  tratados termicamente a diferentes temperaturas (a)  $600\text{ }^\circ\text{C}$  e (b)  $900\text{ }^\circ\text{C}$  [71].

O método da coprecipitação consiste em preparar soluções homogêneas dos óxidos ou precursores dos cátions de interesse em razões estequiométricas. De modo geral, esse processo é composto por duas etapas principais: a nucleação, na qual ocorre a formação dos cristais induzido pela saturação de monômeros na solução e o posterior crescimento das partículas [72], [73]. A partir do momento que a precipitação inicia, um número elevado de cristalitos (núcleos) é formado devido à supersaturação de íons na solução, por isso o nome de nucleação. Esses núcleos tendem a se agregar depressa formando cristais maiores e mais estáveis termodinamicamente, o que define a etapa de crescimento [74]. Para obter a fase do óxido desejada, é necessário um tratamento térmico posterior [72]. Esse método foi o escolhido para sintetizar  $\text{NaNbO}_3$ , pois segundo Shao *et al.* (2012), a coprecipitação é um processo simples, versátil e de fácil escalonamento [75].

Vig *et al.* (2019) [76] investigaram a síntese de nanopartículas de  $\text{NaNbO}_3$  via método de coprecipitação química, onde sulfato de sódio e niobato de amônio (V)

oxalato hidratado foram utilizados como fonte de Na e Nb, respectivamente. Duas soluções contendo esses reagentes foram misturadas a 80 °C a fim de formar precipitados com coloração branca, os quais foram posteriormente tratados termicamente a 800 °C durante 300 min. O tamanho do cristalito foi de 23,43 nm.

O método hidrotermal é definido como qualquer reação homogênea (nanopartículas) ou heterogênea (materiais na forma *bulk*) na presença de solventes aquosos ou mineralizadores perante condições de alta pressão e temperatura, a fim de dissolver e recristalizar (recuperar) materiais que são relativamente insolúveis em condições normais [77], [78]. Byrappa e Yoshimura (2012) [79] definem a palavra “hidrotermal” como qualquer reação química homogênea ou heterogênea na presença de um solvente (aquoso ou não aquoso) acima da temperatura ambiente e a pressão maior do que 1 atm em um sistema fechado.

Shi *et al.* (2017) [80] investigaram a síntese de pós de  $\text{NaNbO}_3$  via método hidrotermal, onde pentóxido de nióbio foi adicionado a soluções aquosas de NaOH com concentrações que variaram de 7,5 a 15 M. Essas soluções foram inseridas em autoclaves de Teflon, os quais foram levados a estufa e aquecidos a 200 °C durante 12 horas. A Figura 9 mostra as imagens por MEV dos pós de  $\text{NaNbO}_3$  com diferentes concentrações alcalinas.

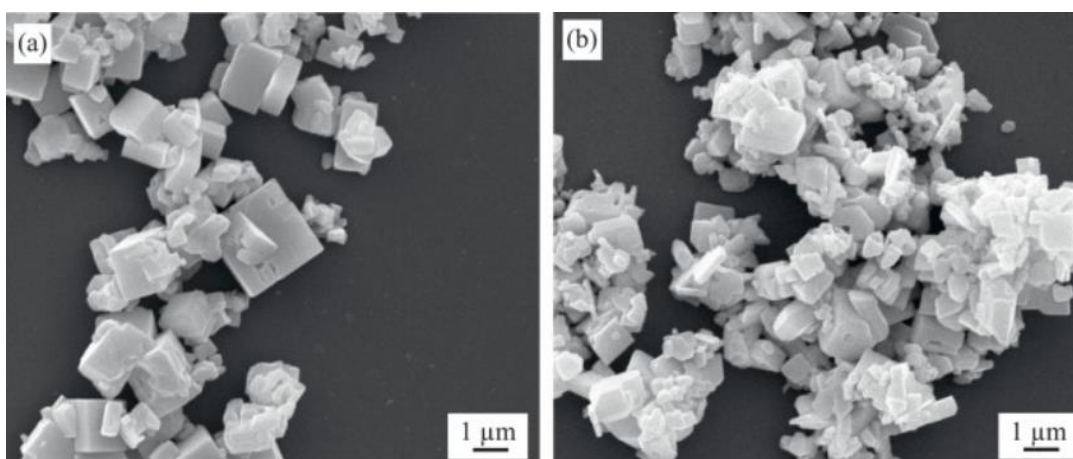


Figura 9. Imagens por MEV dos pós de  $\text{NaNbO}_3$  obtidos a diferentes concentrações alcalinas (a) 7,5 M e (b) 15 M [80].

### 3.5 PROPRIEDADES FOTOFÍSICAS

Em um único átomo isolado, os elétrons em cada órbita possuem energia definida. Entretanto, nos sólidos, todos os átomos encontram-se próximos uns dos outros, de tal forma que os níveis de energia dos elétrons da órbita mais externa são afetados pelos átomos vizinhos, ou seja, elétrons da mesma órbita passam a apresentar diferentes níveis de energia. O agrupamento desses níveis origina as chamadas bandas de energia [81]. A banda de energia formada através do agrupamento da faixa de níveis de energia dos elétrons de valência (elétrons da órbita mais externa) é conhecida como banda de valência (*BV*). Já a banda de energia formada por meio da junção da faixa de níveis de energia dos elétrons livres é chamada de banda de condução (*BC*). Normalmente, a *BC* encontra-se vazia, porém quando uma energia externa é aplicada, os elétrons da *BV* saltam para a *BC*, tornando-se elétrons livres. A lacuna de energia que separa essas duas bandas é chamada de banda proibida, onde não há estado de energia permitido. A energia associada a essa banda é conhecida como *band gap* e é medida em unidade de elétron-volt (eV). Uma energia externa na forma de calor ou artificial com *band gap* maior ou igual ao da banda proibida deve ser aplicada para que um elétron passe da *BV* para a *BC* [82], [83], [84], [85]. A Figura 10 ilustra as bandas de energia em referência.

A classificação de materiais como isolantes, condutores e semicondutores depende essencialmente do conceito de bandas de energia. Os materiais semicondutores apresentam como principal característica a sua pequena banda de energia proibida, ou seja, será necessária uma quantidade menor de energia externa aplicada para que os elétrons migrem da banda de condução para a banda de valência. Ao passo que os elétrons fotoexcitados ocupam a *BC*, eles deixam “buracos”, ou lacunas, na *BV* e, em seguida, ocorre a formação do par buraco/elétron ( $h^+/e^-$ ), que funcionam como poderosos agentes oxidantes e redutores, respectivamente [86], [87]. Esse processo é conhecido como fotocatalise e vem sendo empregado para degradação de corantes [88], [89], [90], redução de CO<sub>2</sub> [91], [92], [93], degradação de fármacos [94], [95], [96], geração de gás hidrogênio [97], [98], [99], entre outras.

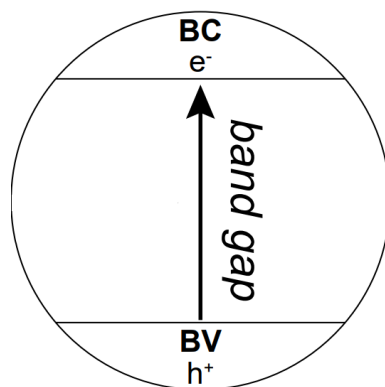


Figura 10. Bandas de energia. Adaptada de Pinto (2017) [85].

No processo fotocatalítico, os semicondutores atuam como fotocatalisadores que devem ser (i) capazes de absorver luz visível e/ou ultravioleta, (ii) quimicamente e biologicamente inertes e fotoestáveis, (iii) de baixo custo e (iv) não tóxicos [100].

Nos últimos anos, alguns semicondutores do tipo óxidos metálicos  $MO_x$  como, por exemplo,  $TiO_2$ ,  $ZnO$  e  $SnO_2$  têm sido utilizados como fotocatalisadores, porque atendem os requisitos citados e garantem uma alta eficiência de conversão. Ainda assim, a utilização desses materiais ainda é limitada em consequência do seu amplo *band gap* ( $\sim 3,2$  eV), responsivo apenas a luz UV, que é responsável por somente de 3 a 5% do espectro solar natural [7], [101], [102]. Enquanto esses materiais tipo óxidos metálicos são considerados fotocatalisadores de primeira geração, os semicondutores responsivos à luz visível como, por exemplo,  $WO_3$ ,  $Fe_2O_3$  e  $Cu_2O$ , são apontados como fotocatalisadores de segunda geração. Contudo, a sua aplicação é restringida pelo seu baixo rendimento quântico em virtude da rápida recombinação dos pares buraco/elétron [24]. Entre os fotocatalisadores de terceira geração, os óxidos de perovskita apresentam estruturas estáveis, que formam soluções sólidas juntamente com diferentes íons metálicos para aplicações fotocatalíticas [103]. Entre esses materiais, é possível destacar o  $NaNbO_3$ , que apresenta estabilidade química, baixo custo, ausência de toxicidade, abundância e alta cristalinidade [104]. Além do mais, esse material tem uma estrutura tridimensional formada por uma rede de octaedros -  $BO_6$  compartilhados nos cantos, favorecendo a separação dos pares buraco/elétron fotogerados [105], [106]. Por esses motivos, o  $NaNbO_3$  vem sendo relatado como um fotocatalisador eficiente para a geração de  $H_2$  [107], [108].

### 3.6 DOPAGEM DE METAIS

A dopagem de metais nobres em um semicondutor aumenta a sua atividade catalítica através de dois mecanismos, conhecidos como junção *Schottky* (no caso de produção via fotocatalise/eletrólise) e ressonância plasmônica de superfície do inglês - *localized surface plasmon resonance* - *LSPR* (no caso de produção via fotocatalise). A junção *Schottky* contribui para a separação e transferência de cargas, enquanto a *LSPR* colabora para a forte absorção da luz visível e para a excitação dos portadores de carga ativos [13], [14].

A junção Schottky é formada a partir do contato entre o metal e o semicondutor, devido à diferença na função de trabalho, um campo elétrico é criado direcionando o movimento de elétrons e buracos em caminhos opostos. Além do mais, o metal funciona como um meio rápido para a transferência de carga e a sua superfície atua como um centro de armadilha de carga a fim de hospedar locais mais ativos para fotorreações [109], [110]. Sendo assim, o problema da recombinação dos pares buraco/elétron seria contornado.

A *LSPR* corresponde à oscilação dos elétrons livres do metal sob uma energia incidente, aumentando a atividade fotocatalítica do semicondutor. Primeiro, a dopagem de metais estende a absorção de luz UV próximo à região do visível e, dessa forma, torna fotocatalisadores com amplos *band gaps* responsivos a essa região. Em segundo, a *LSPR* aumenta significativamente a absorção de luz dos fotocatalisadores, sendo que a maior parte da luz incidente é absorvida por uma camada fina (~ 10 nm) sob a superfície do metal e, sendo assim, ocorre o encurtamento da distância entre os pares buraco/elétron fotogerados e a superfície, aumentando a capacidade de transporte de elétrons do fotocatalisador [111], [112]. Portanto, a dopagem de metais colabora para a excitação de mais pares buraco/elétron [113], aumenta a taxa de reação redox e a transferência de massa [114], e polariza as moléculas apolares melhorando a adsorção [115].

A Figura 11 mostra os principais processos, através dos quais a dopagem de um metal na superfície de um catalisador atua para o aumento da atividade fotocatalítica/eletrocatalítica. Nesse caso, o metal é o ouro (Au) e o catalisador é o dióxido de titânio (TiO<sub>2</sub>). Segundo Zhang *et al.* (2013) [112], a irradiação de uma energia externa sob a superfície do metal cria um campo eletromagnético, responsável pela oscilação dos elétrons livres, o que aumenta a excitação dos pares



buraco/elétron (representados como (A) na Figura 11). Isso propicia a criação de pares buraco/elétron na superfície do fotocatalisador, mesmo que esse não absorva luz visível. Quando o  $\text{TiO}_2$  entra em contato com o Au, os elétrons se difundem do lado do  $\text{TiO}_2$  para o lado do Au e, dessa maneira, cria-se um espaço denominado região de carga espacial (região E da Figura 11). No momento em que os pares buraco/elétron são excitados dentro ou ao redor dessa região por um fóton de luz (representado como (B) na Figura 11), ela força o elétron a migrar para a partícula de Au e o buraco a saltar para a partícula de  $\text{TiO}_2$ , impedindo a sua recombinação. Em seguida, os elétrons e buracos são capturados, respectivamente, pelos aceitadores e doadores na solução, dando origem a reações redox. Um outro meio de transferência de elétrons acontece através dos elétrons excitados pelo campo eletromagnético do Au, os quais dispõem de energia suficiente para atravessar a região de carga espacial e são alimentados na banda de condução do  $\text{TiO}_2$ , conforme representando por (C) na Figura 11.

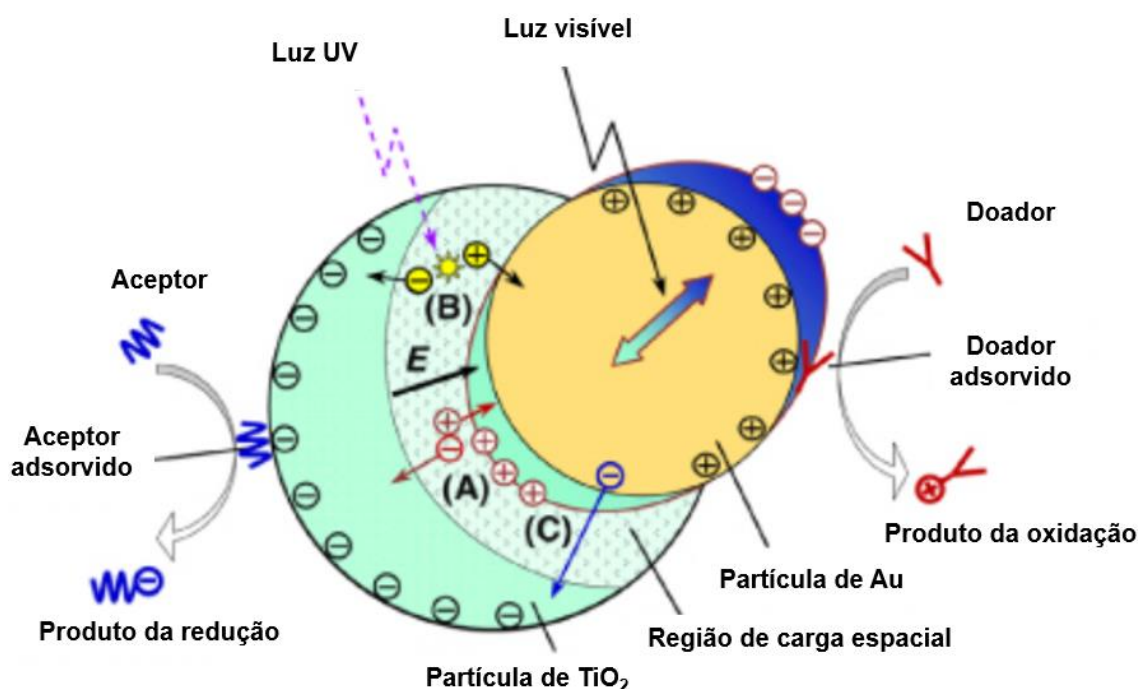


Figura 11. Processos derivados da dopagem de um metal na superfície de um fotocatalisador. Adaptada de Zhang *et al.* (2013) [112].

Liu *et al.* (2017) [16] investigaram a dopagem de platina (Pt) em nanocubos e nanofios de  $\text{NaNbO}_3$  quanto à evolução fotocatalítica de  $\text{H}_2$ . A taxa de geração de  $\text{H}_2$  para nanocubos e nanofios dopados com Pt foi de  $1,1 \mu\text{mol/h}$  e  $26,6 \mu\text{mol/h}$ ,

respectivamente. A maior taxa de produção dos nanofios está relacionada à dispersão mais homogênea das partículas de Pt em materiais com essa morfologia, enquanto em nanocubos, elas tendem a se aglomerar. Já para os materiais puros a taxa de geração de H<sub>2</sub> foi de 0,5 μmol/h para os nanocubos e 3,2 μmol/h para os nanofios. A dispersão homogênea das partículas de Pt nos nanofios de NaNbO<sub>3</sub> facilitou a transferência de cargas e aumentou a separação dos pares buraco/elétron. Por esses motivos, houve uma melhora significativa da atividade fotocatalítica do material.

Wu *et al.* (2021) [116] investigaram a dopagem de vanádio em NaNbO<sub>3</sub> quanto à degradação fotocatalítica de tetraciclina (TC), ciprofloxacina (CIP) e enrofloxacin (ENR). As taxas de degradação foram: de TC 6% durante 90 min de reação, de CIP 76% por 150 min de reação e de ENR 64,6% durante 150 min de reação. Conforme os autores, a dopagem de vanádio permitiu que os pares buraco/elétron fotogerados não se recombinassem entre si mesmos, mas sim com OH<sup>-</sup> e O<sub>2</sub> nas soluções dos antibióticos, atuando indiretamente nas suas moléculas a fim de gerar <sup>•</sup>OH e <sup>•</sup>O<sub>2</sub> e, finalmente, decompô-los em produtos intermediários de baixo peso molecular, CO<sub>2</sub> e água.

Zielinska *et al.* (2011) [115] investigaram o carregamento de ferro (Fe), níquel (Ni), cobalto (Co) e prata (Ag) em NaNbO<sub>3</sub> quanto à evolução fotocatalítica de H<sub>2</sub>. As tendências observadas pelos autores para a geração de H<sub>2</sub> sobre 0,5% em peso de metal/NaNbO<sub>3</sub> foram Ag/NaNbO<sub>3</sub> > NaNbO<sub>3</sub> > Fe/NaNbO<sub>3</sub> > Co/NaNbO<sub>3</sub> > Ni/NaNbO<sub>3</sub>. A Ag possui a maior eletronegatividade (1,93) entre os metais utilizados, e a diferença entre a sua e a do Nb (1,60) também é a maior. É possível que as partículas de Ag carregadas no NaNbO<sub>3</sub> funcionem como sítios ativos para reações redox, e essa pode ser uma razão para a maior atividade fotocatalítica de Ag/NaNbO<sub>3</sub>, segundo os autores.

## 4. METODOLOGIA

A Figura 12 apresenta um fluxograma com as etapas desenvolvidas durante o processo experimental do trabalho, na síntese de  $\text{NaNbO}_3$  e  $\text{Ag}/\text{NaNbO}_3$ , bem como as técnicas utilizadas para a caracterização dos produtos das sínteses.

