



UNIVERSIDADE FEDERAL DA PARAÍBA  
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DA NATUREZA  
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA



**Tese de Doutorado**

**BaSnO<sub>3</sub>:Fe,N na forma de  
pós e filmes para  
fotodegradação de corantes**

**Kleber Figueiredo de Moura**

SAPIENTIA ÆDIFICAT

*João Pessoa – PB - Brasil*

*Setembro/2017*



UNIVERSIDADE FEDERAL DA PARAÍBA  
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DA NATUREZA  
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA



## **Tese de Doutorado**

# **BaSnO<sub>3</sub>:Fe,N na forma de pós e filmes para fotodegradação de corantes**

**Kleber Figueiredo de Moura**

*Tese apresentada como requisito para obtenção  
do título de Doutor em Química pela  
Universidade Federal da Paraíba.*

Orientadores (a): Dr<sup>a</sup> Ieda Maria Garcia dos Santos (UFPB - Brasil)  
Dr<sup>o</sup> Ary da Silva Maia (UFPB - Brasil)  
Dr<sup>a</sup> Valerie Bouquet (Université de Rennes 1-França)

Bolsista: Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível  
Superior - CAPES

*João Pessoa – PB – Brasil  
Setembro/2017*

Catálogo na Publicação  
Seção de Catalogação e Classificação

M929b Moura, Kleber Figueiredo de.  
BaSnO<sub>3</sub>: Fe,N na forma de pós e filmes para fotode-  
gradação de corantes / Kleber Figueiredo de Moura. - João  
Pessoa, 2017.  
150 f.

Orientação: Ieda Maria Garcia dos Santos, Ary da Silva  
Maia.  
Tese (Doutorado) - UFPB/CCEN/PPGQ

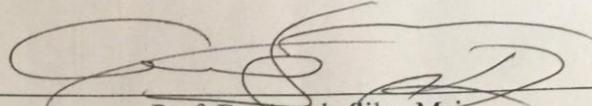
1. Química inorgânica. 2. Filmes finos. 3. Oxinitretos.  
4. Fotocatálise. I. Título.

UFPB/BC

CDU - 546 (043)

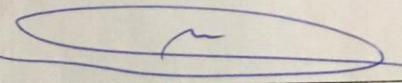
# BaSnO<sub>3</sub>:N,Fe na forma de pós e filmes para fotodegradação de corante.

Tese de Doutorado apresentada pelo aluno Kleber Figueiredo de Moura e aprovada pela banca examinadora em 28 de setembro de 2017.



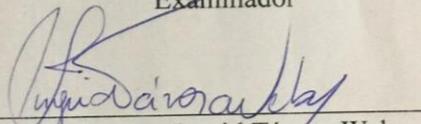
---

Prof. Dr. Ary da Silva Maia  
Orientador/Presidente



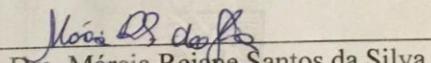
---

Prof. Dr. Clodomiro Alves Júnior  
Examinador



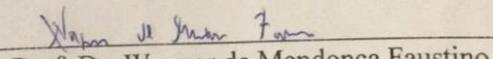
---

Profa. Dra. Ingrid Távora Weber  
Examinadora



---

Dra. Márcia Rejane Santos da Silva  
Examinadora



---

Prof. Dr. Wagner de Mendonça Faustino  
Examinador

*O SENHOR é meu rochedo, meu lugar forte, e o meu libertador; o meu Deus é a minha fortaleza, em quem confio; o meu escudo, a força da minha salvação, e o meu alto refúgio.*

*Sl. 18:2*

## ***Dedicatória***

*Dedico este trabalho primeiramente a Deus pela sabedoria e a graça obtida em toda trajetória da minha vida e a minha família pelo apoio e o amor depositado em mim.*

## *Agradecimentos*

Primeiramente gostaria de agradecer a Deus pela minha vida e pela sabedoria alcançada, pois sei que é ele que me guia em todos os momentos.

Gostaria de agradecer a minha família em especial a minha mãe, *Valquiria Pereira*, meu pai, *Claudio Ramos*, minhas duas irmãs, *Aline* e *Thais* e meu sobrinho, *Daniel Aquilles*, pela estrutura, educação e amor que me depositam.

Quero agradecer a *Thalita Priella* e à família dela pela confiança e força que me deram durante esse período e ao meu cunhado *David Felipe* e sua família por dividir comigo o tempo em ouvir as histórias de *Claudio Ramos* dando boas risadas.

