



UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA
“JÚLIO DE MESQUITA FILHO”
Câmpus de São José do Rio Preto

Fabiano Rafael Praxedes

**Heteroestruturas de Niobato de Sódio e Potássio dopadas com Tungstênio e
Nitrogênio para a Remediação de Contaminantes Orgânicos**

São José do Rio Preto
2023

Fabiano Rafael Praxedes

Heteroestruturas de Niobato de Sódio e Potássio dopadas com Tungstênio e Nitrogênio para a Remediação de Contaminantes Orgânicos

Tese apresentada como parte dos requisitos para obtenção do título de Doutor em Química, junto ao Programa de Pós-Graduação em Química, do Instituto de Biociências, Letras e Ciências Exatas da Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, Câmpus de São José do Rio Preto.

Financiadora: CAPES

Orientador: Prof^a. Dr^a. Silvania Lanfredi

São José do Rio Preto
2023

P919h Praxedes, Fabiano Rafael
Heteroestruturas de Niobato de Sódio e Potássio dopadas com Tungstênio e Nitrogênio para a Remediação de Contaminantes Orgânicos / Fabiano Rafael Praxedes. -- São José do Rio Preto, 2023
192 p.

Tese (doutorado) - Universidade Estadual Paulista (Unesp), Instituto de Biociências Letras e Ciências Exatas, São José do Rio Preto
Orientadora: Silvania Lanfredi

1. Niobatos alcalinos. 2. Heteroestruturas. 3. Spray pirólise. 4. Fotocatálise. 5. Energia. I. Título.

Sistema de geração automática de fichas catalográficas da Unesp. Biblioteca do Instituto de Biociências Letras e Ciências Exatas, São José do Rio Preto. Dados fornecidos pelo autor(a).

Essa ficha não pode ser modificada.

Fabiano Rafael Praxedes

Heteroestruturas de Niobato de Sódio e Potássio dopadas com Tungstênio e Nitrogênio para a Remediação de Contaminantes Orgânicos

Tese apresentada como parte dos requisitos para obtenção do título de Doutor em Química, junto ao Programa de Pós-Graduação em Química, do Instituto de Biociências, Letras e Ciências Exatas da Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, Câmpus de São José do Rio Preto.

Financiadora: CAPES

Comissão Examinadora

Prof^a. Dr^a. Silvania Lanfredi
UNESP – Campus Presidente Prudente
Orientadora

Prof. Dr. Marcos Fernando de Souza Teixeira
UNESP – Campus de Presidente Prudente

Prof^a. Dr^a. Claudia Longo
UNICAMP – Universidade Estadual de Campinas

Prof. Dr. Daniel Araújo de Macedo
UFPB – Universidade Federal da Paraíba

Prof. Dr. Luiz Henrique Dall’Antonia
UEL – Universidade Estadual de Londrina

Presidente Prudente
29 de junho de 2023

À minha mãe,
Aparecida N.S. Praxedes,
por seu amor maternal,
apoio incondicional
e carinho.

AGRADECIMENTOS

Orientação e colaboração

Agradeço à Profa. Dra. Silvania Lanfredi pela orientação ao longo deste doutorado. Expressar em poucas linhas meus agradecimentos à sua pessoa é insuficiente frente aos ensinamentos e o apoio incondicional e motivador a mim concedidos nesses quatro anos, sem os quais não seria possível executar esse trabalho com rigor. Sou profundamente grato não somente pela colaboração exitosa e pelo seu espírito vivaz e inspirador, mas também por seu exemplo de pessoa humana, ética e profissional.

I am deeply grateful to Prof. Dr. Juan Matos for his great personality and example of a scientist. I am delighted to have had your collaboration over the last few years, where I could learn so much from you and, at the same time, be inspired by your passion for science, especially for photocatalysis. Also, you are an example to me of human kindness, ethic, and professionalism. Thank you.

Agradeço ao Prof. Dr. Marcos F.S. Teixeira por sua colaboração neste trabalho. Seu espírito intrinsecamente científico, criativo e ético é inspirador. Sou profundamente grato por sua amizade e por seu exemplo de pessoa humana e profissional.

Agradeço também ao Dr. André O. Oliveira por sua amizade e expresso a mais viva felicidade por sua colaboração acerca do desafio de estudar os materiais, aqui reportados, por eletroquímica. Além disso, expresso minhas considerações por seu exemplo de pessoa amiga, ética e profissional, com que tive o prazer de conviver no período de representação discente. Além disso, agradeço ao Miquéias L. Portugal, o qual herdou os estudos eletroquímicos, ao qual expresso meus mais vivos sentimentos de alegrias à sua jornada científica, pelo seu espírito solícito e por sua amizade.

Agradeço ao Prof. Dr. Marcos A.L. Nobre, por sua colaboração e aprendizado ao longo dos últimos anos, e expresso minhas profundas considerações por seu rigor científico, profissionalismo e ética.

Auxílio Técnico

Agradeço aos Técnicos da Central de Laboratórios da FCT-Unesp, Gabriel M.M. Shinohara, Sidney S. Leirão e Marcelo J.M. Bartholomei, pela amizade, dedicação e auxílio ao longo deste doutorado.

Agradeço ao Elton Yamada, assistência técnica da FCT-Unesp, por toda assistência ao longo desses anos. Seu altruísmo, espontaneidade, solicitude, otimismo e serenidade mostram sua grandeza de espírito. Expresso, assim, minha mais profunda gratidão e oro por sua felicidade.

Agradeço à Angélica Sanches Peres, secretária do Departamento de Química e Bioquímica da FCT-Unesp, pela amizade e carinho ao longo desses anos. Além disso, expresso os mais vivos sentimentos de gratidão e alegria por todo seu apoio e assistência.

Financiamento e Auxílio Técnico Científico

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001, à qual agradeço.

Esta pesquisa utilizou instalações do Laboratório Nacional de Nanotecnologia (LNNano), do Centro Nacional de Pesquisa em Energia e Materiais (CNPEM), uma Organização Social supervisionada pelo Ministério da Ciência, Tecnologia e Inovações (MCTI). A equipe da instalação microscopia eletrônica é reconhecida pela assistência durante os experimentos da proposta 20210387. Agradeço ao Dr. Carlos Alberto Ospina Ramirez, LNNano, pela assistência durante a execução da proposta e pela oportunidade de participar do concurso de imagens científicas da Sociedade Brasileira de Microscopia e Microanálise, alcançando o terceiro lugar com o Nanosol.

Agradeço ao Prof. Dr. Mateus B. Cardoso, Divisão de Matéria Mole e Biológica do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron, por conceder algumas análises de fisissorção de N₂ para as amostras dopadas com nitrogênio.

Agradeço ao Prof. Dr. Valdemiro P.C. Júnior, Laboratório de Catálise Organometálica e Materiais da FCT-Unesp, por conceder as análises de Espectroscopia na região do Ultravioleta-Visível e as análises por Espectroscopia na Região do Infravermelho.

Agradecimentos pessoais

Agradeço a Deus pelas constantes graças e, em especial, pela graça de concluir mais este trabalho. Pois, Dele e por Ele e para Ele são todas as coisas.

Agradeço à minha mãe Cida, pelo seu exemplo de mãe, ser sublime transcrito em amor, carinho, amparo, e coração aberto e acolhedor. O seu exemplo e o seu apoio foram primordiais e seu amor me formou e me tornou o que sou. Obrigado mãe, por ser para mim exemplo de espírito determinado, vivaz e profundamente humano.

Expresso minha gratidão em memória de meu pai, Ari Praxedes, por seu exemplo de pai, honradez e amorosidade. Além disso, expresso imensa alegria por ser um filho afortunado por ter convivido e aprendido os princípios e valores da vida com sua pessoa de coração valeroso.

Aos meus irmãos, Adriano A. Praxedes e Juliano Praxedes, expresso minha gratidão por todo carinho e apoio e profunda felicidade por tê-los em minha vida.

A todos os meus amigos expresso minha imensa gratidão, pois de cada um tive a alegria da amizade e o apoio incondicional, força motriz que me impulsionou e impulsiona sempre a seguir em frente.

Resumo

Partículas esféricas nanoestruturadas baseadas em niobato de sódio e potássio foram sintetizadas pelo método de spray pirólise ultrassônico e aplicadas em reações fotocatalíticas de degradação de corante (modelo de poluente ambiental) e na oxidação da molécula de água (geração de energia verde). O trabalho compreende o estudo em quatro etapas: **(i)** síntese do niobato de sódio e potássio (KNN), $K_{0,5}Na_{0,5}NbO_3$, e síntese do niobato de sódio e potássio dopado com tungstênio (KNW), $K_{0,5}Na_{0,5}(W_xNb_{1-x})O_3$, onde $x = 1-3\%$ em mol; **(ii)** síntese da heteroestrutura autogerada *in situ* do sistema KNW/g- C_3N_4 ; **(iii)** Estudo fotocatalíticos dos pós obtidos nas etapas **(i-ii)** sobre a degradação do corante Basic Blue 41, como modelo de poluente ambiental; **(iv)** Estudo fotoeletrocatalítico dos pós obtidos nas etapas **(i-ii)** para geração de energia verde por meio da reação de evolução de oxigênio pela oxidação da molécula de água. Os sistemas destacados nas etapas **(i)** e **(ii)** foram sintetizados pelo método de síntese por spray pirólise, sendo obtidos pelo rápido tratamento térmico ($600 - 700^\circ C$) de um aerossol produzido por pulverização ultrassônica da solução precursora (50 mmol L^{-1}). Este método permitiu a obtenção de pós nanoestruturados, homogêneos em composição e em tamanho de partículas, além da geração *in situ* de heteroestruturas KNW/g- C_3N_4 . Os pós foram caracterizados por difração de raios X (DRX), com o refinamento dos parâmetros estruturais pelo Método de Rietveld. Outras caracterizações foram realizadas por meio da espectroscopia vibracional de absorção na região do infravermelho (FTIR) e espectroscopia de absorção na região do ultravioleta-visível (DR|UV-Vis), e por microscopias eletrônicas de varredura (MEV) e de transmissão (MET). Além disso, a análise textural das partículas foi caracterizada por fisissorção de N_2 pelo método de BET. As heteroestruturas autogeradas KNW/g- C_3N_4 foram caracterizadas por análise elementar CHN e por espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS). Por fim, estudos sistemáticos envolvendo processos fotocatalíticos, para degradação do corante Basic Blue 41, e fotoeletrocatalíticos, para evolução de oxigênio pela oxidação da molécula de água, foram conduzidos sob luz ultravioleta e visível e o mecanismo de reação foi estabelecido.

Palavras-chave: Niobatos alcalinos. Heteroestruturas. Spray pirólise. Fotocatálise. Energia.

Abstract

Nanostructured spherical particles based on sodium-potassium niobate were synthesized by ultrasonic spray pyrolysis method and applied in photocatalytic dye degradation reaction (environmental pollutant model) and water molecule oxidation (green energy generation). The work comprises a study in five steps: **(i)** synthesis of sodium-potassium niobate (KNN), $\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{NbO}_3$, and synthesis of tungsten-doped sodium-potassium niobate (KNW), $\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5}(\text{W}_x\text{Nb}_{1-x})\text{O}_3$, where $x = 1\text{--}3$ mol %; **(ii)** synthesis of the *in situ* self-assembled heterostructure of the KNW/g- C_3N_4 system; **(iii)** Photocatalytic study of the powders obtained in steps **(i-ii)** on the degradation of the Basic Blue 41 dye, as an environmental pollutant model; **(iv)** Photoelectrocatalytic study of the powders obtained in steps **(i-ii)** for the generation of green energy through the oxygen evolution reaction by the oxidation of the water molecule. The systems highlighted in steps **(i)** and **(ii)** were synthesized by the spray pyrolysis synthesis method, being obtained by the rapid thermal treatment ($600 - 700^\circ\text{C}$) of an aerosol produced by ultrasonic spraying of the precursor solution (50 mmol L^{-1}). This method allowed obtaining nanostructured powders, homogeneous in composition and particle size, in addition to the *in-situ* generation of KNW/g- C_3N_4 heterostructures. Powders were characterized by X-ray diffraction (XRD) with the refinement of the structural parameters by the Rietveld Method. Other characterizations were performed by spectroscopy in the infrared region (FTIR) and absorption spectroscopy in the ultraviolet-visible region (DR|UV-Vis), and by scanning electron microscopy (SEM) and transmission electron microscopy (TEM). Furthermore, the textural analysis of the particles was characterized by N_2 physisorption using the BET method. The self-assembled KNW/g- C_3N_4 heterostructures were characterized by CHN elemental analysis and by X-ray photoelectron spectroscopy (XPS). Finally, systematic studies involving photocatalytic processes, for the degradation of the Basic Blue 41 dye, and photoelectrocatalytic processes, for the evolution of oxygen by the oxidation of the water molecule, were conducted under ultraviolet and visible light and the reaction mechanism was established.

Keywords: Alkaline niobates. Heterostructures. Pyrolysis spray. Photocatalysis. Energy.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 3.1	Representação da estrutura perovskita: (a) representação da coordenação octaedral do sítio B e (b) representação da coordenação cubo-octaedral do sítio A.	25
Figura 3.2	Diagrama de fases do niobato de sódio e potássio (KNbO_3 – NaNbO_3).	28
Figura 3.3	Representação das simetrias ortorrômbicas com grupo espacial (a) $Pbcm$ – centrossimétrico e (b) $P21ma$ – polar.	29
Figura 3.4	Transformação físico-química das gotículas durante o processo de pirólise. Fonte. Elaborado pelo próprio autor.	35
Figura 3.5	Esquema da reação fotocatalítica de um semiconductor irradiado por luz e seu respectivo diagrama de energia em função da distância entre a superfície e o interior da partícula sólida.	36
Figura 4.1	Esquema experimental do processo de pirólise.	49
Figura 4.2	Imagens de SEM e distribuição do tamanho de partículas das amostras de niobato de sódio e potássio: (a) $\text{K}_{0,5}\text{Na}_{0,5}\text{NbO}_3$ (KNN), (b) $\text{K}_{0,5}\text{Na}_{0,5}(\text{Nb}_{0,99}\text{W}_{0,01})\text{O}_3$ (KNW1), (c) $\text{K}_{0,5}\text{Na}_{0,5}(\text{Nb}_{0,98}\text{W}_{0,02})\text{O}_3$ (KNW2), (d) $\text{K}_{0,5}\text{Na}_{0,5}(\text{Nb}_{0,97}\text{W}_{0,03})\text{O}_3$ (KNW3). (e) Representação esquemática da formação da partícula pelo método de spray pirólise ultrassônico.	54
Figura 4.3	Imagens de SEM em (a,b) campo escuro anular em alto ângulo e com (c) elétrons difratados do pó de $\text{K}_{0,5}\text{Na}_{0,5}(\text{Nb}_{0,98}\text{W}_{0,02})\text{O}_3$. (e) Representação esquemática da partícula oca.	56
Figura 4.4	Imagens de TEM e HRTEM e padrões SAED. (a,b,c,d): $\text{K}_{0,5}\text{Na}_{0,5}\text{NbO}_3$ (KNN); (e,f,g,h): $\text{K}_{0,5}\text{Na}_{0,5}(\text{Nb}_{0,99}\text{W}_{0,01})\text{O}_3$ (KNW1); (i,j,k,l): $\text{K}_{0,5}\text{Na}_{0,5}(\text{Nb}_{0,98}\text{W}_{0,02})\text{O}_3$ (KNW2) e (m,n,o,p): $\text{K}_{0,5}\text{Na}_{0,5}(\text{Nb}_{0,97}\text{W}_{0,03})\text{O}_3$ (KNW3).	57
Figura 4.5	Análise da coexistência de simetrias no $\text{K}_{0,5}\text{Na}_{0,5}\text{NbO}_3$. (a) Imagem de HRTEM. A caixa branca destaca a região onde foi aplicada a análise por FFT. (b) Imagem de FFT da região demarcada na imagem de HRTEM.	58
Figura 4.6	Imagens de STEM-HAADF e os respectivos espectros de EDX dos pós: (a) $\text{K}_{0,5}\text{Na}_{0,5}\text{NbO}_3$ (KNN), (b) $\text{K}_{0,5}\text{Na}_{0,5}(\text{Nb}_{0,99}\text{W}_{0,01})\text{O}_3$ (KNW1), (c) $\text{K}_{0,5}\text{Na}_{0,5}(\text{Nb}_{0,98}\text{W}_{0,02})\text{O}_3$ (KNW2), (d) $\text{K}_{0,5}\text{Na}_{0,5}(\text{Nb}_{0,97}\text{W}_{0,03})\text{O}_3$ (KNW3).	59
Figura 4.7	Análise textural e de porosidade do $\text{K}_{0,5}\text{Na}_{0,5}\text{NbO}_3$ (KNN) e das amostras dopadas com tungstênio: $\text{K}_{0,5}\text{Na}_{0,5}(\text{Nb}_{0,99}\text{W}_{0,01})\text{O}_3$ (KNW1); $\text{K}_{0,5}\text{Na}_{0,5}(\text{Nb}_{0,98}\text{W}_{0,02})\text{O}_3$ (KNW2); $\text{K}_{0,5}\text{Na}_{0,5}(\text{Nb}_{0,97}\text{W}_{0,03})\text{O}_3$ (KNW3). (a,d,g,j) Isotermas de adsorção-dessorção de N_2 a -196°C ; (b,e,h,k) Volume cumulativo de poro; (c,f,i,l) distribuição do tamanho de poro.	61
Figura 4.8	(a) Espectros de absorção na região do infravermelho do $\text{K}_{0,5}\text{Na}_{0,5}\text{NbO}_3$ (KNN) e das amostras dopadas com tungstênio: $\text{K}_{0,5}\text{Na}_{0,5}(\text{Nb}_{0,99}\text{W}_{0,01})\text{O}_3$ (KNW1); $\text{K}_{0,5}\text{Na}_{0,5}(\text{Nb}_{0,98}\text{W}_{0,02})\text{O}_3$ (KNW2); $\text{K}_{0,5}\text{Na}_{0,5}(\text{Nb}_{0,97}\text{W}_{0,03})\text{O}_3$ (KNW3). (b-e) Ajuste teórico (linha vermelha) da deconvolução dos espectros (linha preta) na região do infravermelho abaixo de 1000 cm^{-1} .	64
Figura 4.9	(a) Espectros de absorção na região do ultravioleta-visível em termos da teoria de Kubelka-Munk do $\text{K}_{0,5}\text{Na}_{0,5}\text{NbO}_3$ (KNN) e das amostras dopadas com tungstênio: $\text{K}_{0,5}\text{Na}_{0,5}(\text{Nb}_{0,99}\text{W}_{0,01})\text{O}_3$ (KNW1); $\text{K}_{0,5}\text{Na}_{0,5}(\text{Nb}_{0,98}\text{W}_{0,02})\text{O}_3$ (KNW2); $\text{K}_{0,5}\text{Na}_{0,5}(\text{Nb}_{0,97}\text{W}_{0,03})\text{O}_3$ (KNW3). (b) Representação gráfica do método de Tauc para transição indireta. (c) Regressão linear do método de Tauc no intervalo de 3,2–4,0 eV.	66

- Figura 4.10** (a) Difratoogramas do $K_{0,5}Na_{0,5}NbO_3$ (KNN) e das amostras dopadas com tungstênio: 69
 $K_{0,5}Na_{0,5}(Nb_{0,99}W_{0,01})O_3$ (KNW1); $K_{0,5}Na_{0,5}(Nb_{0,98}W_{0,02})O_3$ (KNW2);
 $K_{0,5}Na_{0,5}(Nb_{0,97}W_{0,03})O_3$ (KNW3). (b) Ampliação da região 2θ : $21,5^\circ - 33,5^\circ$.
Difratoograma com refinamento pelo método de Rietveld do niobato de sódio e potássio
com: (c) simetria ortorrômbica e grupo espacial *Pbcm*; (d) simetria ortorrômbica e grupo
espacial *Amm2*; (e) simetria monoclinica e grupo espacial *Pm*; (f) Difratoograma com
refinamento pelo método de Rietveld considerando ambas as simetrias ortorrômbica
Pbcm e monoclinica *Pm*.
- Figura 4.11** Célula unitária e sistema de rotação do octaedro NbO_6 do $K_{0,5}Na_{0,5}NbO_3$: (a) simetria 71
ortorrômbica e grupo espacial *Pbcm*; (b) simetria monoclinica e grupo espacial *Pm*.
Formato anisotrópico de cristalito dos pós: (c) $K_{0,5}Na_{0,5}NbO_3$ (KNN), (d)
 $K_{0,5}Na_{0,5}(Nb_{0,99}W_{0,01})O_3$ (KNW1), (e) $K_{0,5}Na_{0,5}(Nb_{0,98}W_{0,02})O_3$ (KNW2), (f)
 $K_{0,5}Na_{0,5}(Nb_{0,97}W_{0,03})O_3$ (KNW3). Representação esquemática dos modos de simetria (g)
GM4– e (h) GM5–. (i) Estrutura cristalina da simetria monoclinica.
- Figura 5.1** Imagens de SEM e distribuição do tamanho de partículas das amostras (a) 92
 $K_{0,5}Na_{0,5}(Nb_{0,99}W_{0,01})O_3$ (KNW1-5G), (b) $K_{0,5}Na_{0,5}(Nb_{0,98}W_{0,02})O_3$ (KNW2-5G) e (c)
 $K_{0,5}Na_{0,5}(Nb_{0,97}W_{0,03})O_3$ (KNW3-5G), obtidas com 5% m/V de glicina à solução
precursora.
- Figura 5.2** Imagens de SEM de (a) campo escuro anular de alto ângulo (*High Angle Annular Dark* 93
Field – HAADF) e (b) campo escuro ou elétrons difratados (*Dark Field*) das partículas
da amostra $K_{0,5}Na_{0,5}(Nb_{0,98}W_{0,02})O_3$ (KNW2-5G) com 5% m/V de glicina à solução
precursora. (c) Representação esquemática das partículas de KNW2-5G.
- Figura 5.3** Imagens de TEM e HRTEM e padrões SAED. (a,b,c,d): $K_{0,5}Na_{0,5}(Nb_{0,99}W_{0,01})O_3$ 95
(KNW1-10G); (e,f,g,h): $K_{0,5}Na_{0,5}(Nb_{0,98}W_{0,02})O_3$ (KNW2-10G); (i,j,k,l):
 $K_{0,5}Na_{0,5}(Nb_{0,97}W_{0,03})O_3$ (KNW3-10G), com 10% m/V de glicina à solução precursora.
- Figura 5.4** (a) Imagem HRTEM da amostra $K_{0,5}Na_{0,5}(Nb_{0,97}W_{0,03})O_3$ com 10% m/V de glicina à 96
solução precursora. (b) Ampliação da região delimitada. (c) Padrão de difração obtida por
meio da aplicação do FFT sobre a ampliação.
- Figura 5.5** Isotermas de adsorção-dessorção de N_2 a $-196^\circ C$ das amostras: (a) 97
 $K_{0,5}Na_{0,5}(Nb_{0,99}W_{0,01})O_3$ -5% glicina (KNW1-5G), (b) $K_{0,5}Na_{0,5}(Nb_{0,99}W_{0,01})O_3$ -10%
glicina (KNW1-10G), (c) $K_{0,5}Na_{0,5}(Nb_{0,98}W_{0,02})O_3$ -5% glicina (KNW2-5G), (d)
 $K_{0,5}Na_{0,5}(Nb_{0,98}W_{0,02})O_3$ -10% glicina (KNW2-10G), (e) $K_{0,5}Na_{0,5}(Nb_{0,97}W_{0,03})O_3$ -5%
glicina (KNW3-5G) e (f) $K_{0,5}Na_{0,5}(Nb_{0,97}W_{0,03})O_3$ -10% glicina (KNW3-10G).
- Figura 5.6** Volume cumulativo e distribuição do tamanho de poro das amostras (a, g) 99
 $K_{0,5}Na_{0,5}(Nb_{0,99}W_{0,01})O_3$ -5% glicina (KNW1-5G), (b, h) $K_{0,5}Na_{0,5}(Nb_{0,98}W_{0,02})O_3$ -5%
glicina (KNW2-5G), (c, i) $K_{0,5}Na_{0,5}(Nb_{0,97}W_{0,03})O_3$ -5% glicina (KNW3-5G), (d, j)
 $K_{0,5}Na_{0,5}(Nb_{0,99}W_{0,01})O_3$ -10% glicina (KNW1-10G), (e, k) $K_{0,5}Na_{0,5}(Nb_{0,98}W_{0,02})O_3$ -10%
glicina (KNW2-10G), e (f, l) $K_{0,5}Na_{0,5}(Nb_{0,97}W_{0,03})O_3$ -10% glicina (KNW3-10G).
- Figura 5.7** (a) Espectro de absorção na região do infravermelho das amostras de $K_{0,5}Na_{0,5}NbO_3$ 101
codopadas com tungstênio e nitrogênio. (b) Ampliação da região $1750 - 1000\text{ cm}^{-1}$.
- Figura 5.8** (a) Espectro de absorção na região do Ultravioleta-visível em termos da teoria de 102
Kubelka-Munk. Representação gráfica do método de Tauc para transição indireta e
regressão linear do método de Tauc no intervalo de $3,36 - 4,32\text{ eV}$ das amostras (b)
 $K_{0,5}Na_{0,5}(Nb_{0,99}W_{0,01})O_3$ com 5% e 10% de glicina (KNW1-5G e KNW1-10G), (c)
 $K_{0,5}Na_{0,5}(Nb_{0,98}W_{0,02})O_3$ com 5% e 10% de glicina (KNW2-5G e KNW2-10G), (d)
 $K_{0,5}Na_{0,5}(Nb_{0,97}W_{0,03})O_3$ com 5% e 10% de glicina (KNW3-5G e KNW3-10G).
- Figura 5.9** Espectros de energia das amostras (a) $K_{0,5}Na_{0,5}(Nb_{0,97}W_{0,03})O_3$ -5% glicina (KNW3-5G) e 106
(b) $K_{0,5}Na_{0,5}(Nb_{0,97}W_{0,03})O_3$ -10% glicina (KNW3-10G). Espectros Nb 3d das amostras

(c) KNW3-5G e (d) KNW3-10G. Espectros O 1s das amostras (e) KNW3-5G e (f) KNW3-10G. Espectros N 1s das amostras (g) KNW3-5G e (h) KNW3-10G.

- Figura 5.10** (a) Difractogramas dos niobatos de sódio e potássio codopados com tungstênio e nitrogênio. (b) Difractograma com refinamento pelo método de Rietveld do pó $K_{0,5}Na_{0,5}(Nb_{0,99}W_{0,01})O_3$ -5% glicina (R_p : 8,87, R_{wp} : 11,5, R_{exp} : 9,47, χ^2 : 1,48). (c) Representação da célula unitária e (d) formato anisotrópico de cristalito dos pós de $K_{0,5}Na_{0,5}NbO_3$ codopados com tungstênio e nitrogênio. 109
- Figura 6.1** Cinética de degradação do corante Basic Blue 41 (BB41) (1 L, 26 $\mu\text{mol L}^{-1}$) sob irradiação por luz UV-C: (a) Fotólise do direta do corante BB41; (b) Fotodegradação mediada por $K_{0,5}Na_{0,5}NbO_3$ (KNN) e amostras dopados com tungstênio: $K_{0,5}Na_{0,5}(Nb_{0,99}W_{0,01})O_3$ (KNW1), $K_{0,5}Na_{0,5}(Nb_{0,98}W_{0,02})O_3$ (KNW2), $K_{0,5}Na_{0,5}(Nb_{0,97}W_{0,03})O_3$ (KNW3); (c) Fotodegradação mediada pelas heteroestruturas $K_{0,5}Na_{0,5}(Nb_{0,99}W_{0,01})O_3/g-C_3N_4$ (KNW1-5G); $K_{0,5}Na_{0,5}(Nb_{0,98}W_{0,02})O_3/g-C_3N_4$ (KNW2-5G); $K_{0,5}Na_{0,5}(Nb_{0,97}W_{0,03})O_3/g-C_3N_4$ (KNW3-5G) obtido com 5% de glicina à solução precursora. (d) Fotodegradação mediada pelas heteroestruturas $K_{0,5}Na_{0,5}(Nb_{0,99}W_{0,01})O_3/g-C_3N_4$ (KNW1-10G); $K_{0,5}Na_{0,5}(Nb_{0,98}W_{0,02})O_3/g-C_3N_4$ (KNW2-10G); $K_{0,5}Na_{0,5}(Nb_{0,97}W_{0,03})O_3/g-C_3N_4$ (KNW3-10G) obtido com 10% de glicina à solução precursora. 129
- Figura 6.2** Descoloração do corante BB41 mediada pelos fotocatalisadores (a) $K_{0,5}Na_{0,5}(Nb_{0,97}W_{0,03})O_3$ e (b) $K_{0,5}Na_{0,5}(Nb_{0,97}W_{0,03})O_3$ -10% glicina. 130
- Figura 6.3** Concentração de corante adsorvido (n_{ads}) sobre a superfície das partículas dos catalisadores: KNN: $K_{0,5}Na_{0,5}NbO_3$; KNW1: $K_{0,5}Na_{0,5}(Nb_{0,99}W_{0,01})O_3$; KNW2: $K_{0,5}Na_{0,5}(Nb_{0,98}W_{0,02})O_3$; KNW3: $K_{0,5}Na_{0,5}(Nb_{0,97}W_{0,03})O_3$; KNW1-5G: $K_{0,5}Na_{0,5}(Nb_{0,99}W_{0,01})O_3$ -5% glicina; KNW2-5G: $K_{0,5}Na_{0,5}(Nb_{0,98}W_{0,02})O_3$ -5% glicina; KNW3-5G: $K_{0,5}Na_{0,5}(Nb_{0,97}W_{0,03})O_3$ -5% glicina; KNW1-10G: $K_{0,5}Na_{0,5}(Nb_{0,99}W_{0,01})O_3$ -10% glicina; KNW2-10G: $K_{0,5}Na_{0,5}(Nb_{0,98}W_{0,02})O_3$ -10% glicina; KNW3-10G: $K_{0,5}Na_{0,5}(Nb_{0,97}W_{0,03})O_3$ -10% glicina. 131
- Figura 6.4** Regressão linear da cinética de degradação do corante BB41: (a) fotólise direta, (b) $K_{0,5}Na_{0,5}NbO_3$ (KNN); (c) $K_{0,5}Na_{0,5}(Nb_{0,99}W_{0,01})O_3$ (KNW1); (d) $K_{0,5}Na_{0,5}(Nb_{0,98}W_{0,02})O_3$ (KNW2); (e) $K_{0,5}Na_{0,5}(Nb_{0,97}W_{0,03})O_3$ (KNW3); (f) $K_{0,5}Na_{0,5}(Nb_{0,99}W_{0,01})O_3$ -5% glicina (KNW1-5G); (g) $K_{0,5}Na_{0,5}(Nb_{0,98}W_{0,02})O_3$ -5% glicina (KNW2-5G); (h) $K_{0,5}Na_{0,5}(Nb_{0,97}W_{0,03})O_3$ -5% glicina (KNW3-5G); (i) $K_{0,5}Na_{0,5}(Nb_{0,99}W_{0,01})O_3$ -10% glicina (KNW1-10G); (j) $K_{0,5}Na_{0,5}(Nb_{0,98}W_{0,02})O_3$ -10% glicina (KNW2-10G); (k) $K_{0,5}Na_{0,5}(Nb_{0,97}W_{0,03})O_3$ -10% glicina (KNW3-10G). 134
- Figura 6.5** (a) Influência da dopagem de tungstênio sobre a concentração de BB41 adsorvido sobre os catalisadores: KNN: $K_{0,5}Na_{0,5}NbO_3$; KNW1: $K_{0,5}Na_{0,5}(Nb_{0,99}W_{0,01})O_3$; KNW2: $K_{0,5}Na_{0,5}(Nb_{0,98}W_{0,02})O_3$; KNW3: $K_{0,5}Na_{0,5}(Nb_{0,97}W_{0,03})O_3$; KNW1-5G: $K_{0,5}Na_{0,5}(Nb_{0,99}W_{0,01})O_3$ -5% glicina; KNW2-5G: $K_{0,5}Na_{0,5}(Nb_{0,98}W_{0,02})O_3$ -5% glicina; KNW3-5G: $K_{0,5}Na_{0,5}(Nb_{0,97}W_{0,03})O_3$ -5% glicina; KNW1-10G: $K_{0,5}Na_{0,5}(Nb_{0,99}W_{0,01})O_3$ -10% glicina; KNW2-10G: $K_{0,5}Na_{0,5}(Nb_{0,98}W_{0,02})O_3$ -10% glicina; KNW3-10G: $K_{0,5}Na_{0,5}(Nb_{0,97}W_{0,03})O_3$ -10% glicina. (b) Correlação entre a velocidade de reação global e a concentração de superfície. 138
- Figura 6.6** Análise das espécies reativas geradas in situ na cinética de degradação do corante BB41 mediada pelos catalisadores (a) $K_{0,5}Na_{0,5}(Nb_{0,97}W_{0,03})O_3$ e (b) $K_{0,5}Na_{0,5}(Nb_{0,97}W_{0,03})O_3$ -10% glicina. 140
- Figura 6.7** Espectros de massa do corante no tempo zero. 141
- Figura 6.8** Espectros de massa da alíquota degradada após 60 minutos. 142
- Figura 6.9** Espectros de massa da alíquota degradada após 120 minutos. 143
- Figura 6.10** Espectros de massa da alíquota degradada após 180 minutos. 143

Figura 6.11	Espectros de massa da alíquota degradada após 360 minutos.	144
Figura 6.12	Mecanismo geral da reação de fotodegradação do corante BB41.	144
Figura 7.1	Atividade fotoeletrocatalítica para reação de desprendimento de oxigênio monitorada por voltametria linear: (a) $K_{0,5}Na_{0,5}NbO_3$ (KNN); (b) $K_{0,5}Na_{0,5}(Nb_{0,99}W_{0,01})O_3$ (KNW1); (c) $K_{0,5}Na_{0,5}(Nb_{0,98}W_{0,02})O_3$ (KNW2); (d) $K_{0,5}Na_{0,5}(Nb_{0,97}W_{0,03})O_3$ (KNW3).	153
Figura 7.2	Atividade fotoeletrocatalítica para a reação de desprendimento de oxigênio monitorada por voltametria linear: (a) $K_{0,5}Na_{0,5}(Nb_{0,99}W_{0,01})O_3$ -5% glicina (KNW1-5G); (b) $K_{0,5}Na_{0,5}(Nb_{0,98}W_{0,02})O_3$ -5% glicina (KNW2-5G); (c) $K_{0,5}Na_{0,5}(Nb_{0,97}W_{0,03})O_3$ -5% glicina (KNW3-5G); (d) $K_{0,5}Na_{0,5}(Nb_{0,99}W_{0,01})O_3$ -10% glicina (KNW1-10G), (e) $K_{0,5}Na_{0,5}(Nb_{0,98}W_{0,02})O_3$ -10% glicina (KNW2-10G), (f) $K_{0,5}Na_{0,5}(Nb_{0,97}W_{0,03})O_3$ -10% glicina (KNW3-10G).	155
Figura 7.3	Diagramas de impedância eletroquímica dos catalisadores no escuro e na luz sob potencial fixo aplicado de +1,50 V vs SCE. (a) $K_{0,5}Na_{0,5}NbO_3$ (KNN); (b) $K_{0,5}Na_{0,5}(Nb_{0,99}W_{0,01})O_3$ (KNW1); (c) $K_{0,5}Na_{0,5}(Nb_{0,98}W_{0,02})O_3$ (KNW2); (d) $K_{0,5}Na_{0,5}(Nb_{0,97}W_{0,03})O_3$ (KNW3); (e) Comparação entre os gráficos de Nyquist sob irradiação. (f) Modelo de circuito equivalente usado no ajuste dos parâmetros impedimétricos tanto na ausência quanto na presença de luz.	156
Figura 7.4	Diagramas de impedância eletroquímica dos catalisadores no escuro e na luz sob potencial fixo aplicado de +1,50 V vs SCE. (a) $K_{0,5}Na_{0,5}(Nb_{0,99}W_{0,01})O_3$ -10% glicina (KNW1-10G); (b) $K_{0,5}Na_{0,5}(Nb_{0,98}W_{0,02})O_3$ -10% glicina (KNW2-10G); (c) $K_{0,5}Na_{0,5}(Nb_{0,97}W_{0,03})O_3$ -10% glicina (KNW3-10G).	157
Figura 7.5	(a) Amperometria eletroquímica da REO induzida pela incidência de luz por uma lâmpada LED (luz branca) de 30 W para o catalisador $K_{0,5}Na_{0,5}(Nb_{0,99}W_{0,01})O_3$. (b) Ampliação do intervalo de reação entre 45-60 min. (c) Carregamento pelo tempo de reação obtido por meio da aplicação do intervalo de potencial 0,80 a 1,50 V vs SCE em 20 mL de Na_2SO_4 0,10 mol L ⁻¹ (pH = 6,70). As medidas foram realizadas em ambiente previamente saturado de N_2 , 20 minutos antes da reação.	163
Figura 7.6	Correlação entre a frequência de rotatividade (TOF) e o tempo de vida do elétron (τ) sobre os catalisadores $K_{0,5}Na_{0,5}NbO_3$ (KNN), $K_{0,5}Na_{0,5}(Nb_{0,99}W_{0,01})O_3$ (KNW1), $K_{0,5}Na_{0,5}(Nb_{0,98}W_{0,02})O_3$ (KNW2) e $K_{0,5}Na_{0,5}(Nb_{0,97}W_{0,03})O_3$ (KNW3).	166
Figura 7.7	Espectro de emissão da lâmpada de LED (30 W) de luz branco-frio disponibilizado pela fabricante Phillips.	167
Figura 7.8	Mecanismo proposto para a reação de evolução de oxigênio (REO) sobre os fotocatalisadores $K_{0,5}Na_{0,5}NbO_3$ -dopados com tungstênio com base na ref [55].	168
Figura A1	Difratogramas com refinamento pelo método de Rietveld para a simetria monoclinica para as amostras (a) $K_{0,5}Na_{0,5}(Nb_{0,99}W_{0,01})O_3$ (KNNW1), (b) $K_{0,5}Na_{0,5}(Nb_{0,98}W_{0,02})O_3$ (KNNW2) e (c) $K_{0,5}Na_{0,5}(Nb_{0,97}W_{0,03})O_3$ (KNNW3).	180
Figura A2	Difratogramas com refinamento pelo método de Rietveld da simetria monoclinica das amostras (a) $K_{0,5}Na_{0,5}(Nb_{0,98}W_{0,02})O_3$ -5% glicina (KNW2-5G), (b) $K_{0,5}Na_{0,5}(Nb_{0,97}W_{0,03})O_3$ -5% glicina (KNW3-5G), (c) $K_{0,5}Na_{0,5}(Nb_{0,99}W_{0,01})O_3$ -10% glicina (KNW1-10G), (d) $K_{0,5}Na_{0,5}(Nb_{0,98}W_{0,02})O_3$ -10% glicina (KNW2-10G) e (e) $K_{0,5}Na_{0,5}(Nb_{0,97}W_{0,03})O_3$ -10% glicina (KNW3-10G).	181

LISTA DE TABELAS

Tabela 4.1	Frações atômicas derivadas dos espectros EDX e sua correlação com a estequiometria proposta.	60
Tabela 4.2	Propriedades texturais das amostras de $K_{0,5}Na_{0,5}NbO_3$ (KNN) e das amostras dopadas com tungstênio: $K_{0,5}Na_{0,5}(Nb_{0,99}W_{0,01})O_3$ (KNW1); $K_{0,5}Na_{0,5}(Nb_{0,98}W_{0,02})O_3$ (KNW2); $K_{0,5}Na_{0,5}(Nb_{0,97}W_{0,03})O_3$ (KNW3).	62
Tabela 4.3	Dados obtidos da deconvolução dos espectros de FTIR do $K_{0,5}Na_{0,5}NbO_3$ (KNN) e das amostras dopadas com tungstênio: $K_{0,5}Na_{0,5}(Nb_{0,99}W_{0,01})O_3$ (KNW1); $K_{0,5}Na_{0,5}(Nb_{0,98}W_{0,02})O_3$ (KNW2); $K_{0,5}Na_{0,5}(Nb_{0,97}W_{0,03})O_3$ (KNW3) na região abaixo de 1000 cm^{-1} e características ópticas obtidas por meio da análise dos espectros de absorção na região do UV-Vis.	65
Tabela 4.4	Tamanho médio de cristalito da amostra de $K_{0,5}Na_{0,5}NbO_3$ (KNN) e das amostras dopadas com tungstênio: $K_{0,5}Na_{0,5}(Nb_{0,99}W_{0,01})O_3$ (KNW1); $K_{0,5}Na_{0,5}(Nb_{0,98}W_{0,02})O_3$ (KNW2); $K_{0,5}Na_{0,5}(Nb_{0,97}W_{0,03})O_3$ (KNW3).	72
Tabela 4.5	Valores de entrada no programa AMPLIMODES [27]: estrutura Aristotype (alta simetria) e estrutura Hettotype (baixa simetria) e a matriz transformação.	74
Tabela 4.6	Representações irredutíveis (Irrep) usadas na decomposição da simetria cúbica de grupo espacial $Pm-3m$ em monoclinica de grupo espacial Pm .	75
Tabela 4.7	Representações irredutíveis (Irrep), subgrupo isotrópico relativo e amplitudes correlatas obtidas da decomposição da simetria cúbica de grupo espacial $Pm-3m$ em simetria monoclinica de grupo espacial Pm do $K_{0,5}Na_{0,5}NbO_3$ (KNN) e das amostras dopadas com tungstênio: $K_{0,5}Na_{0,5}(Nb_{0,99}W_{0,01})O_3$ (KNW1); $K_{0,5}Na_{0,5}(Nb_{0,98}W_{0,02})O_3$ (KNW2); $K_{0,5}Na_{0,5}(Nb_{0,97}W_{0,03})O_3$ (KNW3).	75
Tabela 4.8	Distorções nas amostras de $K_{0,5}Na_{0,5}NbO_3$ (KNN) e das amostras dopadas com tungstênio: $K_{0,5}Na_{0,5}(Nb_{0,99}W_{0,01})O_3$ (KNW1); $K_{0,5}Na_{0,5}(Nb_{0,98}W_{0,02})O_3$ (KNW2); $K_{0,5}Na_{0,5}(Nb_{0,97}W_{0,03})O_3$ (KNW3) baseadas no conjunto de distâncias de ligação e ângulos de ligação dos octaedros relacionados aos Nb1 e Nb2 da simetria monoclinica.	77
Tabela 5.1	Propriedades texturais das amostras de $K_{0,5}Na_{0,5}NbO_3$ codopadas com tungstênio e nitrogênio.	98
Tabela 5.2	Dados ópticos obtidos por meio da análise dos espectros de absorção na região do UV-Vis.	103
Tabela 5.3	Concentração dos elementos carbono, hidrogênio e nitrogênio nas amostras $K_{0,5}Na_{0,5}NbO_3$ codopadas com tungstênio e nitrogênio.	105
Tabela 5.4	Resultados da análise superficial por XPS das amostras $K_{0,5}Na_{0,5}(Nb_{0,97}W_{0,03})O_3$ -5% glicina (KNW3-5G) e $K_{0,5}Na_{0,5}(Nb_{0,97}W_{0,03})O_3$ -10% glicina (KNW3-10G).	107
Tabela 5.5	Parâmetros de rede (a, b, c e b), volume de célula unitária (V) e tamanho médio de cristalito (D) das amostras de $K_{0,5}Na_{0,5}NbO_3$ codopadas.	110

Tabela 5.6	Distorções nas amostras de $K_{0,5}Na_{0,5}NbO_3$ e $K_{0,5}Na_{0,5}NbO_3$ -codopadas com tungstênio e nitrogênio baseadas no conjunto de distâncias de ligação e ângulos de ligação dos octaedros relacionados aos Nb1 e Nb2 da simetria monoclinica.	112
Tabela 5.7	Valência dos sítios cristalográficos da estrutura perovskita do niobato de sódio e potássio de simetria monoclinica.	115
Tabela 6.1	Parâmetros de adsorção e fotodegradação do corante BB41 mediados por niobatos alcalinos.	135
Tabela 7.1	Resultados derivados da voltametria linear para a OER e a atividade fotoeletroquímica em termos de frequência de rotatividade (TOF).	154
Tabela 7.2	Parâmetros estimados a partir da EIE a +1.5 V vs. SCE (+1.2 V vs. RHE). Resistência da solução ($R\Omega \approx 50 \Omega \text{ cm}^{-2}$).	158
Tabela 7.3	Valores de TOF comparativos para REO por diferentes fotocatalisadores.	162
Tabela A1	Distâncias interplanares medidas a partir dos anéis difratados por SAED.	182
Tabela A2	Parâmetros de rede e volume de célula unitária do $K_{0,5}Na_{0,5}NbO_3$ de acordo com as simetrias ortorrômbica (<i>Pbcm</i>), ortorrômbica (<i>Amm2</i>) e monoclinica (<i>Pm</i>) investigadas.	182
Tabela A3	Posições de Wyckoff (WP), posições atômicas (x, y, z), fator isotrópico (B_{iso}) e o fator de ocupação (Occ) dos átomos no $K_{0,5}Na_{0,5}NbO_3$ para a simetria ortorrômbica (<i>Pbcm</i>).	182
Tabela A4	Posições de Wyckoff (WP), posições atômicas (x, y, z), fator isotrópico (B_{iso}) e o fator de ocupação (Occ) dos átomos no $K_{0,5}Na_{0,5}NbO_3$ para a simetria ortorrômbica (<i>Amm2</i>).	183
Tabela A5	Posições de Wyckoff (WP), posições atômicas (x, y, z), fator isotrópico (B_{iso}) e o fator de ocupação (Occ) dos átomos no $K_{0,5}Na_{0,5}NbO_3$ para a simetria monoclinica (<i>Pm</i>).	183
Tabela A6	Parâmetros de rede e volume de célula unitária do $K_{0,5}Na_{0,5}NbO_3$ e das amostras dopadas com tungstênio: $K_{0,5}Na_{0,5}(Nb_{0,99}W_{0,01})O_3$ (KNW1), $K_{0,5}Na_{0,5}(Nb_{0,98}W_{0,02})O_3$ (KNW2) e $K_{0,5}Na_{0,5}(Nb_{0,97}W_{0,03})O_3$ (KNW3).	183
Tabela A7	Posições de Wyckoff (WP), posições atômicas (x, y, z), fator isotrópico (B_{iso}) e o fator de ocupação (Occ) dos átomos no $K_{0,5}Na_{0,5}(Nb_{0,99}W_{0,01})O_3$.	184
Tabela A8	Posições de Wyckoff (WP), posições atômicas (x, y, z), fator isotrópico (B_{iso}) e o fator de ocupação (Occ) dos átomos no $K_{0,5}Na_{0,5}(Nb_{0,98}W_{0,02})O_3$.	184
Tabela A9	Posições de Wyckoff (WP), posições atômicas (x, y, z), fator isotrópico (B_{iso}) e o fator de ocupação (Occ) dos átomos no $K_{0,5}Na_{0,5}(Nb_{0,97}W_{0,03})O_3$.	185
Tabela A10	Distância de ligação do octaedro NbO_6 relacionado ao Nb1.	185
Tabela A11	Distância de ligação do octaedro NbO_6 relacionado ao Nb2.	185
Tabela A12	Ângulos de ligação nos octaedros NbO_6 relacionados aos Nb1 e Nb2.	186

Tabela A13	Ângulos de ligação entre octaedros NbO ₆ .	186
Tabela A14	Posições de Wyckoff (WP), posições atômicas (x, y, z), fator isotrópico (B _{iso}) e o fator de ocupação (Occ) dos átomos no K _{0,5} Na _{0,5} (Nb _{0,99} W _{0,01})O ₃ com 5% de glicina à solução precursora.	187
Tabela A15	Posições de Wyckoff (WP), posições atômicas (x, y, z), fator isotrópico (B _{iso}) e o fator de ocupação (Occ) dos átomos no K _{0,5} Na _{0,5} (Nb _{0,98} W _{0,02})O ₃ com 5% de glicina à solução precursora.	187
Tabela A16	Posições de Wyckoff (WP), posições atômicas (x, y, z), fator isotrópico (B _{iso}) e o fator de ocupação (Occ) dos átomos no K _{0,5} Na _{0,5} (Nb _{0,97} W _{0,03})O ₃ com 5% de glicina à solução precursora.	188
Tabela A17	Posições de Wyckoff (WP), posições atômicas (x, y, z), fator isotrópico (B _{iso}) e o fator de ocupação (Occ) dos átomos no K _{0,5} Na _{0,5} (Nb _{0,99} W _{0,01})O ₃ com 10% de glicina à solução precursora.	188
Tabela A18	Posições de Wyckoff (WP), posições atômicas (x, y, z), fator isotrópico (B _{iso}) e o fator de ocupação (Occ) dos átomos no K _{0,5} Na _{0,5} (Nb _{0,98} W _{0,02})O ₃ com 10% de glicina à solução precursora.	189
Tabela A19	Posições de Wyckoff (WP), posições atômicas (x, y, z), fator isotrópico (B _{iso}) e o fator de ocupação (Occ) dos átomos no K _{0,5} Na _{0,5} (Nb _{0,97} W _{0,03})O ₃ com 10% de glicina à solução precursora.	189
Tabela A20	Distância de ligação do octaedro NbO ₆ relacionado ao Nb1 das amostras K _{0,5} Na _{0,5} NbO ₃ codopadas.	190
Tabela A21	Distância de ligação do octaedro NbO ₆ relacionado ao Nb2 das amostras K _{0,5} Na _{0,5} NbO ₃ codopadas.	190
Tabela A22	Ângulos de ligação nos octaedros NbO ₆ relacionados aos Nb1 e Nb2 das amostras K _{0,5} Na _{0,5} NbO ₃ codopadas.	191
Tabela A23	Ângulos de ligação entre octaedros NbO ₆ das amostras K _{0,5} Na _{0,5} NbO ₃ codopadas.	192

SUMÁRIO

CAPÍTULO 1 Justificativa	17
1.1 Referências	20
CAPÍTULO 2 Objetivos	23
CAPÍTULO 3 Estado da Arte	25
3.1 Estrutura Perovskita	25
3.2 Niobatos alcalinos	28
3.2.1 Niobato de sódio	28
3.2.2 Niobato de potássio	30
3.3 Heterojunção	31
3.4 Método de Spray Pirólise	34
3.5 Fotocatálise Heterogênea	35
3.6 Referências	39
CAPÍTULO 4 Niobato de sódio e potássio dopado com tungstênio	47
4.1 Introdução	47
4.2 Procedimento Experimental	48
4.2.1 Síntese	48
4.2.2 Caracterização	49
4.3 Resultados e Discussão	53
4.3.1 Morfologia e textura das partículas	53
4.3.2 Análise das ligações químicas por Espectroscopia na Região do Infravermelho e análise da propriedade óptica por Espectroscopia na Região do UV-Vis	63
4.3.3 Análise estrutural e refinamento da estrutura do $K_{0,5}Na_{0,5}NbO_3$	67
4.3.4 Análise estrutural do $K_{0,5}Na_{0,5}NbO_3$ dopado com tungstênio	73
4.4 Conclusões	78
4.5 Referências	79
CAPÍTULO 5 Niobato de sódio e potássio codopado com tungstênio e nitrogênio	84
5.1 Introdução	84
5.2 Procedimento Experimental	86
5.2.1 Síntese	86
5.2.2 Caracterização	87
5.3 Resultados e Discussão	90
5.3.1 Análise morfológica e textural	90

5.3.2	Análise das ligações químicas por Espectroscopia na Região do Infravermelho e análise da propriedade óptica por Espectroscopia na Região do UV-Vis	100
5.3.3	Análise elementar e análise espectroscópica por fotoelétron excitados por raios X	105
5.3.4	Análise estrutural e microestrutural por difração de raios X	108
5.4	Conclusões	117
5.5	Referências	119
CAPÍTULO 6	Propriedade Adsorptiva e Atividade Fotocatalítica	125
6.1	Introdução	125
6.2	Procedimento Experimental	126
6.2.1	Fotocatalisadores	126
6.2.2	Atividade Fotocatalítica	126
6.2.3	Avaliação das espécies ativas $\cdot\text{OH}$ e $\cdot\text{O}^{2-}$	127
6.2.4	Identificação dos intermediários de reação	127
6.3	Resultados e Discussão	128
6.4	Conclusões	145
6.5	Referências	145
CAPÍTULO 7	Propriedade fotoeletrocatalítica para geração de energia verde	150
7.1	Introdução	150
7.2	Procedimento Experimental	151
7.2.1	Fotocatalisadores	151
7.2.2	Atividade fotoeletrocatalítica	151
7.2.3	Estudo eletroquímica	152
7.3	Resultados e Discussão	153
7.4	Conclusões	169
7.5	Referências	170
CAPÍTULO 8	Conclusões Gerais	175
CAPÍTULO 9	Perspectivas	179
APÊNDICE		180

CAPÍTULO 1 | Justificativa

Apesar da poluição e a proteção ambiental emergirem como um dos principais tópicos de preocupação em políticas públicas no final do século passado, eles ainda continuam sendo um desafio atualmente. O surgimento do vírus SARS-Cov-2 e as consequentes medidas restritivas do estado de quarentena, permitiu com a diminuição da atividade humana e industrial, a observação da poluição causada pela emissão de poluentes no ar e o descarte de contaminantes nos rios [1,2]. A poluição resultante da emissão industrial continua sendo um dos problemas pertinentes na sociedade atual e, apesar dos fatos, é esperado que a atividade industrial retorne de forma mais severa com a erradicação da epidemia. Além disso, outros exemplos de poluição a âmbito nacional têm ocorrido por meio do desmatamento da floresta amazônica [3] e por desastres ambientais, como o rompimento de barragens de resíduos de mineradoras [4]. Diante dos cenários nacional e internacional, o desenvolvimento de novas tecnologias eficientes, que possam auxiliar na remediação ambiental é altamente desejável.

Nesse contexto, novas propostas para a minimização da poluição têm motivado o desenvolvimento de processos mais eficientes na geração de energia sustentável e remediação ambiental, além de reformular o uso e descarte de resíduos químicos potencialmente tóxicos. A Química Verde e Sustentável tem guiado, portanto, o futuro das pesquisas, visando a necessidade atual e a preservação do futuro das novas gerações [5,6]. A fotocatalise heterogênea tem se destacado nesse meio, como uma das principais tecnologias de Química Verde na conversão de energia solar em processos reacionais oxidativos e geração de energia limpa [6]. Consequentemente, o uso de semicondutores como catalisador na conversão de energia solar abriu portas para o desenvolvimento de novos materiais fotocatalíticos. Semicondutores baseados em estrutura perovskita têm sido uma importante classe de materiais fotocatalíticos, os quais ganharam grande enfoque a partir de 1972, com a utilização do dióxido de titânio (TiO_2) na oxidação da molécula de água [7]. Desde então, novos fotocatalisadores, baseados na estrutura perovskita, têm sido propostos para o aumento da absorção fotônica e de eficiência quântica [8]. Recentemente, niobatos alcalinos de estrutura perovskita têm se destacado como promissores fotocatalisadores, devido à contribuição estrutural dos octaedros NbO_6 e ao alto nível de energia 4d do Nb [9,10]. No entanto, os niobatos alcalinos comumente possuem alta energia de banda proibida, o que delimita a ocorrência do processo de excitação eletrônica somente na região do ultravioleta [8-10]. Devido à baixa emissão de radiação UV [11] e à

limitação de absorção dos niobatos alcalinos à esta faixa de radiação no espectro solar, esforços têm sido realizados para tornar esses materiais absorvedores na luz visível [12].

Nesse contexto, a alteração na estrutura eletrônica dos niobatos alcalinos, por inserção de diferentes átomos dopantes, tem sido explorada a fim de diminuir a energia de banda proibida e reduzir processos recombinantes dos transportadores de cargas [8,12]. A inserção de átomos de tungstênio (W^{6+}), no sítio B da estrutura perovskita, tem demonstrado contribuir para a diminuição da energia de banda proibida, por meio das distorções provocadas pelas diferenças de raios iônicos e estados de oxidação entre os átomos da estrutura [13-15]. Além disso, ainda continua sendo pouco explorada a dopagem de nitrogênio e formação de nitreto de carbono grafítico (g- C_3N_4) sobre óxido metálico [16]. A junção de diferentes materiais é interessante, pois a junção pode propiciar a extensão da faixa absorvedora do material final no espectro visível, além de aprimorar os aspectos da eficiência quântica [17]. Desse modo, o carbono grafítico [18] tem demonstrado que além de contribuir com a diminuição da energia de banda proibida, permite ainda o aumento da estabilidade química e da área superficial, e a contribuição com estruturas de bandas ($E_{BC} = -1,3$ V; $E_{BV} = 1,4$ V vs NHE, pH = 6,8) propícias para reações de fotodegradação [19]. O processo de geração *in situ* do g- C_3N_4 e da sua junção com o niobato de sódio e potássio dopado com tungstênio pode introduzir novas bandas entre os materiais, por meio da substituição parcial de oxigênio por nitrogênio no semiconductor [20,21]. Esta interação permite os orbitais 2p do nitrogênio introduzirem novos estados de energia, os quais facilitam o processo de excitação eletrônica, diminuindo, assim, a energia da banda proibida do material. No entanto, a geração de materiais em heteroestruturas requer, comumente, mais de uma etapa de síntese, o que eleva o custo e tempo de produção do material final. Desse modo, processos simplificados de síntese na heterojunção de materiais óxidos ao carbono são desejáveis em condições mais brandas, de baixa toxicidade e de baixo custo.

O método de spray pirólise apresenta algumas vantagens em relação a outros processos de síntese, como a obtenção de partículas esféricas (compostas por subpartículas nanométricas), formação de pós cristalinos monofásicos em uma única etapa de síntese, e maior controle da microestrutura a partir dos parâmetros experimentais [22]. Recentemente, Tarasov *et al.* [23] reportaram que a pirólise simultânea de ureia com TiO_2 leva a uma dopagem de nitrogênio em uma única etapa e em temperaturas mais baixas, em relação ao processo de amonólise. Por outro lado, conforme reportado por Zheng *et al.* [24], outros materiais podem ser obtidos por meio do processo dinâmico de precipitação de carbono pirolisado na presença de sais metálicos. Desse modo, a versatilidade do método de spray pirólise ultrassônico permite a adoção de novas

abordagens por meio do uso de aditivos à solução precursora [22,25]. Além disso, o método também permite modificar propriedades texturais das partículas. Essas características são importantes para o desenvolvimento de um fotocatalisador, uma vez que as reações ocorrem na superfície das partículas [8,12,22,25].

A obtenção de partículas esféricas e ocas por spray pirólise permite a abertura para diversas aplicações tecnológicas de armazenamento de energia e conversão [23,25-28]. Além disso, as partículas ocas podem ser aplicadas como nanoreatores, sensores de gás, transportadores de fármacos, baterias recarregáveis, supercapacitores, células solares, fotocatalisadores e células de combustível. Isto se deve à intrínseca natureza de poros que estes materiais oferecem, como alta área superficial, alta capacidade de carregamento, rápido transporte de íons e cargas, além de estrutura robusta [26-28]. Estas vantagens são fundamentais no desenvolvimento de fotocatalisadores ativos, as quais podem ser beneficiadas pela presença abundante de sítios ativos na superfície de partículas ocas.

Assim, motivados por essa premissa, este trabalho propõe, **pela primeira vez**, a síntese do niobato de sódio e potássio ($K_{0,5}Na_{0,5}NbO_3$), modificado por dopagem de tungstênio e codopagem de nitrogênio. A dopagem de tungstênio, no sítio B do $K_{0,5}Na_{0,5}NbO_3$, promoverá, portanto, uma maior distorção do octaedro $[NbO_6]$ e, conseqüentemente, maior deslocamento do nióbio a partir do centro do octaedro. Assim, a distorção provocada pelo tungstênio permitirá, por meio da polarização, pelo deslocamento do nióbio, o favorecimento da excitação dos elétrons quando irradiados por fótons de energia. Por outro lado, a codopagem de nitrogênio permitirá um maior controle da distorção provocada pelo tungstênio, a fim de estabilizar a estrutura e balancear a diferença de cargas introduzidas na codopagem. Além disso, essa estratégia permitirá aprimorar as propriedades ópticas no material, estendendo a faixa absorvedora para além da região do ultravioleta, alcançando a região do visível. Por fim, a formação de heteroestruturas com $g-C_3N_4$ *in situ* e sob atmosfera oxidativa por spray pirólise é uma nova abordagem e, até o momento, **ainda inédita** na literatura, a fim de obter novos fotocatalisadores eficientes com absorção na região do visível do espectro solar e que sejam de baixo custo e ambientalmente amigáveis. Dessa forma, a obtenção de materiais estruturalmente complexos em uma única etapa de síntese por spray pirólise permite a ampliação em larga escala de materiais em heteroestrutura, o qual aliado às propriedades físico-químicas inerentes, são altamente desejáveis para aplicações fotocatalíticas. Portanto, o presente trabalho destaca a **originalidade** e **ineditismo** acerca da síntese, caracterização e aplicação dos materiais à base de $K_{0,5}Na_{0,5}NbO_3$ em sistemas de dopagem de tungstênio e codopagem de nitrogênio, bem

como formação de heteroestruturas por uma abordagem simplificada por meio da técnica de spray pirólise.

1.1. Referências

- [1] LIU, F., PAGE, A., STRODE, S. A., YOSHIDA, Y., CHOI, S., ZHANG, B., LAMSAL, L. N., LI, C., KROTKOV, N. A., ESKES, H., RONALD VAN DER, A., VEEFKIND, P., LEVELT, P. F., HAUSER, O. P., JOINER, J., **Abrupt decline in tropospheric nitrogen dioxide over China after the outbreak of COVID-19.** Sci. Adv. 6 : eabc2992, 2020.
- [2] DUTTA, V., DUBEY, D., KUMAR, S., **Cleaning the River Ganga: Impact of lockdown on water quality and future implications on river rejuvenation strategies.** Sci. Total Environ. 743, 140756, 2020.
- [3] SILVA JUNIOR, C.H.L., PESSÔA, A.C.M., CARVALHO, N.S., REIS, J.B.C., ANDERSON, L.O., AND ARAGÃO, L.E.O.C. **The Brazilian Amazon deforestation rate in 2020 is the greatest of the decade.** Nat. Ecol. Evol. 5, 144–145, 2021.
- [4] SILVA ROTTA, L.H., ALCÂNTARA, E., PARK, E., NEGRI, R.G., LIN, Y.N., BERNARDO, N., MENDES, T.S.G., AND SOUZA FILHO, C.R. **The 2019 Brumadinho tailings dam collapse: Possible cause and impacts of the worst human and environmental disaster in Brazil.** Int. J. Appl. Earth Obs. Geoinf. 90, 102119, 2020.
- [5] KIRCHHOFF, M. M. **Promoting sustainability through green chemistry.** Resour. Conserv. Recycl. 44, 237–243, 2005.
- [6] ANASTAS, P., EGHBALI, N. **Green Chemistry: Principles and Practice.** Chem. Soc. Rev. 39, 301–312, 2010.
- [7] WANG, K., HAN, C., SHAO, Z., QIU, J., WANG, S., LIU, S. **Perovskite Oxide Catalysts for Advanced Oxidation Reactions.** Adv. Funct. Mater. 31, 2102089, 2021.
- [8] KUMAR, A., KUMAR, A., KRISHNAN, V. **Perovskite Oxide Based Materials for Energy and Environment-Oriented Photocatalysis.** ACS Catal. 10, 10253–10315, 2020.
- [9] ZLOTNIK, S., TOBALDI, D. M., SEABRA, P., LABRINCHA, J. A., VILARINHO, P. M. **Alkali Niobate and Tantalate Perovskites as Alternative Photocatalysts.** Chem. Phys. Chem. 17, 3570–3575, 2016.
- [10] SHI, H., AND ZOU, Z. **Photophysical and photocatalytic properties of ANbO₃ (A = Na, K) photocatalysts.** J. Phys. Chem. Solid. 73, 788–792, 2012.
- [11] KABIR, E., KUMAR, P., KUMAR, S., ADELODUN, A.A., KIM, K.H. **Solar energy: Potential and future prospects.** Renew. Sust. Energ. Rev. 82, 894–900, 2018.
- [12] ZHANG, G., LIU, G., WANG, L., AND IRVINE, J.T.S. **Inorganic perovskite photocatalysts for solar energy utilization.** Chem. Soc. Rev. 45, 5951–5984, 2016.

- [13] XIAO, Y., CHENG, N., KONDAMAREDDY, K.K., WANG, C., LIU, P., GUO, S., ZHAO, X.Z. **W-doped TiO₂ mesoporous electron transport layer for efficient hole transport material free perovskite solar cells employing carbon counter electrodes.** J. Power Sources 342, 489–494, 2017.
- [14] FILIPPATOS, P.P., KELAIDIS, N., VASILOPOULOU, M., DAVAZOGLU, D., CHRONEOS, A. **Structural, electronic, and optical properties of group 6 doped anatase TiO₂: A theoretical approach.** Appl. Sci. 11, 1–13, 2021.
- [15] LIU, J., ZHANG, J., YUE, G., LU, X., HU, Z., ZHU, Y. **W-doped TiO₂ photoanode for high performance perovskite solar cell.** Electrochim. Acta 195, 143–149, 2016.
- [16] LI, G., YANG, N., WANG, W., ZHANG, W.F., **Synthesis, Photophysical and Photocatalytic Properties of N-Doped Sodium Niobate Sensitized by Carbon Nitride.** J. Phys. Chem. C, 113, 14829–14833, 2009.
- [17] LOW, J., YU, J., JARONIEC, M., WAGEH, S., AL-GHAMDI, A.A. **Heterojunction Photocatalysts.** Adv. Mater. 29, 1601694, 2017.
- [18] WANG, K., LI, Y., LI, J., ZHANG, G. **Boosting interfacial charge separation of Ba₅Nb₄O₁₅/g-C₃N₄ photocatalysts by 2D/2D nanojunction towards efficient visible-light driven H₂ generation.** Appl. Catal. B: Environ. 263, 117730, 2020.
- [19] WU, C. et al. **Making g-C₃N₄ ultra-thin nanosheets active for photocatalytic overall water splitting.** Appl. Catal. B: Environ. 282, 119557, 2021.
- [20] SHI, H., CHEN, G., AND ZOU, Z. **Platinum loaded NaNbO_{3-x}N_x with nanostep surface nanostructures toward enhanced visible-light photocatalytic activity.** Appl. Catal. B: Environ. 156–157, 378–384, 2014.
- [21] MODAK, B., MODAK, P., AND GHOSH, S.K. **Improving visible light photocatalytic activity of NaNbO₃: A DFT based investigation.** RSC Adv. 6, 90188–90196, 2016.
- [22] BANG, J.H., AND SUSLICK, K.S. **Applications of ultrasound to the synthesis of nanostructured materials.** Adv. Mater. 22, 1039–1059, 2010.
- [23] TARASOV, A., TRUSOV, G., MINNEKHANOV, A., GIL, D., KONSTANTINOVA, E., GOODILIN, E., AND DOBROVOLSKY, Y. **Facile preparation of nitrogen-doped nanostructured titania microspheres by a new method of Thermally Assisted Reactions in Aqueous Sprays.** J. Mater. Chem. A 2, 3102–3109, 2014.
- [24] ZHENG, N. *et al.* **Dynamic salt capsulated synthesis of carbon materials in air.** Matter 5, 1603–1615, 2022.
- [25] LENG, J., WANG, Z., WANG, J., WU, H. H., YAN, G., LI, X., GUO, H., LIU, Y., ZHANG, Q., GUO, Z. **Advances in nanostructures fabricated via spray pyrolysis and their applications in energy storage and conversion,** Chem. Soc. Rev. 48, 3015–3072, 2019.
- [26] ZHU, C., FU, Y., YU, Y. **Designed Nanoarchitectures by Electrostatic Spray Deposition for Energy Storage.** Adv. Mater. 31, 1803408, 2019.

[27] ZHOU, L., ZHUANG, Z., ZHAO, H., LIN, M., ZHAO, D., MAI, L. **Intricate Hollow Structures: Controlled Synthesis and Applications in Energy Storage and Conversion.** Adv. Mater. 29, 1602914, 2017.

[28] GUAN, B.Y., YU, X.Y., WU, H.B., LOU, X.W.D. **Complex Nanostructures from Materials based on Metal–Organic Frameworks for Electrochemical Energy Storage and Conversion.** Adv. Mater. 29, 1703614, 2017.

CAPÍTULO 2 | Objetivos

Os objetivos deste trabalho consistem na síntese, pelo método de spray pirólise, de $K_{0,5}Na_{0,5}(W_xNb_{1-x})O_3$, onde $x = 1 - 3\%$ mol de tungstênio (W^{6+}) e obtenções de heteroestruturas por spray pirólise, na junção *in situ* com g- C_3N_4 por meio da adição de glicina em 5 e 10% m/v de glicina e a ampla caracterização dos materiais sintetizados. Além disso, os objetivos se estendem para a aplicação dos materiais em processos fotocatalíticos de degradação de poluentes modelos (remediação ambiental) e oxidação da água pela reação de desprendimento de oxigênio (geração de potenciais combustíveis renováveis).

1. Objetivos Específicos

O primeiro conjunto de objetivos específicos é dedicado ao estudo da síntese de pós monofásicos nanoestruturados, a investigação da formação das partículas esféricas e ocas pelo processo de spray pirólise e a análise da influência da dopagem de tungstênio, na proporção de 1 – 3 mol% de W^{6+} , sobre a modificação da estrutura perovskita do niobato de sódio e potássio ($K_{0,5}Na_{0,5}NbO_3$) e sua subsequente polarização estrutural espontânea. As propriedades físico-químicas foram analisadas por meio das técnicas de microscopia eletrônica de varredura (SEM), microscopia eletrônica de transmissão (TEM), análise da distribuição atômica por espectroscopia de raios X por energia dispersiva (EDX), análise textural das nanopartículas pelo método de BET, análise das ligações químicas por espectroscopia na região do infravermelho (FTIR), determinação da energia de banda proibida por meio da espectroscopia na região do ultravioleta-visível (UV-Vis) e análise estrutural por difração de raios X (DRX) e refinamento pelo método de Rietveld.

O segundo conjunto de objetivos específicos compreendeu a síntese de niobatos de sódio e potássio em sistemas de codopagem com tungstênio e nitrogênio, bem como a formação de heteroestrutura *in situ* de g- C_3N_4 por meio da técnica de spray pirólise. Além disso, os objetivos se estenderam para o estudo da geração e formação *in situ* das heteroestruturas e sua influência na formação e propriedades físico-químicas da estrutura perovskita do niobato de sódio e potássio. O estudo foi conduzido por meio das análises morfológicas por SEM e TEM, análise textural pelo método BET, análise dos grupamentos químicos por FTIR e espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS), quantificação dos elementos CNH por análise

elementar, análise das propriedades ópticas por UV-vis e análise estrutural por DRX e refinamento pelo método de Rietveld.

O terceiro conjunto de objetivos é dedicado a análise do potencial fotocatalítico das partículas baseadas no niobato de sódio e potássio modificado por dopagem e codopagem, bem como em sistema de heterojunção sob luz ultravioleta (UV). Os objetivos compreendem a investigação do potencial fotocatalítico das nanopartículas de niobatos na degradação de corante azo Basic Blue 41, como molécula teste e modelo de contaminante orgânico. Além disso, os objetivos abrangem a determinação da cinética de degradação do corante estudado e a determinação do mecanismo de degradação fotocatalítica do corante Basic Blue 41 por cromatografia líquida de alta eficiência com espectrômetro de massas acoplado.

O quarto conjunto de objetivos refere-se à avaliação fotoeletrocatalítica dos materiais para processos de geração de energia verde por meio da oxidação da molécula de água por meio da investigação dos processos de excitação e potencial fotocatalítico das nanopartículas de niobatos por espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE). Os objetivos também compreendem a avaliação da atividade de fotodegradação da molécula de água por meio da análise por voltametria linear (LV). Avaliação da estabilidade fotoeletroquímica do catalisador com destacada atividade fotoeletroquímica por meio da análise por cronoamperometria.

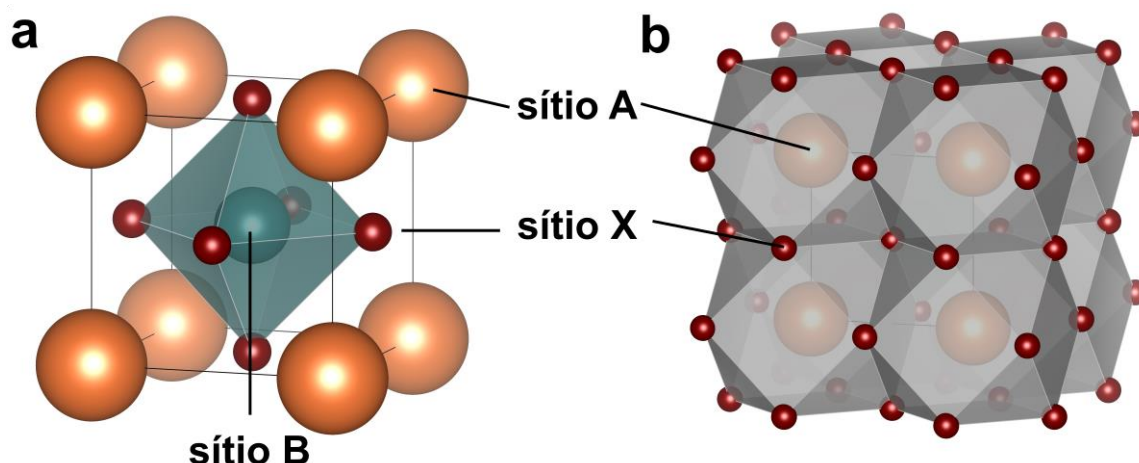
CAPÍTULO 3 | Estado da Arte

3.1. Estrutura Perovskita

Materiais de estrutura perovskita compreendem uma classe de compostos que compartilham de mesmo arranjo cristalino, os quais se dividem em perovskitas de haleto, perovskitas orgânicas e óxidos de perovskitas [1]. A estrutura perovskita é proveniente originalmente do mineral de titanato de cálcio (CaTiO_3), o qual foi descoberto pelo cientista alemão, Gustav Rose, nas montanhas Ural em 1839. O termo “perovskita” foi cunhado em homenagem ao renomado mineralogista russo Count Lev Aleksevich von Perovski [2]. Com o tempo, a estrutura perovskita passou a denominar outros óxidos metálicos (ABO_3) com arranjo cristalino similar ao CaTiO_3 .

A estrutura perovskita pode ser compreendida como uma rede cristalina de estequiometria ABX_3 , onde o sítio A é coordenado por 12 átomos, o qual assume um arranjo cubo-octaedral, enquanto o sítio B forma um arranjo octaédrico [3,4]. O sítio A da estrutura perovskita é comumente ocupado por metais alcalinos, alcalinos terrosos ou lantanídeos, enquanto o sítio B comporta somente metais de transição. Por fim, o sítio X é geralmente representado por átomos de oxigênio, mas também podendo ser ocupado por outros íons aniônicos, como íons N^{3-} . A **Figura 3.1** apresenta a estrutura perovskita do $\text{Na}_{0,5}\text{K}_{0,5}\text{NbO}_3$ com a representação dos sítios e suas respectivas coordenações na estrutura.

Figura 3.1. Representação da estrutura perovskita: (a) representação da coordenação octaedral do sítio B e (b) representação da coordenação cubo-octaedral do sítio A.



Fonte. Elaborado pelo próprio autor.

As propriedades física e de estabilidade das perovskitas são advindas dos metais de transição que ocupam o sítio B (ou seja, do tamanho iônico, da valência e dos estados de spin) [1]. A estabilidade estrutural é alcançada no octaedro quando o raio iônico do metal do sítio B for maior que 0,51 Å, enquanto o raio iônico do metal do sítio A tem de ser maior que 0,9 Å [5]. Além disso, a simetria da estrutura perovskita, bem como a distorção do octaedro, podem ser influenciados pelo tamanho dos cátions no sítio A. Desse modo, a formação de uma estrutura perovskita pode ser prevista pelo fator de tolerância (**equação 3.1**), introduzido por Goldschmidt [6]. Assim, para um sistema cúbico ideal [4] o fator de tolerância assume valor de 1,0, enquanto para baixas simetrias outros valores são obtidos no intervalo entre 0,8–1,0, conforme a simetria se desvia da idealidade para a estabilização do sistema [1,5-9]. A **equação 3.1** representa o fator de tolerância (t), onde r_A , r_B e r_X são referentes aos raios iônicos dos sítios A, B e X, respectivamente.

$$t = \frac{r_A + r_X}{\sqrt{2}(r_B + r_X)} \quad (3.1)$$

Por ser uma estrutura cristalina versátil, a estrutura perovskita permite acomodar diferentes cátions em seus sítios cristalográficos. Assim, uma substituição parcial dos átomos nos sítios A e B leva a estrutura perovskita a assumir diferentes estados de valência nesses sítios, promovendo a formação de vacâncias de oxigênio [9]. As vacâncias de oxigênios podem ser moduladas por meio da substituição dos átomos no sítio B por heteroátomos, sem afetar a estrutura de origem [10,11]. Esse controle entre o estado de oxidação do sítio B e o número de vacâncias de oxigênio é de grande importância para a modificação e o ajuste das propriedades eletrônicas e catalíticas no material [12-14].