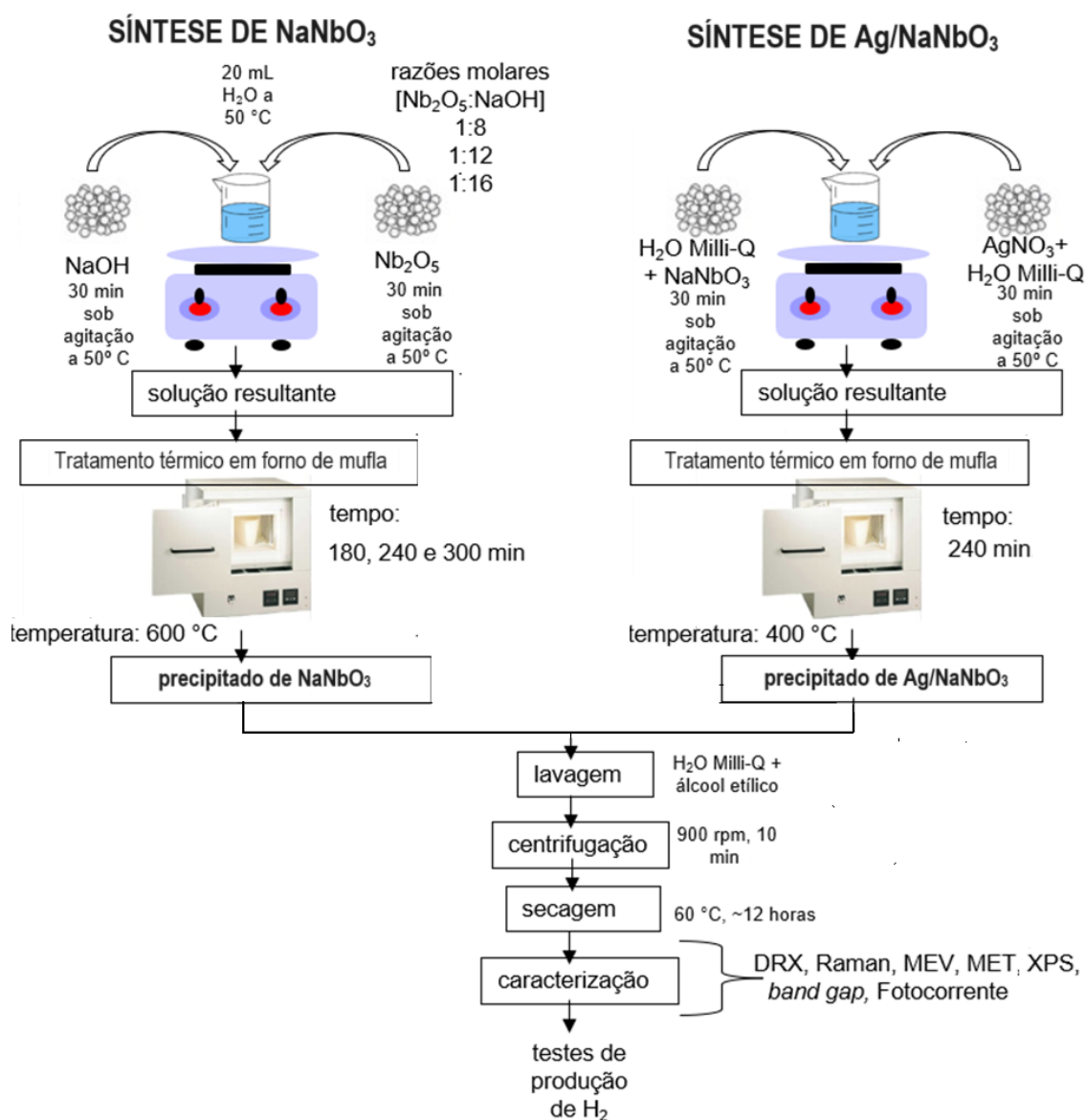


Figura 12. Fluxograma das etapas desenvolvidas neste trabalho.

### 4.1 MATERIAIS

Para a síntese do  $\text{NaNbO}_3$ , foram utilizados os seguintes reagentes: pentóxido de nióbio ( $\text{Nb}_2\text{O}_5$ , com uma pureza de 99,8%, fornecido pela Companhia Brasileira de

Metalurgia e Mineração), hidróxido de sódio (NaOH, com um mínimo de 85% de pureza, e um máximo de 2,0% de  $K_2CO_3$ , fornecido pela Dinâmica), água Milli-Q (com condutividade elétrica de  $0,054 \mu s \cdot cm^{-1}$  a  $25^\circ C$ ) e álcool etílico (com uma pureza de 99,5%, fornecido pela Dinâmica). Para a dopagem com Ag, foi empregado nitrato de prata ( $AgNO_3$ , 99,99% pureza, fornecido pela Dinâmica).

## **4.2 MÉTODOS DE SÍNTESE**

A metodologia utilizada para produzir  $NaNbO_3$  foi a coprecipitação assistida por tratamento térmico. Primeiramente, o NaOH foi solubilizado em 20 mL de água Milli-Q sob agitação magnética a  $50^\circ C$  por 30 min. Após esse tempo, foi adicionado  $Nb_2O_5$  à solução, que permaneceu sob agitação por mais 30 min nas mesmas condições, resultando em uma solução branca com razão molar não-estequiométrica ( $Nb_2O_5:NaOH$ ) nas razões molares 1:8, 1:12 e 1:16, em função nas quantidades relativas de cada reagente. Finalmente, a solução foi tratada termicamente a  $600^\circ C$ , com diferentes tempos de tratamento: 180 min, 240 min e 300 min. Após tratamento térmico, o produto resultante foi lavado com água Milli-Q e álcool etílico até estabilização do pH, centrifugado e seco a  $60^\circ C$  por 12 horas.

Para a preparação de  $Ag/NaNbO_3$ , o pó cristalino de  $NaNbO_3$  foi dopado com 0,5 e 1,5% em peso de Ag, adaptando a metodologia de Liu e colaboradores (2017) [19] e Zielinska e colaboradores (2011) [20]. Para isso, utilizou-se o método de impregnação a partir de uma solução aquosa de nitrato de prata ( $AgNO_3$ , 99,99% de pureza). Primeiramente, 0,3 g de  $NaNbO_3$  foram dispersos em 40 mL de água Milli-Q e adicionados 1,6 mL de solução aquosa contendo diferentes quantidades de  $AgNO_3$ . As suspensões foram tratadas termicamente a  $400^\circ C$ , durante 240 min. Em seguida, o produto foi lavado e seco utilizando a mesma metodologia utilizada para as amostras sem Ag.

## **4.3 MÉTODOS DE CARACTERIZAÇÃO**

### **4.3.1 CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL**

Os materiais sintetizados foram submetidos a análise pelo método de Difração de Raios-X (DRX), empregado para determinar as suas fases cristalinas. Para tal, foi

utilizado um equipamento da PHILIPS (modelo X'Pert MPD), equipado com um monocromador curvado de grafite, radiação Cu K $\alpha$  (com comprimento de onda de 1,54184 Å) e ânodo fixo de cobre, operando a 40 kV e 40 mA. A faixa de ângulos 2 $\theta$  analisada foi de 10 a 90°. E para a identificação das fases presentes, recorreu-se ao banco de dados ICDD - JCPDS.

Os pós de NaNbO<sub>3</sub> sintetizados foram submetidos à análise por espectroscopia Raman, empregando um equipamento da RENISHAW (Sistema de Espectrômetro Invia), com um laser de 532 nm de comprimento de onda. A exposição foi realizada durante 20 segundos, utilizando 5% da potência do laser.

A espectroscopia de fotoelétrons induzidos por raios X (XPS) foi realizada nas amostras de Ag/NaNbO<sub>3</sub>, utilizando um equipamento Omicron Sphera com 7 channeltrons.

#### **4.3.2 MORFOLOGIA**

Para observar a morfologia dos produtos das sínteses, foram obtidas imagens por meio de um Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV), modelo EVO MA10, da Zeiss.

Para avaliar o tamanho de partícula dos pós obtidos, foram realizadas imagens por Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET), utilizando um equipamento JEOL, de 120 keV, modelo JEM-1400.

#### **4.3.3 PROPRIEDADES FOTOFÍSICAS – BAND GAP**

As curvas de absorção de luz dos produtos das sínteses foram obtidas utilizando a técnica de espectrofotometria de refletância difusa (UV – Vis), utilizando um espectrofotômetro Cary 5000 (Agilent), equipado com uma esfera integradora DRA – 1800. A determinação da energia do *band gap* foi realizada utilizando a função de *Kubelka – Munk*.

#### 4.3.4 PROPRIEDADES ELETROQUÍMICAS - FOTOCORRENTE

Para a determinação da fotocorrente dos produtos das sínteses, primeiramente foi preparada uma solução de 0,1 M de etanol e 20 mg de cada amostra. Essa solução foi depositada, via dip coating, a uma velocidade relativa de 5 cm.min<sup>-1</sup>, em vidro (15 mm x 25 mm), contendo óxido de estanho dopado com flúor (FTO). Os filmes preparados foram tratados termicamente a 600 °C durante 1h. O eletrólito utilizado para os ensaios foi o NaOH, e a fotocorrente foi determinada através de um potenciostato (AUTOLAB, PGSTAT 101 N) e um simulador de luz solar (LOT Quantum Design, GmbH). Esses filmes foram empregados como eletrodos de trabalho, sendo que o eletrodo de referência foi o Ag/AgCl e o contraeletrodo um fio de platina. As medições foram efetuadas na região de potencial entre -1,5 a 1,5 V *versus* Ag/AgCl.

#### 4.4 PRODUÇÃO DE H<sub>2</sub>

A metodologia para a produção de H<sub>2</sub> foi adaptada de Reolon (2013) [117]. A técnica empregada para os ensaios foi a cronoamperometria (CA), na qual foi aplicado um potencial entre os eletrodos conectados a um potenciostato/galvanostato multicanal (Autolab Methohm Mac80095), permitindo a ocorrência da reação de eletrólise da água. Nos experimentos de CA, foi utilizada uma célula (voltâmetro) de Hoffman (conforme ilustrado na Figura 13), composta por um compartimento anódico contendo o eletrodo de trabalho (catalisador), e um compartimento catódico, que incluiu o eletrodo de platina (Pt). Como eletrodo de trabalho, primeiramente foi preparada uma solução de 0,1 M de etanol e 20 mg de cada amostra. Essa solução foi depositada, via dip coating, a uma velocidade relativa de 5 cm.min<sup>-1</sup>, em vidro (15 mm x 25 mm), contendo óxido de estanho dopado com flúor (FTO). Os filmes preparados foram tratados termicamente a 600 °C durante 1h.

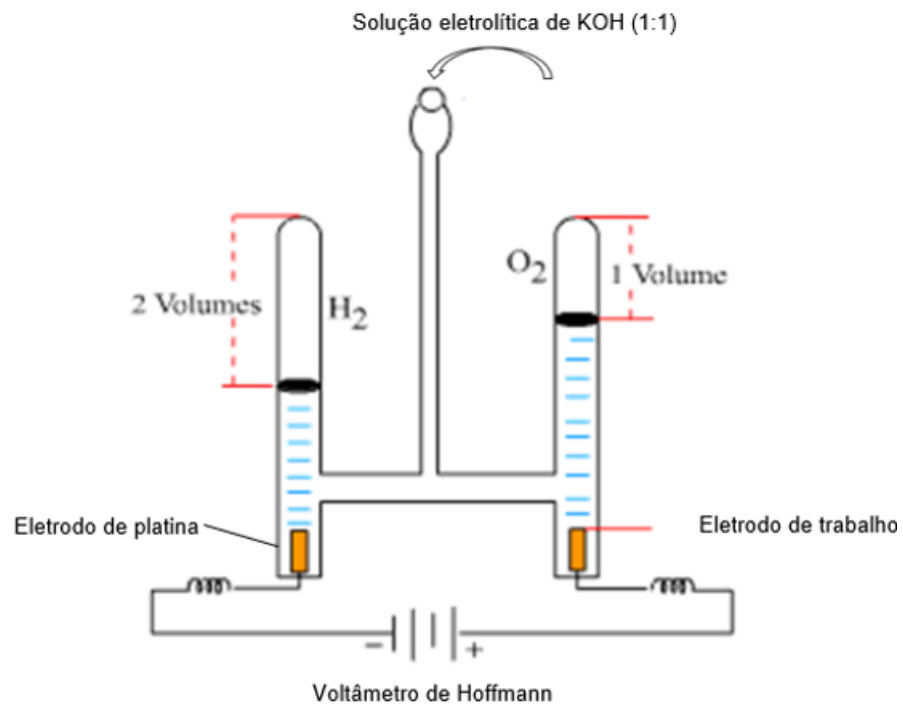


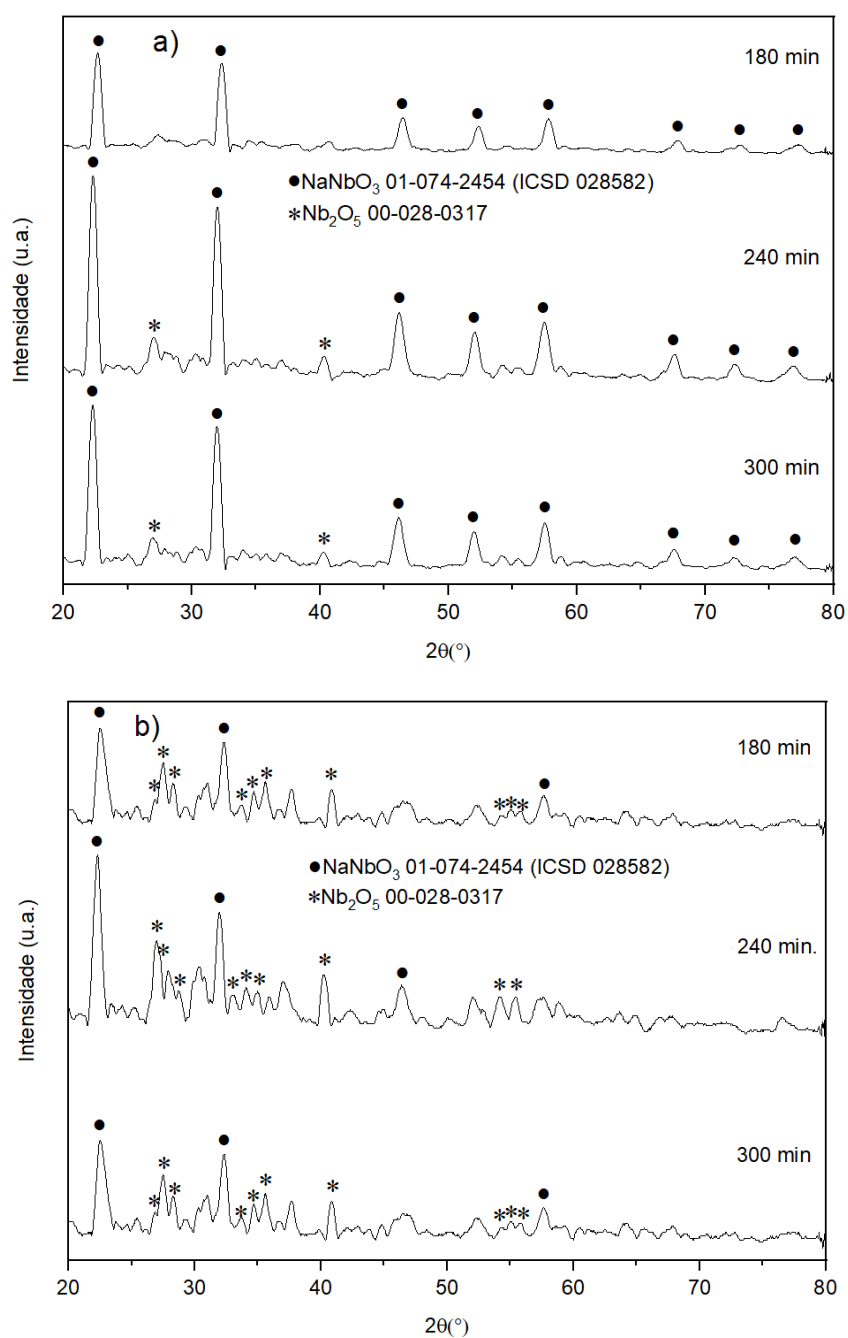
Figura 13. Voltômetro de Hoffmann para quantificar a produção de hidrogênio e oxigênio através da leitura direta de volumes. Adaptada de Reolon [117].

## 5. RESULTADOS

### 5.1 SÍNTESE DO $\text{NaNbO}_3$

#### 5.1.1 CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL

A Figura 14 mostra a evolução das fases cristalinas do  $\text{NaNbO}_3$  nas razões molares  $[\text{Nb}_2\text{O}_5:\text{NaOH}]$  a) 1:8, b) 1:12 e c) 1:16 em 180, 240 e 300 min de síntese.





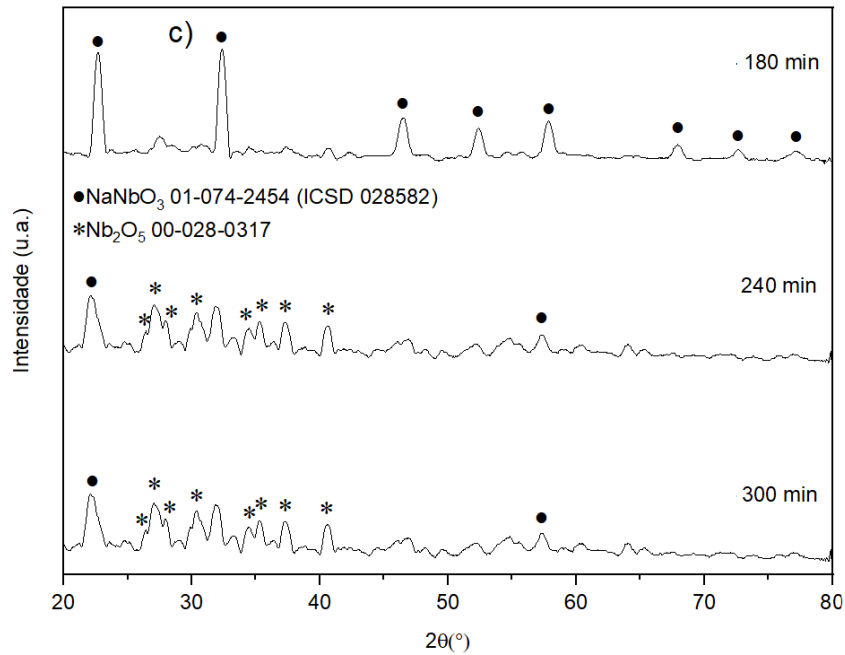
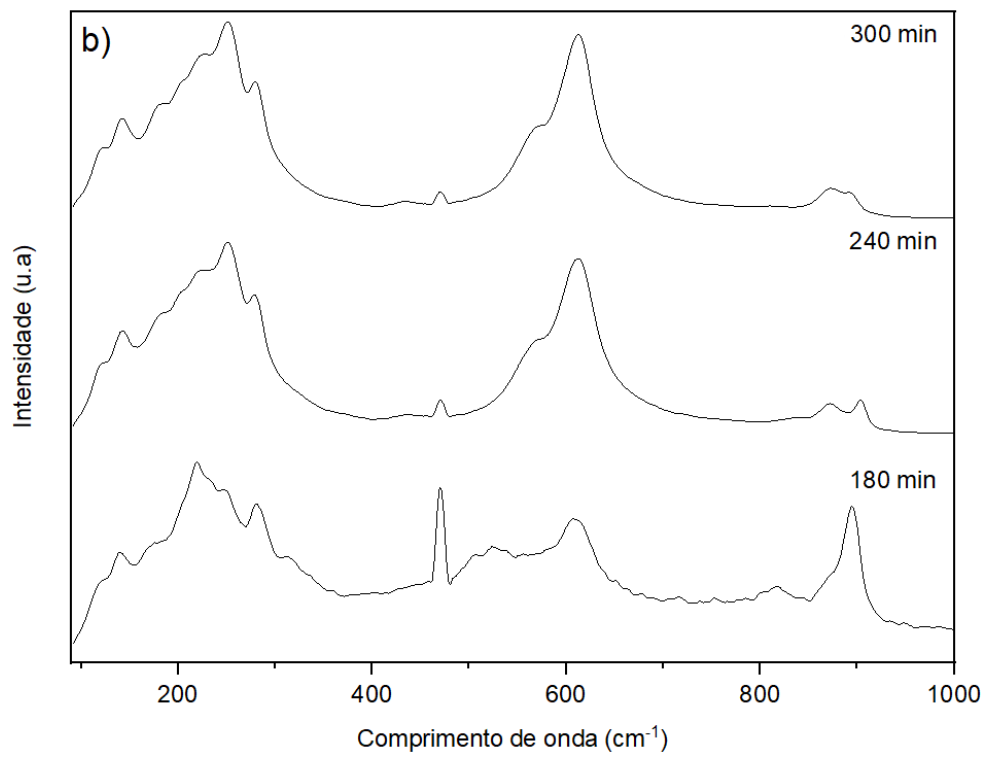
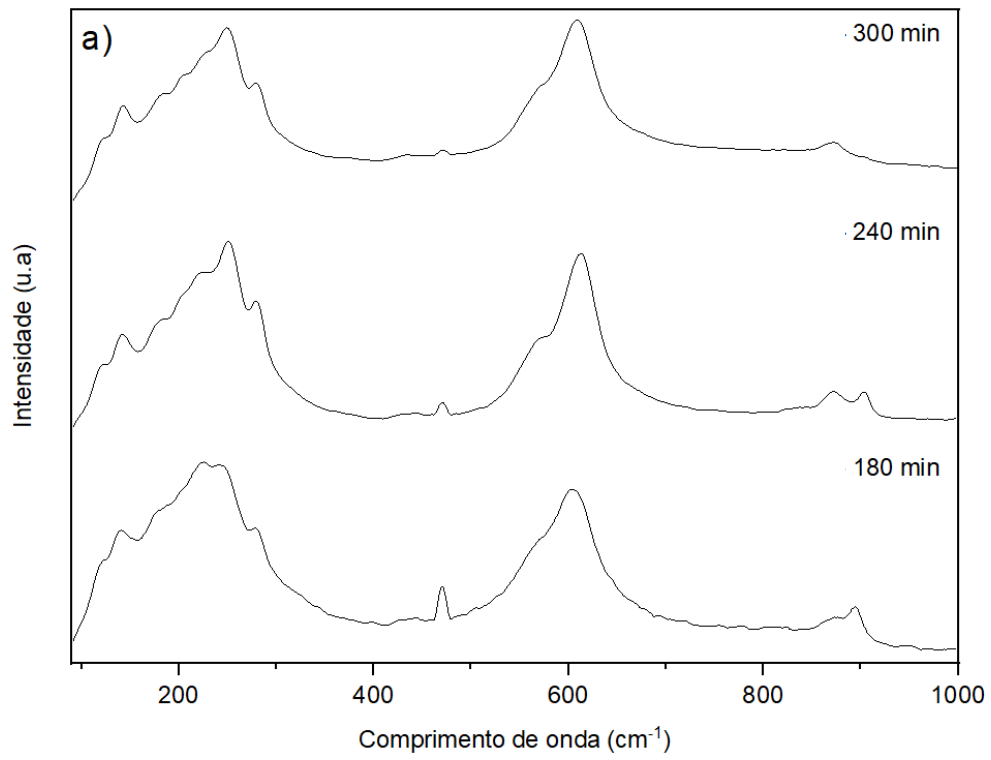