Dizer obrigado, às vezes, não é suficiente para agradecer a todas as pessoas que fizeram parte do meu desenvolvimento, que nos momentos mais difíceis, nos estendem as mãos e nos oferecem amparo. Por isso quero agradecer de coração a minha orientadora *Dr<sup>a</sup> Seda Maria Garcia dos Santos*, por ter me acolhido desde a iniciação científica e acreditado no meu potencial proporcionando de todas as formas o meu crescimento profissional.

Amigos são a família que podemos escolher, mas que apenas alguns privilegiados como eu, podem construir com pessoas tão extraordinárias, e por esse fato eu agradeço a *Arnayra*, *Alex*, *Ana Flávia*, *Ana Rita*, *André*,

*Aderwando, Clebson, Danielle, Deyvison, Denise, Francisco, Fátima, Guilherme, Grayce, Hebert, Jaqueline, Juliana, João Jarlys, Katiianne, Luzia, Leonardo, Luis Humberto, Mariana, Marcos, Marcia, Raquel, Rayssa, Rafael, Thiago Marinho, Vanubia e Wanderson, não posso deixar de agradecer em especial a minha grande amiga e cúmplice Laís Chantelle por todos os momentos de ajuda e conversas agradáveis. Além de dois grandes amigos que sou fã e me orgulho pela amizade, Anderson Reis e Jefferson Maul.*

*Gostaria de agradecer a todos os professores do departamento de química da UFPB que participaram desse crescimento, em especial àqueles mais próximos como, Dr<sup>o</sup> Ruy Maia, Dr<sup>a</sup> Maria Gardênnia, Dr<sup>o</sup> Antônio Souveia, Dr<sup>a</sup> Antônia Lucia e Dr<sup>o</sup> José Rodrigues.*

*A CAPES pela bolsa de estudos concedida e ao CNPq pelo apoio do programa Ciência sem fronteiras e pela bolsa concedida durante o doutorado sanduiche na França, além de todo o incentivo ao LACOM os quais viabilizaram a realização deste trabalho.*

*Enfim, agradeço a todos aqueles que tenham contribuído direta ou indiretamente para a realização deste trabalho.*

*Só tenho à dizer, **MUITO OBRIGADO!***

## *Remerciements*

Tout d'abord, je remercie l'équipe "Chimie du Solide et Matériaux" (CSM) du "Institut des Sciences Chimiques de Rennes - France pour son accueil au sein de son département. Ses conseils avisés m'ont permis d'évoluer et d'acquérir ainsi de nouvelles connaissances et compétences. Je le remercie également pour la confiance qu'il m'a accordée en me confiant des tâches intéressantes. Je remercie également l'ensemble des collaborateurs avec qui j'ai eu le chance de travailler. Ils se sont rendus disponibles à tous instants et ont toujours été à l'écoute. Cette équipe, par sa bonne humeur et sa disponibilité, a su rendre mon stage enrichissant et captivant.

Merci à Dr<sup>e</sup> Maryline Guilloux-Viry et à toute votre équipe, Stéphanie Députier, Sophie Ollivier, et particulièrement Dr<sup>e</sup> Valerie Bouquet et Dr<sup>e</sup> Ronan Lebullenger d'avoir su me consacrer de votre temps pour m'expliquer et me guider dès que j'en ai eu besoin. Je vous remercie également pour l'ensemble des tâches que vous avez su me confier. J'ai ainsi beaucoup appris et évolué à vos côtés et acquis de nouvelles connaissances et compétences. Cette expérience n'a fait que renforcer mon envie de persévérer dans ce métier et m'a donné des pistes pour pouvoir m'améliorer davantage. Avec toute ma reconnaissance, Je voudrais vous dire simplement:

