

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL

INSTITUTO DE QUÍMICA

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

MATHEUS COSTA DE OLIVEIRA

INFLUÊNCIA DA ROTA DE SÍNTESE NAS PROPRIEDADES DO SrTiO_3

Porto Alegre, julho de 2021.

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL

INSTITUTO DE QUÍMICA

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

MATHEUS COSTA DE OLIVEIRA

INFLUÊNCIA DA ROTA DE SÍNTESE NAS PROPRIEDADES DO SrTiO_3

Dissertação apresentada como requisito parcial
para a obtenção do grau de Mestre em Química

Prof. Dr. Marcos José Leite Santos

Orientador

Porto Alegre, julho de 2021

A presente dissertação foi realizada inteiramente pelo autor, exceto as colaborações as quais serão devidamente citadas nos agradecimentos, no período entre agosto de 2018 e junho de 2021, no Instituto de Química da Universidade Federal do Rio Grande do Sul sob Orientação do Professor Doutor Marcos José Leite Santos. A dissertação foi julgada adequada para a obtenção do título de Mestre em Química pela seguinte banca examinadora:

Comissão Examinadora:

Prof. Dr. Professor da Banca

Prof. Dr. Professor da Banca

Prof. Dr. Professor da Banca

Prof. Dr. Orientador

Aluno

AGRADECIMENTOS

No início da escrita dessa dissertação eu pensei em agradecer a mim, principalmente, por superar todos os obstáculos mentais que envolvem fazer uma exposição tão grande de quem eu sou. Não somente de quem eu sou, mas sim de quem é o Matheus Costa de Oliveira, químico industrial e cientista formado pela Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Não posso negar que sou grato a mim por ter chegado até aqui, sem dúvida alguma eu sou o grande responsável pelo que está apresentado neste trabalho. Mas, todas as pessoas que estão na minha volta moldam e influenciam de alguma maneira quem é este Matheus que lhes apresenta essa dissertação. Portanto, meus agradecimentos são direcionados a todas estas pessoas.

Agradeço a minha família, por mais uma vez confiar que eu serei uma pessoa boa no que eu faço, que as minhas escolhas serão boas e contribuirão para um futuro melhor. A minha mãe por nunca duvidar da minha capacidade e sempre me ajudar quando necessário. Por ser uma pessoa plena, que sempre diz que devemos ser felizes com o que fazemos, devemos aproveitar as coisas boas da vida, e devemos, principalmente, ser livres. Essa liberdade que ela sempre comenta é inspiradora para seguir adiante. Em muitos momentos me vi fazendo coisas que eram complicadas, ou que não tinha certeza se estava no caminho certo, e, só agora ao concluir essa dissertação eu percebi que somente encontrei as respostas, ou continuei, mesmo com dúvidas, justamente por ter a liberdade de poder fazer este trabalho. Eu sou uma pessoa com liberdade de escolha, desde pequeno. Isto só é possível devido ao pensamento que minha mãe sempre frisou que devemos ter em nossa vida. A liberdade nos leva a caminhos novos, nos leva a caminhos difíceis e esta mesma liberdade pode nos apresentar soluções para trilharmos os caminhos da nossa vida de uma maneira leve. Obrigado mãe, por ser livre e mostrar como ser da mesma maneira.

Não posso, de maneira alguma, deixar de agradecer a minha maior companheira de vida, a Carolina, por todos os momentos que vivemos juntos, por todo apoio compreensível e incompreensível que ela me dá. Eu imagino que não seja nada fácil conviver com alguém que está o tempo todo colocando o próprio conhecimento e existência sob julgamento. Se não fosse pela Carolina tudo o que existe de mim, não seria tão bom, não seria tão divertido e não seria, com absoluta certeza, tão saboroso. Me apoia, nem sempre me entende, mas com certeza é ela que me ajuda a seguir adiante. Sou grato a escolha dela de viver comigo. Saber que uma pessoa

tão maravilhosa quanto a Carolina escolheu ser minha esposa é revigorante, é inspirador e é um dos maiores exemplos de que eu estou no caminho certo.

Agradeço a todos os colegas de laboratório, por conviver os percalços que só quem está num laboratório de pesquisa sabe como são. Agradeço a eles por compartilhar os breves e muito necessários momentos de organização em meio ao caos que é a vida acadêmica, e sim, me refiro a hora de tomar um café passado, este é um momento de muita organização no meio acadêmico. E, também quero deixar meu grande agradecimento ao meu orientador, Marcos, por além de compartilhar alguns cafés conosco, por também compartilhar o seu conhecimento sobre o caminho que eu estou trilhando e me mostrar como agir, como estudar e como seguir em frente neste mundo científico e muito desafiador.

“Cause sometimes you just feel tired, you feel weak/And when you feel weak you feel like you want to just give up/But you gotta search within you, you gotta find that inner strength/And just pull that shit out of you and get that motivation to not give up/And not be a quitter, no matter how bad you want to just fall flat on your face and collapse [...].”

Eminem, *Till I Collapse*, 2002.

SUMÁRIO

SUMÁRIO.....	VII
LISTA DE FIGURAS.....	IX
LISTA DE TABELAS.....	XI
RESUMO.....	XII
ABSTRACT	XIII
1 INTRODUÇÃO.....	14
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	15
2.1 Perovskitas.....	15
2.1.2 Óxidos de perovskitas.....	17
2.1.3 Titanato de estrôncio – SrTiO ₃	22
2.2 Rotas de síntese para óxidos de perovskitas	22
2.2.1 Síntese no estado sólido.....	22
2.2.2 Síntese por microondas.....	24
2.2.3 Sínteses pelo método Pechini	24
2.2.4 Síntese hidrotermal e solvotermal	26
2.2.5 Síntese do titanato de estrôncio - SrTiO ₃	27
3 OBJETIVOS	29
3.1 Objetivo Geral	29
3.2 Objetivos específicos	29
4 METODOLOGIA.....	30
4.1 Rotas de síntese do SrTiO ₃	30
4.1.1 Síntese por complexação polimérica (STOP).....	30
4.1.2 Síntese em meio básico usando EG e PVP como agentes complexantes (STOA)	30
4.1.3 Síntese com adição de Ácido cítrico, EG e PVP como agentes complexantes (STOM).....	31

4.1.4 Síntese da amostra STOMD	31
4.2 Tratamentos térmicos e fluxogramas	32
4.3 Caracterização.....	34
4.3.1 Caracterização por difração de raios X.....	34
4.3.2 Caracterização por espectroscopia UV-Vis	34
4.3.3 Caracterização por MEV, MET e MET de alta resolução	35
4.3.4 Isotermas de Adsorção e Dessorção de N ₂	35
5 RESULTADOS	36
5.1 Caracterização morfológica por microscopia eletrônica de varredura e de transmissão	36
5.2 Análise óptica	43
5.3 Difração de raios x.....	46
5.4 Análise textural	54
6 CONSIDERAÇÕES FINAIS	58
BIBLIOGRAFIA	59

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 Exemplo de um cristal para a perovskita ABX_3 , imagem adaptada. ³	16
Figura 2 Estrutura do óxido do tipo perovskita (ABO_3), com indicações dos sítios A e B, dodeca- e octaédricos, respectivamente. Imagem adaptada. ¹⁴	18
Figura 3 Cristais de alguns óxidos do tipo perovskita. (A) $SrTiO_3$, ¹⁷ (B-C) $NaTaO_3$, ¹⁸ (D-F) $KNbO_3$, ¹⁹ (G-H) $NaNbO_3$, ²⁰ (I) $SrNbO_3$, ²¹ (J) $CaSnO_3$, ²² (K) $CaVO_3$ ²¹ e (L) $SrVO_3$. ¹⁶ Imagem adaptada. ¹⁴	19
Figura 4 Esquema ilustrando duas principais reações presentes no método Pechini para síntese de perovskitas.	25
Figura 5 Descrição das etapas envolvendo as rotas de síntese estudadas.....	33
Figura 6 Imagens de microscopia eletrônica de varredura das amostras estudadas. As colunas da esquerda e da direita apresentam as amostras calcinadas a 450 e 600 °C, respectivamente. As cores das molduras das imagens preto, vermelho, verde e azul representam as amostras STOM, STOP, STOA e STOMD, respectivamente.	37
Figura 7 Microscopia eletrônica de transmissão das amostras STOM (imagens A e B), STOP (imagens C e D) e STOA (imagens E e F) calcinadas a 450 °C. As colunas apresentam a mesma amostra em diferentes níveis de magnificação.....	39
Figura 8 Imagens de HRTEM da amostra STOM calcinadas a 450 °C (A e B). Imagens de HRTEM da amostra STOP calcinada a 450 °C (C e D). Destaque para os planos (200) e (211) do cristal de $SrTiO_3$	41
Figura 9 Imagens de MEV-FEG da amostra STOM e STOP calcinada a 450 °C. Imagens A e B, magnificação de 50 mil vezes. Imagens C e D, magnificação de 150 mil vezes.	42
Figura 10 (A) Espectro de absorção obtido por reflectância difusa das amostras STOM, STOP, STOA e STOMD antes do processo de calcinação. (B) Gráfico de T_{auc} , para determinação do bandgap indireto das mesmas amostras.	44
Figura 11(A, C e E) Espectro de absorção obtido por reflectância difusa das amostras STOM, STOP, STOA e STOMD, calcinadas à temperatura de 450 °C, 600 °C e 750 °C. (B, D e F) Gráfico de T_{auc} , para determinação do bandgap indireto das mesmas amostras.....	45
Figura 12 Difrátogramas de raios x das amostras STOM, STOP, STOA e STOMD. Sem tratamento térmico e tratadas termicamente às temperaturas de 450, 600 e 750 °C.	47
Figura 13 Difrátograma das amostras STOM, STOP, STOA e STOMD tratadas termicamente a 450 °C, 600 °C e 750 °C em atmosfera ambiente por 8 horas.....	48

Figura 14 (a) e (b) Esquema das possíveis terminações da superfície (100) do SrTiO ₃ vistas de cima. (c) e (d) Esquema das terminações da superfície (110) do SrTiO ₃ , visualizado de cima. As bolas pretas, roxas e vermelhas representam íons Sr ⁺² , Ti ⁺⁴ e O ⁻² , respectivamente. Imagem adaptada. ¹²²	49
Figura 15 Detalhe para o deslocamento e crescimento relativo dos picos das famílias de planos (110) e (111) do SrTiO ₃ em todas as amostras tratadas a 450 °C, 600 °C e 750 °C. Representação gráfica do comportamento da intensidade relativa associada às famílias de planos [110] e [111] das amostras de SrTiO ₃ em diferentes tratamentos térmicos.	51
Figura 16 Gráficos ilustrando o crescimento dos cristalitos para os planos (110) e (111) das amostras STOM, STOP, STOA e STOMD, calcinada às temperaturas de 450, 600 e 750 °C.....	53
Figura 17 Isotermas de adsorção e dessorção de N ₂ para as amostras STOM, STOP e STOA calcinadas as temperaturas de 450 e 600 °C, respectivamente.	54
Figura 18 Distribuição de tamanho de mesoporos das amostras STOM, STOP e STOA, calcinadas as temperaturas de 450 e 600 °C, respectivamente. Tamanhos obtidos pelo método BJH.....	55
Figura 19 (A) Isotermas de adsorção e dessorção para a amostra STOMD calcinada e (B) distribuição dos volumes de poros obtido pelo método BJH para a mesma amostra. Amostras calcinadas às temperaturas de 450 a 600 °C.	56

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Óxidos de perovskitas, suas respectivas propriedades estruturais e ópticas. ³⁷	21
Tabela 2 - Resumo dos recentes métodos e características das sínteses de SrTiO ₃	28
Tabela 3 Nomenclatura das amostras seguindo a temperatura de tratamento térmico.	32
Tabela 4 Energias de bandgap das amostras de SrTiO ₃ obtidas pelas sínteses STOM, STOP, STOA e STOMD. Amostras calcinadas as temperaturas de 450, 600 e 750 °C.	46
Tabela 5 Tamanho de cristalito para os planos (110) e (111) calculados a partir da equação de Scherrer para as temperaturas de calcinação de 450, 600 e 750 °C.	52
Tabela 6 Dados de análise textural das amostras STOM, STOP e STOA calcinadas às temperaturas de 450 e 600 °C.....	57
Tabela 7 Dados de análise textural da amostra STOMD calcinada às temperaturas de 450, 500, 550 e 600 °C.	57

RESUMO

O estudo e o desenvolvimento de óxidos do tipo perovskita tem atraído grande interesse devido à variedade de rotas de síntese possíveis e a possibilidade de arranjos de elementos que resultam em materiais com diferentes composições. Neste trabalho o óxido do tipo perovskita SrTiO_3 foi sintetizado através de quatro rotas e as propriedades dos materiais foram comparadas para compreender como a síntese pode influenciar as propriedades do material obtido. As rotas de síntese avaliadas são: i) complexação polimérica (método Pechini), ii) método solvotermal em meio básico com utilização de polivinilpirrolidona (PVP) e etileno glicol (EG) como agentes complexantes, iii) solvotermal em meio ácido com utilização de ácido cítrico (AC) como agente complexante, adicionalmente ao PVP e o EG e iv) solvotermal em meio ácido com utilização de ácido cítrico (AC) como agente complexante, adicionalmente ao PVP e o EG com precipitação com acetona antes do tratamento térmico. Os produtos sintetizados foram tratados termicamente a 450, 600 e 750 °C e caracterizados por difração de raio X, microscopia eletrônica de varredura, de transmissão e de transmissão com alta resolução, espectroscopia na região do UV-Vis e de infravermelho e determinação de área superficial pelo método BET. Todas as rotas propostas mostraram eficiência para a síntese da perovskita SrTiO_3 com características semelhantes. Uma das rotas apresentou uma pequena diferença nas características ópticas que está relacionada, provavelmente, ao tamanho de partícula obtida nesta rota específica. Estruturalmente, foi observado diferença nos produtos sintetizados. E, é bastante possível que as divergências observadas nas amostras estudadas estejam relacionadas à quantidade e tipo dos agentes complexantes envolvidos em cada rota de síntese.

ABSTRACT

The study and development of perovskite oxides has attracted great interest due to the variety of possible synthesis routes and the possibility of element arrangements that result in materials with different compositions. In this work the perovskite oxide SrTiO₃ was synthesized through four routes and the material properties were compared to understand how the synthesis can influence the properties of the obtained material. The synthesis routes evaluated are: i) polymeric complexation (Pechini method), ii) solvothermal method in basic medium using polyvinylpyrrolidone (PVP) and ethylene glycol (EG) as complexing agents, iii) solvothermal method in acidic medium using acid citric (CA) as a complexing agent, in addition to PVP and EG and iv) solvothermal in an acidic medium using citric acid (CA) as a complexing agent, in addition to PVP and EG with precipitation with acetone before heat treatment. The synthesized products were heat-treated at 450, 600 and 750 °C and characterized by X-ray diffraction, high resolution scanning, transmission and transmission electron microscopy, UV-Vis and infrared spectroscopy and surface area determination by the BET method. All proposed routes showed efficiency for the synthesis of perovskite SrTiO₃ with similar characteristics. One of the routes showed a small difference in optical characteristics that is probably related to the particle size obtained in this specific route. Structurally, a difference was observed in the synthesized products. And, it is quite possible that the divergences observed in the studied samples are related to the quantity and type of complexing agents involved in each synthesis route.

1 INTRODUÇÃO

Pesquisadores na área de síntese de materiais buscam melhorar e desenvolver novos métodos de processamento com menor custo, sustentáveis e que permitam a obtenção de materiais com propriedades controladas e desejadas. Na literatura podem ser encontradas vários estudos mostrando diferentes rotas de obtenção de semicondutores e como estas podem afetar a estrutura cristalina, morfologia, tamanho e as propriedades ópticas, elétricas e catalíticas do material. Novas propostas de síntese divulgadas na última década têm permitido a obtenção de vários óxidos metálicos, semicondutores, em condições mais amenas que as utilizadas nos processos de estado sólido. Estes semicondutores podem ser produzidos com uma ampla gama de substituições parciais de dopantes e com uma boa variação de morfologias, que são características que não podem ser obtidas de forma igualmente eficiente pelos métodos convencionais como a rota de estado sólido. Adicionalmente várias destas novas rotas de síntese ocorrem através de reações *onepot* onde várias etapas ocorrem no mesmo recipiente tornando o processo relativamente mais simples e rápido.

Materiais com estruturas de perovskita e tipo perovskita são uma classe emergente de semicondutores. Nos últimos anos estes materiais têm sido amplamente investigados devido a suas diversas aplicações tais como em sensores, células solares, supercapacitores, em fotocatalise na degradação de contaminantes orgânicos e para produção de H₂ através de fotólise e fotoeletrolise da água. O titanato de estrôncio (SrTiO₃) é um dos óxidos tipo-perovskita mais estudados, apresenta estabilidade térmica em altas temperaturas e baixo custo de obtenção, já que sua preparação pode ser realizada por diferentes métodos a partir de precursores acessíveis. Uma desvantagem do SrTiO₃ é ser fotoativo somente sob irradiação na região do ultravioleta por ter *bandgap* em ca. de 3,2 eV. Este *bandgap* limita a aplicação em fotocatalise como para degradação de contaminantes orgânicos em água e produção de hidrogênio gasoso por *water splitting*.

Com o objetivo de contribuir para o desenvolvimento de fotocatalisadores eficientes, neste trabalho avaliamos quatro rotas para síntese do SrTiO₃ nanoparticulado, visando compreender como as rotas de síntese guiam as propriedades do material obtido.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Perovskitas

Materiais cerâmicos possivelmente compreendem o maior volume de materiais produzidos e utilizados pelos humanos, de uma forma geral. No entanto, são poucas fases cerâmicas predominantes em termos de utilização, não apenas em quantidade, mas também quanto a aplicação tecnológica. E, se quiséssemos listá-los, teremos compostos como, a sílica (SiO_2), que em forma de areia é encontrada em rochas, praias, solo e construções em geral. Os silicatos de cálcio (Ca_3SiO_5 , Ca_2SiO_4) e seus produtos de hidratação são os principais constituintes do cimento e do concreto, se tornando um dos maiores produtos manufaturados da humanidade. O dióxido de titânio (TiO_2), material de alto índice de refração, utilizado em uma grande variedade de produtos com alto volume de uso (tintas, por exemplo) e que também é um dos semicondutores mais estudados e aplicados para fotocatalise. Finalmente, considerando seu potencial tecnológico, devemos destacar os materiais cerâmicos com estrutura de perovskita e do tipo perovskita que são uma classe emergente de materiais com ampla gama de aplicações.^{1,2}

A perovskita é um mineral natural de titanato de cálcio com fórmula química de CaTiO_3 . Este mineral, foi classificado pela primeira vez pelo mineralogista alemão Gustav Rose em 1839 e foi nomeado em homenagem ao mineralogista russo Conde Lev Alekseyevich von Perovsky.³ Desde então, o termo perovskita tem sido utilizado para quaisquer compostos orgânicos/inorgânicos (sintéticos ou naturais) com estrutura cristalina cúbica e estequiometria semelhantes às do CaTiO_3 , ou seja, do tipo ABX_3 . Idealmente, a estrutura cristalina da perovskita é descrita como sendo cúbica de corpo centrado com o sítio monovalente do cátion A coordenado em um dodecaedro aos sítios dos ânions X, como mostra a Figura 1.⁴

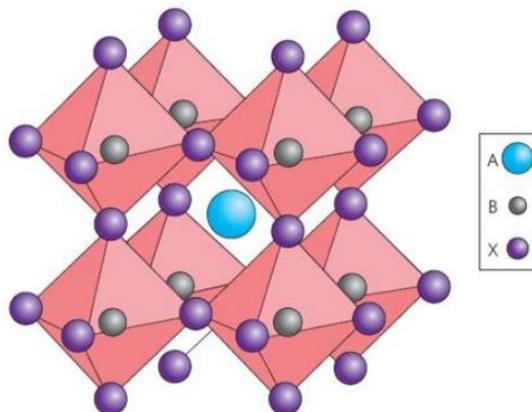


Figura 1 Exemplo de um cristal para a perovskita ABX_3 , imagem adaptada. ³

Na Figura 1, A é um cátion metálico monovalente, geralmente do grupo alcalino terroso da tabela periódica, B é um cátion, em sua maioria, um metal de transição e X é um ânion não-metálico. O raio do cátion A deve ser maior que o do cátion B e o volume ocupado pelos íons A depende da eletronegatividade e tamanho dos íons B e X, respectivamente.⁵ Um grande número de elementos na tabela periódica pode ser utilizado para ocupar os sítios A e B das células unitárias das perovskitas, esta característica permite que uma enorme variedade de compostos possam ser obtidos.