Figura 14. Evolução das fases cristalinas do NaNbO<sub>3</sub> nas razões molares [Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>:NaOH] (a) 1:8, (b) 1:16 e (c) 1:12 em 180, 240 e 300 min de tratamento térmico.

A partir da Figura 14a, é possível observar os picos de difração característicos de NaNbO<sub>3</sub> ortorrômbico (ICSD 028582) (grupo espacial *Pmmm*, nº 47). Entretanto, para os tempos de 240 e 300 min, foram notados picos característicos de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. A partir da Figura 14b, é possível visualizar apenas picos característicos de NaNbO<sub>3</sub> e, um número significativo de picos típicos de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> para todos os tempos de tratamento térmico. Já para a Figura 14c, é possível visualizar apenas picos característicos de NaNbO<sub>3</sub> e, um número significativo de picos típicos de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> para 240 e 300 min de tratamento térmico, indicando que não ocorreu a completa supersaturação da solução, ou seja, o material foi em sua maioria dissolvido e, por consequência, não houve total nucleação, o que dificulta a difusão e, por fim, a formação da fase de interesse [72], [73]. De modo geral, é possível afirmar que quanto menor o tempo de tratamento térmico, maior o teor de NaNbO<sub>3</sub>.

A Figura 15 mostra os espectros Raman do NaNbO<sub>3</sub> nas razões molares [Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>:NaOH] a) 1:8, b) 1:12 e c) 1:16 em 180, 240 e 300 min de tratamento térmico.



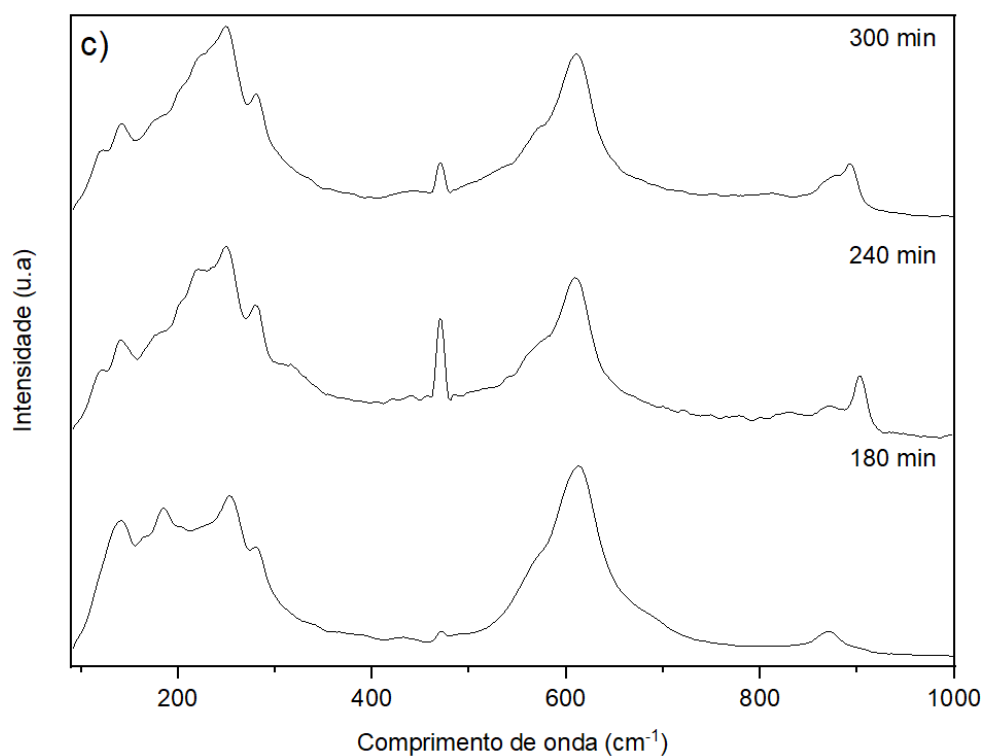
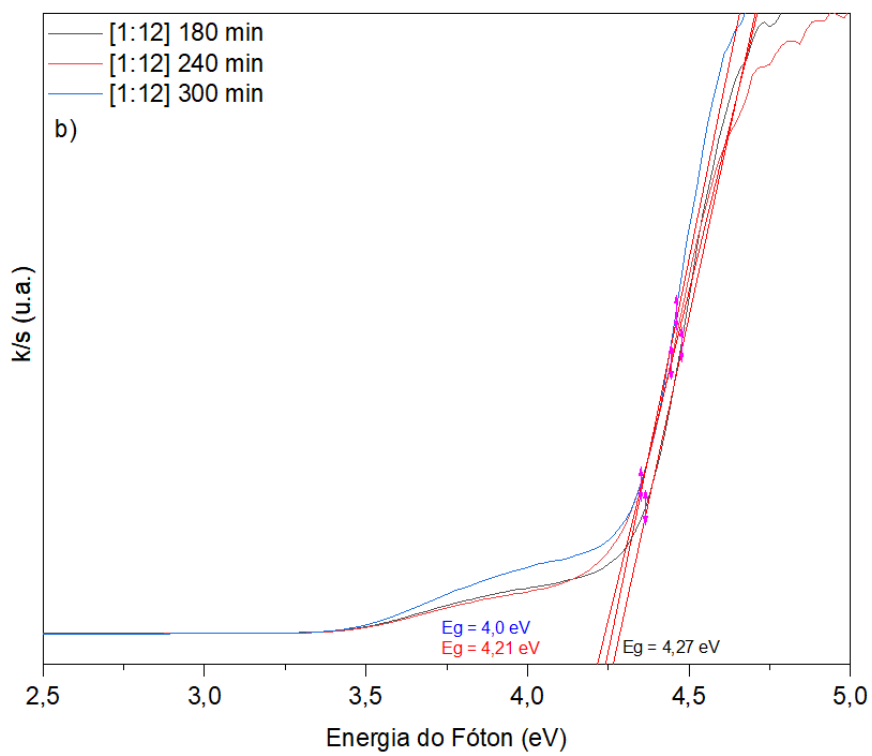
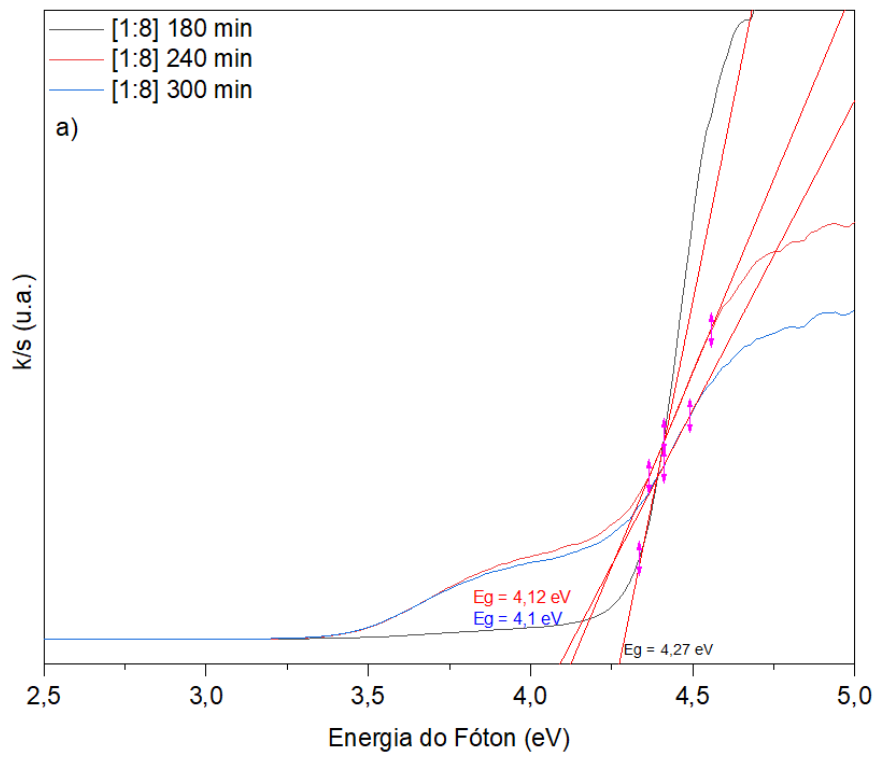


Figura 15. Espectros Raman do  $\text{NaNbO}_3$  nas razões molares  $[\text{Nb}_2\text{O}_5:\text{NaOH}]$  (a) 1:8, (b) 1:12 e (c) 1:16 em 180, 240 e 300 min de tratamento térmico.

Pela Figura 15, é possível visualizar picos característicos de  $\text{NaNbO}_3$  em  $\sim 612 \text{ cm}^{-1}$ , os quais se referem ao modo de alongamento dos octaedros  $\text{NbO}_6$  [118]. As bandas situadas entre  $200$  e  $300 \text{ cm}^{-1}$  são relacionadas as vibrações Nb-O-Nb dos octaedros de cantos compartilhados, formadores da estrutura cristalina do  $\text{NaNbO}_3$ . Aquelas abaixo de  $200 \text{ cm}^{-1}$  são o modo translacional de  $\text{Na}^+$  [119]. Já os picos em  $871 \text{ cm}^{-1}$  são originados pelas vibrações Nb-O de octaedros isolados [119]. De modo geral, os espectros de  $\text{NaNbO}_3$  estão de acordo com a literatura [120], [121].

### 5.1.2 PROPRIEDADES FOTOFÍSICAS – *BAND GAP*

As energias do *band gap* das amostras sintetizadas com diferentes razões molares  $[\text{Nb}_2\text{O}_5:\text{NaOH}]$  em diferentes tempos de síntese são apresentados na Figura 16.



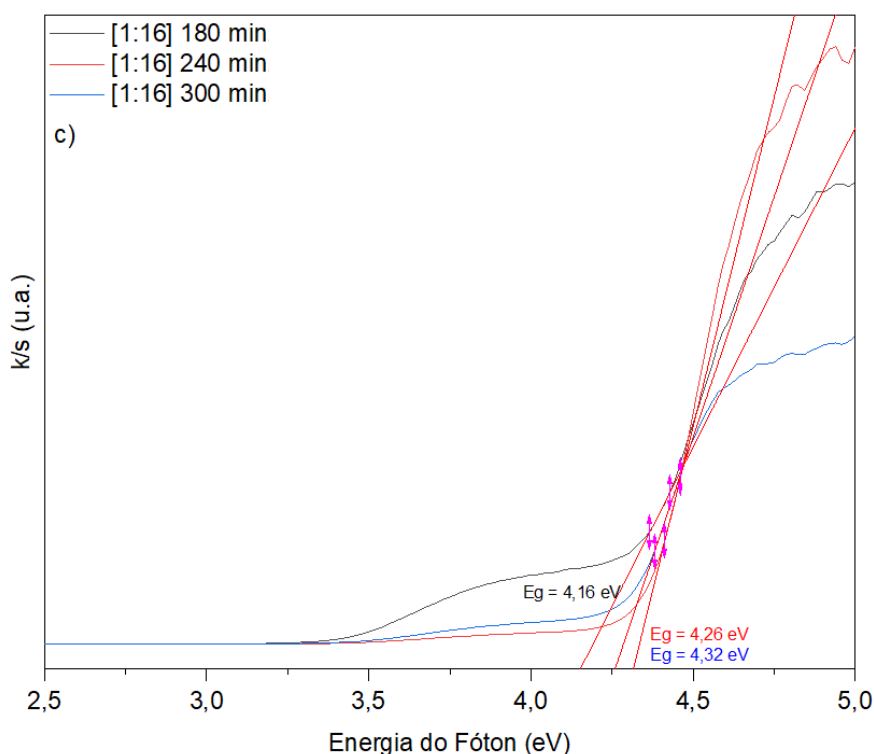


Figura 16. Espectros de refletância difusa para a determinação do *band gap* do  $\text{NaNbO}_3$  obtido por razões molares  $[\text{Nb}_2\text{O}_5:\text{NaOH}]$  (a) 1:8, (b) 1:16 e (c) 1:12 em 180, 240 e 300 min de tratamento térmico.

A partir da Figura 16a, é possível observar que, os valores de *band gap* foram de 4,27, 4,12 e 4,1 eV para 180, 240 e 300 min de tratamento térmico, respectivamente. Para o  $\text{NaNbO}_3$  obtido com a razão molar 1:12 na Figura 16b, os valores de *band gap* foram de 4,27, 4,21 e 4,0 eV para 180, 240 e 300 min de tratamento térmico, respectivamente. Já na Figura 16c, os valores de *band gap* foram de 4,16, 4,26 e 4,32 eV para 180, 240 e 300 min de tratamento térmico, respectivamente. Para as razões molares de 1:8 e 1:12, foi notado que quanto menor o tempo de tratamento térmico, maior o *band gap*. Maiores valores de *band gap* podem estar relacionados a uma estrutura cristalina menos defeituosa.

A redução da quantidade de defeitos em um material contribui para a minimização da perda de energia absorvida por meio de processos radiativos. Para a razão molar de 1:16, foi observado que quanto menor o tempo de tratamento térmico, menor o *band gap*. Menores valores de *band gap* podem estar ligados ao maior número de defeitos na estrutura cristalina. De maneira geral, os valores de *band gap* obtidos foram maiores do que aqueles reportados na literatura como, por exemplo, Osuga e colaboradores (2021) [122] obtiveram  $\text{NaNbO}_3$  com energia de fóton de 3,4

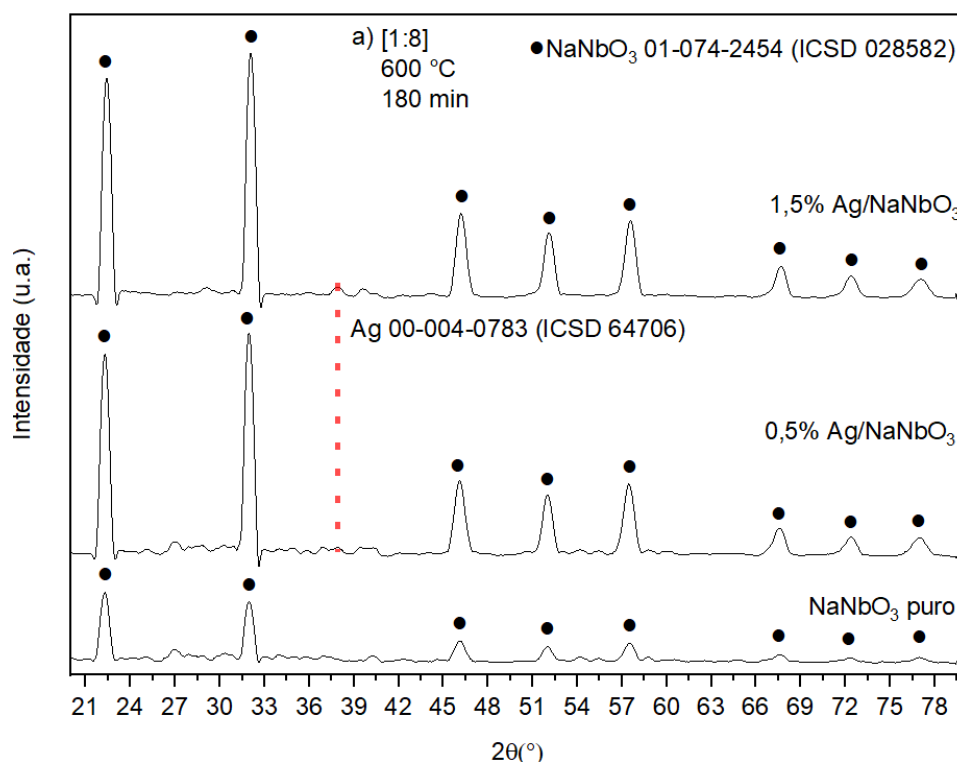
eV; Yang e colaboradores (2019) [22] alcançaram 3,28 eV. Já Kumar e Gonguli (2022) [123] obtiveram  $\text{NaNbO}_3$  com energia de fóton de 3,4 eV.

Frente as caracterizações realizadas, foram selecionadas para a dopagem as amostras com tempo de tratamento térmico de 180 min: 1:8 e 1:16, visto que foram aquelas que não apresentaram  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  na sua estrutura.

## 5.2. SÍNTESE DO $\text{NaNbO}_3$ DOPADO COM Ag

### 5.2.1 CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL

A Figura 17 compara a evolução das fases cristalinas do  $\text{NaNbO}_3$  e do  $\text{NaNbO}_3$  dopado com 0,5 e 1,5% de Ag nas razões molares  $[\text{Nb}_2\text{O}_5:\text{NaOH}]$  a) 1:8 e b) 1:16 em 180 min de tratamento térmico.