*MERCI BEAUCOUP!*

## **Resumo**

### **BaSnO<sub>3</sub>:Fe,N na forma de pós e filmes para fotodegradação de corantes**

Os compostos com estrutura cristalina perovskita do tipo ABO<sub>3</sub> são amplamente utilizados devido a suas propriedades elétricas e magnéticas. Dentre esses materiais, o BaSnO<sub>3</sub> vem tendo um certo destaque por ser um óxido semicondutor com um bandgap adequado para aplicações em fotocatalise na região do UV. Este trabalho tem como foco principal a síntese e caracterização de perovskitas de BaSnO<sub>3</sub>:Fe na forma de pós obtidos pelo método dos precursores poliméricos (Pechini modificado) e filmes finos de BaSnO<sub>3</sub>:Fe,N sintetizados pelo método PLD seguido por amonólise térmica. Uma alta eficiência fotocatalítica foi observada nas amostras de pós dopadas, o que pode estar relacionado com o grau de desordem produzido por defeitos rasos e o efeito de captura de elétrons diminuindo a taxa de recombinação conduzindo a um aumento na geração de radicais hidroxila em solução. Os filmes finos na forma de óxidos foram depositados em substratos de SiO<sub>2</sub>, Safira - R, LAO (100) e STO (100)(110) e os filmes na forma de oxinitretos em substratos de SiO<sub>2</sub>, Safira - R, LAO (100), a sua estrutura, morfologia e propriedades ópticas foram investigados por meio de difração de raios X, microscopia eletrônica de varredura e espectroscopia de UV-VIS. Os resultados mostraram que os óxidos são policristalinos em substratos de SiO<sub>2</sub> e safira - R e orientados de forma epitaxial para os filmes depositados em LAO e STO. Para os oxinitretos, foi verificado por espectroscopia de UV-Vis uma forte diminuição nos valores de band gap em comparação com os respectivos óxidos. Os filmes de BSO e BSO-10Fe depositados em SiO<sub>2</sub> apresentaram melhores eficiências fotocatalíticas na descoloração do RNL quando comparado aos filmes depositados em safira - R, LAO (100) e STO (100) e (110) tanto na forma de óxidos quanto na forma de oxinitretos. Com relação aos filmes finos depositados sobre STO, verificou-se que o plano (100) é mais ativo na reação de fotodegradação que o (110), indicando a presença de sítios ativos nesses planos.

**Palavras-chave:** BaSnO<sub>3</sub>, Fe<sup>3+</sup>, filmes finos, oxinitretos, fotocatalise

## **Abstract**

### ***Title: BaSnO<sub>3</sub>:Fe,N in the form of powders and films for dye photodegradation***

Compounds with ABO<sub>3</sub> perovskite crystalline structure are widely used due to their electric and magnetic properties. Among these materials, BaSnO<sub>3</sub> has been highlighted due to its semiconductor properties, with a bandgap adequate for photocatalytic applications in the UV region. This work aims at synthesizing and characterizing BaSnO<sub>3</sub>:Fe perovskites obtained in powder form by the polymeric precursor method (modified-Pechini) and also BaSnO<sub>3</sub>:N,Fe thin films obtained by the pulsed laser deposition method followed by thermal ammonolysis. A high photocatalytic efficiency was observed for doped powders, which may be related to the disorder introduced by shallow defects and also to the electron trap which decreases recombination rate improving the formation of hydroxyl radicals in solution. Thin films in oxide form were deposited on substrates such as SiO<sub>2</sub>, Safira – R, LAO (100) and STO (100)(110), while oxynitride films were obtained on SiO<sub>2</sub>, Safira – R and LAO (100). Structure, morphology and optical properties were evaluated by X ray diffraction, scanning electronic microscopy and UV-vis spectroscopy. Results showed that oxide thin films are polycrystalline on SiO<sub>2</sub> and R-sapphire substrates and epitaxial when deposited on LAO and STO. A meaningful decrease of the band gap values were detected by UV-vis spectroscopy in comparison to the respective oxides. BSO and BSO-10Fe deposited on SiO<sub>2</sub> presented the highest photocatalytic efficiency for the RNL discoloration when compared to filmes deposited on R-sapphire, LAO (100) and STO (100) e (110), in oxide form or in oxynitride form. In relation to the thin films deposited on STO, it was observed that the (100) plan is more active in photodegradation reaction than the (110) one, indicating the presence of active sites in these planes.

**Keywords:** BaSnO<sub>3</sub>, Fe<sup>3+</sup>, thin films, oxynitrides, photocatalysis.

## **Publicações durante o Doutorado**

### **Artigos relacionados a tese**

- ❖ **Moura K. F.**, Chantelle L., Rosendo D., Longo E., Santos I. M. G., Effect of Fe<sup>3+</sup> Doping in the Photocatalytic Properties of BaSnO<sub>3</sub> Perovskite, **Materials Research**, (2017) DOI: <http://dx.doi.org/10.1590/1980-5373-MR-2016-1062>
- ❖ **Moura K. F.**, Députier S., Ollivier S., Guilloux-Viry M., Lebullenger R., Santos I. M. G., Bouquet V. Synthesis and properties of oxides and oxynitrides BaSnO<sub>3-x</sub>N<sub>x</sub> thin films synthesized by pulsed laser deposition method followed by thermal ammonolysis (*Em preparação*).