Para organizar uma combinação específica de íons em uma estrutura do tipo perovskita, a compatibilidade pode ser estimada com base em dois parâmetros importantes; o fator de tolerância de Goldschmidt e o fator octaédrico. O fator de tolerância de Goldschmidt (t , Equação 1) é um número adimensional, calculado a partir da razão dos raios iônicos.⁶

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

Onde r_A e r_B são os raios iônicos dos cátions A e B, e r_X é o raio iônico do ânion. Para uma estrutura particular de perovskita, o fator de tolerância (t) pode ser calculado substituindo os raios iônicos de cátions e ânions. Quando $t = 1$, tem-se a formação de uma estrutura cúbica ideal com tamanho de cátion A maior que o de B. O fator de tolerância (t) deve estar na faixa de 0,8 a 1,0 para a formação de estruturas estáveis de perovskita. Se $t < 0,8$ ou $t > 1,0$, o cátion A é muito pequeno ou muito grande para caber no octaedro BX_6 , resultando na formação de estruturas alternativas. O fator de tolerância é uma ferramenta muito importante na busca por materiais alternativos, já que possibilita uma avaliação previa sobre a estabilidade de uma possível combinação de elementos, restando a busca por rotas para se obter a estrutura.⁷ Já o

fator octaédrico (μ , Equação 2) é a razão entre os raios iônicos de B e X, e deve ter valor na faixa de 0,44 a 0,72 para formar um octaedro BX_6 estável.⁴

$$\mu = \frac{r_B}{r_X} \quad \text{Equação 2}$$

Embora, existam similaridades estruturais, estes materiais apresentam distintas propriedades físico-químicas. Entre as propriedades mais importantes estão a ferroeletricidade ($BaTiO_3$), o ferromagnetismo (Sr_2FeRuO_6 , $LaFeO_3$), a altíssima resistência magnética,⁸⁻¹⁰ a supercondutividade ($Ba_{0.6}K_{0.4}BiO_3$)¹¹ e a grande condutividade térmica ($LaCoO_3$).^{12,13} Geralmente, os materiais do tipo perovskita podem ser classificados como: i) perovskitas de óxidos inorgânicos e ii) perovskitas de halogenetos, onde o último abrange outros dois subgrupos, as perovskitas de halogenetos alcalinos e halogenetos organometálicos. Alguns tipos de perovskitas, como o $MgCNi_3$, não possuem oxigênio nem halogenetos e, portanto, não pertencem a nenhum dos grupos. Em perovskitas de halogenetos alcalinos, o sítio A é ocupado por um cátion orgânico monovalente, como $CH_3NH_3^+$ (metilamônio), $NH_2(CH)NH_2^+$ (formamidínio) ou cátions inorgânicos como rubídio (Rb^+), cério (Cs^+), o sítio B é ocupado por um átomo catiônico de metal divalente (Pb^{2+}) ou estanho (Sn^{2+}) e o sítio X é ocupado por um ânion halogeneto.

2.1.2 Óxidos de perovskitas

Os óxidos do tipo perovskita, são uma família com a fórmula geral ABO_3 (onde A é um metal alcalino ou terra-rara e B é um metal de transição). Cátions com raio iônico grande ocupam o sítio A e se coordenam a 12 átomos de oxigênio e, cátions com raio iônico menor ocupam o sítio B e se coordenam a 6 átomos de oxigênio (Figura 2).¹⁴

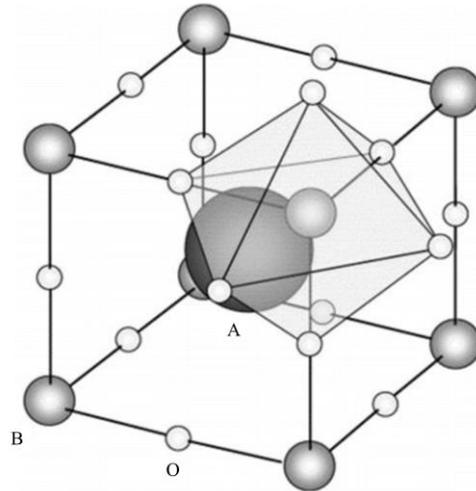


Figura 2 Estrutura do óxido do tipo perovskita (ABO_3), com indicações dos sítios A e B, dodeca- e octaédricos, respectivamente. Imagem adaptada.¹⁴

Como mencionado anteriormente uma perovskita ideal possui estrutura cristalina cúbica. Estas perovskitas, pertencem ao grupo espacial $Pm\bar{3}m$, em que um octaedro BO_6 compartilha suas bordas com um dodecaedro, onde o íon B fica no centro do octaedro e o íon A fica posicionado em um sítio dodecaédrico no meio do cubo como mostrado na Figura 2. No entanto, perovskitas ABO_3 exibem distorções na rede cristalina em graus variados (as octaédricas geralmente são inclinadas em torno de seu centro), resultando na transformação das fases cristalinas: ortogonal, romboédrica, tetragonal, monoclinica e triclinica. Estas fases dependem de como as rotações octaédricas se comportam e algumas estruturas cristalinas são apresentadas na Figura 3.¹⁵ Além disso, rotações do octaedro BO_6 têm um impacto importante no campo cristalino e, portanto, alteram as estruturas de banda e dipolo eletrônico, influenciando o comportamento dos portadores de carga foto gerados, incluindo a excitação, a transferência e as reações redox envolvidas em todo o processo fotocatalítico.¹⁵ Isto é devido ao fato de que as rotações octaédricas influenciam no comprimento da ligação B-O e o ângulo da ligação B-O-B devido à mudança de posição dos íons de oxigênio nas bordas da estrutura cúbica da perovskita.¹⁶

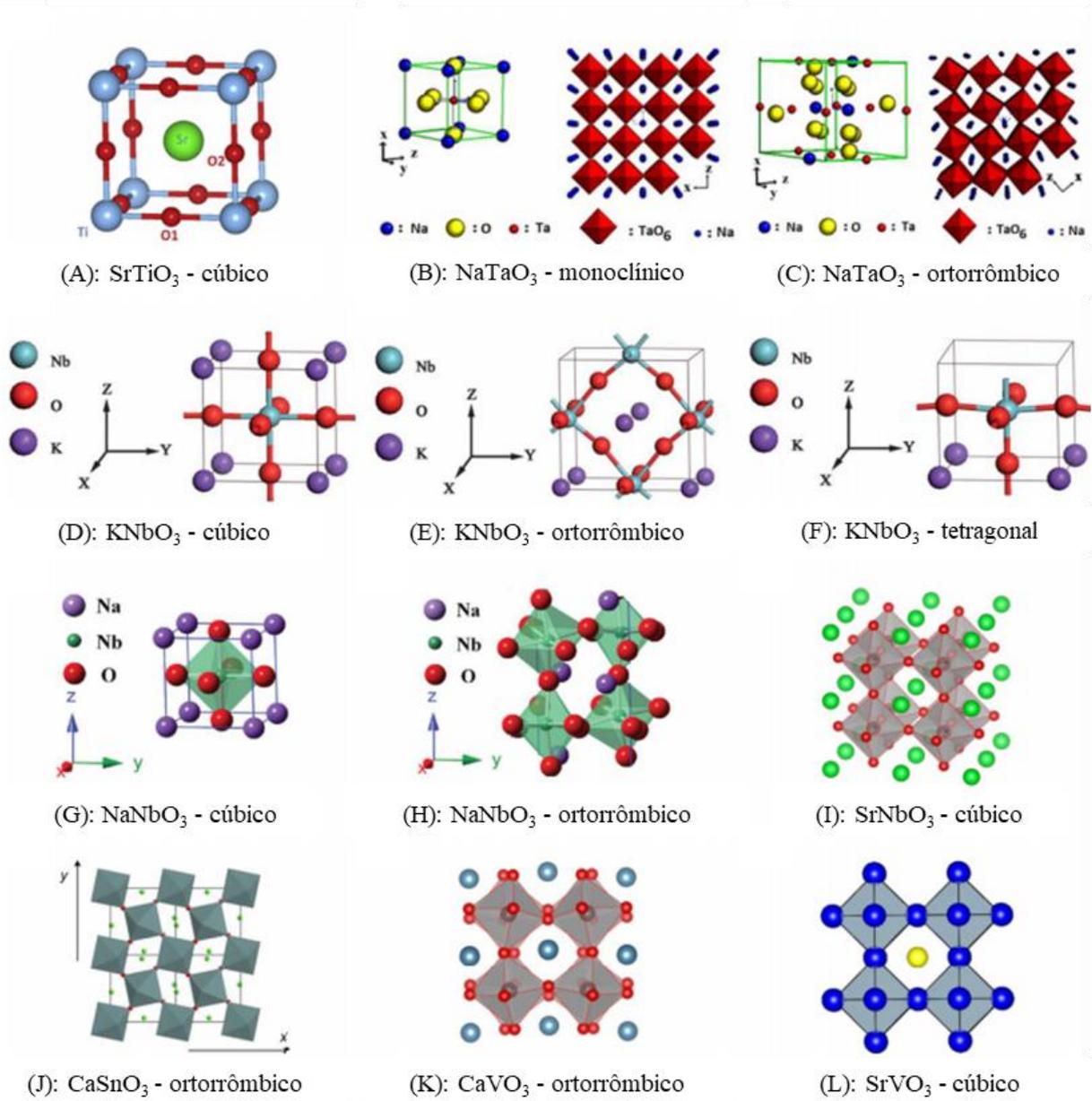


Figura 3 Cristais de alguns óxidos do tipo perovskita. (A) SrTiO₃,¹⁷ (B-C) NaTaO₃,¹⁸ (D-F) KNbO₃,¹⁹ (G-H) NaNbO₃,²⁰ (I) SrNbO₃,²¹ (J) CaSnO₃,²² (K) CaVO₃²¹ e (L) SrVO₃.¹⁶ Imagem adaptada.¹⁴

A estrutura, tamanho e aplicações dos óxidos de perovskita são diretamente influenciados pelos processos de síntese, portanto há muitos trabalhos direcionados para o desenvolvimento de rotas visando aplicações específicas. O desenvolvimento de métodos inovadores de processamento através da química tem permitido se diminuir a temperatura de síntese e melhorar a homogeneidade e a reprodutibilidade dos produtos, possibilitando a

produção de pós ultrafinos e quimicamente puros dos óxidos do tipo perovskita. Contudo, grande parte dos fotocatalisadores de perovskita ainda é preparada por reações de estado sólido, onde as partículas são tipicamente da escala de microns, característica que limita suas aplicações devido à menor absorção de luz na região visível e ao curto tempo de vida útil dos estados excitados.^{23,24}

Para obter perovskitas em escala nanométrica, diversos métodos de síntese tem sido relatados, como a síntese por combustão, método sol-gel, decomposição térmica do composto bimetalico, método sonoquímico, método de microemulsão, método do complexo polimerizável, rota com álcool polivinílico, método de eletrofiação, método de coprecipitação, método assistido por microondas.²⁵⁻²⁸ Dentre estes vários métodos de síntese de materiais anisotrópicos em nanoescala, temos como o mais utilizado, e também o mais simples, o método hidrotermal. As maiores vantagens deste método são o tamanho controlado das partículas, o crescimento destas em baixa temperatura, custo-benefício e menos complexidade à síntese.²⁹⁻
³⁶ Devido as características estruturais dos óxidos do tipo perovskita, é possível utilizar a maioria dos elementos metálicos da tabela periódica para projetar novos compostos. A Tabela 1, abaixo, apresenta uma lista de grupos de óxidos do tipo perovskita, que têm a possibilidade de serem utilizados como nanomateriais fotoativos, se levado em consideração as suas energias de *bandgap* e estruturas cristalinas.¹⁴

Tabela 1. Óxidos de perovskitas, suas respectivas propriedades estruturais e ópticas.³⁷

Perovskita	Estrutura Cristalina	t	E _{gap} (eV)	Ref.
CaTiO ₃	Cúbica ou ortorrômbica	0,96632	3,60	38
SrTiO ₃	Cúbica	1,00159	3,10 - 3,70	14
BaTiO ₃	Cúbica	1,06154	3,00 - 3,30	39
MnTiO ₃	Romboédrica	0,81114	3,10	14
FeTiO ₃	Romboédrica	0,76882	2,80	40
CoTiO ₃	Romboédrica	0,75648	2,28	41
NiTiO ₃	Romboédrica	0,73708	2,18	42
ZnTiO ₃	Cúbica, hexagonal ou romboédrica	0,80409	2,87 - 3,70	43
CdTiO ₃	Romboédrica	0,85699	2,80	44
PbTiO ₃	Tetragonal	1,01922	2,75	45
CaVO ₃	Cúbica	0,97852	-	14
SrVO ₃	Cúbica	1,01424	3,22	46
BaVO ₃	Cúbica	1,07495	3,20	46
CaSnO ₃	Hexagonal, romboédrica ou ortorrômbica	0,92702	3,80 - 4,96	22
SrSnO ₃	Ortorrômbica	0,96085	4,10	33
BaSnO ₃	Cúbica	1,01837	3,00	47

Óxidos do tipo perovskita têm sido reportados como ótimas opções para fotocatalise. Alguns grupos destas perovskitas, como titanato,^{48,49} tantalatos,^{50,51} perovskitas baseadas em vanádio e em nióbio,^{52,53} e perovskitas de ferrita^{54,29} mostram boa atividade na região do espectro visível. Jinwen Shi e Liejin Guo compararam diversos fotocatalisadores baseados na estrutura ABO₃ e aplicados a *water splitting*. Neste estudo os autores condensaram diferentes estratégias de modificação baseadas nos princípios e processos fundamentais de fotocatalise, na estrutura cristalina e nos componentes químicos das perovskitas.¹⁵ Junjiang Zhu e seus colaboradores fizeram uma revisão sobre a preparação, caracterização e aplicação de óxidos de perovskita em catálise heterogênea. Foi apresentado o desempenho catalítico de amostras com diferentes morfologias para reações de fase gasosa, sólida e líquida.⁵⁵ Pushkar Kanhere e Zhong

Chen, organizaram um estudo geral focado nos sistemas de fotocatalisadores à base de perovskita que são ativos na luz visível ($\lambda > 400$ nm).⁵⁶

2.1.3 Titanato de estrôncio – SrTiO_3

O titanato de estrôncio (SrTiO_3) é uma perovskita cúbica simples bem conhecida na literatura ($\text{Pm}\bar{3}\text{m}$, $a = 3,9$ Å) com um *bandgap* indireto no intervalo de 3,1 a 3,7 eV.^{57,58} O SrTiO_3 tem sido amplamente estudado como um importante semicondutor do tipo-n por causa de suas excepcionais propriedades físicas (estabilidade físico-química, resposta ao espectro do UV-Vis e resposta à potenciais aplicados), e tem sido utilizado em diversas aplicações práticas, como em óxidos eletrônicos,^{59,60} evolução de H_2 ,⁶¹ células solares⁶² e sensores resistivos para o gás O_2 .^{63,64} Além disso, o SrTiO_3 é um candidato promissor à fotocatalise eficiente.⁶⁵⁻⁶⁹ Perovskitas de titanato ATiO_3 ($A = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$, etc.) apresentam uma grande variação de *bandgap* e com interessantes propriedades eletrônicas, ópticas, magnéticas e fotocatalíticas,⁷⁰ ainda, como relatado por Alammar e colaboradores, apresentam alta resistência à fotocorrosão e alta estabilidade térmica.⁷¹ Estes materiais podem ser obtidos por rotas como a reação de estado sólido do ACO_3 e TiO_2 acima de 900 °C. No entanto este método apresenta a desvantagem de resultar em produtos com grandes aglomerados de partículas de diferentes tamanhos e morfologias, além de impurezas devido a reação incompleta.⁷² Portanto, um dos desafios nesta área de pesquisa é desenvolver novos métodos para preparar fotocatalisadores do tipo ATiO_3 bem definidos, com tamanho e morfologia controlados.

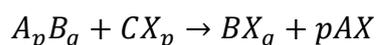
2.2 Rotas de síntese para óxidos de perovskitas

2.2.1 Síntese no estado sólido

O método convencional de reação em estado sólido (método cerâmico) foi amplamente utilizado para produzir óxidos do tipo perovskita durante o início da década de 1940. Um método análogo, o de crescimento por fluxo, que também é baseado na reação em estado sólido, também tem sido empregado para a preparação de monocristais de vários óxidos do tipo perovskita.¹¹⁸ Ambos os métodos são adequados para sintetizar compostos do tipo óxido, pois permitem alcançar facilmente as condições adequadas devido ao processo de reação ser sob atmosfera ambiente e pressão atmosférica.⁷³ Algumas das etapas que estão envolvidas nos métodos de reação no estado sólido são a moagem e a mistura. Os óxidos e carbonatos metálicos estão entre os reagentes mais empregados. Estes são misturados em quantidades

estequiométricas para serem submetidos a um tratamento térmico a temperaturas elevadas (<1000 °C) por longos períodos, várias horas ou, até mesmo, mais de um dia. Após a primeira calcinação, alterna-se entre os ciclos de moagem e aquecimento, repetindo estes processos até que a fase pura desejada seja produzida. Apesar da simplicidade deste método, existem algumas dúvidas em relação à sua utilidade, devido à dificuldade na obtenção das condições ideais para a difusão atômica e formação de cristais. Portanto, para acelerar a difusão atômica e impedir a formação de fases metaestáveis, o método necessita de altas temperaturas. Mas, este aumento de temperatura é uma desvantagem, pois promove a volatilidade de reagentes, como o óxido de chumbo que compõe perovskitas do tipo PbTiO_3 . Adicionalmente, a necessidade de se processar os materiais mais de uma vez, envolve um alto consumo de energia e tempo.⁷³⁻⁷⁵

Recentemente, o método de reação de metátese em estado sólido (MES) emergiu como uma rota de processamento eficiente para sintetizar uma ampla gama de compostos não-óxidos. Este processo ocorre sob condições de equilíbrio termodinâmico e é mais eficaz que o método convencional de reação em estado sólido.⁷³⁻⁷⁶ MES é uma variante do processo SHS*, no qual as reações químicas são conduzidas muito rapidamente. Uma reação MES tipicamente envolve troca iônica entre os reagentes para produzir perovskitas termodinamicamente estáveis. Junto com a reação, ocorre uma grande alteração na entalpia e altas temperaturas são atingidas devido a reação adiabática. A reação MES é conduzida usando precursores alcalinos, calcogenetos, silicidas ou boretos; um sal reage com um halogeneto metálico de acordo com a reação abaixo,



onde A = Li, Na, K, Mg, Ca, Sr ou Ba; B = B, Si, N, P, As, Sb, Bi, O, S, Se ou Te; C = grupo de transição, grupo principal ou metal actínídeo e X = halogênio.

*A síntese autopropagável de alta temperatura (SHS, sigla em inglês) é um método para produzir compostos inorgânicos e orgânicos por reações de combustão exotérmica em sólidos de naturezas diferentes. Podem ocorrer reações entre um reagente sólido acoplado a um gás, líquido ou outro sólido. Como o processo ocorre a altas temperaturas, o método é ideal para produção de materiais refratários, incluindo pós, ligas metálicas ou cerâmicas.¹³⁶

2.2.2 Síntese por microondas

A irradiação por microondas tem como uma das grandes vantagens, o ganho energético gerado por uma transferência efetiva de calor, que é uma das grandes desvantagens da rota de estado sólido. Na síntese por microondas, o aquecimento é fornecido diretamente aos reagentes sólidos, pois este tipo de aquecimento procede da interação em nível molecular entre o campo eletromagnético e alguns dos elementos que constituem o sólido. Essa interação varia dependendo de fatores como as propriedades dielétricas e magnéticas dos reagentes sólidos, frequência e potência geradas pelo forno microondas, permeabilidade às microondas nos reagentes, tamanho e densidade dos materiais.⁷³ O aquecimento por microondas melhora a cinética de reação em uma faixa entre 10 e 1.000 vezes em comparação com as rotas convencional e MES, resultando em diferenças significativas associadas à estrutura cristalina e às propriedades dos produtos da reação produzidos. Recentemente, a síntese de vários compostos estruturados como perovskita tem sido estudada extensivamente por processamento por microondas.

2.2.3 Sínteses pelo método Pechini

Maggio Paul Pechini desenvolveu um método para síntese de titanatos e niobatos de chumbo e alcalino-terrosos chamado de método Pechini. Esta rota foi popularizada, na década de 1970, por Harlan Anderson, que originalmente aplicou o método para fabricar pós do tipo perovskita para eletrodos magneto-hidrodinâmicos de alta temperatura.⁷⁷ Nicholas Eror e Harlan Anderson relataram, em um de seus trabalhos, que o método foi usado com sucesso em mais de 100 diferentes compostos de óxidos mistos.⁷⁸ O processo desenvolvido exige a formação de um quelato entre cátions mistos (dissolvidos como sais em uma solução aquosa) com um ácido hidroxicarboxílico, onde preferencialmente se utiliza o ácido cítrico. Os cátions são quelados e então, com o auxílio de poliálcoois e através da esterificação, os quelatos são reticulados em um gel. Uma vantagem que se destaca bastante neste método é a possibilidade de permitir o uso de metais que não têm suas espécies hidroxó- estabilizadas normalmente.⁷⁹ Inicialmente, Pechini usava ácido cítrico (AC) mas também se usa ácido etilenodiamino tetraacético (EDTA, sigla do inglês), que é capaz de quelar a maioria dos metais e, com quatro grupos carboxilato, é facilmente reticulado para formar um gel. Também é possível utilizar

álcoois polivinílicos que fornecem uma rede tridimensional durante a formação do gel, como mostrado na Figura 4.