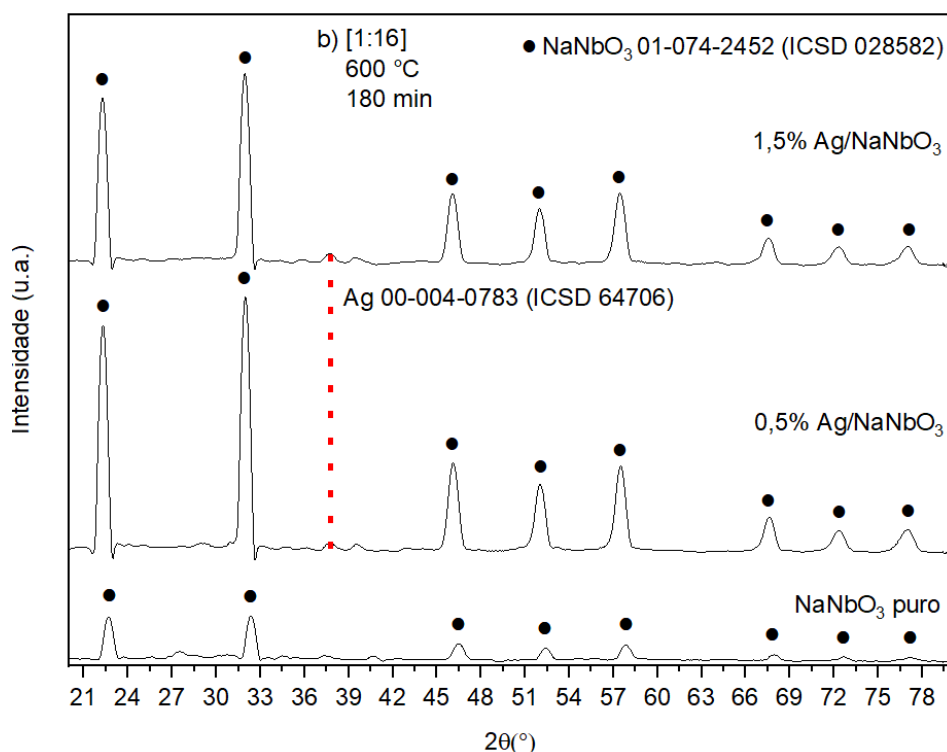


Figura 17. Evolução das fases cristalinas do  $\text{NaNbO}_3$  e do  $\text{NaNbO}_3$  dopado com 0,5 e 1,5% de Ag nas razões molares  $[\text{Nb}_2\text{O}_5:\text{NaOH}]$  (a) 1:8 e (b) 1:16 em 180 min de tratamento térmico.

A partir da Figura 17, não é possível perceber mudança significativa na estrutura do  $\text{NaNbO}_3$  após ser dopado com Ag, visto que a quantidade dopada (0,5 e 1,5%) foi pequena. Entretanto, o *software* X'Pert HighScore Plus, utilizado para a identificação das fases cristalinas, indicou que o pico em  $\sim 37,8^\circ$  presente em ambas as amostras (destacado em vermelho) corresponde a uma fase cúbica de prata, código de referência 00-004-0783 (grupo espacial *Fm-3m*). Esses picos também foram encontrados em outros trabalhos [124], [125], [126]. A Figura 18 mostra o espectro de fotoelétrons induzidos por raios X de  $\text{Ag}/\text{NaNbO}_3$ .

A partir da Figura 18 é possível dizer que, em 1072 eV está localizado o  $\text{Na}_{1s}$ , que diz respeito ao  $\text{Na}^+$ , em 208 e 205 eV se encontram o  $\text{Nb}3d_{3/2}$  e o  $\text{Nb}3d_{5/2}$ , os quais se referem ao íon  $\text{Nb}^{5+}$ , respectivamente. Já em 532 eV há um pico referente a  $\text{O}_{1s}$ , que pode ser atribuído a vacâncias de oxigênio presentes na amostra [119]. Segundo estudos realizados [124], [127], essas vacâncias têm a capacidade de aumentar a atividade catalítica dos materiais. Já a Figura 19 mostra a ampliação do pico XPS de  $\text{Ag}3d$ .

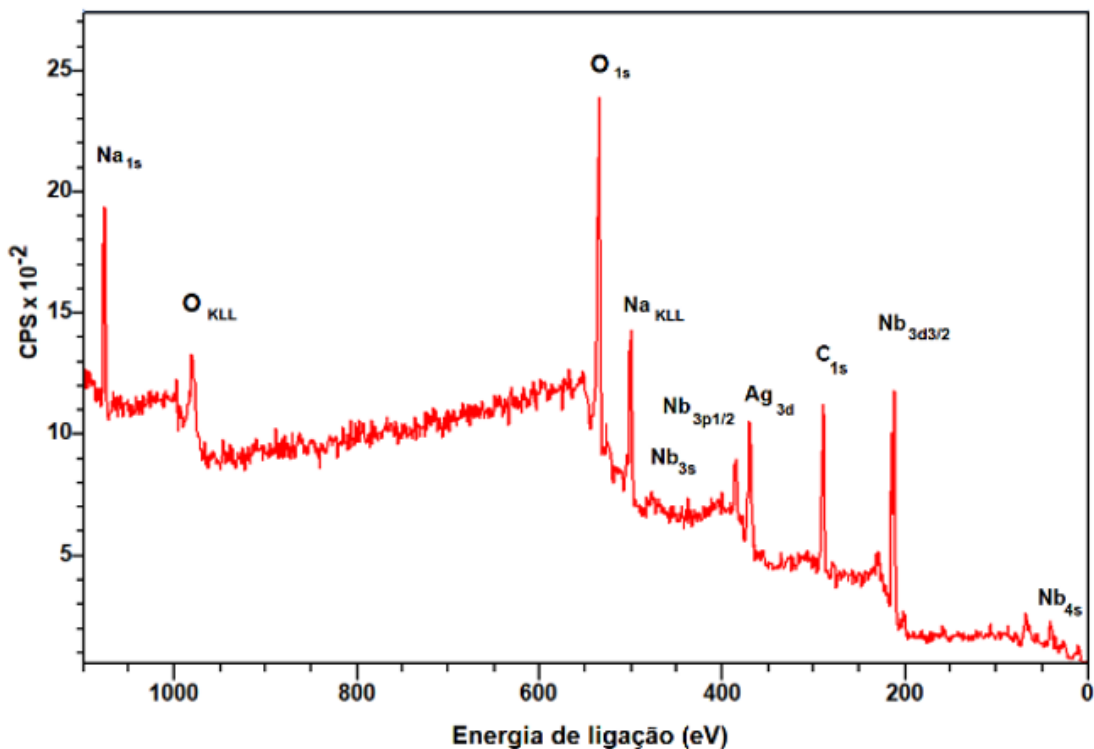


Figura 18. Espectros de fotoelétrons induzidos por raios X de Ag/NaNbO<sub>3</sub>.

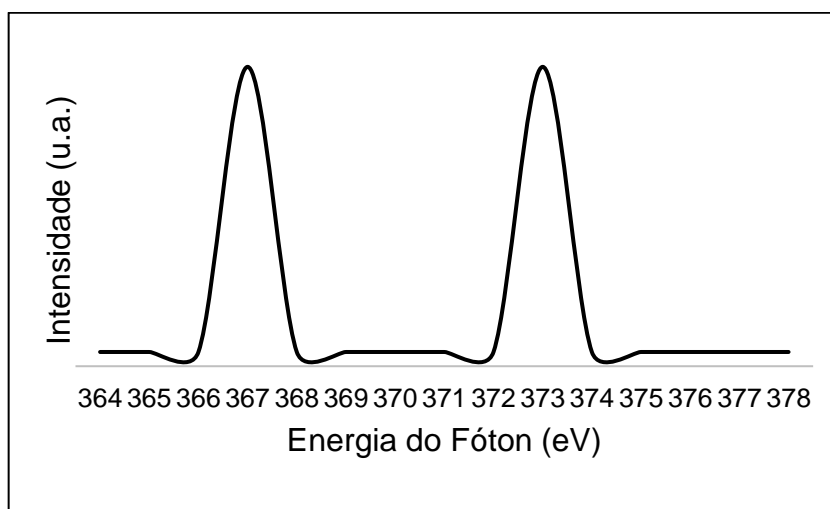


Figura 19. Ampliação do pico XPS de Ag3d na amostra de Ag/NaNbO<sub>3</sub>.

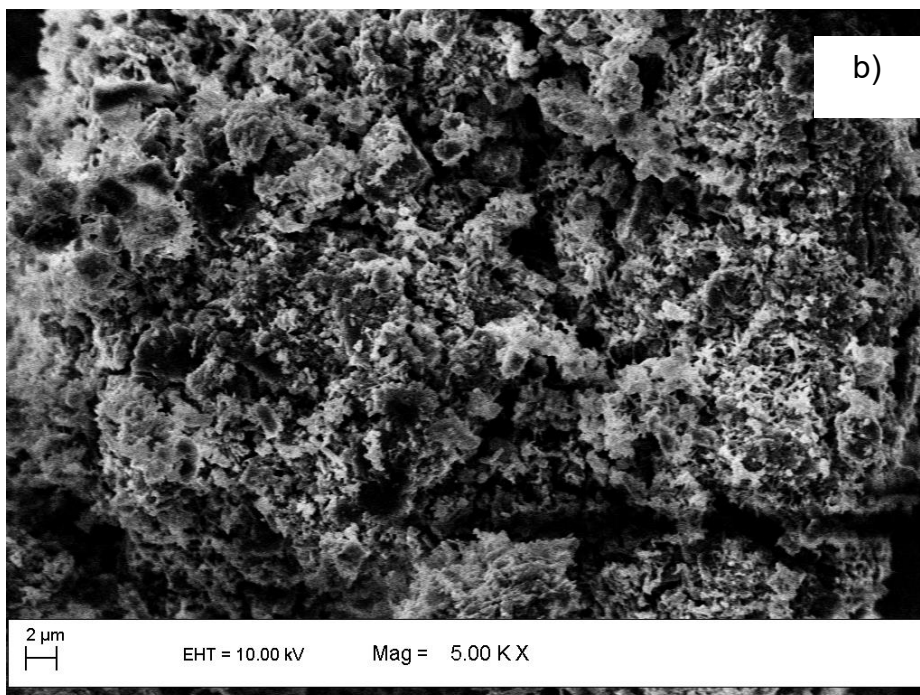
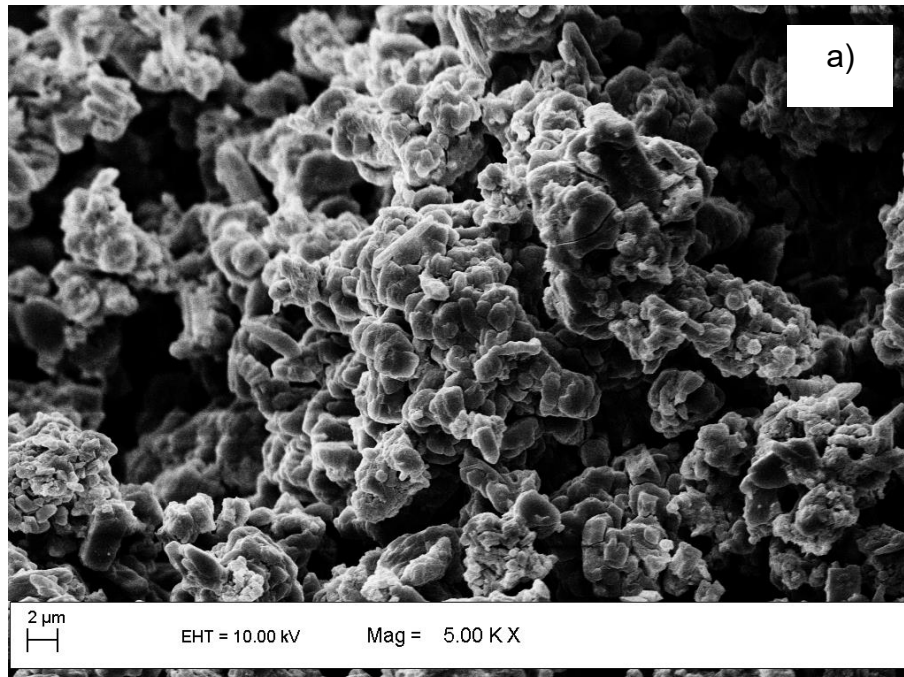
O gráfico mostrado pela Figura 19 exibe energias de ligação de 367 e 373 eV, que correspondem a  $Ag3d_{3/2}$  e  $Ag3d_{5/2}$ , respectivamente. Esses picos dizem respeito ao estado metálico da prata, comprovando o sucesso da dopagem realizada em NaNbO<sub>3</sub> [128], [129].



## 5.2.2 CARACTERIZAÇÃO MORFOLÓGICA

### 5.2.2.1 IMAGENS POR MEV

As morfologias dos pós de  $\text{NaNbO}_3$  e do  $\text{NaNbO}_3$  dopado com 0,5 e 1,5% de Ag nas razões molares 1:8 e 1:16 [ $\text{Nb}_2\text{O}_5$ :NaOH] em 180 min de tratamento térmico são apresentadas nas Figuras 20 e 21, respectivamente.



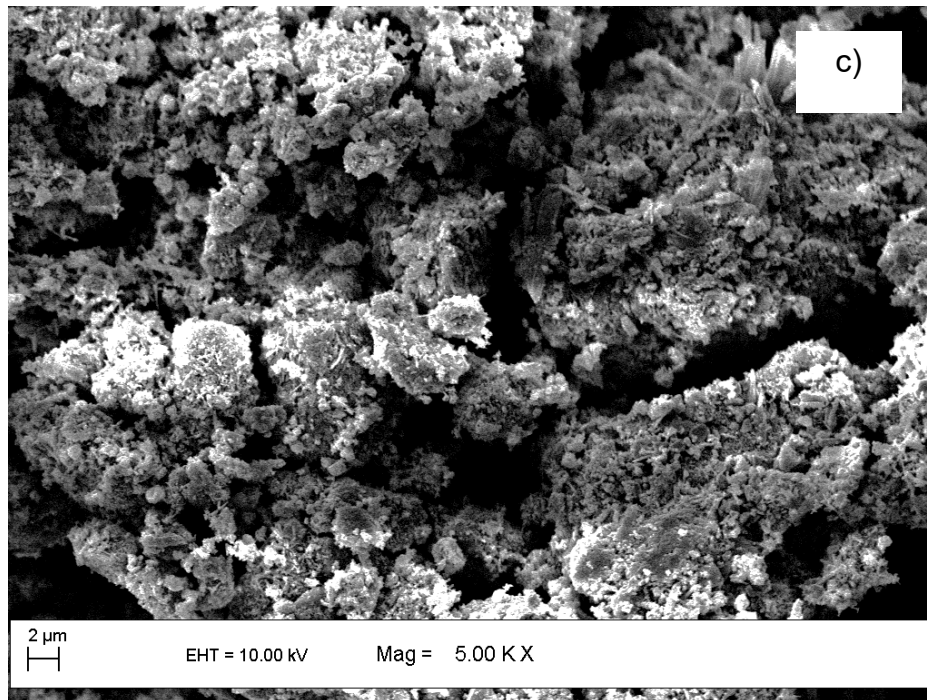
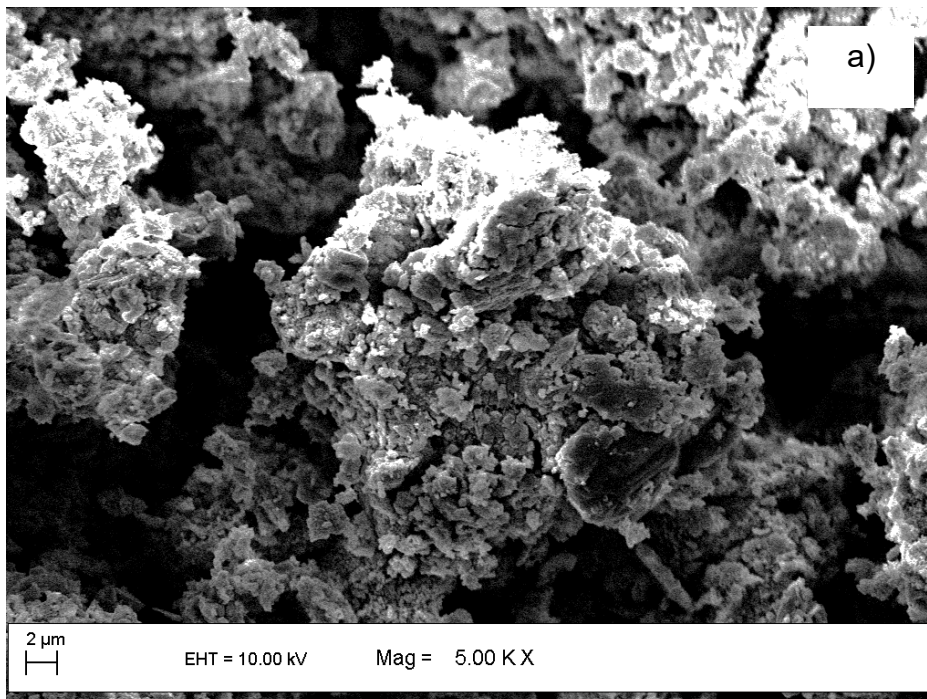


Figura 20. Imagens por MEV de (a)  $\text{NaNbO}_3$  puro, (b)  $\text{NaNbO}_3$  dopado com 0,5% de Ag e (c)  $\text{NaNbO}_3$  dopado com 1,5% de Ag.