### **Contribuições em outras publicações**

- ❖ Farias A. F. F., **Moura K. F.**, Souza K.D., Lima R. O. Nascimento J. D. S. S., Cutrim, A. A., Longo E., Araújo A. S., Carvalho-Filho J. R. Souza A. G., Santos I. M. G., Biodiesel obtained by ethylic transesterification using CuO, ZnO and CeO<sub>2</sub> supported on bentonite. **Fuel**, v. 160, p. 357-365, 2015.
- ❖ Neris A. M., Araújo, D., Cavalcante Y., Farias A. F. F., **Moura, K. F.**, Cutrin, A. A., Nascimento J. D. S. S., Longo, E., Souza, A. G., Santos, I. M. G., Avaliação de argilas pura e impregnada com SnO<sub>2</sub> como catalisador para a produção de biodiesel. **Cerâmica**, v. 61, p. 323-327, 2015.

## Sumário

### CAPÍTULO I: Aspectos Gerais

<b>1. Introdução</b> .....	23
<b>1.1 Perovskitas</b> .....	25
1.1.2 Estrutura eletrônica e propriedades óticas das perovskitas.....	30
<b>1.2 Estanato De Bário (BSO)</b> .....	30
1.2.1 Solução sólida de $BaSn_{1-x}Fe_xO_3$ .....	31
1.2.2 Solução sólida de $BaSnO_{3-x}N_x$ .....	33
<b>1.3 Síntese dos pós</b> .....	34
1.3.1 Método dos Precursores Poliméricos.....	35
1.3.2. Síntese de oxinitretos do tipo perovskita.....	37
<b>1.4 Filmes finos</b> .....	39
1.4.1 Deposição por ablação a laser pulsado (PLD).....	41
1.4.2 Cristalização de filmes finos.....	42
<b>1.5 Processos Oxidativos Avançados (POAs)</b> .....	44
1.5.1 Fotocatálise.....	46
1.5.2 Estanatos Com Estrutura Perovskita Como Fotocatalisadores.....	48
1.5.2.1 Fotólise da água.....	48
1.5.2.2 Fotodegradação de corantes .....	51
<b>1.6. Objetivos</b> .....	54

### CAPÍTULO II: Efeito do $Fe^{3+}$ nas propriedades fotocatalíticas do $BaSnO_3$ sintetizado pelo método dos precursores poliméricos

<b>2. Introdução</b> .....	55
<b>2.1 Procedimento experimental</b> .....	56
2.1.1. Síntese do $BaSn_{1-x}Fe_xO_3$ .....	56

2.1.2	Técnicas de Caracterização.....	59
2.1.2.1	Análise termogravimétrica (TG).....	59
2.1.2.2	Difração de raios-X (DRX).....	59
2.1.2.3	Espectroscopia Raman.....	60
2.1.2.4	Espectroscopia na região do ultravioleta e visível (UV-Vis).....	60
2.1.3	Testes fotocatalíticos.....	61
2.1.3.1	Corante.....	61
2.1.3.2	Reação de fotodegradação.....	61
2.1.3.3	Sistema Fotocatalítico.....	62
<b>2.2</b>	<b>Resultados e discussões.....</b>	<b>63</b>
2.2.1.	Síntese do $BaSn_{1-x}Fe_xO_3$ .....	63
2.2.1.1.	Avaliação da cristalização do $BaSnO_3$ .....	63
2.2.1.2.	Efeito da dopagem nas propriedades do $BaSnO_3$ .....	65
2.2.2	Propriedades fotocatalíticas.....	69
<b>2.3</b>	<b>Conclusões parciais .....</b>	<b>74</b>
<b>CAPÍTULO III: <i>Influência do substrato nas propriedades estruturais, microestruturais e fotocatalíticas do <math>BaSn_{1-x}Fe_xO_3</math></i></b>		
<b>3.</b>	<b>Introdução.....</b>	<b>75</b>
<b>3.1</b>	<b>Procedimento Experimental.....</b>	<b>76</b>
3.1.1	Síntese dos filmes.....	77
3.1.1.1	Preparação dos alvos.....	77
3.1.1.2	Preparação dos substratos.....	77
3.1.1.3	Deposição dos filmes finos.....	78
<b>3.2.</b>	<b>Técnicas de Caracterização.....</b>	<b>79</b>
3.2.1.	Difração de Raios – X (DRX).....	79
3.2.2	Microscopia eletrônica de varredura (MEV-EDS).....	79
3.2.3	Espectroscopia de UV-VIS (UV-VIS).....	79
<b>3.3</b>	<b>Reação de fotodegradação.....</b>	<b>80</b>
3.3.1	Sistema Fotocatalítico.....	80