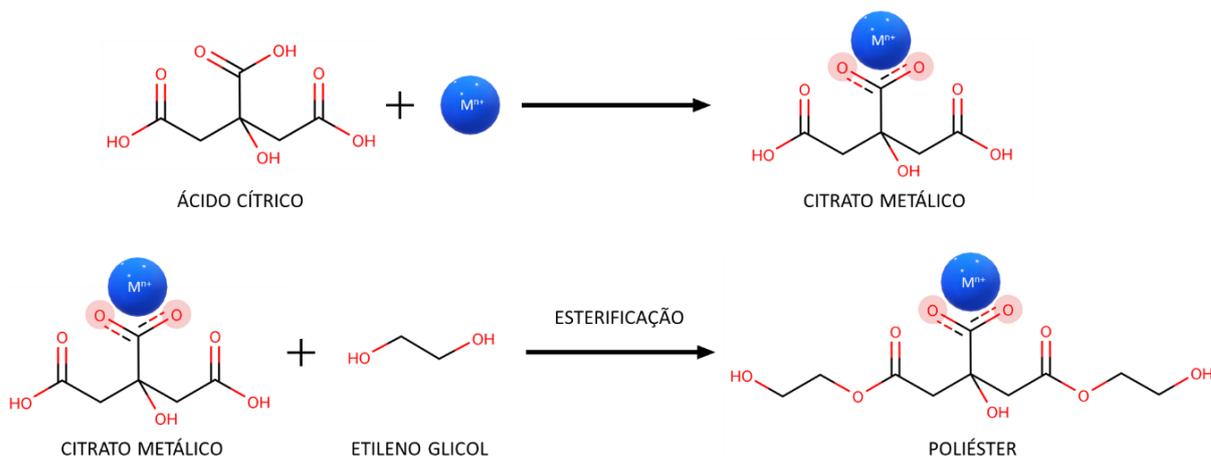


Figura 4 Esquema ilustrando duas principais reações presentes no método Pechini para síntese de perovskitas.

Os compósitos gelificados são sinterizados, pirolisando os componentes orgânicos e deixando somente as nanopartículas, que são reduzidas pelo gel pirolisado. Vários sais catiônicos podem ser usados, tais como cloretos, carbonatos, hidróxidos, isopropóxidos e nitratos. A ideia deste método, de uma maneira geral, é distribuir os cátions homogeneamente por toda a estrutura do polímero que será formado. O aquecimento (calcinação) das resinas, em atmosfera ambiente ou sob atmosfera de outros gases, causa a quebra do polímero e carbonização a cerca de 400 °C. Subsequentemente, os cátions são oxidados a cristalitos de óxidos de cátions mistos, ou óxidos do tipo perovskita, quando elevamos às temperaturas de 450–900 °C. No processo Pechini duas reações químicas básicas estão envolvidas para síntese de precursores cerâmicos: (i) quelação entre cátions complexos com ácido cítrico e (ii) poliesterificação do excesso de ácido hidroxicarboxílico com o glicol em uma solução levemente acidificada. O líquido viscoso formado na segunda reação é seco, aplicando calor ou vácuo, para formar um precursor gelatinoso para pós (ou filmes) cerâmicos. Uma calcinação final remove todas as substâncias orgânicas para produzir os óxidos. Geralmente, é necessária uma pulverização adicional para transformar quaisquer aglomerados, formados durante a carbonização e calcinação, em pó.

Como muitas outras técnicas, o método Pechini possui algumas limitações, uma delas está na falta de controle no tamanho e morfologia dos produtos obtidos. Nos métodos tradicionais de sol-gel, as partículas são parte de uma estrutura de gel, enquanto no método Pechini, os cátions metálicos são aprisionados no gel polimérico. Isto reduz a capacidade de desenvolver uma morfologia controlada e envolve a formação de aglomerados cristalinos bastantes grosseiros. Já o tamanho do produto final é controlado, em certa medida, pelo processo de sinterização e pela concentração inicial dos precursores metálicos no gel. Lessing e seus colaboradores evidenciaram que a morfologia dos óxidos obtidos, pelo método Pechini, foi influenciada principalmente pelas características físicas da resina intermediária. Não foi possível obter pós finos e não aglomerados pela calcinação de uma resina intermediária rígida e densa, não pelo menos sem um extenso processo de moagem pós-calcinação. Além disto, também investigaram a composição ideal em misturas poliméricas de ácido cítrico e etilenoglicol (AC e EG). Os autores afirmaram que, com uma composição adequada, a polimerização, decomposição e carbonização subsequentes do precursor polimérico podem ser simplificadas.⁸⁰

2.2.4 Síntese hidrotermal e solvotermal

No início dos anos 1960 passam a surgir as rotas de coprecipitação e sol-gel como alternativas de processamento para pós de materiais cerâmicos, incluindo alguns compostos do tipo perovskita.⁸¹⁻⁸⁴ Certos aspectos inovadores, inerentes a estas técnicas, estão associados ao controle dos aspectos físicos como, o tamanho, o estado de agregação e a pureza dos compostos produzidos. Os processos hidro e solvotermiais têm sua funcionalidade baseada nos princípios relacionados aos mecanismos de formação dos coloides em meios aquosos e em baixas temperaturas. No processamento sol-gel, os reagentes de partida passam por tratamentos químicos a temperaturas relativamente baixas (<100 °C) e quando são misturados com uma solução ácida, ou básica, podem formar dispersões coloidais bastante estáveis. O tamanho das partículas formadas a partir destes coloides podem variar em diâmetro entre 1 nm e 1 µm. Os produtos sólidos podem ser preparados a partir de sais altamente hidrolisáveis como $ZrCl_4$ ou $TiCl_4$, quando for interessante a formação das perovskitas de zirconato ou titanato. O método sol-gel ainda permite que a etapa de cristalização ocorra em temperaturas de calcinação muito inferiores às associadas à preparação da mesma fase cristalina através dos processos de estado sólido.^{84,85}

Diversas das técnicas de processamento que envolvem condições de reação fora do equilíbrio são interessantes para produzir os óxidos do tipo perovskita. O método solvotermal é capaz de cristalizar partículas de óxidos como o KNbO_3 , por exemplo, em condições supercríticas, dependendo do solvente orgânico escolhido.⁸⁶ Nas condições supercríticas, a capacidade do solvente orgânico é semelhante à dos líquidos polares normais, mas apresenta melhores propriedades de transporte (viscosidade, difusividade e condutividade térmica, entre outras).⁸⁶ Esta técnica se mostra bastante confiável se analisarmos sua reprodutibilidade e seus aspectos ambientais, e fornece um meio de reação eficiente para a síntese de pós do tipo perovskita devido ao efeito de uma combinação de parâmetros como, o meio de reação ser um solvente, a temperatura e a pressão. No entanto, o alto custo dos precursores organometálicos e os tipos restritos de solventes orgânicos são algumas das desvantagens associadas a este método. A rota hidrotermal, é uma técnica análoga, emprega apenas água como solvente e tem sido amplamente utilizada por mais de três décadas para sintetizar uma variedade de materiais do tipo perovskita. A técnica da síntese hidrotermal abrange amplamente vários campos interdisciplinares da ciência dos materiais. O método hidrotermal convencional é uma rota considerada eficiente já que além de melhorar a cristalização das partículas micro e nanométricas ainda é possível ter o controle da morfologia e orientação do crescimento cristalino. Um fator importante é que este método depende da solubilidade dos sais inorgânicos na água sob condições variáveis de temperatura e pressão. Outro fator fundamental que tem uma influência acentuada no aprimoramento das reações heterogêneas nesse processo é a pressão dos vapores, pois boa parte das reações ocorre em reatores de autoclave.¹²

2.2.5 Síntese do titanato de estrôncio - SrTiO_3

As propriedades, citadas anteriormente no tópico 2.1.3 *Titanato de estrôncio – SrTiO_3* , dependem da estrutura e morfologia cristalina do óxido. Portanto várias rotas de síntese têm sido exploradas para obtenção do SrTiO_3 , tanto em sua forma pura, quanto dopado. Estes métodos são, o método sol-gel,^{87,88} a síntese hidrotermal,⁸⁹⁻⁹¹ o método da complexação polimérica,⁹²⁻⁹⁴ o de reação em estado sólido⁹⁵ e o método de microemulsão⁹⁶. Um pequeno resumo dos métodos de síntese os relacionando à atividade fotocatalítica dos produtos é mostrado na Tabela 2.

Tabela 2 - Resumo dos recentes métodos e características das sínteses de SrTiO₃.

Precursores	Dop.	Fotocatálise	Atividade Fotocatalítica	Ref.
TiO ₂ , SrCl ₂	-	Fotorredução do Cr (VI)	Após 120 min de irradiação, 90 % do Cr (VI) foi reduzido devido a presença de microesferas de SrTiO ₃ .	97
TiO ₂ NT ou NF, SrCl ₂	-	Fotodegradação da rodamina B (RhB)	A degradação da RhB foi de 100 % após 20 min de irradiação na presença de esferas porosas de SrTiO ₃ .	98
TiO ₂ -P25 Sr(OH) ₂ ·8H ₂ O	-	Fotodegradação da violeta genciana (VG)	A dispersão 0,5 g/L foi escolhida com a melhor quantidade de fotocatalisador. A taxa de fotodegradação do VG aumentou junto com a subida do pH. Os melhores resultados para fotocatálise foram encontradas na síntese de SrTiO ₃ nas condições de NaOH 3 M, 72 h de reação hidrotermal e temperatura de 130 °C.	99
Ti(OC ₃ H ₇) ₄ , Sr(NO ₃) ₂	N	Fotodegradação do alaranjado de metila (AM)	A atividade fotocatalítica mudou de acordo com a quantidade de HMT utilizada. A amostra SrTiO _{3-x} N _y com 15 g de HMT demonstrou a maior atividade fotocatalítica sob irradiação de luz visível e se manteve estável após 5 ciclos de testes.	90
Ti(OC ₃ H ₇) ₄ , Sr(NO ₃) ₂	Au	Produção de H ₂ por fotocatálise	O sistema com solução aquosa de ácido fórmico a 2,5 % v/v exibiu uma taxa específica de produção de H ₂ de 647 μmol.h ⁻¹ .g _{cat} ⁻¹ , sendo o melhor sistema.	100
TiO ₂ Sr(OH) ₂ ·8H ₂ O	Rh, Sb	Evolução de H ₂ e O ₂	Os melhores resultados de evolução de H ₂ foram obtidos com o SrTiO ₃ dopado somente com Rh. Utilizar um co-catalisador IrO _x melhorou a atividade fotocatalítica do SrTiO ₃ :Rh/Sb para a evolução do O ₂ .	101

3 OBJETIVOS

3.1 Objetivo Geral

O objetivo principal deste trabalho é compreender a influência das rotas de síntese na obtenção da perovskita titanato de estrôncio e como podem afetar a morfologia, estrutura e comportamento óptico.

3.2 Objetivos específicos

- Sintetizar a perovskita SrTiO_3 por complexação polimérica (método Pechini).
- Sintetizar a perovskita SrTiO_3 em meio básico usando EG e PVP como agentes complexantes
- Sintetizar a perovskita SrTiO_3 com ácido cítrico, EG e PVP como agentes complexantes
- Sintetizar a perovskita SrTiO_3 com ácido cítrico, EG e PVP como agentes complexantes alterando a rota pré-tratamento térmico.
- Caracterizar morfologicamente e estruturalmente os materiais sintetizados utilizando difração de raios x, microscopia eletrônica de varredura, microscopia eletrônica de transmissão, análises ópticas e análises texturais por isotermas de adsorção e dessorção.
- Relacionar as propriedades dos produtos obtidos com as condições de síntese aplicadas, com o intuito de controlar o processo para a obtenção das propriedades desejadas às partículas.

4 METODOLOGIA

4.1 Rotas de síntese do SrTiO₃

4.1.1 Síntese por complexação polimérica (STOP)

Seguindo procedimento de complexação polimérica (método Pechini), previamente descrito na literatura, foi sintetizado um grupo de amostras denominadas STOP.¹⁰² Seguindo este procedimento 0,035 mol de butóxido de titânio (TiC₁₆H₃₆O₄ ou Ti(O-Bu)₄ 97% - Sigma-Aldrich) foi dissolvido em 1,35 mols de etileno glicol (C₂H₆O₂ ou EG - Química Moderna). Nesta mistura adicionou-se 0,35 mol de ácido cítrico anidro (C₆H₈O₇ ou AC – Synth) seguido de agitação por 10 minutos até que a solução ficasse translúcida, indicando uma boa dissolução do ácido. Ainda sob agitação 0,1 mol de carbonato de estrôncio (SrCO₃) foi adicionado e a temperatura da solução foi elevada a 60 °C e mantida por 2 horas. Após a solução ficar transparente a temperatura foi elevada a 130 °C para promover a esterificação entre o AC e o EG. Durante a reação a 130 °C é possível observar aumento na viscosidade da solução, formação de espuma e mudança na coloração, que passa de transparente para amarelo escuro (ou marrom). O final da reação é atingido quando um gel translúcido é formado sem presença de nenhum precipitado ou turbidez. O gel é carbonizado aproximadamente a 350 °C por 2 horas (este procedimento foi realizado sob exaustão, pois uma grande quantidade de gases e fuligem é liberada). O resultado da carbonização é uma massa sólida, porém bastante quebradiça, de coloração preta que foi macerada em graal com pistilo de ágata, obtendo-se um pó preto fino. Este pó preto foi tratado termicamente, seguindo procedimento que será descrito a seguir.

4.1.2 Síntese em meio básico usando EG e PVP como agentes complexantes (STOA)

Amostras foram sintetizadas através do controle da hidrólise do Ti(O-Bu)₄ usando EG como solvente em meio alcalino e nomeadas como STOA.^{98,99,103} Em 40 mL de EG foram adicionadas 4,252 g de hidróxido de estrôncio octahidratado (Sr(OH)₂.8H₂O 95% - Sigma-Aldrich), 0,74 g de polivinilpirrolidona (PVP - Vetec) e 8 mL de hidróxido de amônio (NH₄OH 28-30% - Sigma-Aldrich), esta mistura permaneceu sob agitação por 30 minutos. Em seguida, foi adicionado 5,445 g de Ti(O-Bu)₄ à solução e, manteve-se sob agitação constante por mais 30 minutos. A solução foi então transferida para um reator de aço revestido com *Teflon*, com capacidade de 170 mL, e submetida a tratamento térmico a 160 °C por 12 horas. Ao final da

reação foi obtido um pó branco compacto no fundo do copo de *Teflon*. Este pó foi lavado 3 vezes em etanol anidro com a utilização de uma centrífuga e então seco numa estufa a 50 °C por 24 horas.

4.1.3 Síntese com adição de Ácido cítrico, EG e PVP como agentes complexantes (STOM)

7,52 g de $\text{Ti}(\text{O-Bu})_4$ foram adicionados a 45 mL de EG sob agitação constante. Após a mistura se tornar translúcida, cerca de 15 minutos, 2,22 g de PVP foram adicionados sob agitação. Após 30 minutos, adicionou-se 38,426 g de AC e a mistura foi mantida sob agitação por 45 minutos para que a mistura ficasse homogênea. Por último 2,9526 g de SrCO_3 foram adicionadas ao copo de mistura e mantido sob agitação por mais 30 minutos. É importante observar a ordem de adição dos reagentes, pois ao colocarmos o SrCO_3 antes do AC foi observado que a dissolução não ocorria de maneira completa. A solução então é colocada em um reator formado por um copo *Teflon* revestido com aço e mantida a 160 °C por 12 horas. Ao final da reação é obtido um gel amarelo completamente translúcido, sem nenhum precipitado. O gel foi vertido em acetona na proporção de 1:10 e agitado vigorosamente resultando em um precipitado branco que foi lavado 3 vezes com etanol anidro com o auxílio de uma centrífuga e seco por 24 horas a 50 °C numa estufa. O pó branco obtido ao final do processo foi tratado termicamente seguindo procedimento descrito a seguir.

4.1.4 Síntese da amostra STOMD

7,52 g de $\text{Ti}(\text{O-Bu})_4$ foram adicionados a 45 mL de EG sob agitação constante. Após a mistura ser tornar translúcida, cerca de 15 minutos, 2,22 g de PVP foram adicionados sob agitação. Após 30 minutos, adicionou-se 38,426 g de AC e a mistura foi mantida sob agitação por 45 minutos para que a mistura ficasse homogênea. Por último, 2,9526 g de SrCO_3 foram adicionadas ao copo de mistura e mantido sob agitação por mais 30 minutos. É importante observar a ordem de adição dos reagentes, pois ao colocarmos o SrCO_3 antes do AC foi observado que a dissolução não ocorre de maneira tão eficaz. A solução então é colocada em um reator formado por um copo *Teflon* revestido com aço e mantida a 160 °C por 12 horas. Ao final da reação é obtido um gel amarelo completamente translúcido, sem formação de precipitado. A amostra denominada STOMD é semelhante a amostra anterior, STOM. Contudo,

ao invés de verter o gel em acetona como na síntese anterior, o gel foi diretamente submetido ao tratamento térmico em forno de atmosfera ambiente. Foi obtido um sólido branco estruturado, com textura similar à de uma esponja, porém bastante quebradiço ao toque. Este material foi macerado com graal e pistilo para obtenção de um pó.

4.2 Tratamentos térmicos e fluxogramas

As amostras foram tratadas termicamente em forno tipo mufla a uma taxa de aquecimento de 4 °C/minuto até a temperatura desejada (450 °C, 600 °C e 750 °C) e foram mantidas nesta temperatura por 8 horas. A Tabela 3 mostra a organização das amostras e suas nomenclaturas conforme os tratamentos térmicos.

Tabela 3 Nomenclatura das amostras seguindo a temperatura de tratamento térmico.

Sem tratamento térmico	450 °C	600 °C	750 °C
STOP	STOP450	STOP600	STOP750
STOA	STOA450	STOA600	STOA750
STOM	STOM450	STOM600	STOM750
STOMD	STOMD450	STOMD600	-

Para auxiliar no entendimento dos passos envolvidos nas sínteses, foram elaborados fluxogramas (Figura 5) para cada uma das rotas utilizadas.

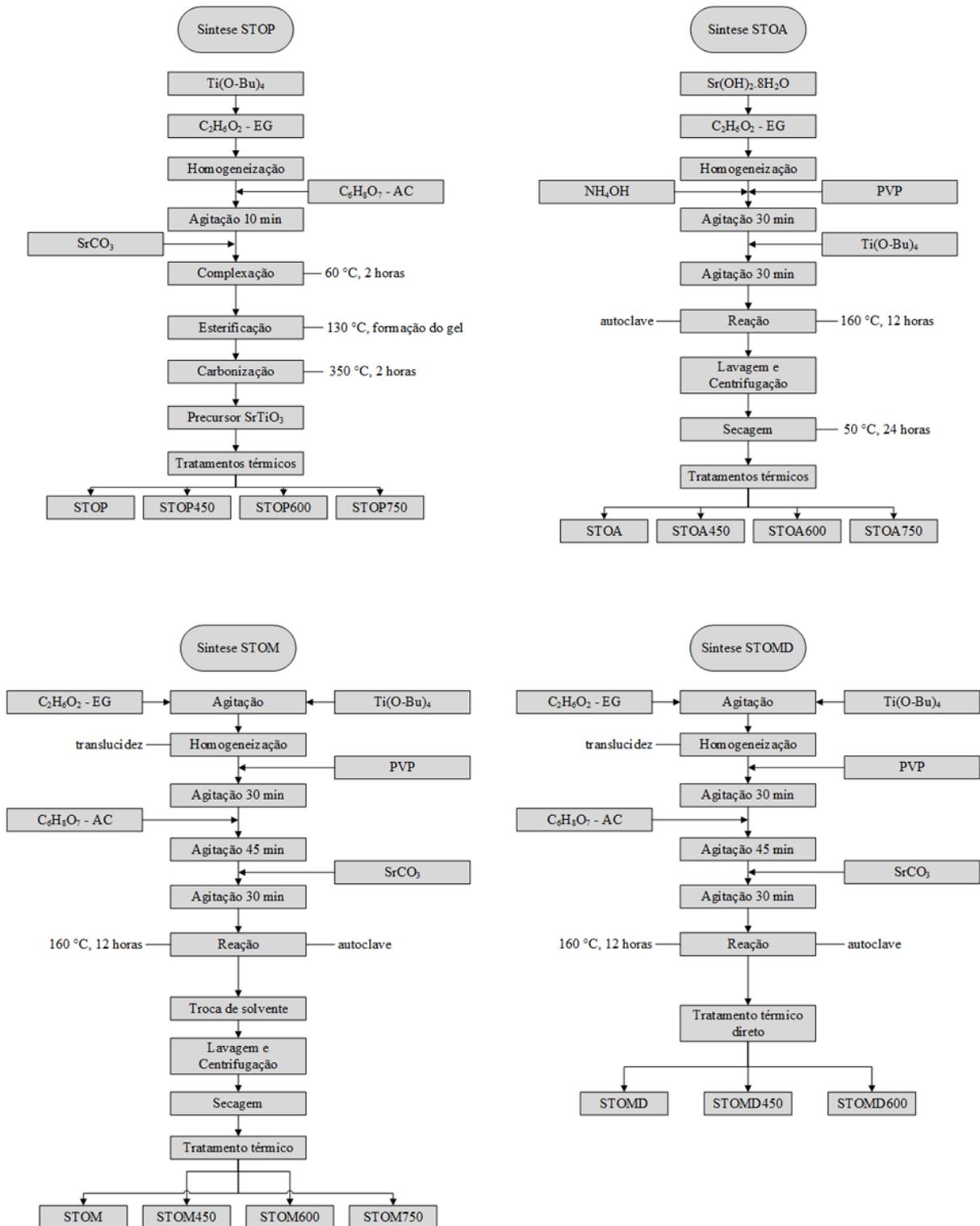


Figura 5 Descrição das etapas envolvendo as rotas de síntese estudadas.