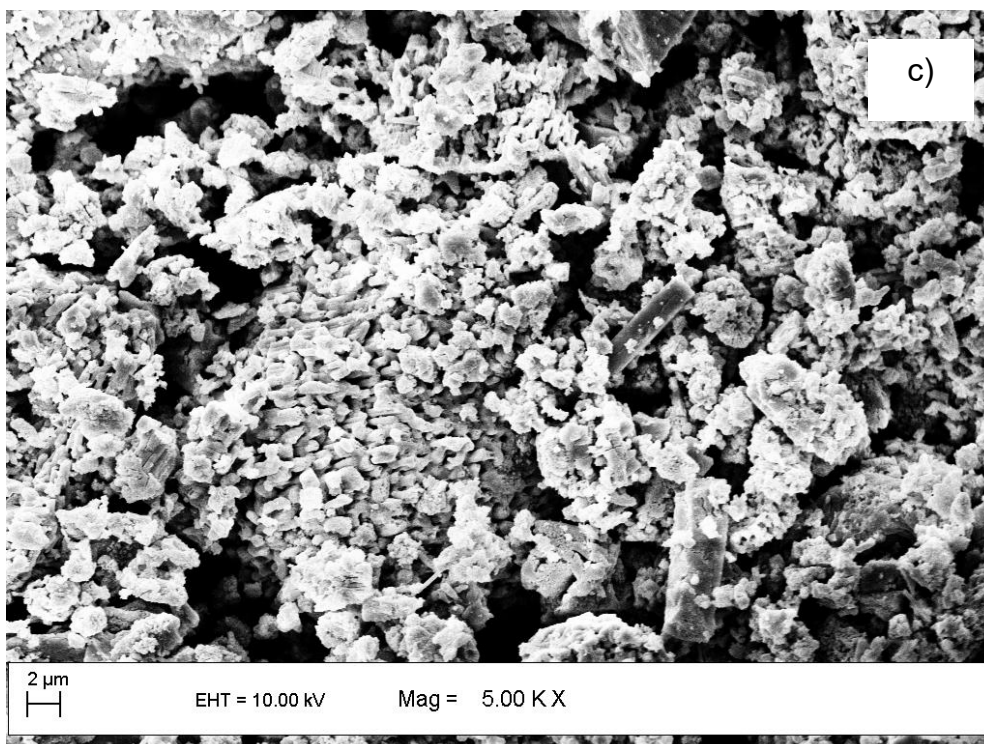
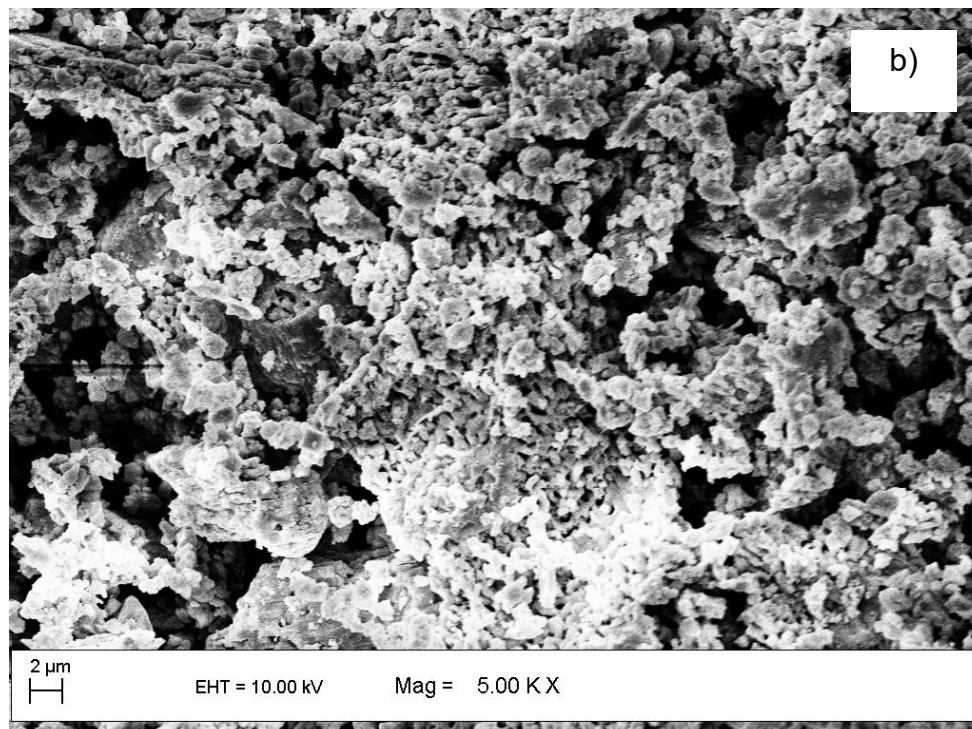


Figura 21. Imagens por MEV de (a)  $\text{NaNbO}_3$  puro, (b)  $\text{NaNbO}_3$  dopado com 0,5% de Ag e (c)  $\text{NaNbO}_3$  dopado com 1,5% de Ag.

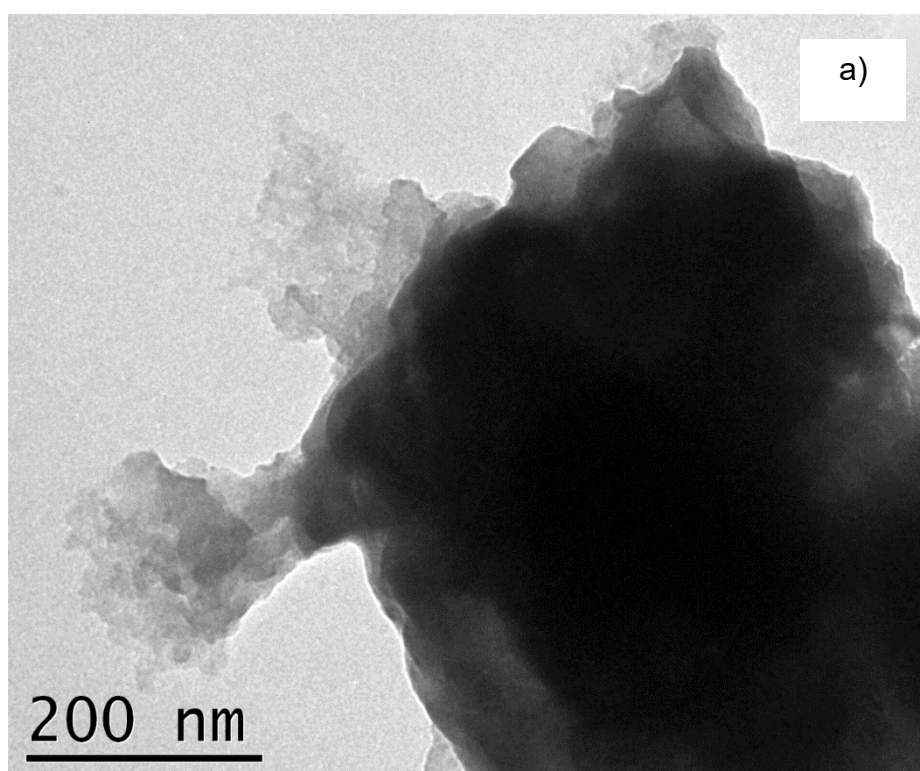
De acordo com as imagens por MEV apresentadas nas Figuras 20 e 21, é possível afirmar que, as partículas estão relativamente aglomeradas, a partir de partículas com tamanhos diferentes. Em comparação, os produtos da síntese com a razão molar 1:16 apresentaram uma maior aglomeração, visto que as imagens por

MEV dessas amostras mostram menos espaços vazios. Essa maior aglomeração provavelmente ocorreu em razão do aumento da disponibilidade de  $\text{Na}^+$  e  $\text{OH}^-$ , o que acelera a nucleação em relação ao crescimento dos cristais. Ao passo que a nucleação é mais veloz do que o crescimento dos cristais, esses apresentam um tamanho final menor (maior número de cristais menores) e, portanto, mais suscetíveis a ação das forças de atração [44], [130].

Uma outra característica observada através das imagens foi a ausência de uniformidade no tamanho e geometria das partículas, características influenciadas por diversos fatores como, por exemplo, tempo de reação, temperatura, concentração de reagentes, pH da reação, bem como o tratamento térmico [115]. A ausência de uniformidade no tamanho e geometria das partículas do material sintetizado corrobora o resultado de *band gap*, pois diferentes tamanhos atômicos tendem a resultar em *band gaps* mais amplos. De modo geral, os resultados obtidos foram convenientes com aqueles encontrados por outros trabalhos [47], [72].

#### 5.2.2.2 IMAGENS POR MET

A Figura 22 apresenta as imagens por MET de a)  $\text{NaNbO}_3$ , b)  $\text{NaNbO}_3$  dopado com 0,5% de Ag e c)  $\text{NaNbO}_3$  dopado com 1,5% de Ag.



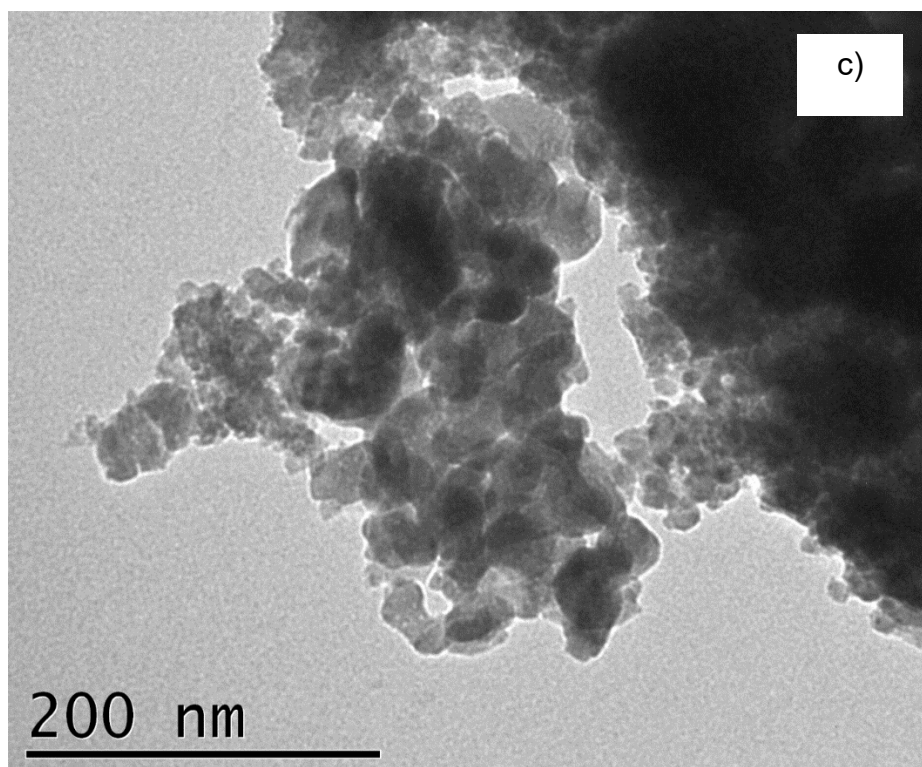
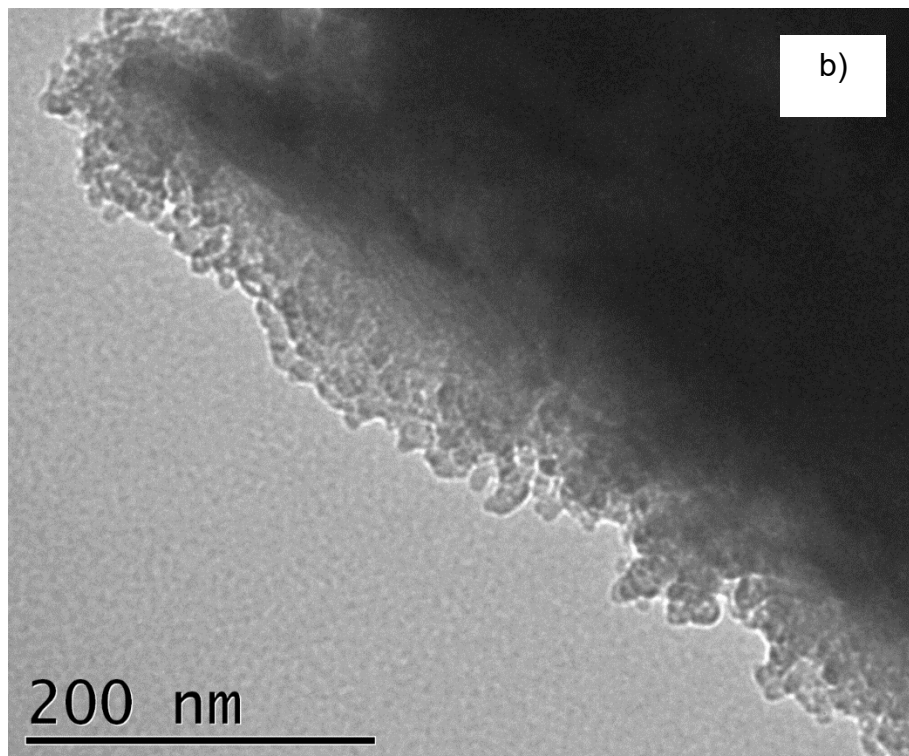


Figura 22. Imagens por MET de (a) NaNbO<sub>3</sub> puro, (b) NaNbO<sub>3</sub> dopado com 0,5% de Ag e (c) NaNbO<sub>3</sub> dopado com 1,5% de Ag.

A partir da Figura 22 a, é possível visualizar grandes aglomerados de NaNbO<sub>3</sub> compostos por cristaltos menores de aproximadamente 20 nm com formas irregulares, o que está consonante com as imagens obtidas por MEV. Esse resultado

está de acordo com outros trabalhos reportados pela literatura como, por exemplo, Vig *et al.* (2019) [76] que investigaram a síntese de nanopartículas de  $\text{NaNbO}_3$  via método de coprecipitação química, onde sulfato de sódio e niobato de amônio (V) oxalato hidratado foram utilizados como fonte de Na e Nb, respectivamente. Duas soluções contendo esses reagentes foram misturadas a  $80\text{ }^\circ\text{C}$  a fim de formar precipitados com coloração branca, os quais foram posteriormente tratados termicamente a  $800\text{ }^\circ\text{C}$  durante 300 min. O tamanho do cristalito foi de 23,43 nm. Chaiyo *et al.* (2010) [69] investigaram a síntese de pó de  $\text{NaNbO}_3$  através do método da reação em estado sólido. Oxalato de sódio e pentóxido de nióbio foram misturados por moagem de bolas. Essa mistura foi submetida a um processo de secagem e, finalmente, tratada termicamente a  $475\text{ }^\circ\text{C}$  durante 60 min. O tamanho médio de cristalito foi de  $31,45 \pm 5,28$  nm.

A partir da Figura 22b, é possível verificar aglomerados de partículas de Ag na superfície do  $\text{NaNbO}_3$  de aproximadamente 13.33 nm em formas irregulares. Já a partir da Figura 22c, pode-se visualizar uma situação semelhante à da Figura 22b, com um tamanho de cristalito muito próximo, 13.69 nm.

### 5.2.3 PROPRIEDADES FOTOFÍSICAS – *BAND GAP*

A Figura 23 mostra as energias do *band gap* do  $\text{NaNbO}_3$  e do  $\text{NaNbO}_3$  dopado com 0,5 e 1,5% de Ag nas razões molares  $[\text{Nb}_2\text{O}_5:\text{NaOH}]$  a) 1:8 e b) 1:16 em 180 min de tratamento térmico.

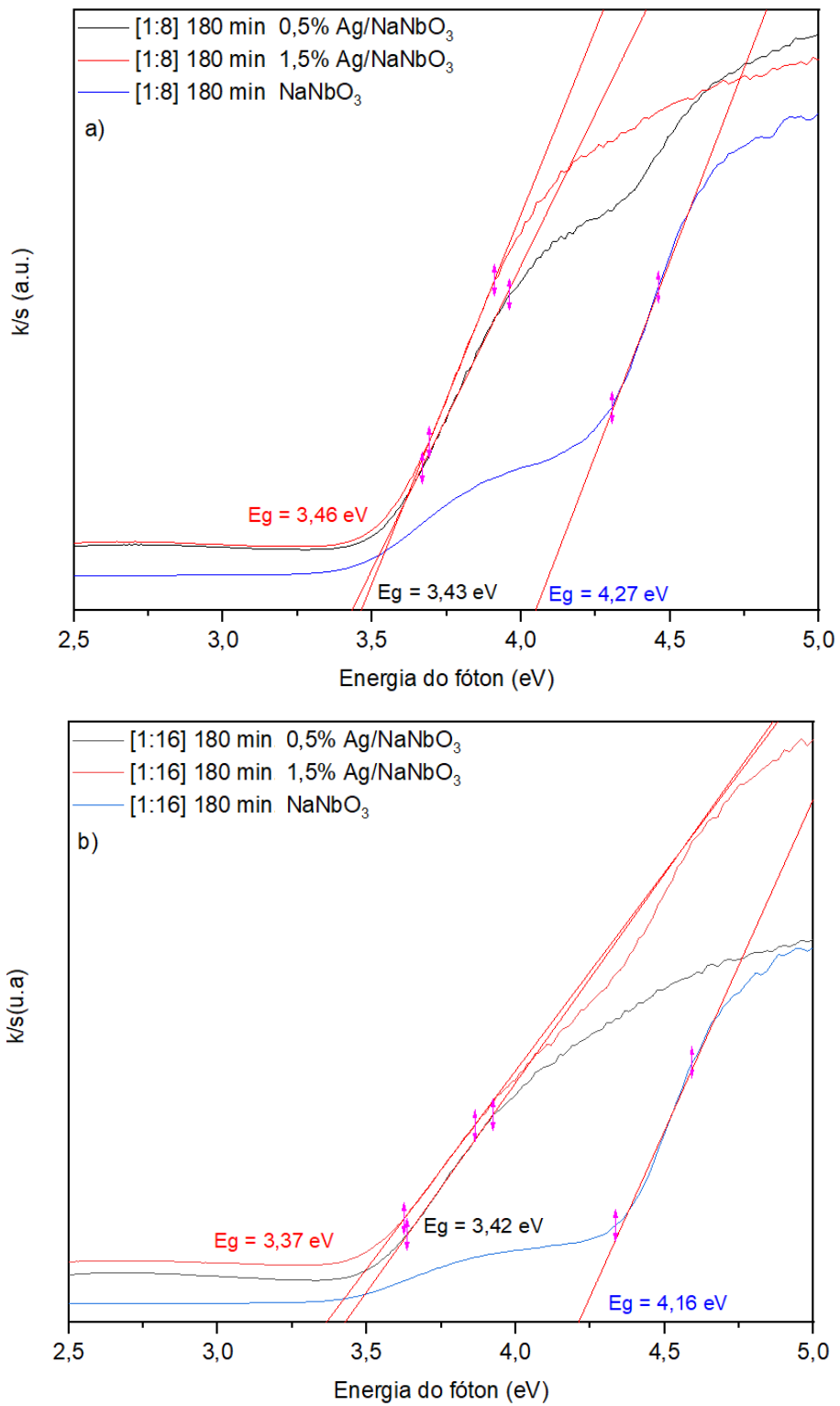


Figura 23. Espectros de refletância difusa para a determinação do band gap do  $\text{NaNbO}_3$  e do  $\text{NaNbO}_3$  dopado com 0,5 e 1,5% de Ag nas razões molares  $[\text{Nb}_2\text{O}_5:\text{NaOH}]$  (a) 1:8 e (b) 1:16 em 180 min de tratamento térmico.

A partir da Figura 23a é possível notar que, o *band gap* do  $\text{NaNbO}_3$  foi de 4,27 eV e os dopados com 0,5 % Ag e 1,5 % Ag foram de 3,43 eV e 3,46 eV, respectivamente, correspondendo a uma diminuição de 0,84 e 0,81 eV, respectivamente. Já para a Figura 23b, o *band gap* do  $\text{NaNbO}_3$  foi de 4,16 eV e os de 0,5 % Ag/ $\text{NaNbO}_3$  e 1,5 % Ag/ $\text{NaNbO}_3$  foram de 3,42 e 3,37 eV, respectivamente, correspondendo a uma diminuição de 0,74 e 0,79 eV, respectivamente.

Esse encurtamento da banda proibida nas amostras dopadas se deve a junção *Schottky*, formada a partir do contato entre o metal e o semicondutor, devido a diferença na função de trabalho um campo elétrico é criado direcionando o movimento de elétrons e buracos em caminhos opostos. Além do mais, o metal funciona como um meio rápido para a transferência de carga e a sua superfície atua como um centro de armadilha de carga a fim de hospedar locais mais ativos para reações [131], [132]. Sendo assim, o problema da recombinação dos pares buraco/elétron é contornado, visto que os elétrons e buracos estariam migrando constantemente da banda de condução para a banda de valência e vice-versa. Entretanto, o *band gap* final obtido ainda foi alto, se comparado a outros trabalhos [133]. Isso possivelmente está relacionado à pequena quantidade de Ag utilizada na dopagem.

### 5.3.1 PROPRIEDADES ELETROQUÍMICAS - FOTOCORRENTE

A Figura 24 apresenta curvas de densidade de corrente *versus* o potencial aplicado do  $\text{NaNbO}_3$  e do  $\text{NaNbO}_3$  dopado com 0,5 e 1,5% de Ag nas razões molares [ $\text{Nb}_2\text{O}_5$ :NaOH] a) 1:8 e b) 1:16 em 180 min de tratamento térmico.