<b>3.4 Resultados e discussões</b> .....	81
3.4.1 Síntese dos Filmes finos .....	81
3.4.1.1 Filmes finos policristalinos depositados em sílica e em safira-R.....	81
3.4.1.2 Filmes finos depositados em LAO.....	84
3.4.1.3 Influência dos planos $STO_{(100)}$ e $STO_{(110)}$ nas propriedades estruturais e microestruturais do $BaSnO_3$ .....	89
<b>3.5 Propriedades fotocatalíticas dos filmes</b> .....	93
3.5.1 Influência do planos (100) e (110) na eficiência fotocatalítica do $BaSnO_3$ .....	95
<b>3.6 Conclusões parciais</b> .....	96

**CAPÍTULO IV:** *Síntese e propriedades fotocatalíticas de filmes finos de  $BaSnO_3:Fe,N$*

<b>4. Introdução</b> .....	98
<b>4.1 Procedimento Experimental</b> .....	100
<b>4.2 Resultados e discussões</b> .....	102
4.2.1 Otimização da nitretação de filmes finos $BaSnO_3$ .....	102
4.2.2 $BaSn_{1-x}Fe_x(O,N)_3$ ( $x = 0$ e 10% em mol).....	110
<b>4.3 Propriedades fotocatalíticas dos filmes</b> .....	116
<b>4.4 Conclusões parciais</b> .....	120

**CAPÍTULO V**

<b>5. Conclusões Finais</b> .....	122
-----------------------------------	-----

**CAPÍTULO VI**

<b>6. Perspectivas para trabalhos futuros</b> .....	124
---	-----

**CAPÍTULO VII**

<b>7. Referências</b> .....	125
-----------------------------	-----

**Anexo 1:** Análises dos alvos de BSO, BSO-5Fe e BSO-10Fe utilizados na deposição dos filmes por PLD.....145

**Apêndice 1:** Curva de calibração da solução do corante Amarelo Ouro Remazol (RNL).....148

## Lista de Figuras

### CAPÍTULO I: Aspectos gerais

**Figura 1.1:** Representação da estrutura cúbica ideal, com ênfase no cátion B em sítio octaédrico (a) e no cátion A em sítio dodecaédrico (b).....26

**Figura 1.2:** a) Exemplo de uma estrutura perovskita tetragonal distorcida simples, b) Estrutura perovskita hexagonal, c) Perovskita dupla e d) Estrutura perovskita relacionada com o intercrescimento.....26

**Figura 1.3:** Valores do fator de tolerância  $t$  de Goldschmidt.  $GdFeO_3$  tem octaedros  $[BO_6 = FeO_6]$  inclinados e cristaliza no sistema ortorrômbico. O fator de tolerância  $t > 1$ , como para o  $BaNiO_3$ , que possui um grande tamanho iônico de A ou pequeno de B, leva a uma estrutura hexagonal.....28

**Figura 1.4:** Representação da estrutura cristalina  $Pm3m$  do  $BaSnO_3$ .....31

**Figura 1.5:** Esquema das etapas de reação do processo de amonólise térmica....38

**Figura 1.6:** Esquema do princípio da técnica de ablação a laser pulsado e fotografia do plasma.....42

**Figura 1.7:** Processo de formação de um filme fino.....43

**Figura 1.8:** Diferentes formas de crescimento de filmes finos sobre a superfície de um substrato.....43

### CAPÍTULO II: Efeito do $Fe^{3+}$ nas propriedades fotocatalíticas do $BaSnO_3$ sintetizado pelo método dos precursores poliméricos

**Figura 2.1:** Fluxograma da síntese do  $BaSn_{1-x}Fe_xO_3$  pelo método dos precursores poliméricos.....58

**Figura 2.2:** (a) Esquema do fotoreator; (b) Imagem do interior do fotoreator; (c) Imagem das placas contendo o corante e o fotocatalisador, dentro do fotoreator.63