4.3 Caracterização

4.3.1 Caracterização por difração de raios X

Foi utilizado o difratômetro *Rigaku Ultima IV*, com fonte de radiação $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1.5406$ Å) alocado no Centro de Nanotecnologia (CNANO/UFRGS). As contagens dos difratogramas foram registradas à taxa varredura de $0,05$ θ/s , varrendo de 20° a 60° em 2θ . Estes dados foram analisados pelo programa *QualX (Institute of Crystallography - Bari, Italy)*¹⁰⁴ em conjunto com a base gratuita e sustentada pela comunidade científica *Crystallography Open Database (COD - www.crystallography.net/cod)*. Para calcular o tamanho médio do cristalito na direção hkl (D_{hkl}) destas amostras, foi utilizada a Equação de Scherrer (Equação 3):

$$D_{hkl} = \frac{K \lambda}{\beta \cos \theta} \quad \text{Equação 3}$$

onde, K é a constante de Scherrer ($0,94$), β é a largura do pico a meia altura do plano hkl . Conforme a possibilidade as amostras foram comparadas com as estruturas da COD.

4.3.2 Caracterização por espectroscopia UV-Vis

As propriedades ópticas das amostras foram determinadas por espectros de absorção obtidos em modo de reflectância difusa no UV-Visível, utilizando o espectrofotômetro *Varyan Cary 500 UV-Vis* com uma esfera integradora. Equipamento alocado no Laboratório de Óptica e Laser do Instituto de Física da UFRGS. A varredura foi realizada de 200 a 1200 nm e os dados foram tratados com o uso da função de Kubelka-Munk (Equação 4) a qual permite que as bandas observadas sejam atribuídas majoritariamente à absorção de luz do sistema a partir do seu coeficiente de extinção (k).

$$\frac{k}{s} = \frac{(1-R_\infty)^2}{2R_\infty} \quad \text{Equação 4}$$

Para o cálculo da energia de *bandgap* óptico (E_{gap}) a partir dos dados de absorção, foi aplicada a equação de Tauc (Equação 5).

$$\alpha h\nu = (h\nu - E_{\text{gap}})^{\frac{n}{2}} \quad \text{Equação 5}$$

Onde, α é o coeficiente de absorção, h é a constante de Planck, ν é a frequência do fóton, E_{gap} é a energia de *bandgap* e para $n = 1$ e $n = 4$ são determinados os valores de *bandgap* direto e indireto, respectivamente.¹⁰⁵

4.3.3 Caracterização por MEV, MET e MET de alta resolução

Para a análise de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), cerca de 2 mg de amostra foi depositada sobre fita de cobre autoadesiva em um suporte específico para o microscópio de MEV e então levadas ao CMM - UFRGS para que fosse feita a metalização da superfície com ouro. As varreduras foram feitas com energia de feixe de 15 a 20 kV, conforme a necessidade para aquisição das imagens, no microscópio *JEOL JSM 6060*.

Para Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET), uma pequena quantidade das amostras sólidas, em pó, foi dispersa em isopropanol com auxílio de banho ultrassônico, por cerca de 20 minutos. Após, 20 μ L da solução foi gotejada sobre uma grade de cobre (*SPI Supplies*, 200 mesh) que após seca foi levada para análise no microscópio *JEOL JEM 1200 ExII*, com feixe operando a 80 kV. Ambos os microscópios estão alocados no Centro Microscopia e Microanálise da Universidade Federal do Rio Grande do Sul (CMM – UFRGS).

Para análise por Microscopia Eletrônica de Transmissão de alta resolução (HRTEM, sigla do inglês) as amostras foram preparadas igualmente as amostras de MET e analisadas no microscópio eletrônico de transmissão de alta resolução *JEOL 2100F 200kV* alocado no Laboratório Multiusuário de Nanociências e Nanotecnologia (LABNANO), pertencente ao Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas (CBPF) no Rio de Janeiro.

4.3.4 Isotermas de Adsorção e Dessorção de N_2

A obtenção das isotermas de adsorção e dessorção de N_2 foi realizada na temperatura do nitrogênio líquido utilizando o equipamento *Tristar II 3020 Krypton Micromeritics* alocado no Laboratório de Sólidos e Superfícies da Universidade Federal do Rio Grande do Sul (LSS – UFRGS). As amostras foram previamente submetidas a tratamento térmico a 120 °C sob vácuo por 10 horas. A área superficial dos materiais foi determinada pelo método *Brunauer – Emmett – Teller* (BET), as curvas de distribuição de tamanho de poros pelo método *Barret – Joyner –*

Halenda (BJH) e para a curva de distribuição de microporos, utilizou-se o método *Density Functional Theory* (DFT).

5 RESULTADOS

5.1 Caracterização morfológica por microscopia eletrônica de varredura e de transmissão

A morfologia das amostras STOM, STOP, STOA e STOMD tratadas termicamente a 450 e 600 °C podem ser observadas através da microscopia eletrônica de varredura (Figura 6). Como pode ser observado somente as amostras STOM e STOA resultaram na formação de nanopartículas com distribuição de tamanho relativamente homogênea, sendo ainda observada a formação de aglomerados arredondados, que surgem devido à baixa estabilidade coloidal que resulta em atração entre as partículas por forças de Van der Waals.¹⁰⁶ Na amostra STOM são observados aglomerados, em sua maioria inferiores a 200 nm enquanto na amostra STOA são observados aglomerados maiores, com aproximadamente 1000 nm de diâmetro. As amostras STOP e STOMD resultaram na formação de grandes aglomerados, enquanto a amostra STOP resultou em aglomerados com morfologia irregular, STOMD formou uma grande placa, e esta morfologia pode ser observada tanto para as amostras tratadas termicamente a 450 °C quanto a 600 °C. Uma hipótese para explicar as grandes estruturas formadas na amostra STOMD pode ser o fato de que esta amostra foi tratada termicamente a partir do gel que foi formado durante a fase hidrotermal da síntese de SrTiO₃. Com a rampa de aquecimento o gel passa a ficar cada vez mais concentrado devido a evaporação dos compostos orgânicos, formando uma pasta no fundo do recipiente, assumindo formato semelhante ao fundo do recipiente usado para tratamento térmico, uma nacele de alumina. Já nos processos de obtenção de STOM e STOA, ao efetuar a troca de solvente um pó branco é formado, e este pó é levado a calcinação que forma as partículas de SrTiO₃ não sendo possível o processo de concentração de um gel que poderia se guiar pelas paredes da nacele de porcelana. Para todas estas amostras podemos observar que o aumento da temperatura de tratamento térmico não resultou em mudança detectável na morfologia das amostras.

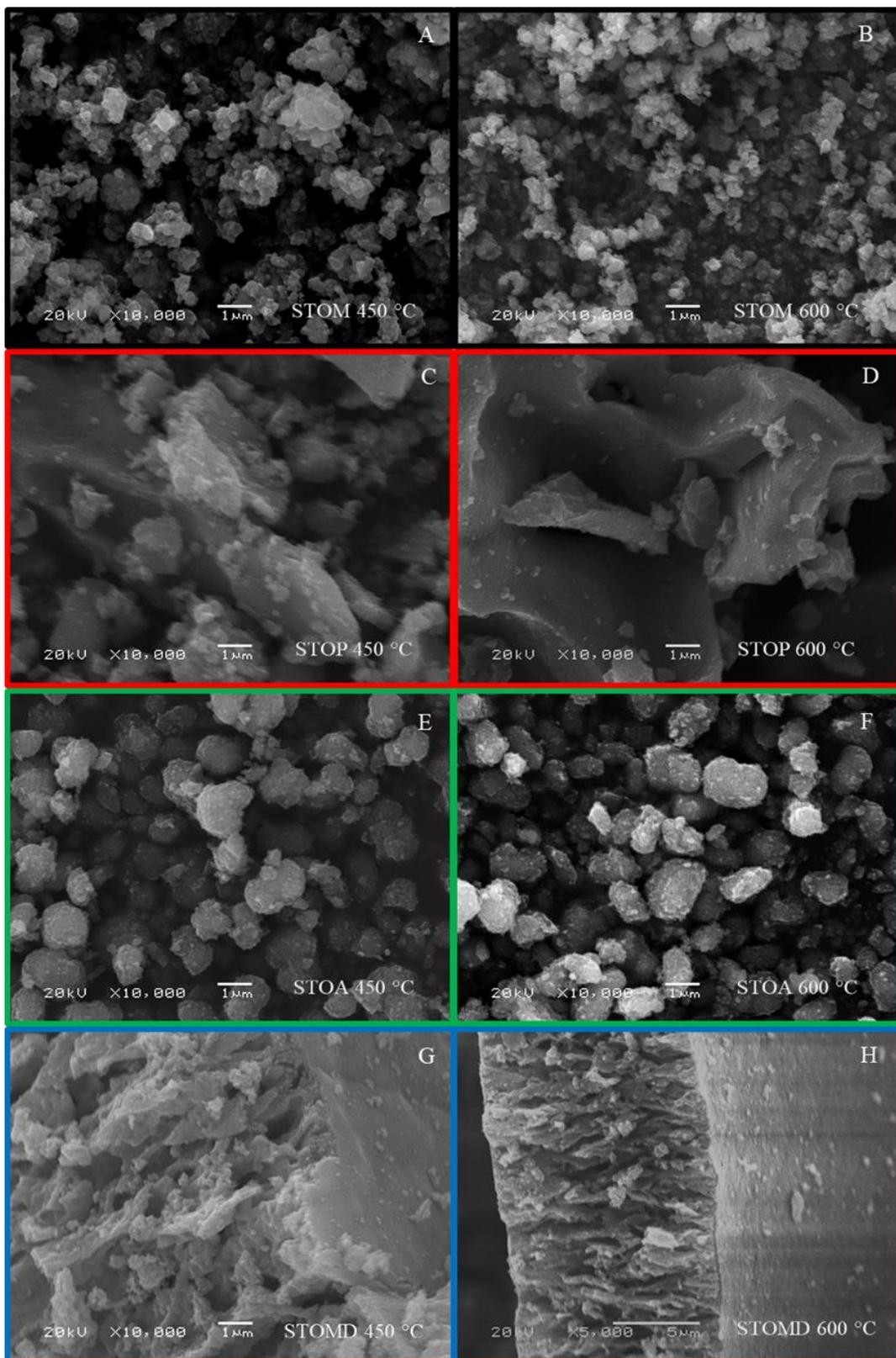


Figura 6 Imagens de microscopia eletrônica de varredura das amostras estudadas. As colunas da esquerda e da direita apresentam as amostras calcinadas a 450 e 600 °C, respectivamente. As cores das molduras das imagens preto, vermelho, verde e azul representam as amostras STOM, STOP, STOA e STOMD, respectivamente.

A Figura 7 mostra imagens de microscopia eletrônica de transmissão (MET) obtidas das amostras STOM, STOP e STOA tratadas termicamente a 450 °C. Como pode ser observado os aglomerados são formados por pequenas partículas de aproximadamente 20 nm em STOM, 30 nm em STOP e maiores que 50 nm em STOA. Adicionalmente outras partículas bem menores são também observadas, que podem sugerir a formação de SrCO₃ como descrito anteriormente por Souza e colaboradores.¹⁰⁷ As amostras STOP e STOMD, embora tenham sido obtidas por rotas bastante diferentes entre si, apresentam características morfológicas semelhantes. É importante ressaltar que a morfologia apresentada por uma partícula é resultante de um arranjo conformacional que resulta de uma tentativa de minimizar a energia durante a sua formação.¹⁰⁷ O cristal tende a crescer mais rapidamente na direção das facetas com maior energia para diminuir a energia livre de superfície, enquanto as faces com maior estabilidade crescem lentamente.¹⁰⁸ Pode ser observado, na Figura 7, que a amostra STOA apresenta partículas com formatos mais próximos a cubos, enquanto as outras amostras apresentam formato mais arredondado. Este resultado é interessante já que trabalhos anteriores descrevem que a síntese realizada em meio alcalino tende a formar partículas cúbicas de SrTiO₃ enquanto que a adição de ácido cítrico tende a formar partículas esféricas.¹⁰⁹

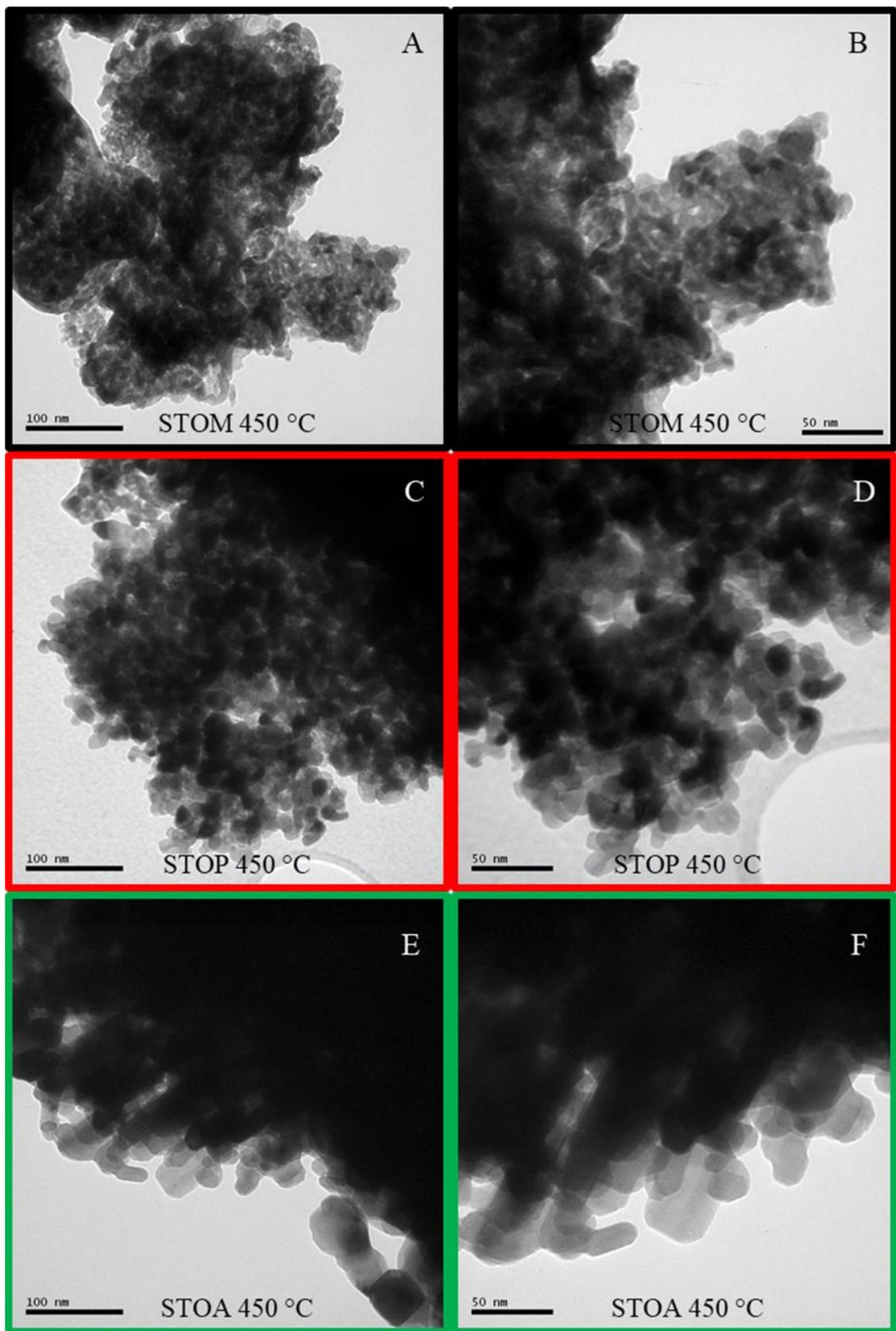


Figura 7 Microscopia eletrônica de transmissão das amostras STOM (imagens A e B), STOP (imagens C e D) e STOA (imagens E e F) calcinadas a 450 °C. As colunas apresentam a mesma amostra em diferentes níveis de magnificação.

Na Figura 8 são mostradas as imagens de microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução (HRTEM) das amostras STOM e STOP. Através do *software DigitalMicrograph - GATAN* foi possível analisar estas imagens de HRTEM e medir a distância dos planos para que então fossem determinados como SrTiO₃ (COD #00-151-2124). A presença de partículas de SrTiO₃ é caracterizada pela distância interplanar de 0,27 nm característica do plano (110) e 0,22 nm característica do plano (111).^{110,111} Adicionalmente, nas imagens de STOM são observadas distâncias interplanares características de TiO₂.¹¹¹ Nas análises de XRD da amostra, que serão mostradas posteriormente, não se observou a presença de TiO₂. Podemos considerar que não há contagens suficientes de planos refletidos do TiO₂, na análise de raios x, para que estes possam ser observados nos difratogramas que foram analisados.

Mesmo havendo uma aglomeração considerável de partículas na amostra STOM, Figura 8B, foi possível obter uma imagem de uma partícula isolada e podemos estimar o tamanho da partícula como sendo de aproximadamente 20 nm. Para as amostras sintetizadas pela rota STOP, obteve-se uma melhor dispersão das nanopartículas. Observa-se na Figura 8D uma partícula com aproximadamente 3 nm de diâmetro e com formato esférico. A confirmação da formação de SrTiO₃ pode ser observada pelos planos (200) e (211) característicos de SrTiO₃.^{112,113}

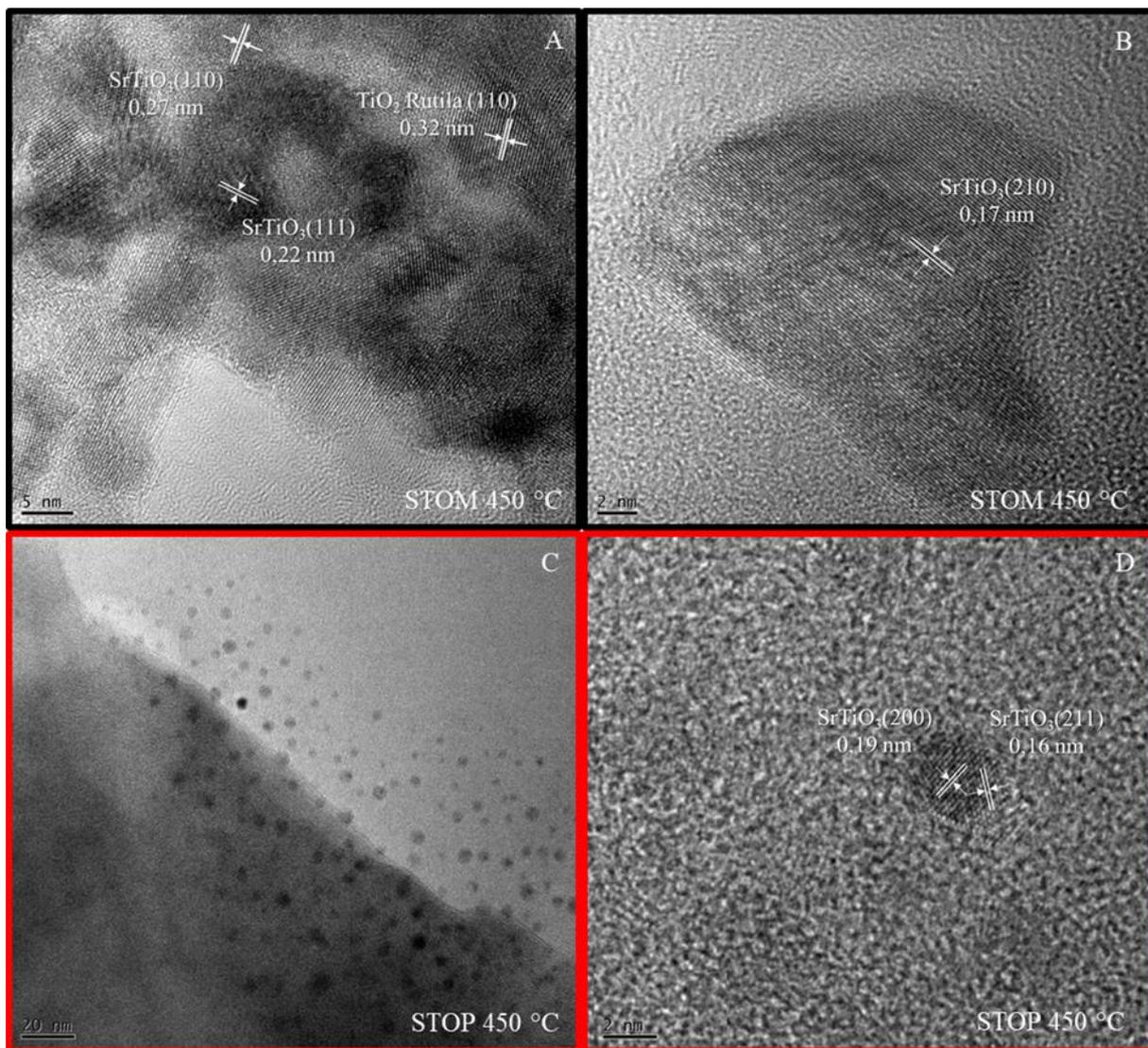


Figura 8 Imagens de HRTEM da amostra STOM calcinadas a 450 °C (A e B). Imagens de HRTEM da amostra STOP calcinada a 450 °C (C e D). Destaque para os planos (200) e (211) do cristal de SrTiO₃.