A partir das curvas da Figura 24b é possível observar que, a amostra com 1,5% Ag/ $\text{NaNbO}_3$  apresentou maior densidade de corrente (0,019 mA/cm<sup>2</sup>), seguida das amostras com 0,5% Ag/ $\text{NaNbO}_3$  (0,015 mA/cm<sup>2</sup>), e a amostra pura (0,011 mA/cm<sup>2</sup>). Já nas curvas da Figura 24a é possível visualizar um comportamento similar, visto que a amostra com 1,5% Ag/ $\text{NaNbO}_3$  apresentou maior densidade de corrente (0,013 mA/cm<sup>2</sup>), seguida das amostras com 0,5% Ag/ $\text{NaNbO}_3$  (0,011 mA/cm<sup>2</sup>), e a amostra pura (0,006 mA/cm<sup>2</sup>). A maior densidade de corrente para as amostras com razão molar de 1:16 pode estar ligada a existência de impurezas e/ou defeitos no material, as quais agem como armadilhas para elétrons ou buracos, reduzindo a eficiência da geração de fotocorrente. Em suma, esses resultados corroboram aqueles obtidos através de *band gap*, onde  $\text{NaNbO}_3$  puro exibiu um *band gap* mais largo do que



Ag/NaNbO<sub>3</sub>. Comprovando que, quanto maior a porcentagem de dopante utilizada maior a densidade de corrente [134].

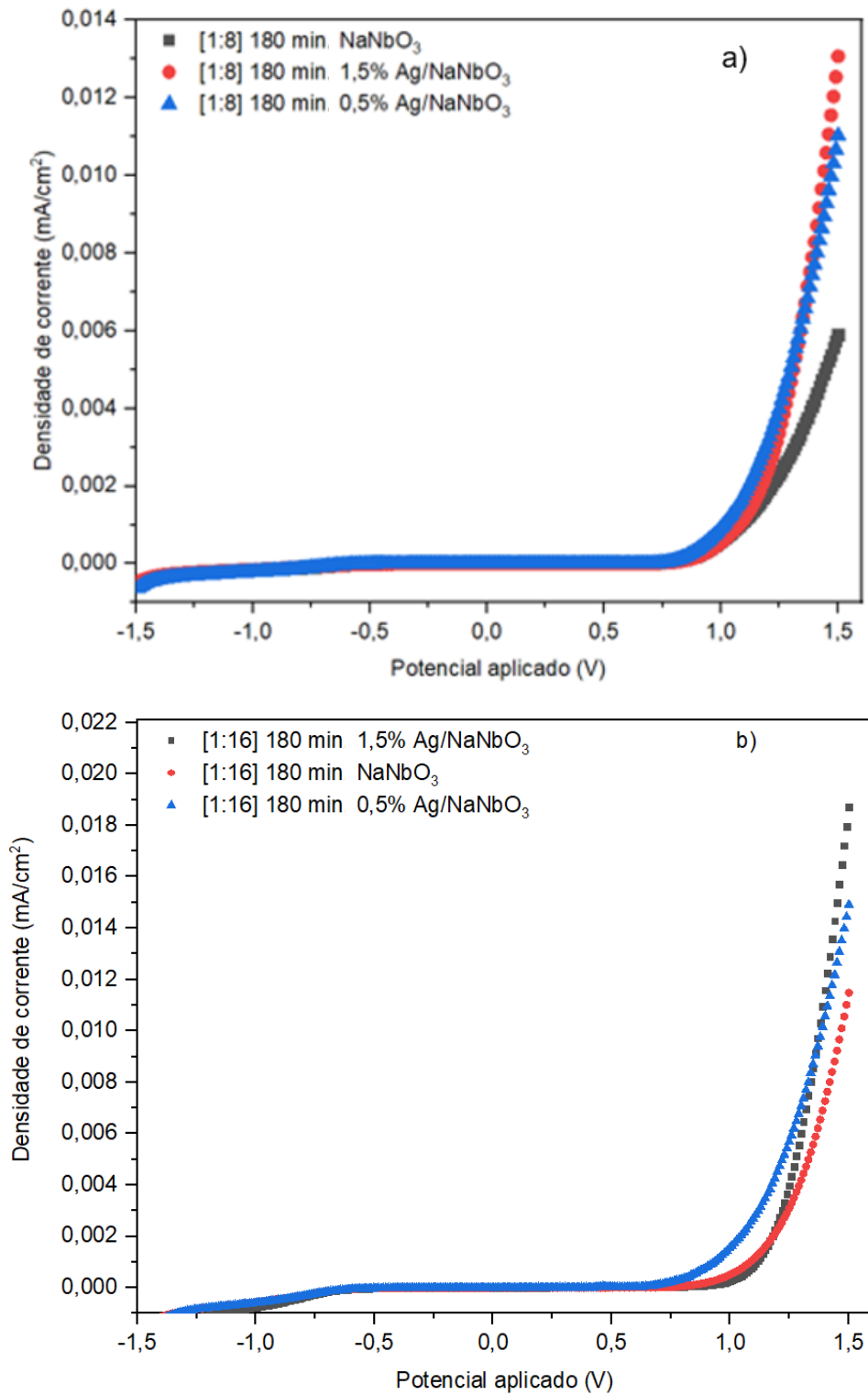


Figura 24. Curvas de densidade de corrente versus o potencial aplicado do NaNbO<sub>3</sub> e do NaNbO<sub>3</sub> dopado com 0,5 e 1,5% de Ag nas razões molares [Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>:NaOH] (a) 1:8 e (b) 1:16 em 180 min de síntese.

Maiores densidades de corrente em amostras dopadas ocorrem também devido a chamada junção Schottky, visto que os elétrons e buracos permanecem migrando constantemente da banda de condução para a banda de valência e vice-versa, ocasionando em maiores densidades de corrente, conforme os resultados obtidos.

## 5.4 PRODUÇÃO DE H<sub>2</sub>

A Figura 25 mostra as curvas de produção de H<sub>2</sub> do NaNbO<sub>3</sub> e do NaNbO<sub>3</sub> dopado com 0,5 e 1,5% de Ag nas razões molares [Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>:NaOH] a) 1:8 e b) 1:16 em 180 min de tratamento térmico.

Primeiramente, foi realizado um ensaio utilizando um eletrodo de trabalho revestido com FTO, para o qual foram necessários 3V para o início da eletrólise. Sendo assim, esse valor foi adotado como padrão. A partir da Figura 25a, é possível perceber que, a quantidade gerada de H<sub>2</sub> aumentou aproximadamente 0,2 mL durante o período ensaiado, atingindo valores máximos de 1,4 e 1,6 mL para a NaNbO<sub>3</sub> sem Ag e com Ag, respectivamente. A partir da Figura 25b, é possível visualizar um comportamento diferente, visto que a partir de cerca de 20 min de ensaio pode ser notada uma estabilização de valores. Entretanto, nos últimos 15 min de ensaio pode ser percebido um aumento da quantidade de H<sub>2</sub>, exceto para a amostra sem Ag, que produziu 1,4 mL de H<sub>2</sub>, enquanto as amostras com 0,5 e 1,5% de Ag produziram 2,8 e 3,0 mL, respectivamente. Em suma, esses resultados corroboram aqueles obtidos para a fotocorrente, confirmando quanto maior a fotocorrente, maior a geração de H<sub>2</sub>.

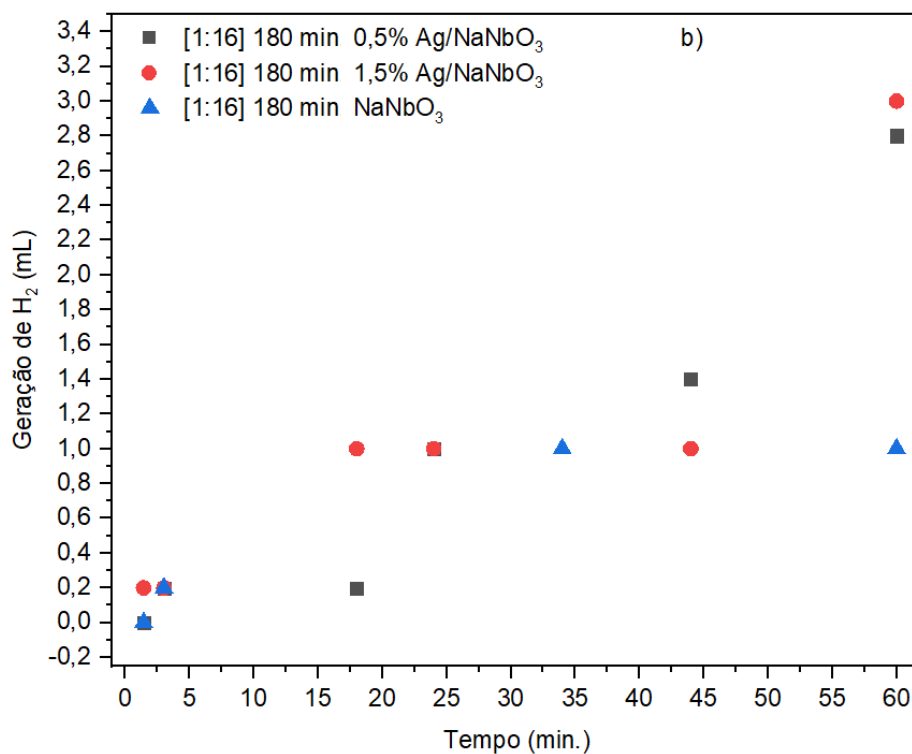
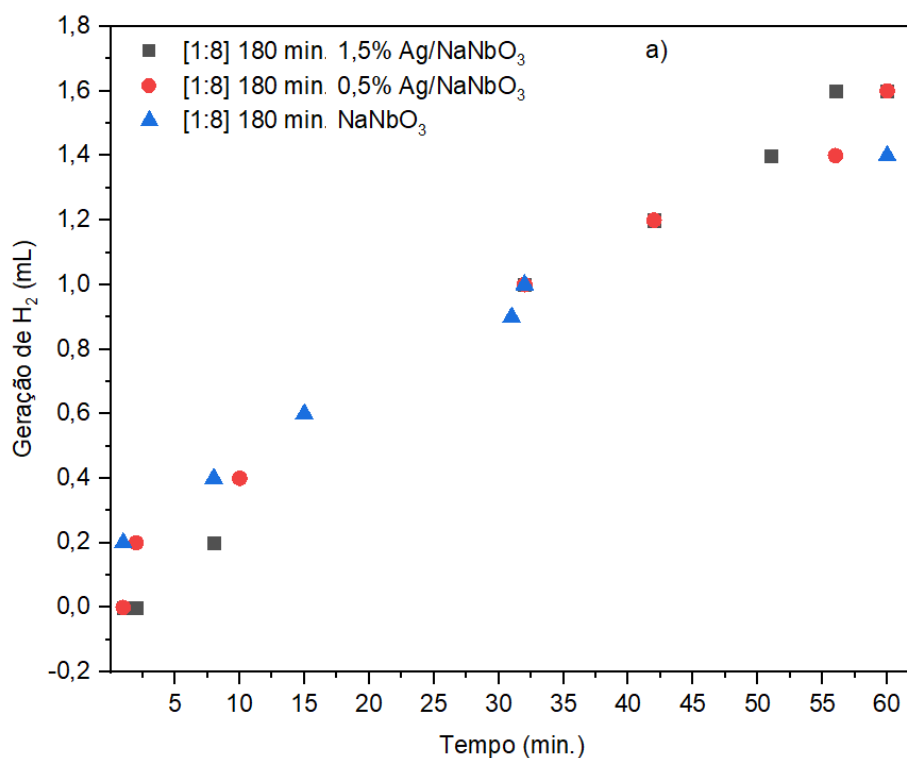


Figura 25. Curvas de produção de H<sub>2</sub> do NaNbO<sub>3</sub> e do NaNbO<sub>3</sub> dopado com 0,5 e 1,5% de Ag nas razões molares [Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>:NaOH] (a) 1:8 e (b) 1:16 em 180 min de tratamento térmico.

A Tabela 3 apresenta os resumos de trabalhos reportados na literatura para a síntese de NaNbO<sub>3</sub> e aplicação na geração de H<sub>2</sub>. Dentre os trabalhos reportados, pode-se observar que, ambos foram assistidos por um tratamento térmico, foram

dopados com algum metal e, apresentaram eficiência na geração de H<sub>2</sub>. Essa eficiência está, possivelmente, relacionada às diferentes morfologias obtidas/ao tipo de metal dopado/às condições de síntese.

A geração de H<sub>2</sub> está relacionada a diversos fatores como, por exemplo, as condições da reação (pH, temperatura, etc.), a massa do metal, a massa do catalisador, a fonte de irradiação, entre outros. Por esses motivos, uma clara comparação com os resultados reportados na literatura é bastante difícil. No entanto, Liu *et al.* [16] investigando a dopagem de platina (Pt) em nanocubos e nanofios de NaNbO<sub>3</sub> quanto à evolução fotocatalítica de H<sub>2</sub>, obtiveram uma taxa de geração de H<sub>2</sub> para nanocubos e nanofios dopados com Pt de 1,1 μmol/h e 26,6 μmol/h, respectivamente. Segundo esses autores, a maior taxa de produção dos nanofios está relacionada à dispersão mais homogênea das partículas de Pt em materiais com essa morfologia, enquanto em nanocubos, elas tendem a se aglomerar. Já, para os materiais sem dopante, a taxa de geração de H<sub>2</sub> foi de 0,5 μmol/h para os nanocubos e 3,2 μmol/h para os nanofios.

Esses autores imputaram à dispersão homogênea das partículas de Pt nos nanofios de NaNbO<sub>3</sub> a maior efetividade na transferência de cargas e aumento da separação dos pares buraco/elétron. Com isso, houve uma melhora significativa da atividade fotocatalítica do material. Já Zielinska *et al.* [115] investigaram o carregamento de ferro (Fe), níquel (Ni), cobalto (Co) e prata (Ag) em NaNbO<sub>3</sub> quanto à evolução fotocatalítica de H<sub>2</sub>. As tendências observadas pelos autores para a geração de H<sub>2</sub> sobre 0,5% em peso de metal/NaNbO<sub>3</sub> foram Ag/NaNbO<sub>3</sub> > NaNbO<sub>3</sub> > Fe/NaNbO<sub>3</sub> > Co/NaNbO<sub>3</sub> > Ni/NaNbO<sub>3</sub>. Ainda, Kumar, Gautam e Khare (2023) [135] investigaram a síntese de Ag/NaNbO<sub>3</sub>, para a aplicação na geração de H<sub>2</sub> via processo fotoeletroquímico. Em 600 min de teste, foram geradas 0,17 mL de H<sub>2</sub>. Diante disso, os resultados obtidos no presente trabalho foram interessantes, visto que foram produzidas 3,0 mL de H<sub>2</sub> em apenas 60 min de ensaio, sem a presença de iluminação.

Tabela 3. Resumos de trabalhos reportados na literatura para a síntese de  $\text{NaNbO}_3$  e aplicação na geração de  $\text{H}_2$ .

Parâmetros de síntese	Dopagem	Condição experimental	Geração de $\text{H}_2$	Referência
Hidrotermal assistido por tratamento térmico, 550 °C, 11 h	Fe, Ni, Co and Ag	Irradiação: 150 W (lâmpada de Mercúrio) Tempo de reação: 120 min	Ag/ $\text{NaNbO}_3$ =185 $\mu\text{mol}$ $\text{NaNbO}_3$ =155 $\mu\text{mol}$ Fe/ $\text{NaNbO}_3$ =110 $\mu\text{mol}$ Co/ $\text{NaNbO}_3$ = 75 $\mu\text{mol}$ Ni/ $\text{NaNbO}_3$ = 70 $\mu\text{mol}$	[115]
Hidrotermal, 160 °C, 4 h. O pó foi tratado termicamente, 550 °C, 6 h	Ag	Sistema termoelétrico, contendo o eletrodo de trabalho (Ag/ $\text{NaNbO}_3$ ) e um contra eletrodo Tempo de reação: 600 min	0,175 $\mu\text{L}$	[135]
Hidrotermal, 180 °C, 2 h. O produto foi tratado termicamente, 600 °C, 12 h	Pt	Irradiação: 300 W (lâmpada de Xenônio) Tempo de reação: 300 min	$\text{NaNbO}_3$ nanocubos (0,5 $\mu\text{mol h}^{-1}$ ), Pt/ $\text{NaNbO}_3$ nanocubos (1,1 $\mu\text{mol h}^{-1}$ ), $\text{NaNbO}_3$ nanofios (3,2 $\mu\text{mol h}^{-1}$ ), Pt/ $\text{NaNbO}_3$ nanofios (26,6 $\mu\text{mol h}^{-1}$ )	[16]

## 6. CONCLUSÕES

A partir dos resultados obtidos na realização do trabalho experimental, é possível inferir as seguintes conclusões:

-Foi possível obter  $\text{NaNbO}_3$  ortorrômbico através do método por coprecipitação assistido por tratamento térmico, nas razões molares  $[\text{Nb}_2\text{O}_5:\text{NaOH}]$  1:8 e 1:16 durante 180 min de tratamento térmico a 600 °C;

- Os resultados de DRX e espectroscopia Raman comprovaram a obtenção de  $\text{NaNbO}_3$  mediante um período de tratamento térmico significativamente menor se comparado a investigações de outros investigadores: neste trabalho 180 min a 600 °C *versus* 12h a 550 °C [115], [136] e [118].

-A presença de Ag na estrutura do  $\text{NaNbO}_3$  foi confirmada por meio de DRX e XPS;

-As amostras puras apresentaram um *band gap* de ~4,2 eV, enquanto as dopadas de 3,4 eV, o que enfatiza que a dopagem causa a redução da banda proibida. Os resultados da determinação de fotocorrente corroboraram esta constatação;

-As amostras de  $\text{Ag}/\text{NaNbO}_3$  promoveram também maior geração de  $\text{H}_2$  com o máximo de 3,0 mL de  $\text{H}_2$  gerado.

Os resultados obtidos indicam que os materiais sintetizados são candidatos promissores para aplicações envolvendo a geração de  $\text{H}_2$  por processos eletroquímicos.

## 7. SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS

A partir da realização deste trabalho, é possível fazer as seguintes sugestões de trabalhos futuros:

- I. Avaliar diferentes condições de síntese de  $\text{NaNbO}_3$ . O objetivo seria estudar parâmetros de síntese (tempo, temperatura e razão molar de precursores) a fim de verificar o desempenho do material na produção de  $\text{H}_2$ .
- II. Avaliar o aumento da porcentagem de Ag em  $\text{NaNbO}_3$ . O objetivo seria verificar se o aumento da concentração de dopante teria influência nos valores de *band gap*, fotocorrente e na produção de  $\text{H}_2$ .
- III. Explorar técnicas para recuperar o catalisador empregado em processos de eletrólise da água, visando diminuir as taxas de perda do catalisador durante os ensaios. Isso se deve ao fato de o catalisador ser estável e passível de reutilização após o processo.
- IV. Avaliar o efeito da iluminação com luz artificial do sistema eletroquímico. Com o objetivo de verificar se a utilização de luz teria influência na produção de  $\text{H}_2$ .