Além disso, a dopagem da estrutura perovskita leva ao desvio de idealidade, o qual é causado pelas distorções na estrutura cristalina do material. Essas distorções podem facilitar a migração dos transportadores de cargas por meio do aumento da reatividade dos oxigênios dispostos nos octaedros BO_6 [15-17]. Desse modo, tanto a contribuição estrutural quanto a estabilidade química dos óxidos de estrutura perovskita frente a outros materiais, como os catalisadores baseados em carbono, por exemplo, permitem sua aplicação em diferentes campos tecnológicos, especialmente em reações catalíticas, fotocatalíticas e reações eletroquímicas oxidativas [13,14].

A propriedade de conversão de energia por meio da absorção de fótons na estrutura perovskita é devida à configuração das bandas de condução e de valência no semicondutor, as

quais são formadas a partir dos orbitais d_0 do metal com os orbitais preenchidos 2p do oxigênio [18,19]. Este intervalo entre as bandas de valência e de condução é denominada de banda proibida ou *band gap*. No entanto, a alta energia de banda proibida, presente na estrutura eletrônica da maioria dos óxidos, restringe a absorção de fótons somente na região do ultravioleta. Desse modo, novas abordagens têm sido realizadas para tornar semicondutores de estrutura perovskita sensíveis ao espectro visível. A adição de dopantes visando a criação de estados localizados tem sido explorada como um dos principais meios para auxiliar tanto na redução do processo de recombinação e^-h^+ como na diminuição da energia de banda proibida.

A dopagem de tungstênio (W^{6+}) mostrou ser uma estratégia interessante na obtenção de materiais absorvedores na região do visível. De acordo com a literatura, a dopagem de W^{6+} no dióxido de titânio (TiO_2) sensibiliza o material a absorver luz solar, especialmente no espectro visível, além de contribuir para o aumento da sua fotoatividade [20-23]. Segundo Hua *et al.* [20], a dopagem do TiO_2 com 0,4 – 1,0% em massa de W^{6+} aumentou a eficiência fotocatalítica de degradação do alaranjado de metila. Outros autores [21,22] reportaram uma maior eficiência fotocatalítica para a dopagem do TiO_2 com 3% mol de W^{6+} , onde o aumento da fotoatividade foi atribuído à competição entre dois fatores: aumento da área superficial e a diminuição da atividade específica por sítio de adsorção. Além disso, um estudo reportado por Wu *et al.* [23] mostrou que a dopagem de tungstênio no TiO_2 leva a um aumento da absorção na região do infravermelho-próximo do material dopado, bem como um aumento da sua atividade fotocatalítica na degradação de NO_x na fase gasosa.

Aliado às modificações estruturais e ópticas da dopagem por metais de transição, a dopagem de semicondutores óxidos por nitrogênio tem sido extensivamente investigada, devido às similaridades química, estrutural e eletrônica (polarizabilidade, eletronegatividade, número de coordenação e raio iônico) entre o oxigênio e o nitrogênio [24-26]. O nitrogênio, por possuir orbitais atômicos 2p com potencial de energia mais alto que os orbitais 2p do oxigênio, leva à formação de novos estados discretos, afetando diretamente na diminuição do intervalo de banda proibida. Além disso, a banda proibida no semicondutor pode ser alterada de acordo com os sítios A e B, sendo observado que o aumento do raio iônico no sítio A resulta na diminuição da banda proibida em oxinitretos de nióbio, seguindo a ordem $CaNbO_2N > SrNbO_2N > BaNbO_2N$ [26]. No entanto, os defeitos estruturais causados pela inserção de nitrogênio na estrutura perovskita afetam diretamente na eficiência fotocatalítica do material, sendo importante o controle da sua dopagem para se obter a melhor eficiência fotocatalítica [24-26].

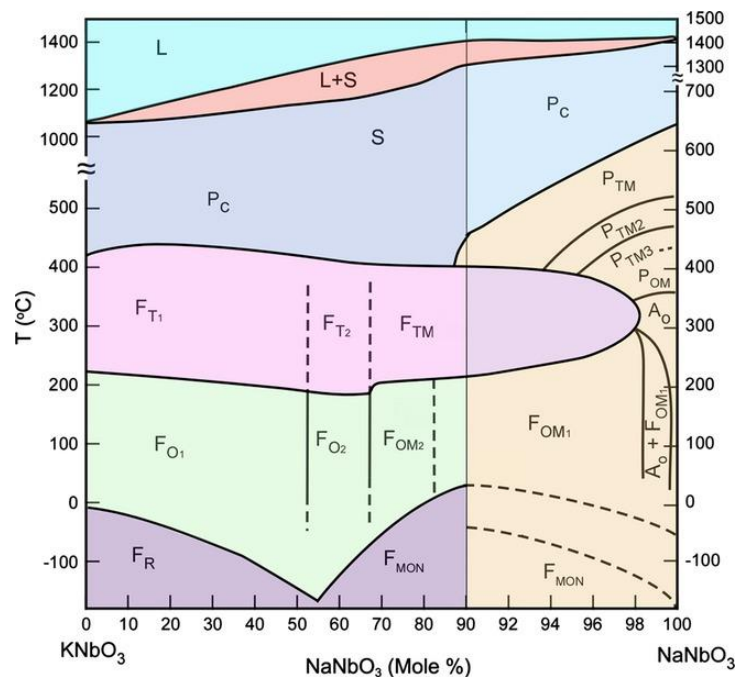
3.2. Niobatos Alcalinos

Dentre os materiais de estrutura perovskita, os niobatos alcalinos vêm se destacando por suas propriedades únicas, como estabilidade química e eletroquímica, atividade fotoeletrônica, condutividade iônica, catálise heterogênea, propriedades dielétricas/ferroelétricas (dielétricos não-lineares) e semicondutoras, apresentando grande potencial de aplicação em dispositivos como sensores, atuadores, memórias, transdutores, filtros e capacitores (*wireless communication*), bem como propriedades multiferróicas [27-35].

3.2.1. Niobato de sódio

O niobato de sódio é um dos niobatos alcalinos mais importantes de estrutura perovskita. A estrutura do niobato de sódio apresenta um polimorfismo com diversas transições de fases, conforme reportado por Megaw [36]. As transições de fases [36] do niobato de sódio são originadas com o aumento da temperatura [37,38], conferindo ao óxido um complexo diagrama de fase dependente da temperatura [39-45]. A **Figura 3.2** mostra o diagrama de fases do niobato de sódio dependente da temperatura e da porcentagem de niobato de potássio em sistema de solução sólida.

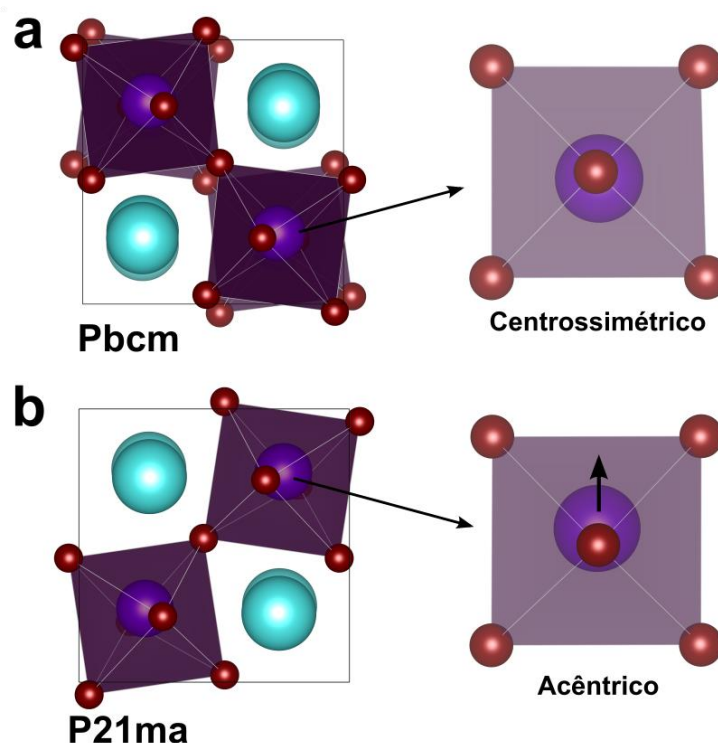
Figura 3.2. Diagrama de fases do niobato de sódio e potássio (KNbO_3 – NaNbO_3).



Fonte. Diagrama retirado da Ref [45].

À temperatura ambiente, a simetria ortorrômbica com grupo espacial *Pbcm* é a simetria mais comum para o niobato de sódio [43]. Essa simetria apresenta rotação octaedral, possuindo três inclinações independentes. Nessa estrutura, o átomo de sódio (Na^+) ocupa dois sítios cristalográficos distintos. No entanto, segundo o estudo reportado por Darlington e Knight [41], a célula unitária dessa simetria tem uma geometria monoclínica. Apesar da complexa simetria do niobato de sódio, foi estabelecido que à temperatura ambiente o óxido assume uma fase antiferroelétrica, conforme reportado por Shuvaeva *et al.* [46]. No entanto, a simetria ortorrômbica e antiferroelétrica do niobato de sódio pode sofrer uma transição de fase quando aplicado um campo elétrico no material. Devido ao campo elétrico aplicado, uma polarização do monocristal de niobato de sódio leva à transição de grupo espacial antiferroelétrico *Pbcm* para o grupo espacial ferroelétrico *P21ma* [46] com a permanência da simetria ortorrômbica. A **Figura 3.3** mostra as simetrias ortorrômbicas pertencentes aos grupos espaciais *Pbcm* e *P21ma*, respectivamente. O *inset* da **Figura 3.3** mostra o deslocamento do átomo de Nb^{5+} no sítio B da estrutura perovskita para o grupo polar *P21ma*, enquanto este deslocamento é ausente no grupo centrossimétrico *Pbcm*.

Figura 3.3. Representação das simetrias ortorrômbicas com grupo espacial (a) *Pbcm* – centrossimétrico e (b) *P21ma* – polar.



Fonte. Elaborado pelo próprio autor.

Além das transições de fase do niobato de sódio serem dependentes da temperatura, outras transições podem ocorrer em função da variação do tamanho de cristalito [47-49]. Portanto, conforme reportado por Johnston *et al.* [50], o polimorfismo do niobato de sódio mostra-se dependente do método de síntese, onde foi observada a coexistência das simetrias ortorrômbicas *Pbcm* (antiferroelétrico) e *P21ma* (ferroelétrico). Devido a similaridades de estabilidade termodinâmica entre essas fases, a configuração da metodologia de síntese pode resultar na formação preferencial de uma das simetrias [51].

Devido à sua natureza polimórfica complexa, o niobato de sódio tem sido aplicado em diferentes campos tecnológicos, principalmente pelas suas propriedades físicas únicas e por ser um material de baixa toxicidade e ecologicamente amigável [27,32-34]. O niobato de sódio é considerado um semicondutor do tipo-n, atraindo grande atenção para aplicações fotocatalíticas [32-34]. A contribuição estrutural dos octaedros NbO_6 promovem a separação efetiva de cargas, as quais são prontamente disponibilizadas para reação [27,30]. Segundo Katsumata *et al.* [52], o niobato de sódio apresenta promissora aplicação fotocatalítica, uma vez que sua hidrofiliabilidade aumenta sob irradiação de luz ultravioleta. Além disso, outras características do niobato de sódio, como pequeno tamanho de partícula, anisotropia estrutural e maior área superficial, desempenham papel importante na fotoatividade do material, conforme reportado por Saito e Kudo [53]. De acordo com Li *et al.* [54] o niobato de sódio apresenta uma série de transições eletrônicas, conforme o plano do cristal é alterado. Tal característica resulta em diferentes energias de banda proibida, revelando que a anisotropia do material também desempenha papel importante na absorção de fótons, a qual pode ter origem na ferroeletricidade presente no niobato de sódio.

3.2.2. Niobato de Potássio

Assim como o niobato de sódio, o niobato de potássio é um importante material funcional de estrutura perovskita. No entanto, a mudança de sódio para potássio na ocupação do sítio A da estrutura ANbO_3 , desenvolve neste material um caráter ferroelétrico. Além disso, o niobato de potássio encontra diversas aplicações tecnológicas, devido às suas propriedades óptica não-linear, piezoelétrica, ferroelétrica e fotocatalítica [55]. Desse modo, o niobato de potássio apresenta promissoras aplicações ópticas relacionadas à armazenagem holográfica, duplicação de frequência e guia de ondas ópticas [56]. Assim, o niobato de potássio pode ser utilizado em dispositivos nanoeletromecânicos [57], e com potencial aplicação em sondas

ópticas não-linear de microscopia de varredura [58]. Ainda, devido à sua grande propriedade piezoelétrica e alta temperatura de Curie (708 K), o niobato de potássio encontra também aplicação como material piezoelétrico [59,60].

À temperatura ambiente, o niobato de potássio apresenta simetria ortorrômbica com grupo espacial polar $Amm2$ (**Figura 3.2**). Sua propriedade ferroelétrica é proveniente do deslocamento dos átomos de Nb^{5+} dentro do octaedro NbO_6 [61]. Ao ser aquecido à pressão ambiente, o niobato de potássio exibe diversas transições de fases cristalinas, passando de ortorrômbico para tetragonal a 498 K e, por fim, para cúbico a 691 K [62]. No entanto, com o abaixamento da temperatura, outra transição de fase é observada para o niobato de potássio, onde a simetria ortorrômbica passa para simetria romboédrica a 263 K, sendo esta simetria associada a um aumento da constante dielétrica no material [62]. Apesar das simetrias ortorrômbica e tetragonal apresentarem caráter ferroelétrico, a simetria cúbica do niobato de potássio exibe comportamento paraelétrico. Diferentemente do niobato de sódio, o niobato de potássio não mostra influência do tamanho de cristalito na composição de fases [63].

3.3. Heterojunção

A heterojunção de semicondutores pode ser classificada em quatro diferentes sistemas [64,65]. O primeiro sistema é formado pela heterojunção semicondutor–semicondutor (S–S), o qual pode ser dividido em duas subclasses, junção tipo p–n [66] e junção tipo não-p–n [67]. Na junção tipo p–n [66], é formada uma região de depleção (espaço-carga) na superfície interfacial entre os semicondutores tipo-p e tipo-n. Isto é devido à difusão de elétrons e criação de buracos com a formação de um potencial elétrico, o qual promove o direcionamento e mobilidade de elétrons por entre a interface de materiais. Na junção tipo p–p ou n–n [68], as bandas de valência e de condução são escalonadas em níveis de energia e a transferência de elétrons, bem como a transferência de buracos, dependerá dos níveis de energia das bandas de condução e de valência em cada semicondutor, respectivamente.

O segundo sistema contempla a heterojunção semicondutor–metal (S–M) [64,65], o qual leva à formação de uma região de separação espaço-carga, denominada de barreira Schottky. A barreira Schottky é formada quando na interface entre os dois materiais, semicondutor-metal, o fluxo de elétrons se move na direção de um material para o outro, tendo o fluxo como sentido a partir do nível mais alto de Fermi para o nível mais baixo, a fim de alinhar os níveis de Fermi. Dessa forma, a formação dessa barreira resulta no aumento de carga

negativa sobre o material com menor nível de Fermi, enquanto o material de maior nível de Fermi apresenta excesso de carga positiva na heterojunção. Assim, a barreira de Schottky pode servir como uma eficiente armadilha de elétrons, prevenindo a recombinação de elétron-buraco na fotocatalise.

O terceiro sistema é composto pelo modelo heterojunção semicondutor-carbono (S-C) [69], podendo-se haver combinações com diferentes tipos de carbonos, tais como carbono ativado (ou carvão ativo), nanotubos de carbono e grafeno [64,65]. A junção com carbono pode levar o material final a apresentar um aumento da área superficial, sendo esta propriedade dependente do tipo de carbono em heterojunção. O aumento da área superficial pode contribuir de forma significativa para o mecanismo de adsorção de poluentes, resultando no aumento da eficiência fotocatalítica [64,65,69].

O quarto conjunto é relacionado à heterojunção multicomponente [64,65]. Este tipo de heterojunção foi desenvolvida, a fim de contornar limitações das regiões de absorção no espectro ultravioleta-visível, no qual dois ou mais componentes ativos sob luz visível e um sistema de transferência de elétron são espacialmente integrados. Em um sistema SA-metal-SB, sendo SA e SB semicondutores A e B, respectivamente, o metal atua como armazenador e/ou centro de recombinação de cargas e^-h^+ , o qual contribui para o aumento da transferência de carga interfacial, realizando a separação completa de buracos na banda de valência do SA e elétrons na banda de condução do SB. Assim, nesse sistema de heterojunção, os buracos são gerados com um forte poder de oxidação na banda de valência do SA e os elétrons com um forte poder de redução na banda de condução do SB, resultando em grande aumento da atividade fotocatalítica.

Dentre os sistemas destacados, sistemas de heterojunção baseados nos modelos semicondutor-semicondutor e semicondutor-carbono têm sido explorados entre diferentes materiais óxidos a fim de modular as propriedades desejadas. De acordo com os resultados encontrados na literatura sobre sistemas de heterojunção semicondutor-semicondutor, Wang *et al.* reportaram a síntese do sistema $\text{Bi}_2\text{WO}_6\text{-TiO}_2$ por *eletrospinning* e sua aplicação na decomposição do CH_3CHO [70]. Os resultados apresentados mostraram que houve um aumento de até 8 vezes na eficiência fotocatalítica sob irradiação por luz visível, quando comparada com as amostras puras de Bi_2WO_6 e TiO_2 sob mesmas condições. Hong *et al.* [71] reportaram a eficiência fotocatalítica, sob luz solar artificial, de eletrodos de filme de $\text{WO}_3\text{-BiVO}_4$ obtidos por deposição em camadas de WO_3 e BiVO_4 em vidro condutor. Os eletrodos em condição otimizada (quatro camadas de WO_3 recobertas por uma única camada de BiVO_4) exibiram um

aumento de 1,74 e 7,3 vezes em relação às amostras precursoras, WO_3 e BiVO_3 , respectivamente. Por outro lado, a heterojunção de óxido metálico com carbono, especialmente nitreto de carbono grafítico ($\text{g-C}_3\text{N}_4$), tem sido explorado como um dos principais meios para obtenção de materiais com alta atividade catalítica. O $\text{g-C}_3\text{N}_4$ apresenta estrutura similar ao grafeno com energia de banda proibida absorvedora no espectro visível (aproximadamente 457 nm), sendo promissor para aplicação em reações fotocatalíticas [72]. Segundo Li *et al.* [73], a heterojunção de TiO_2 com $\text{g-C}_3\text{N}_4$ leva ao aumento das cargas fotogeradas, especialmente, buracos, bem como sua rápida migração pela interface entre os materiais em junção. Além disso, Ji *et al.* [74] demonstraram que a junção entre Cu_2O e $\text{g-C}_3\text{N}_4$ permite uma maior atividade fotocatalítica na geração de hidrogênio molecular e maior estabilidade fotoquímica do material em heterojunção. Desse modo, materiais em sistemas de heterojunção são promissores para aplicação em processos de absorção de luz e conversão em reações paralelas de oxidação e redução. Nesse sentido, o niobato de sódio (NaNbO_3) tem sido estudado com diferentes junções. Fan *et al.* [75] reportaram que partículas de NaNbO_3 sensibilizadas com Cu_2O apresentam atividade catalítica, superior aos materiais isolados, sobre a degradação do alaranjado de metila mediada por luz visível. Os autores atribuem o aumento da atividade catalítica devido à inibição do processo de recombinação de cargas promovido pela heterojunção $\text{NaNbO}_3/\text{Cu}_2\text{O}$. Lv *et al.* [76] reportaram que a junção de NaNbO_3 com In_2O_3 leva ao aumento do tempo de vida dos buracos fotogerados e, conseqüentemente, a atividade catalítica sobre a geração de hidrogênio é aperfeiçoada. Similarmente, Shi *et al.* [77] reportaram que a junção de NaNbO_3 com $\text{g-C}_3\text{N}_4$ leva à separação efetiva das cargas, permitindo uma fotorredução do CO_2 em até nove vezes superior aos materiais isolados. Por fim, Kumar *et al.* [78] demonstrou que a junção de NaNbO_3 com CdS em morfologia controlada tipo *core shell* levou à extensão da faixa absorvedora do material para o espectro visível, além do aumento da atividade catalítica sobre a degradação do corante azul de metileno e da estabilidade fotoquímica do material final. Nesse sentido, explorar a obtenção de materiais em diferentes junções com morfologia controlada, bem como em condições de síntese mais simples e em menor tempo são importantes para a produção e aplicação desses materiais em larga escala.

3.4. Método Spray Pirólise

O método de spray pirólise consiste na reação térmica de gotículas formadas pela nebulização de uma solução precursora e transportadas por um fluxo de gás para a zona de pirólise [79-83].

A nebulização da solução precursora ocorre por meio da vibração ultrassônica de uma pastilha piezoelétrica direcionada a uma interface gás-líquida, cuja altura da fonte de água quente é uma função da intensidade acústica. O comprimento de onda da vibração é dependente da frequência, f , de ultrassom e das características da solução precursora [84]. O diâmetro das gotículas formadas no processo pode ser relacionado com a frequência e a densidade da solução precursora de acordo com a relação de Kelvin (**equação 3.2**), sendo o tamanho médio das gotículas inversamente proporcional à frequência ultrassônica elevado a $-2/3$.

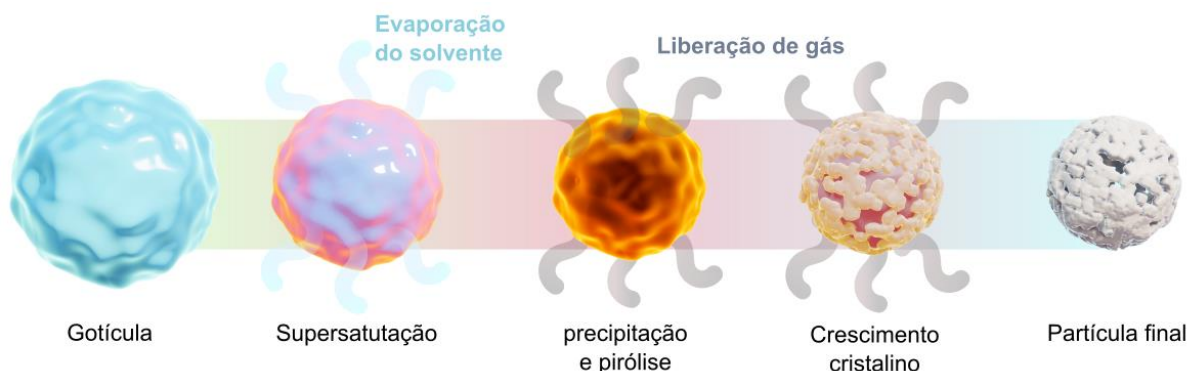
$$D = \left(\frac{\pi t}{4\delta f^2} \right)^{1/3} \quad (3.2)$$

Onde D é o diâmetro médio de gotículas (cm); t é tensão superficial da solução (N cm^{-1}); δ é a densidade da solução (g cm^{-3}); f é a frequência ultrassônica (Hertz).

Alguns requisitos são importantes durante o processo de síntese, sendo necessário uma solução homogênea no nebulizador e um sistema de refrigeração para evitar o seu sobreaquecimento, como também, a evaporação parcial do solvente e alteração na viscosidade da solução, devido à vibração prolongada da pastilha piezoelétrica durante a síntese.

A solução, contendo os sais precursores, é atomizada e o aerossol formado é transportado pelo gás de arraste para a zona de pirólise. O processo de pirólise inicial consiste na evaporação do solvente na superfície da gotícula e saturação da solução no núcleo, resultando na precipitação do óxido na superfície. A precipitação poderá ser homogênea, com a formação de partículas densas, ou heterogênea, com a formação de partículas ocas. A formação de partículas ocas é devido a uma pressão interna, gerada pelos gases provenientes da decomposição da solução remanescente no interior do sistema partícula/gotícula [85]. O processo é ilustrado na **Figura 3.4**.

O método de spray pirólise destaca-se de outros processos de síntese por permitir a obtenção de pós nanoestruturados, homogêneos em composição e em tamanho de partículas, garantindo uma excelente reprodutibilidade [86-89].

Figura 3.4. Transformação físico-química das gotículas durante o processo de pirólise.

Fonte. Elaborado pelo próprio autor.

3.5. Fotocatálise heterogênea

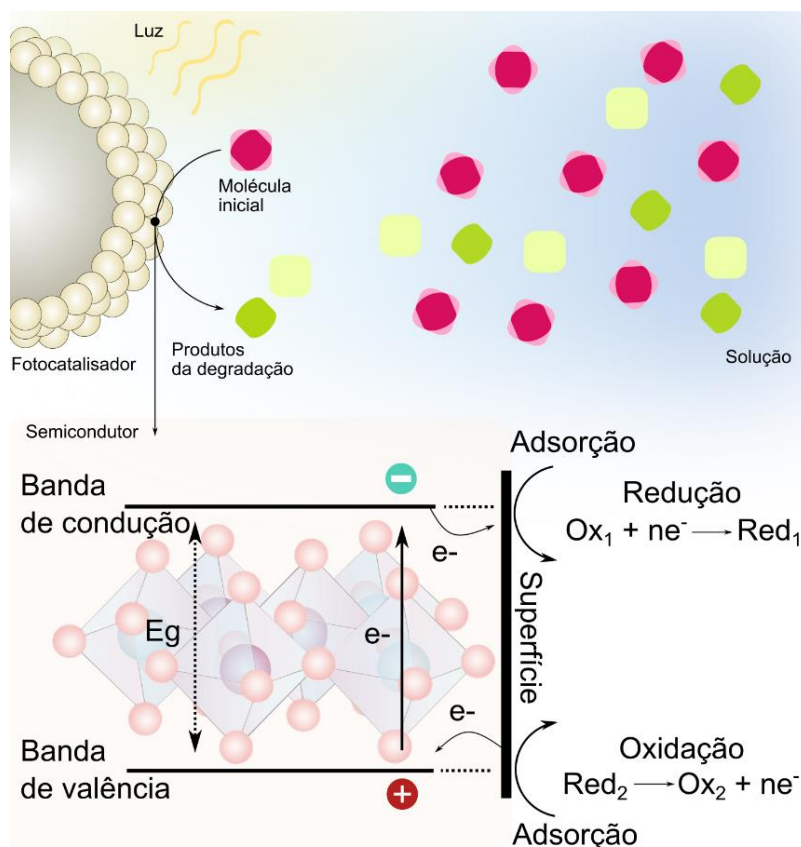
A obtenção de partículas esféricas e ocas por spray pirólise apresenta promissora aplicação catalítica, devido às características morfológicas, como a natureza única de poros que este tipo de morfologia oferece. Aliadas às propriedades estruturais dos niobatos alcalinos, as partículas esféricas e ocas, com porosidade controlada, são fundamentais no desenvolvimento de fotocatalisadores ativos e altamente reativos, por meio do aumento de sítios ativos na superfície das partículas.

Desse modo, na busca por alternativas ecológicas, que possibilitem a geração de energia limpa e auxiliem na diminuição do impacto ambiental pelo descarte de resíduos recalcitrantes [90], a luz solar tem sido explorada como um dos principais meios para o desenvolvimento de tecnologias renováveis e sustentáveis [91,92]. A energia solar, portanto, é uma fonte de ampla acessibilidade, disponibilidade e cujo uso não causa impacto ambiental. A cada ano, a Terra é irradiada por $\sim 3\,850\,000$ exajoules (EJ) de luz solar, onde o consumo de apenas 1% dessa energia seria capaz de suprir a demanda energética mundial. Além disso, outros benefícios da utilização da luz solar têm sido explorados, a fim de conter o acúmulo de poluentes potencialmente tóxicos no ambiente [93,94]. Desse modo, muitas tecnologias têm se voltado para a conversão solar, dentre elas destacam-se a eletricidade térmica solar, fotovoltaica, aquecimento solar e fotocatálise [95-99]. Os processos oxidativos avançados (POAs), nos quais estão inseridos as fotocatálises homogênea e heterogênea, processos Fenton, ozonização, uso de ultrassom, micro-ondas e processos eletroquímicos, têm recebido grande e crescente interesse no desenvolvimento de novos catalisadores para remediação ambiental [100]. Essas

técnicas têm por característica utilizar reações de oxidação e redução como principal meio para a degradação de poluentes.

A fotocatalise heterogênea tem se destacado pelo uso e conversão de luz visível e/ou UV em reações de oxidação e redução, por meio de um semicondutor [101,102]. A reação foto-oxidativa ocorre quando um semicondutor é irradiado por fótons de energia suficiente (energia maior ou igual à banda proibida) e tem seus elétrons excitados da banda de valência (BV) para a banda de condução (BC). Os transportadores de cargas (elétrons e buracos) gerados migram pelo material e podem participar tanto em reações diretas na degradação de poluentes e/ou em reações indiretas, onde são gerados radicais altamente reativos [103]. Porém, processos de recombinação dos transportadores de cargas [104-106] e perda da energia, adquirida por processo radiativo ou dissipação de calor (não-radiativo), podem ocorrer durante a reação, diminuindo a eficiência fotocatalítica [106]. A **Figura 3.5** apresenta o esquema do processo fotocatalítico para um semicondutor óxido de estrutura perovskita [102].

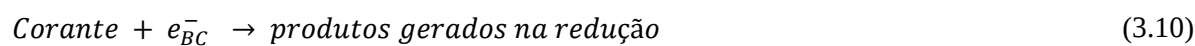
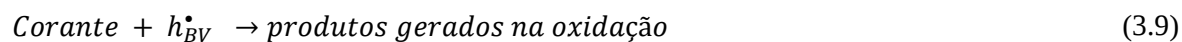
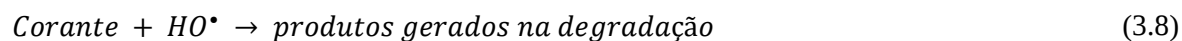
Figura 3.5. Esquema da reação fotocatalítica de um semicondutor irradiado por luz e seu respectivo diagrama de energia em função da distância entre a superfície e o interior da partícula sólida.



Fonte. Elaborado pelo próprio autor com base no esquema reportado por Herrmann [102].

De acordo com o esquema na **Figura 3.5**, em um meio fluídico, a reação fotocatalítica pode ocorrer pela adsorção dos reagentes de interesse e sua respectiva reação com os transportadores de cargas [102,103]. Além disso, moléculas de água podem interagir com o catalisador e reagir com elétrons (moléculas aceptoras como O_2) ou com buracos (moléculas doadoras) disponíveis. Desse modo, a fotocatalise é baseada no duplo processo dos fotocatalisadores em adsorver simultaneamente moléculas de interesse e fótons de energia.

De modo geral, o mecanismo de degradação pela fotocatalise em um semicondutor (SM) pode ser compreendido pelas seguintes etapas de reação:



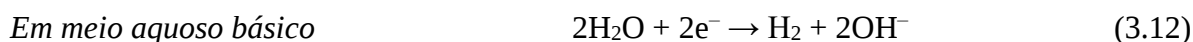
No mecanismo de reação [103], a geração dos transportadores de cargas e^- – h^+ ocorre quando o SM é irradiado (**equação 3.3**), desencadeando reações para a formação de espécies altamente reativas – radicais hidroxilas ($HO^\bullet$) (**equações 3.4 e 3.5**) e radicais superóxidos $O_2^{\bullet-}$ (**equação 3.6**). Além disso, o radical $O_2^{\bullet-}$ reage com os íons H^+ para a formação de radicais peróxido $HO_2^\bullet$ (**equação 3.7**). Portanto, as espécies reativas formadas no processo fotocatalítico, bem como os elétrons (e^-) e buracos (h^+) na superfície do fotocatalisador, reagem com as moléculas alvo, a fim de degradá-las (**equações 3.8, 3.9 e 3.10**). O radical hidroxila ($HO^\bullet$), sendo majoritário na maioria dos processos fotocatalíticos, é altamente reativo, podendo degradar poluentes de natureza tanto orgânica quanto inorgânica, com a formação de produtos de baixa toxicidade e maior hidrofiliabilidade [90,103].

Além disso, outros parâmetros governam a cinética de reação como a massa de catalisador, o comprimento de onda, a concentração inicial (ou pressão) do reagente, o fluxo de radiação e a temperatura do meio [101-107]. Esses parâmetros são ajustados conforme o experimento proposto. Assim, a concentração de catalisador no meio reacional terá um ponto ótimo, sendo que acima deste ponto a reação tende a diminuir, uma vez que alta concentração de catalisador pode ocasionar em efeitos de espalhamento de luz. Por outro lado, a concentração

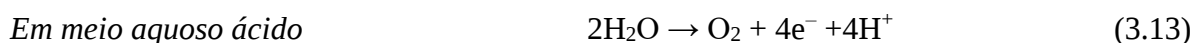
inicial do reagente a ser degradado é dependente da quantidade de catalisador disponível. Em baixa concentração do reagente, a cinética de degradação tende a aumentar, no entanto o aumento da concentração acima do limite do catalisador surte o efeito contrário. O comprimento de onda está intrinsecamente correlacionado com a energia de banda proibida do semicondutor. Além disso, desde que a recombinação de elétrons e buracos é um processo exotérmico, o aumento do fluxo de elétrons irradiados, ou seja, o aumento da potência da luz irradiada, pode aumentar a temperatura do catalisador, ocasionando na restrição da cinética de reação. Por fim, a adsorção das moléculas à superfície do catalisador é um fenômeno espontâneo e exotérmico, portanto, baixas temperaturas favorecem a adsorção incluindo aquelas do produto final que se tornam inibidoras. Por outro lado, altas temperaturas tendem a reduzir a adsorção de reagentes e, conseqüentemente, a cinética de reação tende a diminuir.

Passando agora a oxidação da molécula de água por fotoeletrocatalise, a produção de hidrogênio envolve as cargas fotogeradas conforme as **equações 3.11 e 3.12**, enquanto a reação de desprendimento de oxigênio ocorre por meio das **equações 3.13 e 3.14** [108].

Reação de desprendimento de hidrogênio



Reação de desprendimento de oxigênio



De modo geral, para que os processos de desprendimento tanto de oxigênio quanto de hidrogênio se tornem espontâneos, algumas condições são requeridas [108-110]. Assim, para que a reação da quebra da molécula de água ocorra em sua totalidade, a banda de condução do semicondutor deve ser mais negativo que o potencial de redução do hidrogênio (0 V relativo ao eletrodo normal de hidrogênio (NHE), pH = 0), enquanto a banda de valência deve ser mais positiva que o potencial de oxidação da água (+1,23 V relativo ao NHE, pH = 0). Dessa forma, o mínimo de energia requerida para que o processo ocorra é de 1,23 eV, mas a adição de um sobrepotencial se faz necessário para que o processo seja iniciado e conduzido sob uma cinética razoável. No entanto, poucos fotocatalisadores satisfazem essas condições e, por isso, sistemas

em heterojunção são desejáveis e promissores para reação completa da oxidação da molécula de água [74,76].

2.5. Referências

- [1] WANG, K., HAN, C., SHAO, Z., QIU, J., WANG, S., LIU, S. **Perovskite Oxide Catalysts for Advanced Oxidation Reactions**. Adv. Funct. Mater. 31, 2102089, 2021.
- [2] ATTFIELD, J. P., LIGHTFOOT, P., MORRIS, R. E. **Perovskites**. Dalton Trans. 44 (23), 10541–10542, 2015.
- [3] ZHU, J.; THOMAS, A. **Perovskite-type mixed oxides as catalytic material for NO removal**. Appl. Catal. B: Environ. 92, 225–233, 2009.
- [4] TEJUCA, L. G.; FIERRO, J. L. G. **Properties and applications of perovskite-type oxides**. Ed. Marcel Dekker: New York, 1993.
- [5] ZHU, J., LI, H., ZHONG, L., XIAO, P., XU, X., YANG, X., ZHAO, Z., LI, J. **Perovskite oxides: Preparation, characterizations, and applications in heterogeneous catalysis**. ACS Catal. 4, 2917–2940, 2014.
- [6] GOLDSCHMIDT, V. M. **Die Gesetze der Krystallochemie**. Die Naturwissenschaften 14, 477–485, 1926.
- [7] GOODENOUGH, J. B. **Electronic and ionic transport properties and other physical aspects of perovskites**. Rep. Prog. Phys. 67, 1915–1993, 2004.
- [8] PEÑA, M. A.; FIERRO, J. L. G. **Chemical structures and performance of perovskite oxides**. Chem. Rev. 101, 1981–2017, 2001.
- [9] Wu, Y., Yu, T., Dou, B. S., Wang, C. X., Xie, X. F., Yu, Z. L., Fan, S. R., Fan, Z. R., Wang, L. C. **A comparative study on perovskite-type mixed oxide catalysts $A'_x A_{1-x} B O_{3-\lambda}$ ($A' = Ca, Sr, A = La, B = Mn, Fe, Co$) for NH_3 oxidation**. J. Catal. 1989, 120, 88–107.
- [10] GE, X.M., SUMBOJA, A., WU, D., AN, T., LI, B., GOH, F.W.T., HOR, T.S.A., ZONG, Y., LIU, Z.L. **Oxygen Reduction in Alkaline Media: From Mechanisms to Recent Advances of Catalysts**. ACS Catal. 5, 4643–4667, 2015.
- [11] SCHOLZ, J., RISCH, M., STOERZINGER, K.A., WARTNER, G., SHAO-HORN, Y., JOOSS, C. **Rotating Ring-Disk Electrode Study of Oxygen Evolution at a Perovskite Surface: Correlating Activity to Manganese Concentration**. J. Phys. Chem. C 120, 27746–27756, 2016.
- [12] TANAKA, H., MISONO, M. **Advances in designing perovskite catalysts**. Curr. Opin. Solid State Mater. Sci. 5, 381–387, 2001.
- [13] SUNTIVICH, J., GASTEIGER, H.A., YABUCHI, N., NAKANISHI, H., GOODENOUGH, J.B., SHAO-HORN, Y. **Design principles for oxygen-reduction activity**

on perovskite oxide catalysts for fuel cells and metal-air batteries. Nat. Chem. 3, 546–550, 2011.

[14] SUNTIVICH, J., MAY, K.J., GASTEIGER, H.A., GOODENOUGH, J.B., SHAO-HORN, Y. **A Perovskite Oxide Optimized for Oxygen Evolution Catalysis from Molecular Orbital Principles.** Science 334, 1383–1385, 2011.

[15] CORDISCHI, D.; INDOVINA, V. **Electron donor sites and acid-base properties of oxide surfaces, as studied by electron spin resonance spectroscopy.** J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1, 72, 2341–2347, 1976.

[16] SUGUNAN, S.; MEERA, V. **Acid-base properties and catalytic activity of ABO₃ (perovskite-type) oxides consisting of rare earth and 3d transition metals.** React. Kinet. Catal. L 62, 327–332, 1997.

[17] MERZLIKIN, S.V., TOLKACHEV, N.N., BRIAND, L.E., STRUNSKUS, T., WÖLL, C., WACHS, I.E., AND GRÜNERT, W. **Anomalous surface compositions of stoichiometric mixed oxide compounds.** Angew Chem. – Int. Ed. 49, 8037–8041, 2010.

[18] SCAIFE D. E. **Oxide semiconductors in photoelectrochemical conversion of solar energy.** Sol. Energy 25(1):41–5, 1980.

[19] ZHANG, P.; ZHANG, J.; GONG, J. **Tantalum-based semiconductors for solar water splitting.** Chem. Soc. Rev. 43, 4395–4422, 2014.

[20] HUA, C., DONG, X., WANG, X., XUE, M., ZHANG, X., MA, H. **Enhanced photocatalytic activity of W-doped and W-La-codoped TiO₂ nanomaterials under simulated sunlight.** J. Nanomater. 943796, 2014.

[21] COUSELO, N., GARCÍA EINSCHLAG, F. S., CANDAL, R. J., JOBBÁGY, M. **Tungsten-doped TiO₂ vs pure TiO₂ photocatalysts: Effects on photobleaching kinetics and mechanism.** J. Phys. Chem. C 112, 1094–1100, 2008.

[22] LI, X. Z., LI, F. B., YANG, C. L., GE, W. K. **Photocatalytic activity of WO_x-TiO₂ under visible light irradiation.** J. Photochem. Photobiol. A: Chem. 141, 209–217, 2001.

[23] WU, X., YIN, S., DONG, Q., LIU, B., SATO, T. **Photocatalytic performance and near infrared absorption property of tungsten and tungsten–carbon doped titania.** Mater. Technol. 29, A20–A27, 2014.

[24] CONG, Y., ZHANG, J., CHEN, F., ANPO, M. **Synthesis and characterization of nitrogen-doped TiO₂ nanophotocatalyst with high visible light activity.** J. Phys. Chem. C 111, 6976–6982, 2007.

[25] WANG, J., TAFEN, D.N., LEWIS, J.P., HONG, Z., MANIVANNAN, A., ZHI, M., LI, M., WU, N. **Origin of photocatalytic activity of nitrogen-doped TiO₂ nanobelts.** J. Am. Chem. Soc. 2009; 131:12290–7.

[26] SIRITANARATKUL, B., MAEDA, K., HISATOMI, T., DOMEN, K. **Synthesis and photocatalytic activity of perovskite niobium oxynitrides with wide visible-light absorption bands.** Chem. Sus. Chem. 4, 74–78, 2011.

- [27] ZLOTNIK, S., TOBALDI, D. M., SEABRA, P., LABRINCHA, J. A., VILARINHO, P. M. **Alkali Niobate and Tantalate Perovskites as Alternative Photocatalysts**. Chem. Phys. Chem 17, 3570–3575, 2016.
- [28] EBINA, Y., TANAKA, A., KONDO, J. N., DOMEN, K. **Preparation of silica pillared $\text{Ca}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$ and its photocatalytic activity**. Chem. Mater. 8, 2534–2538, 1996.
- [29] KUDO, A., KATO, H., NAKAGAWA, S. **Water Splitting into H_2 and O_2 on New $\text{Sr}_2\text{M}_2\text{O}_7$ ($\text{M} = \text{Nb}$ and Ta) Photocatalysts with Layered Perovskite Structures: Factors Affecting the Photocatalytic Activity**. J. Phys. Chem. B 104, 571–575, 2000.
- [30] YE, J., ZOU, Z., ARAKAWA, H., OSHIKIRI, M., SHIMODA, M., MATSUSHITA, A., AND SHISHIDO, T. **Correlation of crystal and electronic structures with photophysical properties of water splitting photocatalysts InMO_4 ($\text{M} = \text{V}^{5+}$, Nb^{5+} , Ta^{5+})**. J. Photochem. Photobiol. 148, 79–83, 2002.
- [31] MEGAW, H. D. **Crystal structure of double oxides of the perovskite type**. P. Phys. Soc. 58, 133–152, 1946.
- [32] LI, Q., WANG, L.Y., LI, X.K. **Hard Template Synthesis of Nanocrystalline NaNbO_3 with Enhanced Photocatalytic Performance**. Catal. Lett. 142, 901–906, 2012.
- [33] SHI, H., LI, X., WANG, D., YUAN, Y., ZOU, Z., YE, J. **NaNbO_3 nanostructures: Facile synthesis, characterization, and their photocatalytic properties**. Catal. Lett. 132, 205–212, 2009.
- [34] SHI, H., WANG, T., CHEN, J., ZHU, C., YE, J., ZOU, Z. **Photoreduction of carbon dioxide over NaNbO_3 nanostructured photocatalysts**. Catal. Lett. 141, 525–530, 2011.
- [35] HAYASHI, H., HAKUTA, Y., KURATA, Y. **Hydrothermal synthesis of potassium niobate photocatalysts under subcritical and supercritical water conditions**. J. Mater. Chem. 14, 2046–2051, 2004.
- [36] MEGAW, H. D. **The Seven Phases of Sodium Niobate**. Ferroelectrics 7, 87, 1974.
- [37] GLAZER, A. M. **The Classification of Tilted Octahedra in Perovskites**. Acta Crystallogr. Sect. B: Struct. Crystallogr. Cryst. Chem. 28, 3384, 1972.
- [38] WOODWARD, P. M. **Octahedral Tilting in Perovskites**. II. Structure Stabilizing Forces. Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Sci. 53, 32, 1997.
- [39] PEEL, M. D., THOMPSON, S. P., DAOUD-ALADINE, A., ASHBROOK, S. E., LIGHTFOOT, P. **New Twists on the Perovskite Theme: Crystal Structures of the Elusive Phases R and S of NaNbO_3** . Inorg. Chem. 51, 6876, 2012.
- [40] GLAZER, A. M., MEGAW, H. D. **Studies of the Lattice Parameters and Domains in the Phase Transitions of NaNbO_3** . Acta Crystallogr., Sect. A: Cryst. Phys., Diff., Theor. Gen. Crystallogr. 29, 489, 1973.
- [41] DARLINGTON, C. N. W., KNIGHT, K. S. **On the Lattice Parameters of Sodium Niobate at Room Temperature and Above**. Phys. B, 266, 368, 1999.

- [42] DARLINGTON, C. N. W., KNIGHT, K. S. **High-Temperature Phases of NaNbO_3 and NaTaO_3** . *Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Sci.* 55, 24, 1999.
- [43] SAKOWSKI-COWLEY, A. C., LUKASZEWICZ, K., MEGAW, H. D. **The Structure of Sodium Niobate at Room Temperature, and the Problem of Reliability in Pseudosymmetric Structures**. *Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Crystallogr. Cryst. Chem.* 25, 851, 1969.
- [44] MISHRA, S. K., CHOUDHURY, N. S., CHAPLOT, L., KRISHNA, P. S. R., MITTAL, R. **Competing Antiferroelectric and Ferroelectric Interactions in NaNbO_3** : Neutron Diffraction and Theoretical Studies. *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.* 76, 024110, 2007.
- [45] LI, J.F., WANG, K., ZHU, F.Y., CHENG, L.Q., YAO, F.Z. **(K,Na) NbO_3 -based lead-free piezoceramics**: Fundamental aspects, processing technologies, and remaining challenges. *J. Am. Ceram. Soc.* 96, 3677–3696, 2013.
- [46] SHUVAEVA, V. A., ANTIPIN, M. Y., LINDEMAN, S. V., FESENKO, O. E., SMOTRAKOV, V. G., STRUCHKOV, Y. T. **Crystal Structure of the Electric Field Induced Ferroelectric Phase of NaNbO_3** . *Ferroelectrics* 141, 307, 1993.
- [47] SHIRATORI, Y., MAGREZ, A., DORNSEIFFER, J., HAEGEL, F. H., PITHAN, C., WASER, R. **Polymorphism in Micro, Submicro, and Nanocrystalline NaNbO_3** . *J. Phys. Chem. B* 109, 20122, 2005.
- [48] SHIRATORI, Y., MAGREZ, A., FISCHER, W., PITHAN, C., WASER, R. **Temperature-induced Phase Transitions in Micro, Submicro, and Nanocrystalline NaNbO_3** . *J. Phys. Chem. C* 111, 18493, 2007.
- [49] WANG, Y., XU, N., ZHANG, Q., YANG, H. **Phase Transition and Piezoelectric Properties of Alkali Niobate Ceramics Through Composition Tuning**. *RSC Adv.* 5, 61989, 2015.
- [50] JOHNSTON, K. E., TANG, C. C., PARKER, J. E., KNIGHT, K. S., LIGHTFOOT, P., ASHBROOK, S. E. **The Polar Phase of NaNbO_3** : A Combined Study by Powder Diffraction, Solid-State NMR, and First Principles Calculations. *J. Am. Chem. Soc.* 132 (25), 8732, 2010.
- [51] WU, J., XUE, D. **Crystallization of NaNbO_3 Microcubes by a Solution-phase ion Exchange Route**. *CrystEngComm* 13, 3773, 2011.
- [52] KATSUMATA, K., CORDONIER, C. E. J., SHICHI, T., FUJISHIMA, A. **Photocatalytic Activity of NaNbO_3 Thin Films**. *J. Am. Chem. Soc.* 131, 3856, 2009.
- [53] SAITO, K., KUDO, A. **Niobium-Complex-Based Syntheses of Sodium Niobate Nanowires Possessing Superior Photocatalytic Properties**. *Inorg. Chem.* 49, 2017, 2010.
- [54] LI, G., YI, Z., BAI, Y., ZHANG, W., ZHANG, H. **Anisotropy in Photocatalytic Oxidization Activity of NaNbO_3 Photocatalyst**. *Dalton Trans.* 41, 10194, 2012.
- [55] DUTTO, F., RAILLON, C., SCHENK, K., RADENOVIC, A. **Nonlinear Optical Response in Single Alkaline Niobate Nanowires**. *Nano Lett.* 11, 2517, 2011.

- [56] LU, C. H., LO, S. Y., LIN, H. C. **Hydrothermal Synthesis of Nonlinear Optical Potassium Niobate Ceramic Powder.** Mater. Lett. 34, 172, 1998.
- [57] SUYAL, G., COLLA, E., GYSEL, R., CANTONI, M., SETTER, N. **Piezoelectric Response and Polarization Switching in Small Anisotropic Perovskite Particles.** Nano Lett. 4, 1339, 2004.
- [58] NAKAYAMA, Y., PAUZAUSKIE, P. J., RADENOVIC, A., ONORATO, M. R., SAYKALLY, J., LIPHARDT, J., YANG, P. D. **Tunable Nanowire Nonlinear Optical Probe.** Nature 447, 1098, 2007.
- [59] NAKAMURA, K., TOKIWA, T., KAWAMURA, Y. **Domain Structures in KNbO_3 Crystals and their Piezoelectric Properties.** J. Appl. Phys. 91, 9272, 2002.
- [60] WADA, S., SEIKE, A., TSURUMI, T. **Polling Treatment and Piezoelectric Properties of Potassium Niobate Ferroelectric Single Crystals.** Jpn. J. Appl. Phys. 40, 5690, 2001.
- [61] HEWAT, A. W. **Cubic-Tetragonal-Orthorhombic-Rhombohedral Ferroelectric Transitions in Perovskite Potassium Niobate:** Neutron Powder Profile Refinement of the Structure. J. Phys. C: Solid State Phys. 6, 2559, 1973.
- [62] SHIRANE, G., DANNER, H., PAVLOVIC, A., PEPINSKY, R. **Phase Transitions in Ferroelectric KNbO_3 .** Phys. Rev. 93 (4), 672–673, 1954.
- [63] CHEN, H., ZHANG, Y., LU, Y. **Nanoscale Potassium Niobate Crystal Structure and Phase Transition.** Nanoscale Res. Lett. 6, 530, 2011.
- [64] WANG, H., ZHANG, L., CHEN, Z., HU, J., LI, S., WANG, Z., LIU, J., WANG, X. **Semiconductor heterojunction photocatalysts:** Design, construction, and photocatalytic performances. Chem. Soc. Rev. 43, 5234–5244, 2014.
- [65] LOW, J., YU, J., JARONIEC, M., WAGEH, S., AL-GHAMDI, A. A. **Heterojunction Photocatalysts.** Adv. Mater. 29, 2017.
- [66] ZHANG, K.H.L. *et al.* **Electronic Structure and Band Alignment at the NiO and SrTiO_3 p–n Heterojunctions.** ACS Appl. Mater. Interfaces 9, 26549–26555, 2017.
- [67] YAO, J. *et al.* **Interfacial electronic modulation of CoP–CoO p–p type heterojunction for enhancing oxygen evolution reaction.** J. Colloid Interf. Sci. 607, 1343–1352, 2022.
- [68] LI, G. *et al.* **An n–n type heterojunction enabling highly efficient carrier separation in inorganic solar cells.** Chinese Phys. B 31, 038803, 2022.
- [69] ZHANG, X. *et al.* **Stacking Engineering of Semiconductor Heterojunctions on Hollow Carbon Spheres for Boosting Photocatalytic CO_2 Reduction.** ACS Catal. 12, 2569–2580, 2022.
- [70] SHANG, M., WANG, W., ZHANG, L., SUN, S., WANG, L., ZHOU, L., **3D $\text{Bi}_2\text{WO}_6/\text{TiO}_2$ Hierarchical Heterostructure:** Controllable Synthesis and Enhanced Visible Photocatalytic Degradation Performances. J. Phys. Chem. C, 2009, 113, 14727–14731.

- [71] HONG, S. J., LEE, S., JANG, J. S., LEE, J. S., **Heterojunction BiVO₄/WO₃ electrodes for enhanced photoactivity of water oxidation.** Energy Environ. Sci., 2011, 4, 1781–1787.
- [72] MASI, D., MA, Y., ROHANI, S. **Graphitic C₃N₄ Based Noble-Metal-Free Photocatalyst Systems: A Review.** Appl. Catal., B 206, 556–588, 2017.
- [73] LI, Y., WANG, J., YANG, Y., YAN, Z., DI, H., AN, Q., CAO, G. **Seed Induced Growing Various TiO₂ Nanostructures on g-C₃N₄ Nanosheets with Much Enhanced Photocatalytic Activity Under Visible Light.** J. Hazard Mater. 292, 79–89, 2015.
- [74] JI, C., YIN, S.-N., SUN, S., YANG, S., **An in Situ Mediator-Free Route to Fabricate Cu₂O/g-C₃N₄ Type-II Heterojunctions for Enhanced Visible-Light Photocatalytic H₂ Generation.** Appl. Surf. Sci. 2018, 434, 1224–1231.
- [75] FAN, M., HU, B., YAN, X., SONG, C., CHEN, T., FENG, Y., SHI, W. **Excellent Visible-Light-Driven Photocatalytic Performance of Cu₂O Sensitized NaNbO₃ Heterostructures.** New J. Chem. 39, 6171, 2015.
- [76] LV, J., KAKO, T., LI, Z., ZOU, Z., YE, J. **Synthesis and Photocatalytic Activities of NaNbO₃ Rods Modified by In₂O₃ Nanoparticles.** J. Phys. Chem. C 114, 6157, 2010.
- [77] SHI, H., CHEN, G., ZHANG, C., ZOU, Z. **Polymeric g-C₃N₄ Coupled with NaNbO₃ Nanowires toward Enhanced Photocatalytic Reduction of CO₂ into Renewable Fuel.** ACS Catal. 4, 3637, 2014.
- [78] KUMAR, S., KHANCHANDANI, S., THIRUMAL, M., GANGULI, A. K. **Achieving Enhanced Visible-Light-Driven Photocatalysis Using Type-II NaNbO₃/CdS Core/Shell Heterostructures.** ACS Appl. Mater. Interfaces 6, 13221, 2014.
- [79] DJURADO, E.; MEUNIER, E. **Synthesis of Doped and Undoped Nanopowders of Tetragonal Polycrystalline Zirconia (TPZ) by Spray-Pyrolysis.** J. Solid State Chem. 141, 191-198, 1998.
- [80] VERNOUX, P.; DJURADO, E.; GUILLODO, M. **Catalytic and Electrochemical Properties of Doped Lanthanum Chromites as New Anode Materials for Solid Oxide Fuel Cells.** J. Am. Ceram. Soc. 84, 2289-95, 2001.
- [81] BOULC'H, F.; DJURADO, E. **Structural changes of rare-earth-doped, nanostructured zirconia solid solution.** Solid State Ion. 157, 335-340, 2003.
- [82] GAUDONA, M.; DJURADO, E.; MENZLER, N. H. **Morphology and sintering behavior of yttria stabilized zirconia (8-YSZ) powders synthesized by spray pyrolysis.** Ceram. Inter. 30, 2295-2303, 2004.
- [83] POINSIGNON, C. *et al.* **Electrochemical and surface properties of nanocrystalline - MnO₂ in aqueous electrolyte.** Electrochim. Acta 51, 3076-3085, 2006.
- [84] STRUTT, J.W. **Rayleigh in the theory of sound**, Vol. 2. Dover, New York, p. 344, 1945.
- [85] CHO, J. S. *et al.* **Effect of grain size and density of spray-pyrolyzed hydroxyapatite particles on the sinterability of hydroxyapatite disk.** Ceram. Int. 40, 6691–6697, 2014.

- [86] STUART, P. A. *et al.* **The synthesis and sintering behavior of BaZr_{0.9}Y_{0.1}O_{3-δ} powders prepared by spray pyrolysis.** J. Eur. Ceram. Soc. 29, 697-702, 2009.
- [87] MESGUICH, D.; BASSAT, J. M.; AYMONIER, C.; DJURADO, E. **Nanopowder synthesis of the SOFC cathode material Nd₂NiO_{4+δ} by ultrasonic spray pyrolysis.** Solid. State Ion. 181,1015-1023, 2010.
- [88] MESGUICH, D. *et al.* **Influence of crystallinity and particle size on the electrochemical properties of spray pyrolyzed Nd₂NiO₄⁺ powders.** Electrochim. Acta 87, 330-335, 2013.
- [89] GOULART, C.; DJURADO, E. **Synthesis and sintering of Gd-doped CeO₂ nanopowders prepared by ultrasonic spray pyrolysis.** J. Eur. Ceram. Soc. 33, 769-778, 2013.
- [90] LITTER, M.I., QUICI, N., MEICHTRY, J.M., SENN, A.M. **Chapter 2 - Photocatalytic Removal of Metallic and Other Inorganic Pollutants**, RSC Energy Environ. Ser., 15, 35-71, 2016.
- [91] ZHANG, G.; LIU, G.; WANG, L.; IRVINE, J. T. S. **Inorganic Perovskite Photocatalysts for Solar Energy Utilization.** Chem. Soc. Rev. 45, 5951, 2016.
- [92] WANG, W.; TADE, M. O.; SHAO, Z. **Research Progress of Perovskite Materials in Photocatalysis and Photovoltaics Related Energy Conversion and Environmental Treatment.** Chem. Soc. Rev. 44, 5371, 2015.
- [93] CHEN, X.; MAO, S. S. **Titanium Dioxide Nanomaterials: Synthesis, Properties, Modifications, and Applications.** Chem. Rev. 107, 2891, 2007.
- [94] LANG, X.; MA, W.; CHEN, C.; JI, H.; ZHAO, J. **Selective Aerobic Oxidation Mediated by TiO₂ Photocatalysis.** Acc. Chem. Res. 47 (2), 355, 2014.
- [95] SADHISHKUMAR, S.; BALUSAMY, T. **Performance Improvement in Solar Water Heating Systems-A Review.** Renew. Sust. Energ. Rev. 37, 191, 2014.
- [96] CHEN, G. Y.; SEO, J.; YANG, C. H.; PRASAD, P. N. **Nanochemistry and Nanomaterials for Photovoltaics.** Chem. Soc. Rev. 42, 8304, 2013.
- [97] KITANO, M.; HARA, M. **Heterogeneous Photocatalytic Cleavage of Water.** J. Mater. Chem. 20, 627, 2010.
- [98] CHONG, M. N.; JIN, B.; CHOW, C. W. K.; SAINT, C. **Recent Developments in Photocatalytic Water Treatment Technology: A Review.** Water Res. 44, 2997, 2010.
- [99] SIVA REDDY, V.; KAUSHIK, S. C.; RANJAN, K. R.; TYAGI, S. K. **State of-the-art of Solar Thermal Power Plants: A Review.** Renew. Sust. Energ. Rev. 27, 258, 2013.
- [100] DEWIL, R.; MANTZAVINOS, D.; POULIOS, I.; RODRIGO, M. A. **New perspectives for Advanced Oxidation Processes.** J. Environ. Manage. 195, 93-99, 2017.
- [101] KHODADADIAN, F., NASALEVICH, M., KAPTEIJN, F., STANKIEWICZ, A.I., LAKERVELD, R., AND GASCON, J. **Chapter 8 - Photocatalysis: Past Achievements and Future Trends**, RSC Green Chem. 47, 227-269, 2016.

- [102] HERRMANN, J.M. **Photocatalysis fundamentals revisited to avoid several misconceptions.** Appl. Catal. B: Environ. 99, 461–468, 2010.
- [103] BORA, L.V., MEWADA, R.K. **Visible/solar light active photocatalysts for organic effluent treatment: Fundamentals, mechanisms and parametric review.** Renew. Sust. Energy Rev. 76, 1393–1421, 2017.
- [104] LI, J., WU, N. **Semiconductor-based photocatalysts and photoelectrochemical cells for solar fuel generation: a review.** Catal. Sci. Technol. 5, 1360, 2015.
- [105] ZHANG, P., ZHANG, J., GONG, J. **Tantalum-based semiconductors for solar water splitting.** Chem. Soc. Rev. 43, 4395, 2014.
- [106] SIMON, T., CARLSON, M.T., STOLARCZYK, J.K., FELDMANN, J. **Electron Transfer Rate vs Recombination Losses in Photocatalytic H₂ Generation on Pt-Decorated CdS Nanorods.** ACS Energy Lett. 1, 1137, 2016.
- [107] GERSHON, T., SHIN, B., BOJARCZUK, N., HOPSTAKEN, M., MITZI, D.B., GUHA, S. **The Role of Sodium as a Surfactant and Suppressor of Non-Radiative Recombination at Internal Surfaces in Cu₂ZnSnS₄.** Adv. Energy Mater. 5, 1400849, 2015.
- [108] WANG, Q., DOMEN, K. **Particulate Photocatalysts for Light-Driven Water Splitting: Mechanisms, Challenges, and Design Strategies.** Chem. Rev. 120, 2, 919–985, 2020.
- [109] CHEN, S., TAKATA, T., DOMEN, K. **Particulate photocatalysts for overall water splitting.** Nature Rev. Materials 2, 17050, 2017.
- [110] TAO, X., ZHAO, Y., WANG, S., LI, C., LI, R. **Recent advances and perspectives for solar-driven water splitting using particulate photocatalysts.** Chem. Soc. Rev. 51, 3561–3608, 2022.

CAPÍTULO 4 | Niobato de Sódio e Potássio dopado com Tungstênio

4.1. Introdução

Problemas ambientais têm afetado a sociedade moderna e instigado o desenvolvimento de novas tecnologias, a fim de mitigar os efeitos nocivos causados pelos poluentes [1] e o uso de fontes de energias não renováveis [2]. Fujishima e Honda publicaram em 1972 [3] o processo da quebra de molécula de água (*water splitting*) para produção de hidrogênio usando TiO_2 como semicondutor fotoativo. Esta abordagem motivou o aumento no desenvolvimento de novos tipos de nanomateriais para remediação ambiental e produção de energia limpa [4]. Dentre eles, semicondutores de estrutura perovskita têm sido amplamente estudados recentemente [5-11]. A estrutura perovskita (ABO_3) pode ser descrita como uma rede estrutural de octaedros BO_6 interconectados e com cátions do sítio A [5]. A inserção de diferentes átomos na estrutura perovskita desempenha papel importante nas suas propriedades como supercondutividade, ferroeletricidade, magnetorresistência, condutividade iônica, energia fotovoltaica e fotocatalise [5]. Uma estrutura perovskita interessante é o niobato de sódio, o qual se destaca por apresentar um conjunto de transição de fases que vão de 173 K até 913 K [6]. À temperatura ambiente, NaNbO_3 cristaliza com simetria ortorrômbica (*Pbcm*) que pode coexistir em ambos os grupos espaciais *Pbcm* e *P21ma* [7]. A substituição parcial de sódio (Na^+) por potássio (K^+) estabiliza a estrutura do NaNbO_3 em uma simetria polar, dando origem à sua ferroeletricidade [8]. De acordo com Baker *et al.* [9], niobato de sódio e potássio ($\text{NaNbO}_3\text{--KNbO}_3$) assume simetria ortorrômbica com grupo polar *Amm2* na fase rica em K^+ . Por outro lado, a fase rica em Na^+ é descrita como de simetria monoclinica com grupo polar *Pm*. A ferroeletricidade e a polarização em niobatos de estrutura perovskita podem ser correlacionadas com um deslocamento acêntrico do átomo de nióbio no octaedro NbO_6 [10,11]. O grupo espacial não centrossimétrico de niobatos de estrutura perovskita tem a característica de promover momentos de dipolo internos, criando assim, diferentes centros de simetria para cargas positivas e negativas [12]. Por exemplo, o deslocamento do nióbio promove diferentes distâncias de ligação Nb–O no octaedro NbO_6 [13]. O nióbio acêntrico desempenha importante papel na atividade fotocatalítica, fenômeno observado para o $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$ por meio dos átomos de oxigênio apicais [10]. Além disso, muitas propriedades e características físico-químicas dessas estruturas permanecem desconhecidas, bem como os efeitos macroscópicos de variáveis como pressão e temperatura acima da estabilidade estrutural. Portanto, novas metodologias de

síntese têm sido abordadas para a preparação de niobato de sódio e potássio em condições controladas e reprodutíveis, as quais ainda são um desafio [5-10]. Dentre as diferentes tecnologias, o método de spray pirólise ultrassônico (USP do inglês *ultrasonic spray pyrolysis*) tem sido uma técnica versátil para síntese em larga escala de materiais complexos com morfologia controlada. O mecanismo de síntese é governado pela formação de fase metaestável, que permite minimizar a influência de variáveis termodinâmicas (pressão e temperatura) sobre as características estruturais de nanomateriais [14]. Este método apresenta diversas vantagens como simplicidade e eficiência, incluindo a produção de diferentes morfologias como estruturas ocas, esferas densas, estruturas *yolk-shell*, *core-shell*, nanoplaquetas, nanofios, nanobastões e filmes finos [15]. Semicondutores baseados em niobatos dopados com tungstênio são de grande importância para aumento de escala da degradação de poluentes mediada por luz solar [10,16] e conversão de energia solar [15,17,18]. Assim, este capítulo tem como objetivo investigar a síntese de partículas esféricas e ocas de niobato de sódio e potássio ($K_{0,5}Na_{0,5}NbO_3$) por spray pirólise ultrassônico. Uma caracterização detalhada foi realizada e a influência da dopagem de W^{6+} sobre as propriedades estruturais e físico-química do $K_{0,5}Na_{0,5}NbO_3$ foi estabelecida.

4.2. Procedimento Experimental

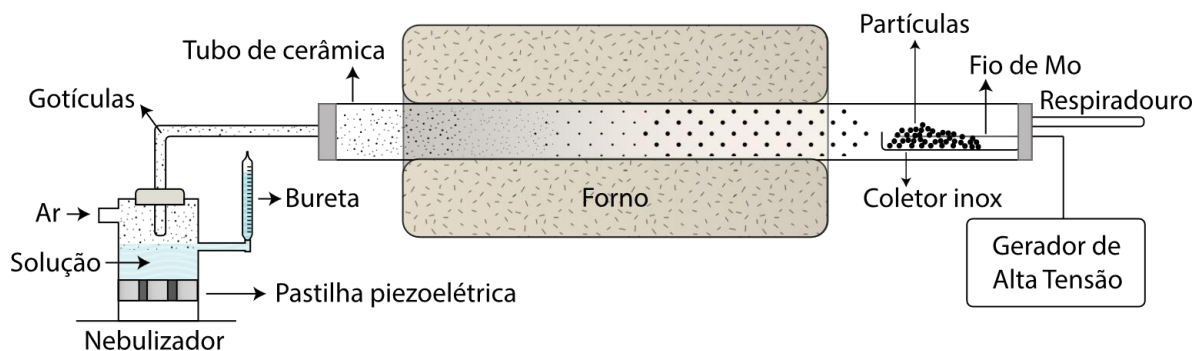
Spray pirólise ultrassônico (USP) [19,20] foi utilizado para a síntese de niobato de sódio e potássio, o qual será denominado de KNN. As amostras de KNN dopadas com tungstênio foram preparadas nas seguintes estequiometrias: $K_{0,5}Na_{0,5}(Nb_{0,99}W_{0,01})O_3$, $K_{0,5}Na_{0,5}(Nb_{0,98}W_{0,02})O_3$ e $K_{0,5}Na_{0,5}(Nb_{0,97}W_{0,03})O_3$, as quais, para fins práticos, serão denominadas de KNW1, KNW2 e KNW3, respectivamente.

4.2.1. Síntese

A síntese dos niobatos alcalinos dopados com tungstênio consistiu na preparação de uma solução precursora na concentração de 50 mmol L^{-1} . A solução precursora foi preparada conforme as estequiometrias por meio da dissolução do complexo amoniacal de nióbio $(NH_4)_4[NbO(C_2O_4)_2(H_2O).4,2(H_2O)]$ (97 %, CBMM – Brasil), $NaNO_3$ (99%, Vetec), KNO_3 (99% Vetec) e $Na_2WO_4.2H_2O$ (99%, Dinâmica). A solução precursora foi transferida para o sistema USP sob fluxo de ar seco a 5 L min^{-1} . A solução foi nebulizada a uma frequência de 1,7 MHz e a névoa gerada foi conduzida ao forno tubular a 700°C . O pó final foi coletado no

filtro eletrostático (inox, 50 cm de comprimento / 5 cm de diâmetro interno) sob alta tensão (cerca de 10 kV). O tubo de cerâmica, entre o forno e o filtro eletrostático, conta com aquecimento a 100 °C, aproximadamente, por uma resistência, a fim de evitar a condensação de água no filtro coletor. A **Figura 4.1** mostra o esquema da montagem experimental.

Figura 4.1. Esquema experimental do processo de pirólise.



Fonte. Elaborado pelo autor.

4.2.2. Caracterização

Microscopia Eletrônica de Varredura (SEM)

As amostras de niobato de sódio e potássio pura e dopadas foram caracterizadas por microscopia eletrônica de varredura (SEM) usando um microscópio eletrônico Carl Zeiss EVO (modelo LS15) operando a 30 kV. As amostras foram dispersadas em isopropanol em banho ultrassônico por 5 min e, posteriormente, depositadas em lamínula de vidro. As medidas foram realizadas pela adição de fita dupla face condutora de carbono. Os histogramas das amostras foram obtidos por meio do processamento estatístico das imagens utilizando o *software ImageJ* [19].

A amostra $K_{0,5}Na_{0,5}(Nb_{0,98}W_{0,02})O_3$ (KNW2) foi analisada por SEM em modo transmissão/varredura (STEM) usando um microscópio eletrônico de varredura Thermo Fischer Scientific, modelo INSPECT F50. A amostra foi preparada em grade de cobre com filme de carbono amorfo da TED PELLA INC. modelo UC-A *on holey* 400 mesh Cu. A grade de cobre foi previamente submetida a um procedimento de *Glow Discharge* em uma PELCO easiGlow com o objetivo de aumentar temporariamente a hidrofiliabilidade de sua superfície. Em seguida, as amostras foram dispersas em isopropanol por meio de agitação em banho ultrassônico à uma concentração apropriada (leve turbidez). Em seguida, 3 µL da amostra foram gotejadas sobre a

grade de cobre. Após a secagem do solvente foi realizado novamente o procedimento de *Glow Discharge*, a fim de eliminar parte de possíveis resíduos orgânicos presentes nas amostras preparadas. Por fim, as amostras foram analisadas no microscópio

A análise foi realizada com uma tensão de aceleração 30 kV, *spot size* de 1 e 2, com uma distância de trabalho ≈ 5 mm. As imagens foram coletadas utilizando detector STEM II em modos de imagem de campo claro (elétrons transmitidos); imagem de campo escuro (elétrons difratados); e imagens de campo escuro anular de alto ângulo (elétrons difratados em alto ângulo).

Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM)

As amostras foram analisadas por microscopia eletrônica de transmissão em alta resolução (HRTEM) por um microscópio eletrônico modelo Titan Cubed Themis, com aberração esférica dupla corrigida, operando a 300 kV. As amostras foram dispersas em isopropanol (99,98%) usando banho ultrassônico por 5 minutos. Em seguida, as amostras foram depositadas sobre tela de cobre revestida de carbono e analisado logo em seguida, após secagem. As imagens foram obtidas em modo de transmissão (TEM) e varredura/transmissão (STEM) sob alto ângulo anular em campo escuro (HAADF). Além disso, padrões de difração eletrônica sobre áreas selecionadas (SAED) foram medidas a fim de verificar as características estruturais das amostras.

Análise Textural e de Porosidade

As propriedades texturais das partículas foram analisadas por adsorção/dessorção de N_2 . As análises foram conduzidas a -196°C e pressão relativa (P/P_0) entre 0,001 e 0,998 usando um instrumento ASAP 2010 (Micromeritics). As amostras foram degaseificadas a 200°C por 12 h sob vácuo de 0,01 mPa antes da análise. A área superficial específica (S_{BET}) foi determinada pela equação de BET (Brunauer–Emmett–Teller). O volume de microporo (V_{micro}), volume total de poros (V_{total}) e o diâmetro principal de poro (D_{poro}) foram obtidos por meio do modelo de Dubnin-Astakhov, enquanto o volume de mesoporos (V_{meso}) foi obtido pela diferença $V_{\text{total}} - V_{\text{micro}}$.

Espectroscopias de Absorção na Região do Infravermelho (FTIR) e UV-vis

As ligações químicas foram avaliadas por espectroscopia na região do infravermelho (FTIR) usando um espectrofotômetro Perkin Elmer (modelo Frontier), equipado com ATR de diamante. As medidas foram realizadas com resolução instrumental de 2 cm^{-1} no intervalo de 4000 a 250 cm^{-1} para 60 varreduras. Uma análise quantitativa foi realizada por deconvolução dos perfis de absorção via função Gaussiana usando o *software Peak-fit*. As deconvoluções foram realizadas na região do infravermelho médio no intervalo de 425 a 1000 cm^{-1} , característico das ligações Nb–O.

A análise óptica dos pós foi realizada por espectroscopia de reflectância difusa na região do ultravioleta-visível. As análises foram conduzidas no espectrofotômetro Shimadzu (modelo UV2600) equipado com o módulo de reflectância ISP – 2600Plus. A energia de banda proibida dos pós foi determinada de acordo com a teoria de Kubelka–Munk, usando o método de Tauc por meio da representação gráfica $[F(R)h\nu]^{1/\alpha} = B(h\nu - E_g)$, considerando $\alpha = 2$ para transição indireta [21].

Análise Estrutural por Difração de Raios X e Refinamento pelo Método de Rietveld

A caracterização estrutural foi realizada por difração de raios X (XRD) na região angular $5^\circ \leq 2\theta \leq 80^\circ$ com passo de varredura de $0,02^\circ$ usando um difratômetro Shimadzu (XRD-6000) com radiação Cu-K α ($\lambda = 1,54\text{ \AA}$) e um monocromador de grafite. As informações cristalográficas foram obtidas por meio do refinamento pelo método de Rietveld, usando o *software* FullProf [22,23]. Os principais parâmetros considerados no refinamento são os coeficientes de *background* (polinomial de 5-ordem com função pseudo-Voigt), fator de escala, parâmetros de rede (a , b , c e β), coordenadas atômicas (x , y , z), fator de ocupação (P) e fator de deslocamento atômico isotérmico (B_{iso}) para os átomos Na, K, Nb e O. As estruturas cristalinas foram construídas usando o *software* Vesta 3 [24], a partir das informações cristalográficas (CIF) obtidas do refinamento.

A influência da textura sobre a microestrutura das amostras foi investigada em termos de micro-stress e tamanho anisotrópico de cristalito, incluindo o formato de cristalito. O tamanho anisotrópico aparente do cristalito e a média máxima de stress foram obtidos a partir do refinamento microestrutural, seguindo a abordagem pelo método esférico harmônico [23,25]. Esta abordagem faz uso da função pseudo-Voigt modificada por Thompson e

colaboradores [26] para descrever as contribuições de picos obtidos pelas deconvoluções Gaussiana e Lorentziana. O método esférico harmônico é um modelo fenomenológico baseado na equação de Scherrer [23,27]. Os efeitos anisotrópicos de tamanho são modelados a partir da contribuição Lorentziana no alargamento de pico e sua relação linear combinada aos harmônicos esféricos. Este tratamento é dado pela **equação 4.1**, onde β_h é a contribuição de tamanho no alargamento integral da reflexão $\mathbf{h}$; a_{lmp} e $y_{lmp}(\Theta_h, \Phi_h)$ são os coeficientes esférico harmônicos e os componentes harmônico esférico reais, respectivamente.

$$\beta_h = \frac{\lambda}{D_h \cdot \cos \theta} = \frac{\lambda}{\cos \theta} \sum_{lmp} a_{lmp} \cdot y_{lmp}(\Theta_h, \Phi_h) \quad (4.1)$$

Independentemente do grupo de Laue, esta abordagem pode ser expandida para uma série de harmônicos esféricos simétricos com ângulos polares de vetor $\mathbf{h}$, respectivo à rede cristalográfica no plano Cartesiano. O tamanho aparente (D_h , em Å) é calculado a partir da resolução instrumental (U, V e W parâmetros experimentais), através do refinamento dos coeficientes harmônico esféricos, a_{lmp} , sobre cada vetor recíproco da estrutura cristalina. Assim, os valores iniciais do refinamento microestrutural foram providenciados pelos dados cristalográficos obtidos usando as informações prévias do refinamento pelo método de Rietveld. Os componentes estruturais como dimensão de célula, coordenadas atômicas, fator de ocupação e o fator isotrópico foram mantidos fixos no refinamento. Os parâmetros de perfil como a escala, ponto zero e *background* foram refinados a partir de seus valores iniciais. Outros componentes relacionados às contribuições Gaussiana e Lorentziana foram refinadas, bem como os parâmetros harmônico esféricos (y_{00} , y_{22+} , y_{22-} , y_{20} , y_{44+} , y_{44-} , y_{42+} , y_{42-} , y_{40}). Os parâmetros harmônico esféricos são derivados do grupo Laue $2/m$ para o grupo espacial Pm [25]. Para obter o tamanho aparente do cristalito, a resolução instrumental ($U_{inst} = 0,00401$, $V_{inst} = -0,00971$, $W_{inst} = 0,01715$ e $X_{inst} = 0,00752$) foi providenciada a partir da medida do padrão SiO_2 . Os parâmetros U, V e W das amostras foram fixadas em zero. O stress isotrópico foi obtido ao refinar o componente U da amostra [27]. O refinamento foi realizado usando o *software* FullProf [22], e o formato médio anisotrópico foi visualizado por meio de mapas de Fourier no programa GFourier [28]. O tamanho de cristalito aparente e a média máxima de stress foram obtidos com desvio padrão relacionado ao grau de anisotropia (representado entre colchetes).