<b>Figura 2.3:</b> Curva TG-DTG do precursor após tratamento térmico em atmosfera de O <sub>2</sub> a 300°C.....	64
<b>Figura 2.4:</b> DRX dos pós de BaSnO <sub>3</sub> calcinados em diferentes temperaturas.....	65
<b>Figura 2.5:</b> a) DRX dos pós de BaSn <sub>1-x</sub> Fe <sub>x</sub> O <sub>3</sub> (x = 0; 5 e 10%), submetidos à cristalização a 600°C; b) Deslocamento do plano (110) em função da concentração do dopante e respectivos parâmetros de rede das amostras.....	66
<b>Figura 2.6:</b> Espectros de Raman dos pós de BaSn <sub>1-x</sub> Fe <sub>x</sub> O <sub>3</sub> (x = 0; 5 e 10% em mol).....	68
<b>Figura 2.7:</b> a) Espectros de UV-Vis dos pós de BaSn <sub>1-x</sub> Fe <sub>x</sub> O <sub>3</sub> (x = 0; 5 e 10% em mol).....	69
<b>Figura 2.8:</b> Cinética de decomposição fotocatalítica do RNL em: a) pH = 6; b) pH = 3 e c) Porcentagem de fotodegradação.....	70
<b>Figura 2.9:</b> Avaliação da adsorção em função da concentração de ferro.....	72

### **CAPÍTULO III: *Influência do substrato nas propriedades estruturais e microestruturais do BaSn<sub>1-x</sub>Fe<sub>x</sub>O<sub>3</sub>***

<b>Figura 3.1:</b> a) parte superior do fotoreator e b) interior do fotoreator.....	80
<b>Figura 3.2:</b> Filmes finos de BaSn <sub>1-x</sub> Fe <sub>x</sub> O <sub>3</sub> (x=0, 5 e 10%) depositados em: a) sílica (SiO <sub>2</sub> ) e b) Safira-R (Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> – 012).....	81
<b>Figura 3.3:</b> MEV dos Filmes finos de BaSn <sub>1-x</sub> Fe <sub>x</sub> O <sub>3</sub> (x=0, 5 e 10%) depositados em: a) sílica e b) Safira-R.....	82
<b>Figura 3.4:</b> Filmes finos de BaSn <sub>1-x</sub> Fe <sub>x</sub> O <sub>3</sub> (x=0, 5 e 10%) depositados em LaAlO <sub>3</sub> -100 (LAO-100).....	85
<b>Figura 3.5:</b> ω-scan do pico (200) do BaSn <sub>1-x</sub> Fe <sub>x</sub> O <sub>3</sub> em LAO (100) : a) x = 0; b) x = 5% e c) x = 10%.....	86

<b>Figura 3.6:</b> $\varphi$ -scan dos filmes de $\text{BaSn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ em LAO (100): a) $x = 0$ ; b) $x = 5\%$ e c) $x = 10\%$ .....	87
<b>Figura 3.7:</b> MEV dos Filmes finos de $\text{BaSn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ ( $x=0, 5$ e $10\%$ ) depositados em LAO (100).....	88
<b>Figura 3.8:</b> Filmes finos de $\text{BaSnO}_3$ depositados em STO (100) e (110) .....	89
<b>Figura 3.9:</b> Padrões de DRX $\omega$ -scan dos filmes finos de $\text{BaSnO}_3$ depositados em: a) STO (100) em torno do pico (200) e b) STO (110) em torno do pico (110).....	90
<b>Figura 3.10:</b> Padrões de DRX $\varphi$ -scan dos filmes finos de $\text{BaSnO}_3$ depositados em: a) STO (100) em torno do pico (200); b) STO (110) em torno do pico (110) e c) representação dos planos (100) e (110) na célula cúbica.....	90
<b>Figura 3.11:</b> MEV dos Filmes finos de $\text{BaSnO}_3$ depositados em: a) STO (100) e b) STO (110).....	92
<b>Figura 3.12:</b> Cinética de decomposição fotocatalítica do RNL pelo BSO e BSO-10Fe em substratos: a) $\text{SiO}_2$ ; b) Safira-R e c) LAO (100).....	93
<b>Figura 3.13:</b> Cinética de decomposição fotocatalítica do RNL pelo BSO em substratos de STO (100) e STO (110).....	95