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] J. W. Lee, R. H. Jeong, D. I. Kim, and J. H. Boo, "Design and synthesis of Ti-peroxo/phosphorus heterostructures for enhanced photocatalytic hydrogen evolution," *Int J Hydrogen Energy*, vol. 47, no. 97, pp. 41249–41258, Dec. 2022, doi: 10.1016/J.IJHYDENE.2021.12.178.
- [2] S. Zhao, X. Cheng, A. Centeno, and G. Dawson, "Enhanced photocatalytic activity through anchoring and size effects of Au nanoparticles on niobate nanotubes and nanosheets for water splitting," *Opt Mater (Amst)*, vol. 139, p. 113753, May 2023, doi: 10.1016/J.OPTMAT.2023.113753.
- [3] A. Raja, N. Son, M. Swaminathan, and M. Kang, "Effective graphene incorporation of strontium niobate-doped titanium oxide for photocatalytic hydrogen production," *J Clean Prod*, vol. 423, p. 138809, Oct. 2023, doi: 10.1016/J.JCLEPRO.2023.138809.
- [4] O. Faye, J. Szpunar, and U. Eduok, "A critical review on the current technologies for the generation, storage, and transportation of hydrogen," *Int J Hydrogen Energy*, vol. 47, no. 29, pp. 13771–13802, Apr. 2022, doi: 10.1016/J.IJHYDENE.2022.02.112.
- [5] L. Pingkuo and H. Xue, "Comparative analysis on similarities and differences of hydrogen energy development in the World's top 4 largest economies: A novel framework," *Int J Hydrogen Energy*, vol. 47, no. 16, pp. 9485–9503, Feb. 2022, doi: 10.1016/J.IJHYDENE.2022.01.038.
- [6] X. Chen, S. Shen, L. Guo, and S. S. Mao, "Semiconductor-based Photocatalytic Hydrogen Generation," *Chem Rev*, vol. 110, no. 11, pp. 6503–6570, Nov. 2010, doi: 10.1021/cr1001645.
- [7] S. Tasleem and M. Tahir, "Recent progress in structural development and band engineering of perovskites materials for photocatalytic solar hydrogen production: A review," *Int J Hydrogen Energy*, vol. 45, no. 38, pp. 19078–19111, 2020, doi: <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2020.05.090>.
- [8] E. Grabowska, "Selected perovskite oxides: Characterization, preparation and photocatalytic properties—A review," *Appl Catal B*, vol. 186, pp. 97–126, 2016, doi: <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2015.12.035>.
- [9] F. Yang, Q. Zhang, J. Zhang, L. Zhang, M. Cao, and W. L. Dai, "Embedding Pt nanoparticles at the interface of CdS/NaNbO<sub>3</sub> nanorods heterojunction with bridge design for superior Z-Scheme photocatalytic hydrogen evolution," *Appl Catal B*, vol. 278, p. 119290, Dec. 2020, doi: 10.1016/J.APCATB.2020.119290.
- [10] M. El ouardi *et al.*, "Review of photoelectrochemical water splitting: From quantitative approaches to effect of sacrificial agents, oxygen vacancies, thermal and magnetic field on (photo)electrolysis," *Int J Hydrogen Energy*, Sep. 2023, doi: 10.1016/J.IJHYDENE.2023.09.111.
- [11] H. Shi, G. Chen, C. Zhang, and Z. Zou, "Polymeric g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> Coupled with NaNbO<sub>3</sub> Nanowires toward Enhanced Photocatalytic Reduction of CO<sub>2</sub> into Renewable Fuel," *ACS Catal*, vol. 4, no. 10, pp. 3637–3643, Oct. 2014, doi: 10.1021/cs500848f.
- [12] J. Wu, W. Li, S. Guan, X. Chen, H. Gao, and X. Liu, "Study on the performance of vanadium doped NaNbO<sub>3</sub> photocatalyst degradation antibiotics," *Inorg Chem Commun*, vol. 131, p. 108669, Sep. 2021, doi: 10.1016/J.INOCHE.2021.108669.



- [13] C. Mondal, J. Pal, M. Ganguly, A. K. Sinha, J. Jana, and T. Pal, "A one pot synthesis of Au–ZnO nanocomposites for plasmon-enhanced sunlight driven photocatalytic activity," *New Journal of Chemistry*, vol. 38, no. 7, pp. 2999–3005, 2014, doi: 10.1039/C4NJ00227J.
- [14] C. Langhammer, Z. Yuan, I. Zorić, and B. Kasemo, "Plasmonic Properties of Supported Pt and Pd Nanostructures," *Nano Lett*, vol. 6, no. 4, pp. 833–838, Apr. 2006, doi: 10.1021/nl060219x.
- [15] S. A. de Azevedo, "Bulk, superfície e nanotubos do SrTiO<sub>3</sub> dopado com Ag," 2023.
- [16] Q. Liu, Y. Chai, L. Zhang, J. Ren, and W. L. Dai, "Highly efficient Pt/NaNbO<sub>3</sub> nanowire photocatalyst: Its morphology effect and application in water purification and H<sub>2</sub> production," *Appl Catal B*, vol. 205, pp. 505–513, May 2017, doi: 10.1016/J.APCATB.2016.12.065.
- [17] X. Chen, S. Shen, L. Guo, and S. S. Mao, "Semiconductor-based photocatalytic hydrogen generation," *Chem Rev*, vol. 110, no. 11, pp. 6503–6570, 2010.
- [18] F. Deng, J.-P. Zou, L.-N. Zhao, G. Zhou, X.-B. Luo, and S.-L. Luo, "Nanomaterial-based photocatalytic hydrogen production," in *Nanomaterials for the removal of pollutants and resource reutilization*, Elsevier, 2019, pp. 59–82.
- [19] D. D. Palhares, "Produção de hidrogênio por eletrólise alcalina da água e energia solar," 2016.
- [20] Z. Hua *et al.*, "One-step controllable fabrication of 3D structured self-standing Al<sub>3</sub>Ni<sub>2</sub>/Ni electrode through molten salt electrolysis for efficient water splitting," *Chemical Engineering Journal*, vol. 427, p. 131743, Jan. 2022, doi: 10.1016/J.CEJ.2021.131743.
- [21] J. Gomes, "Eletrólise da água na obtenção de hidrogénio," *Revista de Ciência Elementar*, vol. 10, no. 2, 2022.
- [22] F. Yang, Q. Zhang, L. Zhang, M. Cao, Q. Liu, and W. L. Dai, "Facile synthesis of highly efficient Pt/N-rGO/N-NaNbO<sub>3</sub> nanorods toward photocatalytic hydrogen production," *Appl Catal B*, vol. 257, p. 117901, Nov. 2019, doi: 10.1016/J.APCATB.2019.117901.
- [23] P. Kanhere and Z. Chen, "A Review on Visible Light Active Perovskite-Based Photocatalysts," *Molecules*, vol. 19, no. 12, pp. 19995–20022, 2014, doi: 10.3390/molecules191219995.
- [24] J. Kong, T. Yang, Z. Rui, and H. Ji, "Perovskite-based photocatalysts for organic contaminants removal: Current status and future perspectives," *Catal Today*, vol. 327, pp. 47–63, May 2019, doi: 10.1016/J.CATTOD.2018.06.045.
- [25] W. Wang, M. O. Tade, and Z. Shao, "Research progress of perovskite materials in photocatalysis-and photovoltaics-related energy conversion and environmental treatment," *Chem Soc Rev*, vol. 44, no. 15, pp. 5371–5408, 2015.
- [26] T. Ishihara, "Structure and Properties of Perovskite Oxides," in *Perovskite Oxide for Solid Oxide Fuel Cells*, T. Ishihara, Ed., Boston, MA: Springer US, 2009, pp. 1–16. doi: 10.1007/978-0-387-77708-5\_1.
- [27] J. Shi and L. Guo, "ABO<sub>3</sub>-based photocatalysts for water splitting," *Progress in Natural Science: Materials International*, vol. 22, no. 6, pp. 592–615, Dec. 2012, doi: 10.1016/J.PNSC.2012.12.002.

- [28] L. F. da Silva, "Síntese e caracterização do composto SrTiO<sub>3</sub> e SrTi<sub>1-x</sub>FexO<sub>3</sub> através do método hidrotermal assistido por microondas," 2017.
- [29] A. A. Al-Muntaser, R. Adel Pashameah, K. Sharma, E. Alzahrani, S. T. Hameed, and M. A. Morsi, "Boosting of structural, optical, and dielectric properties of PVA/CMC polymer blend using SrTiO<sub>3</sub> perovskite nanoparticles for advanced optoelectronic applications," *Opt Mater (Amst)*, vol. 132, p. 112799, Oct. 2022, doi: 10.1016/J.OPTMAT.2022.112799.
- [30] M. A. de Oliveira, "Investigação das propriedades físicas do sistema titanato de bário modificado com íons doadores nos sítios A e/ou B," 2017.
- [31] P. Xue, Y. Hu, W. Xia, H. Wu, and X. Zhu, "Molten-salt synthesis of BaTiO<sub>3</sub> powders and their atomic-scale structural characterization," *J Alloys Compd*, vol. 695, pp. 2870–2877, Feb. 2017, doi: 10.1016/J.JALLCOM.2016.11.395.
- [32] A. S. de B. Silva, "Síntese e caracterização de KNbO<sub>3</sub> aplicado na fotodegradação de remazol amarelo ouro em solução aquosa," 2014.
- [33] M. C. O. Silva, "Synthesis and physical characterization of KNbO<sub>3</sub>-based electroceramics," 2021.
- [34] F. Opoku, K. K. Govender, C. G. C. E. van Sittert, and P. P. Govender, "Tuning the electronic structures, work functions, optical properties and stability of bifunctional hybrid graphene oxide/V-doped NaNbO<sub>3</sub> type-II heterostructures: A promising photocatalyst for H<sub>2</sub> production," *Carbon N Y*, vol. 136, pp. 187–195, Sep. 2018, doi: 10.1016/J.CARBON.2018.04.076.
- [35] C. D. Pinheiro, V. Bouquet, F. M. Pontes, E. R. Leite, and E. Longo, "Estudo do comportamento óptico-estrutural do LiNbO<sub>3</sub>," *Cerâmica*, vol. 49, no. 309, pp. 36–39, Mar. 2003, doi: 10.1590/S0366-69132003000100008.
- [36] V. B. Santos, A. S. L. Gomes, D. Petrov, and M. L. Sundheimer, "FABRICAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE GUIAS DE ONDAS EM NIOBATO DE LÍTIO (LiNbO<sub>3</sub>)".
- [37] N. Kumada, N. Kinomura, and F. Muto, "Crystal Structures of Ilmenite Type LiNbO<sub>3</sub> and NaNbO<sub>3</sub>," *Journal of the Ceramic Society of Japan*, vol. 98, pp. 384–388, 1990, [Online]. Available: <https://api.semanticscholar.org/CorpusID:138614788>
- [38] P. Liu, J. Nisar, B. Pathak, and R. Ahuja, "Hybrid density functional study on SrTiO<sub>3</sub> for visible light photocatalysis," *Int J Hydrogen Energy*, vol. 37, no. 16, pp. 11611–11617, Aug. 2012, doi: 10.1016/J.IJHYDENE.2012.05.038.
- [39] S. Korkmaz and I. A. Kariper, "BaTiO<sub>3</sub>-based nanogenerators: fundamentals and current status," *J Electroceram*, vol. 48, no. 1, pp. 8–34, 2022, doi: 10.1007/s10832-021-00266-3.
- [40] T. Zhang *et al.*, "Photocatalytic water splitting for hydrogen generation on cubic, orthorhombic, and tetragonal KNbO<sub>3</sub> microcubes," *Nanoscale*, vol. 5, no. 18, pp. 8375–8383, 2013, doi: 10.1039/C3NR02356G.
- [41] C. Nico, T. Monteiro, and M. P. F. Graça, "Niobium oxides and niobates physical properties: Review and prospects," *Prog Mater Sci*, vol. 80, pp. 1–37, Jul. 2016, doi: 10.1016/J.PMATSCI.2016.02.001.

- [42] J. Eckert, "Niobium and Niobium Compounds," in *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, John Wiley & Sons, Ltd, 2000. doi: [https://doi.org/10.1002/14356007.a17\\_251](https://doi.org/10.1002/14356007.a17_251).
- [43] M. A. Aegerter, "Sol-gel niobium pentoxide: A promising material for electrochromic coatings, batteries, nanocrystalline solar cells and catalysis," *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 68, no. 3-4, pp. 401-422, Jun. 2001, doi: 10.1016/S0927-0248(00)00372-X.
- [44] T. B. Wermuth, "Síntese hidrotermal assistida por microondas do KNbO<sub>3</sub> e sua caracterização microestrutural e de propriedades ópticas, elétricas e fotocatalíticas," 2019.
- [45] J. A. da Cruz *et al.*, "Structural characterization of Brazilian niobium pentoxide and treatment to obtain the single phase (H-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>)," *Thermal Science and Engineering Progress*, vol. 25, p. 101015, Oct. 2021, doi: 10.1016/J.TSEP.2021.101015.
- [46] J. Hreščak, A. Bencan, T. Rojac, and B. Malič, "The influence of different niobium pentoxide precursors on the solid-state synthesis of potassium sodium niobate," *J Eur Ceram Soc*, vol. 33, no. 15-16, pp. 3065-3075, Dec. 2013, doi: 10.1016/J.JEURCERAMSOC.2013.07.006.
- [47] N. Chen, G. Li, and W. Zhang, "Effect of synthesis atmosphere on photocatalytic hydrogen production of NaNbO<sub>3</sub>," *Physica B Condens Matter*, vol. 447, pp. 12-14, 2014.
- [48] F. Fresno, P. Jana, P. Reñones, J. M. Coronado, D. P. Serrano, and V. A. de la Peña O'Shea, "CO<sub>2</sub> reduction over NaNbO<sub>3</sub> and NaTaO<sub>3</sub> perovskite photocatalysts," *Photochemical & Photobiological Sciences*, vol. 16, no. 1, pp. 17-23, 2017, doi: 10.1039/c6pp00235h.
- [49] P. Vlazan, S. F. Rus, M. Poienar, and P. Sfirloaga, "The effect of dopant concentrations on the structural, morphological and optical properties of NaNbO<sub>3</sub> semiconductor materials," *Mater Sci Semicond Process*, vol. 102, p. 104602, Nov. 2019, doi: 10.1016/J.MSSP.2019.104602.
- [50] J. Chen and D. Feng, "TEM study of phases and domains in NaNbO<sub>3</sub> at room temperature," *physica status solidi (a)*, vol. 109, no. 1, pp. 171-185, 1988, doi: <https://doi.org/10.1002/pssa.2211090117>.
- [51] M. H. Zhang, L. Fulanović, C. Zhao, and J. Koruza, "Review on field-induced phase transitions in lead-free NaNbO<sub>3</sub>-based antiferroelectric perovskite oxides for energy storage," *Journal of Materiomics*, vol. 9, no. 1, pp. 1-18, Jan. 2023, doi: 10.1016/J.JMAT.2022.09.008.
- [52] H. D. Megaw, "The seven phases of sodium niobate," *Ferroelectrics*, vol. 7, no. 1, pp. 87-89, 1974, doi: 10.1080/00150197408237956.
- [53] A. C. Sakowski-Cowley, K. Łukaszewicz, and H. D. Megaw, "The structure of sodium niobate at room temperature, and the problem of reliability in pseudosymmetric structures," *Acta Crystallographica Section B*, vol. 25, no. 5, pp. 851-865, May 1969, doi: 10.1107/S0567740869003141.
- [54] A. M. G. M. Ahtee and H. D. Megaw, "The structures of sodium niobate between 480° and 575°C, and their relevance to soft-phonon modes," *The Philosophical Magazine: A Journal of Theoretical Experimental and Applied Physics*, vol. 26, no. 4, pp. 995-1014, 1972, doi: 10.1080/14786437208226972.

- [55] A. M. Glazer and H. D. Megaw, "The structure of sodium niobate (T2) at 600°C, and the cubic-tetragonal transition in relation to soft-phonon modes," *The Philosophical Magazine: A Journal of Theoretical Experimental and Applied Physics*, vol. 25, no. 5, pp. 1119–1135, 1972, doi: 10.1080/14786437208226856.
- [56] S. P. Solov'ev, Y. N. Venevtsev, and G. S. Zhanov, "An X-ray study of phase transitions in NaNbO<sub>3</sub>," *Sov Phys Crystallogr*, vol. 6, pp. 171–175, 1961.
- [57] J. Xu, B. Feng, Y. Wang, Y. Qi, J. Niu, and M. Chen, "BiOCl Decorated NaNbO<sub>3</sub> Nanocubes: A Novel p-n Heterojunction Photocatalyst With Improved Activity for Ofloxacin Degradation," *Front Chem*, vol. 6, 2018, doi: 10.3389/fchem.2018.00393.
- [58] D. Fernandes, C. W. Raubach, P. L. G. Jardim, M. L. Moreira, and S. S. Cava, "Synthesis of NaNbO<sub>3</sub> nanowires and their photocatalytic activity," *Ceram Int*, vol. 47, no. 7, pp. 10185–10188, Apr. 2021, doi: 10.1016/J.CERAMINT.2020.12.070.
- [59] F. Yang, Q. Zhang, J. Zhang, L. Zhang, M. Cao, and W. L. Dai, "Embedding Pt nanoparticles at the interface of CdS/NaNbO<sub>3</sub> nanorods heterojunction with bridge design for superior Z-Scheme photocatalytic hydrogen evolution," *Appl Catal B*, vol. 278, p. 119290, Dec. 2020, doi: 10.1016/J.APCATB.2020.119290.
- [60] R. Moreno, "Colloidal processing of ceramics and composites," *Advances in Applied Ceramics*, vol. 111, no. 5–6, pp. 246–253, 2012, doi: 10.1179/1743676111Y.0000000075.
- [61] D. A. Donatti, "Estudo do Processo Sol-Gel para a obtenção de xerogéis e aerogéis monolíticos," 2003.
- [62] R. Moreno, "Better ceramics through colloid chemistry," *J Eur Ceram Soc*, vol. 40, no. 3, pp. 559–587, Mar. 2020, doi: 10.1016/J.JEURCERAMSOC.2019.10.014.
- [63] L. F. Marques, "Fabricação de fibras de alumina por extrusão a partir da rota sol-gel," 2020.
- [64] E. A. de Moraes and L. V. de A. Scalvi, "Incorporação de Er em Sn'O IND. 2'obtido via sol-gel: uma análise de xerogéis e filmes finos," 2002.
- [65] K. I. Katsumata, C. E. J. Cordonier, T. Shichi, and A. Fujishima, "Effect of surface microstructures on photo-induced hydrophilicity of NaNbO<sub>3</sub> thin films by sol-gel process," *Materials Science and Engineering: B*, vol. 173, no. 1–3, pp. 267–270, Oct. 2010, doi: 10.1016/J.MSEB.2010.01.008.
- [66] L. Liang, X. Kang, Y. Sang, and H. Liu, "One-Dimensional Ferroelectric Nanostructures: Synthesis, Properties, and Applications," *Advanced Science*, vol. 3, no. 7, p. 1500358, 2016, doi: <https://doi.org/10.1002/advs.201500358>.
- [67] M. F. de L. G. Garcia, "Efeito do método de síntese na microestrutura e propriedades elétricas de céria-cálcia," 2019.
- [68] A. G. Santos, I. K. F. Costa, F. K. G. Santos, and C. P. de Souza, "efeito do método de complexação combinando edta-citrato e coprecipitação em meio oxalato na síntese da SrCo<sub>0</sub>, 8Fe<sub>0</sub>, 2O<sub>3</sub>-d," *Holos*, vol. 3, pp. 30–43, 2015.
- [69] N. Chaiyo, B. Boonchom, and N. Vittayakorn, "Solid-state reaction synthesis of sodium niobate (NaNbO<sub>3</sub>) powder at low temperature," *J Mater Sci*, vol. 45, no. 6, pp. 1443–1447, 2010, doi: 10.1007/s10853-009-4098-z.