As amostras STOM e STOP foram analisadas por FEG-MEV. Na Figura 9, observa-se que a amostra STOM calcinada a 450 °C é composta por diversos aglomerados de partículas ainda menores, o que corrobora com as outras imagens que foram apresentadas até agora. Na Figura 9A, podemos observar a presença de estruturas com formato de “agulhas hexagonais”. Estas estruturas são características de cristais de SrCO₃, conforme foi indicado no trabalho de Liange Shi e, mais recentemente, no trabalho de Long Chen e seus colaboradores.^{114,115} Na Figura 9 (B e D) são mostradas imagens de STOP450 e como pode ser observado a amostra se organiza em placas formadas por partículas muito pequenas de SrTiO₃. É possível ver as

mesmas “agulhas hexagonais” que estão presentes na amostra STOM, também estão presentes na amostra STOP, sugerindo assim também a presença de SrCO_3 nesta amostra.

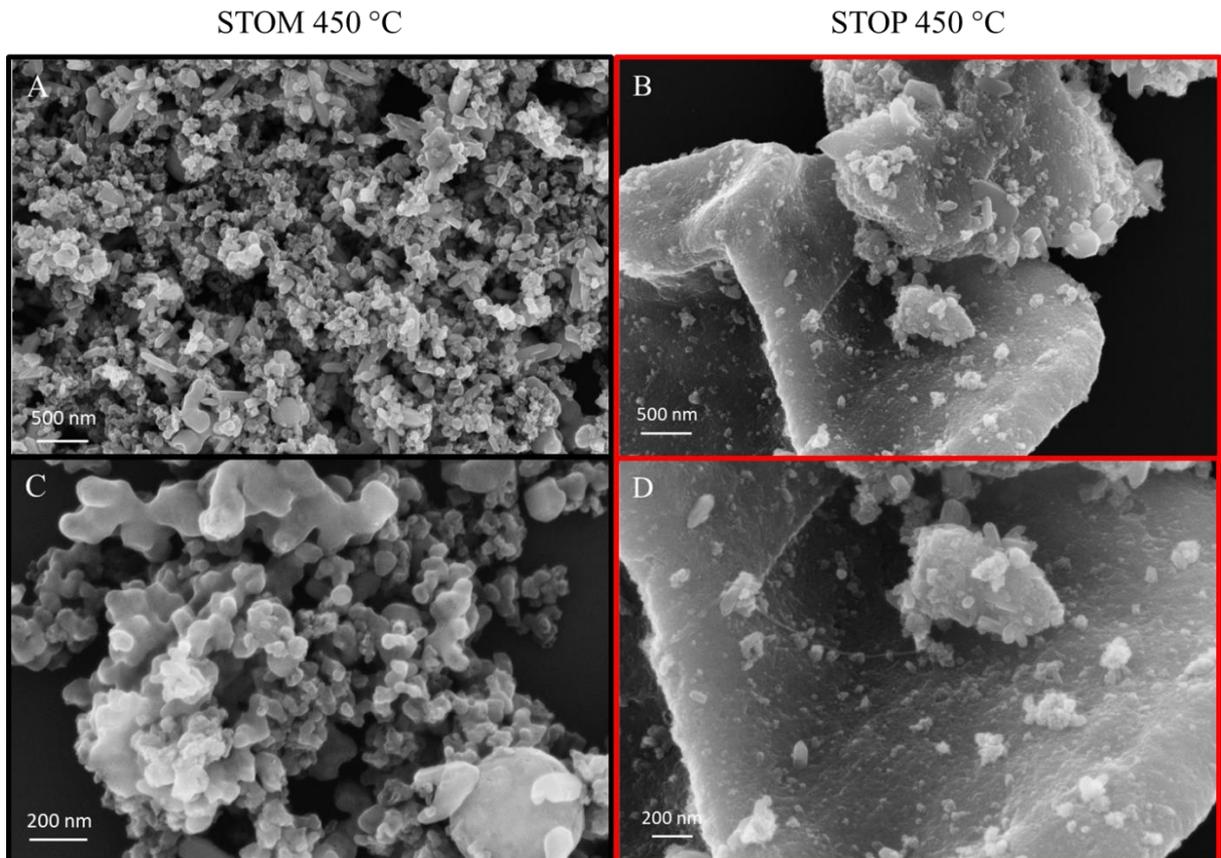


Figura 9 Imagens de MEV-FEG da amostra STOM e STOP calcinada a 450 °C. Imagens A e B, magnificação de 50 mil vezes. Imagens C e D, magnificação de 150 mil vezes.

5.2 Análise óptica

A influência, das rotas de síntese propostas e do tratamento térmico no *bandgap* dos materiais foi avaliada por medidas de espectroscopia na região do ultravioleta/visível (UV-Vis). O *bandgap* pode ser classificado como direto ou indireto, onde o *bandgap* direto é uma medida de quando a energia mínima da banda de condução (BC) está localizada logo acima da energia máxima da banda de valência (BV) do semicondutor e quando isto não ocorre, tem-se o *bandgap* indireto. Para o *bandgap* direto, os orbitais no topo da banda de valência e na base da banda de condução do cristal tem o mesmo vetor de onda, enquanto para materiais com *bandgap* indireto os vetores de onda são diferentes para a banda de valência e a banda de condução.¹¹⁶ As energias de *gap* (E_g) para as transições indiretas foram determinadas através da equação de Tauc, onde gráficos de $(\alpha h\nu)^m$ em função da energia de radiação incidente ($h\nu$) foram plotados. Para estes cálculos, α é o coeficiente de absorção, $m = 2$ para transição direta e $m = 1/2$ para transição indireta, sendo este último o caso do SrTiO₃.¹¹⁷

A Figura 10A demonstra como se comporta a absorção das amostras antes do tratamento térmico. Dois detalhes importantes são notados: i) a amostra STOP apresenta amplo espectro de absorção, pois a amostra antes da calcinação à 450 °C é formada por um pó preto e amorfo certamente devido a resíduo de carbono, uma vez que a amostra é obtida a temperaturas relativamente baixas durante a síntese. ii) A amostra STOMD antes da calcinação, é a única que não é formada por um pó, portanto, seu espectro de absorção não é obtido por reflectância difusa. Para esta amostra foi medida a absorção do gel amarelo/dourado, obtido após o passo solvotermal da síntese, diluído em etilenoglicol e, portanto, o perfil de banda de absorção com um pico é observado para esta amostra

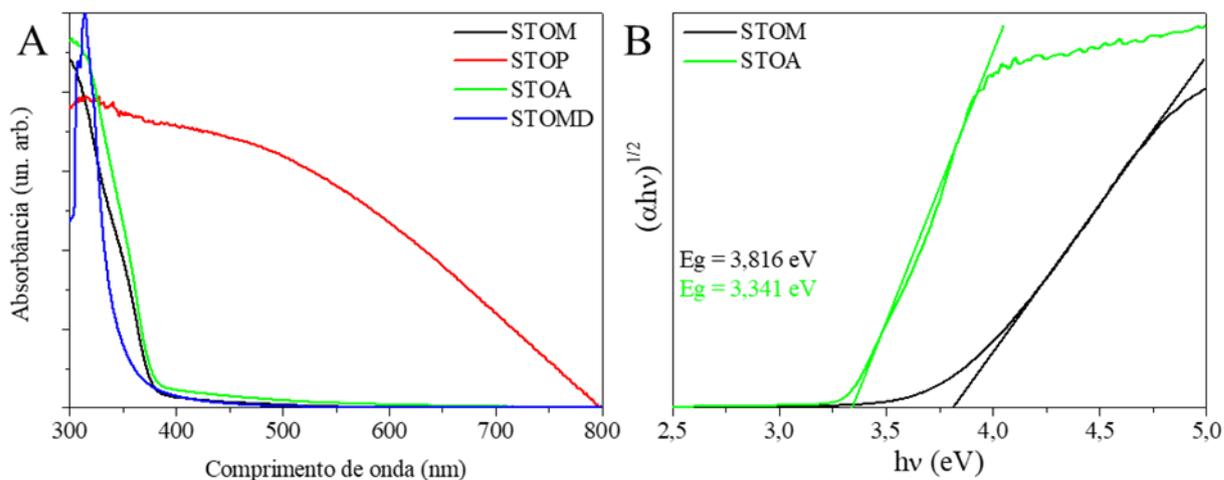


Figura 10 (A) Espectro de absorção obtido por reflectância difusa das amostras STOM, STOP, STOA e STOMD antes do processo de calcinação. (B) Gráfico de Tauc, para determinação do bandgap indireto das mesmas amostras.

A Figura 11 mostra os espectros para as amostras calcinadas às temperaturas de 450, 600 e 750 °C, respectivamente. Nas imagens A, C e E é possível observar que todas as amostras STOP, STOMD e STOA apresentam borda de absorção similar, que está relacionada com a transição da BV para BC do SrTiO₃ (~ 3,2 eV). Este resultado mostra que as rotas para estas três sínteses não afetam a BV e/ou BC da perovskita.¹¹⁸ Contudo a amostra STOM sempre apresenta, independente da temperatura de tratamento térmico, a borda de absorção um pouco deslocada para maior energia em relação às outras amostras. Estudos teóricos mostram que a BV do SrTiO₃ deriva dos orbitais 2p do oxigênio, e a BC deriva de orbitais 3d do titânio. Adicionalmente mostram que alterações no espectro de absorção podem estar relacionadas a um certo grau de desordem estrutural do material, que geralmente são causados por geração de defeitos como vacâncias de oxigênio,¹¹⁹ que resultam na criação de novos níveis de energia. Trabalhos prévios da literatura demonstram que esses efeitos são introduzidos abaixo da BC.^{120,121} Adicionalmente estudos mostram que partículas com diferentes morfologias e que resultam em diferentes facetas expostas podem afetar o bandgap.¹²² Sendo que quanto menor a exposição da faceta (110) maior o *bandgap* observado e mais deslocada para a região do ultravioleta a banda de absorção do material.¹¹⁷ Posteriormente, nas análises de XRD vamos explorar os perfis de difração para avaliar se houve crescimento preferencial de algum plano cristalino nas diferentes rotas de síntese.

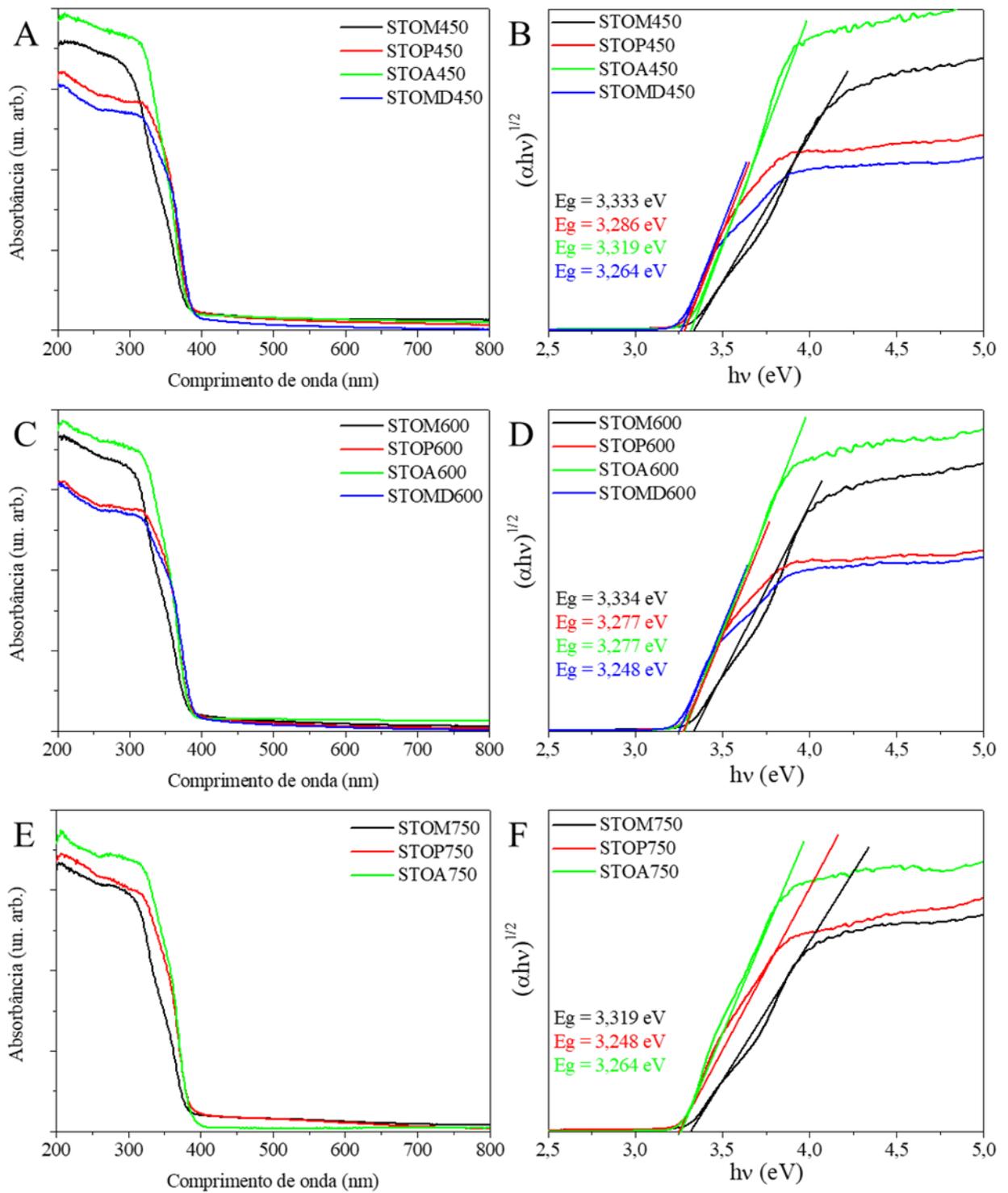


Figura 11(A, C e E) Espectro de absorção obtido por reflectância difusa das amostras STOM, STOP, STOA e STOMD, calcinadas à temperatura de 450 °C, 600 °C e 750 °C. (B, D e F) Gráfico de Tauc, para determinação do bandgap indireto das mesmas amostras.

Os valores de bandgap das amostras em todas as temperaturas de calcinação são mostrados na Tabela 4 e estão de acordo com os descritos na literatura para amostras similares.¹⁴

Tabela 4 Energias de bandgap das amostras de SrTiO₃ obtidas pelas sínteses STOM, STOP, STOA e STOMD. Amostras calcinadas as temperaturas de 450, 600 e 750 °C.

Temperatura (°C)	Bandgap (eV)	Bandgap (eV)	Bandgap (eV)	Bandgap (eV)
	STOM	STOP	STOA	STOMD
-	-	-	3,34	3,47
450	3,33	3,29	3,32	3,26
600	3,33	3,28	3,28	3,25
750	3,32	3,25	3,26	-

5.3 Difração de raios x

A estrutura das amostras foi avaliada antes e após tratamento térmico a 450, 600 e 750 °C (Figura 12). Como pode ser observado, mesmo antes do tratamento térmico a rota de síntese STOA resultou na formação de SrTiO₃ cristalino e após tratamento térmico todas as amostras apresentam perfil de difração característico da fase cúbica de SrTiO₃ (*COD #00-151-2124*), em todas as temperaturas. Adicionalmente, com o aumento de temperatura, é possível observar o aumento de intensidade no pico de difração do SrTiO₃ em $2\theta \sim 32^\circ$ e um deslocamento deste pico para valores maiores de 2θ , que pode ser mais bem observado na (Figura 15). Este aumento da intensidade relativa de $2\theta \sim 32^\circ$ está relacionado com o aumento de cristalinidade do material.¹²³ O aumento na cristalinidade da estrutura de perovskita que acompanha o aumento da temperatura de tratamento térmico está relacionado a alta energia térmica adquirida pelas nanopartículas, permitindo que haja um rearranjo da estrutura e alteração da morfologia para a configuração de menor energia livre, formando agregados de perovskita.^{124,125} Além do SrTiO₃, uma fase secundária de SrCO₃ ortorrômbica (*COD #00-153-9128*) está presente, principalmente, nas amostras em que houve troca de solvente e/ou lavagem antes da calcinação (amostras STOM, STOP e STOA). A presença desta fase secundária, o SrCO₃, é comum em sínteses hidro ou solvotermiais e que passam por tratamentos térmicos sob atmosfera normal. Durante a síntese e o pós tratamento, dióxido de carbono (CO₂) pode ser

dissolvido nas misturas, na forma de CO_3^{2-} , e reagir com cátions Sr^{2+} provenientes dos precursores de estrôncio, principalmente em meios alcalinos, onde a reação de formação do SrCO_3 é favorecida.¹²⁶ No caso das sínteses em que o precursor de estrôncio é o próprio SrCO_3 há, em adição, a possibilidade de que nem todo o reagente tenha sido consumido durante a formação do produto. Contudo, para esta última hipótese uma maior e mais detalhada análise do produto em diferentes momentos da síntese é necessária para que seja sustentada com maior confiança.

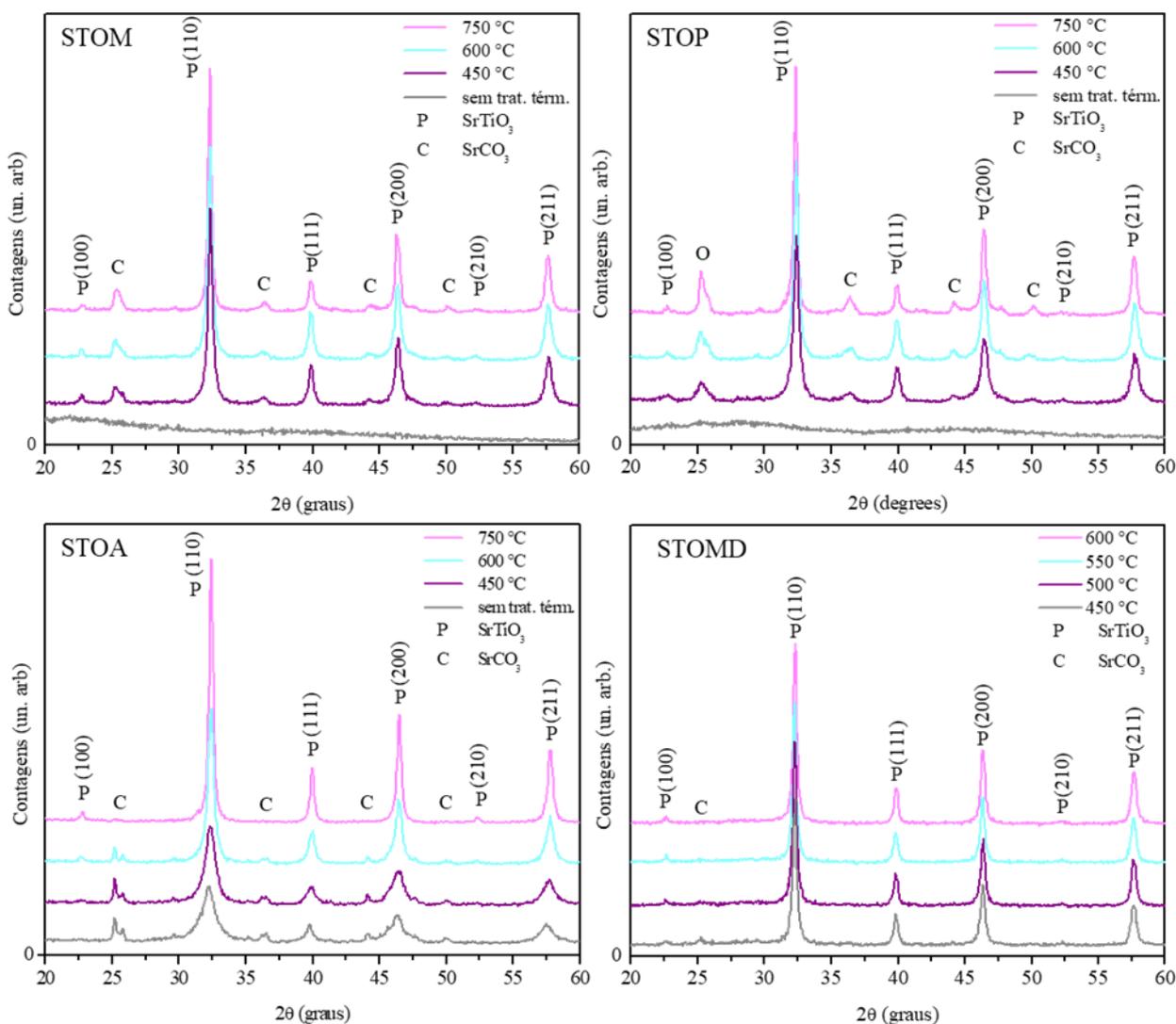


Figura 12 Difratogramas de raios x das amostras STOM, STOP, STOA e STOMD. Sem tratamento térmico e tratadas termicamente às temperaturas de 450, 600 e 750 °C.