## ***CAPÍTULO IV: Síntese e propriedades fotocatalíticas de filmes finos de $\text{BaSnO}_3\text{:Fe,N}$ sintetizados pelo método PLD seguido por amonólise térmica***

<b>Figura 4.1:</b> a) Reator tubular com fluxo de $\text{NH}_3$ e $\text{N}_2$ usado para preparação dos oxinitretos e b) esquema do reator.....	101
<b>Figura 4.2:</b> DRX dos Filmes finos de $\text{BaSnO}_3$ (BSO) e $\text{BaSn(O,N)}_3$ (BSN) depositados em sílica em diferentes condições: a) BSO-25 submetido à amonólise térmica a $600^\circ\text{C}/5\text{h}$ ; b) BSO-350 submetido à amonólise térmica a $600^\circ\text{C}/5\text{h}$ ; c) BSO-700 $^\circ\text{C}$ submetido a amonólise térmica a $600^\circ\text{C}/5\text{h}$ ou a $700^\circ\text{C}/5\text{h}$ .....	103

**Figura 4.3:** MEV-EDS dos filmes finos de BaSnO<sub>3</sub> (BSO) e BaSn(O,N)<sub>3</sub> (BSN) depositados em sílica em diferentes condições: a) BSO-25 submetido à amonólise térmica a 600°C/5 h; b) BSO-350 submetido à amonólise térmica a 600°C/5 h; c) BSO-700°C submetido a amonólise térmica a 600°C/5 h d) BSO-25 submetido à amonólise térmica a 700°C/5 h.....105

**Figura 4.4:** Micrografia por AFM dos filmes finos na forma de oxinitreto depositados em substrato de sílica. a) BSN-25; b) BSN-350 e c) BSN-700.....107

**Figura 4.5:** Micrografia por AFM do filme fino na forma de óxido depositado em substrato de sílica a 700°C.....108

**Figura 4.6:** Espectros UV-Vis dos filmes finos na forma de óxido e oxinitreto depositados em substrato de sílica.....109

**Figura 4.7:** DRX dos filmes finos BSO e BSO-10Fe antes da nitretação e os respectivos oxinitretos (BSN e BSN-10Fe) preparados a 600°C/5 h e depositados em: a) sílica, b) Safira-R e c) LAO.....110

**Figura 4.8:** MEV dos Filmes finos depositado em Silica: a) BSO-10Fe; b) BSN-10Fe. Em safira: c) BSO; d) BSN; e) BSO - 10Fe; f) BSN - 10Fe. Em LAO g) BSO; h) BSN; i) BSO-10Fe e J) BSN - 1-Fe. Antes e após a amonólise térmica a 600°C/5 h.....112

**Figura 4.9:** UV-Vis dos filmes finos na forma de óxido e oxinitreto depositados em substratos de: a) sílica; b) safira-R e c) LAO.....115

**Figura 4.10:** Cinética de decomposição fotocatalítica do RNL pelos fotocatalisadores BSN-25, BSN-350 e BSN-700 em substrato de SiO<sub>2</sub>.....116

**Figura 4.11:** Cinética de decomposição fotocatalítica do RNL pelos BSN e BSN-10Fe em substratos: a) SiO<sub>2</sub>; b) Safira-R e c) LAO (100).....118

## Lista de Tabelas

### CAPÍTULO I: Aspectos gerais

- Tabela 1.1:** Raios dos cátions A e B para a Perovskita  $ABO_3$ .....29
- Tabela 1.2:** Trabalhos que envolvem a síntese do  $BaSnO_3$  por diferentes métodos e utilizados em diversas aplicações.....35
- Tabela 1.3:** Trabalhos que envolvem a preparação de filmes finos de  $BaSnO_3$  pelos métodos de deposição por ablação a laser pulsado (PLD), RF Magnetron Sputtering, solução química (CSD), deposição por elétron pulsado (PED) em diferentes substratos.....40
- Tabela 1.4:** Potencial redox ( $E^0$ ) de alguns agentes oxidantes com relação ao eletrodo padrão de hidrogênio (EPH).....45

### CAPÍTULO II: Efeito do $Fe^{3+}$ nas propriedades fotocatalíticas do $BaSnO_3$ sintetizado pelo método dos precursores poliméricos

- Tabela 2.1.** Reagentes utilizados na síntese das perovskitas de  $BaSn_{1-x}Fe_xO_3$ .....57
- Tabela 2.2:** Informações sobre o corante RNL.....61
- Tabela 2.3:** Análises estruturais dos fotocatalisadores.....67