- [70] A. Dantas Filho, "Perovskita de estanho de estrôncio dopada com níquel como catalisador para síntese de bio-óleo," 2012.
- [71] G. Li, T. Kako, D. Wang, Z. Zou, and J. Ye, "Synthesis and enhanced photocatalytic activity of  $\text{NaNbO}_3$  prepared by hydrothermal and polymerized complex methods," *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, vol. 69, no. 10, pp. 2487–2491, Oct. 2008, doi: 10.1016/J.JPCS.2008.05.001.
- [72] T. de O. Almeida, "Influência dos métodos de síntese na microestrutura e nas características elétricas do cátodo composto de  $\text{SrCoO}_{3-\delta}\text{-CeO}_2$ ,  $9\text{GdO}_3$ ,  $10\text{Y}_2\text{O}_3$  para células a combustível de óxido sólido," 2019.
- [73] L. Paramanik, S. Subudhi, and K. M. Parida, "Visible light active titanate perovskites: An overview on its synthesis, characterization and photocatalytic applications," *Mater Res Bull*, vol. 155, p. 111965, Nov. 2022, doi: 10.1016/J.MATERRESBULL.2022.111965.
- [74] A. T. de Souza, "Síntese e caracterização de nanopartículas magnéticas de óxido de ferro para aplicações biomédicas—um estudo citotóxico em linhagem celular de carcinoma cervical humano (células HeLa)," 2011.
- [75] Z. Shao, W. Zhou, and Z. Zhu, "Advanced synthesis of materials for intermediate-temperature solid oxide fuel cells," *Prog Mater Sci*, vol. 57, no. 4, pp. 804–874, May 2012, doi: 10.1016/J.PMATSCI.2011.08.002.
- [76] A. Singh Vig, N. Rani, A. Gupta, and O. P. Pandey, "Influence of Ca-doped  $\text{NaNbO}_3$  and its heterojunction with g-C $_3$ N $_4$  on the photoredox performance," *Solar Energy*, vol. 185, pp. 469–479, Jun. 2019, doi: 10.1016/J.SOLENER.2019.04.088.
- [77] M. Yoshimura and K. Byrappa, "Hydrothermal processing of materials: past, present and future," *J Mater Sci*, vol. 43, no. 7, pp. 2085–2103, 2008, doi: 10.1007/s10853-007-1853-x.
- [78] G. R. A. da Silva, "Obtenção do sistema nanoestruturado livre de chumbo ( $\text{Na}_0,5\text{Bi}_0,5\text{O}_3$ ,  $94\text{BaO}$ ,  $06\text{TiO}_3$  (NBT-BT6) via rotas químicas," 2020.
- [79] K. Byrappa and M. Yoshimura, *Handbook of hydrothermal technology*. William Andrew, 2012.
- [80] G. Shi, J. Wang, H. Wang, Z. Wu, and H. Wu, "Hydrothermal synthesis of morphology-controlled  $\text{KNbO}_3$ ,  $\text{NaNbO}_3$ , and  $(\text{K},\text{Na})\text{NbO}_3$  powders," *Ceram Int*, vol. 43, no. 9, pp. 7222–7230, Jun. 2017, doi: 10.1016/J.CERAMINT.2017.03.012.
- [81] J. Bohland Filho, "Cálculo da estrutura eletrônica de ligas ordenadas de Fe-Ni," 1993.
- [82] B. LAX, "Experimental Investigations of the Electronic Band Structure of Solids," *Rev Mod Phys*, vol. 30, no. 1, pp. 122–154, Jan. 1958, doi: 10.1103/RevModPhys.30.122.
- [83] P. Stampfli, "Electronic excitation and structural stability of solids," *Nucl Instrum Methods Phys Res B*, vol. 107, no. 1–4, pp. 138–145, Feb. 1996, doi: 10.1016/0168-583X(96)80046-2.
- [84] D. S. Shtarev, A. V. Shtareva, V. K. Ryabchuk, A. V. Rudakova, and N. Serpone, "Considerations of Trends in Heterogeneous Photocatalysis. Correlations between conduction and valence band energies with bandgap energies of various photocatalysts," *ChemCatChem*, vol. 11, no. 15, pp. 3534–3541, 2019.
- [85] R. B. Pinto, "Semicondutores de precursores lamelares: síntese, caracterização e atividade fotocatalítica," Curitiba-PR, 2017.

- [86] L. K. O. Nakamura and J. M. Vaz, "Influência do tipo de ácido e tempo de envelhecimento na atividade fotocatalítica de filmes finos de TiO<sub>2</sub>," *Quim Nova*, vol. 34, no. 7, pp. 1173–1176, 2011, doi: 10.1590/S0100-40422011000700013.
- [87] R. F. P. Nogueira and W. F. Jardim, "A fotocatalise heterogênea e sua aplicação ambiental," *Quim Nova*, vol. 21, pp. 69–72, 1998.
- [88] A. K. Dutta, U. K. Ghorai, K. K. Chattopadhyay, and D. Banerjee, "Removal of textile dyes by carbon nanotubes: A comparison between adsorption and UV assisted photocatalysis," *Physica E Low Dimens Syst Nanostruct*, vol. 99, pp. 6–15, May 2018, doi: 10.1016/J.PHYSE.2018.01.008.
- [89] C. H. Nguyen, M. L. Tran, T. T. Van Tran, and R.-S. Juang, "Enhanced removal of various dyes from aqueous solutions by UV and simulated solar photocatalysis over TiO<sub>2</sub>/ZnO/rGO composites," *Sep Purif Technol*, vol. 232, p. 115962, 2020.
- [90] C. H. Nguyen and R.-S. Juang, "Efficient removal of methylene blue dye by a hybrid adsorption–photocatalysis process using reduced graphene oxide/titanate nanotube composites for water reuse," *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, vol. 76, pp. 296–309, 2019.
- [91] X. Han, M. Li, Y. Ma, Y. Li, H. Ma, and C. Wang, "Thermal coupled photocatalysis to enhance CO<sub>2</sub> reduction activities on Ag loaded g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> catalysts," *Surfaces and Interfaces*, vol. 23, p. 101006, 2021.
- [92] D. Wang *et al.*, "Improved visible-light driven photocatalysis by loading Au onto C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> nanorods for degradation of RhB and reduction of CO<sub>2</sub>," *Advanced Powder Technology*, vol. 32, no. 5, pp. 1653–1662, 2021.
- [93] S.-X. Yuan, K. Su, Y.-X. Feng, M. Zhang, and T.-B. Lu, "Lattice-matched in-situ construction of 2D/2D T-SrTiO<sub>3</sub>/CsPbBr<sub>3</sub> heterostructure for efficient photocatalysis of CO<sub>2</sub> reduction," *Chinese Chemical Letters*, vol. 34, no. 4, p. 107682, 2023.
- [94] J.-H. Lai *et al.*, "Antibiotic drugs removal by visible light-driven photocatalysis using Pt/Ru nanoparticle-decorated hafnium oxide nanohybrids," *J Environ Chem Eng*, vol. 10, no. 6, p. 108557, 2022.
- [95] S. Loaiza-Ambuludi, M. Panizza, N. Oturan, and M. A. Oturan, "Removal of the anti-inflammatory drug ibuprofen from water using homogeneous photocatalysis," *Catal Today*, vol. 224, pp. 29–33, 2014.
- [96] C. Ding *et al.*, "Efficient photocatalysis of tetracycline hydrochloride (TC-HCl) from pharmaceutical wastewater using AgCl/ZnO/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> composite under visible light: Process and mechanisms," *Journal of Environmental Sciences*, vol. 126, pp. 249–262, 2023.
- [97] J. J. Gil *et al.*, "Efficient ZnS–ZnO/ZnAl-LDH composite for H<sub>2</sub> production by photocatalysis," *Renew Energy*, vol. 145, pp. 124–132, 2020.
- [98] Y. Liu, L. Zong, C. Zhang, W. Liu, A. Fakhri, and V. K. Gupta, "Design and structural of Sm-doped SbFeO<sub>3</sub> nanopowders and immobilized on poly (ethylene oxide) for efficient photocatalysis and hydrogen generation under visible light irradiation," *Surfaces and Interfaces*, vol. 26, p. 101292, 2021.
- [99] X. Xing, S. Tang, H. Hong, and H. Jin, "Concentrated solar photocatalysis for hydrogen generation from water by titania-containing gold nanoparticles," *Int J Hydrogen Energy*, vol. 45, no. 16, pp. 9612–9623, 2020.

- [100] A. Kubacka, M. Fernandez-Garcia, and G. Colon, "Advanced nanoarchitectures for solar photocatalytic applications," *Chem Rev*, vol. 112, no. 3, pp. 1555–1614, 2012.
- [101] C. S. Uyguner-Demirel, N. C. Birben, and M. Bekbolet, "Elucidation of background organic matter matrix effect on photocatalytic treatment of contaminants using TiO<sub>2</sub>: A review," *Catal Today*, vol. 284, pp. 202–214, 2017.
- [102] H. Wang *et al.*, "A review on heterogeneous photocatalysis for environmental remediation: From semiconductors to modification strategies," *Chinese Journal of Catalysis*, vol. 43, no. 2, pp. 178–214, 2022.
- [103] Y. Yang, Q. Chen, Z. Yin, and J. Li, "Study on the photocatalytic activity of K<sub>2</sub>La<sub>2</sub>Ti<sub>3</sub>O<sub>10</sub> doped with vanadium (V)," *J Alloys Compd*, vol. 488, no. 1, pp. 364–369, 2009.
- [104] S. Chengjie, F. Mingshan, H. Bo, C. Tianjun, W. Liping, and S. Weidong, "Synthesis of ag-C 3 N 4-sensitized and NaNbO 3-substrated II-type heterojunction with enhanced photocatalytic degradation activity," *CrystEngComm*, vol. 17, no. 24, pp. 4575–4583, 2015.
- [105] M. Fan *et al.*, "Excellent visible-light-driven photocatalytic performance of Cu 2 O sensitized NaNbO 3 heterostructures," *New Journal of Chemistry*, vol. 39, no. 8, pp. 6171–6177, 2015.
- [106] H. Shi, G. Chen, C. Zhang, and Z. Zou, "Polymeric g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> coupled with NaNbO<sub>3</sub> nanowires toward enhanced photocatalytic reduction of CO<sub>2</sub> into renewable fuel," *ACS Catal*, vol. 4, no. 10, pp. 3637–3643, 2014.
- [107] N. Chen, G. Li, and W. Zhang, "Effect of synthesis atmosphere on photocatalytic hydrogen production of NaNbO<sub>3</sub>," *Physica B Condens Matter*, vol. 447, pp. 12–14, Aug. 2014, doi: 10.1016/J.PHYSB.2014.04.061.
- [108] P. Li, S. Ouyang, G. Xi, T. Kako, and J. Ye, "The effects of crystal structure and electronic structure on photocatalytic H<sub>2</sub> evolution and CO<sub>2</sub> reduction over two phases of perovskite-structured NaNbO<sub>3</sub>," *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 116, no. 14, pp. 7621–7628, 2012.
- [109] L. Yan *et al.*, "Catalytic activity of gold nanoparticles supported on KNbO<sub>3</sub> microcubes," *Catal Today*, vol. 224, pp. 140–146, Apr. 2014, doi: 10.1016/J.CATTOD.2013.11.033.
- [110] J. Jiang, H. Li, and L. Zhang, "New Insight into Daylight Photocatalysis of AgBr@Ag: Synergistic Effect between Semiconductor Photocatalysis and Plasmonic Photocatalysis," *Chemistry – A European Journal*, vol. 18, no. 20, pp. 6360–6369, 2012, doi: <https://doi.org/10.1002/chem.201102606>.
- [111] S. Kuriakose, K. Sahu, S. A. Khan, A. Tripathi, D. K. Avasthi, and S. Mohapatra, "Facile synthesis of Au-ZnO plasmonic nanohybrids for highly efficient photocatalytic degradation of methylene blue," *Opt Mater (Amst)*, vol. 64, pp. 47–52, Feb. 2017, doi: 10.1016/J.OPTMAT.2016.11.035.
- [112] X. Zhang, Y. L. Chen, R.-S. Liu, and D. P. Tsai, "Plasmonic photocatalysis," *Reports on Progress in Physics*, vol. 76, no. 4, p. 46401, Mar. 2013, doi: 10.1088/0034-4885/76/4/046401.
- [113] T. Torimoto *et al.*, "Plasmon-Enhanced Photocatalytic Activity of Cadmium Sulfide Nanoparticle Immobilized on Silica-Coated Gold Particles," *J Phys Chem Lett*, vol. 2, no. 16, pp. 2057–2062, Aug. 2011, doi: 10.1021/jz2009049.

- [114] W. Xue, Y. Song, Y. Wang, D. Wang, and F. Li, "Effect of hydrazine hydrate on the Ru–Zn/SiO<sub>2</sub> catalysts performance for partial hydrogenation of benzene," *Catal Commun*, vol. 11, no. 1, pp. 29–33, Oct. 2009, doi: 10.1016/J.CATCOM.2009.08.009.
- [115] B. Zielińska, E. Borowiak-Palen, and R. J. Kalenczuk, "Preparation, characterization and photocatalytic activity of metal-loaded NaNbO<sub>3</sub>," *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, vol. 72, no. 2, pp. 117–123, Feb. 2011, doi: 10.1016/J.JPCS.2010.11.007.
- [116] J. Wu, W. Li, S. Guan, X. Chen, H. Gao, and X. Liu, "Study on the performance of vanadium doped NaNbO<sub>3</sub> photocatalyst degradation antibiotics," *Inorg Chem Commun*, vol. 131, p. 108669, 2021.
- [117] R. P. Reolon, "Obtenção de eletrocatalisadores via spray pirólise para geração de H<sub>2</sub> por eletrólise catalisada de águas naturais via energia solar," 2013.
- [118] F. Yang, Q. Zhang, L. Zhang, M. Cao, Q. Liu, and W. L. Dai, "Facile synthesis of highly efficient Pt/N-rGO/N-NaNbO<sub>3</sub> nanorods toward photocatalytic hydrogen production," *Appl Catal B*, vol. 257, p. 117901, Nov. 2019, doi: 10.1016/J.APCATB.2019.117901.
- [119] R. López-Juárez, R. Castañeda-Guzmán, and M. E. Villafuerte-Castrejón, "Fast synthesis of NaNbO<sub>3</sub> and K<sub>0.5</sub>Na<sub>0.5</sub>NbO<sub>3</sub> by microwave hydrothermal method," *Ceram Int*, vol. 40, no. 9, pp. 14757–14764, Nov. 2014, doi: 10.1016/J.CERAMINT.2014.06.065.
- [120] Z. X. Shen, X. B. Wang, M. H. Kuok, and S. H. Tang, "Raman scattering investigations of the antiferroelectric–ferroelectric phase transition of NaNbO<sub>3</sub>," *Journal of Raman Spectroscopy*, vol. 29, no. 5, pp. 379–384, May 1998, doi: [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1097-4555\(199805\)29:5<379::AID-JRS249>3.0.CO;2-F](https://doi.org/10.1002/(SICI)1097-4555(199805)29:5<379::AID-JRS249>3.0.CO;2-F).
- [121] J. M. Jehng and I. E. Wachs, "Structural chemistry and Raman spectra of niobium oxides," *Chemistry of Materials*, vol. 3, no. 1, pp. 100–107, Jan. 1991, doi: 10.1021/cm00013a025.
- [122] R. Osuga, Y. Hiyoshi, T. Yokoi, and J. N. Kondo, "Synthesis of NaNbO<sub>3</sub> under non-hydrothermal conditions from sodium niobate precursors prepared by alkaline treatment of amorphous Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>," *J Solid State Chem*, vol. 295, p. 121891, Mar. 2021, doi: 10.1016/J.JSSC.2020.121891.
- [123] S. Kumar and A. K. Ganguli, "Enhanced photoelectrochemical water splitting and mitigation of organic pollutants under visible light with NaNbO<sub>3</sub>@CuS Core-Shell heterostructures," *Applied Surface Science Advances*, vol. 9, p. 100239, Jun. 2022, doi: 10.1016/J.APSADV.2022.100239.
- [124] D. Kumar, A. K. Gautam, and N. Khare, "Thermoelectric voltage triggered self-biased photoelectrochemical water splitting utilizing visible light active Ag/NaNbO<sub>3</sub> nanocomposite photoanode," *Energy Convers Manag*, vol. 277, p. 116632, Feb. 2023, doi: 10.1016/J.ENCONMAN.2022.116632.
- [125] D. Kumar, S. Sharma, and N. Khare, "Piezo-phototronic and plasmonic effect coupled Ag-NaNbO<sub>3</sub> nanocomposite for enhanced photocatalytic and photoelectrochemical water splitting activity," *Renew Energy*, vol. 163, pp. 1569–1579, Jan. 2021, doi: 10.1016/J.RENENE.2020.09.132.
- [126] Q. Sun *et al.*, "Piezo-assisted photoelectric catalysis degradation for dyes and antibiotics by Ag dots-modified NaNbO<sub>3</sub> powders," *Ceram Int*, vol. 48, no. 16, pp. 23182–23194, Aug. 2022, doi: 10.1016/J.CERAMINT.2022.04.301.



- [127] P. Wang *et al.*, "Impact of oxygen vacancy occupancy on piezo-catalytic activity of BaTiO<sub>3</sub> nanobelt," *Appl Catal B*, vol. 279, p. 119340, Dec. 2020, doi: 10.1016/J.APCATB.2020.119340.
- [128] Y. Huan *et al.*, "High-performance piezoelectric composite nanogenerator based on Ag/(K,Na)NbO<sub>3</sub> heterostructure," *Nano Energy*, vol. 50, pp. 62–69, Aug. 2018, doi: 10.1016/J.NANOEN.2018.05.012.
- [129] Y. Lai *et al.*, "Fabrication of uniform Ag/TiO<sub>2</sub> nanotube array structures with enhanced photoelectrochemical performance," *New Journal of Chemistry*, vol. 34, no. 7, pp. 1335–1340, 2010, doi: 10.1039/B9NJ00780F.
- [130] A. W. Adamson and A. P. Gast, *Physical chemistry of surfaces*, vol. 150. Interscience publishers New York, 1967.
- [131] L. Yan *et al.*, "Catalytic activity of gold nanoparticles supported on KNbO<sub>3</sub> microcubes," *Catal Today*, vol. 224, pp. 140–146, Apr. 2014, doi: 10.1016/J.CATTOD.2013.11.033.
- [132] J. Jiang, H. Li, and L. Zhang, "New Insight into Daylight Photocatalysis of AgBr@Ag: Synergistic Effect between Semiconductor Photocatalysis and Plasmonic Photocatalysis," *Chemistry – A European Journal*, vol. 18, no. 20, pp. 6360–6369, May 2012, doi: <https://doi.org/10.1002/chem.201102606>.
- [133] B. Zhang *et al.*, "Synthesis of Ag<sub>2</sub>O/NaNbO<sub>3</sub> p-n junction photocatalysts with improved visible light photocatalytic activities," *Sep Purif Technol*, vol. 178, pp. 130–137, May 2017, doi: 10.1016/J.SEPPUR.2017.01.031.
- [134] S. Kumar and A. K. Ganguli, "Enhanced photoelectrochemical water splitting and mitigation of organic pollutants under visible light with NaNbO<sub>3</sub>@CuS Core-Shell heterostructures," *Applied Surface Science Advances*, vol. 9, p. 100239, Jun. 2022, doi: 10.1016/J.APSADV.2022.100239.
- [135] D. Kumar, A. K. Gautam, and N. Khare, "Thermoelectric voltage triggered self-biased photoelectrochemical water splitting utilizing visible light active Ag/NaNbO<sub>3</sub> nanocomposite photoanode," *Energy Convers Manag*, vol. 277, p. 116632, Feb. 2023, doi: 10.1016/J.ENCONMAN.2022.116632.
- [136] Q. Liu, Y. Chai, L. Zhang, J. Ren, and W. L. Dai, "Highly efficient Pt/NaNbO<sub>3</sub> nanowire photocatalyst: Its morphology effect and application in water purification and H<sub>2</sub> production," *Appl Catal B*, vol. 205, pp. 505–513, May 2017, doi: 10.1016/J.APCATB.2016.12.065.