Na Figura 13 é possível observar que a amostra STOMD (difratograma em azul), apesar de não passar pelo processo de troca de solvente e lavagem pré-calcinação, apresenta uma

quantidade relativa de SrCO_3 muito menor do que as outras amostras. Esta diferença é observada no pico de 2θ próximo a 25 graus, onde na amostra STOMD ocorre a única indicação de que há SrCO_3 . Nas amostras que sofreram a troca de solvente e lavagem pré-calcinação, a presença de SrCO_3 pode ser confirmada por diversos outros picos, indicados nos difratogramas pelo símbolo C. O maior número de picos de SrCO_3 presentes nas amostras STOM, STOA e STOP pode ser um grande indicativo de que há uma maior quantidade deste composto nestas amostras, se comparadas a amostra STOMD.

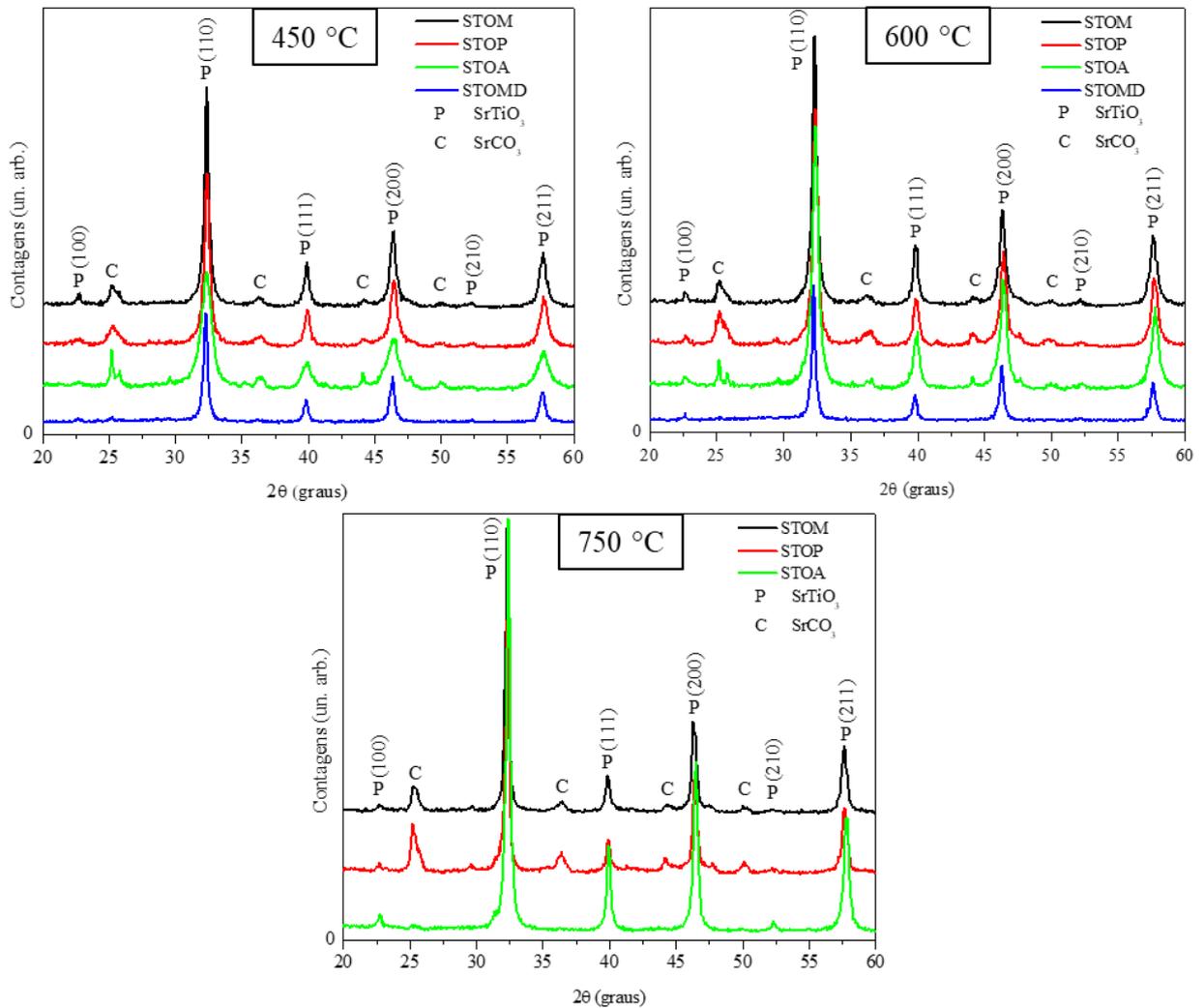


Figura 13 Difratograma das amostras STOM, STOP, STOA e STOMD tratadas termicamente a 450 °C, 600 °C e 750 °C em atmosfera ambiente por 8 horas.

Ao tratarmos da orientação cristalina dos planos, o crescimento preferencial orientação na direção (111) têm importância na capacidade de fabricar super-redes cristalinas. Um

exemplo de aplicação destas super-redes é a possibilidade de sintetizarmos perovskitas duplas.¹²⁷ Outro exemplo, também mostrado pelo trabalho realizado por Xiao e seus colaboradores, onde mostram que é possível construir um isolante topológico com o crescimento de perovskitas na direção (111).¹²⁷ Já as superfícies expostas formadas através dos planos (110) têm grande interesse à fotocatalise. Ao observarmos as imagens (a) e (b) da Figura 14, pode-se perceber que a superfície formada pelo plano (100) possibilita somente terminações neutras formadas por SrO, ou então, TiO₂. Contudo, a superfície (110) pode ser formada por terminações SrTiO₄⁺ com carga positiva, ou, O₂⁴⁻ com carga negativa. O campo dipolar que surge nesta última superfície pode promover a separação de portadores de carga gerados por processo fotocatalíticos, podendo então favorecer reações de oxirredução espacialmente seletivas. E, de acordo com Jiafeng Cao e seus colaboradores, esta família de planos tendo maior exposição leva a melhores resultados fotocatalíticos.¹²²

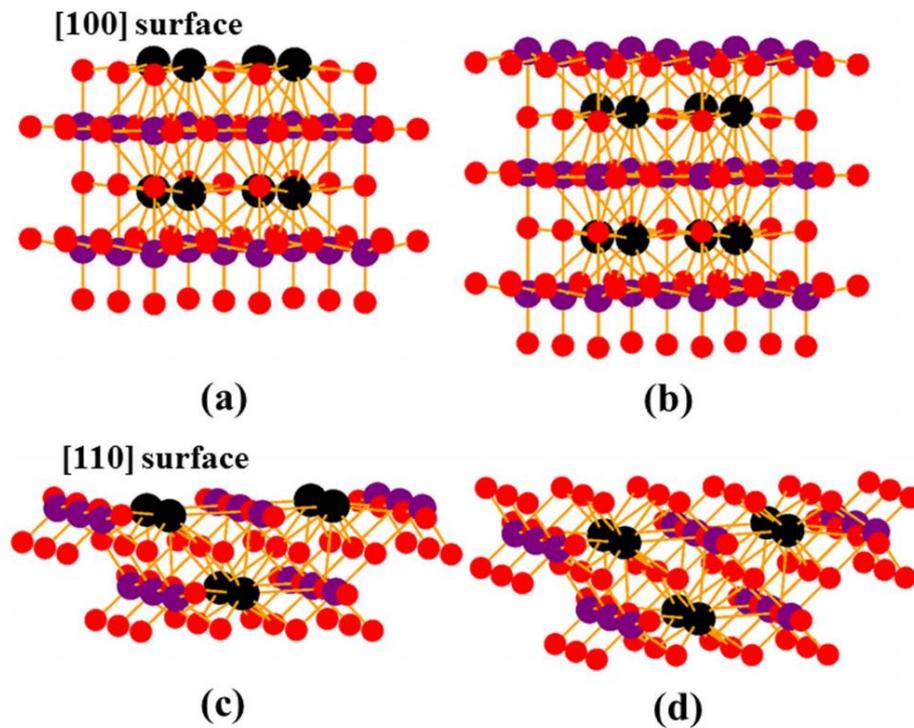


Figura 14 (a) e (b) Esquema das possíveis terminações da superfície (100) do SrTiO₃ vistas de cima. (c) e (d) Esquema das terminações da superfície (110) do SrTiO₃, visualizado de cima. As bolas pretas, roxas e vermelhas representam íons Sr⁺², Ti⁺⁴ e O⁻², respectivamente. Imagem adaptada.¹²²

Para melhor avaliar se as rotas de síntese resultaram no favorecimento dos planos (110) ou (111) na Figura 15 são mostrados os difratogramas das amostras no intervalo 2θ de 31 a 41 graus. Com bases nestes perfis de difração se obteve a intensidade relativa dos picos (110) frente aos picos (111) nas temperaturas de 450, 600 e 750 °C. Como pode ser observado com o aumento da temperatura a amostra as amostras STOA e STOMD seguem um padrão para o crescimento relativo da família de planos (110) frente a família de planos (111). Ao aumentarmos a temperatura de calcinação a taxa de crescimento da família (110) fica ainda maior em relação a família (111). Infelizmente não foi possível obter difratogramas de raios x para a amostra STOMD calcinada a 750 °C, portanto, podemos apenas sugerir que o padrão se repetiria, para esta amostra, nesta temperatura, o que é bastante provável se observarmos as demais amostras calcinadas a 750 °C.

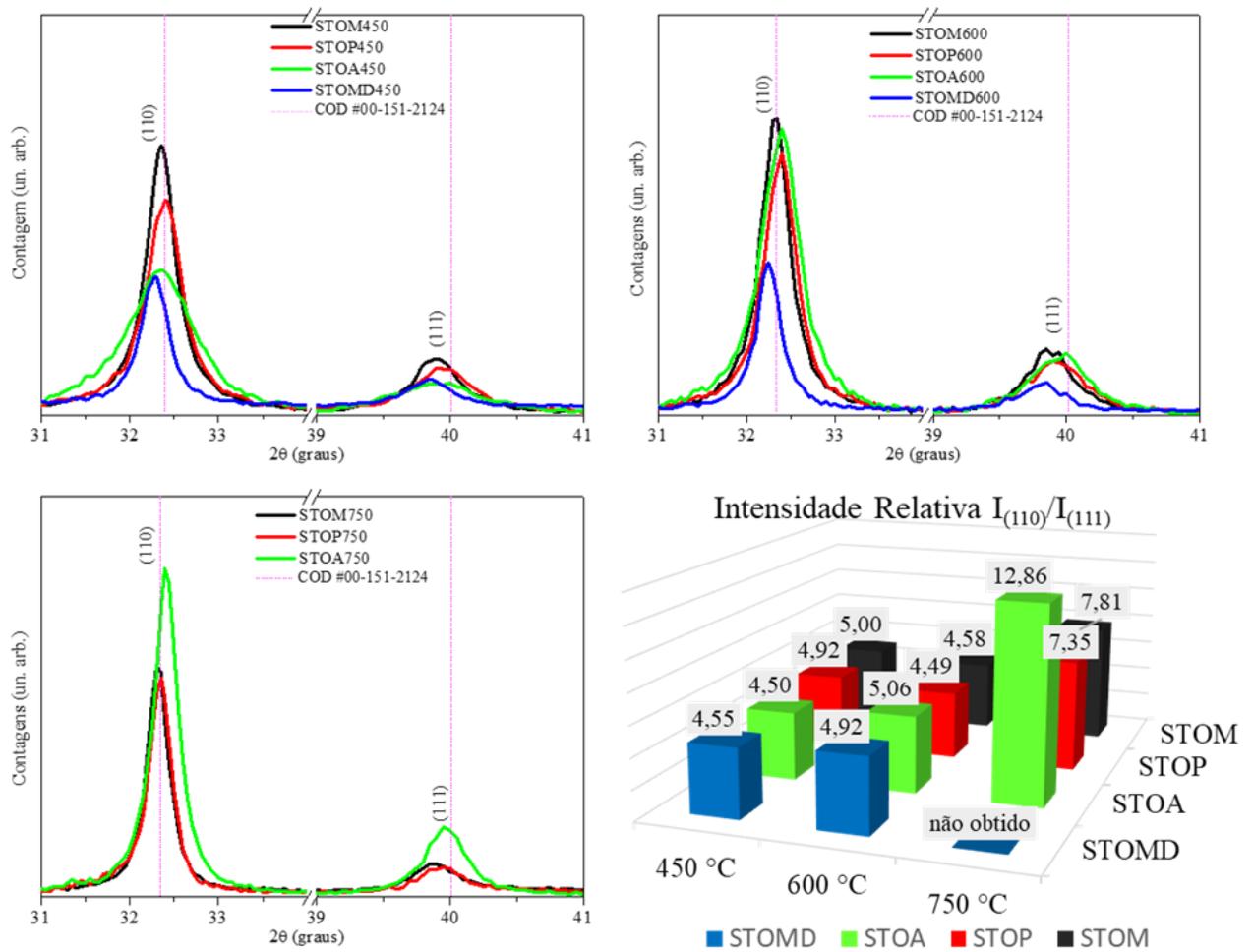


Figura 15 Detalhe para o deslocamento e crescimento relativo dos picos das famílias de planos (110) e (111) do SrTiO₃ em todas as amostras tratadas a 450 °C, 600 °C e 750 °C. Representação gráfica do comportamento da intensidade relativa associada às famílias de planos [110] e [111] das amostras de SrTiO₃ em diferentes tratamentos térmicos.

As sínteses STOM e STOP, contudo, possuem uma pequena diferença em relação ao crescimento relativo das famílias de planos observados. Ao aumentar a temperatura de calcinação de 450 °C para 600 °C existe uma diminuição no valor da intensidade relativa das famílias (110)/(111). E, ao elevar a temperatura de calcinação das amostras STOM e STOP para 750 °C os valores obtidos para a intensidade relativa são muito menores do que o obtido para a amostra STOA. Isto pode ser um indicativo de quem nestas rotas de síntese o crescimento da família de planos (111) é favorecido, já que conforme o resultado observado para esta análise, a família de planos (111) aparenta crescer com uma taxa um pouco maior do que a família de

planos (110) para estas amostras. É interessante observar que a amostra STOA é formada por partículas com formato cúbico, como observado nas imagens de MET (Figura 7).

Utilizando a equação de Scherrer, foi possível calcular o tamanho dos cristalitos por cada plano observado no difratogramas de raios x. A Tabela 5 apresenta os valores obtidos para os tamanhos de cristalito conforme o aumento da temperatura de calcinação. Os valores encontrados para os cristalitos estão dentro do esperado, conforme a literatura.^{88,94} Podemos observar que o crescimento do tamanho médio dos cristalitos é mais lento nas amostras em que há maior número de agentes complexantes (STOM), o que está de acordo com alguns trabalhos semelhantes.¹²⁸ O crescimento dos cristais é, provavelmente, limitado pela presença dos surfactantes na síntese, então os cristais passam a ser formados, com maior facilidade, após a eliminação dos compostos orgânicos que os cercam.¹²⁹ Na síntese STOA, apesar de apresentar uma maior taxa de crescimento do tamanho médio do cristalito, é a amostra que possui menor tamanho de cristalito a temperatura de calcinação mais baixa. Além disto, como foi observado anteriormente (Figura 12), é a única rota que possui cristais de SrTiO₃ antes mesmo do tratamento térmico. Este fenômeno pode ser atribuído devido a presença da polivinilpirrolidona como agente complexante. Diversos autores já demonstraram que a presença do PVP durante a síntese do SrTiO₃ leva a formação de partículas do cristal ainda durante o processo solvotermal.^{130,131}

Tabela 5 Tamanho de cristalito para os planos (110) e (111) calculados a partir da equação de Scherrer para as temperaturas de calcinação de 450, 600 e 750 °C.

Amostra	Tamanho Médio do Cristalito (nm)		
	450 °C	600 °C	750 °C
STOM	23,4	23,4	28,0
STOP	20,2	21,6	29,3
STOA	12,4	18,0	27,3
STOMD	25,4	27,4	-

Na Figura 16 conseguimos ver de maneira mais clara o efeito da temperatura de tratamento térmico no tamanho dos cristalitos. A amostra STOM mostra uma taxa de crescimento de cristalito mais lenta se comparada as outras amostras, principalmente se observarmos o plano (111). Esta taxa de crescimento mais lenta pode levar a formação de cristais menores, o que de fato é observado nas imagens de MEV e MET.¹³²

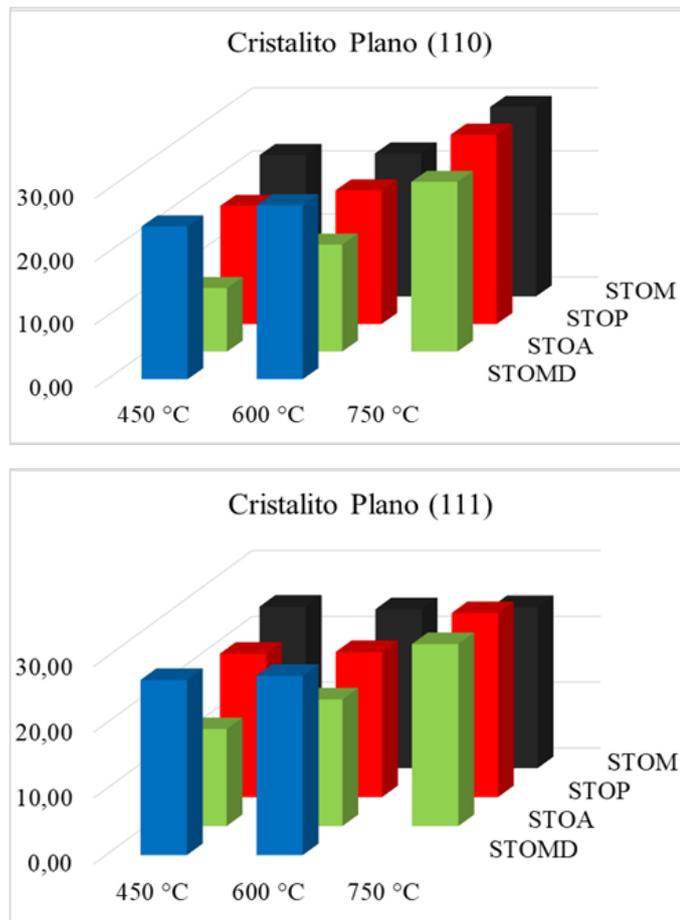


Figura 16 Gráficos ilustrando o crescimento dos cristalitos para os planos (110) e (111) das amostras STOM, STOP, STOA e STOMD, calcinada às temperaturas de 450, 600 e 750 °C.

5.4 Análise textural

Os materiais sintetizados possuem poros na sua superfície caracterizado pela presença de histerese nas isotermas (Figura 17).¹³³ A Figura 17A mostra as isotermas das amostras calcinadas a temperatura de 450 °C e a Figura 17B mostra as isotermas das mesmas amostras calcinadas a 600 °C. Observamos que o comportamento das amostras STOM, STOP e STOA é semelhante nas duas temperaturas analisadas. Contudo, é perceptível uma diminuição na quantidade de gás adsorvida em todas as amostras. E na amostra STOM a quantidade de N₂ adsorvido sofre uma perda ainda maior. Ao elevarmos a temperatura é natural observar esta mudança, que é característica para amostras que perdem porosidade com o aumento da temperatura de calcinação.¹³⁴

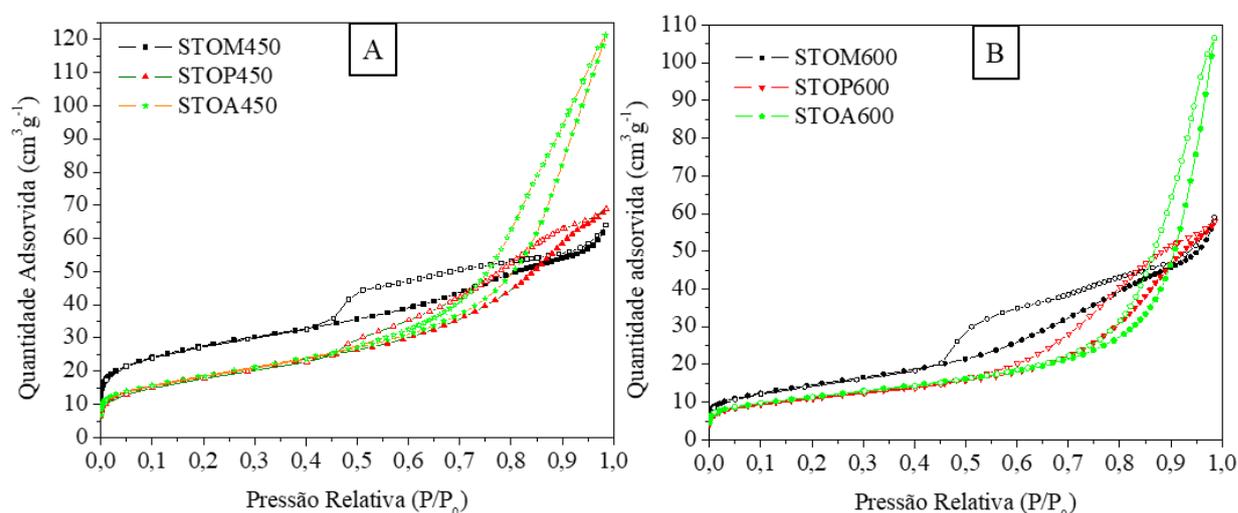


Figura 17 Isotermas de adsorção e dessorção de N₂ para as amostras STOM, STOP e STOA calcinadas as temperaturas de 450 e 600 °C, respectivamente.