As modificações estruturais foram analisadas via decomposição de simetria usando o programa AMPLIMODES disponível na plataforma Crystallographic Server Bilbao [29,30].

4.3. Resultados e Discussão

4.3.1. Morfologia e textura da partícula

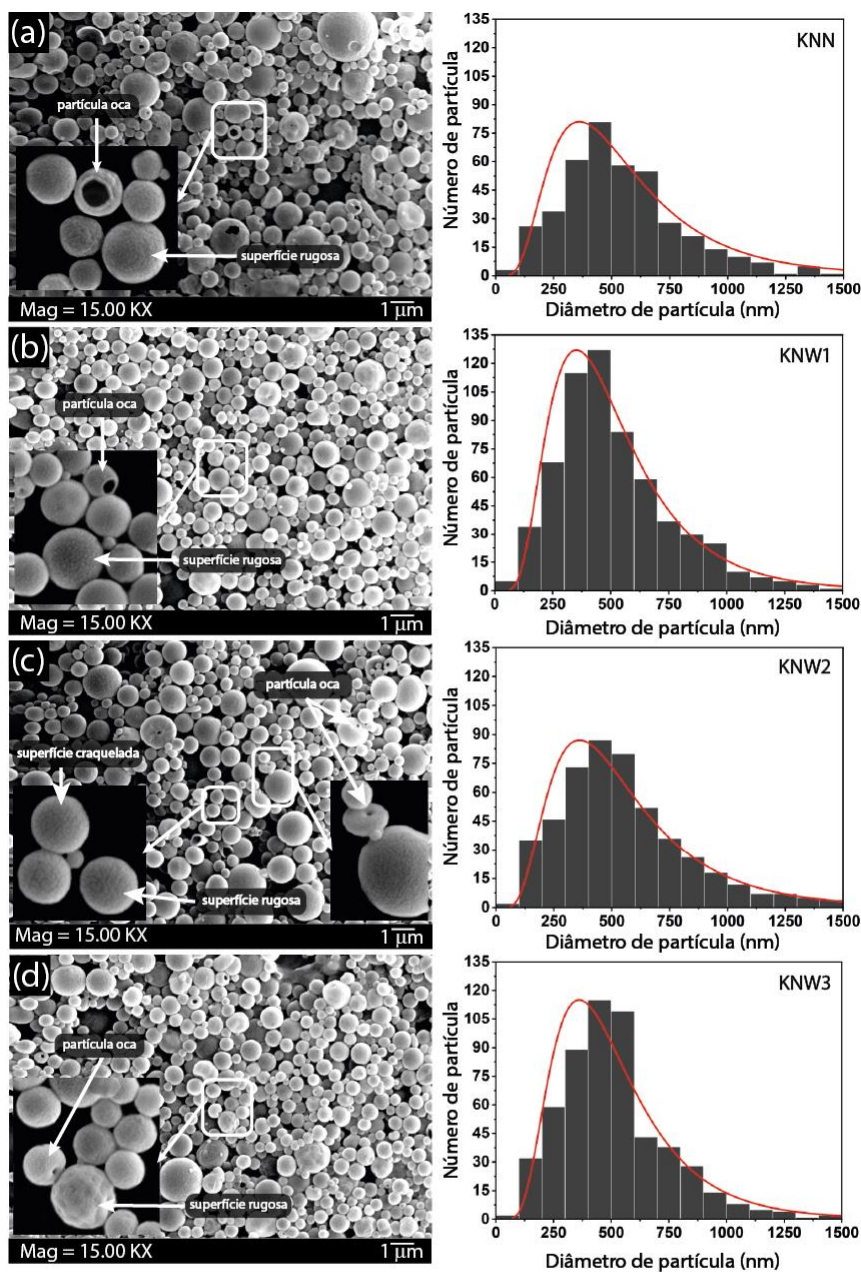
A **Figura 4.2** mostra as imagens de SEM e a distribuição do tamanho de partícula das amostras KNN, KNNW1, KNNW2 e KNNW3. As inserções nas **Figuras 4.2a–4.2d** mostram ampliações destacando a formação de partículas esféricas. Características morfológicas tais como partículas em casca, fraturas e rugosidade são originadas de alguns aspectos físico-químicos de síntese, como solubilidade, precipitação e difusão de massa [15,19,20]. Tanto as fraturas como a rugosidade observadas na superfície das partículas podem estar associadas à evolução de gases durante a pirólise e degradação da matéria orgânica [31,32], sugerindo a formação de uma rede de poros incipientes.

A difusão de massa do interior da gotícula é limitada pela formação de uma casca recobrendo a esfera [20]. O curto tempo de residência do sistema gotícula/partícula na zona de pirólise e a precipitação superficial influencia o tamanho de cristalito. Os histogramas do tamanho de partícula das amostras de KNN puro e dopadas mostram um tamanho principal de partícula entre 500–600 nm. O tamanho médio de partícula, $\langle P \rangle$, foi estimado de acordo com o teorema de Euler [33,34], a partir da distribuição do tamanho de partícula $\rho(n)$ em termos do intervalo, n , de partícula conforme **equação 4.2**.

$$\langle P \rangle = \sum_n \rho(n) \quad (4.2)$$

Os tamanhos médios de partícula foi de 508 nm, 513 nm, 545 nm e 560 nm para as amostras KNN, KNNW1, KNNW2 e KNNW3, respectivamente. A tendência no aumento do tamanho de partícula está associada com o aumento da concentração de tungstênio de 0,01 a 0,03 mol na estrutura $\text{K}_{0,5}\text{Na}_{0,5}\text{NbO}_3$.

Figura 4.2. Imagens de SEM e distribuição do tamanho de partículas das amostras de niobato de sódio e potássio: (a) $K_{0,5}Na_{0,5}NbO_3$ (KNN), (b) $K_{0,5}Na_{0,5}(Nb_{0,99}W_{0,01})O_3$ (KNW1), (c) $K_{0,5}Na_{0,5}(Nb_{0,98}W_{0,02})O_3$ (KNW2), (d) $K_{0,5}Na_{0,5}(Nb_{0,97}W_{0,03})O_3$ (KNW3). (e) Representação esquemática da formação da partícula pelo método de spray pirólise ultrassônico.



(e) Processo de spray pirólise

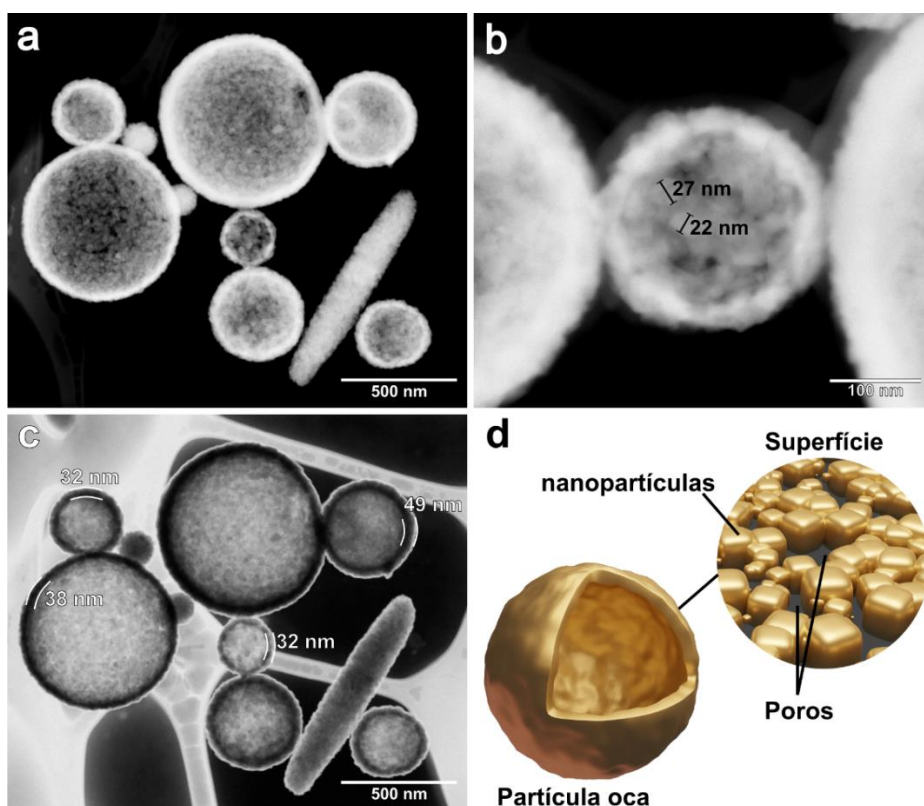


Fonte. Elaborado pelo próprio autor.

De acordo com Li *et al.* [35], as partículas formadas via spray pirólise são fortemente influenciadas pelos sais precursores. Portanto, o aumento da molaridade de tungstênio aumenta a pressão interna da partícula, resultando em um maior número de cristalitos precipitados durante a etapa de evaporação do solvente e liberação de gás, levando à formação de partículas com maior diâmetro. A formação de partícula pelo processo de spray pirólise ultrassônico é ilustrado na **Figura 4.2e**. De acordo com o esquema, a formação da partícula inicia-se com a rápida evaporação do solvente [15,36]. O esquema é baseado no mecanismo proposto por Ardekani *et al.* [33], que relataram a influência do fluxo de solução, a temperatura de pirólise, o tempo de pirólise, o gás de transporte e sua taxa de fluxo, e a concentração da solução precursora nas propriedades morfológicas de nanomateriais preparados por spray pirólise ultrassônico.

Uma análise detalhada da morfologia foi realizada por SEM em modo STEM II de campo escuro anular de alto ângulo. A **Figura 4.3** mostra as imagens de SEM do pó de KNW2, como modelo, e um esquema da partícula oca. É interessante notar na **Figura 4.3a**, que as partículas do pó de KNW2 são ocas, conforme pode ser observado pela diferença de contraste entre a borda e o centro da partícula. Além disso, pela ampliação na **Figura 4.3b**, é possível notar que as partículas ocas têm a casca estruturada por nanopartículas, as quais possuem tamanho no intervalo de 22-27 nm. A espessura da casca das partículas ocas foi estimada na **Figura 4.3c**, pela diferença de contraste entre a borda escura e o centro claro da partícula. Portanto, as partículas ocas apresentam uma casca de espessura entre 32 e 49 nm. Assim, baseado nas características observadas por SEM, um esquema da partícula oca foi proposto, conforme mostrado na **Figura 4.3d**. De acordo com o esquema, as partículas ocas e nanoestruturadas, obtidas por spray pirólise, podem ser compreendidas como uma casca nanoestruturada, onde a rugosidade de superfície é proveniente do arranjo de partículas primárias e a porosidade é advinda do espaçamento entre as partículas.

Figura 4.3. Imagens de SEM em (a,b) campo escuro anular em alto ângulo e com (c) elétrons difratados do pó de $K_{0,5}Na_{0,5}(Nb_{0,98}W_{0,02})O_3$. (e) Representação esquemática da partícula oca.

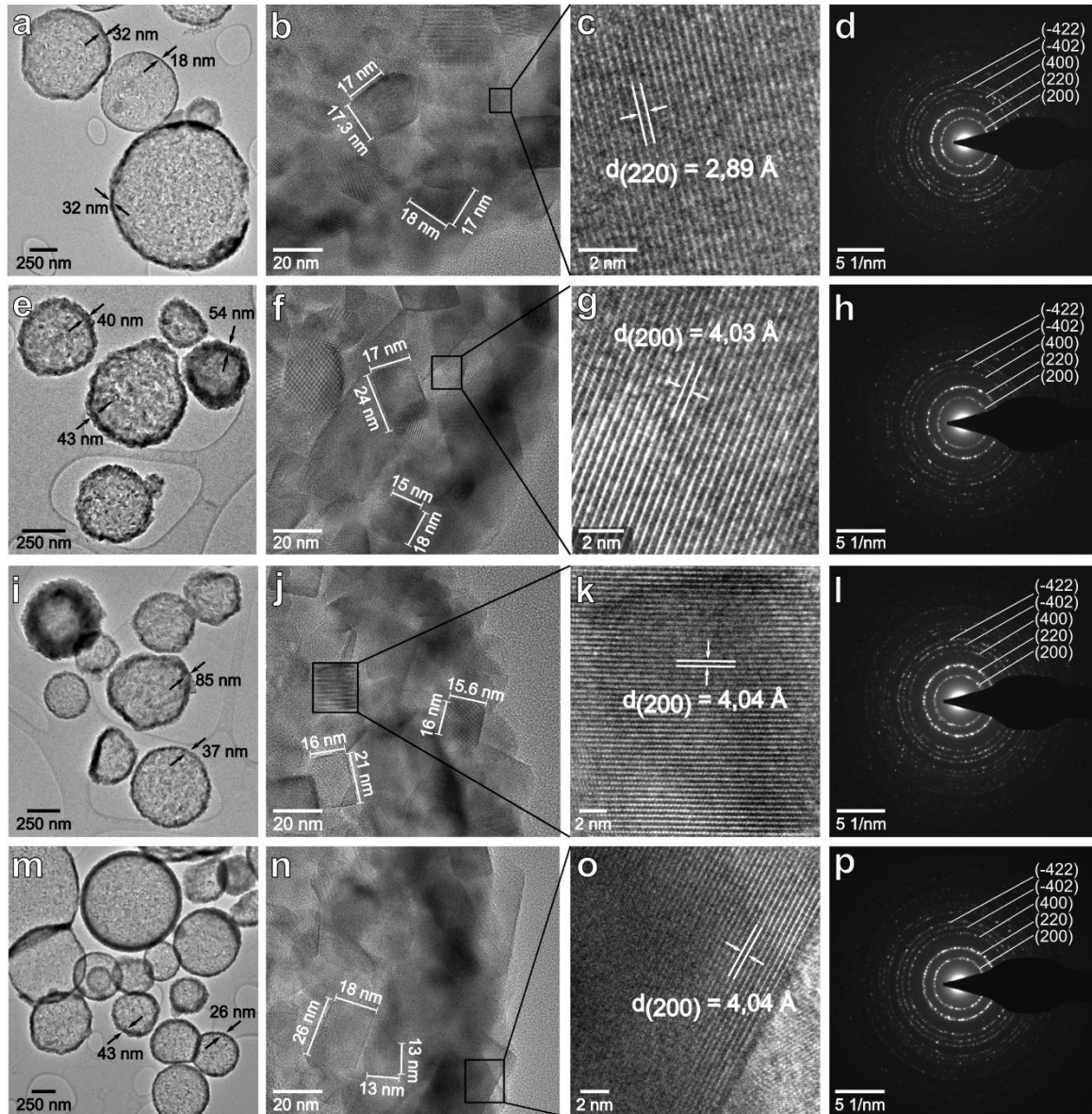


Fonte. Elaborado pelo próprio autor.

Uma análise detalhada da morfologia e cristalina das partículas esféricas de niobatos de sódio e potássio dopados com tungstênio foi realizada por microscopia eletrônica de transmissão (TEM). A **Figura 4.4** mostra o arranjo de imagens de TEM e HRTEM das amostras bem como os padrões SAED, mostrando a orientação do cristal e a estrutura cristalina. As **Figuras 4.4a, 4.4e, 4.4i, e 4.4m** mostram os materiais sendo constituídos de partículas esféricas com uma fina casca entre 18 e 85 nm. Estes resultados estão em conformidade com os resultados apresentados por SEM nas **Figuras 4.2 e 4.3**. Por outro lado, as **Figuras 4.4b, 4.4f, 4.4j e 4.4n** mostram os nanocristais em formatos variantes entre cúbico e retangular com tamanhos laterais entre 13 e 26 nm. As imagens de alta resolução (HRTEM) de regiões selecionadas (**Figuras 4.4c, 4.4g, 4.4k, 4.4o**) mostram distâncias interplanares bem definidas com distâncias de 2,89 Å e 4,04 Å atribuídas aos planos (220) e (200), respectivamente, da estrutura hospedeira KNN com simetria monoclinica (JCPDS 77-38). De acordo, as distâncias interplanares entre os anéis de difração observados por SAED (**Figuras 4.4d, 4.4h, 4.4l, 4.4p**) corroboram com os planos do padrão de raios X da ficha cristalográfica JCPDS 77-38 (**Tabela A1 - Apêndices**). Além

disso, os padrões bem definidos de SAED indicam alta cristalinidade das amostras de KNN e KNN-dopadas com tungstênio obtidas por spray pirólise ultrassônica.

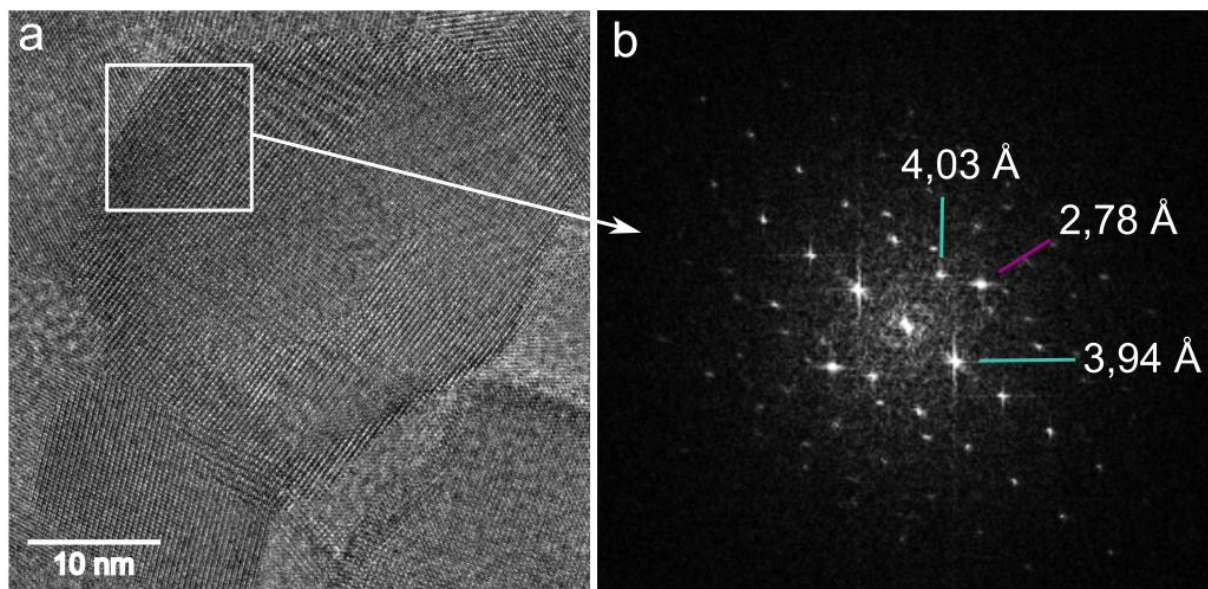
Figura 4.4. Imagens de TEM e HRTEM e padrões SAED. (a,b,c,d): $K_{0,5}Na_{0,5}NbO_3$ (KNN); (e,f,g,h): $K_{0,5}Na_{0,5}(Nb_{0,99}W_{0,01})O_3$ (KNW1); (i,j,k,l): $K_{0,5}Na_{0,5}(Nb_{0,98}W_{0,02})O_3$ (KNW2) e (m,n,o,p): $K_{0,5}Na_{0,5}(Nb_{0,97}W_{0,03})O_3$ (KNW3).



Análise adicional na amostra $K_{0,5}Na_{0,5}NbO_3$ sobre as distâncias interplanares foi realizada a fim de observar alguma ocorrência de diferentes domínios cristalinos ao longo da partícula. De acordo com Backer *et al.* [9], o pó $K_{0,5}Na_{0,5}NbO_3$ pode apresentar a coexistência de simetrias, monoclinica e ortorrômbica, devido a composição ser próxima do contorno de fase morfotrópica. A discrepância entre as simetrias monoclinica e ortorrômbica, conforme

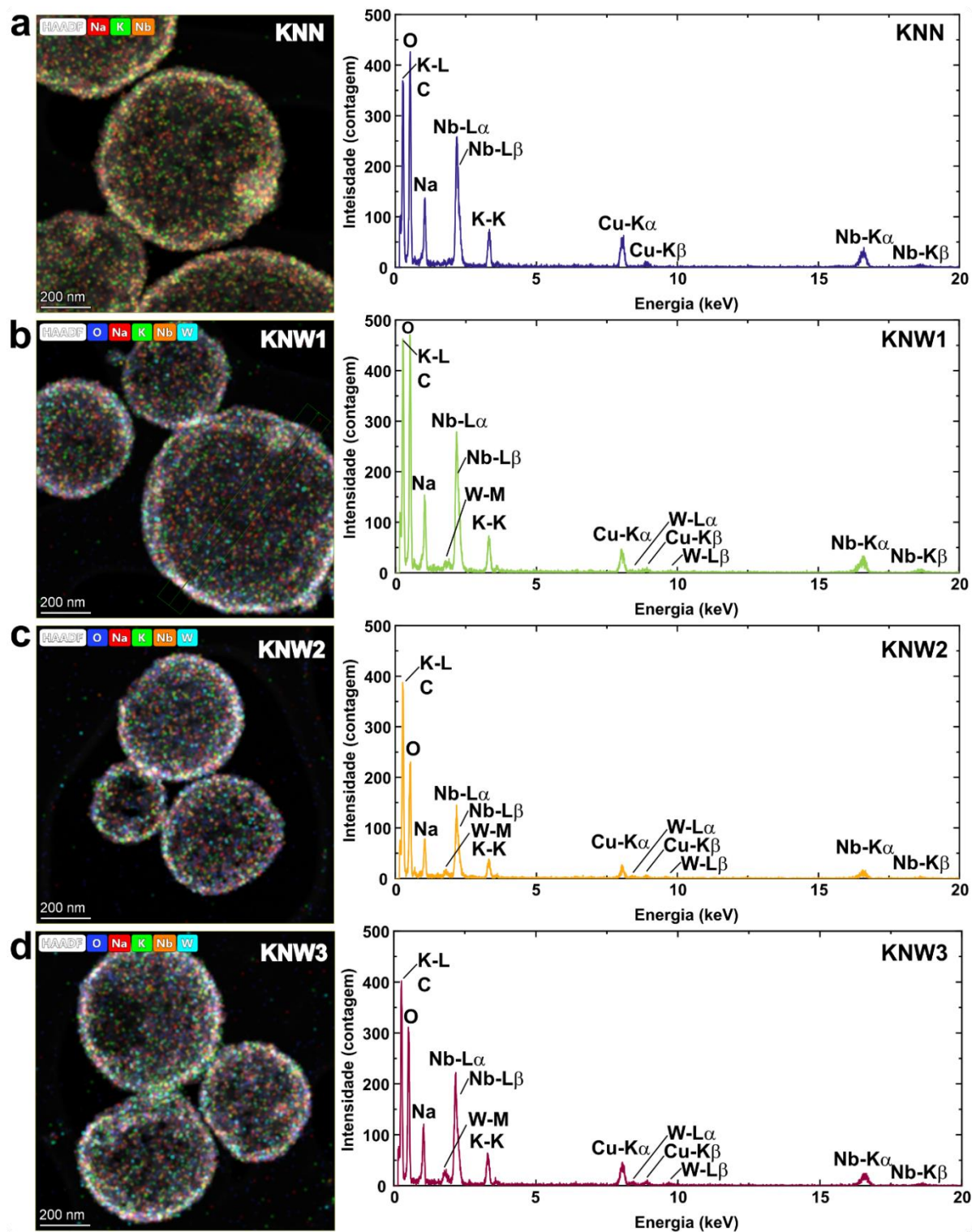
reportado por Backer *et al.* [9], pode ser observada pela mínima variação no plano (020), correspondente a $2\theta = 22,5^\circ$. Por exemplo, a simetria monoclinica relacionada ao plano (200) é próxima de 3,99 Å (JCPDS 77-38), enquanto o plano equivalente (101) na simetria ortorrômbica (JCPDS 33-1270) é próximo a 3,91 Å. Portanto, a análise foi realizada por meio da aplicação da rápida transformada de Fourier (do inglês *Fast Fourier Transform* – FFT) à uma determinada região na partícula de KNN, conforme mostrado na **Figura 4.5a**. De acordo com a Figura 4.5b é possível observar que as distâncias interplanares 2,78 Å e 4,03 Å correspondem aos planos (220) e (200), respectivamente na simetria monoclinica (JCPDS 77-38), enquanto a distância interplanar 3,94 Å é atribuído ao plano (101) da simetria ortorrômbica (JCPDS 33-1270). A ocorrência de ambos os planos monoclinico (200) e ortorrômbico (101) pode ser indicativo de uma transição de primeira ordem [9], ou seja, a rápida cristalização do KNN leva uma região de fase completa a mudar para outra fase.

Figura 4.5. Análise da coexistência de simetrias no $K_{0,5}Na_{0,5}NbO_3$. (a) Imagem de HRTEM. A caixa branca destaca a região onde foi aplicada a análise por FFT. (b) Imagem de FFT da região demarcada na imagem de HRTEM.



Em contrapartida, a **Figura 4.6** mostra os espectros de energia dispersiva de raios X (EDX) das amostras obtidas a partir do mapeamento elemental por imagens de STEM, medidas sob modo de campo escuro em alto ângulo anular (HAADF).

Figura 4.6. Imagens de STEM-HAADF e os respectivos espectros de EDX dos pós: (a) $K_{0,5}Na_{0,5}NbO_3$ (KNN), (b) $K_{0,5}Na_{0,5}(Nb_{0,99}W_{0,01})O_3$ (KNW1), (c) $K_{0,5}Na_{0,5}(Nb_{0,98}W_{0,02})O_3$ (KNW2), (d) $K_{0,5}Na_{0,5}(Nb_{0,97}W_{0,03})O_3$ (KNW3).



A composição catiônica e a correspondente fração atômica (At %) dos elementos nas amostras de KNN e KNN-dopadas com tungstênio estão listadas na **Tabela 4.1**. O baixo erro

de ajuste nas análises indica que os metais alcalinos, juntamente com os átomos de nióbio, estão bem distribuídos ao longo da amostra de KNN, os quais permanecem com boa distribuição nas amostras de KNN dopadas com tungstênio. Os átomos de tungstênio apresentam pequena proporção nas amostras de KNN dopadas, o que é compreensível devido à quantidade nominal (1-3 mol%). A dopagem de tungstênio na estrutura hospedeira do KNN é confirmada pelo aparecimento de novas linhas de energia relacionadas ao tungstênio, a qual se torna mais evidente com o aumento da concentração do dopante. De acordo com os resultados, as frações atômicas dos elementos obtidos por análise de EDX estão em conformidade com as frações atômicas teóricas, conforme cada estequiometria proposta, obtendo-se maior diferença de 10% na amostra de KNN e 5% nas amostras dopadas com tungstênio.

Tabela 4.1. Frações atômicas derivadas dos espectros EDX e sua correlação com a estequiometria proposta.

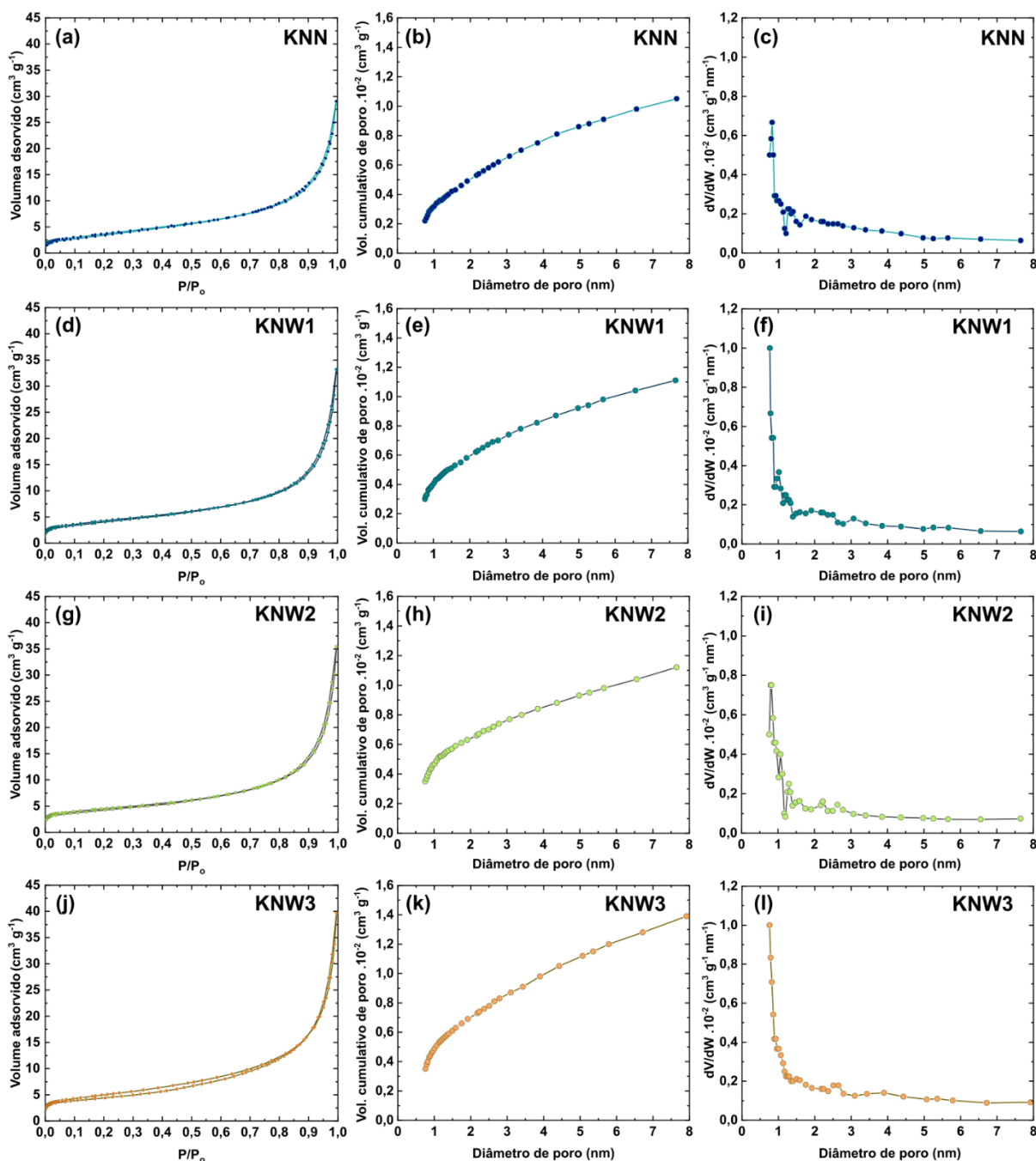
Amostra ^a	Elemento	Família	At%	Erro (%)	At% teórico	Diferença (%)
KNN	O	K	59,50	0,49	60	-0,50
	Na	K	20,61	0,58	10	10,61
	K	K	2,58	0,95	10	-7,42
	Nb	K	16,81	0,88	20	-3,19
KNW1	O	K	64,50	0,52	60	4,50
	Na	K	14,71	0,49	10	4,71
	K	K	6,40	0,86	10	-3,60
	Nb	K	14,15	1,00	19,8	-5,65
	W	L	0,23	5,53	0,2	0,03
KNW2	O	K	65,69	0,55	60	5,69
	Na	K	14,65	0,80	10	4,65
	K	K	6,54	1,22	10	-3,46
	Nb	K	12,68	1,63	19,6	-6,92
	W	L	0,43	5,74	0,4	0,03
KNW3	O	K	60,77	0,40	60	0,77
	Na	K	15,92	0,93	10	5,92
	K	K	7,39	0,91	10	-2,61
	Nb	K	15,27	0,94	19,4	-4,13
	W	L	0,65	2,82	0,6	0,05

^a KNN: $K_{0,5}Na_{0,5}NbO_3$; KNW1: $K_{0,5}Na_{0,5}(Nb_{0,99}W_{0,01})O_3$; KNW2: $K_{0,5}Na_{0,5}(Nb_{0,98}W_{0,02})O_3$; KNW3: $K_{0,5}Na_{0,5}(Nb_{0,97}W_{0,03})O_3$.

As **Figuras 4.7a, 4.7d, 4.7g e 4.7j** mostram as isotermas de adsorção – dessorção de N_2 a $-196\text{ }^\circ\text{C}$. As **Figuras 4.7b, 4.7e, 4.7h e 4.7k** mostram o volume cumulativo de adsorção; e as **Figuras 4.7c, 4.7f, 4.7i e 4.7l** mostram a distribuição do tamanho de poros das amostras.

A **Tabela 4.2** contém um resumo das propriedades texturais incluindo área superficial específica por BET (S_{BET}), o volume de microporos (V_{micro}), o volume total de poros (V_{total}), o volume de mesoporos (V_{meso}) e o diâmetro principal de poro.

Figura 4.7. Análise textural e de porosidade do $\text{K}_{0,5}\text{Na}_{0,5}\text{NbO}_3$ (KNN) e das amostras dopadas com tungstênio: $\text{K}_{0,5}\text{Na}_{0,5}(\text{Nb}_{0,99}\text{W}_{0,01})\text{O}_3$ (KNW1); $\text{K}_{0,5}\text{Na}_{0,5}(\text{Nb}_{0,98}\text{W}_{0,02})\text{O}_3$ (KNW2); $\text{K}_{0,5}\text{Na}_{0,5}(\text{Nb}_{0,97}\text{W}_{0,03})\text{O}_3$ (KNW3). (a,d,g,j) Isotermas de adsorção-dessorção de N_2 a -196°C ; (b,e,h,k) Volume cumulativo de poro; (c,f,i,l) distribuição do tamanho de poro.



Todas as amostras seguem uma isoterma do tipo II, característica de materiais sorventes não porosos [37]; em conformidade, os materiais apresentam tanto baixa área superficial de BET ($14 - 18 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$), como baixo volume de poros ($0,010 - 0,015 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$). O aumento na dopagem de tungstênio afeta a propriedade textural dos materiais, mostrando um aumento da área superficial de BET, bem como do volume total de poros e do volume de microporos. No entanto, o volume de mesoporos aumenta a um valor máximo para KNW2, enquanto que o tamanho principal permanece constante a aproximadamente 1,8 nm.

Tabela 4.2. Propriedades texturais das amostras de $\text{K}_{0,5}\text{Na}_{0,5}\text{NbO}_3$ (KNN) e das amostras dopadas com tungstênio: $\text{K}_{0,5}\text{Na}_{0,5}(\text{Nb}_{0,99}\text{W}_{0,01})\text{O}_3$ (KNW1); $\text{K}_{0,5}\text{Na}_{0,5}(\text{Nb}_{0,98}\text{W}_{0,02})\text{O}_3$ (KNW2); $\text{K}_{0,5}\text{Na}_{0,5}(\text{Nb}_{0,97}\text{W}_{0,03})\text{O}_3$ (KNW3).

Amostra	$S_{\text{BET}}^{\text{a}}$ ($\text{m}^2 \text{ g}^{-1}$)	$V_{\text{micro}}^{\text{b}}$ ($\text{cm}^3 \text{ g}^{-1}$)	$V_{\text{total}}^{\text{c}}$ ($\text{cm}^3 \text{ g}^{-1}$)	$V_{\text{meso}}^{\text{d}}$ ($\text{cm}^3 \text{ g}^{-1}$)	$D_{\text{poro}}^{\text{e}}$ (nm)
KNN	14	0,005	0,010	0,005	1,80
KNW1	15	0,006	0,012	0,006	1,76
KNW2	16	0,006	0,015	0,009	1,73
KNW3	18	0,007	0,015	0,008	1,75

^a Área superficial específica foi determinada pela equação Brunauer – Emmett – Teller. ^b Volume de microporo (V_{micro}) foi obtido pelo modelo de Dubnin – Astakhov (DA). ^c Volume total de poros (V_{total}) foi obtido a partir do modelo DA. ^d Volume de mesoporos (V_{meso}) foi obtido da diferença: $V_{\text{total}} - V_{\text{micro}}$. ^e Tamanho principal de poro (D_{poro}) foi obtido por meio do modelo DA.

Os pós de KNN puro e os materiais dopados em estudo são compostos por uma estrutura equilibrada incluindo microporos (40–50%) e mesoporos (50–60%). O pó KNW3 mostra (Figura 4.7j) um ciclo de histerese H4 incipiente [37], indicando uma pronunciada adsorção de nitrogênio à baixa pressão relativa (P/P_0), a qual é associada com o preenchimento de microporos. O ciclo H4 é frequentemente encontrado em isotermas do tipo II para agregados de cristais como apresentado no presente trabalho. Uma contribuição no aumento monotômico para ambas as redes de micro e mesoporos é observado no volume cumulativo de poros (Figuras 4.7b, 4.7e, 4.7h e 4.7k), onde grandes microporos (1–2 nm) e pequenos mesoporos (2–8 nm) representam a mais importante contribuição no volume total de poros.

Uma detalhada análise na distribuição do tamanho de poros (Figuras 4.7c, 4.7f, 4.7i e 4.7l) mostram que todos os materiais são caracterizados por grandes microporos (1–2 nm) e pequenos mesoporos no intervalo de 2 a 8 nm. Esta característica está de acordo com diâmetro principal de poro (D_{pore}) de 1,8 nm, o qual se mantém similar em todos os materiais. Portanto,

a distribuição do tamanho de poros sugere que as amostras analisadas são compostas por ambos, micro e mesoporos, como reportado na **Tabela 4.2**. No entanto, de acordo com a isoterma do tipo II, a rede de microporos observada nas isotermas de adsorção/desorção de N_2 pode estar associada com espaços vazios entre partícula, como reportado anteriormente [19,20] para materiais de estrutura perovskita nanoestruturados.

4.3.2. Análise das ligações químicas por Espectroscopia na Região do Infravermelho e análise da propriedade óptica por Espectroscopia na Região do UV-Vis

Os espectros na região do infravermelho dos pós são mostrados na **Figura 4.8a**. Todos os pós possuem bandas de absorção em 3414 cm^{-1} e 1647 cm^{-1} associados ao estiramento ν_{OH} e à deformação δ_{OH} , respectivamente [38]. As duas bandas vibracionais observadas em 1252 cm^{-1} e 1366 cm^{-1} podem estar associadas a grupos óxido nítrico [39] formados durante o processo de pirólise [15], que pode estar quimicamente adsorvido na superfície dos niobatos alcalinos em estudo.

As bandas na região abaixo de 1000 cm^{-1} são associadas às vibrações da ligação Nb–O que compõem uma banda larga. Uma análise quantitativa nesta região foi realizada utilizando o ajuste teórico baseado na função Gaussiana. As **Figuras 4.8b–4.8e** mostram os espectros de absorção na região do infravermelho e o ajuste teórico das amostras. Quatro bandas foram identificadas no intervalo de $400\text{--}1000\text{ cm}^{-1}$. O ajuste foi baseado na minimização de desvios entre os espectros simulado e experimental. Alguns parâmetros selecionados destas bandas, como comprimento de onda da banda (W_{banda}), área da banda, intensidade de absorbância (I_{Abs}) e a largura a meia altura (FWHM) estão listados na **Tabela 4.3**.

As **Figuras 4.8b–4.8e** mostram uma primeira banda centrada entre $509\text{--}514\text{ cm}^{-1}$ de maior intensidade, nos espectros de FTIR, sendo que para a amostra KNW3, este máximo desloca para $509,2\text{ cm}^{-1}$ (**Figura 4.8e**). Esta banda pode estar relacionada com o modo vibracional Nb–O–Nb do octaedro NbO_6 , na estrutura perovskita [38,39]. Por outro lado, a segunda banda observada em $570,5\text{ cm}^{-1}$ na amostra KNN se desloca para baixo comprimento de onda ($565,7\text{ cm}^{-1}$), seguindo a mesma tendência da primeira banda. Esta banda pode estar associada ao modo vibracional ν_3 da ligação Nb–O–Nb do octaedro NbO_6 [40,41]. Para a terceira banda centrada em $663,3\text{ cm}^{-1}$, comparado à amostra KNN, um deslocamento monotônico é observado para baixo comprimento de onda com o aumento da dopagem de tungstênio, alcançando o valor mais baixo em $645,7\text{ cm}^{-1}$ na amostra KNW3. A mesma

tendência é detectada para as quatro bandas observada em $808,4\text{ cm}^{-1}$ na amostra KNN, com um deslocamento para $795,3\text{ cm}^{-1}$ na amostra KNW3. Estas duas bandas têm sido associadas ao alargamento assimétrico da ligação Nb–O na estrutura perovskita [40]. As mudanças observadas nos espectros de FTIR sugerem um aumento das distorções no KNN por diferentes distâncias de ligação, devida à ocupação dos átomos de tungstênio no sítio-B da estrutura hospedeira. Esta influência é discutida na **seção 4.3.4**.

Figura 4.8. (a) Espectros de absorção na região do infravermelho do $\text{K}_{0,5}\text{Na}_{0,5}\text{NbO}_3$ (KNN) e das amostras dopadas com tungstênio: $\text{K}_{0,5}\text{Na}_{0,5}(\text{Nb}_{0,99}\text{W}_{0,01})\text{O}_3$ (KNW1); $\text{K}_{0,5}\text{Na}_{0,5}(\text{Nb}_{0,98}\text{W}_{0,02})\text{O}_3$ (KNW2); $\text{K}_{0,5}\text{Na}_{0,5}(\text{Nb}_{0,97}\text{W}_{0,03})\text{O}_3$ (KNW3). (b-e) Ajuste teórico (linha vermelha) da deconvolução dos espectros (linha preta) na região do infravermelho abaixo de 1000 cm^{-1} .

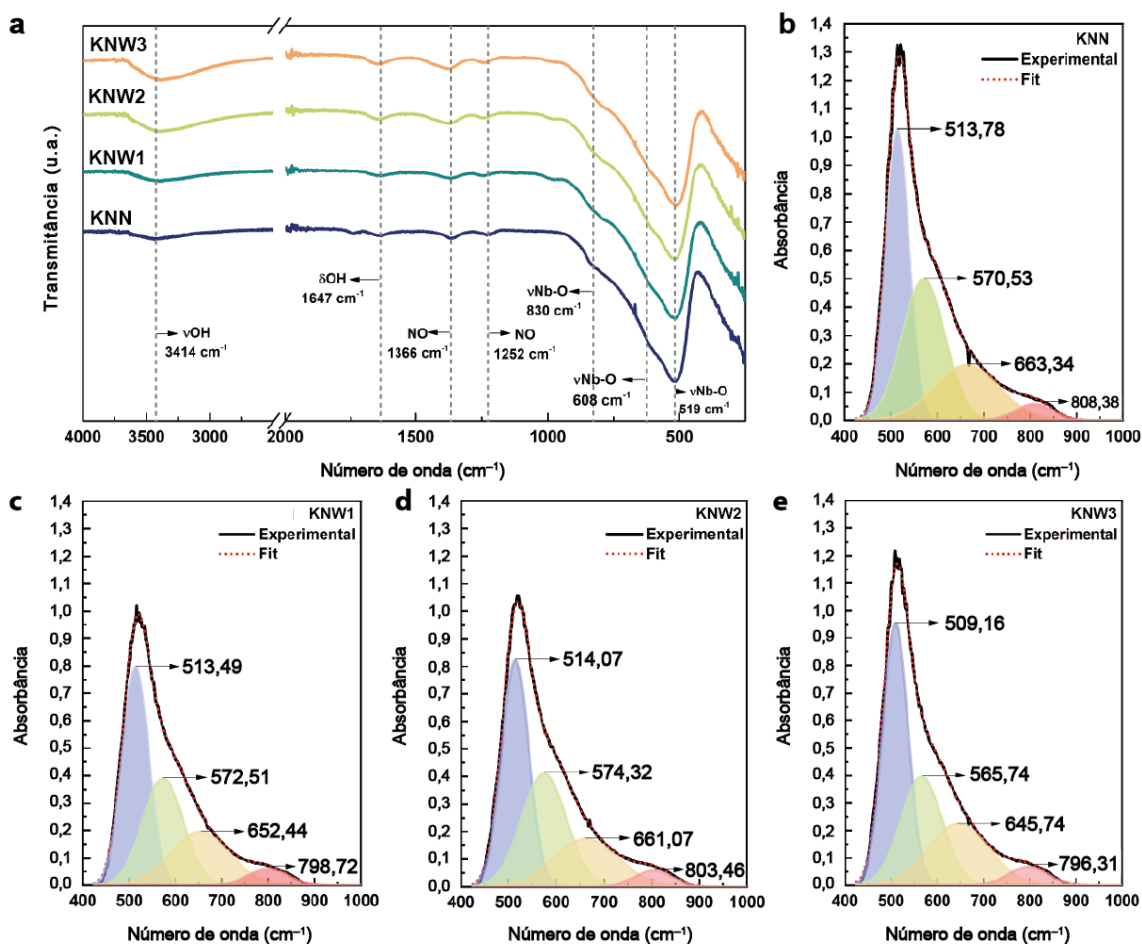


Tabela 4.3. Dados obtidos da deconvolução dos espectros de FTIR do $K_{0,5}Na_{0,5}NbO_3$ (KNN) e das amostras dopadas com tungstênio: $K_{0,5}Na_{0,5}(Nb_{0,99}W_{0,01})O_3$ (KNW1); $K_{0,5}Na_{0,5}(Nb_{0,98}W_{0,02})O_3$ (KNW2); $K_{0,5}Na_{0,5}(Nb_{0,97}W_{0,03})O_3$ (KNW3) na região abaixo de 1000 cm^{-1} e características ópticas obtidas por meio da análise dos espectros de absorção na região do UV-Vis.

Amostra	$W_{\text{banda}} (\text{cm}^{-1})^a$	Área ^b	$I_{\text{abs}} (\text{u.a.})^c$	FWHM (cm^{-1}) ^d	$\lambda_{\text{abs-fóton}} (\text{nm})^e$	$E_{\text{bg}} (\text{eV})^f$
KNN	513,78	63,78	1,025	58,48	387	3,20
	570,53	57,56	0,500	108,22		
	663,34	34,33	0,197	163,89		
	808,38	5,872	0,058	94,42		
KNW1	513,49	57,20	0,797	67,39	388	3,19
	572,51	42,74	0,390	102,94		
	652,44	30,86	0,195	148,73		
	798,72	6,488	0,061	99,63		
KNW2	514,07	58,69	0,824	66,93	385	3,21
	574,32	48,18	0,411	110,11		
	661,07	29,54	0,175	158,95		
	803,46	5,760	0,059	91,93		
KNW3	509,16	65,65	0,954	64,64	387	3,20
	565,74	44,33	0,396	105,18		
	645,74	36,89	0,225	154,10		
	796,31	7,231	0,068	99,67		

^a Número de onda da banda (W_{banda}). ^b Área da banda. ^c Intensidade da absorbância (I_{abs}). ^d Largura à meia altura (FWHM). ^e Máximo comprimento de onda de absorção. ^f Energia de banda proibida.

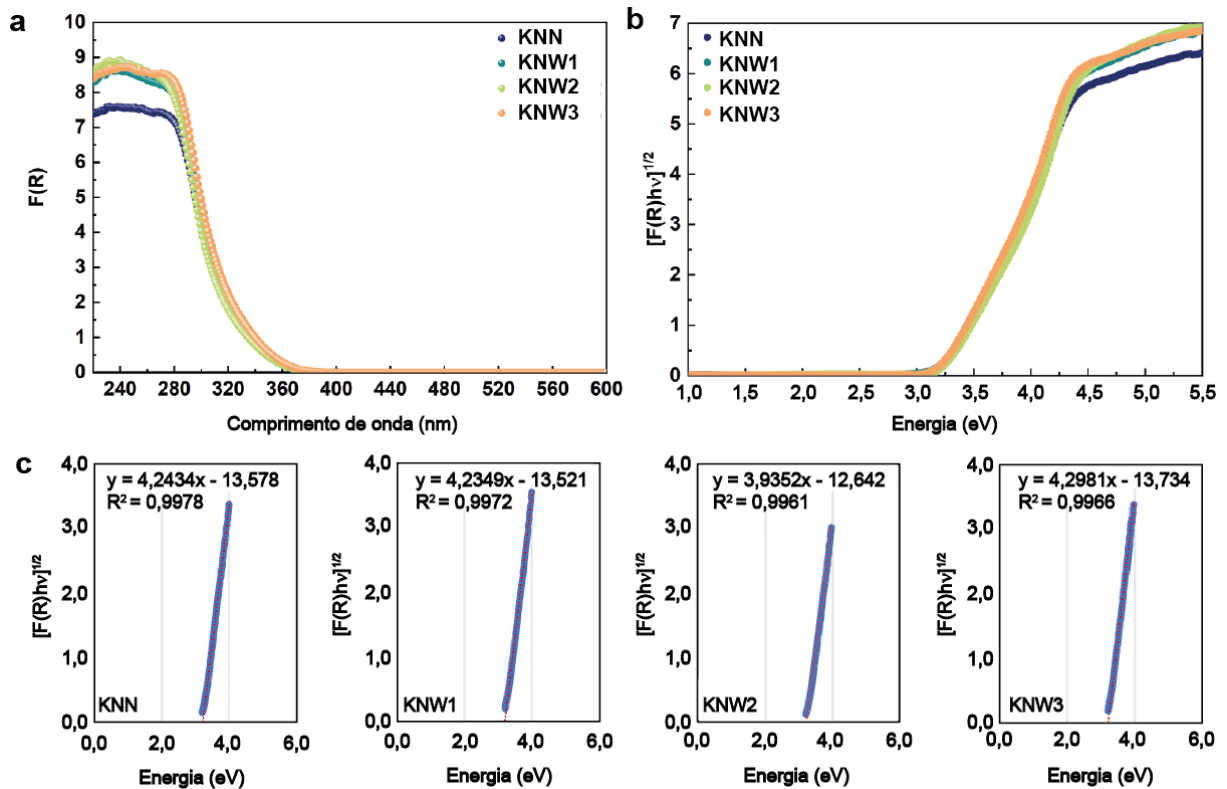
A **Figura 4.9a** mostra o espectro de absorção na região do ultravioleta-visível (UV-Vis) da amostra de KNN e do conjunto de amostras dopadas: KNW1, KNW2 e KNW3.

As amostras exibem uma banda na região entre 220 nm e 300 nm, com uma banda de máxima absorção em 243 nm atribuída à transferência de carga ligante–metal da transição O^{2-} ao Nb^{5+} [42]. As amostras dopadas com tungstênio mostram um aumento da intensidade de absorção. A inflexão observada em 270 nm é mais evidente na amostra KNW3 e pode ser atribuída a um alto grau de distorção no octaedro NbO_6 [42,43], devido à substituição parcial de nióbio por tungstênio no octaedro NbO_6 . Este resultado está de acordo com os deslocamentos de bandas para menor comprimento de onda, derivada da espectroscopia na região do infravermelho, os quais estão associados com diferentes distâncias de ligação Nb–O.

O método de Tauc (**Figura 4.9b**) foi usado para determinar a energia de banda proibida (E_{bg}), assumindo uma transição indireta [21]. A posição E_{bg} foi determinada pelo intercepto da

regressão linear na representação gráfica de Tauc (**Figura 4.9c**). Um resumo das energias de banda proibidas está listado na **Tabela 4.3**.

Figura 4.9. (a) Espectros de absorção na região do ultravioleta-visível em termos da teoria de Kubelka-Munk do $K_{0,5}Na_{0,5}NbO_3$ (KNN) e das amostras dopadas com tungstênio: $K_{0,5}Na_{0,5}(Nb_{0,99}W_{0,01})O_3$ (KNW1); $K_{0,5}Na_{0,5}(Nb_{0,98}W_{0,02})O_3$ (KNW2); $K_{0,5}Na_{0,5}(Nb_{0,97}W_{0,03})O_3$ (KNW3). (b) Representação gráfica do método de Tauc para transição indireta. (c) Regressão linear do método de Tauc no intervalo de 3,2–4,0 eV.



Os dados da **Tabela 4.3** mostram que as amostras exibem uma energia de banda proibida similar com um valor médio de $3,2 \pm 0,01$ eV, o que significa que a máxima absorção de fótons ocorre em 387 nm (região UV-A). A E_{bg} (3,20 eV) do KNN e das amostras dopadas com tungstênio está abaixo dos valores reportados para o $NaNbO_3$ (3,49 eV) e $KNbO_3$ (3,27 eV) [44,45]. O presente valor de E_{bg} para as amostras de KNN e de KNN dopados estão de acordo com os resultados reportados por Khorrami *et al.* [46] (3,17 eV) para o KNN sintetizado via sol-gel. No entanto, valores de E_{bg} estão muito abaixo do valor de energia reportado por Sun *et al.* [47] (3,5 eV), para o KNN dopado com Mn preparado por processamento térmico rápido. O contraste de valores sugere que as propriedades ópticas do KNN pode ser influenciado pelo método de síntese e os parâmetros experimentais. De acordo com Stopic *et al.* [48], o tempo de

residência (t) das gotículas durante o processo de pirólise pode ser estimado pela **equação 4.3**, onde t é o tempo de residência, V é o volume da zona de aquecimento, T_o é a temperatura ambiente, q é a taxa de fluxo e T_r é a temperatura de pirólise.

$$t = \left(\frac{V \times T_o}{q \times T_r} \right) \quad (4.3)$$

Os materiais analisados foram preparados em um tubo de 1 m de comprimento e 0,041 m de diâmetro. A zona de aquecimento na câmara de pirólise corresponde a 0,58 m de comprimento. Portanto, o tempo de residência estimado das gotículas durante a síntese do KNN e das amostras dopadas com tungstênio foi de 0,047 min (2,82 s). Assim, a exposição das partículas à temperatura de 700°C é notavelmente rápida usando o spray pirólise ultrassônico, do que o procedimento reportado por Sun *et al.* [47], usando o processamento térmico rápido (360 s). Portanto, as condições de síntese por spray pirólise são favoráveis [19,20,48], se comparado a processos tradicionais de síntese como reação do estado sólido [10] e sol-gel [46].

4.3.3 Análise estrutural e refinamento da estrutura do $K_{0,5}Na_{0,5}NbO_3$

A **Figura 4.10a** mostra os difratogramas do KNN puro e das amostras dopadas com tungstênio. As linhas de difração correspondem à fase KNN, não sendo detectadas linhas de difração relacionadas a fases secundárias nas amostras dopadas com tungstênio. Portanto, a substituição de Nb^{5+} por W^{6+} na estrutura hospedeira do niobato de sódio e potássio foi obtida efetivamente pelo método de spray pirólise.

Uma análise das reflexões (200) e (220) na **Figura 4.10b** mostra um deslocamento para menores ângulos em 2θ . Nas dopagens de 0,02 (KNW2) e 0,03 mol (KNW3) de tungstênio, o deslocamento se torna evidente. Uma mudança para menores ângulos em 2θ pode estar associado à uma expansão ou distorção da célula unitária do KNN, devido a diferença no raio iônico efetivo do Nb^{5+} (64 pm) e W^{6+} (60 pm) [49]. Além disso, alguns defeitos podem estar associados com a dopagem aliovalente de W^{6+} , que introduz defeitos pontuais (vacâncias no sítio-A) ou diferentes estados de valência no sítio-B da estrutura do KNN [49].

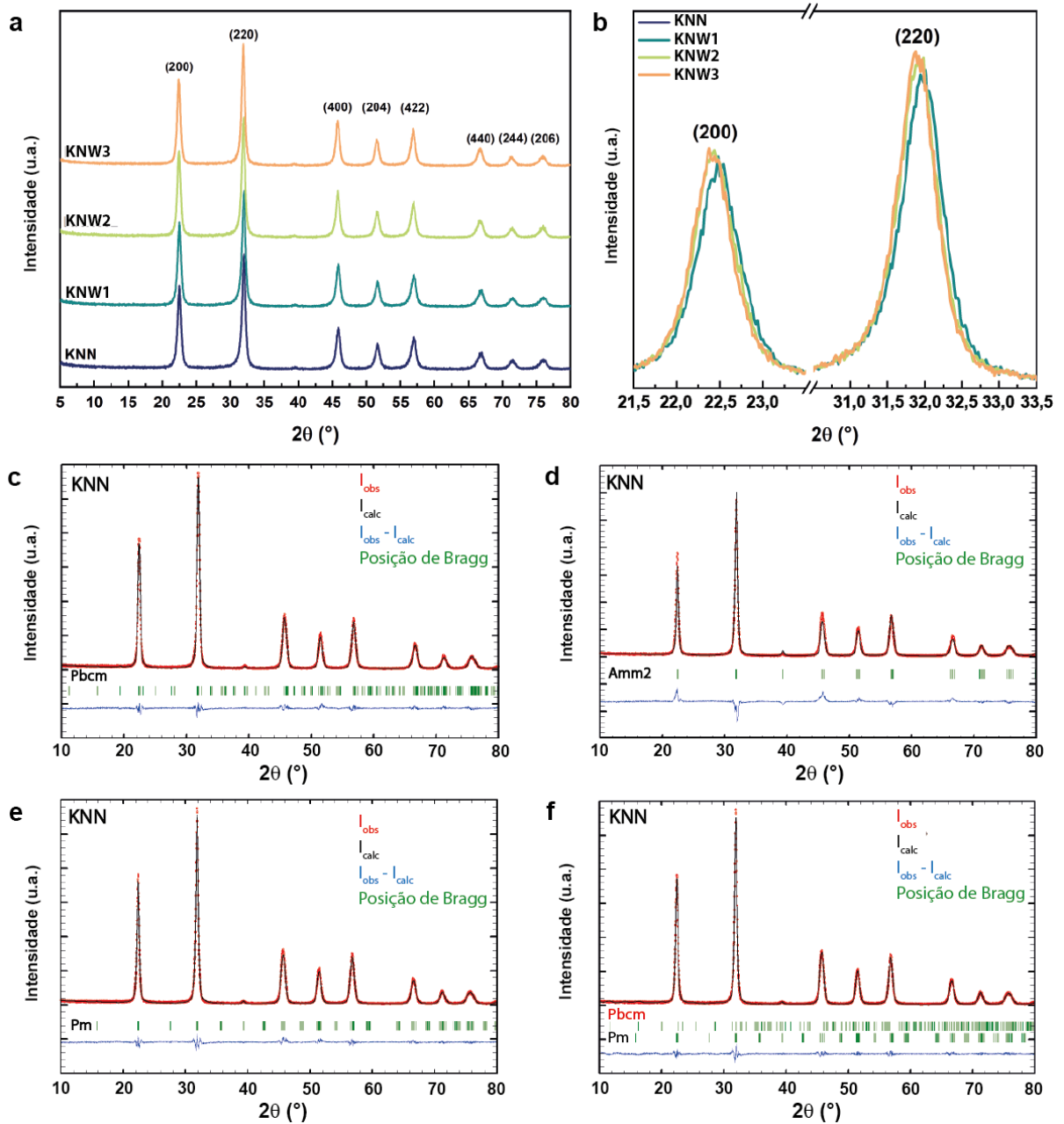
Algumas bandas de FTIR discutidas acima têm sido associadas às ligações Nb–O–Nb, as quais deslocam para menores comprimentos de onda, indicando um aumento na distância de ligação Nb–O, como sugerido no refinamento pelo método de Rietveld, discutido a seguir.

Johnston *et al.* [7] reportou que o niobato de sódio cristaliza com simetria ortorrômbica centrossimétrica de grupo espacial *Pbcm*. Entretanto, o niobato de sódio e potássio pode também cristalizar como acêntrico de simetria ortorrômbica e grupo espacial *Amm2* ou, então, de simetria monoclinica com grupo polar *Pm* [9]. Nesse sentido, o refinamento estrutural das presentes amostras KNN e as composições dopadas KNNW1, KNNW2 e KNNW3 foi analisado considerando três tipos de simetrias cristalinas: ortorrômbico, *Amm2* (38) – ICSD 253347 [50]; ortorrômbico, *Pbcm* (57) – ICSD 247310 [7] e monoclinico, *Pm* (06) – ICSD 173740 [51]. Os padrões de difração da amostra KNN refinados via método de Rietveld são mostrados nas **Figuras 4.10c–4.10f**. Os parâmetros de rede e o volume de célula unitária do KNN estão inclusos na **Tabela A2 (apêndice)**, enquanto as posições de Wyckoff (WP), posições atômica, fator isotrópico e fator de ocupação para diferentes simetrias estão incluídas nas **Tabelas A3–A5**.

De acordo com a **Figura 4.10d**, o refinamento realizado considerando a simetria ortorrômbica com grupo espacial *Amm2* não apresentou bom ajuste para as reflexões na região 2θ entre 20° e 50° ($R_p = 16.4$; $R_{wp} = 19.1$; $R_{exp} = 8.74$; $\chi^2 = 4.75$). Por outro lado, os refinamentos realizados para a simetria ortorrômbica (**Figura 4.10c**) com grupo espacial *Pbcm* ($R_p = 9.01$; $R_{wp} = 11.8$; $R_{exp} = 8.60$; $\chi^2 = 1.87$) e a simetria monoclinica (**Figura 4.10e**) com grupo espacial *Pm* ($R_p = 9.29$; $R_{wp} = 12.1$; $R_{exp} = 8.69$; $\chi^2 = 1.94$) apresentaram os melhores ajustes.

Estes resultados indicam uma possível coexistência de ambas as simetrias: ortorrômbica *Pbcm* e monoclinica *Pm*. Baseado nestes dados, o teor de cada fase no KNN foi estimado a partir do padrão de difração (**Figura 4.10f**), refinado pelo método de Rietveld, considerando ambas as simetrias ortorrômbica e monoclinica ($R_p = 6.77$; $R_{wp} = 9.80$; $R_{exp} = 7.70$; $\chi^2 = 1.62$). Portanto, a análise pelo refinamento indica que o pó de KNN obtido por spray pirólise é composto por 76,9% e 23,1% das simetrias monoclinica e ortorrômbica, respectivamente. Como a simetria monoclinica é predominante no KNN, esta simetria foi considerada para a análise das amostras de KNN dopadas com tungstênio. Os dados do refinamento do padrão de difração para estas amostras são mostrados na **Figura A1** e nas **Tabelas A6 – A9 (ver apêndice)**. A célula unitária do KNN para as simetrias ortorrômbica e monoclinica são mostradas na **Figura 4.11**.

Figura 4.10. (a) Difratomogramas de raios X do $\text{K}_{0,5}\text{Na}_{0,5}\text{NbO}_3$ (KNN) e das amostras dopadas com tungstênio: $\text{K}_{0,5}\text{Na}_{0,5}(\text{Nb}_{0,99}\text{W}_{0,01})\text{O}_3$ (KNW1); $\text{K}_{0,5}\text{Na}_{0,5}(\text{Nb}_{0,98}\text{W}_{0,02})\text{O}_3$ (KNW2); $\text{K}_{0,5}\text{Na}_{0,5}(\text{Nb}_{0,97}\text{W}_{0,03})\text{O}_3$ (KNW3). (b) Ampliação da região 2θ : $21,5^\circ$ – $33,5^\circ$. Difrátograma com refinamento pelo método de Rietveld do niobato de sódio e potássio com: (c) simetria ortorrômbica e grupo espacial *Pbcm*; (d) simetria ortorrômbica e grupo espacial *Amm2*; (e) simetria monoclinica e grupo espacial *Pm*; (f) Difrátograma de raios X com refinamento pelo método de Rietveld considerando ambas as simetrias: ortorrômbica *Pbcm* e monoclinica *Pm*.

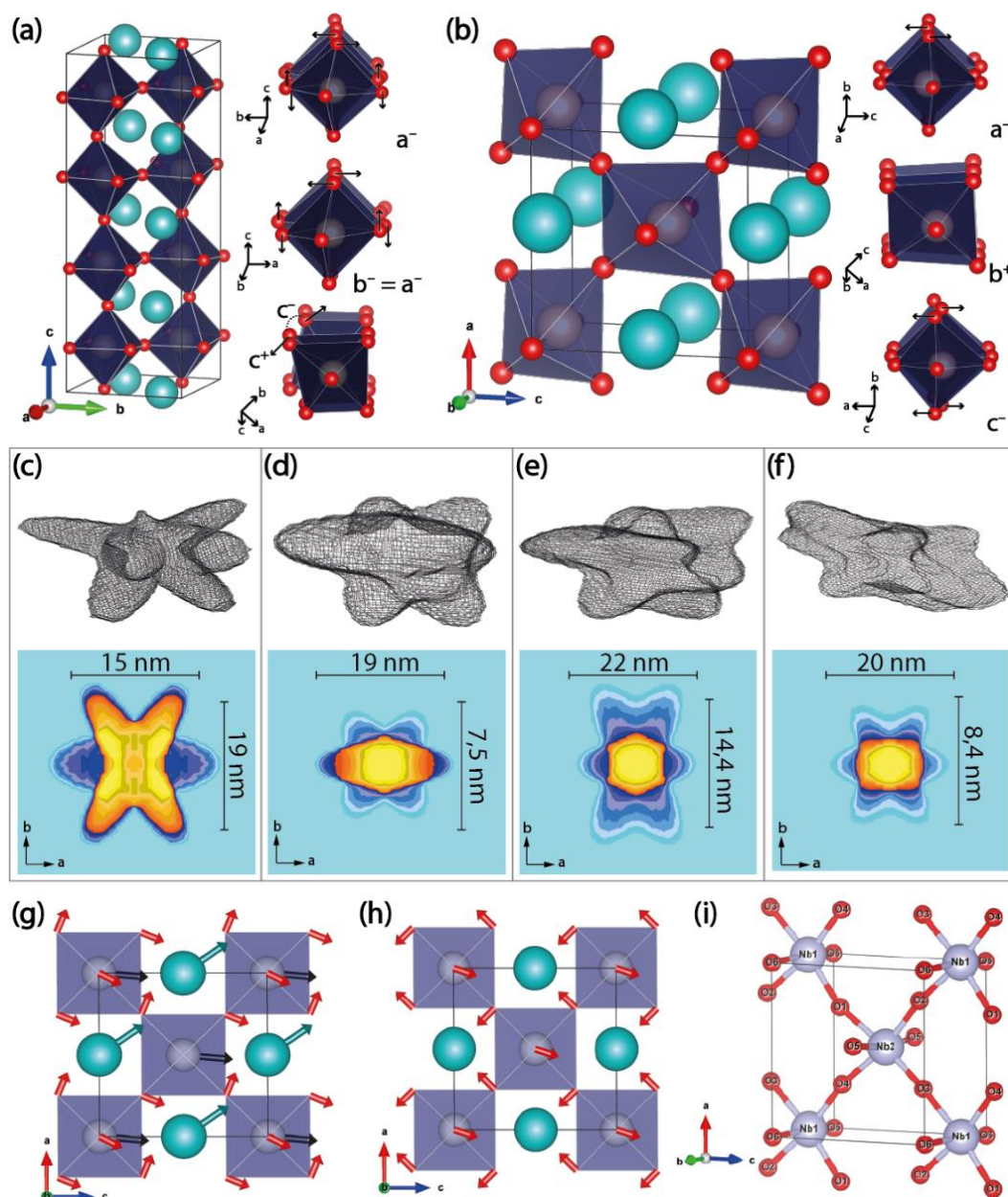


De acordo com a **Figura 4.11a**, a simetria ortorrômbica pode ser descrita por um conjunto de rotação dos octaedros. Seguindo a notação de Glazer [52], são observados dois

sistemas de rotação na simetria ortorrômbica $Pbcm$: $a^- a^- c^+$ e $a^- a^- c^-$. Como pode ser visto na representação do octaedro da simetria ortorrômbica, **Figura 4.11a**, a primeira rotação $a^- a^- c^+$ indica que o primeiro e o segundo octaedro estão em fase ao longo da direção c ; enquanto que a segunda rotação $a^- a^- c^-$ indica que o segundo octaedro está fora de fase, em relação ao terceiro octaédrico ao longo da direção c . Em contraste, a **Figura 4.11b** mostra que a simetria monoclinica pode ser descrita pela rotação octaedral $a^- b^+ c^-$. Este resultado está de acordo com o sistema de rotação descrito por Baker *et al.* [9] para o KNN, o qual apontou que o sistema $a^- b^+ c^-$ está presente na fase rica em sódio, enquanto o sistema $a^0 b^+ c^0$ é observado na fase rica em potássio. Em outras palavras, o sistema de rotação presente no KNN na simetria monoclinica é sensível à composição da estrutura. O octaedro mostrado na **Figura 4.11b**, ocupado por nióbio, é levemente fora de fase ao longo da direção a e c . Isto pode ser um indicativo de que os átomos de K^+ e Na^+ estão em equilíbrio de ocupação nos sítios cristalográficos do KNN. Nesse sentido, o comportamento observado para as amostras baseadas em niobato de sódio e potássio podem ser descritas como uma junção de duas composições química idênticas, porém de estruturas e/ou fase cristalina distintas.

A junção de dois ou mais semicondutores distintos têm sido exploradas em sistemas de heterojunção, onde a combinação de bandas de energia e a construção de campos elétricos é formada devido a flexão de ligação na interface, a qual amplia o tempo de vida dos transportadores de cargas e dificulta o processo de recombinação [53]. No entanto, alternativamente a sistemas de heterojunção, tais características têm sido exploradas também em materiais polimorfos em termos de homojunção. Na homojunção, os materiais fabricados possuem composição e/ou estrutura cristalina idêntica, que pode providenciar continuidade de ligação de banda e acelerar a transferência de cargas através da interface mais facilmente. Por exemplo, Wang *et al.* [54] reportaram que a junção das fases α - e β - Ga_2O_3 favorece o aumento da fotoatividade do material em relação às fases α e β puras. Pan *et al.* [53] também reportaram que uma junção das fases anatase e rutila criaram um sistema p-n, o qual permitiu maior atividade catalítica na evolução de H_2 . Estes autores concluíram que o aumento da atividade fotocatalítica foi devido à criação de um campo elétrico interno na homojunção. No caso do TiO_2 , a homojunção das fases n- TiO_2 e p- TiO_2 favoreceu a migração de elétrons para a banda de condução do n- TiO_2 , enquanto os buracos moveram em direção à banda de valência do p- TiO_2 . Portanto, a homojunção observada no niobato de sódio e potássio em termos de simetrias ortorrômbica $Pbcm$ e monoclinica Pm pode ser uma promissora contribuição em direção à otimização de catalisadores multifuncionais promovidos por diferentes sítios ativos.

Figura 4.11. Célula unitária e sistema de rotação do octaedro NbO_6 do $\text{K}_{0,5}\text{Na}_{0,5}\text{NbO}_3$: (a) simetria ortorrômbica e grupo espacial $Pbcm$; (b) simetria monoclinica e grupo espacial Pm . Formato anisotrópico de cristalito dos pós: (c) $\text{K}_{0,5}\text{Na}_{0,5}\text{NbO}_3$ (KNN), (d) $\text{K}_{0,5}\text{Na}_{0,5}(\text{Nb}_{0,99}\text{W}_{0,01})\text{O}_3$ (KNW1), (e) $\text{K}_{0,5}\text{Na}_{0,5}(\text{Nb}_{0,98}\text{W}_{0,02})\text{O}_3$ (KNW2), (f) $\text{K}_{0,5}\text{Na}_{0,5}(\text{Nb}_{0,97}\text{W}_{0,03})\text{O}_3$ (KNW3). Representação esquemática dos modos de simetria (g) GM4– e (h) GM5–. (i) Estrutura cristalina da simetria monoclinica.



A fração representativa (23,1%) da fase KNN de simetria ortorrômbica pode estar relacionada aos parâmetros experimentais do processo de síntese. A **Figura 4.10** mostra que o pó de KNN, preparado via spray pirólise ultrassônico, exibe relativa baixa cristalinidade e larga

linha de difração, se comparado com pós de KNN obtidos por meio da reação do estado sólido [6]. Por outro lado, o padrão de difração do KNN, obtido no presente trabalho, é similar ao reportado por Khorrami *et al.* [46] via sol-gel e calcinação a 600°C por 4 horas. O alargamento de pico observado nos presentes materiais pode ser devido às variáveis físico-químicas, do processo de síntese, juntamente com o curto tempo de residência (2,81 s) das gotículas na zona de pirólise [15,19]. Portanto, as condições experimentais utilizadas no presente trabalho resultam em uma menor fração da fase cristalina na simetria ortorrômbica não-polar, enquanto a fase majoritária do KNN permanece na simetria monoclinica polar.

Além disso, os pós de KNN puro e dopados com tungstênio exibem um formato anisotrópico de cristalito alongado com bordas pontiagudas, como pode ser visto nas **Figuras 4.11c–4.11f**. Portanto, as partículas esféricas, observadas nas imagens de TEM (**Figuras 4.4**), são nanoestruturadas e conformada por pequenas unidades de cristalitos do óxido [19,20]. O tamanho médio anisotrópico de cristalito para as partículas de KNN e KNN dopado com tungstênio estão listados na **Tabela 4.4**.

Tabela 4.4. Tamanho médio de cristalito da amostra de $K_{0,5}Na_{0,5}NbO_3$ (KNN) e das amostras dopadas com tungstênio: $K_{0,5}Na_{0,5}(Nb_{0,99}W_{0,01})O_3$ (KNW1); $K_{0,5}Na_{0,5}(Nb_{0,98}W_{0,02})O_3$ (KNW2); $K_{0,5}Na_{0,5}(Nb_{0,97}W_{0,03})O_3$ (KNW3).

Identificação	Fórmula	Cristalito (nm) ^a
KNN	$K_{0,5}Na_{0,5}NbO_3$	20,94[8,4]
KNW1	$K_{0,5}Na_{0,5}(W_{0,01}Nb_{0,99})O_3$	9,85[3,5]
KNW2	$K_{0,5}Na_{0,5}(W_{0,02}Nb_{0,98})O_3$	11,53[4,4]
KNW3	$K_{0,5}Na_{0,5}(W_{0,03}Nb_{0,97})O_3$	11,36[4,0]

^a Os valores entre colchetes correspondem ao desvio padrão (anisotropia)

De acordo com a **Tabela 4.4**, o tamanho médio de cristalito para o KNN é de 21 nm, enquanto as amostras dopadas com tungstênio possuem cristalitos com tamanho médio entre 10–11 nm. Portanto, é notável a diminuição do tamanho médio de cristalito com a inserção de W^{6+} na estrutura hospedeira do KNN. Este fato pode estar associado com a diminuição das vacâncias de oxigênio, como reportado por Couselo *et al.* [55] para o TiO_2 dopado com tungstênio. Além disso, o deslocamento dos átomos de Nb^{5+} , pela inserção de W^{6+} , deve afetar o processo de cristalização das partículas durante a síntese pirolítica, uma vez que o raio iônico efetivo do W^{6+} (60 pm) é menor ao do Nb^{5+} (64 pm) [49]. O tamanho de cristalito do pó de KNN obtido via spray pirólise ultrassônico é menor do que o pó de KNN obtido via sol-gel

(23,7 nm) [46]. Portanto, a técnica de spray pirólise apresenta uma grande vantagem em produzir pó de KNN de forma rápida e sem a representativa perda na cristalinidade. Isto é devido a cada gotícula agir como reator individual em microescala, como discutido acima.

4.3.4 Análise estrutural do $K_{0,5}Na_{0,5}NbO_3$ -dopado com tungstênio

A influência da dopagem de tungstênio na estrutura hospedeira do KNN foi avaliada por decomposição de simetria. Essas análises foram conduzidas assumindo a simetria monoclinica como dominante, tanto na amostra KNN quanto nas amostras KNW1, KNW2 e KNW3. Diferente do refinamento pelo método de Rietveld, a decomposição do modo de simetria transforma uma estrutura Aristotype (alta simetria) em uma estrutura Hetotype (baixa simetria) [28]. A estrutura cúbica Aristotype $Pm-3m$, a mais alta simetria encontrada no niobato de sódio e potássio, foi transformada em Hettotype Pm , conforme a matriz transformação $(-a-b, c, -a+b)(0, 0, \frac{1}{2})$. O primeiro termo em parênteses indica a parte rotacional da transformação relacionada com os parâmetros de rede da alta e baixa simetrias; e a segunda parte define a origem do deslocamento entre as simetrias. A **Tabela 4.5** lista um resumo dos valores de entrada das estruturas Aristotype (alta simetria) e Hettotype (baixa simetria) e a matriz transformação relacionada com a simetria monoclinica usada no programa AMPLIMODES e refinado no programa FullProf. A estrutura de alta simetria é quebrada pelas distorções relacionadas ao subgrupo isotrópico, representado pelos modos de simetria adaptado. Esta abordagem muda as amplitudes dos modos de simetria adaptados, ao invés das coordenadas atômica individuais. A natureza das distorções, que converte a estrutura de alta simetria em uma de baixa simetria, é descrita por um conjunto de deslocamentos atômicos e rotação do octaedro, relacionados aos modos de simetria [28]. Em conformidade, a simetria cúbica pode ser quebrada por representações irreduzíveis (Irrep) de sete modos de simetria (GM4-; GM5-; M1+; M2+; M3+; M4+; M5-), dando origem à simetria monoclinica.

Tabela 4.5. Valores de entrada no programa AMPLIMODES [27]: estrutura Aristotype (alta simetria) e estrutura Hettotype (baixa simetria) e a matriz transformação.