Aplicando os métodos BJH e DFT nas mesmas análises de adsorção e dessorção de N₂ das amostras STOM, STOP e STOA é possível obter dados sobre o volume e diâmetro de meso e microporos presentes nas amostras. Na Figura 18, observa-se a distribuição dos mesoporos nas amostras, calcinadas a 450 e 600 °C. Podemos observar que a amostra STOA, apresentam um aumento significativo do volume de poros com diâmetros médios (mesoporos) que acompanha o aumento da temperatura de calcinação para 600 °C. Este resultado é esperado e resulta da coalescência das partículas.¹³⁴

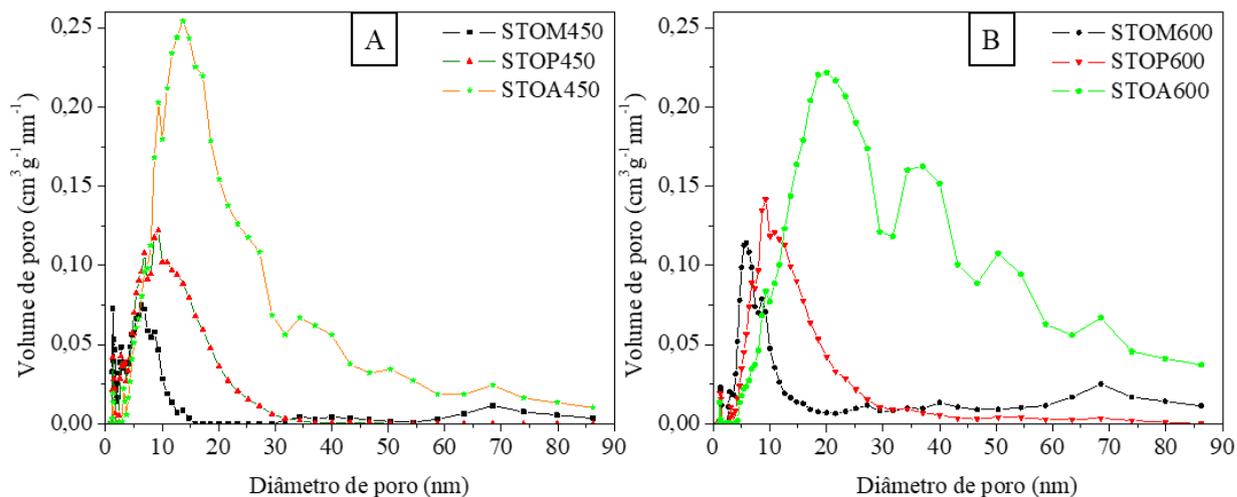


Figura 18 Distribuição de tamanho de mesoporos das amostras STOM, STOP e STOA, calcinadas as temperaturas de 450 e 600 °C, respectivamente. Tamanhos obtidos pelo método BJH.

A Figura mostra em detalhes como se comportam os microporos das amostras STOM, STOP e STOA, calcinadas a 450 e 600 °C. Pode-se observar que a amostra STOA, ao mesmo tempo em que possui maior quantidade de mesoporos, apresenta microporos em menor volume se comparados as outras duas amostras (STOM e STOP) após calcinação a 450 °C. Após aquecimento a 600 °C, todas as amostras perdem grande um grande volume de microporos, como pode ser visto na Figura B comparada a Figura A.

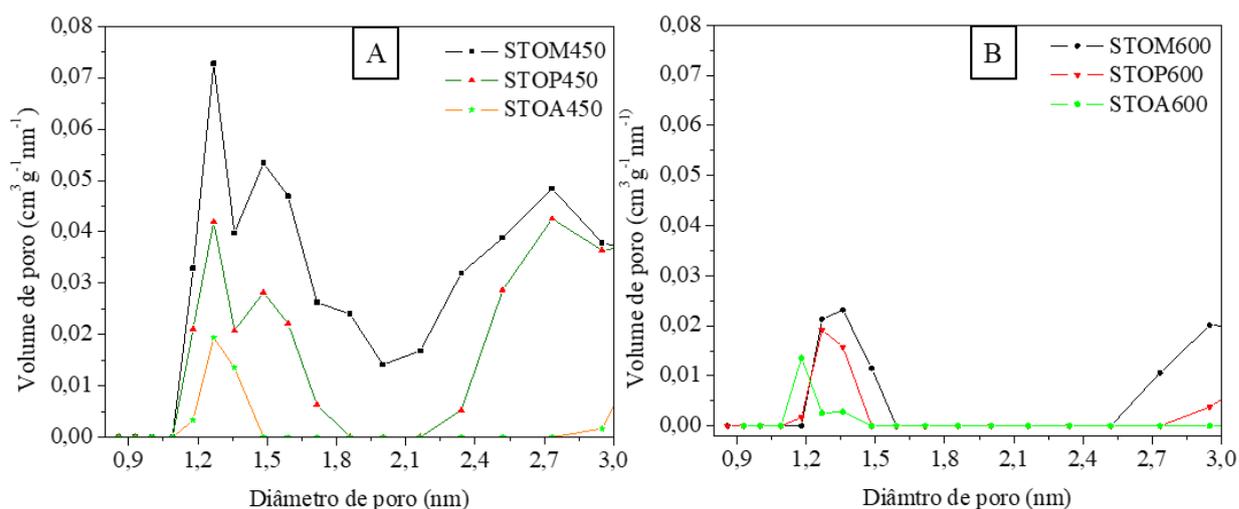


Figura 19 Distribuição dos tamanhos dos microporos, obtidos pelo método DFT, das amostras STOM, STOP e STOA, calcinadas as temperaturas de 450 e 600 °C, respectivamente.

Na Figura 19A observamos as isotermas obtidas da amostra STOMD nas temperaturas de 450 a 600 °C, com intervalos de 50 °C para que seja possível ter uma melhor noção do comportamento do pó à medida que aumentamos a temperatura de calcinação. É que o aumento da temperatura de tratamento térmico resulta em um deslocamento das isotermas para menores quantidades de gás adsorvido na superfície do material analisado. Diversos materiais se comportam de maneira a perder porosidade conforme o aumento da temperatura de calcinação, portanto, estas isotermas corroboram com o esperado da literatura.¹³⁴ Na Figura 19B, através do método BJH, podemos observar a distribuição de volume e diâmetro dos poros presentes na superfície da amostra. Como esperado o aumento da temperatura resulta em diminuição do volume dos poros e aumento do tamanho de poros. Comportamento esperado, e provavelmente proveniente da coalescência de poros menores em poros maiores.

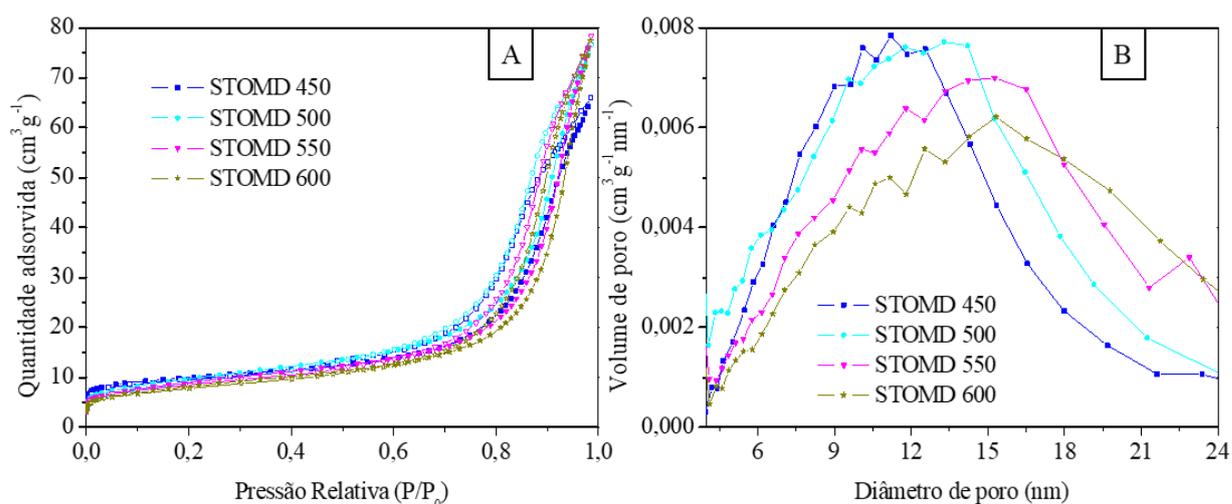


Figura 19 (A) Isotermas de adsorção e dessorção para a amostra STOMD calcinada e (B) distribuição dos volumes de poros obtido pelo método BJH para a mesma amostra. Amostras calcinadas às temperaturas de 450 a 600 °C.

A partir das isotermas de adsorção e dessorção foi possível calcular a área superficial específica, pelo método BET, para todas as amostras estudadas. A Tabela 6 apresenta os valores de área superficial específica, determinada pelo método BET (S_{BET}), e de volume de poro empregando o método BJH para as amostras STOM, STOP e STOA calcinadas às temperaturas de 450 e 600 °C. Onde, observa-se a mesma tendência ao decréscimo nos valores de S_{BET} e de volume de poro com o aumento da temperatura de calcinação somente para as amostras STOP

e STOA. A amostra STOM apresenta decréscimo na área superficial, apesar de um acréscimo ao volume de seus poros.

Tabela 6 Dados de análise textural das amostras STOM, STOP e STOA calcinadas às temperaturas de 450 e 600 °C.

Amostra	S_{BET} ($\pm 3,0 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$)		Volume de poro ($\pm 0,001 \text{ cm}^3\text{g}^{-1}$)	
	450 °C	600 °C	450 °C	600 °C
STOM	94,0	52,0	0,090	0,092
STOP	66,0	39,0	0,102	0,090
STOA	66,0	40,0	0,187	0,165

A Tabela 7 também compreende os dados de área superficial específica e volume de poros. Porém, somente para a amostra STOMD calcinada às temperaturas de 450, 500, 550 e 600 °C. E podemos observar o mesmo comportamento em relação a área superficial e volume de poro que foi visto acima para a amostra STOM. Resultado esperado, já que, são produtos de basicamente a mesma síntese, com uma pequena alteração no processo de obtenção das nanopartículas.

Tabela 7 Dados de análise textural da amostra STOMD calcinada às temperaturas de 450, 500, 550 e 600 °C.

Amostra	S_{BET} ($\pm 2,0 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$)	Volume de poro ($\pm 0,001 \text{ cm}^3\text{g}^{-1}$)
STOMD450	35	0,102
STOMD500	34	0,118
STOMD550	31	0,119
STOMD600	29	0,121

6 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Neste trabalho foram exploradas quatro rotas para obtenção de SrTiO₃. Todas as rotas se mostraram eficientes para obtenção da perovskita em estudo. Os resultados mostram que as rotas STOM e STOA resultaram na formação de um material em pó, com agregados de 200 nm (STOM) e 1000 nm (STOA) que são formados por partículas com aproximadamente 20 nm (STOM) e 50 nm (STOA), enquanto as amostras STOP e STOMD resultaram em macroestruturas, contudo, formadas por nanopartículas. Todas as rotas resultaram na formação de SrTiO₃ com energia de *gap* aproximadas. Apenas STOM apresentou uma energia de *gap* um pouco maior que as outras amostras, que pode estar relacionada ao tamanho médio das partículas, que são as menores dentre as amostras. A análise estrutural mostrou que a rota de síntese tem efeito sobre a estrutura das partículas, resultando no favorecimento o retardo do crescimento dos planos (110) e (111). A rota STOA resultou em partículas com formato cubico e com crescimento favorecido dos planos (110) que sugerem fortemente que este material, dentro os sintetizados, pode ser o que apresentara a melhor resposta fotocatalítica para produção de H₂ pela água. A rota STOM resultou na amostra com a maior área superficial, que está relacionada principalmente ao menor tamanho de partículas. Foi interessante observar que uma alteração relativamente pequena na rota de síntese de STOM para STOMD resultou em partículas maiores e com menor área superficial. E foi possível observar que a presença e o tipo dos agentes complexantes desempenham um papel importante nas características do material obtido. A utilização de um maior número de agentes complexantes, em uma das rotas, levou a formação de partículas com tamanhos menores, e a utilização do PVP mostrou que há a formação de cristais de SrTiO₃ ainda na fase hidrotermal da síntese. Estas características são atribuídas a presença dos agentes complexantes, que na síntese leva a uma possível diminuição na velocidade de formação dos cristalitos do óxido em estudo, formando partículas muito pequenas.¹³⁵

BIBLIOGRAFIA

1. Ruyan, A. S. B. & Rustum, G. The perovskite structure – a review of its role in ceramic science and technology. 3–26 (2000).
2. Suzuki, N., Tomita, Y., Ohmori, K., Hidaka, M. & Chikama, K. Highly transparent ZrO₂ nanoparticle-dispersed acrylate photopolymers for volume holographic recording . *Opt. Express* **14**, 12712 (2006).
3. Kour, R. *et al.* Potential Substitutes for Replacement of Lead in Perovskite Solar Cells: A Review. *Glob. Challenges* **1900050**, (2019).
4. Yi, Z. *et al.* Will organic-inorganic hybrid halide lead perovskites be eliminated from optoelectronic applications? *Nanoscale Adv.* **1**, 1276–1289 (2019).
5. Benedek, N. A. & Fennie, C. J. Why are there so few perovskite ferroelectrics? *J. Phys. Chem. C* **117**, 13339–13349 (2013).
6. Goldschmidt, V. . Die Gesetze der Krystallochemie. *Naturwissenschaften* **14**, 477–485 (1926).
7. Grocholski, P. S. B. Natural and engineered 732 10. *Science* (80-.). **358**, 732–734 (2017).
8. Sergienko, I. A., Şen, C. & Dagotto, E. Ferroelectricity in the magnetic E-phase of orthorhombic perovskites. *Phys. Rev. Lett.* **97**, 3–6 (2006).
9. Pickett, W. E. & Singh, D. J. Electronic structure and half-metallic transport in t system. *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* **53**, 1146–1160 (1996).
10. Wiebe, R. *et al.* Frustration-driven spin freezing in the S=12 fcc perovskite Sr₂MgReO₆. *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* **68**, 1–10 (2003).
11. Cava, R. J. Superconductivity near 30 K without copper: The Ba_{0.6}K_{0.4}BiO₃ perovskite. *Nature*. **332**, 814–816 (1988).
12. Rendón-Angeles, J. C., Matamoros-Veloza, Z., Montoya-Cisneros, K. L., López Cuevas, J. & Yanagisawa, K. Synthesis of Perovskite Oxides by Hydrothermal Processing – From Thermodynamic Modelling to Practical Processing Approaches. *Perovskite Mater. - Synth. Characterisation, Prop. Appl.* (2016) doi:10.5772/61568.
13. Vasala, S. & Karppinen, M. A₂B'B''O₆ perovskites: A review. *Prog. Solid State Chem.* **43**, 1–36 (2015).

14. Grabowska, E. Selected perovskite oxides: Characterization, preparation and photocatalytic properties-A review. *Appl. Catal. B Environ.* **186**, 97–126 (2016).
15. Shi, J. & Guo, L. ABO₃-based photocatalysts for water splitting. *Prog. Nat. Sci. Mater. Int.* **22**, 592–615 (2012).
16. Lüders, U., Li, Q. R., Feyerherm, R. & Dudzik, E. The evolution of octahedral rotations of orthorhombic LaVO₃ in superlattices with cubic SrVO₃. *J. Phys. Chem. Solids* **75**, 1354–1360 (2014).
17. Liu, P., Nisar, J., Pathak, B. & Ahuja, R. Hybrid density functional study on SrTiO₃ for visible light photocatalysis. *Int. J. Hydrogen Energy* **37**, 11611–11617 (2012).
18. Hu, C. C. & Teng, H. Influence of structural features on the photocatalytic activity of NaTaO₃ powders from different synthesis methods. *Appl. Catal. A Gen.* **331**, 44–50 (2007).
19. Zhang, T. *et al.* Photocatalytic water splitting for hydrogen generation on cubic, orthorhombic, and tetragonal KNbO₃ microcubes. *Nanoscale* **5**, 8375–8383 (2013).
20. Li, P., Ouyang, S., Xi, G., Kako, T. & Ye, J. The effects of crystal structure and electronic structure on photocatalytic H₂ evolution and CO₂ reduction over two phases of perovskite-structured NaNbO₃. *J. Phys. Chem. C* **116**, 7621–7628 (2012).
21. Zhu, Y., Dai, Y., Lai, K., Li, Z. & Huang, B. Optical transition and photocatalytic performance of d¹ metallic perovskites. *J. Phys. Chem. C* **117**, 5593–5598 (2013).
22. Henriques, J. M., Caetano, E. W. S., Freire, V. N., Da Costa, J. A. P. & Albuquerque, E. L. Structural, electronic, and optical absorption properties of orthorhombic CaSnO₃ through ab initio calculations. *J. Phys. Condens. Matter* **19**, (2007).
23. Acharya, S., Mondal, J., Ghosh, S., Roy, S. K. & Chakrabarti, P. K. Multiferroic behavior of lanthanum orthoferrite (LaFeO₃). *Mater. Lett.* **64**, 415–418 (2010).
24. Zhang, W., Tang, J. & Ye, J. Structural, photocatalytic, and photophysical properties of perovskite MSnO₃ (M = Ca, Sr, and Ba) photocatalysts. *J. Mater. Res.* **22**, 1859–1871 (2007).
25. Tang, P., Tong, Y., Chen, H., Cao, F. & Pan, G. Microwave-assisted synthesis of nanoparticulate perovskite LaFeO₃ as a high active visible-light photocatalyst. *Curr. Appl. Phys.* **13**, 340–343 (2013).

26. Tang, P., Chen, H., Cao, F. & Pan, G. Magnetically recoverable and visible-light-driven nanocrystalline YFeO₃ photocatalysts. *Catal. Sci. Technol.* **1**, 1145–1148 (2011).
27. Junploy, P., Thongtem, S. & Thongtem, T. Photoabsorption and photocatalysis of SrSnO₃ produced by a cyclic microwave radiation. *Superlattices Microstruct.* **57**, 1–10 (2013).
28. Lü, X. *et al.* Microwave-assisted synthesis of nanocrystalline YFeO₃ and study of its photoactivity. *Mater. Sci. Eng. B Solid-State Mater. Adv. Technol.* **138**, 289–292 (2007).
29. Thirumalairajan, S. *et al.* Shape evolution of perovskite LaFeO₃ nanostructures: A systematic investigation of growth mechanism, properties and morphology dependent photocatalytic activities. *RSC Adv.* **3**, 7549–7561 (2013).
30. Ni, L., Tanabe, M. & Irie, H. A visible-light-induced overall water-splitting photocatalyst: Conduction-band-controlled silver tantalate. *Chem. Commun.* **49**, 10094–10096 (2013).
31. Takei, T. *et al.* Photocatalytic activities of various pentavalent bismuthates under visible light irradiation. *J. Solid State Chem.* **184**, 2017–2022 (2011).
32. Ramachandran, R. *et al.* Photocatalytic properties of KBiO₃ and LiBiO₃ with tunnel structures. *J. Chem. Sci.* **123**, 517–524 (2011).
33. Chen, D. & Ye, J. SrSnO₃ Nanostructures: Synthesis, Characterization, and Photocatalytic Properties. *Chem. Mater.* 4585–4591 (2007).
34. Li, C. *et al.* Preparation and characterization of SrSnO₃ nanorods. *J. Phys. Chem. Solids* **72**, 869–874 (2011).
35. Ren, J. *et al.* Photocatalytic activity of silver vanadate with one-dimensional structure under fluorescent light. *J. Hazard. Mater.* **183**, 950–953 (2010).
36. Ju, P. *et al.* Short Communication Enhanced photocatalytic activity of β-AgVO₃ nanowires loaded with Ag nanoparticles under visible light irradiation. *Sep. Purif. Technol.* **109**, 107–110 (2013).
37. Thesing, A. Nanoestruturas de SrTiO₃, SrTiO_xNy e SrTiO_{3±δ}: Síntese e caracterização para aplicação em conversão de energia. (Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2014).
38. Zhang, H., Chen, G., He, X. & Xu, J. Electronic structure and photocatalytic properties

- of Ag-La codoped CaTiO₃. *J. Alloys Compd.* **516**, 91–95 (2012).
39. Maeda, K. Rhodium-Doped Barium Titanate Perovskite as a Stable p-Type.pdf. *ACS Mater.* **7**, (2014).
 40. Tang, X. & Hu, K. The formation of ilmenite FeTiO₃ powders by a novel liquid mix and H₂/H₂O reduction process. *J. Mater. Sci.* **41**, 8025–8028 (2006).
 41. Lu, J., Jiang, Y., Zhang, Y., Huang, J. & Xu, Z. Preparation of gas sensing CoTiO₃ nanocrystallites using EDTA as the chelating agent in a sol-gel process. *Ceram. Int.* **41**, 3714–3721 (2015).
 42. Qu, Y. *et al.* Facile preparation of porous NiTiO₃ nanorods with enhanced visible-light-driven photocatalytic performance. *J. Mater. Chem.* **22**, 16471–16476 (2012).
 43. Eskandarloo, H., Badiei, A., Behnajady, M. A., Tavakoli, A. & Ziarani, G. M. Ultrasonic-assisted synthesis of Ce doped cubic-hexagonal ZnTiO₃ with highly efficient sonocatalytic activity. *Ultrason. Sonochem.* **29**, 258–269 (2016).
 44. Shamshi Hassan, M., Amna, T. & Khil, M. S. Synthesis of High aspect ratio CdTiO₃ nanofibers via electrospinning: Characterization and photocatalytic activity. *Ceram. Int.* **40**, 423–427 (2014).
 45. Joseph, J., Vimala, T. M., Sivasubramanian, V. & Murthy, V. R. K. Structural investigations on Pb(Zr_xTi_{1-x})O₃ solid solutions using the X-ray Rietveld method. *J. Mater. Sci.* **35**, 1571–1575 (2000).
 46. Yan, S. Y., Xie, Y., Liu, T. & Yu, H. T. Electronic structures and ferroelectric instabilities of cubic AV O₃ (A = Sr, Ba, and Pb) perovskites by first-principles calculations. *J. Phys. Condens. Matter* **22**, (2010).
 47. Singh, D. J., Xu, Q. & Ong, K. P. Strain effects on the band gap and optical properties of perovskite SrSnO₃ and BaSnO₃. *Appl. Phys. Lett.* **104**, 1–5 (2014).
 48. Jia, Y. *et al.* Composite Sr₂TiO₄/SrTiO₃(La,Cr) heterojunction based photocatalyst for hydrogen production under visible light irradiation. *J. Mater. Chem. A* **1**, 7905–7912 (2013).
 49. Townsend, T. K., Browning, N. D. & Osterloh, F. E. Overall photocatalytic water splitting with NiO_x-SrTiO₃ - A revised mechanism. *Energy Environ. Sci.* **5**, 9543–9550 (2012).