Estrutura de alta simetria					
221					
3,94018	3,94018	3,94018	90,00	90,00	90,00
3					
Na K	1	1b	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$
Nb	1	1a	0	0	0
O	1	3d	$\frac{1}{2}$	0	0
Estrutura de baixa simetria					
6					
5,64304	3,93188	5,61260	90,00	89,9136	90,00
10					
Na K	1	1a	0,516	0,000	0,071
Na K	2	1a	0,060	0,000	0,538
Nb	1	1b	0,011	$\frac{1}{2}$	0,051
Nb	2	1b	0,512	$\frac{1}{2}$	0,549
O	1	1b	0,758	$\frac{1}{2}$	0,227
O	2	1b	0,788	$\frac{1}{2}$	0,758
O	3	1b	0,285	$\frac{1}{2}$	0,789
O	4	1b	0,276	$\frac{1}{2}$	0,264
O	5	1a	0,543	0,000	0,531
O	6	1a	0,000	0,000	0,000
Matriz transformação					
$\left(\begin{array}{ccc c} -1 & 0 & -1 & 0 \\ -1 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 1/2 \end{array} \right)$					

O modo de simetria GM4 – é octodimensional, ou seja, a distorção GM4 – pode ser descrita por oito modos base, sendo quatro modos para os átomos de oxigênio, dois modos para os átomos Na/K e dois modos para os átomos de Nb. O modo GM5 – é bidimensional e está associado exclusivamente com o deslocamento dos átomos de oxigênio. O conjunto de modos base M1+; M2+; M3+ e M4+ são unidimensionais, relacionados a distorções de átomos de oxigênio, sendo M2+ e M3+ associados ao sistema de rotação $a^0a^0c^+$, de acordo com a notação de Glazer [52]. O modo base M5 – é hexadimensional, envolvendo dois modos de distorção para os átomos de oxigênio, dois modos para os átomos Na/K e dois para os átomos de Nb. A representação irreduzível (Irrep) dos modos de simetria estão listados na **Tabela 4.6**.

Tabela 4.6. Representações irreduzíveis (Irrep) usadas na decomposição da simetria cúbica de grupo espacial $Pm\bar{3}m$, em monoclinica de grupo espacial Pm .

Átomos	WP ^a	Modo Irrep ^b
$Pm\bar{3}m \rightarrow Pm$		
O1	3d	GM4-(4) GM5-(2) M1+(1) M2+(1) M3+(1) M4+(1) M5-(2)
Na1/K1	1b	GM4-(2) M5-(2)
Nb1	1a	GM4-(2) M5-(2)

^a WP é a posição de Wyckoff. ^b Irrep é o conjunto de representações irreduzíveis dos modos de simetria. Esta lista é parte dos dados de saída do programa AMPLIMODE inserido no programa FullProf. O número em parênteses indica o número de modos transformados, conforme a Irrep correspondente.

O tratamento da decomposição de simetria permite refinar os modos de simetria, ao invés das coordenadas atômicas. A partir desta abordagem, o valor de amplitude para cada modo de simetria é obtido. O conjunto de modos de simetria, o subgrupo isotrópico e a amplitude obtida da transformação da simetria cúbica em monoclinica estão listadas na **Tabela 4.7**.

Tabela 4.7. Representações irreduzíveis (Irrep), subgrupo isotrópico relativo e amplitudes correlatas obtidas da decomposição da simetria cúbica de grupo espacial $Pm\bar{3}m$ em simetria monoclinica de grupo espacial Pm do $K_{0,5}Na_{0,5}NbO_3$ (KNN) e das amostras dopadas com tungstênio: $K_{0,5}Na_{0,5}(Nb_{0,99}W_{0,01})O_3$ (KNW1); $K_{0,5}Na_{0,5}(Nb_{0,98}W_{0,02})O_3$ (KNW2); $K_{0,5}Na_{0,5}(Nb_{0,97}W_{0,03})O_3$ (KNW3).

Irrep	Subgrupo isotrópico	Amplitude (Å)			
		KNN	KNW1	KNW2	KNW3
GM4-	Pm (6)	0,93	1,28	0,82	0,99
GM5-	Pm (6)	0,00	0,23	0,28	0,61
M1+	P4/mmm (123)	0,12	0,10	0,23	0,25
M2+	P4/mbm (127)	0,05	0,00	0,22	0,44
M3+	P4/mbm (127)	0,02	0,00	0,00	0,00
M4+	P4/mmm (123)	0,11	0,50	0,00	0,00
M5-	P2/m (10)	0,20	0,00	0,064	0,029

De acordo com os dados apresentados na **Tabela 4.7**, a simetria monoclinica é estabilizada por meio da distorção GM4-, devido sua amplitude ser a maior dentre o conjunto de modos da Irrep no KNN e KNN dopado com tungstênio. O modo GM4- é associado a uma distorção polar. Nesse sentido, a **Figura 4.11g**, mostra que a distorção GM4- é composta do

deslocamento de átomo de oxigênio (flecha vermelha), átomos Na/K (flecha verde) e Nb/W (flecha preta). Em ambos os átomos de oxigênio e Nb/W, o deslocamento é orientado ao longo da direção c [001], enquanto os átomos Na/K se deslocam ao longo da direção [101].

O deslocamento dos cátions leva à formação de um momento de dipolo no octaedro NbO_6 . Isto pode ser visto pelo representativo aumento na amplitude da distorção GM4- de 0,93 Å no KNN para 1,28 Å no KNW1. Entretanto, a distorção GM4- é relaxada nos pós KNW2 e KNW3, diminuindo a amplitude para 0,82 Å e 0,99 Å, respectivamente.

É interessante notar que o modo GM5- aumenta monotonicamente a amplitude de 0 Å no KNN para 0,61 Å no KNW3. Como pode ser visto na **Figura 4.11h**, o modo GM5- é uma distorção não-polar associada ao deslocamento atômico de oxigênios (flecha vermelha). Estes resultados sugerem que a inserção de tungstênio na estrutura hospedeira do KNN promove um aumento na polarização do octaedro por meio do modo de distorção GM4- . No entanto, a polarização é compensada pelo deslocamento oposto dos oxigênios pelo modo de distorção GM5- . Este resultado está de acordo com o valor de banda proibida (**Tabela 4.3**) estimado para a mostra KNW1, a partir da representação gráfica de Tauc, sugerindo que há uma intrínseca relação entre a polarização e a fotoatividade. É importante ressaltar que nosso grupo reportou [10] uma similar correlação na estrutura $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$ preparada por reação do estado sólido. A expansão da rede do KNN por tungstênio leva a uma maior aproximação dos átomos de oxigênio vizinhos, que afetam o ponto crítico, dando origem a uma repulsão entre os átomos de oxigênio. As **Tabelas A10** e **A11** listam um resumo das distâncias de ligações Nb–O nos octaedros de Nb1 e Nb2. De forma geral, todos os pós de niobato de sódio e potássio analisados mostram um aumento na distância média de ligação no octaedro do Nb1. No entanto, esta tendência é oposta no octaedro do Nb2, onde todas as amostras dopadas com tungstênio mostram uma diminuição na distância média de ligação. A **Tabela 4.8** mostra a distorção relativa do octaedro (Δ_d) individual estimado pela **equação 4.4** [56], onde δ_n é o desvio de cada distância de ligação Nb–O relativo à média das distâncias de ligação ($\bar{\delta}$) nos octaedros do Nb1 e Nb2.

$$\Delta_d = \frac{1}{6} \sum_{n=1, \dots, 6} \left(\frac{\delta_n - \bar{\delta}}{\bar{\delta}} \right)^2 \quad (4.4)$$

De acordo com a **Tabela 4.8**, o $\Delta_{\text{Nb-O}}$ do octaedro do Nb1 (**Figura 4.11i**) mostra que a amostra KNN possui uma pequena distorção ($1,175 \times 10^{-3}$), enquanto o octaedro do Nb2 mostra a menor distorção para a amostra KNW2 ($1,841 \times 10^{-3}$).

Tabela 4.8. Distorções nas amostras de $K_{0,5}Na_{0,5}NbO_3$ (KNN) e das amostras dopadas com tungstênio: $K_{0,5}Na_{0,5}(Nb_{0,99}W_{0,01})O_3$ (KNW1); $K_{0,5}Na_{0,5}(Nb_{0,98}W_{0,02})O_3$ (KNW2); $K_{0,5}Na_{0,5}(Nb_{0,97}W_{0,03})O_3$ (KNW3) baseadas no conjunto de distâncias de ligação e ângulos de ligação dos octaedros relacionados aos Nb1 e Nb2 da simetria monoclinica.

Amostra	δ_{Nb-O}^a (Å)		Δ_{Nb-O}^b ($\times 10^{-3}$)		$\bar{\theta}_{O-Nb-O}^c$ (°)		ω_{O-Nb-O}^d (°)		$\bar{\theta}_{Nb1-O-Nb2}^e$ (°)	$\omega_{Nb1-O-Nb2}^d$ (°)
	Nb1	Nb2	Nb1	Nb2	Nb1	Nb2	Nb1	Nb2	Nb2 ^e (°)	Nb2 ^d (°)
KNN	1,925	2,073	1,175	2,331	167,31	171,85	12,693	8,1466	169,58	10,422
KNW1	2,037	1,951	3,704	2,897	169,44	169,79	10,557	10,207	168,61	11,391
KNW2	1,979	2,023	1,986	1,841	163,61	167,41	16,387	12,593	165,51	14,490
KNW3	1,967	2,018	6,139	6,294	170,85	166,01	9,1533	13,987	168,43	11,573

^a Média das distâncias de ligação Nb–O, $\bar{\delta} = (1/6) \cdot \sum \delta_{Nb-O}$. ^b Distorção estrutural a partir das distâncias de ligação: $\Delta_{Nb-O} = (1/6) \cdot \sum (((\delta_{Nb-O} - \bar{\delta}_{Nb-O}) / \bar{\delta}_{Nb-O})^2)$. ^c Média dos ângulos de ligação no octaedro: $\bar{\theta} = (1/3) \cdot \sum \theta_{O-Nb-O}$. ^d Variação do ângulo de ligação, $\omega = 180 - \theta$. ^e Média dos ângulos de ligação entre octaedros conectados por oxigênios planares: $\bar{\theta} = (1/4) \cdot \sum \theta_{Nb-O-Nb}$.

A estrutura do octaedro é estabilizada por certo grau de rotação. Este fato é observado no aumento da amplitude dos modos de simetria M1+ (0,10 a 0,25 Å) e M2+ (0 a 0,44 Å), como uma função do aumento da dopagem de tungstênio. O modo M1+ está associado ao deslocamento do oxigênio em um subgrupo isotrópico centrossimétrico, enquanto o modo M2+ está relacionado com a rotação $a^0a^0c^+$. A **Tabela 4.8** também mostra o grau de rotação (ω) obtido pela **equação 4.5** [56], a partir da diferença entre o ângulo de ligação para um octaedro perfeito (180°) e a média do ângulo de ligação ($\bar{\theta}$) de cada octaedro (**Tabelas A12 e A13**).

$$\omega = 180^\circ - \bar{\theta} \quad (4.5)$$

Pode ser visto que o octaedro do Nb1 se aproxima de 180°, onde uma diminuição de 12,693° para 9,1533° é observada para o KNN e o KNW3, respectivamente. Esta tendência está de acordo com o aumento da dopagem de tungstênio. O pó de KNW2 é uma exceção desde que mostra uma alta distorção no octaedro do Nb1, o qual pode estar relacionado com a alta polarização discutida acima. Por outro lado, há um aumento da distorção do KNN (8,1466°) ao KNW3 (13,987°) no octaedro Nb2. As mudanças nos ângulos das ligações O–Nb–O levam a uma maior distorção nos ângulos de ligação Nb–O–Nb das amostras dopadas (14,490°) do que no KNN (10,422°). Os ângulos de ligação Nb–O–Nb (**Tabela 4.8**) das amostras KNW1, KNW2 e KNW3 mostram uma diferença de 0,969°, 4,068° e 1,151°, respectivamente, se comparado com os ângulos de ligação Nb–O–Nb da amostra KNN. Portanto, isto pode sugerir que os

ângulos de ligação O–Nb–O são influenciado pela substituição do Nb^{5+} com o cátion aliovalente W^{6+} .

4.4. Conclusões

- A síntese das partículas esféricas e ocas de niobato de sódio e potássio ($\text{K}_{0,5}\text{Na}_{0,5}\text{NbO}_3$) dopadas com tungstênio foi investigada pelo método de spray pirólise ultrassônico.
- As análises por espectroscopia nas regiões do infravermelho e ultravioleta-visível mostram que a estrutura do $\text{K}_{0,5}\text{Na}_{0,5}\text{NbO}_3$, apresenta pequena distorção com a dopagem de tungstênio.
- As análises por difração de raios X mostraram uma expansão da célula unitária do $\text{K}_{0,5}\text{Na}_{0,5}\text{NbO}_3$, devido a diferença de raios iônicos entre Nb^{5+} e W^{6+} . As informações cristalográficas, derivadas do refinamento estrutural pelo método de Rietveld, indicaram que o pó de $\text{K}_{0,5}\text{Na}_{0,5}\text{NbO}_3$ possui simetria monoclinica, sendo esta a fase majoritária, com grupo espacial Pm e simetria ortorrômbica residual com grupo espacial não-polar $Pbcm$.
- A análise estrutural, por meio da decomposição de simetria, indicou que o octaedro NbO_6 é polarizado pela distorção ao longo do eixo c , de acordo com o modo de simetria GM4- . A distorção pelo modo GM4- , nas amostras $\text{K}_{0,5}\text{Na}_{0,5}(\text{Nb}_{0,99}\text{W}_{0,01})\text{O}_3$, $\text{K}_{0,5}\text{Na}_{0,5}(\text{Nb}_{0,98}\text{W}_{0,02})\text{O}_3$ e $\text{K}_{0,5}\text{Na}_{0,5}(\text{Nb}_{0,97}\text{W}_{0,03})\text{O}_3$, indicou que os octaedros nesses materiais são mais polarizados, se comparados com o KNN puro.
- As distorções na estrutura hospedeira $\text{K}_{0,5}\text{Na}_{0,5}\text{NbO}_3$, promovida pela dopagem de tungstênio, pode beneficiar a absorção de luz e reduzir os efeitos recombinantes dos transportadores de cargas, permitindo maior migração dessas cargas através do octaedro NbO_6 .
- Desse modo, considerando a coexistência das simetrias monoclina Pm e ortorrômbica $Pbcm$, os materiais baseados em niobato de sódio e potássio, pode desempenhar papel multifuncional nos catalisadores, por meio da promoção de diferentes sítios ativos. Em

conformidade, Yu e colaboradores tem reportado [53] que a eficiência de conversão em células solar, baseada em materiais de estrutura perovskita, são altamente sensíveis às modificações estruturais e à cristalinidade.

- Assim, os resultados apresentados sugerem que a técnica de spray pirólise ultrassônica oferece condições experimentais ecologicamente amigável, se comparado a método tradicionais de síntese [10,44]. Portanto, este método permite uma síntese rápida do KNN em condições controladas de morfologia e estrutura.

4.5. Referências

- [1] FRANÇOIS, G., MÉLANIE, D., MARLÈNE, F., MICHEL, F. **Effects of a municipal effluent on the freshwater mussel *Elliptio complanata* following challenge with *Vibrio anguillarum***, J. Environ. Sci-China 37, 91–99, 2015.
- [2] İÇEN, H., TATOĞLU, F.Y. **The asymmetric effects of changes in price and income on renewable and nonrenewable energy**, Renew. Energ. 178, 144-152, 2021.
- [3] FUJISHIMA, A., HONDA, K. **Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode**, Nature 238, 37–38, 1972.
- [4] YANG, X., WANG, D. **Photocatalysis: From Fundamental Principles to Materials and Applications**, ACS Appl. Energy Mater. 1, 6657–6693, 2018.
- [5] YIN, W.J., WENG, B., GE, J., SUN, Q., LI, Z., YAN, Y. **Oxide perovskites, double perovskites and derivatives for electrocatalysis, photocatalysis, and photovoltaics**, Energy Environ. Sci. 12, 442–462, 2019.
- [6] KORUZA, J., TELLIER, J., MALIČ, B., BOBNAR, V., KOSEC, M. **Phase transitions of sodium niobate powder and ceramics, prepared by solid state synthesis**, J. Appl. Phys. 108, 113509, 2010.
- [7] JOHNSTON, K.E., TANG, C.C., PARKER, J.E., KNIGHT, K.S., LIGHTFOOT, P., ASHBROOK, S.E. **The polar phase of NaNbO_3 : A combined study by powder diffraction, solid-state NMR, and first-principles calculations**, J. Am. Chem. Soc. 132, 8732–8746, 2010.
- [8] WU, J., XIAO, D., ZHU, J. **Potassium-sodium niobate lead-free piezoelectric materials: Past, present, and future of phase boundaries**, Chem. Rev. 115, 2559–2595, 2015.
- [9] BAKER, D.W., THOMAS, P.A., ZHANG, N., GLAZER, A.M. **A comprehensive study of the phase diagram of $\text{K}_x\text{Na}_{1-x}\text{NbO}_3$** , Appl. Phys. Lett. 95, 091903, 2009.
- [10] MATOS, J., LANFREDI, S., MONTAÑA, R., NOBRE, M.A.L., DE CÓRDOBA, M.C.F., ANIA, C.O. **Photochemical reactivity of apical oxygen in $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$ materials for environmental remediation under UV irradiation**, J. Colloid Interf. Sci. 496, 211–221, 2017.

- [11] BENEDEK, N.A., FENNIE, C.J. **Why are there so few perovskite ferroelectrics?**, J. Phys. Chem. C 117, 13339–13349, 2013.
- [12] LI, L., SALVADOR, P.A., ROHRER, G.S. **Photocatalysts with internal electric fields**, Nanoscale 6, 24–42, 2014.
- [13] LANFREDI, S., DARIE, C., BELLUCCI, F.S., COLIN, C.V., NOBRE, M.A.L. **Phase transitions and interface phenomena in the cryogenic temperature domain of a niobate nanostructured ceramic**, Dalton T. 43, 10983–10998, 2014.
- [14] JUNG, D.S., KO, Y.N., KANG, Y.C., PARK, S.B. **Recent progress in electrode materials produced by spray pyrolysis for next-generation lithium-ion batteries**, Adv. Powder Technol. 25, 18–31, 2014.
- [15] LENG, J., WANG, Z., WANG, J., WU, H. H., YAN, G., LI, X., GUO, H., LIU, Y., ZHANG, Q., GUO, Z. **Advances in nanostructures fabricated via spray pyrolysis and their applications in energy storage and conversion**, Chem. Soc. Rev. 48, 3015–3072, 2019.
- [16] MOUSAVI, S.M., MAHJOUB, A.R., ABAZARI, R. **Green synthesis of ZnO hollow sphere nanostructures by a facile route at room temperature with efficient photocatalytic dye degradation properties**, RSC Adv. 5, 107378–107388, 2015.
- [17] SATHASIVAM, S., BHACHU, D.S., LU, Y., CHADWICK, N., ALTHABAITI, S.A., ALYOUBI, A.O., BASAHEL, S.N., CARMALT, C.J., PARKIN, I.P. **Tungsten doped TiO₂ with enhanced photocatalytic and optoelectrical properties via aerosol assisted chemical vapor deposition**, Sci. Rep. 5, 10952, 2015.
- [18] ARCHANA, P.S., GUPTA, A., YUSOFF, M.M., JOSE, R. **Tungsten doped titanium dioxide nanowires for high efficiency dye-sensitized solar cells**, Phys. Chem. Chem. Phys. 16, 7448–7454, 2014.
- [19] LANFREDI, S., MATOS, J., DA SILVA, S.R., DJURADO, E., SADOUKI, A.S., CHOUAIIH, A., POON, P.S., GONZÁLEZ, E.R.P., NOBRE, M.A.L. **K- and Cu-doped CaTiO₃-based nanostructured hollow spheres as alternative catalysts to produce fatty acid ethyl esters as potential biodiesel**, Appl. Catal. B-Environ. 272, 118986, 2020.
- [20] PRAXEDES, F.R., NOBRE, M.A.L., POON, P.S., MATOS, J., LANFREDI, S. **Nanostructured K_xNa_{1-x}NbO₃ hollow spheres as potential materials for the photocatalytic treatment of polluted water**, Appl. Catal. B: Environ. 298, 120502, 2021.
- [21] MAKUŁA, P., PACIA, M., MACYK, W. **How to correctly determine the band gap energy of modified semiconductor photocatalysts based on UV-Vis spectra**, J. Phys. Chem. Lett. 9, 6814–6817, 2018.
- [22] CARVAJAL, J.R. **Recent advances in magnetic structure determination by neutron powder diffraction**, Phys. B: Phy. Cond. Matter 192, 55–69, 1993.
- [23] CARVAJAL, J.R. **An introduction to the Program FullProff 2000** (Laboratoire Léon Brillouin, CEACNRS, Saclay), France, 2001.

- [24] MOMMA, K., IZUMI, F. **VESTA 3 for three-dimensional visualization of crystal, volumetric and morphology data**. J. Appl. Crystallogr. 44, 1272–1276, 2011.
- [25] POPA, N.C. **The (hkl) Dependence of diffraction-line broadening caused by strain and size for all Laue groups in Rietveld refinement**, J. Appl. Crystallography 31, 176–180, 1998.
- [26] THOMPSON, P., COX, D.E., HASTINGS, J.B. **Rietveld refinement of Debye–Scherrer synchrotron X-ray data from Al₂O₃**, J. Appl. Crystallogr. 20, 79–83, 1987.
- [27] CASAS-CABANAS, M., PALACÍN, M.R., RODRÍGUEZ-CARVAJAL, J. **Microstructural analysis of nickel hydroxide: anisotropic size versus stacking faults**, Powder Diffr. 20, 334–344, 2005.
- [28] PLATAS, J.G., CARVAJAL, J.R. **Graphic Fourier program GFOURIER**, Version 4.02, Universidad La Laguna, Tenerife, Spain, 2002.
- [29] OROBENGOA, D., CAPILLAS, C., AROYO, M.I., PEREZ-MATO, J.M. **AMPLIMODES: Symmetry-mode analysis on the Bilbao crystallographic server**, J. Appl. Crystallography 42, 820–833, 2009.
- [30] PEREZ-MATO, J.M., OROBENGOA, D., AROYO, M.I. **Mode crystallography of distorted structures**, Acta Crystallogr. A: Foundations of Crystallography 66, 558–590, 2010.
- [31] CHO, J.S., LEE, J.C., CHUNG, S.H., SEO, J.K., RHEE, S.H. **Effect of grain size and density of spray-pyrolyzed hydroxyapatite particles on the sinterability of hydroxyapatite disk**, Ceram. International 40, 6691–6697, 2014.
- [32] MAJERIČ, P., JENKO, D., FRIEDRICH, B., RUDOLF, R. **Formation mechanisms for gold nanoparticles in a redesigned ultrasonic spray pyrolysis**, Adv. Powder Technol. 28, 876–883, 2017.
- [33] MATOS, J., LABADY, M., ALBORNOZ, A., LAINE, J., BRITO, J.L. **Topological organization and textural changes of carbon macro-networks submitted to activation with N₂ and CO₂**, J. Mater. Sci. 39, 3705–3716, 2004.
- [34] MATOS, J., LABADY, M., ALBORNOZ, A., LAINE, J., BRITO, J.L. **Catalytic effect of KOH on textural changes of carbon macronetworks by physical activation**, J. Molec. Catal. A: Chem. 228, 189–194, 2005.
- [35] LI, Y., LI, X., WANG, Z., GUO, H., LI, T. **Distinct impact of cobalt salt type on the morphology, microstructure, and electrochemical properties of Co₃O₄ synthesized by ultrasonic spray pyrolysis**, J. Alloys and Compounds 696, 836–843, 2017.
- [36] ARDEKANI, S.R., AGHDAMA, A.S.R., NAZARI, M., BAYAT, A., YAZDANI, E., SAIEVARIRANIZAD, E. **A comprehensive review on ultrasonic spray pyrolysis technique: Mechanism, main parameters and applications in condensed matter**, J. Anal. Appl. Pyrol. 141, 104631, 2019.
- [37] THOMMES, M., KANEKO, K., NEIMARK, A.V., OLIVIER, J.P., RODRIGUEZ-REINOSO, F., ROUQUEROL, J., SING, K.S.W. **Physisorption of gases, with special**

reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report), Pure Appl. Chem. 87, 1051–1069, 2015.

[38] LIU, D., YUAN, P., LIU, H., CAI, J., TAN, D., HE, H., ZHU, J., CHEN, T. **Quantitative characterization of the solid acidity of montmorillonite using combined FTIR and TPD based on the NH₃ adsorption system**, Appl. Clay Sci. 80–81, 407–412, 2013.

[39] LÓPEZ-SUÁREZ, F.E., ILLÁN-GÓMEZ, M.J., BUENO-LÓPEZ, A., ANDERSON, J.A. **NO_x storage and reduction on a SrTiCuO₃ perovskite catalyst studied by operando DRIFTS**, Appl. Catal. B: Environ. 104, 261–267, 2011.

[40] MARCHENA, C.C., SAUX, C., DINAMARCA, R., PECCHI, G., PIERELLA, L. **Alkaline niobates ANbO₃ (A = Li, Na, K) as heterogeneous catalysts for dipropyl sulfide oxidation**, RSC Adv. 6, 102015–102022, 2016.

[41] TATSUMISAGO, M., HAMADA, A., MINAMI, T., TANAKA, M. **Structure and properties of Li₂O-RO-Nb₂O₅ glasses (R = Ba, Ca, Mg) prepared by twin-roller quenching**, J. NonCryst. Solids 56, 423–428, 1983.

[42] TURCO, R., ARONNE, A., CARNITI, P., GERVASINI, A., MINIERI, L., PERNICE, P., TESSER, R., VITIELLO, R., DI SERIO, M. **Influence of preparation methods and structure of niobium oxidebased catalysts in the epoxidation reaction**, Catal. Today 254, 99–103, 2015.

[43] ZHU, H., ZHENG, Z., GAO, X., HUANG, Y., YAN, Z., ZOU, J., YIN, H., ZOU, Q., KABLE, S.H., ZHAO, J., XI, Y., MARTENS, W.N., FROST, R.L. **Structural evolution in a hydrothermal reaction between Nb₂O₅ and NaOH solution: From Nb₂O₅ grains to microporous Na₂Nb₂O₆·2/3H₂O fibers and NaNbO₃ cubes**, J. Am. Chem. Soc. 128, 2373–2384, 2006.

[44] ZLOTNIK, S., TOBALDI, D.M., SEABRA, P., LABRINCHA, J.A., VILARINHO, P.M. **Alkali niobate and tantalate perovskites as alternative photocatalysts**, Chem. Phys. Chem. 17, 3570–3575, 2016.

[45] WANG, L., GU, H., HE, J., ZHAO, T., ZHANG, X., XIAO, C., LIU, H., ZHANG, X., LI, Y. **Scale synthesized cubic NaNbO₃ nanoparticles with recoverable adsorption and photodegradation for prompt removal of methylene blue**, J. Alloy. Compd. 695, 599–606, 2017.

[46] KHORRAMI, G.H., KOMPANY, A., ZAK, A.K. **Structural and optical properties of (K,Na)NbO₃ nanoparticles synthesized by a modified sol-gel method using starch media**, Adv. Powder Technol. 26, 113–118, 2015.

[47] SUN, Y., GUO, F., LU, Q., ZHAO, S. **Improved ferroelectric photovoltaic effect in Mn doped lead-free K_{0.5}Na_{0.5}NbO₃ films**, Ceram. Int. 44, 13994–13998, 2018.

[48] STOPIC, S., WENZ, F., HUSOVIC, T.V., FRIEDRICH, B. **Synthesis of silica particles using ultrasonic spray pyrolysis method**, Metals 11, 463, 2021.

[49] FENG, Y., WU, J., CHI, Q., LI, W., YU, Y., FEI, W. **Defects and Aliovalent Doping Engineering in Electroceramics**, Chem. Rev. 120, 3, 1710–1787, 2020.

- [50] ORAYECH, B., FAIK, A., LÓPEZ, G.A., FABELLO, O., IGARTUA, J.M. **Mode-crystallography analysis of the crystal structures and the low-and high-temperature phase transitions in $\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5}\text{NbO}_3$** . J. Appl. Crystallogr. 48, 318–333, 2015.
- [51] BAKER, D.W., THOMAS, P.A., ZHANG, N., GLAZER, A.M. **Structural study of $\text{K}_x\text{Na}_{1-x}\text{NbO}_3$ (KNN) for compositions in the range $x = 0.24\text{--}0.36$** . Acta Crystallogr. B 65, 22–28, 2009.
- [52] GLAZER, A.M. **Simple ways of determining perovskite structures**, Acta Crystallogr. A 31, 756–762, 1975.
- [53] PAN, L., WANG, S., XIE, J., WANG, L., ZHANG, X., ZOU, J.J. **Constructing TiO_2 p-n homojunction for photoelectrochemical and photocatalytic hydrogen generation**, Nano Energy 28, 296–303, 2016.
- [54] WANG, X., XU, Q., LI, M., SHEN, S., WANG, X., WANG, Y., FENG, Z., SHI, J., HAN, H., LI, C. **Photocatalytic Overall Water Splitting Promoted by an α - β phase Junction on Ga_2O_3** , Angew. Chem. Int. Edit. 124, 13266–13269, 2012.
- [55] COUSELO, N., EINSCHLAG, F.S.G., CANDAL, R.J., JOBBÁGY, M. **Tungsten-doped TiO_2 vs pure TiO_2 photocatalysts: Effects on photobleaching kinetics and mechanism**, J. Phys. Chem. C 112, 1094–1100, 2008.
- [56] ALONSO, J.A., MARTÍNEZ-LOPE, M.J., CASAIS, M.T., FERNÁNDEZ-DÍAZ, M.T. **Evolution of the Jahn-Teller distortion of MnO_6 octahedra in RMnO_3 perovskites ($R = \text{Pr, Nd, Dy, Tb, Ho, Er, Y}$): A neutron diffraction study**, Inorg. Chem. 39, 917–923, 2000.

CAPÍTULO 5 | Niobato de Sódio e Potássio codopado com Tungstênio e Nitrogênio

5.1. Introdução

Semicondutores baseados em estrutura perovskita (ABO_3) emergiram como materiais promissores para conversão de energia. No entanto, a maioria desses materiais são responsivos apenas na região do ultravioleta, devido à alta energia de banda proibida, o que delimita a sua eficiência de absorção no espectro solar. Estratégias como dopagem dos sítios da estrutura perovskita, por diferentes átomos, têm sido exploradas para a modificação da estrutura eletrônica dos semicondutores [1]. A dopagem de nitrogênio na estrutura perovskita tem sido importante para a modificação das propriedades ópticas, magnéticas, eletrônicas, dielétricas, termoelétricas e catalíticas [2-8]. De modo geral, nitrogênio tem se destacado frente a outros dopantes não-metálicos, devido à proximidade de seu raio iônico com o oxigênio, além de compartilhar similares propriedades estrutural e eletrônica, como polarizabilidade, eletronegatividade e número de coordenação [2,3,9].

Apesar da dopagem com nitrogênio tornar semicondutores absorvedores no visível, a recombinação dos transportadores de carga ainda é um desafio [10,11]. Segundo Li *et al.* [12] a dopagem de nitrogênio no niobato de sódio (NaNbO_3), realizada por meio da queima do material precursor na presença de ureia, promove no material final, além da dopagem de nitrogênio, a formação de $\text{g-C}_3\text{N}_4$ sobre a partícula do óxido. Ainda de acordo com os autores, esse modelo de catalisador permitiu que o material passasse a absorver no espectro visível e desempenhasse atividade fotocatalítica superior ao material não dopado, atribuindo à diminuição dos efeitos recombinatórios das cargas fotogeradas. Por outro lado, a codopagem por metal de transição, juntamente com átomo não-metálico aniônico, como o nitrogênio, tem sido promissor no impedimento do processo de recombinação $\text{e}^- - \text{h}^+$ e no aumento do tempo de vida dos transportadores de cargas. Isto se deve à uma inativação dos defeitos recombinatórios por meio da compensação de cargas formada entre os excessos de cargas negativa e positiva, provenientes dos dopantes doador e acceptor, respectivamente [13]. Além disso, esse equilíbrio de cargas permite que o sistema codopado seja mais estável que a estrutura do óxido de origem. Desse modo, a codopagem de tungstênio e nitrogênio tem apresentado resultados interessantes nas propriedades óptica e catalítica do dióxido de titânio (TiO_2) [14,15]. No entanto, tal abordagem permanece inédita em niobatos alcalinos de estrutura perovskita, especialmente no niobato de sódio e potássio ($\text{K}_{0,5}\text{Na}_{0,5}\text{NbO}_3$). Segundo o estudo teórico realizado por Modak *et*

al. [16], uma codopagem de tungstênio e nitrogênio, na estrutura do niobato de sódio (NaNbO_3), leva a uma completa passivação dos estados aceptores, localizados e uma redução termodinamicamente estável da energia de banda proibida. Além disso, os autores [14-16] indicam que a dopagem de tungstênio é necessária para o aumento da fotoatividade no material, devido à forte localização dos estados impuros, os quais promovem a recombinação de cargas.

Materiais dopados com nitrogênio têm sido produzidos comumente por tratamento térmico de óxido sob fluxo de gás amoniacal, conhecido como amonólise ou nitridação [6]. No entanto, este procedimento requer grande quantidade de gás amoniacal, além de temperaturas acima de 500°C por extenso período. Além disso, o controle da morfologia, composição e estrutura no processo de amonólise ainda é um desafio. Assim, com o advento de novas tecnologias, novas estratégias têm sido desenvolvidas para a dopagem de nitrogênio: hidrólise [17], implantação iônica [18], tratamento térmico rápido [19], spray termicamente assistido [20]. Além disso, a busca por novas metodologias sustentáveis e de química verde são altamente desejáveis [21]. Nesse sentido, o método de spray pirólise ultrassônico (USP) oferece diversas vantagens como, maior controle da microestrutura, composição e principalmente a obtenção de materiais complexos e metaestáveis [22,23]. Tarasov *et al.* [20] reportou a obtenção de TiO_2 dopado com nitrogênio por meio do método de spray termicamente assistido, o qual apresenta configuração similar ao USP. No entanto, a dopagem realizada por Tarasov *et al.* [20] ocorre por meio da presença de íons cloretos [24-26] sob fluxo de amônia, onde os íons cloretos, sob tratamento térmico, atuam como catalisadores na dopagem de nitrogênio. No entanto, tal abordagem na dopagem de nitrogênio em niobatos, a partir do cloreto de nióbio (NbCl_5), se torna inviável, devido aos riscos severos associados à sua alta reatividade, conforme reportado por Odahara *et al.* [27]. Desse modo, uma simplificação da metodologia, bem como a utilização de reagentes precursores de baixa toxicidade são altamente desejáveis [21]. O método de spray pirólise permite um *design* seguro e sustentável de química verde, além da geração de nitrogênio e sua respectiva dopagem *in situ*, por meio da adição de aditivos à solução precursora.

Assim, partículas esféricas nanoestruturadas de $\text{K}_{0,5}\text{Na}_{0,5}\text{NbO}_3$ (KNN) obtidas por USP são promissoras para aplicações fotocatalíticas, como reportado previamente [28]. Nesse contexto, a codopagem do KNN com tungstênio e nitrogênio *in situ*, por meio de uma rota sintética de química verde utilizando o método USP, os quais permanecem inéditos na literatura, são de particular interesse como promissores candidatos para aplicação fotocatalítica na região do espectro visível. Neste capítulo, é descrita a síntese de pós monofásicos de KNN

em sistemas codopados com tungstênio e nitrogênio, obtidos em uma única etapa por USP. Os sistemas obtidos foram investigados por DRX, espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS), análise elementar, FTIR, RD|UV-Vis e suas propriedades morfológica e textural por SEM e TEM e adsorção/dessorção de N₂.

5.2. Procedimento Experimental

O niobato de sódio e potássio (KNN) codopado com tungstênio e nitrogênio foi preparado utilizando o método de spray pirólise ultrassônico (USP). As amostras de KNN codopadas com tungstênio e nitrogênio foram sintetizadas nas seguintes estequiometrias: $K_{0,5}Na_{0,5}(Nb_{0,99}W_{0,01})O_{3-\delta}N_x$, $K_{0,5}Na_{0,5}(Nb_{0,98}W_{0,02})O_{3-\delta}N_x$ e $K_{0,5}Na_{0,5}(Nb_{0,97}W_{0,03})O_{3-\delta}N_x$, onde δ corresponde à dopagem de nitrogênio. A dopagem de nitrogênio foi estabelecida como sendo dependente da proporção de 5% e 10% m/V do precursor de nitrogênio. Para fins práticos, as amostras serão denominadas de KNW1-5G, KNW2-5G, KNW3-5G, KNW1-10G, KNW2-10G e KNW3-10G, onde W1, W2 e W3 correspondem à dopagem de 0,01, 0,02 e 0,03 mol de tungstênio e 5G e 10G correspondem às proporções do precursor de nitrogênio.

5.2.1. Síntese

A síntese dos niobatos alcalinos codopados com tungstênio e nitrogênio seguem o mesmo procedimento adotado na dopagem de tungstênio (Capítulo 4). A síntese foi realizada a partir de uma solução precursora de complexo amoniacal de nióbio $(NH_4)_4[NbO(C_2O_4)_2(H_2O).4,2(H_2O)]$ (97 %, CBMM – Brasil), $NaNO_3$ (99%, Vetec), KNO_3 (99% Vetec) e $Na_2WO_4.2H_2O$ (99%, Dinâmica), correspondentes à estequiometria adotada. Na solução contendo os sais metálicos foi adicionado ácido aminoacético (glicina), $C_2H_5NO_2$ (99%, Synth), como aditivo e fonte de nitrogênio para a dopagem, respeitando as proporções de 5% e 10% m/V. Para o preparo de 250 mL de solução precursora, na concentração de 50 mmol L⁻¹, por exemplo, a adição de glicina respectiva às proporções de 5% e 10% m/V corresponderam a 12,5 g e 25,0 g do aditivo. A solução precursora foi transferida para o sistema USP sob fluxo de ar seco a 5 L min⁻¹. A solução foi nebulizada a uma frequência de 1,7 MHz e a névoa gerada foi conduzida ao forno tubular aquecido a 600°C. Diferente dos pós de KNN, dopados com tungstênio e obtidos a 700°C, preferiu-se uma redução da temperatura de pirólise para 600°C, a fim de evitar a evaporação dos metais alcalinos na presença de NH₃ gerada *in*

situ, conforme reportado por Tessier *et al.* [29]. O pó final foi coletado no filtro eletrostático (inox, 50 cm de comprimento / 5 cm de diâmetro interno) sob alta tensão (cerca de 10 kV). O tubo de cerâmica, entre o forno e o filtro eletrostático, é mantido sob aquecimento a 100°C, aproximadamente, por uma resistência, a fim de evitar a condensação de água no filtro coletor.

5.2.2. Caracterização

Microscopia Eletrônica de Varredura

As amostras de niobato de sódio e potássio codopadas com tungstênio e nitrogênio foram caracterizadas por microscopia eletrônica de varredura (SEM) usando um microscópio eletrônico Carl Zeiss EVO (modelo LS15) operando a 30 kV. As amostras foram dispersadas em isopropanol em banho ultrassônico por 5 min e, posteriormente, depositadas em lâmina de vidro. As medidas foram realizadas pela adição de fita dupla face condutora de carbono. Os histogramas das amostras foram obtidos por meio do processamento estatístico das imagens utilizando o *software* ImageJ [30].

A amostra $K_{0,5}Na_{0,5}(Nb_{0,98}W_{0,02})O_3$ -5% glicina (KNW2-5G) foi analisada por SEM em modo transmissão/varredura (STEM) usando um Microscópio Eletrônico de Varredura Thermo Fischer Scientific, modelo INSPECT F50. A amostra foi preparada em grade de cobre com filme de carbono amorfo da TED PELLA INC. modelo UC-A *on holey* 400 mesh Cu. A grade de cobre foi previamente submetida a um procedimento de *Glow Discharge* em uma PELCO easiGlow com o objetivo de aumentar temporariamente a hidrofilicidade de sua superfície. Em seguida, as amostras foram dispersas em isopropanol por meio de agitação em banho ultrassônico à uma concentração apropriada (leve turbidez). Em seguida, 3 μ L da amostra foi gotejada sobre a grade de cobre. Após a secagem do solvente foi realizado novamente o procedimento de *Glow Discharge*, a fim de eliminar parte de possíveis resíduos orgânicos presentes nas amostras preparadas. Por fim, as amostras foram analisadas no microscópio

A análise foi realizada com uma tensão de aceleração 30kV, spot size de 1 e 2, com uma distância de trabalho ≈ 5 mm. As imagens foram coletadas utilizando detector STEM II em modos de imagem de campo claro (elétrons transmitidos); imagem de campo escuro (elétrons difratados); e imagens de campo escuro anular de alto ângulo (elétrons difratados em alto ângulo).

Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM)

As amostras foram analisadas por microscopia eletrônica de transmissão em alta resolução (HRTEM) por um microscópio eletrônico modelo Titan Cubed Themis, com aberração esférica dupla corrigida, operando a 300 kV. As amostras foram dispersas em isopropanol (99,98%) usando banho ultrassônico por 5 minutos. Em seguida, as amostras foram depositadas sobre tela de cobre revestida de carbono e analisado logo em seguida, após secagem. As imagens foram obtidas em modo de transmissão (TEM) e varredura/transmissão (STEM) sob alto ângulo anular em campo escuro (HAADF). Além disso, padrões de difração eletrônica sobre áreas selecionadas (SAED) foram medidas a fim de verificar as características estruturais das amostras.

Análise Textural e de porosidade

As propriedades texturais das partículas foram analisadas por adsorção/dessorção de N₂. As análises foram conduzidas a -196°C e pressão relativa (P/P_0) entre $2,0 \times 10^{-5}$ e 0,97 usando um instrumento TriStar II 3020 (Micromeritics). As amostras foram degaseificadas a 100°C por 12 h sob vácuo de 0,01 mPa antes da análise. A área superficial específica (S_{BET}) foi determinada pela equação de BET (Brunauer–Emmett–Teller). O volume de microporo (V_{micro}), volume total de poros (V_{total}) e o diâmetro principal de poro (D_{poro}) foram obtidos por meio do modelo de Dubnin-Astakhov, enquanto o volume de mesoporos (V_{meso}) foi obtido pela diferença $V_{total} - V_{micro}$.

Espectroscopias de Absorção na Região do Infravermelho (FTIR) e UV-vis

As ligações químicas dos pós foram avaliadas por espectroscopia na região do infravermelho (FTIR) usando um espectrofotômetro Perkin Elmer (modelo Frontier). As medidas foram realizadas em ATR de diamante, com resolução instrumental de 2 cm^{-1} no intervalo de 4000 a 250 cm^{-1} para 60 varreduras.

A análise óptica dos pós foi realizado por espectroscopia de reflectância difusa na região do ultravioleta-visível. As análises foram conduzidas no espectrofotômetro Shimadzu (modelo UV2600) equipado com o módulo de reflectância ISP – 2600Plus. A energia de banda proibida dos pós foi determinada de acordo com a teoria de Kubelka-Munk, usando o método de Tauc

por meio da representação gráfica $[F(R)hv]^{1/\alpha} = B(hv - E_g)$, considerando $\alpha = 2$ para transição indireta [28,31].

Análise Estrutural por Difração de Raios X e refinamento pelo método de Rietveld

A caracterização estrutural foi realizada por difração de raios X (XRD) na região angular $5^\circ \leq 2\theta \leq 80^\circ$ com passo de varredura de $0,02^\circ$, usando um difratômetro Shimadzu (XRD-6000) com radiação Cu-K α ($\lambda = 1,54 \text{ \AA}$) e um monocromador de grafite. As informações cristalográficas foram obtidas por meio do refinamento pelo método de Rietveld usando o *software* FullProf [32,33]. Os principais parâmetros considerados no refinamento são os coeficientes de *background* (polinomial de 5-ordem com função pseudo-Voigt), fator de escala, parâmetros de rede (a , b , c e β), coordenadas atômicas (x , y , z), fator de ocupação (P) e fator de deslocamento atômico isotérmico (B_{iso}) para os átomos Na, K, Nb e O. As estruturas cristalinas foram construídas usando o *software* Vesta 3 [34], a partir das informações cristalográficas (CIF) obtidas do refinamento.

O tamanho anisotrópico aparente do cristalito foi obtido a partir do refinamento microestrutural, seguindo a abordagem pelo método esférico harmônico [33,35,36]. A análise segue o mesmo protocolo adotado nas amostras dopadas com tungstênio, conforme descrito na **seção 4.2.2** do Capítulo 4. Portanto, os valores iniciais do refinamento microestrutural foram providenciados pelos dados cristalográficos, obtidos previamente no refinamento pelo método de Rietveld. Os componentes estruturais como dimensão de célula, coordenadas atômicas, fator de ocupação e o fator isotrópico foram mantidos fixos no refinamento. Os parâmetros de perfil como a escala, ponto zero e *background* foram refinados a partir de seus valores iniciais. Outros componentes relacionados às contribuições Gaussiana e Lorentziana foram refinadas, bem como os parâmetros harmônico esféricos (y_{00} , y_{22+} , y_{22-} , y_{20} , y_{44+} , y_{44-} , y_{42+} , y_{42-} , y_{40}). Os parâmetros harmônico esféricos são derivados do grupo Laue $2/m$ para o grupo espacial Pm [35]. Para obter o tamanho aparente do cristalito, a resolução instrumental ($U_{inst} = 0,00401$, $V_{inst} = -0,00971$, $W_{inst} = 0,01715$ e $X_{inst} = 0,00752$) foi providenciada a partir da medida do padrão SiO₂. Os parâmetros U , V e W das amostras foram fixadas em zero. O refinamento foi realizado usando o *software* FullProf [32], e o formato médio anisotrópico foi visualizado por meio de mapas de Fourier no programa GFourier [37]. O tamanho de cristalito aparente foi obtido com desvio padrão relacionado ao grau de anisotropia.

Análise elementar

A dopagem de nitrogênio foi quantificada por meio da análise elementar. As análises foram conduzidas em um analisador elementar para carbono, nitrogênio e hidrogênio, *Elemental Analyzer 2400 CHN Perkin-Elmer Series II – USA*. As análises foram realizadas para 1 mg de amostra, pesada em uma balança analítica de seis casas decimais, Perkin Elmer Modelo AD6 USA. A combustão ocorreu a 925°C sob fluxo de oxigênio puro. Os elementos carbono, hidrogênio e nitrogênio foram convertidos a CO₂, H₂O e N_xO_x, respectivamente. As espécies N_xO_x passaram em uma coluna contendo cobre metálico aquecido a 640°C e reduzidos a N₂. Assim, os gases resultantes (CO₂, H₂O e N₂) foram arrastados por gás hélio (99,9999% de pureza) e separados através de colunas específicas (empacotadas com sílica), sendo detectados por um detector de condutividade térmica (TCD) Perkin Elmer USA 2011. A precisão das análises foi de $\pm 0,3\%$ para C, H e N. O Cálculo de porcentagem de Carbono, Hidrogênio e Nitrogênio foi realizado com base na porcentagem de padrões analíticos.

Espectroscopia de Fotoelétrons Excitados por Raios X (XPS)

A estrutura eletrônica das amostras de niobatos de sódio e potássio codopadas com tungstênio e nitrogênio foi analisada por espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS), usando um espectrômetro ESCA+ (modelo Omicron-Scienta) com alto desempenho de análise hemisférico (EA 125), ajustado com um passo de energia de 50 eV. Uma radiação monocromática Al-K α (1.486,6 eV) foi utilizada como fonte de excitação. Espectros de alta resolução na região do nitrogênio 1s foram coletadas pelo uso de passos de energia de 0,05 eV. As energias de ligação de todos os espectros de XPS foram calibradas em referência ao pico do C 1s em 284,8 eV, correspondente a carbono accidental.

5.3. Resultados e Discussão

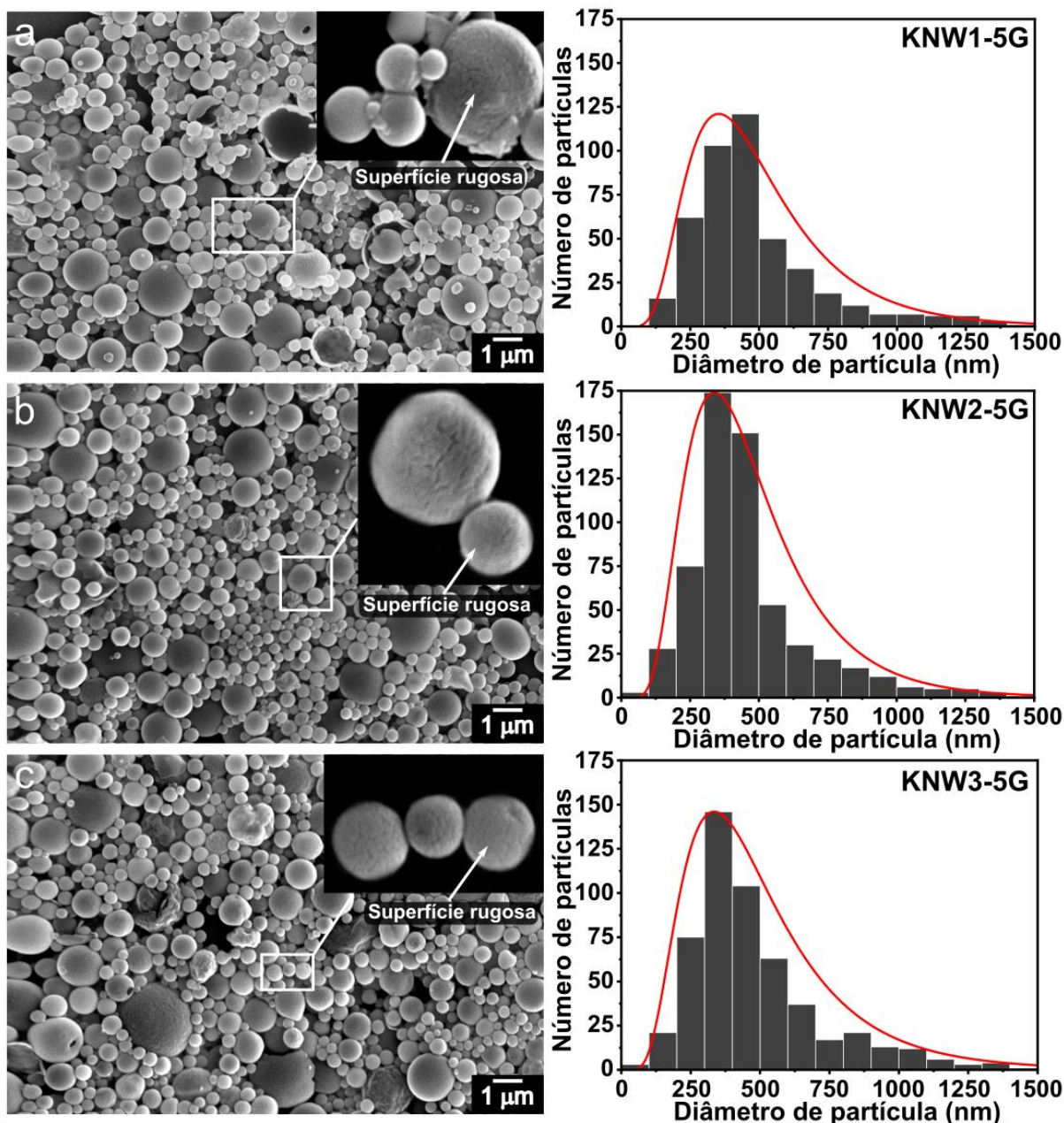
5.3.1 Análise morfológica e textural

As amostras KNW1-5G, KNW2-5G e KNW3-5G foram escolhidas como modelos para análise morfológica e avaliação da glicina como aditivo e fonte de nitrogênio. A **Figura 5.1** mostra as imagens de SEM e a distribuição do tamanho de partícula das amostras de KNN

codopadas com tungstênio e nitrogênio. As inserções nas **Figuras 5.1a–5.1c** mostram ampliações destacando as partículas esféricas e as características de superfície. As partículas de KNN codopadas com tungstênio e nitrogênio exibem uma superfície rugosa com certo grau de craquelamento. Conforme discutido no Capítulo 4, a formação das partículas por USP é dependente dos aspectos físico-químicos da solução precursora [22,23,28,30]. Portanto, baseando-se nas partículas de KNN dopadas com tungstênio, é possível inferir que a adição de glicina na codopagem leva a um aumento da rugosidade das partículas, além da diminuição na incidência de partículas quebradas ou ocas.

De acordo com Lu *et al.* [38], à temperatura ambiente, a solubilidade da glicina em água é 206,41 mg mL⁻¹. Assim, sendo a solubilidade da glicina menor em relação aos nitratos alcalinos, KNO₃ (383 mg mL⁻¹) e NaNO₃ (912 mg mL⁻¹) [28] e ao complexo amoniacal de nióbio (742 mg mL⁻¹, CBMM), a formação da partícula é estritamente controlada pela glicina. De acordo com o estudo termoquímico da glicina realizado por Weiss *et al.* [39], a partir de 250°C a glicina passa por uma transição sólido/líquido seguida de degradação. Desse modo, o mecanismo de formação da partícula pode ser entendido como a evaporação do solvente, contração do tamanho de partícula e precipitação da glicina juntamente com os sais. Em seguida, o sistema partícula/gotícula passa por uma transição sólido/líquido, diminuindo novamente o tamanho da partícula. No entanto, com a decomposição da matéria orgânica e acentuada evolução de gases, a partícula, com relativa plasticidade, volta a expandir. A expansão do sistema leva ao craquelamento da superfície devido a formação de poros, como observado na **Figura 5.1**. Ao mesmo tempo que o processo descrito ocorre, as partículas primárias se desenvolvem, compondo a morfologia esférica final. Portanto, sendo a rugosidade uma característica da partícula esférica nanoestruturada [28] (composta de partículas primárias), a glicina, portanto, controla o crescimento das partículas primárias, refletindo no tamanho de cristalito.

Figura 5.1. Imagens de SEM e distribuição do tamanho de partículas das amostras (a) $\text{K}_{0,5}\text{Na}_{0,5}(\text{Nb}_{0,99}\text{W}_{0,01})\text{O}_3$ (KNW1-5G), (b) $\text{K}_{0,5}\text{Na}_{0,5}(\text{Nb}_{0,98}\text{W}_{0,02})\text{O}_3$ (KNW2-5G) e (c) $\text{K}_{0,5}\text{Na}_{0,5}(\text{Nb}_{0,97}\text{W}_{0,03})\text{O}_3$ (KNW3-5G), obtidas com 5% m/V de glicina à solução precursora.

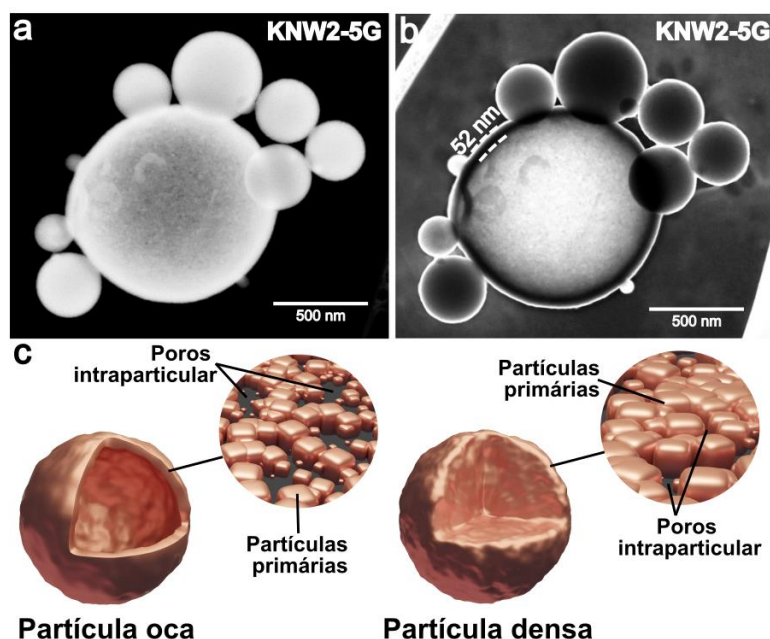


A distribuição do tamanho de partícula das amostras KNW1-5G, KNW2-5G e KNW3-5G mostram um tamanho principal de partícula entre 400–600 nm. Os tamanhos médios de partícula obtidos, a partir do teorema de Euler, apresentado no Capítulo 4, foram de 513 nm, 484 nm e 509 nm para as amostras KNW1-5G, KNW2-5G e KNW3-5G, respectivamente. O tamanho principal de partícula tende a diminuir com o aumento da dopagem de tungstênio na presença de glicina. Provavelmente a diminuição do tamanho de partícula está associado com

a dopagem de nitrogênio, conforme reportado por Xu *et al.* [40] para o SrTiO_3 . Segundo Kubacka *et al.* [14], a dopagem de nitrogênio no TiO_2 mostrou ser dependente da dopagem de tungstênio, o qual é sustentado por Modack *et al.* [16] na codopagem de tungstênio e nitrogênio no NaNbO_3 .

A morfologia das partículas codopadas foi cuidadosamente investigada por meio da SEM em modo STEM II de campo escuro anular de alto ângulo. A **Figura 5.2** mostra as imagens de SEM da amostra KNW2-5G, escolhida como modelo, e o esquema das partículas baseadas nas imagens de microscopia. As partículas nas **Figuras 5.2a e 5.2b** mostram, por contraste, que a partícula central, sendo maior que as demais, é oca, enquanto as partículas menores apresentam ser densas. Na **Figura 5.2a**, por meio do contraste, é possível observar que a casca é estruturada por partículas primárias nanométricas. Além disso, as partículas primárias apresentam ser menores em relação às partículas dopadas com tungstênio, apresentadas no Capítulo 4. Na **Figura 5.2b** a espessura da casca foi estimada por meio da diferença de contraste entre a borda e o centro da partícula. A partícula oca de KNW2-5G possui uma casca de espessura de aproximadamente 52 nm.

Figura 5.2. Imagens de SEM de (a) campo escuro anular de alto ângulo (*High Angle Annular Dark Field – HAADF*) e (b) campo escuro ou elétrons difratados (*Dark Field*) das partículas da amostra $\text{K}_{0,5}\text{Na}_{0,5}(\text{Nb}_{0,98}\text{W}_{0,02})\text{O}_3$ (KNW2-5G) com 5% m/V de glicina à solução precursora. (c) Representação esquemática das partículas de KNW2-5G.



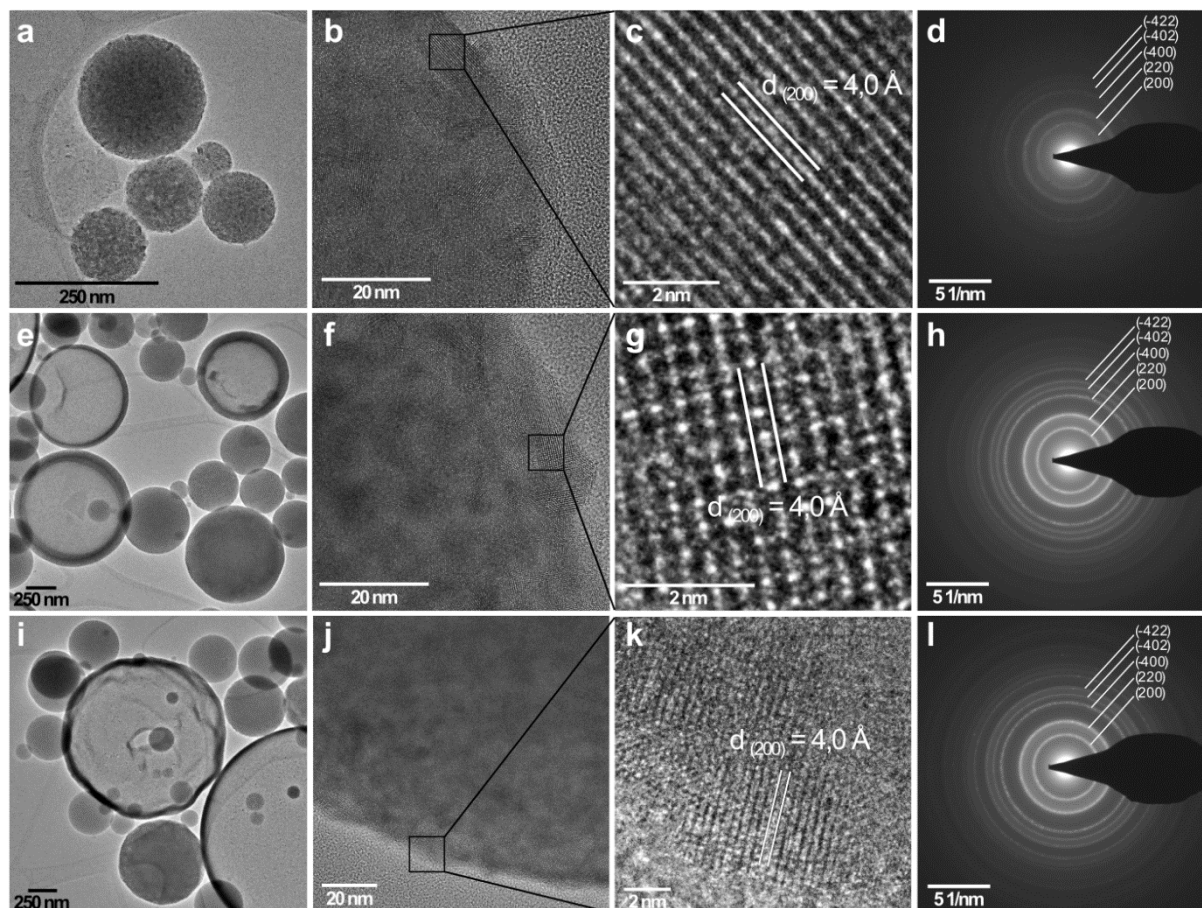
Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

De acordo com as características observadas por microscopia foram esquematizadas as partículas obtidas em sistema de codopagem com tungstênio e nitrogênio (**Figura 5.2c**). Conforme esquematizado, as partículas de KNN codopadas com tungstênio e nitrogênio podem ser compreendidas como um conjunto de partículas esféricas nanoestruturadas [41,42]. Assim, as partículas primárias conferem o grau de rugosidade para a partícula, de acordo com o seu tamanho [42,43]. Portanto, a porosidade é dependente da separação intraparticular [41]. Desse modo, em uma partícula maior, a distância intraparticular pode conferir uma maior porosidade. Em contrapartida, a redução de tamanho da partícula esférica pode ocasionar em uma maior aproximação entre partículas primárias. Assim, a adição de glicina à solução precursora permite, além da dopagem de nitrogênio, o controle da morfologia e do crescimento das partículas primárias.

A **Figura 5.3** mostra as imagens de TEM, em modo de alta resolução (HRTEM) e a difração de elétrons por área selecionada (SAED). De acordo com as **Figuras 5.3a, 5.3e e 5.3i**, os materiais apresentam modificação da morfologia em comparação com os materiais apresentados no Capítulo 4. No Capítulo 4, as partículas dos niobatos de sódio e potássio dopadas com tungstênios exibiam partículas ocas e porosas, sendo as características morfológicas dependentes da concentração do dopante. No entanto, a adição de glicina à solução precursora altera o mecanismo de reação e formação da partícula, conforme discutido acima, conferindo um novo arranjo de partículas densas. As partículas densas são partículas formadas a partir de uma precipitação homogênea, onde nesse caso, a glicina controla a precipitação dos sais, bem como a formação de carbono grafítico, conforme discutido a seguir. Portanto, estes resultados corroboram com as imagens de SEM nas **Figuras 5.1 e 5.2**. Passando agora para as **Figuras 5.3b, 5.3f e 5.3j** é possível observar que as partículas não apresentam cristais bem definidos como observados para os materiais dopados somente com tungstênio. Ampliando-se as regiões demarcadas (**Figuras 5.3c, 5.3g e 5.4k**), os materiais apresentam distância interplanar de 4,0 Å atribuída ao plano (200), da estrutura hospedeira KNN com simetria monoclinica (JCPDS 77-38). A presença do plano (200) confirma a formação da estrutura perovskita. Por fim, a difração de elétrons observados por SAED (**Figuras 5.3d, 5.3h e 5.3l**) apresenta os mesmos planos cristalográficos observados na **Figura 4.4** do Capítulo 4, mas com perfil anelar difuso. A mudança na definição dos anéis, indica haver mudança na cristalinidade dos materiais, característica de materiais nanométricos. Além disso, a mudança na cristalinidade pode estar também associada ao crescimento de g-C₃N₄ junto ao niobato alcalino dopado. Esses resultados, portanto, estão em conformidade com o mecanismo de

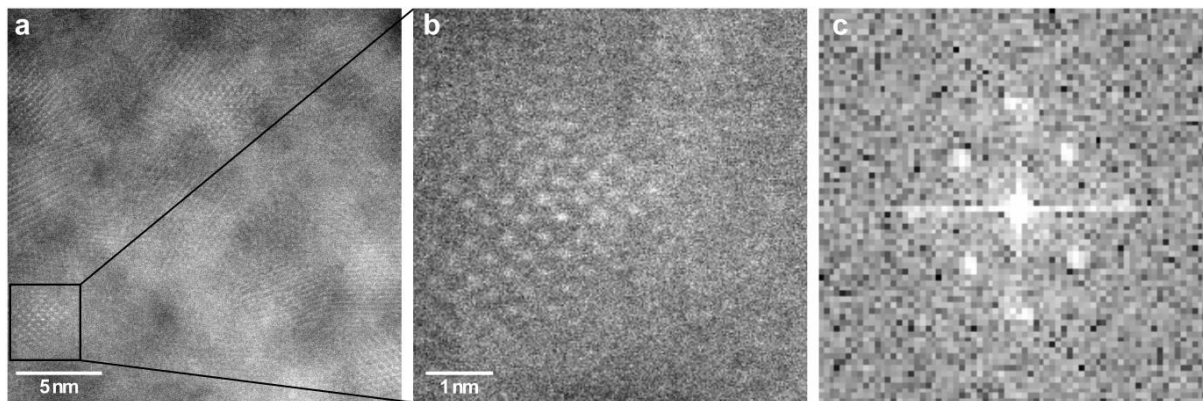
reação proposto para a formação das partículas de niobatos alcalinos codopados por adição de glicina à solução precursora.

Figura 5.3. Imagens de TEM e HRTEM e padrões SAED. (a,b,c,d): $K_{0,5}Na_{0,5}(Nb_{0,99}W_{0,01})O_3$ (KNW1-10G); (e,f,g,h): $K_{0,5}Na_{0,5}(Nb_{0,98}W_{0,02})O_3$ (KNW2-10G); (i,j,k,l): $K_{0,5}Na_{0,5}(Nb_{0,97}W_{0,03})O_3$ (KNW3-10G), com 10% m/V de glicina à solução precursora.



Dessa forma, a fim de confirmar a formação *in situ* de nitreto de carbono grafítico foi realizada uma análise cuidadosa da imagem de HRTEM por aplicação do modelo FFT (*fast Fourier transform*), conforme mostrado na **Figura 5.4**. A **Figura 5.4a** mostra a imagem de HRTEM da amostra KNW3-10G, como modelo para análise. Ampliando-se a região selecionada (**Figura 5.4b**) foi aplicado o modelo FFT para obtenção do padrão de difração dessa região (**Figura 5.4c**). O padrão de difração em formato hexagonal, mostrado na **Figura 5.4c**, apresenta similaridade ao padrão de difração reportado por Wilson *et al.* [44] para o óxido grafeno. Desse modo, parte da glicina ao se decompor na rápida pirólise converte-se em carbono estrutural [12] similar ao óxido de grafeno. Este mecanismo *a priori* é favorecido quando precursores de carbono são pirolisados na presença de sais [45] como é o caso desse estudo.

Figura 5.4. (a) Imagem HRTEM da amostra $K_{0,5}Na_{0,5}(Nb_{0,97}W_{0,03})O_3$ com 10% m/V de glicina à solução precursora. (b) Ampliação da região delimitada. (c) Padrão de difração obtida por meio da aplicação do FFT sobre a ampliação.



A **Figura 5.5** mostra as isotermas de adsorção/dessorção de N_2 a -196°C das amostras KNN-codopadas com tungstênio e nitrogênio. As propriedades texturais derivadas das isotermas de adsorção/dessorção de N_2 estão listados na **Tabela 5.1**.

As amostras de KNN codopadas com tungstênio e nitrogênio seguem a mesma isoterma do tipo II [46], observada nas amostras de KNN dopadas com tungstênio. Além disso, os materiais codopados com tungstênio e nitrogênio apresentam área superficial de BET ($12 - 22 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) e volume de poros ($0,018 - 0,034 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$) similares às amostras de KNN dopadas com tungstênio. No entanto, há aumento no volume de mesoporos ($0,017 - 0,033 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$) nas amostras de KNN codopadas com tungstênio e nitrogênio em relação às amostras de KNN dopadas somente com tungstênio. Entre as amostras codopadas não há uma correlação clara da área superficial de BET com o aumento da concentração de glicina e nem com a codopagem.

Os pós de KNN codopados possuem uma discreta rede de microporos ($1,5 - 4,5\%$), sendo compostos majoritariamente de mesoporos ($95,5 - 98,5\%$). Em relação aos pós de KNN dopados com tungstênio (**Tabela 4.2**), a codopagem (**Tabela 5.1**) levou a uma redução de $38,5 - 45,5\%$ na formação de microporos e um aumento de $38,5 - 45,5\%$ na formação de mesoporos das amostras analisadas.

Figura 5.5. Isotermas de adsorção-dessorção de N_2 a -196°C das amostras: (a) $K_{0,5}Na_{0,5}(Nb_{0,99}W_{0,01})O_3$ -5% glicina (KNW1-5G), (b) $K_{0,5}Na_{0,5}(Nb_{0,99}W_{0,01})O_3$ -10% glicina (KNW1-10G), (c) $K_{0,5}Na_{0,5}(Nb_{0,98}W_{0,02})O_3$ -5% glicina (KNW2-5G), (d) $K_{0,5}Na_{0,5}(Nb_{0,98}W_{0,02})O_3$ -10% glicina (KNW2-10G), (e) $K_{0,5}Na_{0,5}(Nb_{0,97}W_{0,03})O_3$ -5% glicina (KNW3-5G) e (f) $K_{0,5}Na_{0,5}(Nb_{0,97}W_{0,03})O_3$ -10% glicina (KNW3-10G).

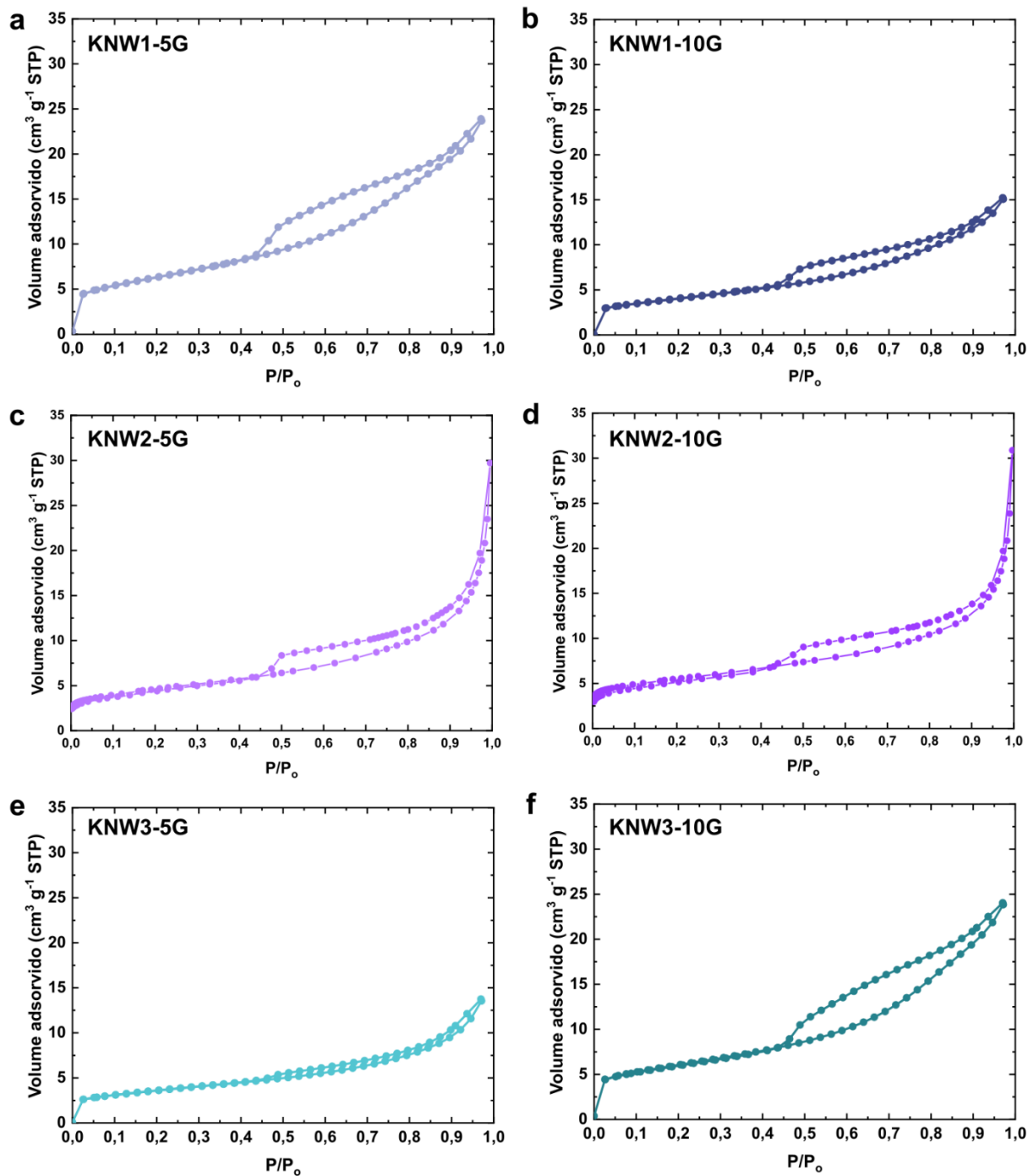


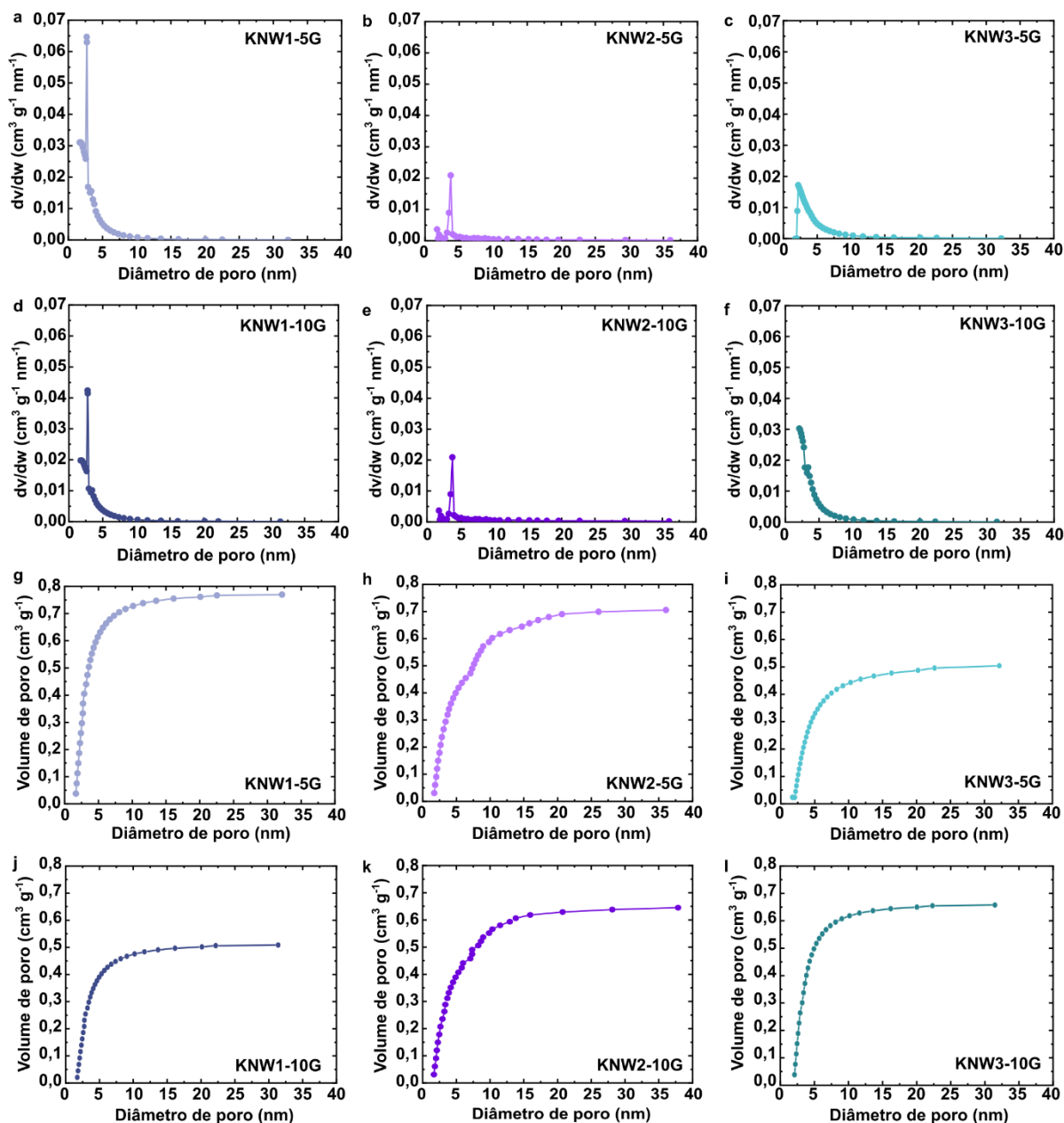
Tabela 5.1. Propriedades texturais das amostras de $K_{0,5}Na_{0,5}NbO_3$ codopadas com tungstênio e nitrogênio.

Amostra	Glicina (m/V %)	S_{BET}^a ($m^2 g^{-1}$)	V_{micro}^b ($cm^3 g^{-1}$)	V_{total}^c ($cm^3 g^{-1}$)	V_{meso}^d ($cm^3 g^{-1}$)	D_{pore}^e (nm)
$K_{0,5}Na_{0,5}(Nb_{0,99}W_{0,01})O_3$	5	22	0,0005	0,034	0,033	5,06
$K_{0,5}Na_{0,5}(Nb_{0,98}W_{0,02})O_3$	5	17	0,0009	0,017	0,016	4,16
$K_{0,5}Na_{0,5}(Nb_{0,97}W_{0,03})O_3$	5	13	0,0007	0,018	0,018	4,77
$K_{0,5}Na_{0,5}(Nb_{0,99}W_{0,01})O_3$	10	14	0,0006	0,021	0,021	5,09
$K_{0,5}Na_{0,5}(Nb_{0,98}W_{0,02})O_3$	10	19	0,0026	0,018	0,015	3,74
$K_{0,5}Na_{0,5}(Nb_{0,97}W_{0,03})O_3$	10	21	0,0015	0,034	0,033	5,70

^a Área superficial específica foi determinada pela equação Brunauer – Emmett – Teller. ^b Volume de microporo (V_{micro}) foi obtido pelo modelo de t-plot. ^c Volume total de poros (V_{total}) foi obtido a partir do modelo BJH. ^d Volume de mesoporos (V_{meso}) foi obtido da diferença: $V_{total} - V_{micro}$. ^e Tamanho principal de poro (D_{pore}) foi obtido por meio do modelo BJH.

A distribuição do tamanho de poros (**Figuras 5.6a-f**) mostra que os pós codopados são constituídos por microporos de 1–2 nm e mesoporos no intervalo de 2–35 nm. Assim, de acordo com as **Figuras 5.6g-l**, a fração de microporos (1–2 nm) e mesoporos (2–10 nm) contribuem majoritariamente no volume total de poros dos materiais codopados. Além disso, se comparados às amostras de KNN dopadas com tungstênio, o aumento de mesoporos acima de 2 nm com a codopagem levou ao aumento no diâmetro principal de poro (D_{pore}) para 6,5 nm. Assim, conforme discutido no Capítulo 4, a isoterma do tipo II é característica de materiais não-porosos ou macroporosos; já a histerese tipo H3 é relacionada com agregados não-rígidos de partículas tipo plaqueta ou uma rede de macroporos, que não são completamente preenchidos com a condensação de poro [46]. Portanto, tais características podem estar relacionadas também com a presença de partículas ocas nanoestruturadas [41,42]. Estes resultados estão de acordo com as características morfológicas das partículas observadas por SEM e TEM. Desse modo, a mudança na rede de micro e mesoporos nos materiais codopados sugere que a adição de glicina à solução precursora modifica a estrutura de poros nas partículas esféricas.

Figura 5.6. Volume cumulativo e distribuição do tamanho de poro das amostras (a, g) $K_{0,5}Na_{0,5}(Nb_{0,99}W_{0,01})O_3$ -5% glicina (KNW1-5G), (b, h) $K_{0,5}Na_{0,5}(Nb_{0,98}W_{0,02})O_3$ -5% glicina (KNW2-5G), (c, i) $K_{0,5}Na_{0,5}(Nb_{0,97}W_{0,03})O_3$ -5% glicina (KNW3-5G), (d, j) $K_{0,5}Na_{0,5}(Nb_{0,99}W_{0,01})O_3$ -10% glicina (KNW1-10G), (e, k) $K_{0,5}Na_{0,5}(Nb_{0,98}W_{0,02})O_3$ -10% glicina (KNW2-10G), e (f, l) $K_{0,5}Na_{0,5}(Nb_{0,97}W_{0,03})O_3$ -10% glicina (KNW3-10G).



5.3.2 Análise das ligações químicas por Espectroscopia na Região do Infravermelho e análise da propriedade óptica por Espectroscopia na Região do UV-Vis

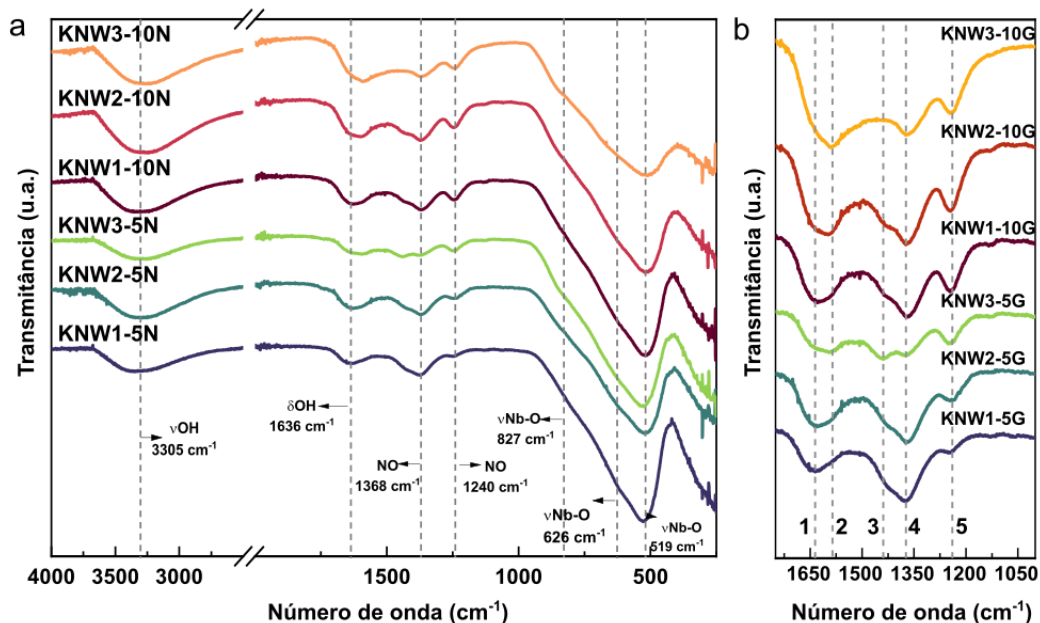
Os espectros na região do infravermelho das amostras de KNN codopadas com tungstênio e nitrogênio são mostrados na **Figura 5.7a**. As amostras possuem uma banda de absorção em 3305 cm^{-1} associada ao estiramento ν_{OH} [47]. A presença dessa banda pode estar relacionada com a adsorção de moléculas de água na superfície dos pós. Os espectros analisados para as amostras de KNN dopadas com tungstênio, discutido no Capítulo 4, indicam uma segunda banda de absorção em 1647 cm^{-1} associada ao modo vibracional δ_{OH} . É possível notar que nessa região houve um deslocamento da banda para 1636 cm^{-1} para as amostras codopadas. De acordo com Liu *et al.* [47], a presença dessa banda pode estar relacionada tanto ao modo de deformação da molécula de água quanto à coordenação de amônia (NH_3) no sítio ácido de Lewis. Portanto, um deslocamento dessa banda, para menor número de onda, pode estar relacionado com a adsorção de nitrogênio. De acordo com a **Figura 5.7b**, é interessante notar que na ampliação da região de $1750\text{--}1000\text{ cm}^{-1}$, a banda de absorção em 1636 cm^{-1} (linha 1) do KNW1-5G apresenta um alargamento e deslocamento para 1589 cm^{-1} (linha 2, KNW3-5G), conforme a dopagem de tungstênio aumenta. Além disso, o aumento da concentração de glicina na solução precursora promoveu também o alargamento e deslocamento desta banda no KNW2-10G. Isto pode ser um indício de que a adsorção de nitrogênio possa ser dependente da dopagem de tungstênio e da concentração de glicina. Segundo Weiss *et al.* [39] a decomposição da glicina libera duas moléculas de amônia. Assim, durante o processo pirolítico, cada gotícula funciona como um microreator individual, onde a glicina se decompõe liberando NH_3 *in situ* e, portanto, parte da amônia gerada adsorve-se ao sítio ácido de Lewis dos materiais. Além disso, conforme pode ser observado na linha 3 da **Figura 5.7b**, há o surgimento de uma banda em 1443 cm^{-1} , sendo mais definida na amostra KNW2-5G, a qual pode estar relacionada à adsorção de espécies NH_4^+ [47]. Portanto, a adsorção de espécies NH_3 e NH_4^+ sugerem a coexistência de sítios de Lewis e Brønsted, respectivamente, nos materiais codopados.

As duas bandas vibracionais observadas em 1368 cm^{-1} e 1240 cm^{-1} na **Figura 5.7a** e ampliadas na **Figura 5.7b**, indicadas pelas linhas 4 e 5, respectivamente, podem estar associadas a adsorção de grupos óxido nítrico [48] e C–N [49] formados durante o processo de pirólise.

Além disso, um conjunto de bandas na região $1000\text{--}250\text{ cm}^{-1}$ estão presentes nos materiais estudados. Essas bandas correspondem aos modos vibracionais da ligação Nb–O. A

primeira banda em 826 cm^{-1} está associada ao alargamento assimétrico da ligação Nb–O na estrutura perovskita [50], enquanto as bandas em 626 e 519 cm^{-1} correspondem ao modo vibracional ν_3 da ligação Nb–O–Nb do octaedro NbO_6 [50,51].

Figura 5.7. (a) Espectro de absorção na região do infravermelho das amostras de $\text{K}_{0,5}\text{Na}_{0,5}\text{NbO}_3$ codopadas ^a com tungstênio e nitrogênio. (b) Ampliação da região $1750\text{--}1000\text{ cm}^{-1}$.

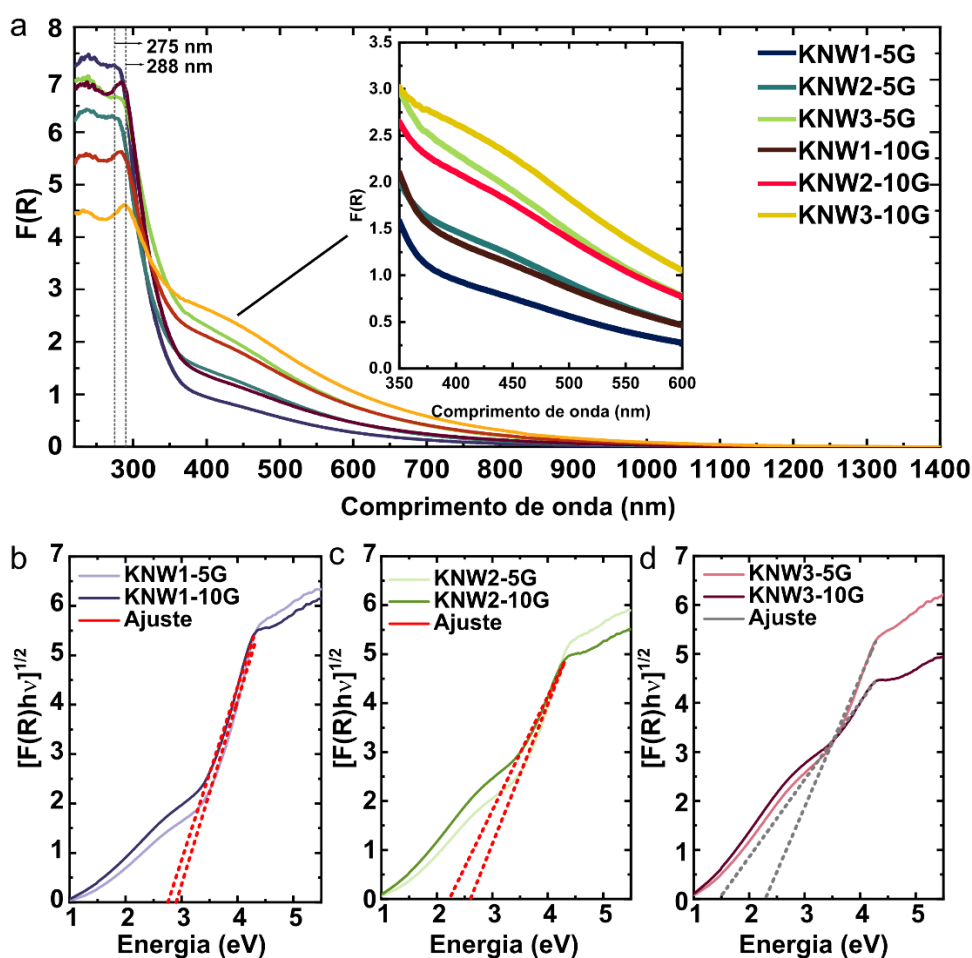


^a KNW1-5G: $\text{K}_{0,5}\text{Na}_{0,5}(\text{Nb}_{0,99}\text{W}_{0,01})\text{O}_3$ -5% glicina; KNW2-5G: $\text{K}_{0,5}\text{Na}_{0,5}(\text{Nb}_{0,98}\text{W}_{0,02})\text{O}_3$ -5% glicina; KNW3-5G: $\text{K}_{0,5}\text{Na}_{0,5}(\text{Nb}_{0,97}\text{W}_{0,03})\text{O}_3$ -5% glicina; KNW1-10G: $\text{K}_{0,5}\text{Na}_{0,5}(\text{Nb}_{0,99}\text{W}_{0,01})\text{O}_3$ -10% glicina; KNW2-10G: $\text{K}_{0,5}\text{Na}_{0,5}(\text{Nb}_{0,98}\text{W}_{0,02})\text{O}_3$ -10% glicina; KNW3-10G: $\text{K}_{0,5}\text{Na}_{0,5}(\text{Nb}_{0,97}\text{W}_{0,03})\text{O}_3$ -10% glicina.

A **Figura 5.8a** mostra os espectros de absorção na região do ultravioleta-visível (UV-Vis) das amostras de KNN codopadas com tungstênio e nitrogênio. Assim como observado nos materiais de KNN dopados com tungstênio, as amostras codopadas exibem uma banda na região entre $220\text{--}300\text{ nm}$ com uma banda de máxima de absorção em 275 nm , atribuída à transferência de carga ligante–metal da transição O^{2-} para o Nb^{5+} [52]. No entanto, conforme a dopagem de tungstênio e a concentração de glicina aumenta, a intensidade de absorção em 275 nm diminui, enquanto na região entre $350\text{--}600\text{ nm}$ há o surgimento de uma nova banda. Por meio do *inset* da **Figura 5.8a**, é possível observar um aumento de intensidade da nova banda com a codopagem de nitrogênio e tungstênio. De acordo com Eng *et al.* [53], a estrutura eletrônica na estrutura perovskita composta por metal de transição d_0 , como no presente estudo (Nb^{5+}), é formada por orbitais antiligantes $2p$ do oxigênio compondo a banda de valência do semiconductor, enquanto a combinação dos orbitais t_{2g} do metal de transição com os orbitais $2p$

do oxigênio dão origem à banda de condução. No entanto, com a introdução de ânions nitretos (N^{3-}) na sub-rede do oxigênio e devido à diferença de eletronegatividade entre oxigênio e nitrogênio, uma banda intermediária é formada pela localização do orbital 2p do nitrogênio acima dos orbitais 2p do oxigênio [54].

Figura 5.8. (a) Espectro de absorção na região do Ultravioleta-visível em termos da teoria de Kubelka-Munk. Representação gráfica do método de Tauc para transição indireta e regressão linear do método de Tauc no intervalo de 3,36 – 4,32 eV das amostras (b) $K_{0,5}Na_{0,5}(Nb_{0,99}W_{0,01})O_3$ com 5% e 10% de glicina (KNW1-5G e KNW1-10G), (c) $K_{0,5}Na_{0,5}(Nb_{0,98}W_{0,02})O_3$ com 5% e 10% de glicina (KNW2-5G e KNW2-10G), (d) $K_{0,5}Na_{0,5}(Nb_{0,97}W_{0,03})O_3$ com 5% e 10% de glicina (KNW3-5G e KNW3-10G).



Dessa forma, além de tornar a estrutura mais polarizada, o surgimento de uma banda intermediária leva à diminuição da energia de banda proibida [9,17]. Portanto, a energia de banda proibida dos pós de KNN codopados com tungstênio e nitrogênio foram investigados em termos da teoria de Kubelka-Munk e do método de Tauc [31]. Considerando uma transição

indireta ($\alpha = 2$) para os materiais codopados, conforme reportado previamente [28], as energias de banda proibida foram derivadas a partir do ajuste linear do método de Tauc, conforme mostrado nas **Figuras 5.8b, 5.8c e 5.8d**. Um resumo das propriedades ópticas foi listado na **Tabela 5.2**.

Tabela 5.2. Dados ópticos obtidos por meio da análise dos espectros de absorção na região do UV-Vis.

Amostra	Regressão linear	$\lambda_{\text{abs-fóton}}$ (nm) ^a	E_{bg} (eV) ^b
$\text{K}_{0,5}\text{Na}_{0,5}(\text{Nb}_{0,99}\text{W}_{0,01})\text{O}_3$ -5% glicina	$y = -10,808 + 3,722x$	427	2,9
$\text{K}_{0,5}\text{Na}_{0,5}(\text{Nb}_{0,98}\text{W}_{0,02})\text{O}_3$ -5% glicina	$y = -7,425 + 2,850x$	475	2,6
$\text{K}_{0,5}\text{Na}_{0,5}(\text{Nb}_{0,97}\text{W}_{0,03})\text{O}_3$ -5% glicina	$y = -6,078 + 2,639x$	539	2,3
$\text{K}_{0,5}\text{Na}_{0,5}(\text{Nb}_{0,99}\text{W}_{0,01})\text{O}_3$ -10% glicina	$y = -9,670 + 3,507x$	449	2,8
$\text{K}_{0,5}\text{Na}_{0,5}(\text{Nb}_{0,98}\text{W}_{0,02})\text{O}_3$ -10% glicina	$y = -5,186 + 2,331x$	558	2,2
$\text{K}_{0,5}\text{Na}_{0,5}(\text{Nb}_{0,97}\text{W}_{0,03})\text{O}_3$ -10% glicina	$y = -2,319 + 1,579x$	843	1,5

^a Máximo comprimento de onda de absorção. ^b Energia de banda proibida.

De acordo com os resultados obtidos, a codopagem de tungstênio leva a uma diminuição da energia de banda proibida, permitindo os materiais absorverem desde o violeta (427 nm) ao vermelho (843 nm) do espectro visível. É interessante notar que a energia de banda proibida diminui proporcionalmente à codopagem de tungstênio e nitrogênio, conforme mostrado na **Tabela 5.2**. Desse modo, é possível inferir que a dopagem de nitrogênio é facilitada pela codopagem de tungstênio [14,16]. Os valores de energia de banda proibida obtidos neste trabalho estão abaixo dos valores preditos teoricamente por Teoria do Funcional de Densidade para o NaNbO_3 (3,27 eV) [16]. De acordo com Modack *et al.* [16], em baixas porcentagens de codopagem de nitrogênio (1,85 %) e tungstênio (5,55 %) no NaNbO_3 há uma diminuição máxima da energia de banda proibida para 2,51 eV se comparado ao material puro, 3,4 eV. Nesse sentido, os valores obtidos neste trabalho estão condizentes com os valores preditos teoricamente por Modack *et al.* [16]. No entanto, vale ressaltar que neste trabalho, o niobato de sódio e potássio ($\text{K}_{0,5}\text{Na}_{0,5}\text{NbO}_3$) possui o sítio-A compartilhado pelos átomos Na^+ e K^+ e, portanto, como reportado previamente [28], a diferença de raios iônicos entre os metais alcalinos leva a uma diminuição da energia de banda proibida por meio da mudança estrutural, se comparada com a estrutura hospedeira do NaNbO_3 . Desse modo, os materiais codopados com tungstênio e nitrogênio, baseados no $\text{K}_{0,5}\text{Na}_{0,5}\text{NbO}_3$, apresenta a contribuição também do sítio-A na diminuição da energia de banda proibida. De acordo com Siritanaratkul *et al.* [55], uma redução na distorção estrutural leva ao aumento da delocalização da energia de excitação,

resultando em menor energia de banda proibida. Assim, é possível observar um pequeno deslocamento da banda em 275 nm (KNW1-5G, KNW2-5G e KNW3-5G) para 288 nm (KNW1-10G, KNW2-10G, KNW3-10G), indicando haver uma diminuição na distorção do octaedro NbO_6 , característico da estrutura perovskita [52,56]. De modo geral, os materiais apresentam valores de energia próximos a outros niobatos dopados com nitrogênio [55-58]: CaNbO_2N (2,0 eV), SrNbO_2N (1,8 eV), BaNbO_2N (1,7 eV), LaNbON_2 (1,6 eV), NbON (2,16 eV), $\text{NaNbO}_{3-x}\text{N}_x\text{:Mn}$ (1,2 ~ 1,3 eV).

A dopagem de nitrogênio nas amostras de KNN codopadas com tungstênio e nitrogênio pode ser compreendida em termos da degradação da glicina em um ambiente oxidante e geração *in situ* de um ambiente redutor. Segundo Podbolotov *et al.* [59], o processo de pirólise em um ambiente redutor-oxidante, acima da estequiometria, produz um ambiente *in situ* constituído de monóxido de carbono e compostos orgânicos. Isto está de acordo com o estudo reportado por Weiss *et al.* [39], no qual a degradação de quatro moléculas de glicina em atmosfera levemente oxidativa dá origem a espécies redutoras como carbono, amônia e outros derivados. Apesar do gás de arraste utilizado neste trabalho ser ar seco, o qual oferece um ambiente oxidante, o volume de 5 L min^{-1} oferece um ambiente restrito em oxigênio. Considerando o tempo de 2,82 segundos para a formação da partícula em estudo, conforme calculado no Capítulo 4, a concentração de oxigênio é de $3,8 \times 10^{-3} \text{ mol}$. Desse modo, é possível que durante a liquefação da glicina, a redução dos metais presentes ocorra por meio das espécies CO e NH_3 . Portanto, a passagem da gotícula/partícula pela zona de pirólise à 600°C leva à formação da estrutura perovskita e, conseqüentemente, uma redução dos cátions nióbio e sua nitridação. No entanto, conforme sugere Podbolotov *et al.* [59], o calor de reação insuficiente no processo de síntese, afeta a cinética de nitridação devido à acentuada perda de calor pelo aquecimento, vaporização do solvente, liberação de gases, etc. Assim, sendo a temperatura de 600°C insuficiente para compensação da perda de calor, a cinética de nitridação diminui e, portanto, o material obtido é um óxido dopado com nitrogênio. É interessante notar, que o aumento da dopagem de tungstênio leva a uma diminuição da energia de banda proibida, quando os materiais são obtidos na presença de glicina. A diminuição acentuada da energia de banda proibida do KNW3-10G (1,46 eV) possivelmente está relacionada com o controle da cinética de nitridação do KNN pelos átomos de tungstênio na rede cristalina.

5.3.3 Análise elementar e análise espectroscópica por fotoelétron excitados por raios X

A concentração de nitrogênio nas amostras de KNN codopadas com tungstênio e nitrogênio foi investigada por análise elementar. As amostras KNW2-5G, KNW2-10G, KNW3-5G e KNW3-10G foram escolhidas para análise elementar por conterem, a princípio, concentração maior de nitrogênio. Os resultados estão listados na **Tabela 5.3**.

Tabela 5.3. Concentração dos elementos carbono, hidrogênio e nitrogênio nas amostras $K_{0,5}Na_{0,5}NbO_3$ codopadas com tungstênio e nitrogênio.

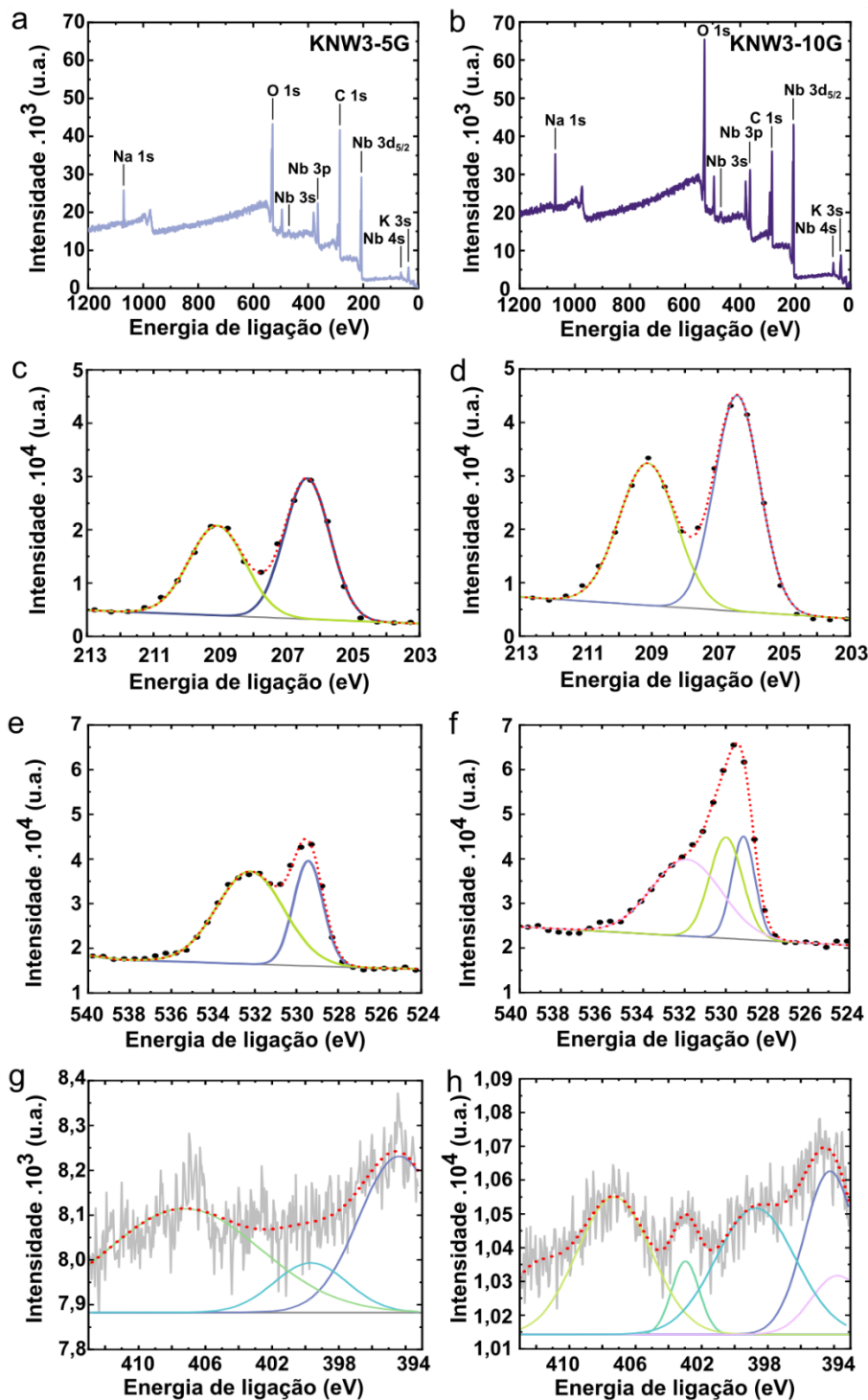
Amostra	C (%) ^a	H (%) ^a	N (%) ^a
$K_{0,5}Na_{0,5}(Nb_{0,98}W_{0,02})O_3$ -5% Glicina	2,74	0,66	1,19
	2,63	0,66	1,18
$K_{0,5}Na_{0,5}(Nb_{0,98}W_{0,02})O_3$ -10% Glicina	3,08	0,53	1,66
	3,13	0,55	1,71
$K_{0,5}Na_{0,5}(Nb_{0,97}W_{0,03})O_3$ -5% Glicina	3,08	0,53	1,66
	3,13	0,55	1,71
$K_{0,5}Na_{0,5}(Nb_{0,97}W_{0,03})O_3$ -10% Glicina	5,90	1,53	2,78
	5,92	1,66	2,79

^a Concentração obtida para 1 mg do material analisado.

A alta porcentagem de carbono e a presença de hidrogênio podem estar relacionados à formação de g- C_3N_4 , além de outras moléculas, como CO_2 e H_2O adsorvidos nos materiais. Estes resultados estão de acordo com os espectros de absorção na região do infravermelho, pela presença das bandas de hidroxila e carbono. Possivelmente, parte do nitrogênio detectado é proveniente de moléculas também adsorvidas na forma de NO_x , NH_3 e NH_4^+ , conforme sugerido por infravermelho. No entanto, a porcentagem relativamente alta de nitrogênio detectado indica a substituição de oxigênio por íons nitretos nos materiais estudados.

De acordo com os resultados da análise elementar, as amostras KNW3-5G e KNW3-10G possuem a maior quantidade nitrogênio. Desse modo, a composição da superfície dessas amostras foi analisada por espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS). As **Figuras 5.9a e 5.9b** mostram os espectros de XPS das amostras KNW3-5G e KNW3-10G. As **Figuras 5.9c e 5.9d** mostram a deconvolução dos espectros para o Nb 3d. As **Figuras 5.9e e 5.9f** mostram a deconvolução dos espectros para o O 1s. E, por fim, as **Figuras 5.9g e 5.9h** mostram a deconvolução dos espectros de alta resolução para o N 1s. Os dados de XPS obtidos pela deconvolução dos picos foram listados na **Tabela 5.4**.

Figura 5.9. Espectros de energia das amostras (a) $K_{0,5}Na_{0,5}(Nb_{0,97}W_{0,03})O_3$ -5% glicina (KNW3-5G) e (b) $K_{0,5}Na_{0,5}(Nb_{0,97}W_{0,03})O_3$ -10% glicina (KNW3-10G). Espectros Nb 3d das amostras (c) KNW3-5G e (d) KNW3-10G. Espectros O 1s das amostras (e) KNW3-5G e (f) KNW3-10G. Espectros N 1s das amostras (g) KNW3-5G e (h) KNW3-10G.



A partir das **Figuras 5.9a e 5.9b** pode ser observado que a superfície dos pós de KNN codopados com tungstênio e nitrogênio é composta por sódio, potássio, oxigênio, nióbio e

carbono. A presença de carbono provavelmente está correlacionada tanto com a adsorção de CO₂ proveniente da degradação dos materiais de partida [60], quanto da formação de g-C₃N₄ sobre o óxido.

Tabela 5.4. Resultados da análise superficial por XPS das amostras K_{0,5}Na_{0,5}(Nb_{0,97}W_{0,03})O₃-5% glicina (KNW3-5G) e K_{0,5}Na_{0,5}(Nb_{0,97}W_{0,03})O₃-10% glicina (KNW3-10G).

Amostra	Nível de caroço	Posição (eV)	Área	FWHM (eV)	Intensidade
KNW3-5G	Nb 3d	206,37	45098	1,605	26382
		209,08	35649	1,989	16835
	O 1s	529,42	41693	1,666	23506
		532,20	83845	3,800	20726
	N 1s	394,37	1432	5,707	348
		399,67	607	5,177	110
		407,25	2410	10,822	231
KNW3-10G	Nb 3d	206,41	69105	1,608	40367
		209,12	57507	2,031	26598
	O 1s	529,13	32233	1,312	23069
		529,98	45542	1,888	22652
		531,88	72883	3,983	17189
	N 1s	394,23	1454	3,703	483
		398,72	2221	5,633	374
		402,97	452	1,961	216
		407,28	2266	5,249	407
		412,22	493	3,757	174

As bandas relacionadas ao Nb 3d [60,61], **Figuras 5.9c e 5.9d**, mostram que a posição das bandas de Nb são praticamente invariadas, onde para o KNW3-5G, as bandas ocorrem em 206,37 eV (FWHM = 1,605 eV) e 209,08 eV (FWHM = 1,989 eV) e, para o KNW3-10G, as bandas ocorrem em 206,41 eV (FWHM = 1,608 eV) e 209,12 eV (FWHM = 2,031 eV).

O oxigênio da camada superficial [60,61] formado no processo de síntese, ocorre em 532,20 eV (FWHM = 3,80 eV) para o KNW3-5N e 531,88 eV (FWHM = 3,98 eV) para o KNW3-10G, indicando a formação da ligação Nb–O. Já as bandas em 529,42 eV (FWHM = 1,66 eV) para o KNW3-5N, 529,13 eV (FWHM = 1,31 eV) e 529,98 eV (FWHM = 1,88 eV) para o KNW3-10G, correspondem a outras espécies químicas que podem estar adsorvidas à

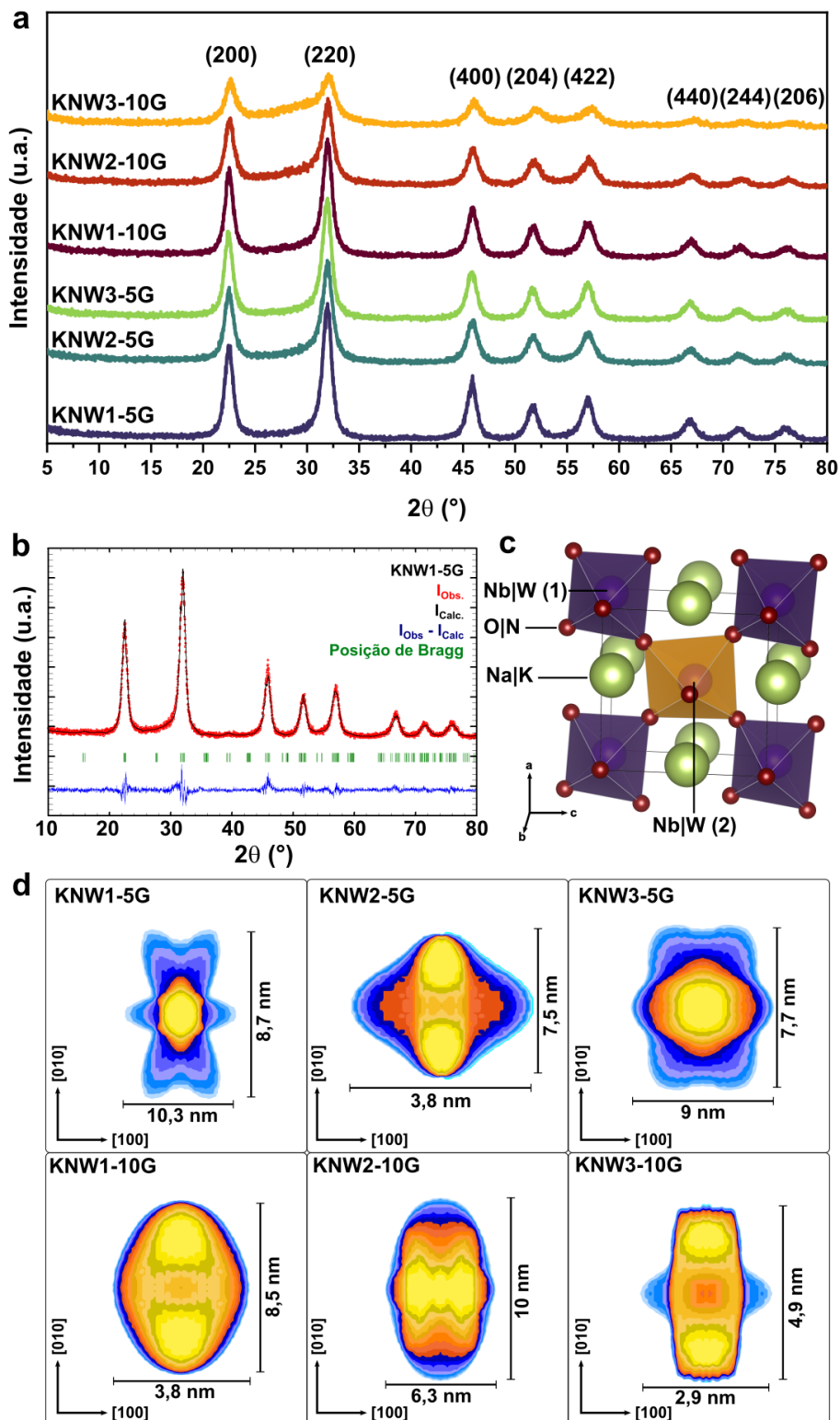
superfície dos materiais, como hidroxilas ou NO, conforme observados também por infravermelho.

O sinal de banda associado à ligação metal–nitrogênio, **Figuras 5.9g e 5.9h**, indica a presença restrita de nitrogênio na superfície do material, devido a contribuição de *background*. Comparado aos dados de análise elementar, a presença de banda entre 398–400 eV [61,62], está associada à dopagem de nitrogênio nas amostras analisadas. Além disso, a presença de outras bandas acima de 400 eV podem estar relacionadas a outras espécies de nitrogênio adsorvidas nos materiais, conforme observado por espectroscopia na região do infravermelho. Desse modo, os dados obtidos por XPS indicam que os materiais obtidos foram dopados com nitrogênio pelo surgimento de banda entre 398–400 eV, além da diminuição na intensidade de banda do oxigênio, sugerindo a substituição de oxigênio por nitrogênio na estrutura perovskita do KNN [61].

5.3.4 Análise estrutural e microestrutural por difração de raios X

A **Figura 5.10a** mostra os difratogramas do KNN codopado com tungstênio e nitrogênio. Os difratogramas dos pós de KNN codopados indicam a formação de pós monofásicos da fase cristalina do KNN de simetria monoclinica com grupo espacial $Pm(06)$ – ICSD 173740 [63]. Portanto, foi possível obter, pelo método de spray pirólise, a substituição de Nb^{5+} por W^{6+} e O^{2-} por N^{3-} na estrutura hospedeira do niobato de sódio e potássio. É interessante notar, que o aumento da concentração de glicina na solução precursora afeta a cristalinidade do material, com a diminuição das intensidades de reflexão da estrutura cristalina do niobato de sódio e potássio. Este resultado está em conformidade com a difração de elétrons mostrada na **Figura 5.3**. Desse modo, a estrutura cristalina dos materiais foi investigada em termos de refinamento estrutural pelo método de Rietveld; e as propriedades microestruturais foram modeladas pelo método esférico harmônico. A **Figura 5.10b** mostra o difratograma com refinamento da amostra KNW1-5G como modelo. Os demais difratogramas com refinamento pelo método de Rietveld são mostrados na **Figura A2 do Apêndice**. A **Figura 5.10c** mostra a representação da célula unitária da estrutura perovskita do KNN codopado de simetria monoclinica. A **Figura 5.10d** mostra os formatos de cristalito anisotrópico modelados pelo método esférico harmônico, juntamente com o refinamento pelo método de Rietveld.

Figura 5.10. (a) Difratomogramas dos niobatos de sódio e potássio codopados com tungstênio e nitrogênio. (b) Difrátograma com refinamento pelo método de Rietveld do pó $K_{0,5}Na_{0,5}(Nb_{0,99}W_{0,01})O_3$ -5% glicina (R_p : 8,87, R_{wp} : 11,5, R_{exp} : 9,47, χ^2 : 1,48). (c) Representação da célula unitária e (d) formato anisotrópico de cristalito dos pós de $K_{0,5}Na_{0,5}NbO_3$ codopados com tungstênio e nitrogênio.



As informações cristalográficas relacionadas à célula unitária foram listadas na **Tabela 5.5**. As demais informações cristalográficas associadas às posições atômicas (**Tabelas A14-A19**), distâncias de ligação (**Tabelas A20 e A21**) e ângulos de ligação (**Tabelas A22 e A23**) estão reunidas no **Apêndice**.

De acordo com os parâmetros de rede (**Tabela 5.5**), a célula unitária do KNN, de simetria monoclinica, varia de tamanho conforme o aumento da codopagem. O parâmetro **a** diminui com a codopagem, enquanto o parâmetro **c** tende a aumentar. O parâmetro **b** mostra a tendência em variar na mesma proporção que a razão c/a . Nesse sentido, o parâmetro **a** decresce quase que linearmente com relação à razão a/b . Desse modo, é possível que a célula unitária seja dependente majoritariamente da variação do parâmetro de rede **a**. Portanto, a codopagem de tungstênio e nitrogênio na estrutura cristalina do KNN, leva a uma diminuição do volume de célula unitária conforme a codopagem aumenta, e isto está associada a uma contração da célula unitária pelo parâmetro de rede **a**.

Tabela 5.5. Parâmetros de rede (a , b , c e β), volume de célula unitária (V) e tamanho médio de cristalito (D) das amostras de $K_{0,5}Na_{0,5}NbO_3$ -codopadas.

Amostra ^a	a (Å)	b (Å)	c (Å)	a/b	b/c	c/a	β (°)	V (Å ³)	D (nm) _b
KNW1-5G	5,5668(13)	3,9430(8)	5,6621(16)	1,4118	0,6964	1,0171	90,424(14)	124,28(5)	6,06 [23,20]
KNW2-5G	5,536(2)	3,9454(13)	5,631(2)	1,4032	0,7007	1,0172	90,66(2)	122,98(8)	5,83 [18,82]
KNW3-5G	5,5622(14)	3,9363(9)	5,6537(17)	1,4131	0,6962	1,0165	90,414(15)	123,78(6)	6,88 [14,30]
KNW1-10G	5,5411(20)	3,9490(11)	5,639(2)	1,4032	0,7003	1,0177	90,649(17)	123,38	6,28 [15,42]
KNW2-10G	5,5432(17)	3,9321(11)	5,672(2)	1,4097	0,6932	1,0232	90,483(19)	123,62(7)	5,67 [19,64]
KNW3-10G	5,493(6)	3,944(3)	5,670(6)	1,3927	0,6956	1,0322	90,77(5)	122,83(20)	4,51 [12,98]

^a KNW1-5G: $K_{0,5}Na_{0,5}(Nb_{0,99}W_{0,01})O_3$ -5% glicina; KNW2-5G: $K_{0,5}Na_{0,5}(Nb_{0,98}W_{0,02})O_3$ -5% glicina; KNW3-5G: $K_{0,5}Na_{0,5}(Nb_{0,97}W_{0,03})O_3$ -5% glicina; KNW1-10G: $K_{0,5}Na_{0,5}(Nb_{0,99}W_{0,01})O_3$ -10% glicina; KNW2-10G: $K_{0,5}Na_{0,5}(Nb_{0,98}W_{0,02})O_3$ -10% glicina; KNW3-10G: $K_{0,5}Na_{0,5}(Nb_{0,97}W_{0,03})O_3$ -10% glicina. ^b O valor entre colchetes está relacionado com o desvio padrão do grau de anisotropia e não com o erro estimado.

O tamanho médio de cristalito (**Tabela 5.5**) apresenta uma tendência em diminuir de tamanho com o aumento da concentração de glicina na solução precursora. Entre as amostras KNW1-5G, KNW2-5G e KNW3-5G, os cristalitos apresentam tamanhos entre 5,83 nm e 6,88

nm, enquanto as amostras KNW1-10G, KNW2-10G e KNW3-10G exibem tamanho de cristalito entre 4,51 nm e 6,28 nm. O alargamento e diminuição da intensidade das reflexões (**Figura 5.10a**) na amostra KNW3-10G está relacionada com o menor tamanho de cristalito observado. O padrão de difração difuso pode ter relação com a presença de tensões homogêneas e não-homogêneas, defeitos estruturais, parâmetros morfológicos (tamanho e formato), e desordem superficial, que contribuem para o alargamento e diminuição das intensidades de reflexões [64]. Assim, a fim de investigar a contribuição da parte Lorenziana dos picos de difração, os formatos anisotrópicos foram modelados por meio do método esférico harmônico [32,34,35]. A **Figura 5.8d** mostra os formatos de cristalito anisotrópicos obtidos para os pós de KNN codopados deste estudo. Os formatos de cristalitos dos pós KNW1-5G e KNW3-5G possuem formato hexagonal, sendo o KNW3-5G tendendo a uma forma de plaqueta, similar ao formato de cristalito do pó KNW2-5G. Com o aumento da concentração de glicina na solução precursora e diminuição do tamanho de cristalito, os cristalitos KNW1-10G, KNW2-10G e KNW3-10G possuem formato oblongo/retangular. Além disso, o formato de cristalito modifica-se conforme o grau de anisotropia diminui de 23,20 para 12,98, com o aumento da codopagem de tungstênio e nitrogênio. Como discutido na **seção 5.3.1**, os resultados de formato anisotrópico para as amostras de KNN codopadas estão de acordo com o observado por TEM (**Figura 5.3**). As partículas esféricas, portanto, são formadas por um conjunto de partículas primárias [40,41] nanométricas (**Figura 5.3**), que se assemelham aos cristalitos modelados (**Figura 5.10d**). Nesse sentido, a porosidade observada por imagens de SEM/TEM e por análise de adsorção/dessorção de nitrogênio, corroboram com o fato de a porosidade das partículas obtidas por spray pirólise serem dependentes do espaço entre partículas [40]. Além disso, é possível que o relativo aumento da área superficial de BET e do tamanho principal de poro, nas amostras codopadas com tungstênio e nitrogênio, esteja relacionado com a diminuição dos tamanhos de cristalito, se comparados aos materiais dopados com tungstênio.

A estrutura cristalina dos pós de KNN codopados com tungstênio e nitrogênio foram analisados pelas distâncias e ângulos de ligação. As distâncias e ângulos foram listadas nas **Tabelas A20-A23 do Apêndice**. Portanto, a distorção dos sítios octaedros da estrutura perovskita foi investigada pelo desvio de ligação (Δ_n) com base na média da distância de ligação ($\overline{\delta_n}$), conforme introduzido no Capítulo 4. Além disso, as distorções e mudanças estruturais relacionadas à rotação dos octaedros foram avaliadas em termos da diferença dos ângulos de ligação no octaedro (O–Nb–O) individual e entre octaedros (Nb–O–Nb), em relação ao ângulo

de 180° para uma ligação sem distorção. Os principais resultados encontram-se listados na **Tabela 5.6**.

Tabela 5.6. Distorções nas amostras de $K_{0,5}Na_{0,5}NbO_3$ e $K_{0,5}Na_{0,5}NbO_3$ -codopadas com tungstênio e nitrogênio baseadas no conjunto de distâncias de ligação e ângulos de ligação dos octaedros relacionados aos Nb1 e Nb2 da simetria monoclinica.

Amostra ^a	$\bar{\delta}_{Nb-O}$ (Å) ^b		Δ_{Nb-O} ($\times 10^{-3}$) ^c		$\bar{\theta}_{O-Nb-O}$ (°) ^d		ω_{O-Nb-O} (°) ^e		$\bar{\theta}_{B1-O-B2}$ (°) ^f	$\omega_{B1-O-B2}$ (°) ^e
	Nb1	Nb2	Nb1	Nb2	Nb1	Nb2	Nb1	Nb2		
KNW1-5G	1,9584	2,0377	4,786	13,03	168,93	171,74	11,07	8,255	163,59	16,506
KNW2-5G	1,9755	1,9919	0,071	1,961	172,17	173,66	7,827	6,338	170,06	9,944
KNW3-5G	1,8997	2,0747	4,161	7,750	169,38	175,72	10,622	4,285	174,50	5,5043
KNW1-10G	1,9520	2,0211	0,337	1,719	171,37	171,89	8,630	8,110	169,60	10,3955
KNW2-10G	1,8949	2,0872	1,303	5,874	169,48	172,99	10,520	7,015	171,53	8,473
KNW3-10G	1,9620	2,0194	3,334	10,01	167,84	166,12	12,158	13,879	170,53	9,4658

^a KNW1-5G: $K_{0,5}Na_{0,5}(Nb_{0,99}W_{0,01})O_3$ -5% glicina; KNW2-5G: $K_{0,5}Na_{0,5}(Nb_{0,98}W_{0,02})O_3$ -5% glicina; KNW3-5G: $K_{0,5}Na_{0,5}(Nb_{0,97}W_{0,03})O_3$ -5% glicina; KNW1-10G: $K_{0,5}Na_{0,5}(Nb_{0,99}W_{0,01})O_3$ -10% glicina; KNW2-10G: $K_{0,5}Na_{0,5}(Nb_{0,98}W_{0,02})O_3$ -10% glicina; KNW3-10G: $K_{0,5}Na_{0,5}(Nb_{0,97}W_{0,03})O_3$ -10% glicina. ^b Média das distâncias de ligação Nb–O, $\bar{\delta} = (1/6) \cdot \sum \delta_{Nb-O}$. ^c Distorção estrutural a partir das distâncias de ligação: $\Delta_{Nb-O} = (1/6) \cdot \sum (((\delta_{Nb-O} - \bar{\delta}_{Nb-O}) / \bar{\delta}_{Nb-O})^2)$. ^d Média dos ângulos de ligação no octaedro: $\bar{\theta} = (1/3) \cdot \sum \theta_{O-Nb-O}$. ^e Variação do ângulo de ligação, $\omega = 180 - \theta$. ^f Média dos ângulos de ligação entre octaedros conectados por oxigênios planares: $\bar{\theta} = (1/4) \cdot \sum \delta_{Nb-O-Nb}$.

De modo geral, a média das distâncias de ligação ($\bar{\delta}_{Nb-O}$) no octaedro Nb1 tende a diminuir com a dopagem de nitrogênio, quando comparadas com as médias das distâncias de ligação das amostras KNN dopadas com tungstênio (**Tabela 4.8**). Por outro lado, a média das distâncias de ligação no octaedro Nb2 tende a aumentar com a codopagem. Portanto, a mudança nas distâncias de ligação sugere uma diminuição da distorção estrutural, antes introduzida por tungstênio e agora minimizada com a inserção de nitrogênio. Exceto os materiais KNW1-5G e KNW3-10G, os demais materiais apresentam uma menor distorção dos octaedros (Nb1 e Nb2), em relação aos materiais dopados somente com tungstênio. A diminuição na distorção estrutural dos materiais codopados pode estar relacionada com a diminuição da energia de banda proibida, conforme discutido na **seção 5.3.2**. Dentre os materiais codopados, o aumento da distorção no KNW3-10G se deve ao alargamento e diminuição das intensidades de reflexões (**Figura 5.10a**).

Desse modo, a diminuição do tamanho de cristalito, o qual é controlado pela glicina durante o processo de síntese, pode estar associado com um aumento de defeitos estruturais [61].

Os materiais codopados também apresentam mudança nos ângulos de ligação O–Nb–O. É possível notar que para as amostras dopadas com tungstênio (**Tabela 4.8**), os ângulos de ligação variavam de 9,15° a 16,38° no octaedro Nb1, enquanto, no octaedro Nb2, os ângulos de ligação variavam de 10,20° a 13,98°. Com a dopagem de tungstênio o octaedro Nb1 apresentava, no geral, maior distorção do octaedro. A codopagem do KNN com tungstênio e nitrogênio promove uma diminuição na variação dos ângulos de ligação, ou seja, os ângulos nos octaedros das amostras codopadas se aproximam de 180°, previsto para um octaedro sem distorção. Além disso, o octaedro Nb2 apresenta maior influência da codopagem, onde é obtido a menor variação nos ângulos de ligação se comparado ao Nb1.

O ângulo de ligação Nb–O–Nb corresponde à ligação inter-octaedral referente aos oxigênios planares, sendo estes mais suscetíveis à mudança nas ligações, conforme discutido no Capítulo 4, e estão relacionados com o grau de rotação entre os octaedros. É possível notar que as amostras KNW1-5G, KNW2-5G e KNW3-5G apresentam uma tendência de a variação no ângulo de ligação diminuir de 16,50° para 5,50°. Esta redução na variação angular, ou seja, no aumento do ângulo para próximo de 180°, indica que a rotação entre os octaedros conectados por oxigênios planares tende a diminuir com o aumento da codopagem no KNN. A mesma tendência é observada para as amostras KNW1-10G, KNW2-10G e KNW3-10G, onde a variação no ângulo de ligação diminui de 10,39° para 8,47°. Estas tendências sugerem uma mudança na sub-rede do oxigênio. Se considerarmos a diferença de ligação entre Nb–O e Nb–N, é possível que a entrada de nitrogênio confira uma mudança na angulação inter-octaedral e, consequentemente, para manter a estrutura em equilíbrio, as distâncias de ligação variam e os ângulos de ligação no octaedro individual segue a tendência de minimizar os efeitos de repulsão e, portanto, um aumento do ângulo para próximo de 180°.

A análise das reflexões de oxigênio na estrutura perovskita, geralmente apresenta-se com baixa intensidade, necessitando o uso de técnicas sofisticadas como a difração de nêutrons. Isto se deve a limitação do poder de espalhamento de raios X por átomos de oxigênio. Portanto, quantificar a dopagem de nitrogênio por DRX é um desafio, uma vez que o espalhamento de raios X por átomos de nitrogênio se assemelha ao espalhamento por átomos de oxigênio [65]. No entanto, é possível analisar discretas mudanças na covalência dos materiais. Tais mudanças é devido a diferente natureza de ligação entre metal-oxigênio e metal-nitrogênio. A presença de dois tipos de ânions, O^{2-} e N^{3-} , ocupando o mesmo sítio na estrutura perovskita, dará origem a

diferentes naturezas de ligação metal-ânion e, portanto, contribuirão para a mudança de covalência do sítio na estrutura cristalina. Portanto, em um dado sistema com distorção [66], mantendo a soma da ligação de valência constante, a média das distâncias de ligação, em uma esfera de coordenação, aumentará tanto quanto a distância de ligação individual desviar de sua média. Assim, se a ligação de valência, s_i , é igual ao conjunto de fluxo de ligações, a somatória de ligação de valência acerca de qualquer íon, i , é igual à sua valência V_i , conforme expresso na **equação 5.1**.

$$V_i = \sum_j . s_i \quad (5.1)$$

Assim, conhecendo a distância de ligação experimental, é possível correlacionar com a ligação de valência por meio da **equação 5.2**,

$$s_i = \exp((R_0 - R)/b) \quad (5.2)$$

onde s_i é a valência experimental para uma ligação, R é a distância de ligação observada, R_0 é a distância padrão de ligação dependente do tamanho do átomo formador da ligação. O parâmetro b mede a força da interação entre os dois átomos, geralmente assume-se o valor de 0,37 para a maioria dos materiais. Para o niobato de sódio e potássio, R_0 da ligação Nb–O tem como distância de ligação padrão: 1,911 Å [67]. No caso da substituição parcial de Nb^{5+} por W^{6+} , R_0 da ligação W–O assume valor padrão 1,917 Å [67]. Desse modo, assumindo os valores de distância de ligação para cada octaedro (Nb1 e Nb2) obtido por refinamento, pelo método de Rietveld, as valências nos materiais foram estimadas pelas **equações 5.1 e 5.2**. Os resultados da somatória das ligações de valência (BVS) para os octaedros Nb1 e Nb2 estão listados na **Tabela 5.7**.

O KNN apresenta valências 5,68 uv (unidades de valência) e 4,18 uv para os sítios Nb1 e Nb2, respectivamente. As valências calculadas diferem da carga formal do Nb (+5) e mostram que cada sítio possui um arranjo de ligações que contribuem para um tipo de tensão nas ligações Nb1–O e Nb2–O. De acordo com o fator de discrepância de ligação (d), obtido a partir da diferença entre a carga formal e a valência calculada [63], os sítios octaédricos do KNN apresentam $d_{\text{Nb1}} = -0,68$ uv e $d_{\text{Nb2}} = 0,82$ uv. Para $d < 0$, as ligações estão sob tensão de tração, enquanto para $d > 0$, as ligações no sítio estão sob tensão de compressão [65]. Assim, as valências obtidas para o KNN indicam que o sítio Nb1 está sob tensão de tração, ou seja, as

ligações estão mais alongadas, enquanto o sítio Nb2 apresenta menor distância de ligação, levando à uma tensão de compressão.

Tabela 5.7. Valência dos sítios cristalográficos da estrutura perovskita do niobato de sódio e potássio de simetria monoclínica.

Amostra ^a	Valência (uv)				GII (uv) ^c
	Nb1	d_{Nb1} ^b	Nb2	d_{Nb2} ^b	
KNN	5,68	-0,68	4,18	0,82	0,246
KNW1	4,57	0,43	5,54	-0,54	0,291
KNW2	5,09	-0,09	4,61	0,39	0,293
KNW3	4,64	0,36	5,48	-0,48	0,299
KNW1-5G	5,66	-0,66	5,04	-0,04	0,53
KNW2-5G	5,05	-0,05	4,96	0,04	0,26
KNW3-5G	6,55	-1,55	4,26	0,74	0,65
KNW1-10G	5,40	-0,40	4,56	0,44	0,33
KNW2-10G	6,37	-1,37	4,02	0,98	0,72
KNW3-10G	5,49	-0,49	5,18	-0,18	0,52

^a KNN: $K_{0,5}Na_{0,5}NbO_3$; KNW1-5G: $K_{0,5}Na_{0,5}(Nb_{0,99}W_{0,01})O_3$ -5% glicina; KNW2-5G: $K_{0,5}Na_{0,5}(Nb_{0,98}W_{0,02})O_3$ -5% glicina; KNW3-5G: $K_{0,5}Na_{0,5}(Nb_{0,97}W_{0,03})O_3$ -5% glicina; KNW1-10G: $K_{0,5}Na_{0,5}(Nb_{0,99}W_{0,01})O_3$ -10% glicina; KNW2-10G: $K_{0,5}Na_{0,5}(Nb_{0,98}W_{0,02})O_3$ -10% glicina; KNW3-10G: $K_{0,5}Na_{0,5}(Nb_{0,97}W_{0,03})O_3$ -10% glicina. ^b O fator de discrepância de ligação (d) é definido como o desvio da valência com relação à carga formal (Nb = +5): $d_i = BVS(i) - V_i$, onde BVS é valência e V é a carga formal para um íon, i. ^c GII – Índice de global de instabilidade estrutural obtida pelo modelo: $GII = \sqrt{\sum[(d^2)/N]}$, onde d é o fator de discrepância de ligação e N é o número de íons na célula unitária.

Com a dopagem de tungstênio, o octaedro Nb1 do KNN passa a assumir valores de valência menores que 5,68 uv, enquanto o octaedro Nb2 passa a assumir valências acima de 4,18 uv. Desse modo, a dopagem de tungstênio leva as ligações no octaedro Nb1 de uma tensão de compressão ($d_{KNN} = -0,68$ uv) para uma tensão de tração ($d_{KNW1} = 0,43$ uv, $d_{KNW2} = -0,09$ uv, e $d_{KNW3} = 0,36$ uv), conforme a dopagem de tungstênio aumenta. Em contrapartida, as ligações no octaedro Nb2 seguem uma tendência inversa ao octaedro Nb1 e, portanto, passam de uma tensão de tração ($d_{KNN} = 0,82$ uv) para uma tensão de compressão ($d_{KNW1} = -0,54$ uv, $d_{KNW3} = -0,48$ uv), exceto no KNW2 ($d_{KNW2} = 0,39$ uv). Isto pode estar relacionado com o deslocamento de elétrons entre os octaedros para obtenção de uma estrutura em equilíbrio. Além disso, foi calculado o fator de instabilidade global (GII) para os materiais; os valores obtidos estão listados na **Tabela 5.7**. O fator de instabilidade aumenta de 0,246 uv para 0,299 uv, conforme a dopagem de tungstênio aumenta do KNN para o KNW3. É interessante notar

que a instabilidade global aumenta 0,045 uv para o KNW1 com relação ao KNN, seguido de um novo aumento de 0,02 uv para o KNW2 com relação ao KNW1, a qual, por fim, torna a aumentar 0,006 uv para o KNW3, indicando que a dopagem de tungstênio, apesar de contribuir para a instabilidade estrutural, o sistema continua estável. O índice de instabilidade global é dependente, tanto das distâncias de ligação, quanto dos raios iônicos, considerando as diferentes distâncias de ligação metal-oxigênio no cálculo de valência, a dopagem de tungstênio contribui com discretos valores para o aumento da instabilidade do sistema devido à mudança de raio iônico no sítio-B, a qual afeta diretamente nas distâncias de ligação do sítio-A. Segundo Brown [66], a obtenção de GII maior que 0,2 uv indica que o sistema tende a uma instabilidade, onde acima deste valor o material não deverá ser formado. Além disso, o índice pode indicar também uma inadequação da fase analisada com o material obtido. No entanto, como pode ser observado para o material puro KNN e as amostras KNN dopadas com tungstênio, o índice de instabilidade é 0,2 uv, mostrando que os sistemas obtidos por spray pirólise são estáveis.

Analisando a instabilidade dos materiais codopados é possível notar que a adição de glicina contribui para o aumento da instabilidade da estrutura (**Tabela 5.7**). O aumento da instabilidade dos sistemas codopados pode estar associado a uma mudança na energia superficial e estabilização termodinâmica, com a diminuição do tamanho de cristalito [64,68-70]. Assim, pode-se inferir que o aumento no índice de instabilidade se deve à formação de uma fase metaestável por spray pirólise ultrassônico. Conforme discutido no Capítulo 4, o tempo de formação da partícula esférica por spray pirólise ultrassônico foi de 2,82 s, sendo este processo mais rápido que outros métodos, como a síntese por processamento térmico rápido (360 s) [71]. O rápido tempo de residência da partícula na temperatura de 600°C, seguida do resfriamento, pode ocasionar na formação de uma fase metaestável [70,72] do material analisado.

Analisando-se as valências nos sítios Nb1 e Nb2 é possível notar que a amostra KNW2-5G possui as menores discrepâncias ($d_{Nb1} = -0,05$ uv e $d_{Nb2} = 0,04$ uv), indicando haver uma minimização das tensões nos octaedros, resultando no menor valor de GII (0,26 uv), dentre as amostras codopadas. Além disso, também é possível notar um equilíbrio das tensões no material KNW1-10G, mas como as discrepâncias são maiores ($d_{Nb1} = -0,40$ uv e $d_{Nb2} = 0,44$ uv), do que no material KNW2-5G, o índice de instabilidade aumenta ($GII_{KNW1-10G} = 0,33$ uv). No entanto, para os demais materiais codopados, os valores de discrepância tendem a serem mais negativos no octaedro Nb1 e mais positivos no octaedro Nb2, indicando haver diferentes níveis de tensões de compressão e de tração, o que promove o aumento do índice de instabilidade. Apesar das

valências nos octaedros do KNW3-10G serem próximos da carga formal, o aumento da tensão de tração nas ligações Nb–O também leva ao aumento da instabilidade estrutural.

O aumento da instabilidade estrutural nas amostras codopadas se deve ao alargamento das reflexões e a diminuição de suas respectivas intensidades, com o aumento da concentração de glicina. Além disso, a redução do parâmetro de rede *a* da célula unitária e a restrição na rotação dos octaedros da simetria monoclinica, contribuem para o aumento de tensão da célula com o aumento da codopagem. Portanto, a diminuição das distâncias de ligação e a minimização da rotação nos octaedros nos materiais codopados levam os octaedros a adotarem diferentes tensões de ligação, conforme indicado pelo cálculo de valência. Este aumento de tensão está relacionado com a diferença entre os raios iônicos dos átomos, que compõem a estrutura perovskita do KNN codopado. Portanto, com as distâncias de ligação padrão dos metais alcalinos: Na⁺–O = 1,560 Å e K⁺–O = 1,973 Å [63] e sua diferença com Nb (1,911 Å) e W (1,917 Å) [64], os resultados apresentados podem ter uma correlação com a diminuição do tamanho de célula unitária e um aumento da desordem estrutural [64,69,70] nos materiais codopados. Como discutido na **seção 5.3.1**, a adição de glicina influencia na formação das partículas dos materiais propostos e na formação dos poros. Como mostrado na **Figura 5.3**, a superfície das partículas esféricas pode ser entendida como um arranjo de nanopartículas, as quais devem apresentar um tamanho abaixo de 30 nm, como reportado para os niobatos de sódio e potássio [28]. Assim, o tamanho das partículas primárias deve ser próximo ao tamanho de cristalito calculado. Além disso, a diminuição no tamanho de cristalito e o aumento de instabilidade global podem estar associados também aos efeitos da inserção de N³⁻ na sub-rede de oxigênio da estrutura perovskita e crescimento *in situ* de g-C₃N₄ dos materiais sintetizados [70].

5.4. Conclusões

- A síntese de partículas esféricas de niobato de sódio e potássio codopadas com tungstênio e nitrogênio foi investigada por spray pirólise ultrassônico.
- As análises morfológicas mostraram a obtenção de partículas esféricas com superfície rugosa, as quais são estruturadas por partículas primárias. Além disso, segundo a análise por TEM, as partículas sintetizadas na presença de glicina apresentam formação *in situ* de g-C₃N₄.

- A porosidade dos materiais é advinda do espaço intersticial entre as partículas primárias, a qual foi confirmada pela análise textural por adsorção de nitrogênio.
- A análise das ligações químicas, por espectroscopia na região do infravermelho, mostrou a obtenção da estrutura perovskita do $K_{0,5}Na_{0,5}NbO_3$ codopado com tungstênio e nitrogênio; a análise óptica, por espectroscopia na região do ultravioleta-visível, mostrou o surgimento de uma banda absorvedora entre 300–600 nm, correspondente à transição nitrogênio–metal.
- A análise elementar das amostras codopadas mostrou que a dopagem de nitrogênio é dependente da dopagem de tungstênio. Além disso, a dopagem de nitrogênio foi confirmada por análise de XPS.
- Por fim, as análises por difração de raios X mostraram que a adição de glicina à solução precursora leva a uma compressão da célula unitária, acompanhada da diminuição de seu volume. O alargamento das reflexões e a diminuição de suas intensidades nas amostras codopadas indicaram a diminuição do tamanho de cristalito.
- As informações cristalográficas derivadas do refinamento estrutural, pelo método de Rietveld, indicaram que as distâncias de ligação e os ângulos de ligação tendem a diminuir nos pós de $K_{0,5}Na_{0,5}NbO_3$ codopados com tungstênio e nitrogênio, em relação aos pós de $K_{0,5}Na_{0,5}NbO_3$ dopados somente com tungstênio.
- A análise das ligações nos octaedros, pelo cálculo de valência e instabilidade estrutural global, indicaram que os octaedros tendem a mudar de valência, a fim de obter uma estrutura estável. Além disso, o alto índice de instabilidade nas amostras codopadas mostrou uma relação direta com o alargamento das reflexões na simetria monoclinica, indicando haver um aumento da desordem estrutural e de tensão nos materiais, bem como a formação de uma estrutura metaestável.
- Os resultados obtidos indicam que a técnica de spray pirólise ultrassônica permite a geração e dopagem *in situ* de nitrogênio com o uso de glicina, reduzindo etapas de síntese e na geração de gases tóxicos. Desse modo, os niobatos de sódio e potássio

codopados com tungstênio e nitrogênio e sensibilizados com g-C₃N₄, obtidos por spray pirólise, apresentam destacada energia de banda proibida (1,46 eV), o que os tornam potenciais fotocatalisadores para conversão de energia no espectro visível

5.5. Referências

- [1] XU, Z., YANG, W., LI, Q., GAO, S., SHANG, J.K. **Passivated n-p co-doping of niobium and nitrogen into self-organized TiO₂ nanotube arrays for enhanced visible light photocatalytic performance.** Appl. Catal. B: Environ. 144, 343–352, 2014.
- [2] GHICOV, A., MACAK, J. M., TSUCHIYA, H., KUNZE, J., HAEUBLEIN, V., FREY, L., SCHMUKI, P. **Ion implantation and annealing for an efficient N-doping of TiO₂ nanotubes.** Nano Lett., 6(5), 1080–1082, 2006.
- [3] WU, G., WANG, J., THOMAS, D.F., CHEN, A. **Synthesis of F-doped flower-like TiO₂ nanostructures with high photoelectrochemical activity.** Langmuir 24, 3503–3509, 2008.
- [4] KHAN, S.U.M., AL-SHAHRY, M., INGLER, W.B. **Efficient photochemical water splitting by a chemically modified n-TiO₂.** Science 297, 2243–2245, 2002.
- [5] HANIFPOUR, F., CANALES, C.P., FRIDRIKSSON, E.G., SVEINBJÖRNSSON, A., TRYGGVASON, T.K., LEWIN, E., MAGNUS, F., INGASON, Á.S., SKÚLASON, E., FLOSADÓTTIR, H.D. **Investigation into the mechanism of electrochemical nitrogen reduction reaction to ammonia using niobium oxynitride thin-film catalysts.** Electrochim. Acta. 403, 139551, 2022.
- [6] TAMURA, S., UENO, K., HATO, K. **Niobium oxynitride prepared by thermal NH₃ nitridation as a photoanode material for solar water splitting.** Materials Research Bulletin 112, 221–225, 2019.
- [7] LOGVINOVICH, D., HEJTMÁNEK, J., KNIŽEK, K., MARYŠKO, M., HOMAZAVA, N., TOMEŠ, P., AGUIAR, R., EBBINGHAUS, S.G., RELLER, A., WEIDENKAFF, A. **On the magnetism, thermal- and electrical transport of SrMoO₂N.** J. Appl. Phys. 105, 2009.
- [8] OEHLER, F.; LANGHAMMER, H. T.; EBBINGHAUS, S. G. **Preparation and Dielectric Properties of CaTaO₂N and SrNbO₂N Ceramics.** J. Eur. Ceram. Soc. 37, 2129–2136, 2017.
- [9] FUERTES, A. **Chemistry and applications of oxynitride perovskites,** J. Mater. Chem. 22, 2012.
- [10] IRIE, H., WATANABE, Y., HASHIMOTO, K. **Nitrogen-concentration dependence on photocatalytic activity of TiO_{2-x}N_x powders.** J. Phys. Chem. B 107, 5483–5486, 2003.
- [11] UMEBAYASHI, T., YAMAKI, T., ITOH, H., ASAI, K. **Band gap narrowing of titanium dioxide by sulfur doping.** Appl. Phys. Lett. 81, 454–456, 2002.

- [12] LI, G., YANG, N., WANG, W., ZHANG, W.F., **Synthesis, Photophysical and Photocatalytic Properties of N-Doped Sodium Niobate Sensitized by Carbon Nitride.** J. Phys. Chem. C, 113, 14829–14833, 2009.
- [13] GAI, Y., LI, J., LI, S.S., XIA, J.B., WEI, S.H. **Design of Narrow-Gap TiO₂: A Passivated Codoping Approach for Enhanced Photoelectrochemical Activity.** Phys. Rev. Lett. 102, 036402, 2009.
- [14] KUBACKA, A., BACHILLER-BAEZA, B., COLÓN, G., FERNÁNDEZ-GARCÍA, M. **Doping level effect on sunlight-driven W,N-co-doped TiO₂-anatase photo-catalysts for aromatic hydrocarbon partial oxidation.** Appl. Catal. B: Environ. 93, 274–281, 2010.
- [15] THIND, S.S., WU, G., AND CHEN, A. **Synthesis of mesoporous nitrogen-tungsten co-doped TiO₂ photocatalysts with high visible light activity.** Appl. Catal. B: Environ. 111–112, 38–45, 2012.
- [16] MODAK, B., MODAK, P., GHOSH, S. K. **Improving visible light photocatalytic activity of NaNbO₃: A DFT based investigation.** RSC Adv., 6(93), 90188–90196, 2016.
- [17] IHARA, T., MIYOSHI, M., IRIYAMA, Y., MATSUMOTO, O., SUGIHARA, S. **Visible-light-active titanium oxide photocatalyst realized by an oxygen-deficient structure and by nitrogen doping.** Appl. Catal. B: Environ. 42, 403–409, 2003.
- [18] GHICOV, A., MACAK, J.M., TSUCHIYA, H., KUNZE, J., HAEUBLEIN, V., KLEBER, S., SCHMUKI, P. **TiO₂ nanotube layers: Dose effects during nitrogen doping by ion implantation.** Chem. Phys. Lett. 419, 426–429, 2006.
- [19] MATYLITSKAYA, V.A., BOCK, W., KOLBESEN, B.O. **Nitridation of niobium oxide films by rapid thermal processing.** Anal. Bioanal. Chem. 390, 1507–1515, 2008.
- [20] TARASOV, A., TRUSOV, G., MINNEKHANOV, A., GIL, D., KONSTANTINOVA, E., GOODILIN, E., DOBROVOLSKY, Y. **Facile preparation of nitrogen-doped nanostructured titania microspheres by a new method of Thermally Assisted Reactions in Aqueous Sprays.** J. Mater. Chem. A, 2(9), 3102–3109, 2014.
- [21] ANASTAS, P., AND EGHBALI, N. **Green Chemistry: Principles and Practice.** Chem. Soc. Rev. 39, 301–312, 2010.
- [22] ZHOU, L., ZHUANG, Z., ZHAO, H., LIN, M., ZHAO, D., MAI, L. **Intricate Hollow Structures: Controlled Synthesis and Applications in Energy Storage and Conversion.** Adv. Mater. 29, 1602914, 2017.
- [23] BANG, J. H., SUSLICK, K. S. **Applications of ultrasound to the synthesis of nanostructured materials.** Adv. Mater. 22, 1039–1059, 2010.
- [24] GILLAN, E. G., KANER, R. B. **Synthesis of refractory ceramics via rapid metathesis reactions between solid-state precursors.** Chem. Mater. 8, 333–343, 1996.
- [25] MAZUMDER, B., AND HECTOR, A.L. **Synthesis and applications of nanocrystalline nitride materials.** J. Mater. Chem. 19, 4673–4686, 2009.

- [26] FITZMAURICE, J.C., HECTOR, A., ROWLEY, A.T., PARKIN, I.P. **Rapid, low energy synthesis of lanthanide nitrides**. *Polyhedron* 13, 235–240, 1994.
- [27] ODAHARA, J., MIURA, A., ROSERO-NAVARRO, N. C., TADANAGA, K. **Explosive Reaction for Barium Niobium Perovskite Oxynitride**. *Inorg. Chem.*, 57(1), 24–27, 2018.
- [28] PRAXEDES, F.R., NOBRE, M.A.L., POON, P.S., MATOS, J., LANFREDI, S. **Nanostructured $K_xNa_{1-x}NbO_3$ hollow spheres as potential materials for the photocatalytic treatment of polluted water**, *Appl. Catal. B: Environ.* 298, 120502, 2021.
- [29] TESSIER, F., ASSABAA, R., MARCHAND, R. **Mixed valent niobium nitrides and oxynitrides resulting from ammonolysis of alkaline niobates**. *J. Alloys Compd.* 262–263, 512–515, 1997.
- [30] LANFREDI, S., MATOS, J., DA SILVA, S.R., DJURADO, E., SADOUKI, A.S., CHOUAIIH, A., POON, P.S., GONZÁLEZ, E.R.P., NOBRE, M.A.L. **K- and Cu-doped $CaTiO_3$ -based nanostructured hollow spheres as alternative catalysts to produce fatty acid ethyl esters as potential biodiesel**, *Appl. Catal. B-Environ.* 272, 118986, 2020.
- [31] MAKUŁA, P., PACIA, M., MACYK, W. **How to correctly determine the band gap energy of modified semiconductor photocatalysts based on UV-Vis spectra**, *J. Phys. Chem. Lett.* 9, 6814–6817, 2018.
- [32] CARVAJAL, J.R. **Recent advances in magnetic structure determination by neutron powder diffraction**, *Phys. B: Phy. Cond. Matter* 192, 55–69, 1993.
- [33] CARVAJAL, J.R. **An introduction to the Program FullProff 2000** (Laboratoire Léon Brillouin, CEACNRS, Saclay), France, 2001.
- [34] MOMMA, K., IZUMI, F. **VESTA 3 for three-dimensional visualization of crystal, volumetric and morphology data**. *J. Appl. Crystallogr.* 44, 1272–1276, 2011.
- [35] POPA, N.C. **The (hkl) Dependence of diffraction-line broadening caused by strain and size for all Laue groups in Rietveld refinement**, *J. Appl. Crystallography* 31, 176–180, 1998.
- [36] CASAS-CABANAS, M., PALACÍN, M.R., RODRÍGUEZ-CARVAJAL, J. **Microstructural analysis of nickel hydroxide: anisotropic size versus stacking faults**, *Powder Diffr.* 20, 334–344, 2005.
- [37] PLATAS, J.G., CARVAJAL, J.R. **Graphic Fourier program GFOURIER**, Version 4.02, Universidad La Laguna, Tenerife, Spain, 2002.
- [38] LU, J., WANG, X.J., YANG, X., CHING, C.B. **Solubilities of glycine and its oligopeptides in aqueous solutions**. *J. Chem. Eng. Data* 51, 1593–1596, 2006.
- [39] WEISS, I.M., MUTH, C., DRUMM, R., KIRCHNER, H.O.K. **Thermal decomposition of the amino acids glycine, cysteine, aspartic acid, asparagine, glutamic acid, glutamine, arginine and histidine**. *BMC Biophys.* 11:2, 2018.