50. Liu, X. *et al.* A novel contractive effect of KTaO₃ nanocrystals via La³⁺ doping and an enhanced photocatalytic performance. *J. Alloys Compd.* **622**, 894–901 (2015).
51. Kanhere, P. *et al.* Mono- and co-doped NaTaO₃ for visible light photocatalysis. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **16**, 16085–16094 (2014).
52. Shi, H., Li, X., Iwai, H., Zou, Z. & Ye, J. 2-Propanol photodegradation over nitrogen-doped NaNbO₃ powders under visible-light irradiation. *J. Phys. Chem. Solids* **70**, 931–935 (2009).
53. Sang, Y., Kuai, L., Chen, C., Fang, Z. & Geng, B. Fabrication of a visible-light-driven plasmonic photocatalyst of AgVO₃@AgBr@Ag nanobelt heterostructures. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **6**, 5061–5068 (2014).
54. Feng, Y. N., Wang, H. C., Luo, Y. D., Shen, Y. & Lin, Y. H. Ferromagnetic and photocatalytic behaviors observed in Ca-doped BiFeO₃ nanofibres. *J. Appl. Phys.* **113**, 3–6 (2013).
55. Zhu, J. *et al.* Perovskite oxides: Preparation, characterizations, and applications in heterogeneous catalysis. *ACS Catal.* **4**, 2917–2940 (2014).
56. Kanhere, P. & Chen, Z. A review on visible light active perovskite-based photocatalysts. *Molecules* **19**, 19995–20022 (2014).
57. Van Benthem, K., Elsässer, C. & French, R. H. Bulk electronic structure of SrTiO₃: Experiment and theory. *J. Appl. Phys.* **90**, 6156–6164 (2001).
58. Kazuhiro Sayamaa, Kazuaki Mukasab, Ryu Abea, Yoshimoto Abeb, H. A. a. A new photocatalytic water splitting system under visible light irradiation mimicking a Z-scheme mechanism in photosynthesis. *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* 71–77 (2002) doi:10.1109/HICSS.2006.261.
59. Cen, C., Thiel, S., Mannhart, J. & Levy, J. Oxide Nanoelectronics on Demand. *Science*. **323**, 1026–1030 (2009).
60. Santander-Syro, A. F. *et al.* Two-dimensional electron gas with universal subbands at the surface of SrTiO₃. *Nature* **469**, 189–194 (2011).
61. Sun, T. & Lu, M. Band-structure modulation of SrTiO₃ by hydrogenation for enhanced photoactivity. *Appl. Phys. A Mater. Sci. Process.* **108**, 171–175 (2012).
62. Burnside, S., Moser, J., Brooks, K., Gra, M. & Cahen, D. Nanocrystalline Mesoporous

- Strontium Titanate as Photoelectrode Material. 9328–9332 (1999).
63. Hu, Y., Tan, O. K., Pan, J. S., Huang, H. & Cao, W. The effects of annealing temperature on the sensing properties of low temperature nano-sized SrTiO₃ oxygen gas sensor. *Sensors Actuators, B Chem.* **108**, 244–249 (2005).
 64. Hara, T. & Ishiguro, T. Oxygen sensitivity of SrTiO₃ thin film prepared using atomic layer deposition. *Sensors Actuators, B Chem.* **136**, 489–493 (2009).
 65. Domen, K., Kudo, A., Onishi, T., Kosugi, N. & Kuroda, H. Photocatalytic decomposition of water into H₂ and O₂ over NiO-SrTiO₃ powder. 1. Structure of the catalyst. *J. Phys. Chem.* **90**, 292–295 (1986).
 66. Sulaeman, U., Yin, S. & Sato, T. Solvothermal synthesis and photocatalytic properties of chromium-doped SrTiO₃ nanoparticles. *Appl. Catal. B Environ.* **105**, 206–210 (2011).
 67. Yu, H., Wang, J., Yan, S., Yu, T. & Zou, Z. Elements doping to expand the light response of SrTiO₃. *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* **275**, 65–71 (2014).
 68. Wang, J., Yin, S., Komatsu, M. & Sato, T. Lanthanum and nitrogen co-doped SrTiO₃ powders as visible light sensitive photocatalyst. *J. Eur. Ceram. Soc.* **25**, 3207–3212 (2005).
 69. Cao, T., Li, Y., Wang, C., Shao, C. & Liu, Y. A facile in situ hydrothermal method to SrTiO₃/TiO₂ nanofiber heterostructures with high photocatalytic activity. *Langmuir* **27**, 2946–2952 (2011).
 70. Kubicek, M., Bork, A. H. & Rupp, J. L. M. Perovskite oxides-a review on a versatile material class for solar-to-fuel conversion processes. *J. Mater. Chem. A* **5**, 11983–12000 (2017).
 71. Alammar, T., Hamm, I., Wark, M. & Mudring, A. V. Low-temperature route to metal titanate perovskite nanoparticles for photocatalytic applications. *Appl. Catal. B Environ.* **178**, 20–28 (2015).
 72. Wang, N., Kong, D. & He, H. Solvothermal synthesis of strontium titanate nanocrystallines from metatitanic acid and photocatalytic activities. *Powder Technol.* **207**, 470–473 (2011).
 73. Prado-Gonjal, J., Schmidt, R. & Moran, E. ChemInform Abstract: Microwave-Assisted Synthesis and Characterization of Perovskite Oxides. *ChemInform* **45**, 255-260 (2014).

74. Mandal, T. K. & Gopalakrishnan, J. From rocksalt to perovskite: A metathesis route for the synthesis of perovskite oxides of current interest. *J. Mater. Chem.* **14**, 1273–1280 (2004).
75. Zur Loye, H. C., Zhao, Q., Bugaris, D. E. & Chance, W. M. 2H-perovskite related oxides: Synthesis, structures, and predictions. *CrystEngComm* **14**, 23–39 (2012).
76. Parkin, I. P. Solid state metathesis reaction for metal borides, silicides, pnictides and chalcogenides: Ionic or elemental pathways. *Chem. Soc. Rev.* **25**, 199–207 (1996).
77. Dimesso, L. Handbook of Sol-Gel Science and Technology. *Handb. Sol-Gel Sci. Technol.* (2017) doi:10.1007/978-3-319-19454-7.
78. Eror, N. G. & Anderson, H. U. Polymeric Precursor Synthesis of Ceramic Materials. *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* **73**, 571–577 (1986).
79. Lee, H. *et al.* A novel approach to preparing nano-size Co₃O₄-coated Ni powder by the Pechini method for MCFC cathodes. *J. Mater. Chem.* **13**, 2626–2632 (2003).
80. Lessing, P. A. Modified resin—intermediate processing of perovskite powders: Part I. Optimization of polymeric precursors. *J. Mater. Res.* **7**, 502–510 (1992).
81. Whittingham, M. S. Hydrothermal synthesis of transition metal oxides under mild conditions. *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.* **1**, 227–232 (1996).
82. Delahaye, T., Al-Zein, A., Berger, M. H., Bril, X. & Hochepeid, J. F. Hydrothermal synthesis of ferroelectric mixed potassium niobate-lead titanate nanoparticles. *J. Am. Ceram. Soc.* **97**, 1456–1464 (2014).
83. Ebbinghaus, S. G. *et al.* Perovskite-related oxynitrides - Recent developments in synthesis, characterisation and investigations of physical properties. *Prog. Solid State Chem.* **37**, 173–205 (2009).
84. Segal, D. Related chemical themes in the synthesis of advanced ceramic materials. *Mater. Sci. Eng. A* **109**, 261–264 (1989).
85. Muthurajan, H., Kumar, H. H., Samuel, V., Gupta, U. N. & Ravi, V. Novel hydroxide precursors to prepare NaNbO₃ and KNbO₃. *Ceram. Int.* **34**, 671–673 (2008).
86. Lu, C. H., Lo, S. Y. & Wang, Y. L. Glycothermal preparation of potassium niobate ceramic particles under supercritical conditions. *Mater. Lett.* **55**, 121–125 (2002).
87. Xuewen, W., Zhiyong, Z. & Shuixian, Z. Preparation of nano-crystalline SrTiO₃ powder

- in sol-gel process. *Mater. Sci. Eng. B Solid-State Mater. Adv. Technol.* **86**, 29–33 (2001).
88. Klaytae, T., Panthong, P. & Thoutom, S. Preparation of nanocrystalline SrTiO₃ powder by sol-gel combustion method. *Ceram. Int.* **39**, 1–4 (2013).
 89. Xu, H. *et al.* Preparation of shape controlled SrTiO₃ crystallites by sol-gel-hydrothermal method. *J. Cryst. Growth* **292**, 159–164 (2006).
 90. Xu, J. *et al.* Solvothermal synthesis nitrogen doped SrTiO₃ with high visible light photocatalytic activity. *Ceram. Int.* **40**, 10583–10591 (2014).
 91. Zhang, S., Liu, J., Han, Y., Chen, B. & Li, X. Formation mechanisms of SrTiO₃ nanoparticles under hydrothermal conditions. *Mater. Sci. Eng. B Solid-State Mater. Adv. Technol.* **110**, 11–17 (2004).
 92. Da Silva, L. F., Maia, L. J. Q., Bernardi, M. I. B., Andrés, J. A. & Mastelaro, V. R. An improved method for preparation of SrTiO₃ nanoparticles. *Mater. Chem. Phys.* **125**, 168–173 (2011).
 93. Leite, E. R., Varela, J. A., Longo, E. & Paskocimas, C. A. Influence of polymerization on the synthesis of SrTiO₃: Part II. Particle and agglomerate morphologies. *Ceram. Int.* **21**, 153–158 (1995).
 94. Chang, C. H. & Shen, Y. H. Synthesis and characterization of chromium doped SrTiO₃ photocatalyst. *Mater. Lett.* **60**, 129–132 (2006).
 95. Tagawa, H. & Igarashi, K. Reaction of strontium carbonate with anatase and rutile. *J. Am. Ceram. Soc.* **69**, 310–314 (1986).
 96. Pang, Q., Shi, J. & Gong, M. Photoluminescent properties of SrTiO₃:Pr, Al nanophosphors synthesized by microemulsion-microwave heating. *J. Am. Ceram. Soc.* **90**, 3943–3946 (2007).
 97. Zheng, Z., Huang, B., Qin, X., Zhang, X. & Dai, Y. Facile synthesis of SrTiO₃ hollow microspheres built as assembly of nanocubes and their associated photocatalytic activity. *J. Colloid Interface Sci.* **358**, 68–72 (2011).
 98. Dong, W. *et al.* Porous SrTiO₃ spheres with enhanced photocatalytic performance. *Mater. Lett.* **67**, 131–134 (2012).
 99. Huang, S. T. *et al.* Hydrothermal synthesis of SrTiO₃ nanocubes: Characterization, photocatalytic activities, and degradation pathway. *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.* **45**, 1927–

- 1936 (2014).
100. Puangpetch, T., Chavadej, S. & Sreethawong, T. Hydrogen production over Au-loaded mesoporous-assembled SrTiO₃ nanocrystal photocatalyst: Effects of molecular structure and chemical properties of hole scavengers. *Energy Convers. Manag.* **52**, 2256–2261 (2011).
 101. Niishiro, R., Tanaka, S. & Kudo, A. Hydrothermal-synthesized SrTiO₃ photocatalyst codoped with rhodium and antimony with visible-light response for sacrificial H₂ and O₂ evolution and application to overall water splitting. *Appl. Catal. B Environ.* **150–151**, 187–196 (2014).
 102. Kakihana, M. *et al.* Polymerized complex route to the synthesis of pure SrTiO₃ at reduced temperatures: Implication for formation of Sr-Ti heterometallic citric acid complex. *J. Sol-Gel Sci. Technol.* **12**, 95–109 (1998).
 103. Wu, G. *et al.* Hydrothermal synthesis and visible-light-driven photocatalytic degradation for tetracycline of Mn-doped SrTiO₃ nanocubes. *Appl. Surf. Sci.* **333**, 39–47 (2015).
 104. Altomare, A. *et al.* QUALX2.0: A qualitative phase analysis software using the freely available database POW-COD. *J. Appl. Crystallogr.* **48**, 598–603 (2015).
 105. Yin, X. L. *et al.* Room temperature synthesis of CdS/SrTiO₃ nanodots-on-nanocubes for efficient photocatalytic H₂ evolution from water. *J. Colloid Interface Sci.* **536**, 694–700 (2019).
 106. Banfield, J. F., Welch, S. A., Zhang, H., Ebert, T. T. & Penn, R. L. Aggregation-based crystal growth and microstructure development in natural iron oxyhydroxide biomineralization products. *Science.* **289**, 751–754 (2000).
 107. Souza, A. E. *et al.* Photoluminescence of SrTiO₃: Influence of particle size and morphology. *Cryst. Growth Des.* **12**, 5671–5679 (2012).
 108. Yet-Ming Chiang, Dunbar P. Birnie, W. David Kingery. *Physical Ceramics: Principles for Ceramic Science and Engineering* (1996).
 109. Calderone, V. R. *et al.* Size and shape control of SrTiO₃ particles grown by epitaxial self-assembly. *Chem. Mater.* **18**, 1627–1633 (2006).
 110. Wu, X., Wang, X., Li, J. & Zhang, G. Boosting molecular oxygen activation of SrTiO₃ by engineering exposed facets for highly efficient photocatalytic oxidation. *J. Mater. Chem. A* **5**, 23822–23830 (2017).

111. Russell, B. C. & Castell, M. R. Surface of sputtered and annealed polar SrTiO₃ (111): TiO_xV_Rrich (n × n) reconstructions. *J. Phys. Chem. C* **112**, 6538–6545 (2008).
112. Sternlicht, H., Rheinheimer, W., Hoffmann, M. J. & Kaplan, W. D. The mechanism of grain boundary motion in SrTiO₃. *J. Mater. Sci.* **51**, 467–475 (2015).
113. Sternlicht, H., Rheinheimer, W., Dunin-Borkowski, R. E., Hoffmann, M. J. & Kaplan, W. D. Characterization of grain boundary disconnections in SrTiO₃ part I: the dislocation component of grain boundary disconnections. *J. Mater. Sci.* **54**, 3694–3709 (2019).
114. Chen, L. *et al.* Synthesis of barium and strontium carbonate crystals with unusual morphologies using an organic additive. *Russ. J. Phys. Chem. A* **87**, 2239–2245 (2013).
115. Shi, L. & Du, F. Solvothermal synthesis of SrCO₃ hexahedral ellipsoids. *Mater. Lett.* **61**, 3262–3264 (2007).
116. Abadi, M. H. S., Delbari, A., Fakoor, Z. & Baedi, J. Effects of Annealing Temperature on Infrared Spectra of SiO₂ Extracted from Rice Husk. *Journal of Ceramic Science and Technology* 41–46 (2015).
117. Hsieh, P. L. *et al.* Shape-Tunable SrTiO₃ Crystals Revealing Facet-Dependent Optical and Photocatalytic Properties. *J. Phys. Chem. C* (2019).
118. Li, J. & Wu, N. Semiconductor-based photocatalysts and photoelectrochemical cells for solar fuel generation: A review. *Catal. Sci. Technol.* **5**, 1360–1384 (2015).
119. Tan, H. *et al.* Oxygen vacancy enhanced photocatalytic activity of perovskite SrTiO₃. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **6**, 19184–19190 (2014).
120. Zhang, G. *et al.* Constructing bulk defective perovskite SrTiO₃ nanocubes for high performance photocatalysts. *Nanoscale* **8**, 16963–16968 (2016).
121. Zhao, Z. *et al.* Reduced TiO₂ rutile nanorods with well-defined facets and their visible-light photocatalytic activity. *Chem. Commun.* **50**, 2755–2757 (2014).
122. Cao, J., Huang, X., Liu, Y. & Ji, J. W. Y. Enhanced photocatalytic activity of SrTiO₃ photocatalyst by topotactic preparation. *Mater. Res. Express* **3**, (2016).
123. Din, U. K. N., Aziz, T. H. T., Salleh, M. M. & Umar, A. A. Synthesis of crystalline perovskite-structured SrTiO₃ nanoparticles using an alkali hydrothermal process. *Int. J. Miner. Metall. Mater.* **23**, 109–115 (2016).

124. Dong, L. *et al.* Facet-specific assembly of proteins on SrTiO₃ polyhedral nanocrystals. *Sci. Rep.* **4**, 1–5 (2014).
125. Kuang, Q. & Yang, S. Template synthesis of single-crystal-like porous SrTiO₃ nanocube assemblies and their enhanced photocatalytic hydrogen evolution. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **5**, 3683–3690 (2013).
126. Phoon, B. L., Lai, C. W., Juan, J. C., Show, P. L. & Chen, W. H. A review of synthesis and morphology of SrTiO₃ for energy and other applications. *Int. J. Energy Res.* 1–24 (2019) doi:10.1002/er.4505.
127. Blok, J. L., Wan, X., Koster, G., Blank, D. H. A. & Rijnders, G. Epitaxial oxide growth on polar (111) surfaces. *Appl. Phys. Lett.* **99**, 10–13 (2011).
128. Cong, Z., Lin, B., Li, W., Niu, J. & Yan, F. Tunable Morphology of SrTiO₃ Nanomaterials Controlled by Surfactant Concentration. *J. Nanosci. Nanotechnol.* **18**, 7917–7922 (2018).
129. Mir, N. & Salavati-Niasari, M. Preparation of TiO₂ nanoparticles by using tripodal tetraamine ligands as complexing agent via two-step sol-gel method and their application in dye-sensitized solar cells. *Mater. Res. Bull.* **48**, 1660–1667 (2013).
130. Xu, G. *et al.* Self-assembly and formation mechanism of single-crystal SrTiO₃ nanosheets via solvothermal route with ethylene glycol as reaction medium. *CrystEngComm* **15**, 7206–7211 (2013).
131. Thesing, A. *et al.* Peering into the Formation of Template-Free Hierarchical Flowerlike Nanostructures of SrTiO₃. *ACS Omega* **5**, 33007–33016 (2020).
132. Lemke, F., Rheinheimer, W. & Hoffmann, M. J. Sintering and grain growth in SrTiO₃: Impact of defects on kinetics. *J. Ceram. Soc. Japan* **124**, 346–353 (2016).
133. K. S. W. Sing, *et al.* Reporting physisorption data for gas/solid systems (Recommendations 1984). *Pure & Appl. Chem.* vol. 57 (1985).
134. Teixeira, V. G., Coutinho, F. M. B. & Gomes, A. S. Principais métodos de caracterização da porosidade de resinas à base de divinilbenzeno. *Quim. Nova* **24**, 808–818 (2001).
135. Andrews, D. L., Scholes, G. D. & Wiederrecht, G. P. *Comprehensive Nanoscience and Technology.* vol. 5 (2011).
136. Mukasyan, A. S., Khina, B. B., Reeves, R. V. & Son, S. F. Mechanical activation and

gasless explosion: Nanostructural aspects. *Chem. Eng. J.* **174**, 677–686 (2011).