- [40] XU, J., WEI, Y., HUANG, Y., WANG, J., ZHENG, X., SUN, Z., FAN, L., WU, J. **Solvothermal synthesis nitrogen doped SrTiO₃ with high visible light photocatalytic activity**. *Ceram. Int.* 40, 10583–10591, 2014.
- [41] LI, J., XIONG, S., LIU, Y., JU, Z., QIAN, Y. **High electrochemical performance of monodisperse NiCo₂O₄ mesoporous microspheres as an anode material for Li-ion batteries**. *ACS Appl. Mater. Interfaces* 5, 981–988, 2013.
- [42] YAO, X., ZHAO, C., KONG, J., ZHOU, D., LU, X. **Polydopamine-assisted synthesis of hollow NiCo₂O₄ nanospheres as high-performance lithium ion battery anodes**. *RSC Adv.* 4, 37928–37933, 2014.
- [43] HUANG, Y.P., TAO, T., CHEN, Z., HAN, W., WU, Y., KUANG, C., ZHOU, S., CHEN, Y. **Excellent electrochemical performance of LiFe_{0.4}Mn_{0.6}PO₄ microspheres produced using a double carbon coating process**. *J. Mater. Chem. A* 2, 18831–18837, 2014.
- [44] WILSON, N.R., *et al.* **Graphene Oxide: Structural Analysis and Application as a Highly Transparent Support for Electron Microscopy**. *ACS Nano*, 3(9), 2547–2556, 2009.
- [45] ZHENG, N. *et al.* **Dynamic salt capsulated synthesis of carbon materials in air**. *Matter* 5, 1603–1615, 2022.
- [46] THOMMES, M., KANEKO, K., NEIMARK, A.V., OLIVIER, J.P., RODRIGUEZ-REINOSO, F., ROUQUEROL, J., SING, K.S.W. **Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report)**, *Pure Appl. Chem.* 87, 1051–1069, 2015.
- [47] LIU, D., YUAN, P., LIU, H., CAI, J., TAN, D., HE, H., ZHU, J., CHEN, T. **Quantitative characterization of the solid acidity of montmorillonite using combined FTIR and TPD based on the NH₃ adsorption system**, *Appl. Clay Sci.* 80–81, 407–412, 2013.
- [48] LÓPEZ-SUÁREZ, F.E., ILLÁN-GÓMEZ, M.J., BUENO-LÓPEZ, A., ANDERSON, J.A. **NO_x storage and reduction on a SrTiCuO₃ perovskite catalyst studied by operando DRIFTS**, *Appl. Catal. B: Environ.* 104, 261–267, 2011.
- [49] XU, J., ZHANG, L., SHI, R., ZHU, Y. **Chemical exfoliation of graphitic carbon nitride for efficient heterogeneous photocatalysis**. *J. Mater. Chem. A* 1, 14766–14772, 2013.
- [50] MARCHENA, C.C., SAUX, C., DINAMARCA, R., PECCHI, G., PIERELLA, L. **Alkaline niobates ANbO₃ (A = Li, Na, K) as heterogeneous catalysts for dipropyl sulfide oxidation**, *RSC Adv.* 6, 102015–102022, 2016.
- [51] TATSUMISAGO, M., HAMADA, A., MINAMI, T., TANAKA, M. **Structure and properties of Li₂O-RO-Nb₂O₅ glasses (R = Ba, Ca, Mg) prepared by twin-roller quenching**, *J. NonCryst. Solids* 56, 423–428, 1983.
- [52] TURCO, R., ARONNE, A., CARNITI, P., GERVASINI, A., MINIERI, L., PERNICE, P., TESSER, R., VITIELLO, R., DI SERIO, M. **Influence of preparation methods and structure of niobium oxidebased catalysts in the epoxidation reaction**, *Catal. Today* 254, 99–103, 2015.

- [53] ENG, H. W., BARNES, P. W., AUER, B. M., WOODWARD, P. M. **Investigations of the Electronic Structure of d0 Transition Metal Oxides Belonging to the Perovskite Family.** J. Solid. State Chem. 175, 94–109, 2003.
- [54] MAEGLI, A., YOON, S., OTAL, E., KARVONEN, L., MANDALIEV, P., WEIDENKAFF, A. **Perovskite-Type $\text{SrTi}_{1-x}\text{Nb}_x(\text{O},\text{N})_3$ Compounds: Synthesis, Crystal Structure and Optical Properties.** J. Solid. State Chem. 184, 929–936, 2011.
- [55] SIRITANARATKUL, B., MAEDA, K., HISATOMI, T., DOMEN, K. **Synthesis and photocatalytic activity of perovskite niobium oxynitrides with wide visible-light absorption bands.** ChemSusChem. 4, 74–78, 2011.
- [56] ZHU, H., ZHENG, Z., GAO, X., HUANG, Y., YAN, Z., ZOU, J., YIN, H., ZOU, Q., KABLE, S.H., ZHAO, J., XI, Y., MARTENS, W.N., FROST, R.L. **Structural evolution in a hydrothermal reaction between Nb_2O_5 and NaOH solution: From Nb_2O_5 grains to microporous $\text{Na}_2\text{Nb}_2\text{O}_6 \cdot 2/3\text{H}_2\text{O}$ fibers and NaNbO_3 cubes,** J. Am. Chem. Soc. 128, 2373–2384, 2006.
- [57] TAMURA, S., UENO, K., HATO, K. **Niobium oxynitride prepared by thermal NH_3 nitridation as a photoanode material for solar water splitting.** Mater. Res. Bull. 112, 221–225, 2019.
- [58] MOLAK, A., PILCH, M. **Visible light absorbance enhanced by nitrogen embedded in the surface layer of Mn-doped sodium niobate crystals, detected by ultraviolet - Visible spectroscopy, x-ray photoelectron spectroscopy, and electric conductivity tests.** J. Appl. Phys. 119, 204901, 2016.
- [59] PODBOLOTOV, K.B., KHORT, A.A., MEL'NIK, N.Y., SHEGIDEVICH, A.A. **Effect of Synthesis Conditions on the Phase Composition and Structure of Nickel-Based Microspheres Prepared by Exothermic Synthesis from a Glycine–Nitrate Solution.** Inorg. Mater. 56, 473–481, 2020.
- [60] YANG, Z., LU, X., TAN, W., ZHAO, J., YANG, D., YANG, Y., HE, Y., ZHOU, K. **XPS studies of nitrogen doping niobium used for accelerator applications.** Appl. Surf. Sci. 439, 1119–1126, 2018.
- [61] JI, S.M., BORSE, P.H., KIM, H.G., HWANG, D.W., JANG, J.S., BAE, S.W., LEE, J.S. **Photocatalytic hydrogen production from water-methanol mixtures using N-doped $\text{Sr}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ under visible light irradiation: Effects of catalyst structure.** Phys. Chem. Chem. Phys. 7, 1315–1321, 2005.
- [62] ARTYUSHKOVA, K. **Misconceptions in interpretation of nitrogen chemistry from x-ray photoelectron spectra.** J. Vac. Sci. Technol. A 38, 031002, 2020.
- [63] BAKER, D.W., THOMAS, P.A., ZHANG, N., GLAZER, A.M. **Structural study of $\text{K}_x\text{Na}_{1-x}\text{NbO}_3$ (KNN) for compositions in the range $x = 0.24\text{--}0.36$.** Acta Crystallogr. B 65, 22–28, 2009.
- [64] GILBERT, B., HUANG, F., ZHANG, H., WAYCHUNAS, G.A., BANFIELD, J.F. **Nanoparticles: strained and stiff.** Sci. 305, 651–654, 2004.

- [65] EBBINGHAUS S, ABICHT H, DRONSKOWSKI R, MÜLLER T, RELLER A, WEIDENKAFF A. **Perovskite-related oxynitrides e recent developments in synthesis, characterization and investigations of physical properties.** Prog. Solid State Chem. 37:173e205, 2009.
- [66] BROWN, I.D. **Recent developments in the methods and applications of the bond valence model.** Chem. Rev. 109, 6858–6919, 2009.
- [67] BROWN, I.D., ALTERMATT, D. **Bond-valence parameters obtained from a systematic analysis of the Inorganic Crystal Structure Database.** Acta Cryst. B 41, 244–247, 1985.
- [68] YAMADA, I., TAKAMATSU, A., IKENO, H. **Complementary evaluation of structure stability of perovskite oxides using bond-valence and density-functional-theory calculations.** Sci. Technol. Adv. Mate. 19, 101–107, 2018.
- [69] WANG, X., ZHU, M., KOOPAL, L.K., LI, W., XU, W., LIU, F., ZHANG, J., LIU, Q., FENG, X., SPARKS, D.L. **Effects of crystallite size on the structure and magnetism of ferrihydrite.** Environ. Sci. Nano 3, 190–202, 2016.
- [70] HANS, M., MUSIC, D., CHEN, Y.T., PATTERER, L., ERIKSSON, A.O., KURAPOV, D., RAMM, J., ARNDT, M., RUDIGIER, H., SCHNEIDER, J.M. **Crystallite size-dependent metastable phase formation of TiAlN coatings.** Sci. Rep. 7, 16096, 2017.
- [71] SUN, Y., GUO, F., LU, Q., ZHAO, S. **Improved ferroelectric photovoltaic effect in Mn doped lead-free $\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{NbO}_3$ films,** Ceram. Int. 44, 13994–13998, 2018.
- [72] LENG, J., WANG, Z., WANG, J., WU, H. H., YAN, G., LI, X., GUO, H., LIU, Y., ZHANG, Q., GUO, Z. **Advances in nanostructures fabricated via spray pyrolysis and their applications in energy storage and conversion,** Chem. Soc. Rev. 48, 3015–3072, 2019.

CAPÍTULO 6 | Propriedade Adsorptiva e Atividade Fotocatalítica

6.1. Introdução

Corantes do tipo azo representam 70% dentre todos os corantes usados na indústria [2,3] e são empregados em diversos setores industriais (têxtil, impressão, fabricação de papel) [1] devido as ligações covalentes que formam com substratos e a alta energia de degradação dessas ligações. Esta classe de corantes é caracterizada pelo grupo funcional azo ($-N=N-$), sendo este o elo entre dois grupos simétricos ou assimétricos de radicais não-azo alquil ou aril [4]. O grupamento azo é responsável por conferir cor aos corantes dessa classe e o espectro de cores pode ser modulado conforme o número desses grupamentos [5,6]. Além disso, a estrutura molecular compreende outros grupamentos – auxocromicos e solubilizantes [7,8,9]. Apesar de sua importância tecnológica, corantes azo são um importante modelo de poluente, devido aos seus efeitos nocivos tanto para a vida humana quanto para ambientes aquáticos [10,11]. De modo geral, corantes representam uma fração de 17–20% de todo descarte industrial [12], sendo anualmente produzido 7×10^7 toneladas de corantes sintéticos no mundo [13]. Além disso, o potencial tóxico e o controle de descarte de corantes são problemáticos, devido a maioria dos países com centros de indústria de corantes e suas aplicações negligenciarem ou aplicarem políticas de controle ineficientes [14]. Tradicionalmente, o tratamento de corantes na indústria, antes de seu descarte, é feito por meio de processos físico-químicos como coagulação, floculação, sedimentação e troca iônica [15]. No entanto, esses processos são ineficazes na degradação dos corantes e, portanto, não o removem completamente. De acordo com a revisão crítica feita por Yaseen e Scholz [16], soluções estoques de corante na concentração de 10–50 mg L⁻¹ são descartados pela indústria na forma de águas residuais tratadas. Desse modo, inovações no sistema de tratamento de águas residuais são necessárias a fim de mitigar os efeitos nocivos do descarte industrial indiscriminado de corantes potencialmente tóxicos. Processos fotocatalíticos estão dentre as tecnologias de Processos Oxidativos Avançados [15] e têm sido considerados promissores para aplicações tanto na descontaminação ambiental, quanto na geração de energia limpa. No entanto, a fotocatalise heterogênea ainda requer avanços no desenvolvimento de catalisadores eficientes e não tóxicos, como também sua aplicação real e integralizada no tratamento de efluentes. Assim, neste capítulo será reportado a aplicação dos catalisadores reportados nos Capítulos 4 e 5 sobre a remoção do azo corante Basic Blue 41 em meio aquoso e sua subsequente degradação por meio do processo

fotocatalítico mediado por luz ultravioleta. Além disso, o estudo dinâmico de adsorção e degradação será realizado por meio da aplicação de leis cinéticas e o mecanismo de degradação será estabelecido.

6.2. Procedimento Experimental

6.2.1. Fotocatalisadores

Os fotocatalisadores reportados nos Capítulos 4 e 5 foram divididos em três conjuntos para avaliação fotocatalítica. O primeiro conjunto de catalisadores são os niobatos de sódio e potássio dopados com tungstênio: $K_{0,5}Na_{0,5}NbO_3$ (KNN); $K_{0,5}Na_{0,5}(Nb_{0,99}W_{0,01})O_3$ (KNW1); $K_{0,5}Na_{0,5}(Nb_{0,98}W_{0,02})O_3$ (KNW2); $K_{0,5}Na_{0,5}(Nb_{0,97}W_{0,03})O_3$ (KNW3). O segundo conjunto de catalisadores são os niobatos de sódio e potássio codopados com tungstênio e nitrogênio obtidos em sistema de heterojunção com nitreto de carbono grafítico ($g-C_3N_4$) com 5% m/V de glicina: $K_{0,5}Na_{0,5}(Nb_{0,99}W_{0,01})O_3/g-C_3N_4$ (KNW1-5G); $K_{0,5}Na_{0,5}(Nb_{0,98}W_{0,02})O_3/g-C_3N_4$ (KNW2-5G); $K_{0,5}Na_{0,5}(Nb_{0,97}W_{0,03})O_3/g-C_3N_4$ (KNW3-5G). Por fim, o terceiro conjunto de catalisadores são os niobatos de sódio e potássio codopados com tungstênio e nitrogênio obtidos em sistema de heterojunção com nitreto de carbono grafítico ($g-C_3N_4$) com 10% m/V de glicina: $K_{0,5}Na_{0,5}(Nb_{0,99}W_{0,01})O_3/g-C_3N_4$ (KNW1-10G); $K_{0,5}Na_{0,5}(Nb_{0,98}W_{0,02})O_3/g-C_3N_4$ (KNW2-10G); $K_{0,5}Na_{0,5}(Nb_{0,97}W_{0,03})O_3/g-C_3N_4$ (KNW3-10G).

6.2.2. Atividade Fotocatalítica

A atividade fotocatalítica foi avaliada por meio da cinética de degradação do azo corante Basic Blue 41 (BB41, $C_{20}H_{26}N_4O_6S_2$, Sigma-Aldrich), conforme procedimento reportado previamente [17]. As reações fotocatalíticas foram realizadas em um reator contínuo em PVC com capacidade de processamento de 400 mL. O reator conta com uma lâmpada UV-C (7W, 254 nm) acoplada e separada do meio líquido por uma janela de quartzo, além de uma bomba de água (5 W) para a circulação da solução a 180 L h^{-1} . O volume total de solução do corante Basic Blue 41 foi de 1 L, permanecendo 600 mL no béquer de estoque e 400 mL irradiado no reator. A concentração inicial do corante Basic Blue 41 foi de $26\text{ }\mu\text{mol L}^{-1}$ e 100 mg de catalisador foi utilizado em cada teste de adsorção e de fotocatalise. Este valor foi escolhido conforme valores reportados por Yaseen e Scholz [16], sobre descarte de corantes, e valores

prévios otimizados [18]. Estudos preliminares da adsorção do corante Basic Blue 41 foi realizado no escuro a fim de garantir a correta interpretação dos resultados de degradação obtidos na fotocatalise. A cinética de reação no escuro mostrou que após 5 minutos o equilíbrio de adsorção é estabelecido. Após este período, a irradiação da solução por luz UV foi conduzida pelo período de 6 h. Alíquotas periódicas foram coletadas e centrifugadas a 10.000 rpm antes da leitura da absorbância por espectroscopia vibracional na região do ultravioleta-visível. As medidas foram realizadas em espectrofotômetro UV-Vis, modelo Genesis de feixe simples. As alíquotas foram medidas no comprimento de onda 609 nm, relativo a máxima absorção do corante Basic Blue 41. Conforme resultados anteriores [17] indicarem o melhor pH para a degradação do corante Basic Blue 41 ser em meio neutro, os ensaios foram conduzidos em pH = 7,0.

6.2.3. Avaliação das espécies ativas $\cdot\text{OH}$ e $\cdot\text{O}_2^-$

As espécies reativas de oxigênio foram avaliadas pela adição de benzoquinona e isopropanol como sequestradores de radicais oxônio ($\cdot\text{O}_2^-$) e hidroxila ($\cdot\text{OH}$), respectivamente. O procedimento experimental relativo às concentrações dos sequestradores de cargas foi conduzido conforme reportado por Chu e Huang [19]. De acordo com o procedimento, para a identificação da geração de radicais superóxidos foi mantida a concentração de $55.5 \mu\text{mol L}^{-1}$ de benzoquinona para 1 L de solução do corante Basic Blue 41 ($26 \mu\text{mol L}^{-1}$), enquanto na identificação de radicais hidroxilas foi mantida a concentração de $3,63 \text{ mol L}^{-1}$ de isopropanol. A reação catalítica foi realizada por 6 h após o estabelecimento do equilíbrio de adsorção/dessorção no escuro pelo período de 15 minutos. As alíquotas foram coletadas periodicamente, centrifugadas e medidas por espectroscopia vibracional na região do UV-Vis, conforme descrito no **item 6.2.2**.

6.2.4. Identificação dos intermediários de reação

Os intermediários de reação, gerados durante a degradação do corante Basic Blue 41, foram identificados por meio da cromatografia líquida de alta performance (HPLC) com espectrômetro de massas acoplado (MS). Alíquotas de 4 mL foram coletadas da solução sobre tempos selecionados de irradiação: 0 (branco), 1, 2, 3 e 6 horas. As alíquotas foram

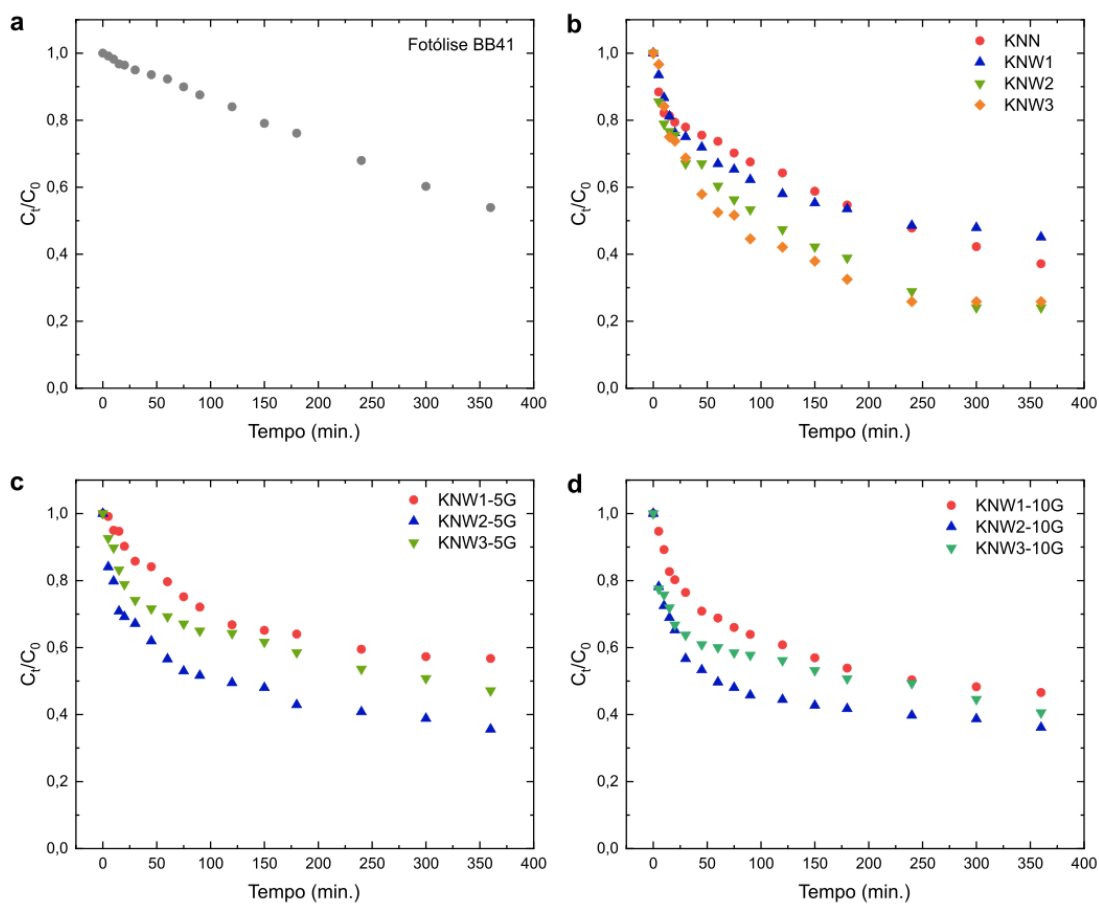
centrifugadas e a solução remanescente foi armazenada em tubo de Eppendorf para subseqüentes análises.

As análises foram conduzidas em Cromatógrafo líquido de alta eficiência, modelo SISTEMA ALLIANCE – Waters. As alíquotas foram injetadas na quantidade de 10 μL no cromatógrafo com coluna modelo Thermo Scientific Hypersil Gold, dimensões 50 x 2,1 mm, partícula 4,9 μm . Os picos de retenção foram medidos no espectrofotômetro na região do ultravioleta-visível com lâmpadas de Deutério e Tungstênio, na faixa espectral de 200 nm a 800 nm. As moléculas retidas no tempo foram ionizadas e medidas por espectrometria de massas acoplado em Full MS de todo o espectro com janela de m/z 100 a 1500.

6.3. Resultados e Discussão

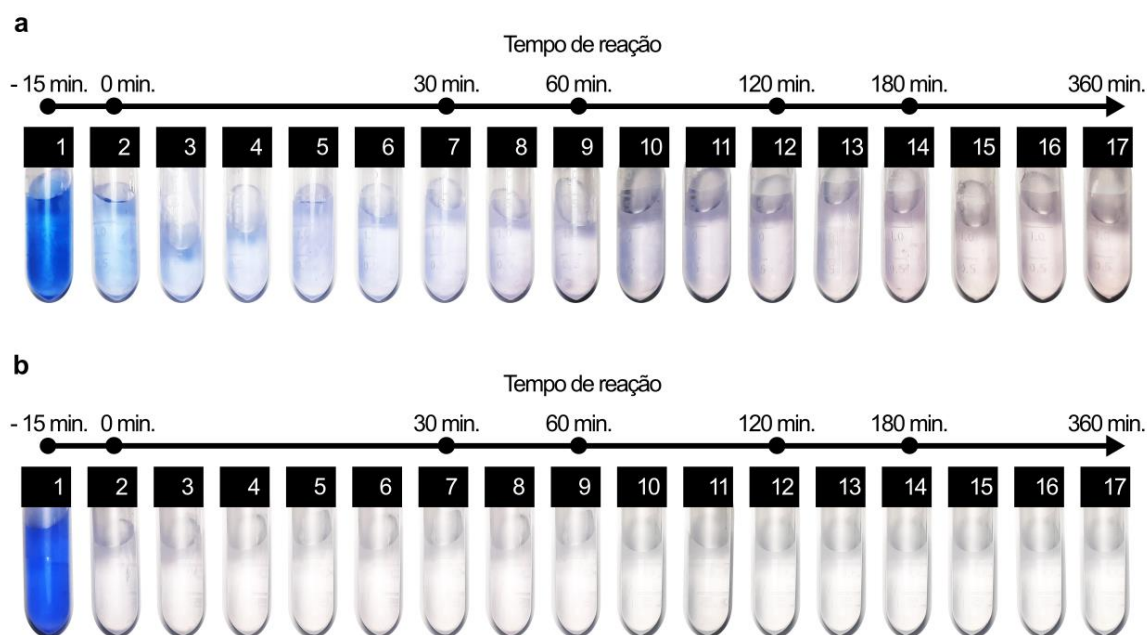
A **Figura 6.1** mostra a cinética de degradação do corante BB41 em meio neutro ($\text{pH} = 7,0$) em função do fotocatalisador aplicado. De acordo com a **Figura 6.1a**, o corante BB41, sob luz ultravioleta, apresenta considerável autodegradação. Este resultado é esperado uma vez que a luz utilizada possui emissão máxima no comprimento de onda de 254 nm, correspondente à região do ultravioleta tipo-C (UV-C). Na primeira hora de irradiação, o corante apresenta uma autodegradação de 7,7%, atingindo 23,9% após 3 horas e, por fim, 46% com 6 horas de reação. A autodegradação do corante BB41 está de acordo com resultados prévios reportados por Bouras e Lianos [20]. Vale ressaltar que a autodegradação do corante em 23,9% com 3 horas de irradiação está abaixo do reportado previamente por nosso grupo (40%) [17]. Isto se deve à diminuição na potência da lâmpada aplicada neste estudo (7 W) se comparada ao estudo anterior (15 W). No entanto, conforme mostrado na **Figura 6.1b-d**, a cinética de degradação na presença dos fotocatalisadores se mostra superior à autodegradação do corante BB41. De modo geral, os catalisadores de niobato de sódio e potássio dopado com tungstênio (**Figura 6.1b**) apresenta maior degradação do corante após 150 – 300 minutos. Em contrapartida, os pós de niobato de sódio e potássio dopado com tungstênio em heterojunção com $\text{g-C}_3\text{N}_4$ (**Figuras 6.1c e 6.1d**), apresentam maior taxa de degradação após 60 minutos de reação. A relação entre a atividade fotocatalítica e as modificações estruturais serão discutidas adiante em termos cinéticos de primeira ordem e equilíbrio de adsorção do corante BB41 sobre as partículas dos catalisadores.

Figura 6.1. Cinética de degradação do corante Basic Blue 41 (BB41) (1 L, 26 $\mu\text{mol L}^{-1}$) sob irradiação por luz UV-C: (a) Fotólise do direta do corante BB41; (b) Fotodegradação mediada por $\text{K}_{0,5}\text{Na}_{0,5}\text{NbO}_3$ (KNN) e amostras dopados com tungstênio: $\text{K}_{0,5}\text{Na}_{0,5}(\text{Nb}_{0,99}\text{W}_{0,01})\text{O}_3$ (KNW1), $\text{K}_{0,5}\text{Na}_{0,5}(\text{Nb}_{0,98}\text{W}_{0,02})\text{O}_3$ (KNW2), $\text{K}_{0,5}\text{Na}_{0,5}(\text{Nb}_{0,97}\text{W}_{0,03})\text{O}_3$ (KNW3); (c) Fotodegradação mediada pelas heteroestruturas $\text{K}_{0,5}\text{Na}_{0,5}(\text{Nb}_{0,99}\text{W}_{0,01})\text{O}_3/\text{g-C}_3\text{N}_4$ (KNW1-5G); $\text{K}_{0,5}\text{Na}_{0,5}(\text{Nb}_{0,98}\text{W}_{0,02})\text{O}_3/\text{g-C}_3\text{N}_4$ (KNW2-5G); $\text{K}_{0,5}\text{Na}_{0,5}(\text{Nb}_{0,97}\text{W}_{0,03})\text{O}_3/\text{g-C}_3\text{N}_4$ (KNW3-5G) obtido com 5% de glicina à solução precursora. (d) Fotodegradação mediada pelas heteroestruturas $\text{K}_{0,5}\text{Na}_{0,5}(\text{Nb}_{0,99}\text{W}_{0,01})\text{O}_3/\text{g-C}_3\text{N}_4$ (KNW1-10G); $\text{K}_{0,5}\text{Na}_{0,5}(\text{Nb}_{0,98}\text{W}_{0,02})\text{O}_3/\text{g-C}_3\text{N}_4$ (KNW2-10G); $\text{K}_{0,5}\text{Na}_{0,5}(\text{Nb}_{0,97}\text{W}_{0,03})\text{O}_3/\text{g-C}_3\text{N}_4$ (KNW3-10G) obtido com 10% de glicina à solução precursora.



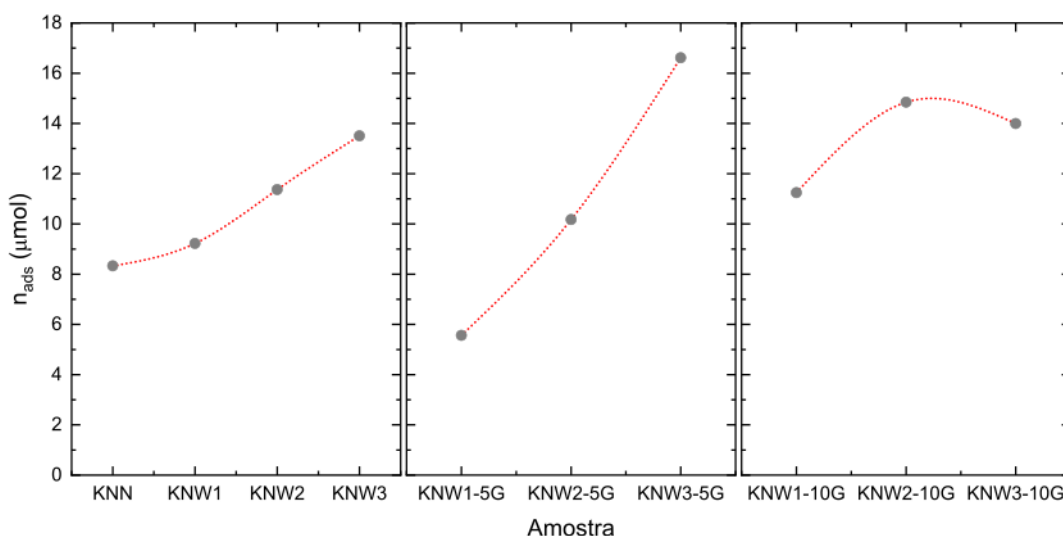
A **Figura 6.2** mostra uma representação fotográfica da descoloração do corante BB41 em pH neutro mediada pelos catalisadores KNW3 e KNW3-10G. Em ambos os catalisadores é possível notar que há alta adsorção do corante BB41 com a diminuição de coloração da alíquota após 15 minutos de adsorção.

Figura 6.2. Descoloração do corante BB41 mediada pelos fotocatalisadores (a) $K_{0,5}Na_{0,5}(Nb_{0,97}W_{0,03})O_3$ e (b) $K_{0,5}Na_{0,5}(Nb_{0,97}W_{0,03})O_3$ -10% glicina.



A **Figura 6.3** mostra a concentração de corante BB41 na superfície das partículas dos catalisadores anterior ao processo fotocatalítico. Como pode ser observado, o aumento da dopagem de tungstênio influencia na propriedade adsorptiva do niobato de sódio e potássio, mantendo-se praticamente a tendência nos três conjuntos de catalisadores. No entanto, a junção do material dopado com $g-C_3N_4$ permite um aumento na capacidade de adsorção do corante sobre as partículas, além de ser dependente da quantidade de glicina adicionada à solução precursora.

Figura 6.3. Concentração de corante adsorvido (n_{ads}) sobre a superfície das partículas dos catalisadores: KNN: $K_{0,5}Na_{0,5}NbO_3$; KNW1: $K_{0,5}Na_{0,5}(Nb_{0,99}W_{0,01})O_3$; KNW2: $K_{0,5}Na_{0,5}(Nb_{0,98}W_{0,02})O_3$; KNW3: $K_{0,5}Na_{0,5}(Nb_{0,97}W_{0,03})O_3$; KNW1-5G: $K_{0,5}Na_{0,5}(Nb_{0,99}W_{0,01})O_3$ -5% glicina; KNW2-5G: $K_{0,5}Na_{0,5}(Nb_{0,98}W_{0,02})O_3$ -5% glicina; KNW3-5G: $K_{0,5}Na_{0,5}(Nb_{0,97}W_{0,03})O_3$ -5% glicina; KNW1-10G: $K_{0,5}Na_{0,5}(Nb_{0,99}W_{0,01})O_3$ -10% glicina; KNW2-10G: $K_{0,5}Na_{0,5}(Nb_{0,98}W_{0,02})O_3$ -10% glicina; KNW3-10G: $K_{0,5}Na_{0,5}(Nb_{0,97}W_{0,03})O_3$ -10% glicina.



Em suma, a atividade catalítica nos niobatos de sódio e potássio dopados com tungstênio pode ser compreendida como proveniente da reatividade dos oxigênios apicais. Esses oxigênios são considerados aqueles próximos da distorção estrutural e geração do momento de dipolo na estrutura perovskita. Conforme discutido no Capítulo 4, a dopagem de tungstênio leva ao aumento da polarização ferroelétrica no material e conforme pode ser observado na **Figura 6.1b**, o aumento da dopagem de tungstênio leva, consequente, ao aumento da degradação do corante BB41. Além da polarização ferroelétrica e aumento da adsorção de corante, o tungstênio contribui com $1e^-$ a mais na estrutura pela diferença de valências entre W^{6+} e Nb^{5+} . Esse elétron adicional permite a fácil excitação das cargas elétron-buraco (e^-h^+) e sua disponibilização para que a reação de degradação da molécula alvo ocorra. Por outro lado, o aumento da velocidade de reação com a junção de niobato de sódio e potássio dopado com tungstênio com o $g\text{-C}_3\text{N}_4$ se deve além das propriedades inerentes do niobato alcalino dopado, o melhoramento da propriedade adsorptiva introduzida pelo $g\text{-C}_3\text{N}_4$, conforme mostrado na **Figura 6.2**. De acordo com a **Figuras 6.1**, os catalisadores KNW2-5G e KNW2-10G apresentam maior cinética de degradação dentre os catalisadores modificados com $g\text{-C}_3\text{N}_4$. A

diminuição da cinética de degradação com os KNW3-5G e KNW3-10G pode estar associado ao aumento de defeitos estruturais, uma vez que a dopagem de nitrogênio sensibilizada por g-C₃N₄ se mostrou dependente da concentração de tungstênio dopado, conforme discutido no Capítulo 5. Dessa forma, os catalisadores KNW2-5G e KNW2-10G apresentam a melhor relação da atividade fotocatalítica com a modificação estrutural. No entanto, de acordo com a **Figura 6.3** e conforme será discutido adiante, a adsorção do corante BB41, sobre os sítios ativos distribuídos pela área superficial específica de cada catalisador, desempenha um papel fundamental no aumento da velocidade de reação global sobre a fotodegradação da molécula alvo. De modo geral, a junção dos dois materiais se mostra promissora para a descontaminação eficiente de corantes azo, como no caso do corante BB41. Assim, aliado à uma rápida e alta capacidade de adsorção, o corante pode ser facilmente sequestrado do meio aquoso e degradado, conforme mostrado nas **Figuras 6.1, 6.2 e 6.3**.

De modo a obter uma análise precisa da cinética de degradação do corante BB41 mediada pelos catalisadores analisados, alguns aspectos clássicos cinéticos precisam ser considerados. Conforme estabelecido na literatura [20, 21-28], a cinética de processos fotocatalíticos comumente segue o mecanismo de Langmuir-Hinshelwood. De acordo com o mecanismo de Langmuir-Hinshelwood, a taxa de reação (r) é proporcional à superfície do catalisador recoberta pela molécula alvo (θ), conforme **equação 6.1**.

$$r = k_r \times \theta = k_r \times \frac{K_{ads} \times C_{eq}}{1 + K_{ads} \times C_{eq}} \quad (6.1)$$

Onde k_r é a constante de reação, K_{ads} é a constante de adsorção de acordo com o modelo de Langmuir e C_{eq} é a concentração da molécula alvo em condição de equilíbrio. Em soluções diluídas ($C_{eq} < 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$), pode-se considerar que $K_{ads} \times C_{eq} \ll 1$ [21,27,28]. Desse modo, a **equação 6.1** pode ser simplificada à cinética de primeira ordem, conforme **equação 6.2**.

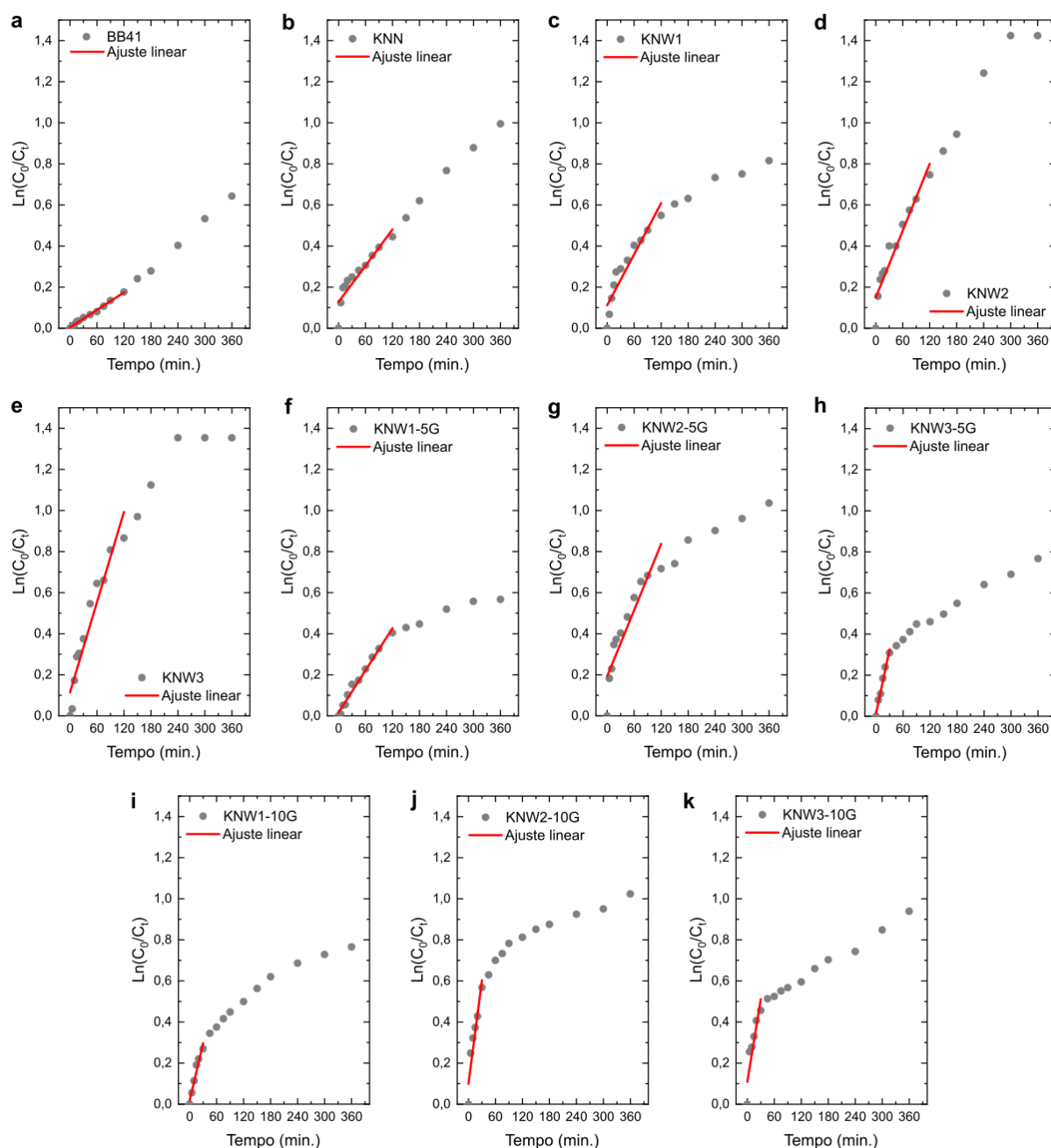
$$r = k_r \times K_{ads} \times C_{eq} = k_{app} \times C_{eq} \quad (6.2)$$

Onde k_{app} é a constante aparente de primeira ordem, o que pode ser obtida a partir da regressão linear da curva de degradação [21,22] em função do tempo de irradiação, conforme **equação 6.3**.

$$\ln \left(\frac{C_{eq}}{C_t} \right) = k_{app} \times t \quad (6.3)$$

Onde C_{eq} é a concentração inicial após o estabelecimento do equilíbrio de adsorção na ausência de luz e C_t é a concentração no tempo t de irradiação. Dessa forma, o parâmetro cinético pode ser amplamente utilizado para comparação da atividade fotocatalítica entre diferentes materiais [21-23,25-28]. Vale ressaltar que, para observar a dependência da taxa do processo fotocatalítico em detrimento da concentração do corante pelo mecanismo de Langmuir-Hinshelwood, uma análise mais detalhada é necessária [27]. Aqui, a análise da atividade fotocatalítica será restrita a apenas à simplificação do modelo à uma cinética aparente de primeira ordem, assumindo uma concentração constante de radicais e a degradação do corante sendo dependente desta concentração. De acordo com a curva de degradação do corante BB41 (**Figura 6.1**), a baixa concentração do corante ($26 \mu\text{mol L}^{-1}$) e alta adsorção sobre os catalisadores, o que diminuiu ainda mais a concentração do corante em meio aquoso, o modelo simplificado para cinética de primeira ordem pode ser aplicado, a fim de comparar a atividade fotocatalítica entre os materiais. A **Figura 6.4** mostra a regressão linear da curva cinética de degradação do corante BB41 (**Figura 6.1**), e os parâmetros cinéticos foram listados na **Tabela 6.1**.

Figura 6.4. Regressão linear da cinética de degradação do corante BB41: (a) fotólise direta, (b) $K_{0,5}Na_{0,5}NbO_3$ (KNN); (c) $K_{0,5}Na_{0,5}(Nb_{0,99}W_{0,01})O_3$ (KNW1); (d) $K_{0,5}Na_{0,5}(Nb_{0,98}W_{0,02})O_3$ (KNW2); (e) $K_{0,5}Na_{0,5}(Nb_{0,97}W_{0,03})O_3$ (KNW3); (f) $K_{0,5}Na_{0,5}(Nb_{0,99}W_{0,01})O_3$ -5% glicina (KNW1-5G); (g) $K_{0,5}Na_{0,5}(Nb_{0,98}W_{0,02})O_3$ -5% glicina (KNW2-5G); (h) $K_{0,5}Na_{0,5}(Nb_{0,97}W_{0,03})O_3$ -5% glicina (KNW3-5G); (i) $K_{0,5}Na_{0,5}(Nb_{0,99}W_{0,01})O_3$ -10% glicina (KNW1-10G); (j) $K_{0,5}Na_{0,5}(Nb_{0,98}W_{0,02})O_3$ -10% glicina (KNW2-10G); (k) $K_{0,5}Na_{0,5}(Nb_{0,97}W_{0,03})O_3$ -10% glicina (KNW3-10G).



De acordo com o modelo cinético de primeira ordem, as curvas de degradação das **Figuras 6.4a-g** apresentam melhor linearidade nos primeiros 120 minutos, enquanto as curvas de degradação das **Figuras 6.4h-k** apresentam melhor ajuste nos primeiros 30 minutos e, portanto, esses intervalos foram considerados para estimar a constante aparente cinética (k_{app}) de fotodegradação em meio neutro para cada catalisador analisado. Dessa forma, o ajuste linear aplicado sobre as curvas cinéticas apresentou fator de regressão (R^2) próximo à unidade na maioria dos testes, conforme mostrado na **Tabela 6.1**. Portanto, os resultados indicam que a degradação do corante BB41 neste estudo apresenta mecanismo de reação com cinética de primeira ordem.

Tabela 6.1. Parâmetros de adsorção e fotodegradação do corante BB41 mediados por niobatos alcalinos.

Amostra ^a	pH	n_{ads} (μmol) ^b	d_{BB41} ($\mu\text{mol m}^{-2}$) ^c	$k_{app} \times 10^{-3}$ (min^{-1}) ^d	R^2 ^e	$v_{reac} \times 10^{-3}$ ($\mu\text{mol m}^{-2} \text{min}^{-1}$) ^f	Φ_{rel} ^g
KNN	7,0	8,33	5,95	2,94	0,8271	17,49	1,00
Fotólise	7,0	-	-	1,42	0,9921	-	0,48 ^h
KNW1	7,0	9,22	6,15	4,14	0,8737	25,45	1,45
KNW2	7,0	11,37	7,11	5,42	0,9145	38,52	2,20
KNW3	7,0	13,51	7,51	7,32	0,9118	54,94	3,14
KNW1-5G	7,0	10,06	4,48	3,42	0,9798	15,32	0,88
KNW2-5G	7,0	10,18	6,15	5,37	0,8375	33,02	1,89
KNW3-5G	7,0	16,60	13,20	10,33	0,9758	136,36	7,79
KNW1-10G	7,0	11,25	7,94	9,32	0,9402	74,00	4,23
KNW2-10G	7,0	14,85	7,76	16,79	0,8710	130,29	7,45
KNW3-10G	7,0	14,00	6,63	13,41	0,7743	88,90	5,08

^aKNN: $\text{K}_{0,5}\text{Na}_{0,5}\text{NbO}_3$; KNW1: $\text{K}_{0,5}\text{Na}_{0,5}(\text{Nb}_{0,99}\text{W}_{0,01})\text{O}_3$; KNW2: $\text{K}_{0,5}\text{Na}_{0,5}(\text{Nb}_{0,98}\text{W}_{0,02})\text{O}_3$; KNW3: $\text{K}_{0,5}\text{Na}_{0,5}(\text{Nb}_{0,97}\text{W}_{0,03})\text{O}_3$; KNW1-5G: $\text{K}_{0,5}\text{Na}_{0,5}(\text{Nb}_{0,99}\text{W}_{0,01})\text{O}_3$ -5% glicina; KNW2-5G: $\text{K}_{0,5}\text{Na}_{0,5}(\text{Nb}_{0,98}\text{W}_{0,02})\text{O}_3$ -5% glicina; KNW3-5G: $\text{K}_{0,5}\text{Na}_{0,5}(\text{Nb}_{0,97}\text{W}_{0,03})\text{O}_3$ -5% glicina; KNW1-10G: $\text{K}_{0,5}\text{Na}_{0,5}(\text{Nb}_{0,99}\text{W}_{0,01})\text{O}_3$ -10% glicina; KNW2-10G: $\text{K}_{0,5}\text{Na}_{0,5}(\text{Nb}_{0,98}\text{W}_{0,02})\text{O}_3$ -10% glicina; KNW3-10G: $\text{K}_{0,5}\text{Na}_{0,5}(\text{Nb}_{0,97}\text{W}_{0,03})\text{O}_3$ -10% glicina. ^b Adsorção do corante BB41 após 15 minutos. ^c Concentração do corante BB41 adsorvido sobre a superfície do catalisador. ^d k_{app} estimada pela **equação 6.3**. ^e R^2 é o fator da regressão linear para a constante cinética de primeira ordem. ^f Taxa de reação estimada pela **equação 6.5**. ^g Fotoatividade: $\Phi_{rel} = v_{reac-i}/v_{reac-TiO_2}$. ^h $\Phi_{rel} = k_{app-i}/k_{app-TiO_2}$.

A partir dos dados da **Tabela 6.1** é possível notar que todos os catalisadores desempenham reações cinéticas superiores à autodegradação do corante BB41. O niobato de sódio e potássio (KNN) apresenta uma k_{app} duas vezes maior que a autodegradação do corante, conforme indicado pela fotoatividade (Φ_{rel}) calculada. Apesar da baixa potência da lâmpada UV-C (7 w) aplicada no estudo, o KNN mostra significativa fotoatividade, especialmente se

considerando o volume de solução (1 L) e a concentração do corante ($26 \mu\text{mol L}^{-1}$) analisados. Analisando agora os catalisadores dopados com tungstênio, é possível notar que a degradação do corante BB41 aumenta por um fator de 2,9 vezes com KNW1 em relação à autodegradação do corante, atingindo ainda constante k_{app} 3,8 e 5,2 vezes maior com os pós KNW2 e KNW3, respectivamente. Apesar da dopagem de tungstênio não diminuir significativamente a energia de banda proibida (Capítulo 4), a cinética de reação ainda é superior ao material puro. De acordo com os resultados estruturais (Capítulo 4) e de fotocatalise, pode-se inferir, *a priori*, que o aumento da atividade fotocatalítica com a dopagem de tungstênio se deve em grande parte à contribuição estrutural introduzida pela dopagem. De acordo com a caracterização estrutural por raios X, o pó de KNN possui simetria monoclinica com grupo espacial Pm e a análise por decomposição de simetria indicou que o octaedro NbO_6 se torna mais polarizado, conforme a distorção ao longo do eixo ferroelétrico aumenta. Essa distorção introduzida pela dopagem de tungstênio, portanto, pode estar relacionada com a facilitação da excitação das cargas e, possivelmente, um aumento no tempo de vida das cargas fotogeradas. Assim, com o deslocamento do nióbio a partir do centro do octaedro, a absorção de luz e redução nos efeitos recombinantes dos transportadores de cargas são aprimorados com a dopagem de tungstênio, permitindo maior migração dessas cargas através do octaedro NbO_6 .

Passando agora para as heteroestruturas, é notável que a junção de nitreto de carbono grafítico ($\text{g-C}_3\text{N}_4$) ao KNN dopado com tungstênio permite uma reação cinética de degradação do corante BB41 superior aos materiais dopados com tungstênio somente. Dentre as heteroestruturas, a junção de KNW3/ $\text{g-C}_3\text{N}_4$ apresenta a melhor relação de catalisadores com alta fotoatividade, os quais apresentam constantes k_{app} 7,3 e 9,44 vezes maior que a autodegradação do corante BB41 para os catalisadores KNW3-5G e KNW3-10G, respectivamente. Além desses catalisadores, a maior cinética de degradação é apresentada pelo catalisador KNW2-10G, com uma constante k_{app} 11,8 vezes superior à fotólise do BB41 sob luz UV-C. O aumento na atividade fotocatalítica em meio a junção entre os materiais $\text{g-C}_3\text{N}_4$ com KNN dopado com tungstênio se deve a alguns fatores além daqueles apresentados pelos materiais dopados com tungstênio. Conforme discutido no Capítulo 5, a junção do material dopado ao $\text{g-C}_3\text{N}_4$ levou o material final a apresentar uma energia de banda proibida muito abaixo ($2,90 - 1,47 \text{ eV}$) daquelas apresentadas pelos materiais dopados somente com tungstênio (3.2 eV). A diminuição da energia de banda proibida está intrinsecamente relacionada com os processos de excitação dos elétrons da banda de valência para a banda de condução no semicondutor. Desse modo, a fácil excitação eletrônica leva a um aumento na densidade das

cargas fotogeradas (elétron-buraco), onde são prontamente disponibilizadas para o meio reacional. Além disso, o sistema em heterojunção permite o funcionamento sinérgico entre os materiais acoplados, estendendo o tempo de vida das cargas fotogeradas por meio da migração dessas cargas entre as estruturas de bandas eletrônicas. Por fim, a adição de glicina à solução precursora e a subsequente modificação na morfologia das partículas esféricas, antes ocas e agora densas, permitiu alterar as propriedades adsorptivas nos materiais em heterojunção. A adsorção é uma das propriedades importantes em processos fotocatalíticos, uma vez que a maioria das reações ocorrem entre as interfaces sólido-líquido. Dessa forma, é esperado com a mudança nos materiais em heterojunção a alteração nos processos de adsorção e fotodegradação do corante BB41. A influência da adsorção do corante BB41 na atividade fotocatalítica pode ser analisada por meio da concentração de moléculas adsorvidas (d_{BB41}) à superfície do catalisador. Este parâmetro pode ser estimado por meio da **equação 6.4** [22,].

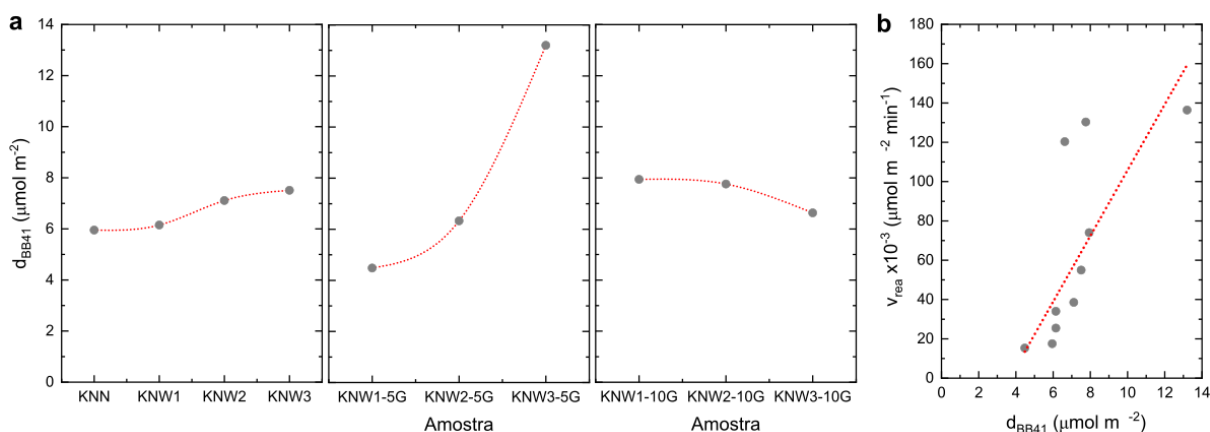
$$d_{BB41} = \frac{n_{ads}}{S_{BET} \times m} \quad (6.4)$$

Onde n_{ads} é a quantidade de BB41 adsorvido no escuro sob condição de equilíbrio, S_{BET} é a área superficial obtida da análise de fisissorção de N_2 pelo método BET e m é a massa de catalisador (100 mg) utilizada nos testes fotocatalíticos. Os dados utilizados na **equação 6.4** e os resultados derivados encontram-se listados na **Tabela 6.1**.

A **Figura 6.5a** mostra o aumento da concentração de moléculas BB41 adsorvida sobre a superfície dos catalisadores em função da dopagem de tungstênio e heterojunção com g- C_3N_4 . De forma geral, há um aumento na concentração de moléculas adsorvidas em função da dopagem de tungstênio e se torna mais alta com a heterojunção com g- C_3N_4 (**Tabela 6.1**). Estes resultados sugerem que a dopagem de tungstênio permite o aumento de sítios propícios à adsorção do corante BB41, ou seja, a distorção promovida pela diferença entre raios iônicos e estados de valência entre W^{6+} e Nb^{5+} permite que a aproximação entre os oxigênios apicais favoreça maior adsorção do corante [30]. O corante BB41 é uma molécula catiônica [18] e, portanto, em meio neutro sua adsorção é promovida pela interação eletrostática com a superfície carregada negativamente do catalisador [18,31-34]. Os niobatos alcalinos, de modo geral, ao serem dispersos em meio aquoso apresentam caráter básico, elevando o pH do meio para pH = 8,0. Além disso, tanto a dopagem como a heterojunção, por meio da diferença de eletronegatividade, favorece a criação de diferentes sítios com capacidade de adsorção distintas na partícula do catalisador [35]. Dentre os catalisadores sensibilizados com g- C_3N_4 , os materiais

KNW1-5G, KNW2-5G e KNW3-5G apresentam um aumento exponencial da concentração de corante BB41 sobre a área superficial, indicando haver uma relação direta entre o aumento da codopagem de tungstênio com a adsorção do BB41. Em contrapartida, o aumento de glicina, leva os materiais KNW1-10G, KNW2-10G e KNW3-10G a apresentarem um perfil decrescente da adsorção do BB41 sobre a área superficial desses catalisadores (**Tabela 6.1**). Conforme discutido no Capítulo 5, o aumento da codopagem de tungstênio influencia tanto na dopagem de nitrogênio quanto na formação de g-C₃N₄ sobre as partículas do óxido. Desse modo, a alta concentração de glicina leva a uma maior formação de g-C₃N₄ sobre o óxido, onde esse aumento pode ser um delimitador do processo de adsorção do corante BB41. Assim, os resultados apresentados mostram que as partículas modificadas tanto pela dopagem com tungstênio quanto pela codopagem com nitrogênio e sua junção com g-C₃N₄ permite desenvolver materiais altamente adsorptivos para remoção de moléculas de corante azo em meio aquoso.

Figura 6.5. (a) Influência da dopagem de tungstênio sobre a concentração de BB41 adsorvido sobre os catalisadores: KNN: $K_{0,5}Na_{0,5}NbO_3$; KNW1: $K_{0,5}Na_{0,5}(Nb_{0,99}W_{0,01})O_3$; KNW2: $K_{0,5}Na_{0,5}(Nb_{0,98}W_{0,02})O_3$; KNW3: $K_{0,5}Na_{0,5}(Nb_{0,97}W_{0,03})O_3$; KNW1-5G: $K_{0,5}Na_{0,5}(Nb_{0,99}W_{0,01})O_3$ -5% glicina; KNW2-5G: $K_{0,5}Na_{0,5}(Nb_{0,98}W_{0,02})O_3$ -5% glicina; KNW3-5G: $K_{0,5}Na_{0,5}(Nb_{0,97}W_{0,03})O_3$ -5% glicina; KNW1-10G: $K_{0,5}Na_{0,5}(Nb_{0,99}W_{0,01})O_3$ -10% glicina; KNW2-10G: $K_{0,5}Na_{0,5}(Nb_{0,98}W_{0,02})O_3$ -10% glicina; KNW3-10G: $K_{0,5}Na_{0,5}(Nb_{0,97}W_{0,03})O_3$ -10% glicina. (b) Correlação entre a velocidade de reação global e a concentração de superfície.



Considerando agora a cinética de reação associada à concentração de moléculas BB41 adsorvidas (d_{BB41}) à superfície do catalisador, a reação global (V_{rea}) foi estimada pela **equação 6.5** [22,36] e os resultados estão listados na **Tabela 6.1**.

$$v_{reac} = k_{app} \times d_{BB41} \quad (6.5)$$

De acordo com os resultados obtidos os materiais modificados mostram excepcional velocidade de reação na fotodegradação do corante BB41 em relação ao material puro, KNN. Desse modo, a fotoatividade nos materiais dopados e em sistema de heterojunção foi estimada em comparação ao KNN pela **equação 6.6**, enquanto a autodegradação do corante BB41 foi estimada pela **equação 6.7**. Os resultados calculados estão listados na **Tabela 6.1**.

$$\Phi_{rel} = v_{reac-i} / v_{reac-KNN} \quad (6.6)$$

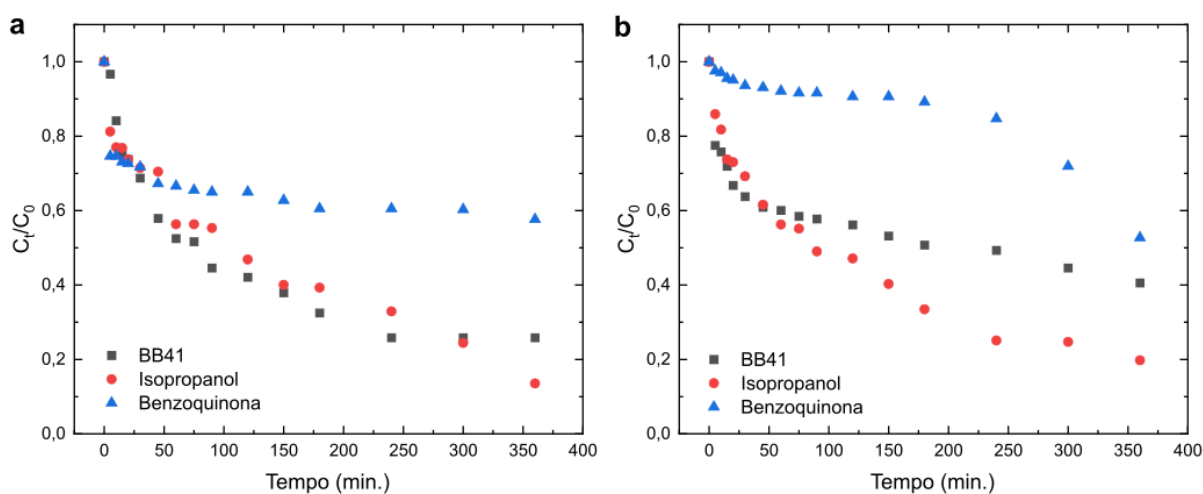
$$\Phi_{rel} = k_{app-BB41} / k_{app-KNN} \quad (6.7)$$

De acordo com os resultados, o fotocatalisadores KNN modificados apresentam aumento significativo na atividade catalítica de degradação do corante BB41, obtendo-se um aumento mínimo de 1,5 vezes e um máximo de 7,79 vezes em relação ao KNN. Assim, diferente dos materiais reportados na literatura como microreatores [27,28], os materiais à base de niobato de sódio e potássio modificados neste trabalho apresentam alta atividade catalítica, especialmente sobre moléculas de corante tipo azo. Além disso, a rede intrínseca de meso e microporos, bem como a modulação da partícula esférica em oca e densa permite diferentes interações com o meio reacional e na captação de luz [37-40]. Em relação às partículas ocas (KNN, KNNW1, KNNW2 e KNNW3), os fótons quando absorvidos podem se espalhar na superfície externa, como também adentrar à superfície interna. Quando ocorre o espalhamento de fótons na superfície interna, estes podem ser reabsorvidos pelo material devido ao confinamento no interior da partícula. Portanto, esses processos simultâneos permitem o aumento na geração dos transportadores de cargas [37,40]. Em contrapartida, as partículas de KNNW_x em junção com g-C₃N₄ exibem partículas com caráter denso, devido ao controle no crescimento cristalino e formação da nanojunção introduzida pela adição de glicina. Essas partículas, como discutido acima, apresentam melhor relação entre a adsorção do corante BB41 e a atividade fotocatalítica, permitindo assim, uma maior velocidade de reação. Dessa forma, uma correlação linear é obtida na **Figura 6.5b** entre a concentração de corante adsorvido sobre os catalisadores e a velocidade global de reação. Essa correlação indica que a reação fotocatalítica ocorre tanto pela superfície externa quanto interna dos catalisadores e, portanto, apresentam características similares às partículas micro/mesoporosas de carbono ativada, consideradas como fotoreatores do tipo-membrana [36].

Por fim, o mecanismo de reação de degradação do corante BB41 foi investigado em termos de espécies reativas geradas *in situ* no meio reacional. A avaliação qualitativa das espécies reativas foi realizada por meio da adição de sequestradores de radicais hidroxilas ($\cdot\text{OH}$) e oxônios ($\text{O}_2^{\cdot-}$). Os experimentos foram conduzidos pela adição de benzoquinona (BQ) e isopropanol (IP) como sequestradores dos radicais $\text{O}_2^{\cdot-}$ e $\cdot\text{OH}$, respectivamente.

A **Figura 6.6** mostra a cinética de fotodegradação do corante BB41 na presença dos sequestradores de radicais, benzoquinona e isopropanol. De acordo com as cinéticas de reação, a fotodegradação do corante BB41 é mediada pela geração, prioritariamente, de radicais superóxido ($\text{O}_2^{\cdot-}$). A adição de benzoquinona ao meio reacional apresenta uma inibição da fotodegradação do corante BB41 se comparada à cinética na ausência do sequestrador. Por outro lado, a adição de isopropanol ao meio reacional não mostrou alteração significativa na cinética de degradação do BB41.

Figura 6.6. Análise das espécies reativas geradas *in situ* na cinética de degradação do corante BB41 mediada pelos catalisadores (a) $\text{K}_{0,5}\text{Na}_{0,5}(\text{Nb}_{0,97}\text{W}_{0,03})\text{O}_3$ e (b) $\text{K}_{0,5}\text{Na}_{0,5}(\text{Nb}_{0,97}\text{W}_{0,03})\text{O}_3$ -10% glicina.



Esses resultados estão de acordo com os dados reportados previamente por nosso grupo [17]. Assim, o mecanismo de degradação do corante é mediado somente pela geração dos radicais superóxido. O mecanismo de reação, portanto, ocorre por meio de uma reação unimolecular com adição eletrofílica (E1) [17,22]. Em geral, esses resultados permitem concluir que a fotodegradação do corante BB41 ocorre por meio do ataque $\text{O}_2^{\cdot-}$ aos fragmentos aromáticos do corante azo por meio da reação E1. Além disso, esses resultados ressaltam que a geração preferencial de radicais $\text{O}_2^{\cdot-}$ pode estar correlacionado com a reatividade dos oxigênios

apicais da estrutura perovskita do KNN. Conforme reportado nos Capítulos 4 e 5, as modificações estruturais no KNN, introduzidas pela dopagem e por conseguinte a heterojunção com g-C₃N₄, seja responsável pela atividade fotocatalítica. Assim, o deslocamento do nióbio no eixo ferroelétrico permite aprimorar a atividade fotocatalítica nos materiais, como também aumentar a capacidade adsorptiva.

Diante dos resultados obtidos pela análise com sequestradores de radicais, o mecanismo de fotodegradação do corante BB41 foi estabelecido com base nos resultados apresentados por espectrometria de massas. O espectro de massas do corante BB41 antes da fotodegradação é mostrado na **Figura 6.7**. De acordo com os espectros, o pico da relação massa/carga de maior abundância, $m/z = 371$, corresponde ao corante BB41 em sua forma ionizada. Por outro lado, as **Figuras 6.8, 6.9, 6.10 e 6.11** mostram os espectros de massas das alíquotas provenientes da fotodegradação do corante BB41 nos tempos de 60 min, 120 min, 180 min e 360 min, respectivamente. Após 60 min de reação há o surgimento dos íons parentais m/z 327, 318 e 180 indicando a clivagem da ligação azo N=N e rearranjo intramolecular durante a reação de fotodegradação conforme reação unimolecular por ataque nucleofílico de O₂^{•-}.

Figura 6.7. Espectros de massa do corante no tempo zero.

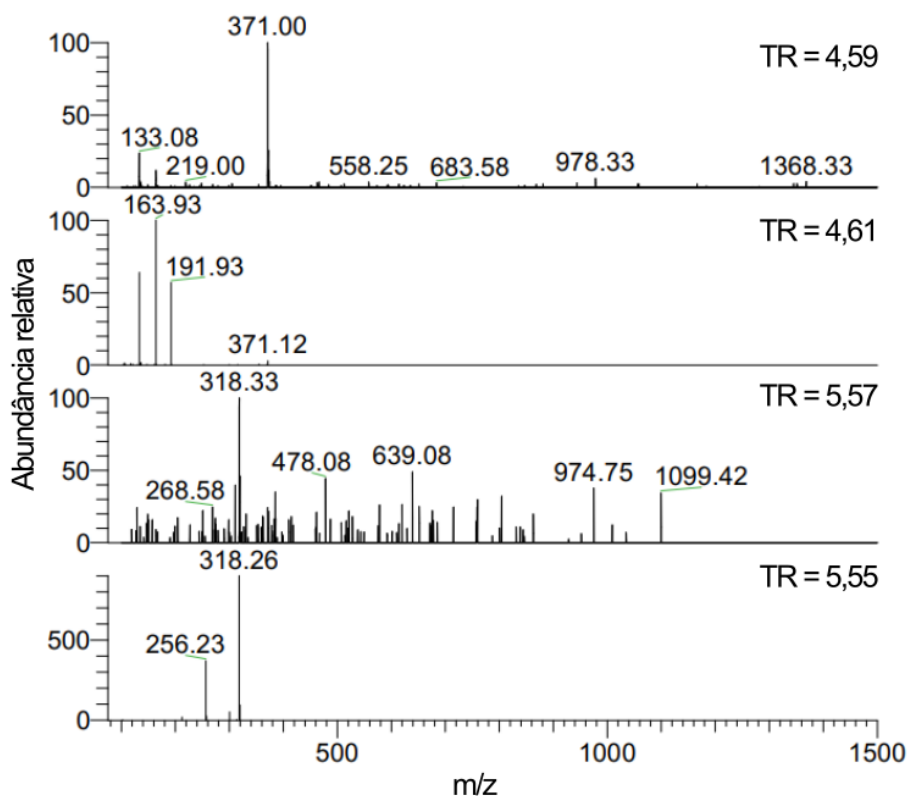
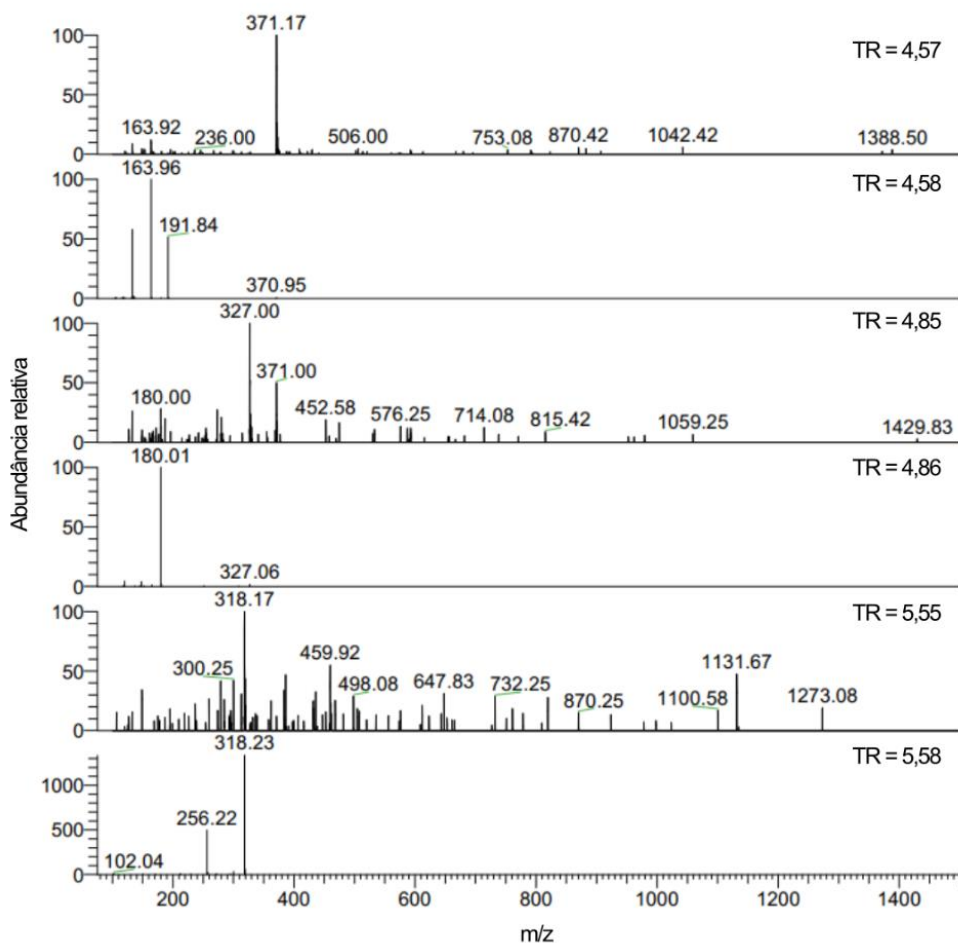


Figura 6.8. Espectros de massa da alíquota degradada após 60 minutos.

Após 120 minutos de reação há o surgimento de novos íons de m/z 318, 298, 180 e 149, onde os íons m/z 180 e 149 podem ser provenientes da clivagem dos anéis aromáticos e grupos anilinas. Os grupos de anilina podem ser degradados pelo ataque do radical superóxido, gerando no meio reacional tanto radicais superóxidos quanto radicais hidroxilas [41]. A partir de 180 min, a reação produz majoritariamente íons m/z 180 e 149, indicando que o corante foi degradado completamente em monoestruturas aromáticas. Dessa forma, juntamente com os dados apresentados e baseando-se no mecanismo estabelecido previamente por nosso grupo [17], o mecanismo de fotodegradação do corante BB41 ocorre conforme ilustrado na **Figura 6.12**.

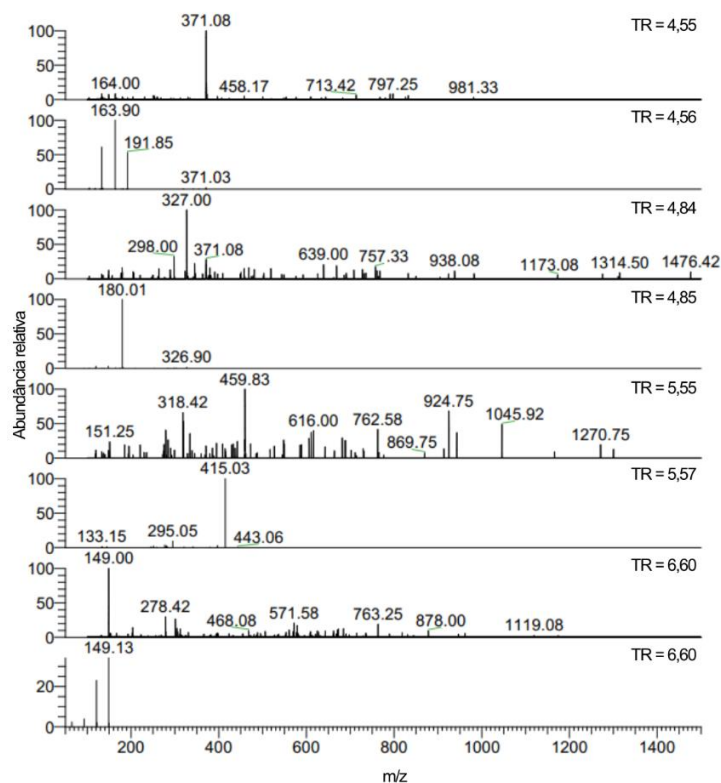
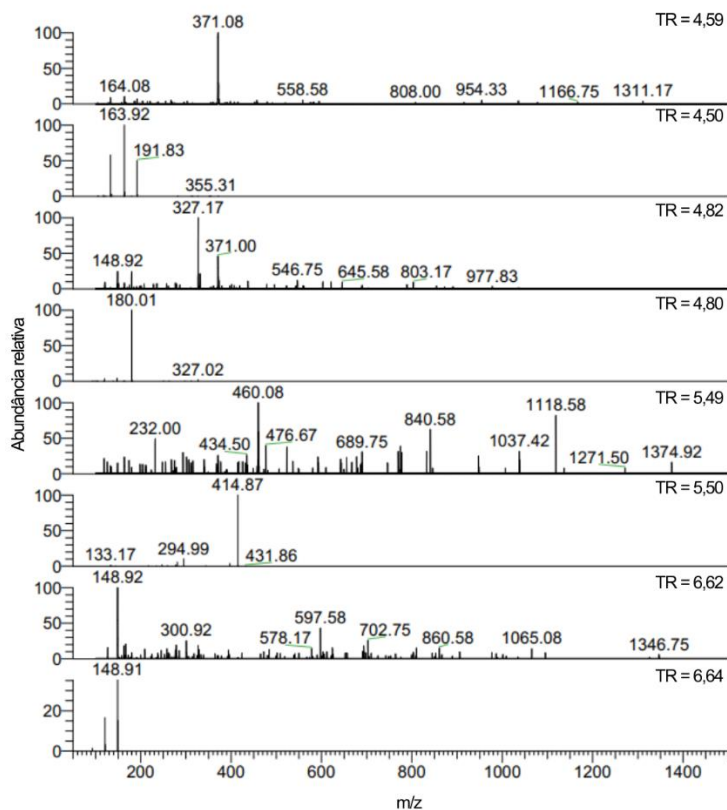
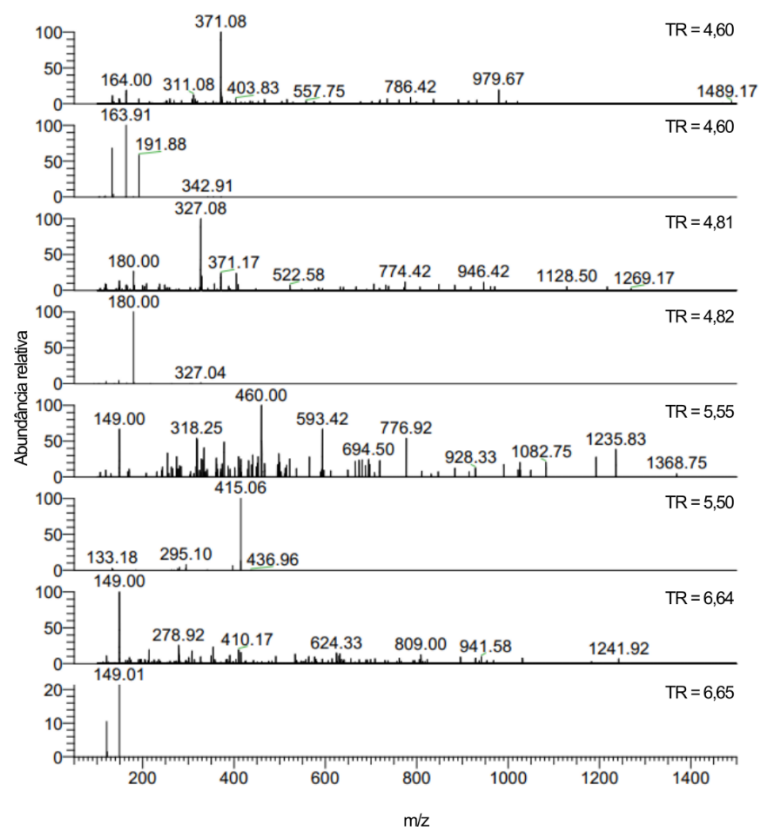
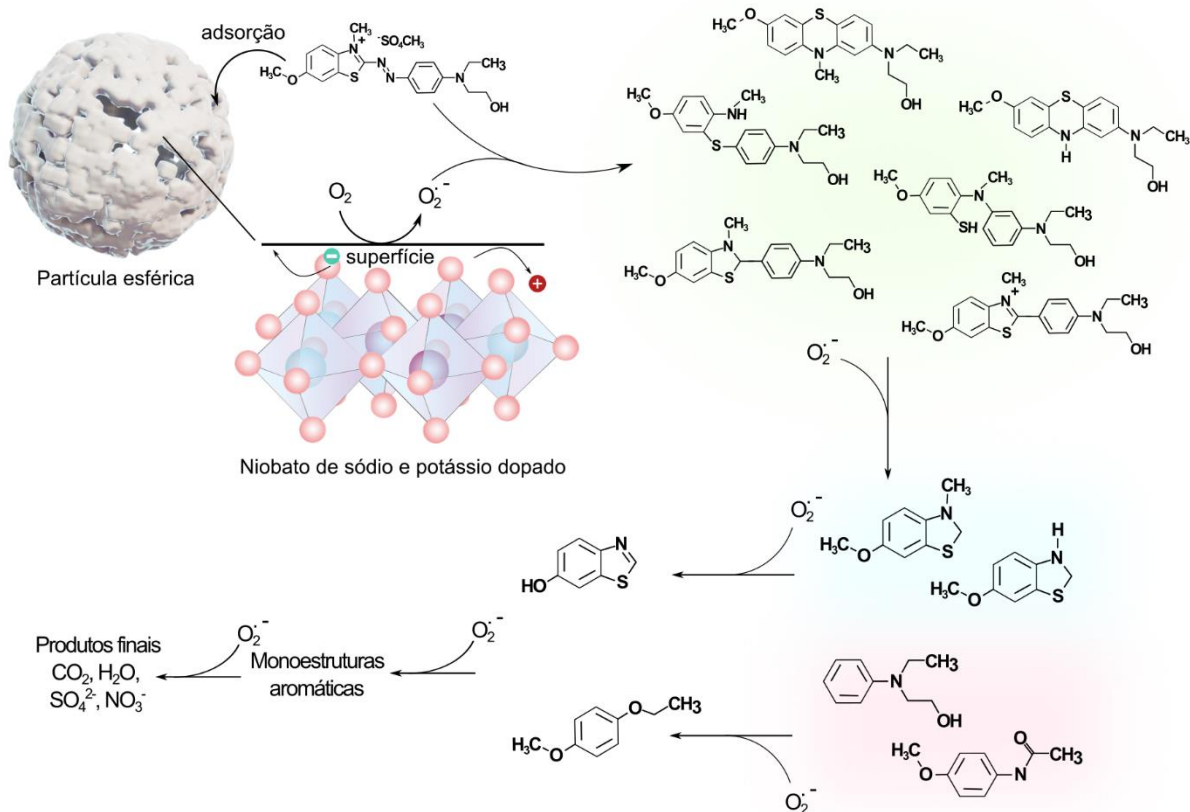
Figura 6.9. Espectros de massa da alíquota degradada após 120 minutos.**Figura 6.10.** Espectros de massa da alíquota degradada após 180 minutos.

Figura 6.11. Espectros de massa da alíquota degradada após 360 minutos.**Figura 6.12.** Mecanismo geral da reação de fotodegradação do corante BB41.

6.4. Conclusões

- Os presentes resultados sugerem que a dopagem de tungstênio aumenta a atividade no niobato de sódio e potássio, além de contribuir para o melhoramento da propriedade de adsorção do corante em meio aquoso e neutro.
- A atividade dos niobatos de sódio e potássio dopados com tungstênio mostra uma intrínseca relação com as características estruturais introduzidas pela dopagem de tungstênio.
- Por outro lado, a obtenção de niobato de sódio e potássio em sistema de codopagem sensibilizado com $g\text{-C}_3\text{N}_4$ permite o material apresentar excepcional propriedade adsorptiva, aumentando a velocidade de fotodegradação do corante BB41.
- Desse modo, o método de spray pirólise mostrou ser uma técnica promissora no desenvolvimento de materiais complexos baseados em niobato de sódio e potássio, com destaca atividade fotocatalítica sobre a degradação de corante azo.
- Além disso, modificações estruturais por meio de distorções se mostrou uma abordagem interessante no desenvolvimento de novos materiais com significativo aumento das propriedades eletrônicas de excitação das cargas fotogeradas e maior tempo de vida.
- Dessa forma, polarização estrutural por meio do deslocamento do nióbio a partir do centro do octaedro $[\text{NbO}_6]$ leva ao aumento da reatividade dos oxigênios apicais.
- Por fim, a cinética fotocatalítica desempenhada pelos materiais indicou que as partículas esféricas agem no controle de adsorção do corante BB41, apresentando comportamento similar de membranas.

6.5. Referências

- [1] BENKHAYA, S., EL HARFI, A. **Classifications, properties and applications of textile dyes: a review**, Appl. J. Environ. Eng. Sci. 3, 00000–3, 2017.

- [2] LIPSIKH, O.I., KOROTKOVA, E.I., KHRISTUNOVA, YE.P., BAREK, J., KRATOCHVIL, B. **Sensors for voltammetric determination of food azo dyes - a critical review**, *Electrochim. Acta* 260, 974–985, 2018.
- [3] BERRADI, M., HSISSOU, R., KHUDHAIR, M., ASSOUG, M., CHERKAoui, O., EL BACHIRI, A., EL HARFI, A. **Textile finishing dyes and their impact on aquatic environs**, *Heliyon* 5, e02711, 2019.
- [4] MCLAREN, K. **The Colour Science of Dyes and Pigments**, Adam Hilger Ltd., 1983.
- [5] GÜRSER, A., AÇIKYILDIZ, M., GÜNER, K., GÜRSER, M.S. **Classification of dye and pigments**, in: *Dyes and Pigments*, Springer, 2016, pp. 31–45.
- [6] RAUF, M.A., MEETANI, M.A., HISAINDEE, S. **An overview on the photocatalytic degradation of azo dyes in the presence of TiO₂ doped with selective transition metals**, *Desalination* 276, 13–27, 2011.
- [7] COLLIER, S.W., STORM, J., BRONAUGH, R.L. **Reduction of azo dyes during in vitro percutaneous absorption**, *Toxicol. Appl. Pharmacol.* 118, 73–79, 1993.
- [8] BENKHAYA, S., CHERKAoui, O., ASSOUG, M., MRABET, S., RAFIK, M., EL HARFI, A. **Synthesis of a New Asymmetric Composite Membrane with Bi-Component Collodion: Application in the Ultra filtration of Baths of Reagent Dyes of Fabric Rinsing/Padding**, *J. Mater. Environ. Sci.* 7 (12) (2016) 4556–4569.
- [9] AL-RUBAIE, L., MHESSN, R.J. **Synthesis and characterization of azo dye para red and new derivatives**, *J. Chem.* 9, 465–470, 2012.
- [10] ELSHAARAWY, R.F., SAYED, T.M., KHALIFA, H.M., EL-SAWI, E.A. **A mild and convenient protocol for the conversion of toxic acid red 37 into pharmacological (antibiotic and anticancer) nominees: organopalladium architectures**, *Compt. Rendus Chem.* 20, 934–941, 2017.
- [11] BENKHAYA, S., ACHIOU, B., OUAMMOU, M., BENNAZHA, J., YOUNSSI, S.A., M'RABET, S., EL HARFI, A. **Preparation of low-cost composite membrane made of polysulfone/polyetherimide ultrafiltration layer and ceramic pozzolan support for dyes removal**, *Mater. Today Commun.* 19, 212–219, 2019.
- [12] KANT, R. **Textile dyeing industry an environmental hazard**, *Nat. Sci.* 04, 22e26, 2012.
- [13] CHANDANSHIVE, V., KADAM, S., RANE, N., JEON, B.H., JADHAV, J., GOVINDWAR, S. **In situ textile wastewater treatment in high rate transpiration system furrows planted with aquatic macrophytes and floating phytobeds**, *Chemosphere* 252, 126513, 2020.
- [14] GHALY, A.E., ANANTHASHANKAR, R., ALHATTAB, M., RAMAKRISHNAN, V.V. **Production, Characterization and treatment of textile effluents: a critical review**, *J. Chem. Eng. Process Technol.* 05, 182, 2013.
- [15] BEHERA, M., NAYAK, J., BANERJEE, S., CHAKRABORTTY, S. & TRIPATHY, S. K. **A review on the treatment of textile industry waste effluents towards the development**

of efficient mitigation strategy: An integrated system design approach. J. Environ. Chem. Eng. 9, 105277, 2021.

[16] YASEEN, D.A., SCHOLZ, M. **Textile dye wastewater characteristics and constituents of synthetic effluents:** a critical review, Int. J. Environ. Sci. Technol. 16, 1193–1226, 2019.

[17] PRAXEDES, F.R., NOBRE, M.A.L., POON, P.S., MATOS, J., LANFREDI, S. **Nanostructured $K_xNa_{1-x}NbO_3$ hollow spheres as potential materials for the photocatalytic treatment of polluted water**, Appl. Catal. B: Environ. 298, 120502, 2021.

[18] LANFREDI, S., NOBRE, M.A.L., POON, P.S., MATOS, J. **Hybrid material based on an amorphous-carbon matrix and ZnO/Zn for the solar photocatalytic degradation of Basic blue 41**, Molecules 25, 96, 2020.

[19] CHU, C.Y., HUANG, M.H. **Facet-dependent photocatalytic properties of Cu_2O crystals probed by using electron, hole and radical scavengers**, J. Mater. Chem. A 5, 15116–15123, 2017.

[20] BOURAS, P., LIANOS, P. **Synergy effect in the combined photodegradation of an azo dye by titanium dioxide photocatalysis and photo-Fenton oxidation**, Catal. Lett. 123, 220–225, 2008.

[21] HERRMANN, J.-M. **Photocatalysis fundamentals revisited to avoid several misconceptions**, Appl. Catal. B: Environ. 99, 461–468, 2010.

[22] MATOS, J., ARCIBAR-OROZCO, J., POON, P.S., PECCHI, G., RANGEL-MENDEZ, J.R. **Influence of phosphorous upon the formation of DMPO- $\bullet OH$ and POBN- $\bullet O_2$ – spin-trapping adducts in carbon-supported P-promoted Fe-based photocatalysts**, J. Photochem. Photobiol. A: Chem. 391, 112362, 2020.

[23] BOUMAZA, S., KAOUAH, F., OMEIRI, S., TRARI, M., BENDJAMA, Z. **Removal of dyes by an integrated process coupling adsorption and photocatalysis in batch mode**, Res. Chem. Intermed. 41, 2353–2375, 2015.

[24] HE, X., CHI, H., ZHANG, B., ZHANG, J., WANG, D., MA, J. **Efficient removal of halogenated phenols by vacuum-UV system through combined photolysis and OH oxidation:** efficiency, mechanism and economic analysis, J. Hazard. Mater. 403, 123286, 2021.

[25] GIWA, A., NKEONYE, P.O., BELLO, K.A., KOLAWOLE, K.A. **Photocatalytic decolorization and degradation of C. I. basic blue 41 using TiO_2 nanoparticles**, J. Environ. Protection 3, 1063–1069, 2012.

[26] BOUCHAREB, M.K.E., BOUHELASSA, M., BERKANI, M. **Optimization of photocatalytic decolorization of C.I. Basic blue 41 in semi-pilot scale prototype solar photoreactor**, J. Chem. Technol. Biotechnol. 89, 1211–1218, 2014.

[27] TURCHI, C.S., OLLIS, D.F. **Photocatalytic degradation of organic water contaminants: mechanisms involving hydroxyl radical attack**, J. Catal. 122, 178–192, 1990.

- [28] HOUAS, A., LACHHEB, H., KSIBI, M., ELALOUI, E., GUILLARD, C., HERRMANN, J.-M. **Photocatalytic degradation pathway of methylene blue in water**, Appl. Catal. B: Environ. 31, 145–157, 2001.
- [29] WU, F.-C., TSENG, R.-L., JUANG, R.-S., **Kinetic modeling of liquid-phase adsorption of reactive dyes and metal ions on chitosan**, Water Res. 35, 613–618, 2001.
- [30] YAGI, S., YAMADA, I., TSUKASAKI, H., SENO, A., MURAKAMI, M., FUJII, H., CHEN, H., UMEZAWA, N., ABE, H., NISHIYAMA, N., MORI, S., **Covalency-reinforced oxygen evolution reaction catalyst**, Nature Comm. 6, 8249, 2015.
- [31] CHADLIA, A., FAROUK, M.M., **Removal of basic blue 41 from aqueous solution by carboxymethylated posidonia oceanica**, J. Appl. Polymer Sci. 103, 1215–1225, 2007.
- [32] HUMELNICU, I., AICEANU, A. B, IGNAT, M.-E., DULMAN, V., **The removal of basic blue 41 textile dye from aqueous solution by adsorption onto natural zeolitic tuff: kinetics and thermodynamics**, Process Saf. Environ. Prot. 105, 274–287, 2017.
- [33] AFSHIN, S., MOKHTARI, S.A., VOSOUGHI, M., SADEGHI, H., RASHTBARI, Y., **Data of adsorption of basic blue 41 dye from aqueous solutions by activated carbon prepared from filamentous algae**, Data Brief 21, 1008–1013, 2018.
- [34] EL KASSIMI, A., BOUTOUIL, A., EL HIMRI, M., LAAMARI, M.R., EL HADDAD, M., **Selective and competitive removal of three basic dyes from single, binary and ternary systems in aqueous solutions: a combined experimental and theoretical study**, J. Saudi. Chem. Soc. 24, 527–544, 2020.
- [35] HAO, J., ZHUANG, Z., CAO, K., GAO, G., WANG, C., LAI, F., LU, S., MA, P., DONG, W., LIU, T., DU, M., ZHU, H. **Unraveling the electronegativity-dominated intermediate adsorption on high-entropy alloy electrocatalysts**. Nature Commun. 13, 2662, 2022.
- [36] MATOS, J., FIERRO, V., MONTAÑA, R., RIVERO, E., MARTÍNEZ DE YUSO, A., ZHAO, W., CELZARD, A., **High surface area microporous carbons as photoreactors for the catalytic photodegradation of methylene blue under UV-vis irradiation**, Appl. Catal. A Gen. 517, 1–11, 2016.
- [37] WANG, Z., HOU, J., YANG, C., JIAO, S., HUANG, K., ZHU, H., **Hierarchical metastable gamma-TaON hollow structures for efficient visible-light water splitting**, Energy Environ. Sci. 6, 2134–2144, 2013.
- [38] QI, J., ZHAO, K., LI, G.D., GAO, Y., ZHAO, H.J., YU, R.B., TANG, Z.Y., **Multi-shelled CeO₂ hollow microspheres as superior photocatalysts for water oxidation**, Nanoscale 6, 4072–4077, 2014.
- [39] KUMAR, K.V., PORKODI, K., ROCHA, F., **Langmuir-Hinshelwood kinetics - a theoretical study**, Catal. Comm. 9, 82–84, 2008.
- [40] HEWAT, A.W. **Cubic-tetragonal-orthorhombic-rhombohedral ferroelectric transitions in perovskite potassium niobate: neutron powder profile refinement of the structures**, J. Phys. C: Solid State Phys. 6, 2559, 1973.

[41] AL AQAD, K.M., BASHEER, C., **Photocatalytic degradation of basic blue dye using zinc nanoparticles decorated graphene oxide nanosheet**, J. Phys. Org. Chem. 34, e4117, 2021.

CAPÍTULO 7 | Propriedade fotoeletrocatalítica para geração de energia verde

7.1. Introdução

Semicondutores de estrutura perovskita têm sido aplicados em diferentes campos tecnológicos devido às suas propriedades únicas, com especial avanço para captação de luz e conversão em energia renovável [1-7]. Nesse sentido, novas abordagens para a modulação das propriedades dos niobatos alcalinos, classe de materiais semicondutores e ferroelétricos de estrutura perovskita, tem sido requerida. A técnica de spray pirólise ultrassônico (USP) tem apresentado boa correlação entre reprodutibilidade e eficiência na síntese de materiais de estrutura perovskita para aplicações envolvendo captação de luz e conversão em processos reacionais oxidativos e geração de energia [1,6,8-10]. Dessa forma, a obtenção de materiais de estrutura perovskita por spray pirólise e sua aplicação em tecnologias renováveis, como o processo de separação de molécula de água para produção de hidrogênio verde com alta pureza [11], são altamente atrativos. Do ponto de vista prático, a separação da molécula de água envolve os processos reacionais de desprendimento de oxigênio (OER) a partir do anodo em uma célula eletroquímica, e de desprendimento de hidrogênio (HER) por meio do catodo. Nesses processos reacionais, catalisadores comerciais à base de irídio e rutênio são estabelecidos como padrões para OER, enquanto materiais à base de platina são considerados padrões para HER. No entanto, a fim de contornar o preço elevado desses metais, importantes esforços são necessários para o desenvolvimento e ampliação do processo de produção em larga escala de materiais alternativos e de baixo custo com equiparada atividade fotocatalítica para tecnologias de OER e HER. Desse modo, tem sido reportado [12] que a inserção de cátions na estrutura hospedeira dos catalisadores, baseados em complexos de irídio, pode ser desenvolvido para atingir correto balanço entre atividade e estabilidade. Nesse sentido, conforme discutido nos capítulos anteriores, a polarização nos niobatos alcalinos é o principal fator a levar ao aumento na atividade catalítica por meio dos átomos de oxigênios apicais. Além disso, conforme apresentado nos Capítulos 4 e 5 e em conformidade com a publicação pelo nosso grupo [13,14], USP é um método eficiente para a síntese de diferentes materiais de estrutura perovskita e com significativa atividade catalítica. A polarização da estrutura perovskita, portanto, pode ser de grande importância em processos de superfícies altamente sensíveis tais como OER, a partir da quebra da molécula de água, onde a etapa determinante da reação é a baixa transferência de 4 elétrons.

Portanto, neste capítulo será descrito a aplicação dos catalisadores reportados nos Capítulos 4 e 5 para reação de desprendimento de oxigênio por meio da reação fotoeletrocatalítica de separação da molécula de água.

7.2. Procedimento Experimental

7.2.1. Fotocatalisadores

Os fotocatalisadores produzidos nos Capítulos 4 e 5 foram divididos em três conjuntos para avaliação fotocatalítica. O primeiro conjunto de catalisadores são os niobatos de sódio e potássio dopados com tungstênio: $K_{0,5}Na_{0,5}NbO_3$ (KNN); $K_{0,5}Na_{0,5}(Nb_{0,99}W_{0,01})O_3$ (KNW1); $K_{0,5}Na_{0,5}(Nb_{0,98}W_{0,02})O_3$ (KNW2); $K_{0,5}Na_{0,5}(Nb_{0,97}W_{0,03})O_3$ (KNW3). O segundo conjunto de catalisadores são os niobatos de sódio e potássio dopados com tungstênio obtidos em sistema de heterojunção com nitreto de carbono grafítico (g- C_3N_4) com 5% m/V de glicina: $K_{0,5}Na_{0,5}(Nb_{0,99}W_{0,01})O_3/g-C_3N_4$ (KNW1-5G); $K_{0,5}Na_{0,5}(Nb_{0,98}W_{0,02})O_3/g-C_3N_4$ (KNW2-5G); $K_{0,5}Na_{0,5}(Nb_{0,97}W_{0,03})O_3/g-C_3N_4$ (KNW3-5G). Por fim, o terceiro conjunto de catalisadores são os niobatos de sódio e potássio dopados com tungstênio obtidos em sistema de heterojunção com nitreto de carbono grafítico (g- C_3N_4) com 10% m/V de glicina: $K_{0,5}Na_{0,5}(Nb_{0,99}W_{0,01})O_3/g-C_3N_4$ (KNW1-10G); $K_{0,5}Na_{0,5}(Nb_{0,98}W_{0,02})O_3/g-C_3N_4$ (KNW2-10G); $K_{0,5}Na_{0,5}(Nb_{0,97}W_{0,03})O_3/g-C_3N_4$ (KNW3-10G).

7.2.2. Atividade fotoeletrocatalítica

A atividade fotoeletrocatalítica dos catalisadores modificados à base de KNN foi avaliada por meio da reação de desprendimento de oxigênio (OER) pelo processo de quebra de molécula de água. Os eletrodos de trabalho foram preparados pela dispersão de 25 mg dos pós de KNN, KNN dopado com tungstênio e sua respectiva junção com nitreto de carbono grafítico g- C_3N_4 em 10 μ L de Nafion[®]. A viscosidade da dispersão foi controlada pela adição de isopropanol gota-a-gota. As dispersões foram depositadas camada por camada sobre substrato FTO, óxido de estanho dopado com flúor, utilizando pincel sintético. Os eletrodos foram delimitados com área geométrica ativa de 1,0 cm². Os eletrodos FTO-modificados foram deixados secar em temperatura ambiente. As medidas eletroquímicas e os ensaios fotoeletrocatalíticos foram realizados em célula eletroquímica (volume 5 mL) com janela de

quartzo (3,5 cm de diâmetro) contendo um conjunto de três eletrodos. O conjunto de eletrodos incluem: eletrodo saturado de calomelando (SCE) como eletrodo de referência; eletrodo fio de platina como eletrodo auxiliar e o eletrodo FTO-modificado com os filmes de materiais de niobato como eletrodo de trabalho.

Os ensaios foram realizados por meio da técnica de voltametria linear por varredura (LSV) utilizando a taxa de medida de 25 mV s^{-1} e aplicação da faixa de potencial de +0,80 a +2,2 V sob atmosfera de N_2 . As medidas LSV foram medidas sem a ativação prévia dos eletrodos de trabalho. As medidas sob irradiação foram realizadas a partir da disposição do reator 10 cm de distância da lâmpada de LED (Philips, 30 W). De acordo com a **Figura 7.5**, a lâmpada de LED possui emissão intensa na região entre 400 e 500 nm, respectiva à região do azul, característico do tipo de lâmpada com emissão comparada a 6500 K, geralmente denominada de luz branca fria. A intensidade de luz incidida sobre a janela do reator foi acompanhada por meio de um luxímetro modelo LD-300 da Instrutherm. Desse modo, o sensor do luxímetro foi disposto logo após a segunda janela da célula eletroquímica. As medidas foram conduzidas em sistema fechado e sem incidência de luz externa, e a distância de 10 cm entre luz e reator foi mantida constante. A intensidade de luz medida correspondeu a 22.200 lumens (aproximadamente 191 W m^{-2}). Em comparação, a intensidade total da lâmpada corresponde a 37.500 lumens (cerca de 323 W m^{-2}). Isto significa que a incidência de luz sobre o eletrodo de trabalho corresponde a uma fração de 59,2% da luz total emitida pela lâmpada de LED de 30 W.

A fotoatividade dos catalisadores, em geral, foi avaliada pela reação de desprendimento de oxigênio a partir da quebra da molécula de água em solução contendo $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ de Na_2SO_4 (Sigma Aldrich, 99,0%) sob pH constante a 6,9.

7.2.3. Estudo eletroquímico

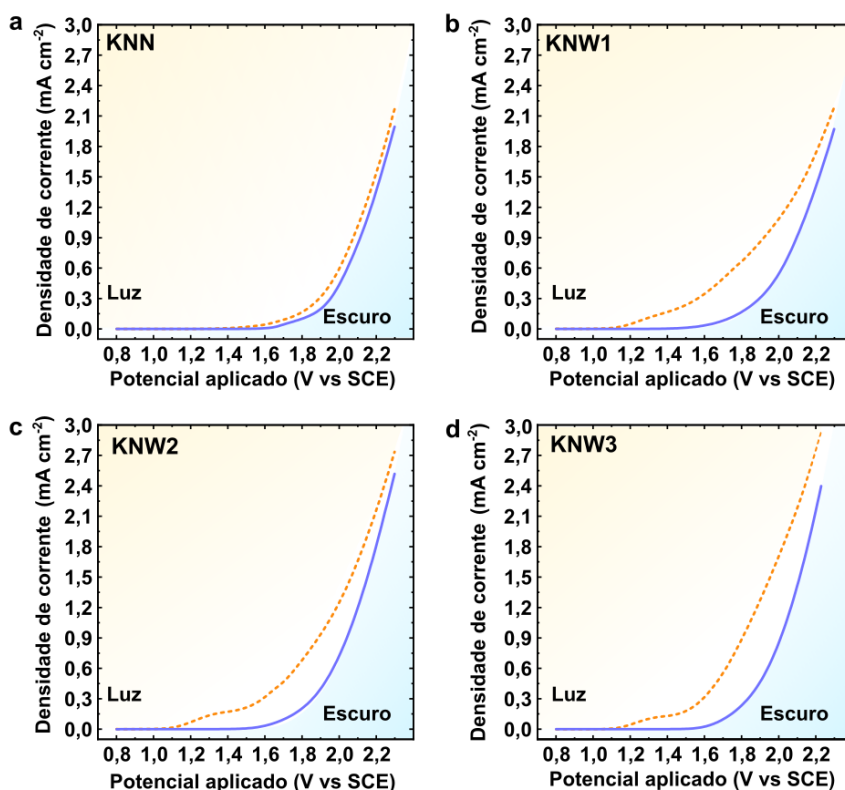
O estudo eletroquímico foi conduzido utilizando um potenciotasto/galvanostato modelo Palmsens3 (Eco Chimie). As medidas de espectroscopia de impedância eletroquímica foram realizadas a 25°C por meio da incidência de uma onda senoidal de 10 mV aplicado em uma faixa de frequência de 50 kHz a 0,1 Hz com passos de 10 dec^{-1} . A análise do plano complexo do espectro de impedância foi conduzida pelo *software* ZPlot 2.4. O ajuste matemático foi realizado considerando o elemento capacitivo em substituição por um elemento de fase

constante (CPE). Este modelo é de um capacitor não-ideal com $CPE = 1/Q(j\omega)^\alpha$, onde α é uma expoente com valores entre 0 e 1.

7.3. Resultados e Discussão

A **Figura 7.1** mostra a relação da atividade OER exibida pelos catalisadores $K_{0,5}Na_{0,5}NbO_3$ (KNN), $K_{0,5}Na_{0,5}(Nb_{0,99}W_{0,01})O_3$ (KNW1), $K_{0,5}Na_{0,5}(Nb_{0,98}W_{0,02})O_3$ (KNW2), $K_{0,5}Na_{0,5}(Nb_{0,97}W_{0,03})O_3$ (KNW3) com a densidade corrente em função do potencial aplicado sob diferentes ambientes, escuro e luminoso. Os resultados obtidos estão listados na **Tabela 7.1**, incluindo os potenciais iniciais de OER (V vs SCE), a corrente OER ($\mu A\ cm^{-2}$) a +1,5 V vs SCE, e a frequência de rotatividade (do inglês *turnover frequency*, TOF).

Figura 7.1. Atividade fotoeletrocatalítica para reação de desprendimento de oxigênio monitorada por voltametria linear: (a) $K_{0,5}Na_{0,5}NbO_3$ (KNN); (b) $K_{0,5}Na_{0,5}(Nb_{0,99}W_{0,01})O_3$ (KNW1); (c) $K_{0,5}Na_{0,5}(Nb_{0,98}W_{0,02})O_3$ (KNW2); (d) $K_{0,5}Na_{0,5}(Nb_{0,97}W_{0,03})O_3$ (KNW3).



O potencial de início foi considerado, conforme reportado por Wang et al. [15], como sendo o potencial observado quando há o aumento da corrente na oxidação. Comparativamente, é mostrado na **Figura 7.1** a fotoresposta dos catalisadores KNN e KNN-dopado com tungstênio

sobre a oxidação da molécula de água. Como esperado, o catalisador KNN1 exibe o melhor desempenho sobre OER na corrente de +1,5 V vs SCE (**Tabela 7.1**).

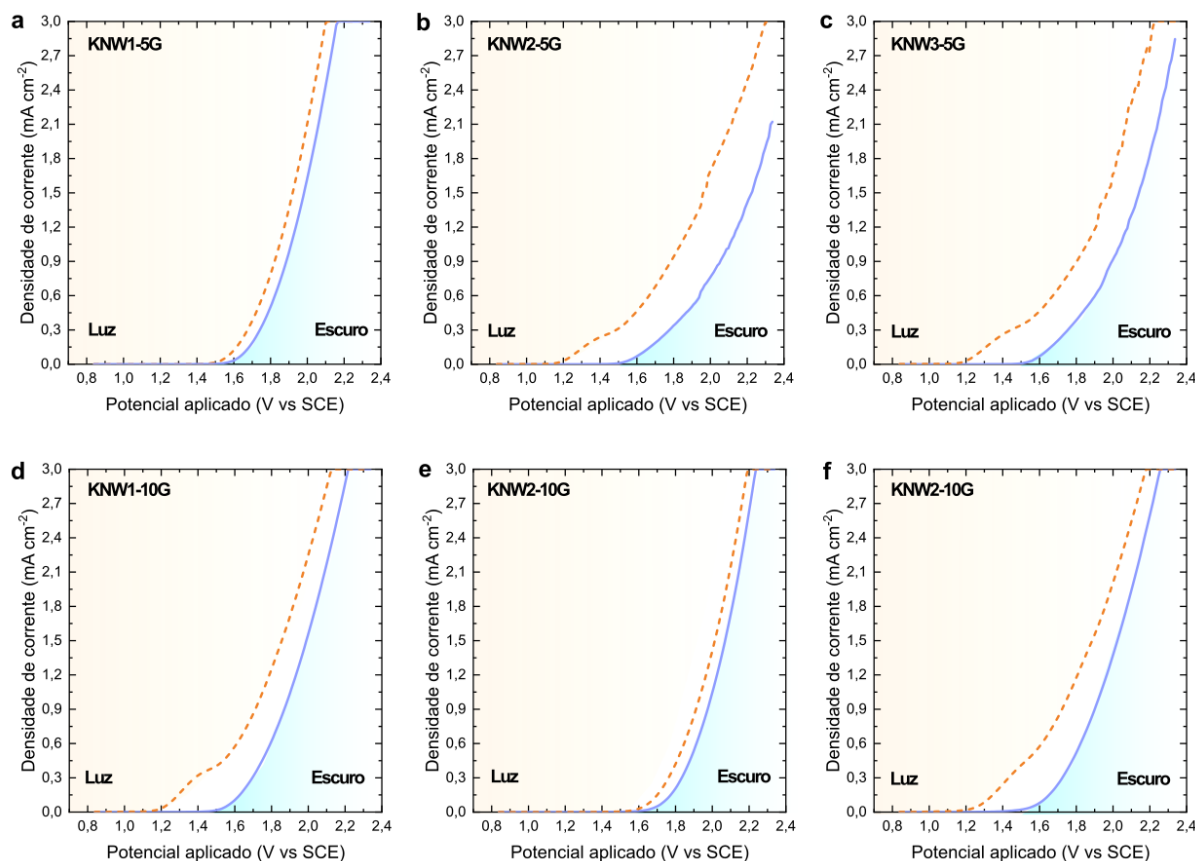
Tabela 7.1. Resultados derivados da voltametria linear para a OER e a atividade fotoeletroquímica em termos de frequência de rotatividade (TOF).

Catalisador ^a	Potencial inicial OER (V vs SCE)		Corrente OER a + 1.5 V vs SCE ($\mu\text{A cm}^{-2}$)		TOF (s^{-1})	
	Escuro	Luz	Escuro	Luz	Escuro	Luz
KNN	1,59	1,36	1,35	20,7	0,88	6,89
KNN1	1,44	1,07	12,1	237	5,91	84,6
KNN2	1,46	1,07	7,84	214	3,61	58,8
KNN3	1,54	1,10	1,79	179	0,34	43,3
KNN1-5G	1,55	1,49	2,87	15,5	0,02	0,15
KNN2-5G	1,52	1,15	8,68	311	0,26	35,6
KNN3-5G	1,53	1,17	7,32	340	0,16	14,6
KNN1-10G	1,49	1,17	16,18	402	0,03	0,71
KNN2-10G	1,63	1,59	2,53	4,74	0,05	0,02
KNN3-10G	1,49	1,19	21,20	408	0,30	1,08

^a KNN: $\text{K}_{0,5}\text{Na}_{0,5}\text{NbO}_3$; KNN1: $\text{K}_{0,5}\text{Na}_{0,5}(\text{Nb}_{0,99}\text{W}_{0,01})\text{O}_3$; KNN2: $\text{K}_{0,5}\text{Na}_{0,5}(\text{Nb}_{0,98}\text{W}_{0,02})\text{O}_3$; KNN3: $\text{K}_{0,5}\text{Na}_{0,5}(\text{Nb}_{0,97}\text{W}_{0,03})\text{O}_3$; KNN1-5G: $\text{K}_{0,5}\text{Na}_{0,5}(\text{Nb}_{0,99}\text{W}_{0,01})\text{O}_3$ -5% glicina; KNN2-5G: $\text{K}_{0,5}\text{Na}_{0,5}(\text{Nb}_{0,98}\text{W}_{0,02})\text{O}_3$ -5% glicina; KNN3-5G: $\text{K}_{0,5}\text{Na}_{0,5}(\text{Nb}_{0,97}\text{W}_{0,03})\text{O}_3$ -5% glicina; KNN1-10G: $\text{K}_{0,5}\text{Na}_{0,5}(\text{Nb}_{0,99}\text{W}_{0,01})\text{O}_3$ -10% glicina; KNN2-10G: $\text{K}_{0,5}\text{Na}_{0,5}(\text{Nb}_{0,98}\text{W}_{0,02})\text{O}_3$ -10% glicina; KNN3-10G: $\text{K}_{0,5}\text{Na}_{0,5}(\text{Nb}_{0,97}\text{W}_{0,03})\text{O}_3$ -10% glicina.

A magnitude da corrente diminui com o aumento da dopagem de tungstênio. Os resultados de OER expressos em termos de voltametria linear, portanto, estão de acordo com os resultados obtidos por Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE), discutidos adiante. O potencial inicial de OER sob irradiação por luz branca foi praticamente o mesmo em relação às amostras dopadas com tungstênio. Este resultado é indicativo da geração predominante de e^- - h^+ promovido pela estrutura hospedeira do KNN. A reação conduzida no escuro, por outro lado, apresenta potencial de OER logo acima do sobrepotencial da oxidação da água com o aumento da dopagem de tungstênio. Por outro lado, a resposta fotoativa sobre OER, dos catalisadores de KNN-codopado com tungstênio e nitrogênio (**Figura 7.2**), apresentam potenciais de início maiores (**Tabela 7.1**) em relação às suas versões dopadas somente com tungstênio. Por outro lado, os potenciais de início, quando no escuro, apresentam similaridade entre os materiais, sem apresentar qualquer tendência significativa.

Figura 7.2. Atividade fotoeletrocatalítica para a reação de desprendimento de oxigênio monitorada por voltametria linear: (a) $K_{0,5}Na_{0,5}(Nb_{0,99}W_{0,01})O_3$ -5% glicina (KNW1-5G); (b) $K_{0,5}Na_{0,5}(Nb_{0,98}W_{0,02})O_3$ -5% glicina (KNW2-5G); (c) $K_{0,5}Na_{0,5}(Nb_{0,97}W_{0,03})O_3$ -5% glicina (KNW3-5G); (d) $K_{0,5}Na_{0,5}(Nb_{0,99}W_{0,01})O_3$ -10% glicina (KNW1-10G), (e) $K_{0,5}Na_{0,5}(Nb_{0,98}W_{0,02})O_3$ -10% glicina (KNW2-10G), (f) $K_{0,5}Na_{0,5}(Nb_{0,97}W_{0,03})O_3$ -10% glicina (KNW3-10G).

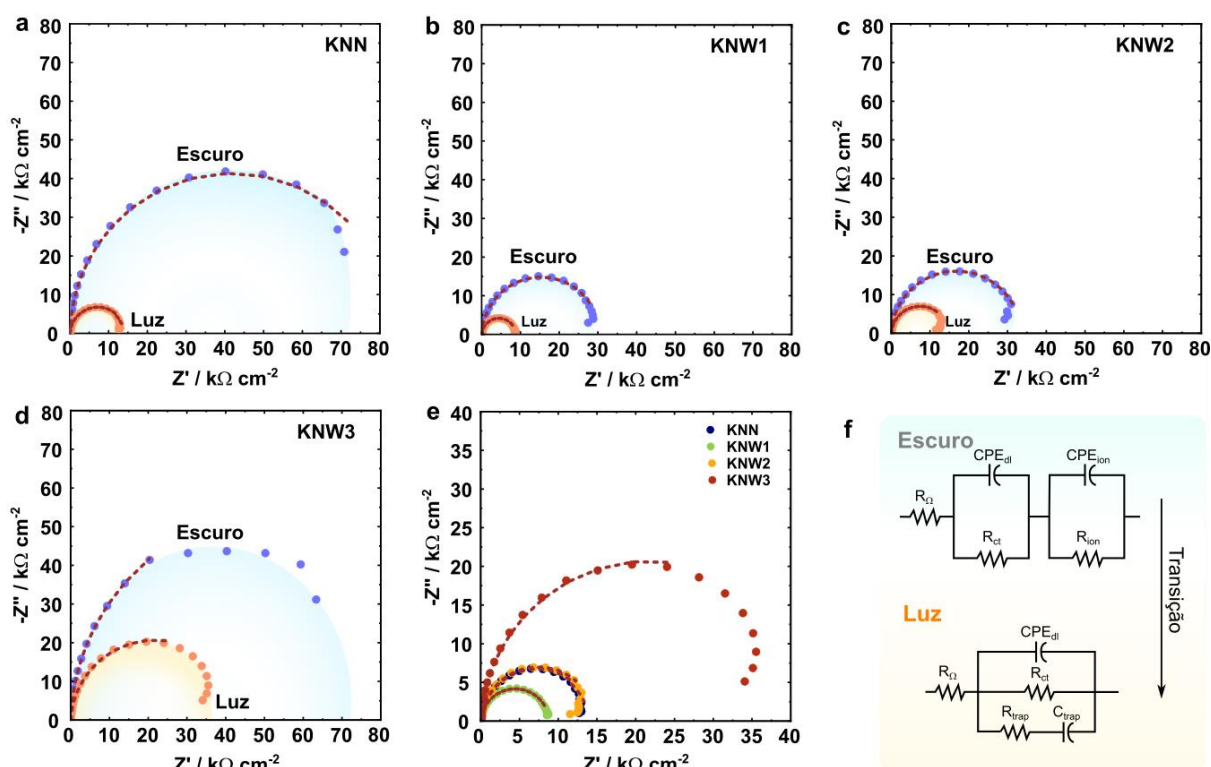


Dentre os materiais em sistema de codopagem, a irradiação luminosa promove uma diminuição acentuada nos sobrepotenciais sobre OER. De acordo com os dados da **Tabela 7.1**, os materiais obtidos com 5% m/v de glicina, apresentam uma tendência de aumentar a atividade eletrocatalítica conforme a dopagem de tungstênio aumenta. Desse modo é observado uma maior densidade de corrente para os materiais KNW2-5G ($8,68 \mu A cm^{-2}$) e KNW3-5G ($7,32 \mu A cm^{-2}$), quando desempenham reação no escuro e, quando irradiados apresentam excepcional aumento na densidade de corrente, KNW2-5G ($311 \mu A cm^{-2}$) e KNW3-5G ($340 \mu A cm^{-2}$). Além disso, o aumento da glicina para 10% m/V não apresenta uma tendência clara na densidade de corrente em relação à dopagem de tungstênio. Por outro lado, o aumento da glicina na síntese dos materiais em codopagem aumenta a densidade de corrente para $402-408 \mu A cm^{-2}$. O

aumento na densidade de corrente pode estar relacionado com o aumento do espectro absorvedor dos materiais em sistema de codopagem, conforme discutido no Capítulo 5 pela diminuição da energia de banda proibida.

Com base nos resultados apresentados por voltametria linear, a fotoresposta dos catalisadores KNN e KNN-dopado com tungstênio foi avaliada pela espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE). A **Figura 7.3** mostra a EIE sob 10 mV aplicado na faixa de frequência de 50 kHz a 10 Hz com passo de 10 dec^{-1} .

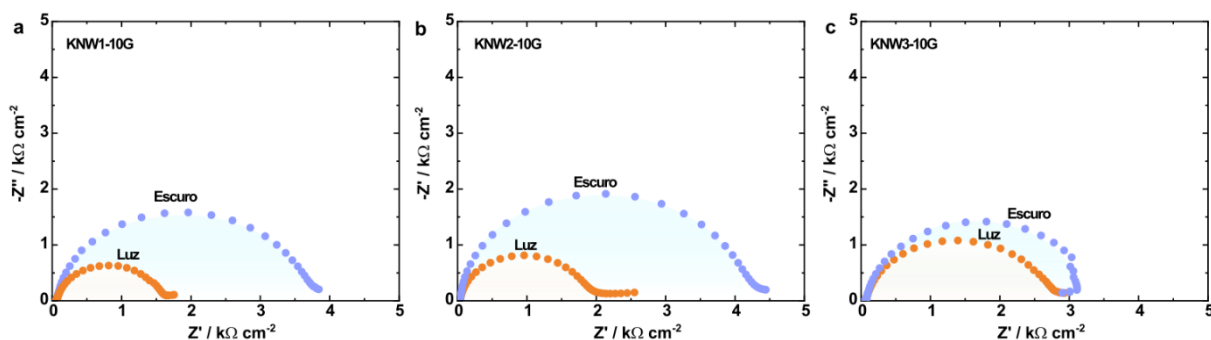
Figura 7.3. Diagramas de impedância eletroquímica dos catalisadores no escuro e na luz sob potencial fixo aplicado de +1,50 V vs SCE. (a) $\text{K}_{0,5}\text{Na}_{0,5}\text{NbO}_3$ (KNN); (b) $\text{K}_{0,5}\text{Na}_{0,5}(\text{Nb}_{0,99}\text{W}_{0,01})\text{O}_3$ (KNW1); (c) $\text{K}_{0,5}\text{Na}_{0,5}(\text{Nb}_{0,98}\text{W}_{0,02})\text{O}_3$ (KNW2); (d) $\text{K}_{0,5}\text{Na}_{0,5}(\text{Nb}_{0,97}\text{W}_{0,03})\text{O}_3$ (KNW3); (e) Comparação entre os gráficos de Nyquist sob irradiação. (f) Modelo de circuito equivalente usado no ajuste dos parâmetros impedimétricos tanto na ausência quanto na presença de luz.



A **Figura 7.3e** mostra o gráfico de Nyquist no escuro e sob irradiação das amostras por luz branca. Além disso, a **Figura 7.3f** mostra o circuito elétrico equivalente utilizado para o ajuste dos diagramas de impedância na ausência de luz e sob irradiação. Sob irradiação, o circuito equivalente é composto pelo conjunto: resistência da solução (R_Ω) em série com o

circuito triplo paralelo contendo a capacitância relacionada à dupla camada elétrica (CPE_{dl}), e a resistência de transferência de carga (R_{ct}) para a reação de oxidação da água na presença do material fotocatalítico. Além disso, há ainda uma resistência em série (R_{trap}), relacionada à captura de fototransportadores, e capacitância (C_{trap}), correspondente aos elétrons (e^-) na banda de condução e buracos (h^+) na banda de valência [16]. Por outro lado, na ausência de luz, os parâmetros impedimétricos foram obtidos em séries-tipo circuito equivalente com duas redes paralelas R/CPE. A primeira rede paralela (R_{ct}/CPE_{dl}) corresponde à resistência de transferência de carga e à capacitância da dupla camada elétrica, enquanto a segunda rede paralela (CPE_{ion}/R_{ion}) corresponde à condução iônica a partir do eletrólito nos poros dos materiais. O espectro, portanto, foi interpretado usando o ajuste matemático baseado nos três modelos de circuitos equivalentes. O mesmo procedimento foi adotado na análise dos diagramas de impedância das amostras de KNN-codopadas com tungstênio e nitrogênio em sistema de heterojunção com g- C_3N_4 . A **Figura 7.4** mostra, como exemplo, os diagramas de impedância das amostras codopadas KNW1-10G, KNW2-10G e KNW3-10G.

Figura 7.4. Diagramas de impedância eletroquímica dos catalisadores no escuro e na luz sob potencial fixo aplicado de +1,50 V vs SCE. (a) $K_{0,5}Na_{0,5}(Nb_{0,99}W_{0,01})O_3$ -10% glicina (KNW1-10G); (b) $K_{0,5}Na_{0,5}(Nb_{0,98}W_{0,02})O_3$ -10% glicina (KNW2-10G); (c) $K_{0,5}Na_{0,5}(Nb_{0,97}W_{0,03})O_3$ -10% glicina (KNW3-10G).



Em geral, a capacitância dos modelos de circuitos equivalentes fornece informações sobre a polarização durante o processo de fotoindução dos materiais, permitindo, assim, observar o aumento na separação dos transportadores de cargas ao longo do aumento na densidade de elétrons injetada na estrutura de redes. A **Tabela 7.2** mostra os valores obtidos a partir dos dados de EIE sob luz e no escuro.

Tabela 7.2. Parâmetros estimados a partir da EIE a +1.5 V vs. SCE (+1.2 V vs. RHE). Resistência da solução (R_{Ω}) $\approx 50 \Omega \text{ cm}^{-2}$.

Catalisador ^a	No escuro			
	(k $\Omega \text{ cm}^{-2}$)		($\mu\text{F cm}^{-2}$)	
	R_{ct}^b	R_{ion}^c	CPE_{dl}^d	CPE_{ion}^e
KNN	85,1	0,087	70,5	6,20
KNW1	33,5	0,043	56,6	5,31
KNW2	35,0	0,020	49,7	5,64
KNW3	113	0,017	80,0	6,12
KNW1-5G	1,79	7,38	96,8	7,15
KNW1-10G	0,74	3,16	435	9,48
KNW2-5G	1,32	2,27	22,7	20,1
KNW2-10G	1,92	2,31	31,1	10,4
KNW3-5G	4,56	2,50	31,3	11,2
KNW3-10G	2,31	2,15	48,5	10,4
Catalisador	Sob irradiação			
	(k $\Omega \text{ cm}^{-2}$)		($\mu\text{F cm}^{-2}$)	
	R_{ct}^b	R_{trap}^f	CPE_{dl}^d	C_{trap}^g
KNN	14,3	0,48	4,97	1,53
KNW1	8,75	0,26	3,97	1,63
KNW2	14,7	0,11	3,03	3,07
KNW3	43,0	0,11	4,03	2,45
KNW1-5G	22,5	14,4	6,78	24,7
KNW1-10G	1,16	4,13	485	11,6
KNW2-5G	2,50	12,2	7,89	13,2
KNW2-10G	3,43	2,86	126	63,3
KNW3-5G	2,32	9,88	20,6	24,7
KNW3-10G	14,0	3,63	312	86,3

^a KNN: $K_{0,5}Na_{0,5}NbO_3$; KNW1: $K_{0,5}Na_{0,5}(Nb_{0,99}W_{0,01})O_3$; KNW2: $K_{0,5}Na_{0,5}(Nb_{0,98}W_{0,02})O_3$; KNW3: $K_{0,5}Na_{0,5}(Nb_{0,97}W_{0,03})O_3$; KNW1-5G: $K_{0,5}Na_{0,5}(Nb_{0,99}W_{0,01})O_3$ -5% glicina; KNW2-5G: $K_{0,5}Na_{0,5}(Nb_{0,98}W_{0,02})O_3$ -5% glicina; KNW3-5G: $K_{0,5}Na_{0,5}(Nb_{0,97}W_{0,03})O_3$ -5% glicina; KNW1-10G: $K_{0,5}Na_{0,5}(Nb_{0,99}W_{0,01})O_3$ -10% glicina; KNW2-10G: $K_{0,5}Na_{0,5}(Nb_{0,98}W_{0,02})O_3$ -10% glicina; KNW3-10G: $K_{0,5}Na_{0,5}(Nb_{0,97}W_{0,03})O_3$ -10% glicina. ^b Resistência de transferência de carga. ^c Resistência iônica. ^d Capacitância da dupla camada elétrica. ^e Capacitância iônica. ^f Resistência de recombinação. ^g Capacitância de recombinação. Os ajustes possuem erros abaixo de 5%.

Como pode ser visto nas **Figuras 7.3 e 7.4**, o espectro de EIE das amostras KNN, KNN-dopado com tungstênio e KNN-codopado com tungstênio e nitrogênio mostra um semicírculo tanto sob condição de irradiação quanto na ausência da luz.

Os resultados mostrados na **Figura 7.3** sugerem que a resistência de transferência de carga é altamente influenciada pela dopagem de tungstênio e a taxa molar de inserção dos cátions W^{6+} na estrutura hospedeira NbO_6 . É esperado, portanto, que a dopagem de tungstênio no KNN possa promover um aumento no nível de Fermi do niobato e potencializar a atividade OER. Como pode ser visto na **Tabela 7.2**, a dopagem de tungstênio leva a uma diminuição nos valores de resistência iônica (R_{ion}) e de resistência à combinação e^- - h^+ (R_{trap}) em ambas as condições escura e de irradiação, respectivamente. Desse modo, espera-se que sob irradiação por luz branca, o catalizador KNW1 apresente melhor atividade OER, devido este catalisador

apresentar a menor resistência de transferência de carga (R_{ct}) de $8,75 \text{ k}\Omega \text{ cm}^{-2}$ (**Tabela 7.2**). Em contrapartida as amostras apresentadas na **Figura 7.4** não apresenta significativa influência em relação à dopagem de tungstênio, quando a dopagem de nitrogênio e formação de $g\text{-C}_3\text{N}_4$ são incorporados na matriz hospedeira. De acordo com os dados da **Tabela 7.2**, as amostras em sistema de codopagem apresentam um aumento na R_{ion} em relação aos niobatos de sódio e potássio dopados com tungstênio. Consequentemente, a resistência de recombinação das cargas (R_{trap}) apresenta um aumento quando os catalisadores codopados são expostos à luz. Isto se deve a alguns fatores como mudança na morfologia das partículas formadas na presença de glicina e diminuição da cristalinidade nos materiais. A mudança de cristalinidade e o aumento da resistividade de recombinação de cargas sugerem, portanto, um aumento de defeitos pontuais nos catalisadores codopados, conforme discutido no Capítulo 5. Além disso, a transferência de cargas se torna muito menor em relação aos óxidos dopados com tungstênio e, portanto, espera-se que os materiais codopados apresentem uma atividade fotocatalítica menor em relação aos demais materiais. Dessa forma, os resultados apresentados pelos materiais dopados com tungstênio indicam que uma quantidade mínima de tungstênio dopado é suficiente para efetivamente romper a rede de oxigênio no KNN revestido, deste modo, aumentando a atividade eletrocatalítica para oxidação da água, em conformidade com o retardamento na cinética do transporte eletrônico observado durante o processo de OER, conforme discutido anteriormente (**Figura 7.1**).

Além disso, como pode ser observado na **Tabela 7.2**, o aumento na dopagem de tungstênio leva a uma diminuição na resistência de difusão iônica (R_{ion}) tanto no escuro quanto sob irradiação. Este fato pode ser correlacionado com a diminuição no tamanho médio das partículas esféricas e no aumento da área superficial, bem como no volume total de poros, conforme discutido na análise morfológica por TEM (Capítulo 4). O transporte direcional de íons nas nanopartículas está intrinsicamente relacionado com a porosidade. Isto significa que sob irradiação, a resistência de recombinação (R_{trap}) é inversamente proporcional à capacitância de recombinação (C_{trap}) conforme pode ser visto na **Tabela 7.2** para as amostras KNN-dopadas com tungstênio. Portanto, a dopagem de tungstênio de 0,01 a 0,03 mol leva, consequentemente, à diminuição no valor de R_{trap} , enquanto C_{trap} apresenta uma tendência tipo-vulcão com máximo para o KNN2. Assim, é esperada importante resposta fotoeletroquímica na OER para as amostras de KNN-dopadas com tungstênio em relação às amostras KNN-codopadas com tungstênio e nitrogênio, uma vez que o processo é altamente sensível às cargas localizadas na superfície dos catalisadores [12], bem como à capacitância do circuito equivalente.

Assim, uma análise criteriosa foi conduzida sobre a atividade fotoeletrocatalítica do KNN e das amostras dopadas sobre a OER em termos da TOF, uma vez que este parâmetro permite comparar a atividade eletrocatalítica intrínseca [17]. Os valores de TOF foram calculados a partir da **equação 7.1** [18].

$$TOF = \frac{j}{nF\Gamma} \quad (7.1)$$

Onde j é a densidade de corrente sobre um dado potencial ($A\ cm^{-2}$), onde no presente estudo foi considerada a corrente $+1,50\ V$ vs SCE, n é o número de elétrons envolvidos na reação ($n = 4\ e^{-}$ para OER), F é a constante de Faraday ($96.485\ s\ A\ mol^{-1}$) e Γ é a concentração de superfície de sítios ativos ($mol\ cm^{-2}$) calculada pela **equação 7.2** [19].

$$\Gamma = \frac{Q}{nFA} \quad (7.2)$$

Onde A é a área geométrica do eletrodo de trabalho (mantida constante a $1\ cm^2$), Q é carga dada pela relação $Q = C_{app} \times V$, obtida pela capacitância aparente (C_{app}) dada pela **equação 7.3** [19,20], onde α é o expoente do capacitor não ideal com valores entre 0 e 1. Os valores de CPE_{dl} foram obtidos a partir dos diagramas de impedância eletroquímica discutidos anteriormente.

$$C_{app} = \frac{(R_{ct}CPE_{dl})^{1/\alpha}}{R_{ct}} \quad (7.3)$$

As medidas conduzidas na ausência de luz apresentam a seguinte tendência sobre os valores de TOF (**Tabela 7.1**): KNN (5,91 s^{-1}) > KNNW2 (3,61 s^{-1}) > KNN (0,878 s^{-1}) > KNNW3 (0,340 s^{-1}). Sob irradiação por luz branca, os materiais dopados com tungstênio apresentaram significativo aumento nos valores de TOF em relação ao KNN, conforme a seguinte tendência: KNNW1 (84,6 s^{-1}) > KNNW2 (58,8 s^{-1}) > KNNW3 (43,3 s^{-1}) > KNN (6,89 s^{-1}). O aumento no valor de TOF dos catalisadores KNNW1, KNNW2 e KNNW3 sob irradiação é cerca de 12,3; 8,5 e 6,3 superiores ao KNN, respectivamente. Comparado às análises realizadas no escuro, o valor de TOF aumenta por um fator de 7,85; 14,3; 16,3 e 127 quando os catalisadores KNN, KNNW1, KNNW2 e KNNW3 são irradiados, respectivamente. Em contrapartida, os catalisadores em sistema

de codopagem apresentaram valores de TOF de 0,019 a 0,299 no escuro, sendo em média 24 vezes menor em relação ao KNN-dopado com tungstênio. Quando irradiado por luz branca, somente os catalisadores KNW2-5G ($35,6 \text{ s}^{-1}$) e KNW-5G ($14,6 \text{ s}^{-1}$) apresentam considerável TOF, mas ainda abaixo de suas partes dopadas somente com tungstênio. Isto se deve ao fato, como já mencionado no Capítulo 5, a um aumento de defeitos estruturais pela diminuição da cristalinidade do material, bem como alteração na morfologia da partícula, ambos introduzidos pela adição de glicina à solução precursora. Dessa forma, a subsequente discussão será direcionada para os materiais com destacada frequência de rotatividade.

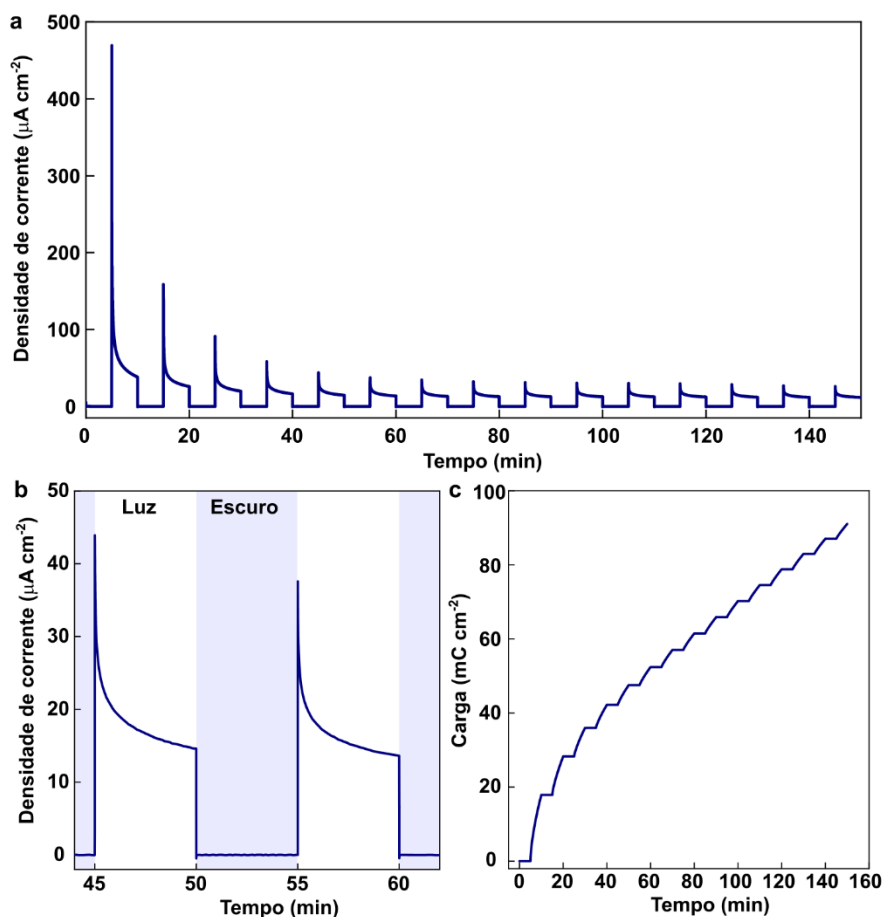
A **Tabela 7.3** mostra os resultados obtidos neste trabalho em comparação a outros materiais reportados na literatura sobre o processo de OER [21-39]. Como pode ser visto, os presentes materiais apresentam resultados superiores aos encontrados para a maioria de outros materiais na literatura, os quais apresentam valores abaixo de $1,0 \text{ s}^{-1}$ sob condições similares de sobrepotencial.

A **Figura 7.5** mostra a medida de cronoamperometria para o eletrodo recoberto com o fotocatalisador KNW1 aplicado sob potencial fixo de +1,5 V vs SCE. O dispositivo mostra claramente uma fotoresposta sob pulsos de luz branca, os quais exibem proeminente intensidade durante os primeiros ciclos e, posteriormente, decresce até estabilização dos valores com oito ciclos. Os picos de corrente no início da iluminação indicam que alguns buracos fotoproduzidos na superfície dos materiais são preenchidos com elétrons fotogerados, a partir da banda de condução, antes de ser ocupado pelos elétrons da oxidação da água. Além disso, a diminuição progressiva dos primeiros ciclos pode estar relacionada com a acomodação estrutural do material.

Tabela 7.3. Valores de TOF comparativos para OER por diferentes fotocatalisadores.

Material	Potencial (V) vs SCE	Electrólito	pH	TOF (s ⁻¹)	Ref.
KNN	1,5	Na ₂ SO ₄	6,9	6,89	Este trab.
KNW1	1,5	Na ₂ SO ₄	6,9	84,6	Este trab.
KNW2	1,5	Na ₂ SO ₄	6,9	58,8	Este trab.
KNW3	1,5	Na ₂ SO ₄	6,9	43,3	Este trab.
KNW1-5G	1,5	Na ₂ SO ₄	6,9	0,15	Este trab.
KNW2-5G	1,5	Na ₂ SO ₄	6,9	35,6	Este trab.
KNW3-5G	1,5	Na ₂ SO ₄	6,9	14,6	Este trab.
KNW1-10G	1,5	Na ₂ SO ₄	6,9	0,71	Este trab.
KNW2-10G	1,5	Na ₂ SO ₄	6,9	0,02	Este trab.
KNW3-10G	1,5	Na ₂ SO ₄	6,9	1,08	Este trab.
Co ₄ O ₄	-	Na ₂ SO ₄	5,8	0,023	[21]
Mn ₄ Ca	1,35	KH ₂ PO ₄ /K ₂ HPO ₄	7	0,01	[22]
Baseado em Fe	1,35	Tampão acetato	7	0,21	[23]
Baseado em Ru	1,3	NaPi/NaNO ₃	7	77	[24]
FeP/CeO ₂ -NF	1,41	Kpi / KNO ₃	7	0,01	[25]
CoP	1-1,13	Pi	7	0,002 – 0,13	[26]
[Co(bpbH ₂)Cl ₂]	1,3	Tampão fosfato	8,6	81,54	[27]
α,β-Ni(OH) ₂ esferas	1,63	KOH	13	0,003 - 0,036	[28]
RuO ₂	1,48	KOH	13	0,0104	[28]
20% em peso Pt/C	-	KOH	13	0,0053	[28]
Co ₃ O ₄ -baseado	1,53 - 1,77	KOH	-	0,02 – 0,21	[29]
NiFe/NF	1,44	KOH	-	0,075	[30]
Ir/C	-	KOH	-	0,027	[30]
AMO@CeO ₂ /N	1,5	KOH	-	0,07	[31]
CeO ₂ /NF	1,5	KOH	-	0,01	[31]
Mg _{0.2} Co _{0.2} Ni _{0.2} Cu _{0.2} ZnO	1,65	KOH	-	0,023	[32]
NiFe ₂ O ₄	1,92	KOH	-	0,2 – 11	[33]
ZIF nanopartículas	1,7 - 1,8	KOH	-	0,25 – 1,5	[34]
RuO ₂	1,54	KOH	-	0,0308	[35]
Co ₃ O ₄ -dopado com Fe	1,54	KOH	-	0,0083 – 0,1553	[35]
Co ₃ O ₄	1,0-1,8	KOH	-	0,0005 – 0,042	[36]
Ni/NiO/GA _{0.4}	1,54	KOH	-	0,11	[37]
M-sulfeto/GO	1,40-1,46	KOH	-	0,08	[38]
La(CrMnFeCo ₂ Ni)O ₃	-	-	-	0,0267	[39]

Figura 7.5. (a) Amperometria eletroquímica da OER induzida pela incidência de luz por uma lâmpada LED (luz branca) de 30 W para o catalisador $\text{K}_{0,5}\text{Na}_{0,5}(\text{Nb}_{0,99}\text{W}_{0,01})\text{O}_3$. (b) Ampliação do intervalo de reação entre 45-60 min. (c) Carregamento pelo tempo de reação obtido por meio da aplicação do intervalo de potencial 0,80 a 1,50 V vs SCE em 20 mL de Na_2SO_4 0,10 mol L^{-1} (pH = 6,70). As medidas foram realizadas em ambiente previamente saturado de N_2 , 20 minutos antes da reação.



Conforme discutido acima, os niobatos de sódio e potássio dopado com tungstênio são caracterizados por alta atividade fotoeletroquímica para a reação de desprendimento de oxigênio. Sob irradiação, a atividade aumentou, aproximadamente, 12,3 vezes para a amostra com 0,01 mol de tungstênio (KNW1) na estrutura hospedeira da perovskita. Vale ressaltar que o KNW1 apresentou a melhor atividade fotoeletrocatalítica com a diminuição do sobrepotencial de 370 mV para a OER. Este aumento excepcional na eficiência catalítica do material pode ser atribuído a certo grau de estabilização da superfície. Por exemplo, Yang *et al.* [12] reportaram que após os processos de oxidação e lixiviação química do eletrocatalisador sólido $\alpha\text{-Li}_2\text{IrO}_3$, este reage com a água resultando na atividade OER cinco vezes maior em relação ao catalisador

não lixiviado. Estes autores sugerem que o balanço de cargas singular na superfície do catalisador é responsável pelo aumento da atividade eletrocatalítica.

O aumento no TOF para o processo fotoeletrocatalítico OER pode também estar relacionado com a formação do momento dipolar no NbO_6 da estrutura hospedeira devido a inserção de cátions W^{6+} , o qual promove mudanças na distância de ligação Nb–O. É bem conhecido que a distância de ligação pode afetar a estabilidade e atividade de catalisadores [40-42], uma vez que está correlacionado com as mudanças na densidade de elétrons d dos cátions metálicos de transição [43]. Por outro lado, o processo OER é altamente dependente dos produtos intermediários adsorvidos na superfície da partícula. Portanto, a atividade catalítica pode ser afetada pela formação de ligação forte entre os produtos intermediários com os sítios ativos ao longo da superfície do catalisador [42]. De acordo com Suntivich *et al.* [43], a reação de desprendimento de oxigênio pode ser modulada pela mudança no sítio de simetria na superfície. Como o a simetria do sítio muda, os orbitais se tornam mais localizados e o estado eletrônico na superfície assume deferente configuração em relação ao *bulk* do material. Portanto, a atividade OER está diretamente relacionada com a mistura de covalências entre o cátion do sítio-B e os átomos de oxigênio dos óxidos, onde a par redox ativo está localizado acima das bandas de oxigênio (2p).

Em OER, o par ativo redox promove a transferência de carga entre a superfície dos cátions e os intermediários adsorvem espécies tais como O_2^{2-} e O^{2-} . No caso do niobato de sódio e potássio, o deslocamento dos cátions promove a distorção dos octaedros $[\text{NbO}_6]$ gerando um momento dipolar. O momento dipolar foi demonstrado no Capítulo 4 pelas mudanças na ligação Nb–O em termos de distância de ligação e ângulos de ligação [14]. Como o nióbio é deslocado a partir do centro do octaedro, as ligações locais entre os oxigênios planares assumem diferente comprimento e, conseqüentemente, os ângulos mudam a estabilização da estrutura. Portanto, quanto menor a distância de ligação no eixo ferroelétrico, maior é a resposta à excitação eletrônica e mais rápido o transporte de carga em relação às distâncias de ligação maiores. Além disso, conforme reportado por Yagi *et al.* [44], a atividade OER pode ser modulada pela mudança nos ângulos de ligação entre os octaedros. Os autores observaram um aumento da reatividade quando os ângulos entre os octaedros eram diferentes de 180° (como usualmente observado para simetria cúbica) devido à direta formação da ligação O–O entre átomos de oxigênio vizinhos ligados a vizinhos próximos de cátions de Fe. No presente estudo, o aumento no valor de TOF pelas amostras KNN-dopadas com tungstênio podem estar relacionadas com os resultados apresentados para diferentes ângulos de ligação (Capítulo 4), onde a dopagem de

tungstênio no KNN leva os octaedros a se aproximarem entre si, beneficiando a difusão de cargas na estrutura do KNN, conforme discutido acima. Vale ressaltar que as distâncias de ligação Nb–O no octaedro Nb1 segue a mesma ordem do TOF, sugerindo que a dopagem de W^{6+} influencia a atividade fotoeletrocatalítica do KNN na reação de desprendimento de oxigênio.

Em trabalhos prévios, nosso grupo reportou [6,14] que os niobatos baseados em perovskita são polarizados pela intercalação de metais dopantes na estrutura hospedeira. Como consequência da polarização da perovskita, um aumento na atividade fotocatalítica de oxigênios apicais foi observado na degradação fotocatalítica de corantes azo, azul de metileno e Basic Blue 41 [6,14]. No entanto, uma descrição completa do modelo cinético requer desenvolvimento analítico além do escopo do presente trabalho. Como discutido acima, no entanto, a **Figura 7.1** mostra que sob mesma corrente, o eletrodo KNW2 mostrou uma diminuição no sobrepotencial sob irradiação em relação ao mesmo processo realizado no escuro. A diminuição do sobrepotencial de início pode ser um indicativo que a etapa determinante da reação está relacionada como a geração de oxigênio molecular.

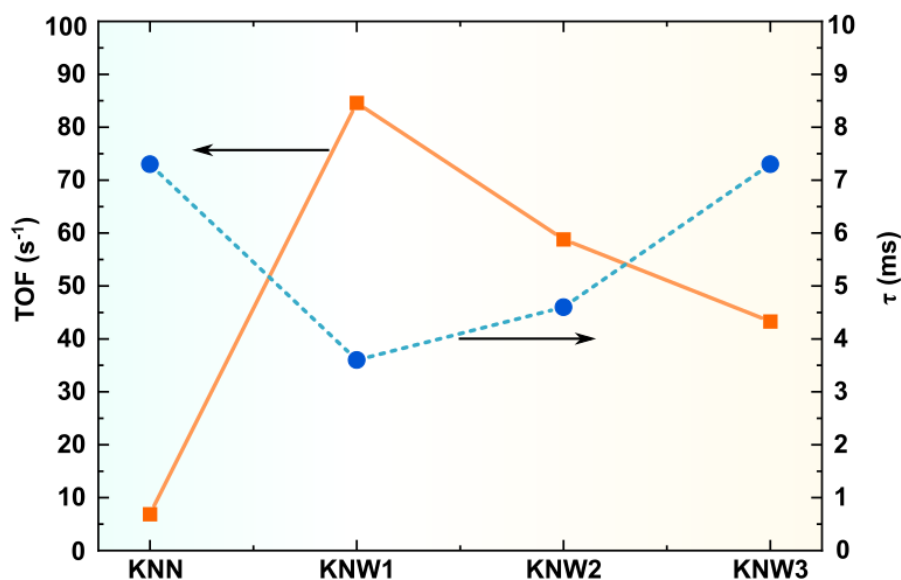
Conforme mencionado, a dopagem do niobato de sódio e potássio com metais de transição afeta as bordas de banda do semicondutor aumentando a densidade eletrônica de estados e da energia de Fermi. Portanto, a tendência nos valores de TOF obtidos para as amostras dopadas com tungstênio é esperado ser condicionado pelo transporte de carga dinâmico determinado pelo tempo de vida do elétron (τ) e R_{ct} . O τ pode ser obtido pela **Figura 7.3** usando a **equação 7.4** [45], onde f_c é o pico da frequência, o qual foi 21,9; 44,4; 35,0 e 21,9 Hz sob +1,50 V, para os catalisadores KNN, KNW1, KNW2 e KNW3.

$$\tau = 1/(2\pi f_c) \quad (7.4)$$

Estas frequências correspondem ao tempo de vida do elétron (τ) de 7,3 (KNN); 3,6 (KNW1); 4,6 (KNW2) e 7,3 (KNW3) ms. Elétrons com τ longo sobrevivem ao processo de recombinação, portanto, estes materiais são caracterizados por maiores R_{ct} (**Tabela 7.2**). Uma correlação entre o tempo de vida e a atividade OER pode ser obtida pela representação gráfica com τ em função do TOF, conforme pode ser visto na **Figura 7.6**. Esta figura sugere que a dopagem de tungstênio estende o tempo de vida dos transportadores de cargas na interface KNN–eletrolito. Portanto, o aumento na concentração de elétron por dopagem de W^{6+} melhora a condutividade eletrônica [46–48]. No entanto, a dopagem de W^{6+} de 0,01 mol leva a uma

diminuição dos sítios ativos na superfície do KNN para OER, o qual pode ser correlacionado com o grau de tensão devido ao raio iônico do Nb^{5+} (0,64 Å) ser 6,7% maior que o W^{6+} (0,60 Å) [49]. Para os catalisadores que se ligam ao oxigênio fortemente a taxa do processo OER é limitado pela remoção dos átomos de oxigênio da superfície do óxido na perovskita, enquanto para os catalisadores que se ligam fracamente ao oxigênio, a taxa é limitada pela transferência de elétrons e prótons para as moléculas de O_2 adsorvidas. A partir do ponto de vista estrutural, o aumento na distância de ligação entre Nb no centro catalítico e a interação com moléculas de água pode ser responsável pela remoção dos oxigênios.

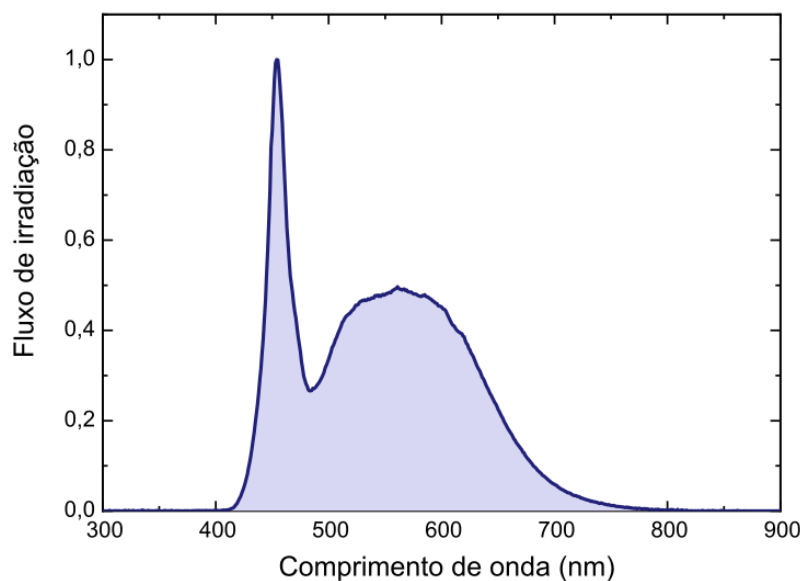
Figura 7.6. Correlação entre a frequência de rotatividade (TOF) e o tempo de vida do elétron (τ) sobre os catalisadores $\text{K}_{0,5}\text{Na}_{0,5}\text{NbO}_3$ (KNN), $\text{K}_{0,5}\text{Na}_{0,5}(\text{Nb}_{0,99}\text{W}_{0,01})\text{O}_3$ (KNW1), $\text{K}_{0,5}\text{Na}_{0,5}(\text{Nb}_{0,98}\text{W}_{0,02})\text{O}_3$ (KNW2) e $\text{K}_{0,5}\text{Na}_{0,5}(\text{Nb}_{0,97}\text{W}_{0,03})\text{O}_3$ (KNW3).



Conforme discutido acima, a reação de transferência de carga para oxidar a água ocorre a partir dos estados de superfície dos catalisadores. No entanto, o movimento de transportadores minoritários (buracos neste caso) depende não somente do potencial aplicado, mas também da intensidade. De acordo com a **Figura 7.7**, a lâmpada de LED possui intensa emissão na região entre 400 e 500 nm. No entanto, os resultados fotoeletrocatalíticos reportados para o KNN e KNN-dopado com tungstênio estão relacionados à uma maior contribuição da emissão azul do que comprimentos de ondas maiores que 500 nm. De acordo com o efeito Franz-Keldish [50], quando um semicondutor é submetido a um campo elétrico externo, a energia das bordas de banda se torna distorcida no espaço real, movendo elétrons e buracos em direções opostas. Este

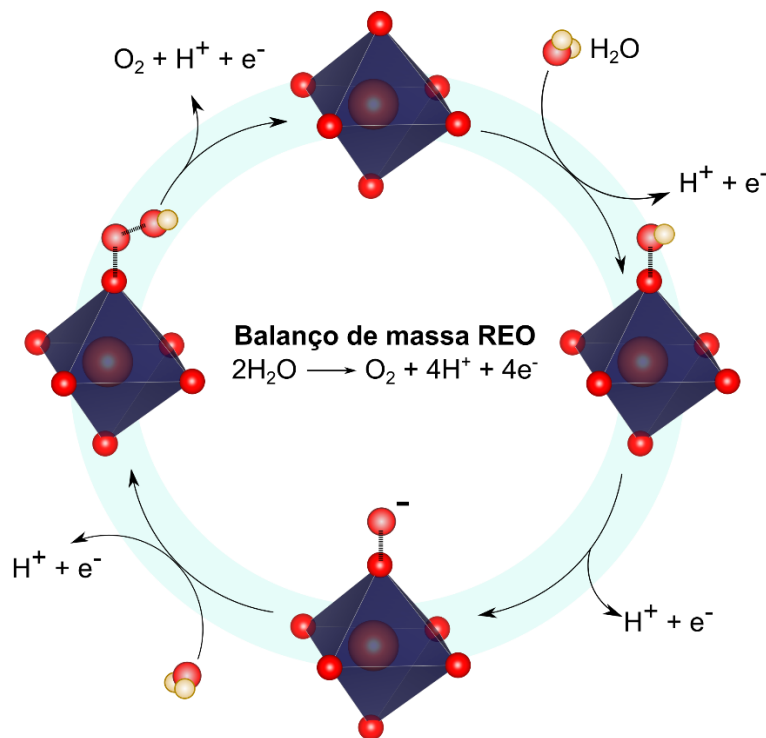
efeito pode criar no semicondutor sub-bandas, as quais facilitam a excitação eletrônica pela luz com energia menor em relação à energia de banda proibida do semicondutor [50,51]. Portanto, KNN e KNN-dopado com W^{6+} mostram uma energia de banda proibida com valor médio de $3,21 \pm 0,01$ eV, relativa à absorção em 387 nm (região do UV-A). Desde que o deslocamento dos níveis de energia do semicondutor é causado pelo carregamento da superfície, o deslocamento é uma função da iluminação, a qual muda a densidade de buracos na superfície de estado [52]. Portanto, é compreensível que uma diminuição na energia requerida, de 387 para 400 nm, em promover um elétron a partir da banda de valência para a banda de condução ocorra nos materiais baseados em KNN, o que coincide com a emissão da lâmpada nesse estudo [53]. Nesse sentido, a reação de transferência de carga para oxidar a água ocorre a partir destas superfícies de estado, não de buracos na banda de valência; o início da fotocorrente aparece somente após os buracos começarem a acumular nestas superfícies localizadas.

Figura 7.7. Espectro de emissão da lâmpada de LED (30 W) de luz branco-frio disponibilizado pela fabricante Phillips.



Por fim, com base na caracterização estrutural e no tempo de vida do elétron dos presentes materiais KNN e KNN-dopado com W^{6+} , um mecanismo adaptado a partir do trabalho reportado por Huang *et al.* [55] é proposto para o processo OER (**Figure 7.8**). O mecanismo destaca a interação das moléculas de água com sítios ativos de Nb na estrutura perovskita, incluindo os quatro elétrons envolvidos no processo de OER e a formação de $4 H^+$ na fase aquosa, levando ao desprendimento de oxigênio molecular. Nesse sentido, análises posteriores, como diagrama de Tafel, permitirá maior precisão do mecanismo.

Figura 7.8. Mecanismo proposto para a reação de desprendimento de oxigênio (OER) sobre os fotocatalisadores $\text{K}_{0,5}\text{Na}_{0,5}\text{NbO}_3$ -dopados com tungstênio com base na ref [55].



Apesar da natureza complexa destes materiais requerer sofisticadas técnicas a fim de observar a atividade dinâmica na reação de separação de água, a combinação destes resultados, aqui reportados baseados nas análises estrutural e fotoeletrocatalítica, providencia inicialmente suporte para a premissa conceitual que os niobatos alcalinos com estrutura perovskita são materiais promissores para geração de energia verde. O princípio de trabalho dinâmico dos materiais é, portanto, questão de trabalhos futuros a fim de demonstrar as interações de moléculas de água com sítios ativos de Nb, os quais requerem técnicas com medidas *in situ* como espectroscopia na região do infravermelho, espectroscopia diferencial de massa eletroquímica, espectroscopia de absorção de raios X, bem como abordagens por simulações teóricas. No entanto, a responsividade da simetria monoclinica para o acomodamento de tungstênio no sítio-B da estrutura perovskita mostra a importância da distorção estrutural sobre a fotoatividade do niobato de sódio e potássio.

7.4. Conclusões

- Partículas esféricas, obtidas pelo método de spray pirólise, de materiais baseados em niobato de sódio e potássio ($\text{K}_{0,5}\text{Na}_{0,5}\text{NbO}_3$) modificado (dopagem de tungstênio e heterojunção com g- C_3N_4) foram investigadas para geração de energia por meio da quebra da molécula de água por reação fotoeletrocatalítica.
- De acordo com os resultados de caracterização estrutural e morfológica, as distorções estruturais na estrutura hospedeira do $\text{K}_{0,5}\text{Na}_{0,5}\text{NbO}_3$ apresenta relação direta com as propriedades multifuncionais dos catalisadores analisados pela promoção de diferentes sítios ativos na simetria monoclinica Pm .
- A partir das análises eletroquímica, os dados de TOF, obtidos no processo de desprendimento de oxigênio (OER), indica que a dopagem de tungstênio no $\text{K}_{0,5}\text{Na}_{0,5}\text{NbO}_3$ aumenta significativamente a atividade fotoeletrocatalítica ($84,6 \text{ s}^{-1}$), sendo este um dos maiores valores de TOF encontrado dentre os materiais reportados na literatura para a mesma reação sob luz visível e condições experimentais similares.
- De modo geral, os resultados apresentados neste capítulo reforçam o potencial da técnica de spray pirólise na obtenção de materiais complexos sob condições mais brandas e ambientalmente amigáveis se comparada aos métodos tradicionais, como moinho de alta energia [6] e sol-gel [56].
- Portanto, o método de spray pirólise permite uma síntese mais rápida dos materiais baseados em niobato de sódio e potássio com estrutura modulada, morfologia, e energia de banda proibida em ampla região do espectro ultravioleta-visível.
- Desse modo, a técnicas juntamente com os dados apresentados neste capítulo abrem as portas para o desenvolvimento em larga escala de materiais com propriedades semicondutoras fotoativas baseados em niobato de sódio e potássio de estrutura perovskita.

7.5. Referências

- [1] YIN, W.J., WENG, B., GE, J., SUN, Q., LI, Z., YAN, Y., **Oxide perovskites, double perovskites and derivatives for electrocatalysis, photocatalysis, and photovoltaics**, *Energy Environ. Sci.* 12, 442–462, 2019.
- [2] KORUZA, J., TELLIER, J., MALIC, B., BOBNAR, V., KOSEC, M., **Phase transitions of sodium niobate powder and ceramics, prepared by solid state synthesis**, *J. Appl. Phys.* 108, 113509, 2010.
- [3] JOHNSTON, K.E., TANG, C.C., PARKER, J.E., KNIGHT, K.S., LIGHTFOOT, P., ASHBROOK, S.E., **The polar phase of NaNbO_3 : a combined study by powder diffraction, solid-state NMR, and first-principles calculations**, *J. Am. Chem. Soc.* 132, 8732–8746, 2010.
- [4] WU, J., XIAO, D., ZHU, J., **Potassium-sodium niobate lead-free piezoelectric materials: Past, present, and future of phase boundaries**, *Chem. Rev.* 115, 2559–2595, 2015.
- [5] BAKER, D.W., THOMAS, P.A., ZHANG, N., GLAZER, A.M., **A comprehensive study of the phase diagram of $\text{K}_x\text{Na}_{1-x}\text{NbO}_3$** , *Appl. Phys. Lett.* 95, 091903, 2009.
- [6] MATOS, J., LANFREDI, S., MONTAÑA, R., NOBRE, M.A.L., DE CORDOBA, M.C.F., ANIA, C.O., **Photochemical reactivity of apical oxygen in $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$ materials for environmental remediation under UV irradiation**, *J. Colloid Interf. Sci.* 496, 211–221, 2017.
- [7] BENEDEK, N.A., FENNIE, C.J., **Why are there so few perovskite ferroelectrics?**, *J. Phys. Chem. C* 117, 13339–13349, 2013.
- [8] LANFREDI, S., DARIE, C., BELLUCCI, F.S., COLIN, C.V., NOBRE, M.A.L., **Phase transitions and interface phenomena in the cryogenic temperature domain of a niobate nanostructured ceramic**, *Dalton Trans.* 43, 10983–10998, 2014.
- [9] JUNG, D.S., KO, Y.N., KANG, Y.C., PARK, S.B., **Recent progress in electrode materials produced by spray pyrolysis for next-generation lithium-ion batteries**, *Adv. Powder Technol.* 25, 18–31, 2014.
- [10] LENG, J., WANG, Z., WANG, J., WU, H.H., YAN, G., LI, X., GUO, H., LIU, Y., ZHANG, Q., GUO, Z., **Advances in nanostructures fabricated via spray pyrolysis and their applications in energy storage and conversion**, *Chem. Soc. Rev.* 48, 3015–3072, 2019.
- [11] DU, X., YIN, L., ZHANG, W., ZHANG, M., SU, K., LI, Z., **Synergistic coupling of $\text{Ni}_3\text{ZnCo}_{0.7}$ decorated with homogeneous multimetal CoNiCuFe nitrogen-codoped carbon matrix as high-entropy catalysts for efficient overall water splitting**, *J. Mater. Sci. Technol.* 135, 26–33, 2023.
- [12] YANG, C., ROUSSE, G., SVANE, K.L., PEARCE, P.E., ABAKUMOV, A.M., DESCHAMPS, M., CIBIN, G., CHADWICK, A.V., DALLA CORTE, D.A., HANSEN, H.A., VEGGE, T., TARASCON, J.M., GRIMAUD, A., **Cation insertion to break the activity/stability relationship for highly active oxygen evolution reaction catalyst**, *Nat. Commun.* 11, 1378, 2020.

- [13] LANFREDI, S., MATOS, J., DA SILVA, S.R., DJURADO, E., SADOUKI, A.S., CHOUAIIH, A., POON, P.S., GONZALEZ, E.R.P., NOBRE, M.A.L., **K- and Cu-doped CaTiO₃-based nanostructured hollow spheres as alternative catalysts to produce fatty acid ethyl esters as potential biodiesel**, Appl. Catal. B: Environ. 272, 118986, 2020.
- [14] PRAXEDES, F.R., NOBRE, M.A.L., POON, P.S., MATOS, J., LANFREDI, S., **Nanostructured K_xNa_{1-x}NbO₃ hollow spheres as potential materials for the photocatalytic treatment of polluted water**, Appl. Catal. B: Environ. 298, 120502, 2021.
- [15] WANG, R., WANG, K., WANG, Z., SONG, H., WANG, H., JI, S., **Pig bones derived N-doped carbon with multi-level pores as electrocatalyst for oxygen reduction**, J. Power Sources 297, 295–301, 2015.
- [16] KLAHR, B., GIMENEZ, S., FABREGAT-SANTIAGO, F., HAMANN, T., BISQUERT, J., **Water oxidation at hematite photoelectrodes: the role of surface states**, J. Am. Chem. Soc. 134, 4294–4302, 2012.
- [17] ANANTHARAJ, S., KARTHIK, P.E., NODA, S., **The significance of properly reporting turnover frequency in electrocatalysis research**, Angew. Chem. Int. 60, 23051–23067, 2021.
- [18] NAKAYAMA, M., FUJII, Y., FUJIMOTO, K., YOSHIMOTO, M., KAIDE, A., SAEKI, T., ASADA, H., **Electrochemical synthesis of a nanohybrid film consisting of stacked graphene sheets and manganese oxide as oxygen evolution reaction catalyst**, RSC Adv. 6 (6), 23377–23382, 2016.
- [19] ALEXANDER, C.L., TRIBOLLET, B., ORAZEM, M.E., **Contribution of surface distributions to constant-phase-element (CPE) behavior: 2. capacitance**, Electrochim. Acta 188, 566–573, 2016.
- [20] DE PAULI, M., GOMES, A.M.C., CAVALCANTE, R.L., SERPA, R.B., REIS, C.P.S., REIS, F.T., SARTORELLI, M.L., **Capacitance spectra extracted from EIS by a model-free generalized phase element analysis**, Electrochim. Acta 320, 134366, 2019.
- [21] HUTCHINGS, G.S., ZHANG, Y., LI, J., YONEMOTO, B.T., ZHOU, X., ZHU, K., JIAO, F., **In situ formation of cobalt oxide nanocubanes as efficient oxygen evolution catalysts**, J. Am. Chem. Soc. 137, 4223–4229, 2015.
- [22] ZAHARIEVA, I., CHERNEV, P., RISCH, M., KLINGAN, K., KOHLHOFF, M., FISCHER, A., DAU, H., **Electrosynthesis, functional, and structural characterization of a water-oxidizing manganese oxide**, Energy Environ. Sci. 5 (5), 7081–7089, 2012.
- [23] WU, Y., CHEN, M., HAN, Y., LUO, H., SU, X., ZHANG, M.T., LIN, X., SUN, J., WANG, L., DENG, L., ZHANG, W., CAO, R., **Fast and simple preparation of iron-based thin films as highly efficient water-oxidation catalysts in neutral aqueous solution**, Angew. Chem. Int. 54, 4870–4875, 2015.
- [24] GOBERNA-FERRÓN, S., PEÑA, B., SORIANO-LÓPEZ, J., CARBÓ, J.J., ZHAO, H., POBLET, J.M., DUNBAR, K.R., GALÁN-MASCARÓS, J.R., **A fast metal-metal bonded water oxidation catalyst**, J. Catal. 315, 25–32, 2014.

- [25] PINTADO, S., GOBERNA-FERRÓN, S., ESCUDERO-ADAN, E.C., GALÁN-MASCARÓS, J.R., **Fast and persistent electrocatalytic water oxidation by Co-Fe Prussian blue coordination polymers**, *J. Am. Chem. Soc.* 135, 13270–13273, 2013.
- [26] LIU, F., ZHANG, P., MA, X., WANG, Q., LIANG, Y., PARKINSON, B.A., **In situ detection of the product of the CoPi-catalyzed oxygen evolution reaction**, *Electrochem. Commun.* 121, 106851, 2020.
- [27] WANG, Z.Q., TANG, L.Z., ZHANG, Y.X., ZHAN, S.Z., YE, J.S., **Electrochemical-driven water splitting catalyzed by a water-soluble cobalt (II) complex supported by N,N'-bis(2'-pyridinecarboxamide)-1,2-benzene with high turnover frequency**, *J. Power Sources* 287, 50–57, 2015.
- [28] GAO, M., SHENG, W., ZHUANG, Z., FANG, Q., GU, S., JIANG, J., YAN, Y., **Efficient water oxidation using nanostructured α -nickel-hydroxide as an electrocatalyst**, *J. Am. Chem. Soc.* 136 (19), 7077–7084, 2014.
- [29] XU, L., JIANG, Q., XIAO, Z., LI, X., HUO, J., WANG, S., DAI, L., **Plasma-engraved Co_3O_4 nanosheets with oxygen vacancies and high surface area for the oxygen evolution reaction**, *Angew. Chem. Int.* 55 (17), 5277–5281, 2016.
- [30] LU, X., ZHAO, C., **Electrodeposition of hierarchically structured three-dimensional nickel-iron electrodes for efficient oxygen evolution at high current densities**, *Nat. Commun.* 6, 6616, 2015.
- [31] SUN, X., GUAN, X., FENG, H., ZHENG, D., TIAN, W., LI, C., LI, C., YAN, M., YAO, Y., **Enhanced activity promoted by amorphous metal oxyhydroxides on CeO_2 for alkaline oxygen evolution reaction**, *J. Colloid Interface Sci.* 604, 719–726, 2021.
- [32] LIU, F., YU, M., CHEN, X., LI, J., LIU, H., CHENG, F., **Defective high-entropy rocksalt oxide with enhanced metal–oxygen covalency for electrocatalytic oxygen evolution**, *Chin. J. Catal.* 43, 122–129, 2022.
- [33] LU, X., LI, M., PENG, Y., XI, X., LI, M., CHEN, Q., DONG, A., **Direct probing of the oxygen evolution reaction at single NiFe_2O_4 nanocrystal superparticles with tunable structures**, *J. Am. Chem. Soc.* 143, 16925–16929, 2021.
- [34] TARNEV, T., AIYAPPA, H.B., BOTZ, A., ERICHSEN, T., ERNST, A., ANDRONESCU, C., SCHUHMANN, W., **Scanning electrochemical cell microscopy investigation of single ZIF-derived nanocomposite particles as electrocatalysts for oxygen evolution in alkaline media**, *Angew. Chem. Int.* 58, 14265–14269, 2019.
- [35] MIN, K., HWANG, M., SHIM, S.E., LIM, D., BAECK, S.H., **Defect-rich Fe-doped Co_3O_4 derived from bimetallic-organic framework as an enhanced electrocatalyst for oxygen evolution reaction**, *Chem. Eng. J.* 424, 130400, 2021.
- [36] ZENG, H., OUBLA, M., ZHONG, X., ALONSO-VANTE, N., DU, F., XIE, Y., HUANG, Y., MA, J., **Rational defect and anion chemistries in Co_3O_4 for enhanced oxygen evolution reaction**, *Appl. Catal. B: Environ.* 281, 119535, 2021.

- [37] SARAC OZTUNA, F.E., BEYAZAY, T., UNAL, U., **Facile synthesis of graphene aerogel supported nickel/nickel oxide core-shell nanoparticles: efficient electrocatalysts for oxygen evolution reactions**, J. Phys. Chem. 123, 28131–28141, 2019.
- [38] HONG, Y.R., MHIN, S., KWON, J., HAN, W.S., SONG, T., HAN, H.S., **Synthesis of transition metal sulfide and reduced graphene oxide hybrids as efficient electrocatalysts for oxygen evolution reactions**, R. Soc. Open Sci. 5, 180927, 2018.
- [39] NGUYEN, T.X., LIAO, Y.C., LIN, C.C., SU, Y.H., TING, J.M., **Advanced high entropy perovskite oxide electrocatalyst for oxygen evolution reaction**, Adv. Funct. Mater. 31, 2101632, 2021.
- [40] ZHOU, W., SUNARSO, J., **Enhancing Bi-functional electrocatalytic activity of perovskite by temperature shock: A case study of $\text{LaNiO}_{3-\delta}$** , J. Phys. Chem. Lett. 4, 2982–2988, 2013.
- [41] HONG, W.T., WELSCH, R.E., SHAO-HORN, Y., **Descriptors of Oxygen-Evolution Activity for Oxides: A Statistical Evaluation**, J. Phys. Chem. C 120, 78–86, 2016.
- [42] EZBIRI, M., ALLEN, K.M., GÁLVEZ, M.E., MICHALSKY, R., STEINFELD, A., **Design principles of perovskites for thermochemical oxygen separation**, ChemSusChem 8, 1966–1971, 2015.
- [43] SUNTIVICH, J., MAY, K.J., GASTEIGER, H.A., GOODENOUGH, J.B., SHAO-HORN, Y., **A perovskite oxide optimized for oxygen evolution catalysis from molecular orbital principles**, Science 334, 1383–1385, 2011.
- [44] YAGI, S., YAMADA, I., TSUKASAKI, H., SENO, A., MURAKAMI, M., FUJII, H., CHEN, H., UMEZAWA, N., ABE, H., NISHIYAMA, N., MORI, S., **Covalency-reinforced oxygen evolution reaction catalyst**, Nat. Commun. 6, 8249, 2015.
- [45] ARCHANA, P.S., GUPTA, A., YUSOFF, M.M., JOSE, R., **Tungsten doped titanium dioxide nanowires for high efficiency dye-sensitized solar cells**, Phys. Chem. Chem. Phys., 16(16), 7448–7454, 2014.
- [46] ARCHANA, P.S., JOSE, R., YUSOFF, M.M., RAMAKRISHNA, S., **Near band-edge electron diffusion in electrospun Nb-doped anatase TiO_2 nanofibers probed by electrochemical impedance spectroscopy**, Appl. Phys. Lett. 98, 152106, 2011.
- [47] ARCHANA, P.S., JOSE, R., JIN, T.M., VIJILA, C., YUSOFF, M.M., RAMAKRISHNA, S., **Structural and Electrical Properties of Nb-Doped Anatase TiO_2 Nanowires by Electrospinning**, J. Am. Ceram. Soc. 93, 4096–4102, 2010.
- [48] LU, X.J., MOU, X.L., WU, J.J., ZHANG, D.W., ZHANG, L.L., HUANG, F.Q., XU, F.F., HUANG, S.M., **Improved-Performance Dye-Sensitized Solar Cells Using Nb-Doped TiO_2 Electrodes: Efficient Electron Injection and Transfer**, Adv. Funct. Mater. 20, 509–515, 2010.
- [49] SHANNON, R.D., **Revised Effective Ionic Radii and Systematic Studies of Interatomic Distances in Halides and Chalcogenides**, Acta Crystallogr. A 10, 1052–1058, 1993.

- [50] CHAVES, A., AZADANI, J.G., ALSALMAN, H., DA COSTA, D.R., FRISENDA, R., CHAVES, A.J., SONG, S.H., KIM, Y.D., HE, D., ZHOU, J., CASTELLANOS-GOMEZ, A., PEETERS, F.M., LIU, Z., HINKLE, C.L., OH, S.-H., YE, P.D., KOESTER, S.J., LEE, Y.H., AVOURIS, P., WANG, X., LOWET, T., **Bandgap engineering of two-dimensional semiconductor materials**, *Npj 2D Mater. Appl.* 4, 29, 2020.
- [51] ZHAO, C., HUANG, D., CHEN, J., **DFT study for combined influence of C-doping and external electric field on electronic structure and optical properties of TiO₂ (001) surface**, *J. Mater.* 4, 247–255, 2018.
- [52] KLAHR, B., GIMENEZ, S., FABREGAT-SANTIAGO, F., HAMANN, T., BISQUERT, J., **Water oxidation at hematite photoelectrodes: the role of surface states**, *J. Am. Chem. Soc.* 134, 4294–4302, 2012.
- [53] AN EERDEN, M., VAN GASTEL, J., BAUHUIS, G.J., MULDER, P., VLIEG, E., SCHERMER, J.J., **Observation and implications of the Franz-Keldysh effect in ultrathin GaAs solar cells**, *Prog. Photovolt.: Res. Appl.* 28, 779–787, 2020.
- [55] HUANG, X., XU, L., LI, H., TANG, S., MA, Z., ZENG, J., XIONG, F., LI, Z., WANG, L.L., **Two-dimensional PtSe₂/hBN vdW heterojunction as photoelectrocatalyst for the solar-driven oxygen evolution reaction: A first principles study**, *Appl. Surf. Sci.* 570, 151207, 2021.
- [56] WANG, L., GU, H., HE, J., ZHAO, T., ZHANG, X., XIAO, C., LIU, H., ZHANG, X., LI, Y., **Scale synthesized cubic NaNbO₃ nanoparticles with recoverable adsorption and photodegradation for prompt removal of methylene blue**, *J. Alloy. Compd.* 695, 599–606, 2017.

CAPÍTULO 8 | Conclusões Gerais

Este trabalho foi proposto a fim de desenvolver uma nova classe de fotocatalisadores baseados em niobatos alcalinos sensibilizados no espectro visível. Além disso, a obtenção dos materiais propostos, em morfologia controlada de partículas esféricas e ocas, foi investigada por meio do método de spray pirólise ultrassônico. Desse modo, foi analisado na primeira parte, a dopagem do niobato de sódio e potássio ($\text{K}_{0,5}\text{Na}_{0,5}\text{NbO}_3$) com tungstênio (W^{6+}). A concentração do átomo dopante foi investigada no intervalo de 1–3% mol no sítio-B da estrutura perovskita.

Os pós dopados com tungstênio foram obtidos na temperatura de 700°C e por meio das análises por microscopia eletrônica de varredura (SEM) e microscopia eletrônica de transmissão (TEM) foi confirmada a obtenção de partículas esféricas e ocas nanoestruturadas. Além disso, análise por TEM em alta resolução (HRTEM) mostrou a coexistência das simetrias ortorrômbica apolar (*Pbcm*) e monoclínica polar (*Pm*). De acordo com os resultados texturais por adsorção/dessorção de N_2 , as partículas são constituídas por uma rede de microporos, advindas dos espaços intersticiais na partícula esférica estruturada por um conjunto de subpartículas nanométricas. A análise das ligações químicas, por espectroscopia na região do infravermelho (FTIR), indicou a presença de grupos orgânicos adsorvidos nos materiais, provenientes da decomposição térmica. A análise óptica, por reflectância difusa (RD/UV-Vis), indicou que a inserção de tungstênio aumenta a absorção de fótons no material, além de certo grau de distorção, o qual pode estar relacionado com o valor quase inalterado de energia de banda proibida. A análise estrutural por difração de raios X (DRX) indicou que o $\text{K}_{0,5}\text{Na}_{0,5}\text{NbO}_3$, obtido por spray pirólise, exibe a coexistência de duas fases cristalinas, sendo a primeira associada à simetria ortorrômbica centrossimétrica (*Pbcm*) e a segunda relacionada à simetria monoclínica polar (*Pm*). Além disso, a quantificação das fases indicou que a simetria monoclínica é majoritária no material, o qual foi assumido também para os pós de $\text{K}_{0,5}\text{Na}_{0,5}\text{NbO}_3$ dopados com tungstênio. A influência da inserção de tungstênio na rede cristalina do $\text{K}_{0,5}\text{Na}_{0,5}\text{NbO}_3$ foi investigada em termos de decomposição de simetria. De acordo com os resultados obtidos, a dopagem de tungstênio leva o $\text{K}_{0,5}\text{Na}_{0,5}\text{NbO}_3$ a uma maior distorção estrutural, sendo o deslocamento atômico polar majoritário, mas ainda tendo um deslocamento anti-polar. Desse modo, foi concluído que a estabilidade estrutural nos materiais dopados com tungstênio é governada por dois modos de distorção.

Na segunda parte deste trabalho foi investigada a codopagem de tungstênio e nitrogênio na estrutura perovskita do $K_{0,5}Na_{0,5}NbO_3$. Assim, o intervalo da dopagem de tungstênio foi mantido e a dopagem de nitrogênio foi investigada em termos da concentração do aditivo e fonte de nitrogênio, a glicina. Os pós de $K_{0,5}Na_{0,5}NbO_3$ codopados foram sintetizados pelo método de spray pirólise, a fim de obter um novo procedimento na obtenção de materiais dopados com nitrogênio, gerado *in situ* em uma única etapa de síntese. No entanto, a temperatura de síntese foi ajustada para 600°C para evitar a evaporação dos metais alcalinos. A análise por SEM mostrou que a morfologia esférica se mantém com a adição de glicina, mas com características de superfície mais rugosas e com subpartículas menores que as observada nos materiais dopados com tungstênio. Análises por TEM confirmaram as características morfológicas observadas por SEM, além de mostrar alteração na cristalinidade do material associada à diminuição das subnanopartículas. Além disso, uma análise cuidadosa acerca dos planos cristalográficos indicou a formação de $g-C_3N_4$ sobre as partículas, sendo este proveniente do processo de pirólise, quando na presença de glicina, permite além da dopagem de nitrogênio, a formação de uma segunda estrutura sobre o KNN. A análise textural indicou uma mudança na rede de poros, havendo maior concentração de mesoporos em relação aos microporos. A análise das ligações químicas por FTIR confirmou o surgimento de bandas relacionadas a grupamentos orgânicos, proveniente da decomposição da glicina. Os resultados obtidos indicaram que a glicina se decompõe gerando espécies C–N, NH_3 e NO durante o processo de pirólise. A dopagem de nitrogênio foi confirmada por espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS), com a presença da banda em 398 eV relacionada à ligação metal-nitrogênio. A análise elementar indicou uma concentração máxima de 2% de nitrogênio para a amostra codopada com tungstênio a 3% mol. Este resultado indicou que a dopagem de nitrogênio é influenciada pela codopagem do $K_{0,5}Na_{0,5}NbO_3$ com tungstênio. Além disso, a presença de carbono também foi confirmada por análise elementar, corroborando com os resultados obtidos por HRTEM sobre a sensibilização das partículas com $g-C_3N_4$. A análise óptica por DR/UV-Vis mostrou uma redução monotônica com a codopagem de tungstênio e nitrogênio, sendo obtido a menor energia de banda proibida (1,46 eV) para o material $K_{0,5}Na_{0,5}(Nb_{0,97}W_{0,03})O_{3-\delta}N_x$. Por fim, a análise estrutural por DRX confirmou a formação da fase cristalina do $K_{0,5}Na_{0,5}NbO_3$, mas com menor intensidade e relativo alargamento das reflexões associadas à diminuição do tamanho de cristalito, em conformidade com os resultados apresentados por TEM e difração de elétrons (SAED). O refinamento estrutural, pelo método de Rietveld, mostrou que as distâncias de ligação tendem a diminuir com a codopagem e a

rotação dos octaedros tendem a ser próximas de 180° . Além disso, a análise da estrutura em termos de ligação de valência, mostrou que as ligações nos octaedros assumem tensões de compressão e de tração, a fim de estabilizar a estrutura do $K_{0,5}Na_{0,5}NbO_3$ codopado.

Na terceira parte foi investigada a atividade fotocatalítica dos materiais, tanto em dopagem de tungstênio, quanto em codopagem de tungstênio e nitrogênio sensibilizada por g- C_3N_4 , sobre a degradação do azo corante Basic Blue 41 (BB41). Os niobatos dopados com tungstênio apresentaram uma relação cinética crescente com o aumento da dopagem de tungstênio. Os catalisadores apresentaram uma cinética de primeira ordem, em conformidade com o mecanismo de Langmuir-Hinshelwood, obtendo-se maior constante cinética aparente (k_{app}) para o $K_{0,5}Na_{0,5}(Nb_{0,97}W_{0,03})O_3$ com $k_{app} = 7,32 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$. Além disso, a velocidade de reação global foi estipulada para os catalisadores com base nos parâmetros cinéticos de degradação e adsorção do corante BB41 em meio aquoso. De acordo com a velocidade de reação global, o $K_{0,5}Na_{0,5}(Nb_{0,97}W_{0,03})O_3$ apresentou a maior velocidade ($54,94 \mu\text{mol m}^{-2} \text{ min}^{-1}$) dentre os materiais dopados com tungstênio, sendo 3,14 vezes superior em relação ao $K_{0,5}Na_{0,5}NbO_3$. Em relação às amostras codopadas com tungstênio e nitrogênio, a cinética de reação mostrou ser dependente da concentração de tungstênio e do material precursor de nitrogênio, a glicina. De acordo com os resultados, os materiais $K_{0,5}Na_{0,5}(Nb_{0,97}W_{0,03})O_3$ -5% glicina, $K_{0,5}Na_{0,5}(Nb_{0,99}W_{0,01})O_3$ -10% glicina, $K_{0,5}Na_{0,5}(Nb_{0,98}W_{0,02})O_3$ -10% glicina e $K_{0,5}Na_{0,5}(Nb_{0,97}W_{0,03})O_3$ -10% glicina apresentaram as maiores constantes cinética aparente: $10,33 \times 10^{-3}$, $9,32 \times 10^{-3}$, $16,79 \times 10^{-3}$ e $13,41 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$, respectivamente. Além disso, os materiais apresentaram, de modo geral, superior adsorção do corante BB41 em meio aquoso, refletindo, assim, sobre a velocidade global de reação: $K_{0,5}Na_{0,5}(Nb_{0,97}W_{0,03})O_3$ -5% glicina ($136,36 \times 10^{-3} \mu\text{mol m}^{-2} \text{ min}^{-1}$), $K_{0,5}Na_{0,5}(Nb_{0,99}W_{0,01})O_3$ -10% glicina ($74,00 \times 10^{-3} \mu\text{mol m}^{-2} \text{ min}^{-1}$), $K_{0,5}Na_{0,5}(Nb_{0,98}W_{0,02})O_3$ -10% glicina ($130,29 \times 10^{-3} \mu\text{mol m}^{-2} \text{ min}^{-1}$) e $K_{0,5}Na_{0,5}(Nb_{0,97}W_{0,03})O_3$ -10% glicina ($120,29 \times 10^{-3} \mu\text{mol m}^{-2} \text{ min}^{-1}$). O aumento da atividade fotocatalítica dos materiais, em geral, foi atribuído segundo aspectos estruturais, relacionados às distorções e polarização dos octaedros $[NbO_6]$, bem como morfológicos, introduzidos pela modificação dos materiais com a dopagem de tungstênio e codopagem de tungstênio e nitrogênio sensibilizado por g- C_3N_4 .

Por fim, a quarta parte mostrou o estudo fotodinâmico dos niobatos de sódio e potássio modificados em termos de dopagem e codopagem sobre a reação de evolução de oxigênio por meio da oxidação da molécula de água. De acordo com os resultados por espectroscopia de impedância, os niobatos dopados com tungstênio apresentam melhora nas resistências iônica e

de transferência de carga, enquanto as amostras codopadas são marcadas pelo aumento das resistências de recombinação das cargas fotogeradas. Por outro lado, a atividade fotoeletrocatalítica, em termos de voltametria linear, mostrou uma diminuição do potencial de início quando os catalisadores são irradiados por luz branca. Consequentemente, os materiais dopados somente com tungstênio apresentaram a melhor relação fotodinâmica em relação aos materiais codopados com tungstênio e nitrogênio. Dessa forma, a maior atividade fotoeletrocatalítica, com base na frequência de rotatividade (TOF) foi alcançado pelo material $K_{0,5}Na_{0,5}(Nb_{0,99}W_{0,01})O_3$ com $TOF = 84,6 \text{ s}^{-1}$. A alta atividade fotoeletrocatalítica na evolução de oxigênio foi discutida em termos estruturais sobre reatividade de oxigênio apicais promovido pela dopagem de tungstênio.

Assim, os resultados apresentados mostram a obtenção de uma nova classe de materiais baseados em niobato de sódio e potássio ($K_{0,5}Na_{0,5}NbO_3$) dopados com tungstênio e em sistema de codopagem, apresentando promissora aplicação em tecnologias de conversão solar, como a fotocatalise para remediação ambiental e na geração de energia por meio da oxidação da água. Além disso, os resultados mostraram pela primeira vez a dopagem de nitrogênio pelo uso de glicina como aditivo, sem o uso de gases inertes ou de amônia/nitrogênio. Desse modo, este trabalho contribui para o desenvolvimento de novos materiais baseados em niobatos alcalinos modificados por spray pirólise em morfologia controlada de partículas esféricas.

CAPÍTULO 9 | Perspectivas

Com base nos resultados apresentados neste trabalho alguns pontos podem ser considerados para trabalhos futuros.

As partículas modificadas de niobato de sódio e potássio possuem alta adsorção de corante em meio aquoso, as quais poderão ser imobilizadas em substrato para sistemas reacionais contínuos sob irradiação solar. Dessa forma, os materiais poderão ser aplicados em formato mais próximo de aplicações reais de tratamento de efluentes, com base em indústrias têxteis.

Em relação à geração de energia, trabalhos posteriores poderão abordar aspectos sobre o princípio de trabalho dinâmico dos materiais por meio de técnicas *in situ* como espectroscopia na região do infravermelho, espectroscopia diferencial de massa eletroquímica, espectroscopia de absorção de raios X, além de abordagens por simulações teóricas. Essas técnicas permitirão obter uma compreensão maior e melhor sobre processos de excitação e interação com o meio reacional, como também mudanças estruturais associadas às mudanças nos estados de oxidação dos átomos de superfície.

Além disso, aspectos de recombinação das cargas fotogeradas poderão ser aprimoradas nos niobatos de sódio e potássio codopados com tungstênio e nitrogênio sensibilizados por nitreto de carbono grafítico (g-C₃N₄) por meio de sistemas de heterojunção das partículas com Bi₂WO₆, por exemplo, por meio do método de síntese hidrotermal. Devido à presença de tungstênio e similaridade estrutural entre os materiais, a heterojunção permitirá aprimorar as propriedades eletrônicas elevando o tempo de vida das cargas fotogeradas.

Por fim, a aplicação dos materiais apresentados neste trabalho poderá ser estendida para outras tecnologias igualmente importantes na fotocatalise, como a geração de combustíveis renováveis por meio da captura de CO₂ do ambiente, geração de hidrogênio por meio da oxidação da molécula de água, sensores, e desenvolvimento de tintas e recobrimentos tecnológica para superfícies autolimpantes.

APÊNDICES

Figura A1. Difratomogramas com refinamento pelo método de Rietveld para a simetria monoclinica para as amostras (a) $K_{0,5}Na_{0,5}(Nb_{0,99}W_{0,01})O_3$ (KNW1), (b) $K_{0,5}Na_{0,5}(Nb_{0,98}W_{0,02})O_3$ (KNW2) e (c) $K_{0,5}Na_{0,5}(Nb_{0,97}W_{0,03})O_3$ (KNW3).

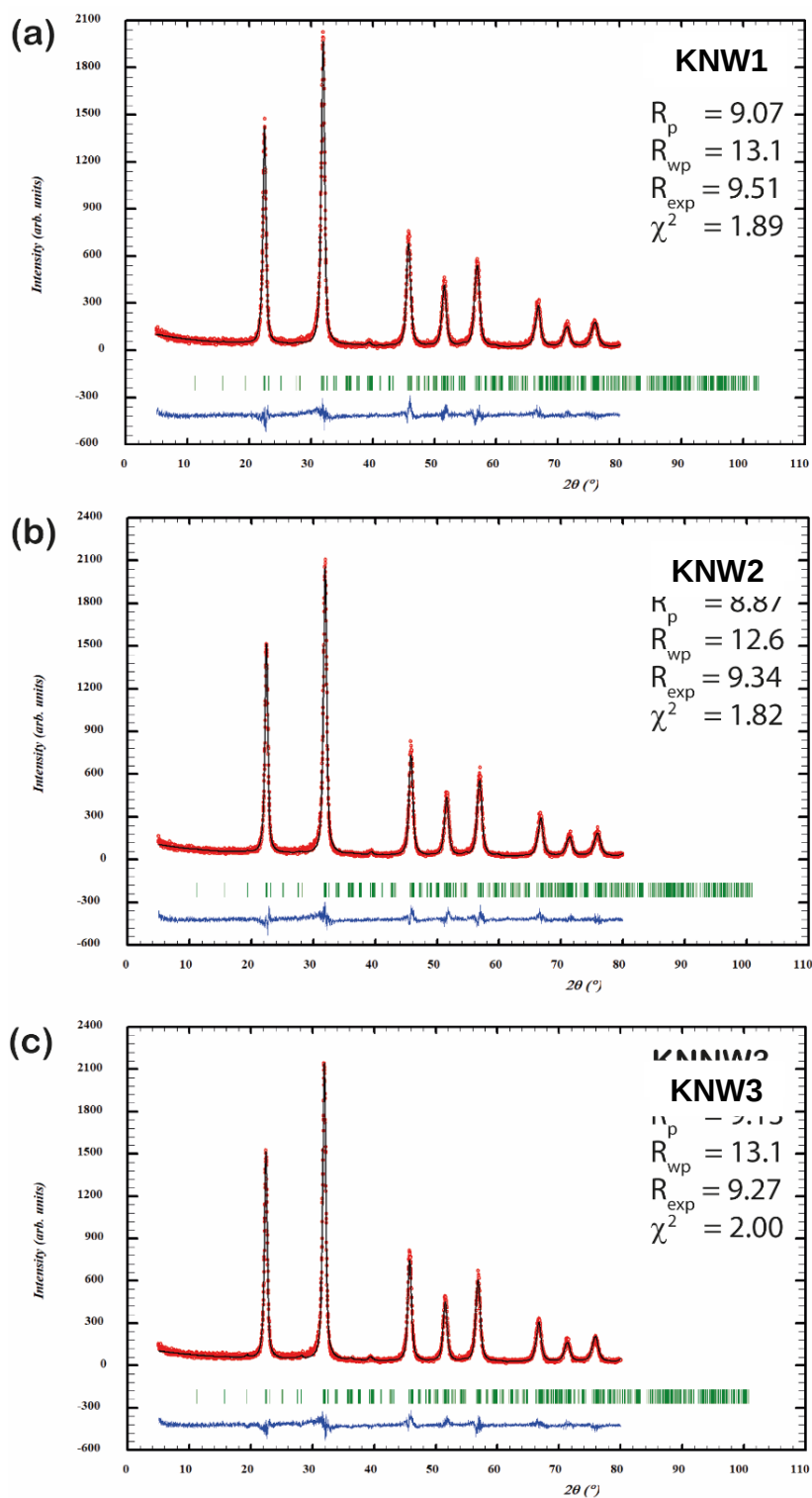


Figura A2. Difratogramas com refinamento pelo método de Rietveld da simetria monoclinica das amostras (a) $K_{0,5}Na_{0,5}(Nb_{0,98}W_{0,02})O_3$ -5% glicina (KNW2-5G), (b) $K_{0,5}Na_{0,5}(Nb_{0,97}W_{0,03})O_3$ -5% glicina (KNW3-5G), (c) $K_{0,5}Na_{0,5}(Nb_{0,99}W_{0,01})O_3$ -10% glicina (KNW1-10G), (d) $K_{0,5}Na_{0,5}(Nb_{0,98}W_{0,02})O_3$ -10% glicina (KNW2-10G) e (e) $K_{0,5}Na_{0,5}(Nb_{0,97}W_{0,03})O_3$ -10% glicina (KNW3-10G).

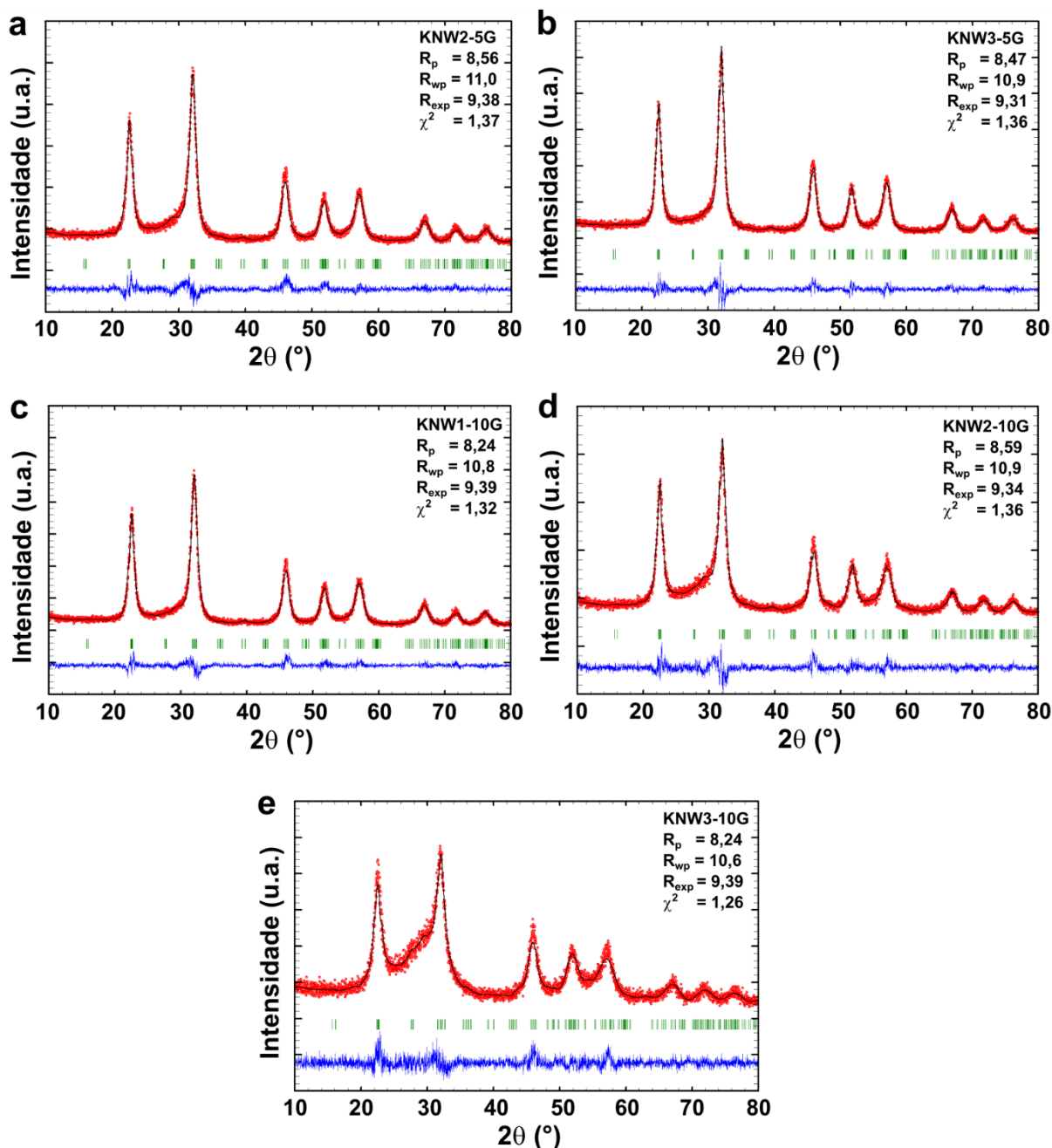


Tabela A1. Distâncias interplanares medidas a partir dos anéis difratados por SAED.

Pico ^a	Padrão ^a	KNN ^b		KNW1 ^c		KNW2 ^d		KNW3 ^e	
hkl	d _{hkl} (Å)	d _{hkl} (Å)	Int. ^f	d _{hkl} (Å)	Int. ^f	d _{hkl} (Å)	Int. ^f	d _{hkl} (Å)	Int. ^f
200	3.98	3.86	91.52	3.86	83.19	3.86	80.13	3.87	95.87
220	2.79	2.74	100	2.74	100	2.74	100	2.74	100
222	2.28	2.23	31.75	2.24	31.53	2.23	26.6	2.24	25.24
400	1.98	1.93	45.53	1.93	42.17	1.93	38.35	1.93	43.77
204	1.77	1.73	47.68	1.73	40.55	1.73	42.7	1.73	36.74
422	1.62	1.58	46.1	1.58	43.81	1.58	39.97	1.58	38.72
440	1.39	1.37	30.64	1.37	30.85	1.37	28.5	1.37	27.46
244	1.31	1.29	31.39	1.29	28.66	1.29	26.17	1.29	25.39
206	1.25	1.22	27.6	1.22	26.73	1.22	23.36	1.22	21.38

^a Ficha JCPDS 77-38. ^b K_{0,5}Na_{0,5}NbO₃. ^c K_{0,5}Na_{0,5}(Nb_{0,99}W_{0,01})O₃. ^d K_{0,5}Na_{0,5}(Nb_{0,98}W_{0,02})O₃. ^e K_{0,5}Na_{0,5}(Nb_{0,97}W_{0,03})O₃. ^f Intensidade normalizada.

Tabela A2. Parâmetros de rede e volume de célula unitária do K_{0,5}Na_{0,5}NbO₃ (KNN) de acordo com as simetrias ortorrômbica (*Pbcm*), ortorrômbica (*Amm2*) e monoclinica (*Pm*) investigadas.

KNN	a (Å)	b (Å)	c (Å)	a/b	b/c	c/a	β (°)	V (Å ³)
<i>Pbcm</i>	5,6386(13)	5,6172(11)	15,8002(18)	1,0038	0,3555	2,8021	90	500,44(2)
<i>Amm2</i>	3,9496(8)	5,6375(18)	5,6184(17)	0,7006	1,0034	1,4225	90	125,10(6)
<i>Pm</i>	5,6174(11)	3,9517(5)	5,6403(12)	1,4215	0,7006	1,0041	90,28(1)	125,20(4)

Tabela A3. Posições de Wyckoff (WP), posições atômicas (x, y, z), fator isotrópico (B_{iso}) e o fator de ocupação (Occ) dos átomos no K_{0,5}Na_{0,5}NbO₃ para a simetria ortorrômbica (*Pbcm*).

Átomo	Posição de Wyckoff	x	y	z	B _{iso}	Occ
Na1	1a	0,23639(335)	0,25000(0)	0,00000(0)	0,000(0)	0,250(0)
K1	1a	0,23639(335)	0,25000(0)	0,00000(0)	0,000(0)	0,250(0)
Na2	1a	0,26547(345)	0,21245(208)	0,25000(0)	0,000(0)	0,250(0)
K2	1a	0,26547(345)	0,21245(208)	0,25000(0)	0,000(0)	0,250(0)
Nb1	1b	0,25254(159)	0,74675(65)	0,12447(57)	0,000(0)	1,000(0)
O1	1b	0,75774(1010)	0,25000(0)	0,00000(0)	0,000(0)	0,500(0)
O2	1b	0,24241(1037)	0,70698(678)	0,25000(0)	0,000(0)	0,500(0)
O3	1b	0,50563(922)	0,51478(893)	0,13095(222)	0,000(0)	1,000(0)
O4	1b	0,05689(787)	0,02471(928)	0,11873(220)	0,000(0)	1,000(0)

Tabela A4. Posições de Wyckoff (WP), posições atômicas (x, y, z), fator isotrópico (B_{iso}) e o fator de ocupação (Occ) dos átomos no $K_{0,5}Na_{0,5}NbO_3$ para a simetria ortorrômbica ($Amm2$).

Átomo	Posição de Wyckoff	x	y	z	B_{iso}	Occ
Na1	1a	0,00000(0)	0,00000(0)	0,49185(0)	0,011(0)	0,500(0)
K2	1a	0,00000(0)	0,00000(0)	0,49185(0)	0,011(0)	0,500(0)
Nb1	1b	0,50000(0)	0,00000(0)	1,11073(0)	0,008(0)	1,000(0)
O1	1b	0,00000(0)	0,00000(0)	1,02297(0)	0,007(0)	1,000(0)
O2	1b	0,50000(0)	0,22971(792)	0,69985(0)	0,007(0)	1,000(0)

Tabela A5. Posições de Wyckoff (WP), posições atômicas (x, y, z), fator isotrópico (B_{iso}) e o fator de ocupação (Occ) dos átomos no $K_{0,5}Na_{0,5}NbO_3$ para a simetria monoclinica (Pm).

Átomo	Posição de Wyckoff	x	y	z	B_{iso}	Occ
Na1	1a	0,56132(1908)	0,00000(0)	0,06273(1106)	0,000(0)	0,500(0)
K1	1a	0,56132(1908)	0,00000(0)	0,06273(1106)	0,000(0)	0,500(0)
Na2	1a	0,05403(1218)	0,00000(0)	0,55331(1171)	0,000(0)	0,500(0)
K2	1a	0,05403(1218)	0,00000(0)	0,55331(1171)	0,000(0)	0,500(0)
Nb1	1b	0,02116(1239)	0,50000(0)	0,03757(706)	0,000(0)	1,000(0)
Nb2	1b	0,51371(1310)	0,50000(0)	0,54340(731)	0,000(0)	1,000(0)
O1	1b	0,72685(2756)	0,50000(0)	0,24440(1590)	0,000(0)	1,000(0)
O2	1b	0,79328(2488)	0,50000(0)	0,76671(1657)	0,000(0)	1,000(0)
O3	1b	0,28500(0)	0,50000(0)	0,78900(0)	0,000(0)	1,000(0)
O4	1b	0,28935(1971)	0,50000(0)	0,25560(1353)	0,000(0)	1,000(0)
O5	1a	0,54300(0)	0,00000(0)	0,53100(0)	0,000(0)	1,000(0)
O6	1a	0,00000(0)	0,00000(0)	0,00000(0)	0,000(0)	1,000(0)

Tabela A6. Parâmetros de rede e volume de célula unitária do $K_{0,5}Na_{0,5}NbO_3$ e das amostras dopadas com tungstênio: $K_{0,5}Na_{0,5}(Nb_{0,99}W_{0,01})O_3$ (KNW1), $K_{0,5}Na_{0,5}(Nb_{0,98}W_{0,02})O_3$ (KNW2) e $K_{0,5}Na_{0,5}(Nb_{0,97}W_{0,03})O_3$ (KNW3).

Amostra	a (Å)	b (Å)	c (Å)	a/b	b/c	c/a	β (°)	V (Å ³)
KNN	5,6174(11)	3,9517(5)	5,6403(12)	1,4215	0,7006	1,0041	90,28(1)	125,20(4)
KNW1	5,5838(18)	3,9498(14)	5,6392(18)	1,4137	0,7004	1,0099	90,37(3)	124,37(7)
KNW2	5,5888(19)	3,9551(14)	5,6421(19)	1,4131	0,7010	1,0095	90,32(3)	124,71(7)
KNW3	5,583(3)	3,956(2)	5,631(2)	1,4113	0,7025	1,0086	90,36(3)	124,37(10)

Tabela A7. Posições de Wyckoff (WP), posições atômicas (x, y, z), fator isotrópico (B_{iso}) e o fator de ocupação (Occ) dos átomos no $K_{0,5}Na_{0,5}(Nb_{0,99}W_{0,01})O_3$.

Átomo	Posição de Wyckoff	x	y	z	B_{iso}	Occ
Na1	1a	0,55526(724)	0,00000(0)	0,04396(964)	0,000(0)	0,500(0)
K1	1a	0,55526(724)	0,00000(0)	0,04396(964)	0,000(0)	0,500(0)
Na2	1a	0,01166(1094)	0,00000(0)	0,54426(1344)	0,000(0)	0,500(0)
K2	1a	0,01166(1094)	0,00000(0)	0,54426(1344)	0,000(0)	0,500(0)
Nb1	1b	0,00895(640)	0,50000(0)	0,04236(743)	0,000(0)	0,990(0)
W1	1b	0,00895(640)	0,50000(0)	0,04236(743)	0,000(0)	0,010(0)
Nb2	1b	0,49654(595)	0,50000(0)	0,54030(592)	0,000(0)	0,990(0)
W2	1b	0,49654(595)	0,50000(0)	0,54030(592)	0,000(0)	0,010(0)
O1	1b	0,72595(2079)	0,50000(0)	0,34418(3797)	0,000(0)	1,000(0)
O2	1b	0,78800(0)	0,50000(0)	0,75800(0)	0,000(0)	1,000(0)
O3	1b	0,22049(1508)	0,50000(0)	0,77430(3348)	0,000(0)	1,000(0)
O4	1b	0,27600(0)	0,50000(0)	0,26400(0)	0,000(0)	1,000(0)
O5	1a	0,54300(0)	0,00000(0)	0,53100(0)	0,000(0)	1,000(0)
O6	1a	0,00000(0)	0,00000(0)	0,00000(0)	0,000(0)	1,000(0)

Tabela A8. Posições de Wyckoff (WP), posições atômicas (x, y, z), fator isotrópico (B_{iso}) e o fator de ocupação (Occ) dos átomos no $K_{0,5}Na_{0,5}(Nb_{0,98}W_{0,02})O_3$.

Átomo	Posição de Wyckoff	x	y	z	B_{iso}	Occ
Na1	1a	0,56726(970)	0,00000(0)	0,03347(1863)	0,000(0)	0,500(0)
K1	1a	0,56726(970)	0,00000(0)	0,03347(1863)	0,000(0)	0,500(0)
Na2	1a	0,02175(1080)	0,00000(0)	0,57105(2154)	0,000(0)	0,500(0)
K2	1a	0,02175(1080)	0,00000(0)	0,57105(2154)	0,000(0)	0,500(0)
Nb1	1b	0,01420(677)	0,50000(0)	0,04673(1122)	0,000(0)	0,980(0)
W1	1b	0,01420(677)	0,50000(0)	0,04673(1122)	0,000(0)	0,020(0)
Nb2	1b	0,50161(724)	0,50000(0)	0,53103(1187)	0,000(0)	0,980(0)
W2	1b	0,50161(724)	0,50000(0)	0,53103(1187)	0,000(0)	0,020(0)
O1	1b	0,73633(1688)	0,50000(0)	0,22438(2290)	0,000(0)	1,000(0)
O2	1b	0,78800(0)	0,50000(0)	0,75800(0)	0,000(0)	1,000(0)
O3	1b	0,23902(1640)	0,50000(0)	0,74720(2521)	0,000(0)	1,000(0)
O4	1b	0,27600(0)	0,50000(0)	0,26400(0)	0,000(0)	1,000(0)
O5	1a	0,54300(0)	0,00000(0)	0,53100(0)	0,000(0)	1,000(0)
O6	1a	0,00000(0)	0,00000(0)	0,00000(0)	0,000(0)	1,000(0)

Tabela A9. Posições de Wyckoff (WP), posições atômicas (x, y, z), fator isotrópico (B_{iso}) e o fator de ocupação (Occ) dos átomos no $K_{0,5}Na_{0,5}(Nb_{0,97}W_{0,03})O_3$.

Átomo	Posição de Wyckoff	x	y	z	B_{iso}	Occ
Na1	1a	0,59788(2436)	0,00000(0)	-0,01349(1662)	0,000(0)	0,500(0)
K1	1a	0,59788(2436)	0,00000(0)	-0,01349(1662)	0,000(0)	0,500(0)
Na2	1a	0,01695(1849)	0,00000(0)	0,43890(1756)	0,000(0)	0,500(0)
K2	1a	0,01695(1849)	0,00000(0)	0,43890(1756)	0,000(0)	0,500(0)
Nb1	1b	0,06510(1551)	0,50000(0)	-0,01238(1479)	0,000(0)	0,970(0)
W1	1b	0,06510(1551)	0,50000(0)	-0,01238(1479)	0,000(0)	0,030(0)
Nb2	1b	0,57033(1508)	0,50000(0)	0,49388(1571)	0,000(0)	0,970(0)
W2	1b	0,57033(1508)	0,50000(0)	0,49388(1571)	0,000(0)	0,030(0)
O1	1b	0,79673(2612)	0,50000(0)	0,27974(4253)	0,000(0)	1,000(0)
O2	1b	0,78800(0)	0,50000(0)	0,75800(0)	0,000(0)	1,000(0)
O3	1b	0,28871(2759)	0,50000(0)	0,78888(3199)	0,000(0)	1,000(0)
O4	1b	0,27600(0)	0,50000(0)	0,26400(0)	0,000(0)	1,000(0)
O5	1a	0,62822(2586)	0,00000(0)	0,44250(2120)	0,000(0)	1,000(0)
O6	1a	0,03801(3064)	0,00000(0)	-0,00535(2821)	0,000(0)	1,000(0)

Tabela A10. Distância de ligação do octaedro NbO_6 relacionado ao Nb1.

Distância de ligação (Å)	Nb1–O1	Nb1–O2	Nb1–O3	Nb1–O4	Nb1–O6
$K_{0,5}Na_{0,5}NbO_3$	1,8047	1,9498	1,9350	1,9374	1,9985
$K_{0,5}Na_{0,5}(Nb_{0,99}W_{0,01})O_3$	2,2989	2,0155	1,9402	1,9406	1,9896
$K_{0,5}Na_{0,5}(Nb_{0,98}W_{0,02})O_3$	1,8395	2,0570	2,1007	1,9034	1,9967
$K_{0,5}Na_{0,5}(Nb_{0,97}W_{0,03})O_3$	2,2118	2,0109	1,6848	1,9443	1,9830

Tabela A11. Distância de ligação do octaedro NbO_6 relacionado ao Nb2.

Distância de ligação (Å)	Nb2–O1	Nb2–O2	Nb2–O3	Nb2–O4	Nb2–O5
$K_{0,5}Na_{0,5}NbO_3$	2,2621	2,0442	2,0029	2,0774	1,9765
$K_{0,5}Na_{0,5}(Nb_{0,99}W_{0,01})O_3$	1,7273	2,0312	2,0250	1,9800	1,9922
$K_{0,5}Na_{0,5}(Nb_{0,98}W_{0,02})O_3$	2,1943	2,0426	1,9255	1,9605	1,9908
$K_{0,5}Na_{0,5}(Nb_{0,97}W_{0,03})O_3$	1,7665	1,9153	2,2923	2,0844	2,0294

Tabela A12. Ângulos de ligação nos octaedros NbO₆ relacionados aos Nb1 e Nb2.

Bond	Ângulo de ligação (°)			
	KNN ^a	KNW1 ^b	KNW2 ^c	KNW3 ^d
O1-Nb1-O2	88,08	99,59	84,49	87,91
O1-Nb1-O3	172,68	174,73	159,14	173,61
O1-Nb1-O4	105,38	92,86	107,92	79,11
O1-Nb1-O6	87,72	94,03	92,17	87,05
O2-Nb1-O3	84,60	75,14	74,65	98,47
O2-Nb1-O4	166,55	167,56	167,59	167,03
O2-Nb1-O6	81,58	83,72	82,61	87,12
O3-Nb1-O4	81,95	92,41	92,94	94,50
O3-Nb1-O6	91,21	85,46	85,25	93,24
O4-Nb1-O6	98,66	95,48	96,60	92,17
O6-Nb1-O6	162,69	166,04	164,11	171,90
O1-Nb2-O2	89,60	78,01	91,93	93,92
O1-Nb2-O3	174,36	179,07	166,82	176,37
O1-Nb2-O4	74,84	87,42	76,69	98,58
O1-Nb2-O5	88,39	83,43	86,04	77,08
O2-Nb2-O3	96,04	102,93	101,25	82,45
O2-Nb2-O4	164,44	165,43	168,62	167,51
O2-Nb2-O5	89,83	84,99	84,86	90,67
O3-Nb2-O4	99,52	91,65	90,13	85,06
O3-Nb2-O5	91,62	96,63	95,06	102,88
O4-Nb2-O5	89,73	93,43	94,22	92,12
O5-Nb2-O5	176,76	164,88	166,78	154,16

^a K_{0,5}Na_{0,5}NbO₃. ^b K_{0,5}Na_{0,5}(Nb_{0,99}W_{0,01})O₃. ^c K_{0,5}Na_{0,5}(Nb_{0,98}W_{0,02})O₃. ^d K_{0,5}Na_{0,5}(Nb_{0,97}W_{0,03})O₃.

Tabela A13. Ângulos de ligação entre octaedros NbO₆.

Amostra	Ângulo de ligação (°)					
	Nb-O1-Nb	Nb-O2-Nb	Nb-O3-Nb	Nb-O4-Nb	Nb-O5-Nb	Nb-O6-Nb
KNN ^a	167,155	168,678	179,882	162,309	162,685	176,761
KNW1 ^b	179,785	163,514	171,531	167,191	165,01	164,623
KNW2 ^c	158,951	166,391	167,009	169,822	164,106	166,781
KNW3 ^d	175,192	169,185	174,788	165,345	171,897	154,156

^a K_{0,5}Na_{0,5}NbO₃. ^b K_{0,5}Na_{0,5}(Nb_{0,99}W_{0,01})O₃. ^c K_{0,5}Na_{0,5}(Nb_{0,98}W_{0,02})O₃. ^d K_{0,5}Na_{0,5}(Nb_{0,97}W_{0,03})O₃.

Tabela A14. Posições de Wyckoff (WP), posições atômicas (x, y, z), fator isotrópico (B_{iso}) e o fator de ocupação (Occ) dos átomos no $K_{0,5}Na_{0,5}(Nb_{0,99}W_{0,01})O_3$ com 5% de glicina à solução precursora.

Átomo	Posição de Wyckoff	x	y	z	B_{iso}	Occ
Na1	1a	0,56259(2818)	0,00000(0)	0,00741(2818)	0,000(0)	0,500(0)
K1	1a	0,56259(2818)	0,00000(0)	0,00741(2818)	0,000(0)	0,500(0)
Na2	1a	0,07400(2693)	0,00000(0)	0,51760(2799)	0,000(0)	0,500(0)
K2	1a	0,07400(2693)	0,00000(0)	0,51760(2799)	0,000(0)	0,500(0)
Nb1	1b	0,03606(2489)	0,50000(0)	-0,00923(2802)	0,000(0)	0,990(0)
W1	1b	0,03606(2489)	0,50000(0)	-0,00923(2802)	0,000(0)	0,010(0)
Nb2	1b	0,51067(2547)	0,50000(0)	0,50516(3009)	0,000(0)	0,990(0)
W2	1b	0,51067(2547)	0,50000(0)	0,50516(3009)	0,000(0)	0,010(0)
O1	1b	0,78877(3490)	0,50000(0)	0,17233(3178)	0,000(0)	1,000(0)
O2	1b	0,80956(4761)	0,50000(0)	0,69154(3476)	0,000(0)	1,000(0)
O3	1b	0,26829(3565)	0,50000(0)	0,70228(5445)	0,000(0)	1,000(0)
O4	1b	0,21740(4503)	0,50000(0)	0,26400(0)	0,000(0)	1,000(0)
O5	1a	0,50276(2080)	0,00000(0)	0,51295(3603)	0,000(0)	1,000(0)
O6	1a	0,00000(0)	0,00000(0)	0,00000(0)	0,000(0)	1,000(0)

Tabela A15. Posições de Wyckoff (WP), posições atômicas (x, y, z), fator isotrópico (B_{iso}) e o fator de ocupação (Occ) dos átomos no $K_{0,5}Na_{0,5}(Nb_{0,98}W_{0,02})O_3$ com 5% de glicina à solução precursora.

Átomo	Posição de Wyckoff	x	y	z	B_{iso}	Occ
Na1	1a	0,55568(2083)	0,00000(0)	0,03489(3688)	0,000(0)	0,500(0)
K1	1a	0,55568(2083)	0,00000(0)	0,03489(3688)	0,000(0)	0,500(0)
Na2	1a	0,09025(1530)	0,00000(0)	0,55541(3579)	0,000(0)	0,500(0)
K2	1a	0,09025(1530)	0,00000(0)	0,55541(3579)	0,000(0)	0,500(0)
Nb1	1b	0,01713(1228)	0,50000(0)	0,02140(3422)	0,000(0)	0,980(0)
W1	1b	0,01713(1228)	0,50000(0)	0,02140(3422)	0,000(0)	0,020(0)
Nb2	1b	0,55358(1253)	0,50000(0)	0,51903(3305)	0,000(0)	0,980(0)
W2	1b	0,55358(1253)	0,50000(0)	0,51903(3305)	0,000(0)	0,020(0)
O1	1b	0,75800(0)	0,50000(0)	0,24597(2996)	0,000(0)	1,000(0)
O2	1b	0,83113(2475)	0,50000(0)	0,71582(3203)	0,000(0)	1,000(0)
O3	1b	0,28500(0)	0,50000(0)	0,78900(0)	0,000(0)	1,000(0)
O4	1b	0,27600(0)	0,50000(0)	0,27446(3904)	0,000(0)	1,000(0)
O5	1a	0,54300(0)	0,00000(0)	0,53100(0)	0,000(0)	1,000(0)
O6	1a	0,00000(0)	0,00000(0)	0,00000(0)	0,000(0)	1,000(0)

Tabela A16. Posições de Wyckoff (WP), posições atômicas (x, y, z), fator isotrópico (B_{iso}) e o fator de ocupação (Occ) dos átomos no $K_{0,5}Na_{0,5}(Nb_{0,97}W_{0,03})O_3$ com 5% de glicina à solução precursora.

Átomo	Posição de Wyckoff	x	y	z	B_{iso}	Occ
Na1	1a	0,58624(1678)	0,00000(0)	0,03430(2345)	0,000(0)	0,500(0)
K1	1a	0,58624(1678)	0,00000(0)	0,03430(2345)	0,000(0)	0,500(0)
Na2	1a	0,10740(1428)	0,00000(0)	0,52633(2207)	0,000(0)	0,500(0)
K2	1a	0,10740(1428)	0,00000(0)	0,52633(2207)	0,000(0)	0,500(0)
Nb1	1b	0,06676(1323)	0,50000(0)	0,00978(1516)	0,000(0)	0,970(0)
W1	1b	0,06676(1323)	0,50000(0)	0,00978(1516)	0,000(0)	0,030(0)
Nb2	1b	0,53804(1203)	0,50000(0)	0,52122(1598)	0,000(0)	0,970(0)
W2	1b	0,53804(1203)	0,50000(0)	0,52122(1598)	0,000(0)	0,030(0)
O1	1b	0,82176(2815)	0,50000(0)	0,18662(2237)	0,000(0)	1,000(0)
O2	1b	0,82324(3628)	0,50000(0)	0,77206(3062)	0,000(0)	1,000(0)
O3	1b	0,28500(0)	0,50000(0)	0,78900(0)	0,000(0)	1,000(0)
O4	1b	0,32496(5280)	0,50000(0)	0,26400(0)	0,000(0)	1,000(0)
O5	1a	0,54300(0)	0,00000(0)	0,52457(2283)	0,000(0)	1,000(0)
O6	1a	0,00000(0)	0,00000(0)	0,00000(0)	0,000(0)	1,000(0)

Tabela A17. Posições de Wyckoff (WP), posições atômicas (x, y, z), fator isotrópico (B_{iso}) e o fator de ocupação (Occ) dos átomos no $K_{0,5}Na_{0,5}(Nb_{0,99}W_{0,01})O_3$ com 10% de glicina à solução precursora.

Átomo	Posição de Wyckoff	x	y	z	B_{iso}	Occ
Na1	1a	0,58756(1626)	0,00000(0)	0,06174(1649)	0,000(0)	0,500(0)
K1	1a	0,58756(1626)	0,00000(0)	0,06174(1649)	0,000(0)	0,500(0)
Na2	1a	0,05364(1457)	0,00000(0)	0,52193(1731)	0,000(0)	0,500(0)
K2	1a	0,05364(1457)	0,00000(0)	0,52193(1731)	0,000(0)	0,500(0)
Nb1	1b	0,03409(1356)	0,50000(0)	0,02094(1015)	0,000(0)	0,990(0)
W1	1b	0,03409(1356)	0,50000(0)	0,02094(1015)	0,000(0)	0,010(0)
Nb2	1b	0,51187(1347)	0,50000(0)	0,53296(1084)	0,000(0)	0,990(0)
W2	1b	0,51187(1347)	0,50000(0)	0,53296(1084)	0,000(0)	0,010(0)
O1	1b	0,73890(2825)	0,50000(0)	0,21658(2563)	0,000(0)	1,000(0)
O2	1b	0,81195(2962)	0,50000(0)	0,75800(0)	0,000(0)	1,000(0)
O3	1b	0,28500(0)	0,50000(0)	0,78900(0)	0,000(0)	1,000(0)
O4	1b	0,27600(0)	0,50000(0)	0,26400(0)	0,000(0)	1,000(0)
O5	1a	0,48777(2853)	0,00000(0)	0,53100(0)	0,000(0)	1,000(0)
O6	1a	0,00000(0)	0,00000(0)	0,00000(0)	0,000(0)	1,000(0)

Tabela A18. Posições de Wyckoff (WP), posições atômicas (x, y, z), fator isotrópico (B_{iso}) e o fator de ocupação (Occ) dos átomos no $K_{0,5}Na_{0,5}(Nb_{0,98}W_{0,02})O_3$ com 10% de glicina à solução precursora.

Átomo	Posição de Wyckoff	x	y	z	B_{iso}	Occ
Na1	1a	0,61584(1579)	0,00000(0)	0,07659(1812)	0,000(0)	0,500(0)
K1	1a	0,61584(1579)	0,00000(0)	0,07659(1812)	0,000(0)	0,500(0)
Na2	1a	0,05552(1755)	0,00000(0)	0,53234(2713)	0,000(0)	0,500(0)
K2	1a	0,05552(1755)	0,00000(0)	0,53234(2713)	0,000(0)	0,500(0)
Nb1	1b	0,04348(1332)	0,50000(0)	0,01912(1773)	0,000(0)	0,980(0)
W1	1b	0,04348(1332)	0,50000(0)	0,01912(1773)	0,000(0)	0,020(0)
Nb2	1b	0,52676(1475)	0,50000(0)	0,53524(1798)	0,000(0)	0,980(0)
W2	1b	0,52676(1475)	0,50000(0)	0,53524(1798)	0,000(0)	0,020(0)
O1	1b	0,75602(2363)	0,50000(0)	0,17587(1921)	0,000(0)	1,000(0)
O2	1b	0,81206(3511)	0,50000(0)	0,79040(3742)	0,000(0)	1,000(0)
O3	1b	0,28500(0)	0,50000(0)	0,78900(0)	0,000(0)	1,000(0)
O4	1b	0,27600(0)	0,50000(0)	0,26400(0)	0,000(0)	1,000(0)
O5	1a	0,54300(0)	0,00000(0)	0,53100(0)	0,000(0)	1,000(0)
O6	1a	0,00000(0)	0,00000(0)	0,00000(0)	0,000(0)	1,000(0)

Tabela A19. Posições de Wyckoff (WP), posições atômicas (x, y, z), fator isotrópico (B_{iso}) e o fator de ocupação (Occ) dos átomos no $K_{0,5}Na_{0,5}(Nb_{0,97}W_{0,03})O_3$ com 10% de glicina à solução precursora.

Átomo	Posição de Wyckoff	x	y	z	B_{iso}	Occ
Na1	1a	0,65181(3188)	0,00000(0)	0,13841(1551)	0,000(0)	0,500(0)
K1	1a	0,65181(3188)	0,00000(0)	0,13841(1551)	0,000(0)	0,500(0)
Na2	1a	0,06000(0)	0,00000(0)	0,53800(0)	0,000(0)	0,500(0)
K2	1a	0,06000(0)	0,00000(0)	0,53800(0)	0,000(0)	0,500(0)
Nb1	1b	0,05524(2435)	0,50000(0)	0,02477(1173)	0,000(0)	0,970(0)
W1	1b	0,05524(2435)	0,50000(0)	0,02477(1173)	0,000(0)	0,030(0)
Nb2	1b	0,54310(1489)	0,50000(0)	0,57010(937)	0,000(0)	0,970(0)
W2	1b	0,54310(1489)	0,50000(0)	0,57010(937)	0,000(0)	0,030(0)
O1	1b	0,75800(0)	0,50000(0)	0,22700(0)	0,000(0)	1,000(0)
O2	1b	0,78800(0)	0,50000(0)	0,75800(0)	0,000(0)	1,000(0)
O3	1b	0,28500(0)	0,50000(0)	0,78900(0)	0,000(0)	1,000(0)
O4	1b	0,27600(0)	0,50000(0)	0,26400(0)	0,000(0)	1,000(0)
O5	1a	0,54300(0)	0,00000(0)	0,53100(0)	0,000(0)	1,000(0)
O6	1a	0,00000(0)	0,00000(0)	0,00000(0)	0,000(0)	1,000(0)

Tabela A20. Distância de ligação do octaedro NbO₆ relacionado ao Nb1 das amostras K_{0,5}Na_{0,5}NbO₃ codopadas.

Distância de ligação (Å)	Nb1-O1	Nb1-O2	Nb1-O3	Nb1-O4	Nb1-O6
KNW1-5G ^a	1,7311	2,1195	2,0897	1,8406	1,9849
KNW2-5G ^b	1,9432	1,9711	1,9844	1,9978	1,9781
KNW3-5G ^c	1,7156	1,9240	1,7474	2,0033	2,0038
KNW1-10G ^d	1,9886	1,9231	1,9202	1,9063	1,9869
KNW2-10G ^e	1,8104	1,8240	1,8791	1,8892	1,9833
KNW3-10G ^f	2,0285	2,1127	1,8337	1,7891	2,0041

^a K_{0,5}Na_{0,5}(Nb_{0,99}W_{0,01})O₃-5% glicina. ^b K_{0,5}Na_{0,5}(Nb_{0,98}W_{0,02})O₃-5% glicina. ^c K_{0,5}Na_{0,5}(Nb_{0,97}W_{0,03})O₃-5% glicina. ^d K_{0,5}Na_{0,5}(Nb_{0,99}W_{0,01})O₃-10% glicina. ^e K_{0,5}Na_{0,5}(Nb_{0,98}W_{0,02})O₃-10% glicina. ^f K_{0,5}Na_{0,5}(Nb_{0,97}W_{0,03})O₃-10% glicina.

Tabela A21. Distância de ligação do octaedro NbO₆ relacionado ao Nb2 das amostras KNN codopadas.

Distância de ligação (Å)	Nb2-O1	Nb2-O2	Nb2-O3	Nb2-O4	Nb2-O5
KNW1-5G ^a	2,4860	1,9500	1,7215	2,1244	1,9723
KNW2-5G ^b	1,9043	1,8877	2,1364	2,0737	1,9746
KNW3-5G ^c	2,4505	2,1001	2,0753	1,8857	1,9684
KNW1-10G ^d	2,1822	2,0710	1,9254	1,9915	1,9783
KNW2-10G ^e	2,4205	2,1248	1,9768	2,0646	1,9682
KNW3-10G ^f	2,2888	1,7055	1,8967	2,2567	1,9844

^a K_{0,5}Na_{0,5}(Nb_{0,99}W_{0,01})O₃-5% glicina. ^b K_{0,5}Na_{0,5}(Nb_{0,98}W_{0,02})O₃-5% glicina. ^c K_{0,5}Na_{0,5}(Nb_{0,97}W_{0,03})O₃-5% glicina. ^d K_{0,5}Na_{0,5}(Nb_{0,99}W_{0,01})O₃-10% glicina. ^e K_{0,5}Na_{0,5}(Nb_{0,98}W_{0,02})O₃-10% glicina. ^f K_{0,5}Na_{0,5}(Nb_{0,97}W_{0,03})O₃-10% glicina.

Tabela A22. Ângulos de ligação nos octaedros NbO₆ relacionados aos Nb1 e Nb2 das amostras KNN codopadas.

Bond	Ângulo de ligação (°)					
	KNW1-5G ^a	KNW2-5G ^b	KNW3-5G ^c	KNW1-10G ^d	KNW2-10G ^e	KNW3-10G ^f
O1-Nb1-O2	89,331	100,774	81,23	84,806	74,869	80,14
O1-Nb1-O3	164,277	179,161	170,736	171,408	165,497	167,515
O1-Nb1-O4	86,49	93,408	97,827	99,698	103,182	96,395
O1-Nb1-O6	83,82	90,17	82,367	87,473	85,554	84,547
O2-Nb1-O3	74,946	80,065	89,506	86,602	90,629	87,375
O2-Nb-O4	175,821	165,818	179,057	175,496	178,051	176,535
O2-Nb1-O6	87,457	85,815	81,28	83,921	82,949	80,518
O3-Nb1-O4	109,233	85,753	91,437	88,894	91,32	96,091
O3-Nb1-O6	95,275	89,892	96,298	91,623	92,777	93,451
O4-Nb1-O6	92,089	94,21	98,613	96,217	96,954	99,226
O6-Nb1-O6	166,682	171,538	158,339	167,205	164,89	159,476
O1-Nb2-O2	82,257	89,595	91,881	91,755	100,167	96,848
O1-Nb2-O3	167,927	172,182	177,105	174,588	169,515	162,72
O1-Nb2-O4	88,284	84,28	79,813	76,415	74,615	71,589
O1-Nb2-O5	91,023	92,512	89,351	91,81	88,045	84,522
O2-Nb2-O3	109,816	98,223	91,014	93,657	90,318	100,432
O2-Nb2-O4	170,541	173,875	171,694	168,17	174,783	168,437
O2-Nb2-O5	91,379	90,363	89,509	92,989	88,554	93,926
O3-Nb2-O4	79,643	87,902	97,292	98,173	94,899	91,131
O3-Nb2-O5	88,737	87,464	90,674	87,91	92,254	94,248
O4-Nb2-O5	88,779	89,907	90,39	87,465	91,236	85,141
O5-Nb2-O5	176,765	174,929	178,345	172,911	174,657	167,204

^a K_{0,5}Na_{0,5}(Nb_{0,99}W_{0,01})O₃-5% glicina. ^b K_{0,5}Na_{0,5}(Nb_{0,98}W_{0,02})O₃-5% glicina. ^c K_{0,5}Na_{0,5}(Nb_{0,97}W_{0,03})O₃-5% glicina.
^d K_{0,5}Na_{0,5}(Nb_{0,99}W_{0,01})O₃-10% glicina. ^e K_{0,5}Na_{0,5}(Nb_{0,98}W_{0,02})O₃-10% glicina. ^f K_{0,5}Na_{0,5}(Nb_{0,97}W_{0,03})O₃-10% glicina.

Tabela A23. Ângulos de ligação entre octaedros NbO₆ das amostras KNN codopadas.

Amostra	Ângulo de ligação (°)					
	Nb–O1–Nb	Nb–O2–Nb	Nb–O3–Nb	Nb–O4–Nb	Nb–O5–Nb	Nb–O6–Nb
KNW1-5G ^a	165,32	158,246	166,884	163,526	176,765	166,682
KNW2-5G ^b	168,824	157,645	175,803	177,952	174,929	171,538
KNW3-5G ^c	166,594	177,244	178,752	175,393	178,345	158,339
KNW1-10G ^d	160,374	167,323	174,378	176,343	172,911	167,205
KNW2-10G ^e	152,194	177,493	177,182	179,239	174,657	164,89
KNW3-10G ^f	156,203	172,911	174,032	178,991	167,204	159,476

^a K_{0,5}Na_{0,5}(Nb_{0,99}W_{0,01})O₃-5% glicina. ^b K_{0,5}Na_{0,5}(Nb_{0,98}W_{0,02})O₃-5% glicina. ^c K_{0,5}Na_{0,5}(Nb_{0,97}W_{0,03})O₃-5% glicina.
^d K_{0,5}Na_{0,5}(Nb_{0,99}W_{0,01})O₃-10% glicina. ^e K_{0,5}Na_{0,5}(Nb_{0,98}W_{0,02})O₃-10% glicina. ^f K_{0,5}Na_{0,5}(Nb_{0,97}W_{0,03})O₃-10% glicina.