### CAPÍTULO III: Influência do substrato nas propriedades estruturais e microestruturais do $BaSn_{1-x}Fe_xO_3$

- Tabela 3.1:** Características dos substratos utilizados no presente trabalho.....78
- Tabela 3.2:** análises estruturais dos filmes finos depositados em Sílica e safira-R.....82
- Tabela 3.3:** Espessuras dos filmes finos de  $BaSn_{1-x}Fe_xO_3$  ( $x=0, 5$  e  $10\%$ ) depositados em sílica ( $SiO_2$ ) e Safira-R ( $Al_2O_3-012$ ).....84

**Tabela 3.4:** análises estruturais dos filmes finos depositados LAO (100).....85

**Tabela 3.5:** Percentual de descoloração das soluções de RNL após os ensaios fotocatalíticos.....94

#### **CAPÍTULO IV:** *Síntese e propriedades fotocatalíticas de filmes finos de BaSnO<sub>3</sub>:Fe,N sintetizados pelo método PLD seguido por amonólise térmica*

**Tabela 4.1:** Propriedades dos filmes amorfos e policristalinos antes e após a amonólise térmica em substrato de sílica.....102

**Tabela 4.2:** Análises estruturais dos fotocatalisadores após exposição a NH<sub>3</sub>, comparado com o óxido policristalino.....104

**Tabela 4.3:** Análises estruturais dos filmes após exposição a NH<sub>3</sub>, comparado com o óxido policristalino.....111

**Tabela 4.4:** Espessura dos filmes em nanômetros.....114

**Tabela 4.5:** Valores de band gap dos filmes finos na forma de óxido e oxinitreto depositados em substratos de sílica, Safira-R e LAO.....115

**Tabela 4.5:** Percentual quantitativo de descoloração das soluções de RNL após os ensaios fotocatalíticos.....120

## Lista de Símbolos e Abreviaturas

**AFM:** Microscopia de força atômica, do inglês, *atomic force microscopy*

**BC:** Banda de condução

**BV:** Banda de valência

**BSO:** BaSnO<sub>3</sub>

**BSN:** BaSnO<sub>3</sub> dopado com nitrogênio

**BSO – xFe:** BaSnO<sub>3</sub> dopado com Ferro

**CONAMA:** Conselho nacional do meio ambiente

**CSD:** Método de deposição química, do inglês, *Chemical solution Deposition*

**DFT:** Teoria do Funcional de densidade, do inglês, *density functional theory*

**DRAM:** Memória dinâmica de acesso randômico, do inglês, *dynamic random access memory*

**DRX:** Difração de Raios – X

**DTA:** Análise térmica diferencial, do inglês, *differential termal analysis*

**E<sub>g</sub>:** Energia de *band gap*

**EDS:** Espectroscopia de energia dispersiva de Raios – X, do inglês, *energy dispersive spectroscopy*

**EPR:** Espectroscopia de Ressonância paramagnética eletrônica, do inglês, *electron paramagnetic resonance*

**FWHM:** Largura a meia altura, do inglês, *Full width at half maximum,*

**LAO:** Aluminato de lantânio (LaAlO<sub>3</sub>)

**MEV:** Microscopia eletrônica de varredura

**P25:** Catalisador comercial de TiO<sub>2</sub>

**PED:** Método de deposição por elétron pulsado, do inglês, *Pulsed electron deposition)*

**PL:** Espectroscopia de fotoluminescência, do inglês, *photoluminescence*

**PLD:** Método de deposição por Laser pulsado, do inglês *pulsed laser deposition*

**POAs:** Processos oxidativos avançados

**PPM:** Método dos precursores poliméricos

**RF:** Rádio frequência

**RNL:** Remazol amarelo ouro

**RMS:** Rugosidade quadrática média

**Safira – R:**  $\text{Al}_2\text{O}_3$

**SC:** Semicondutor

**STE:** Elétron auto aprisionado, do inglês, *self trapped electron*

**STO:**  $\text{SrTiO}_3$

**rpm:** Rotações por minuto no SI (1 rpm =  $0,1 \text{ rad}\cdot\text{s}^{-1}$ )

**TC:** Tamanho de cristalito

**TG:** Termogravimetria

**UV:** Radiação ultravioleta

**UV-Vis:** Espectroscopia de absorção na região ultravioleta e visível

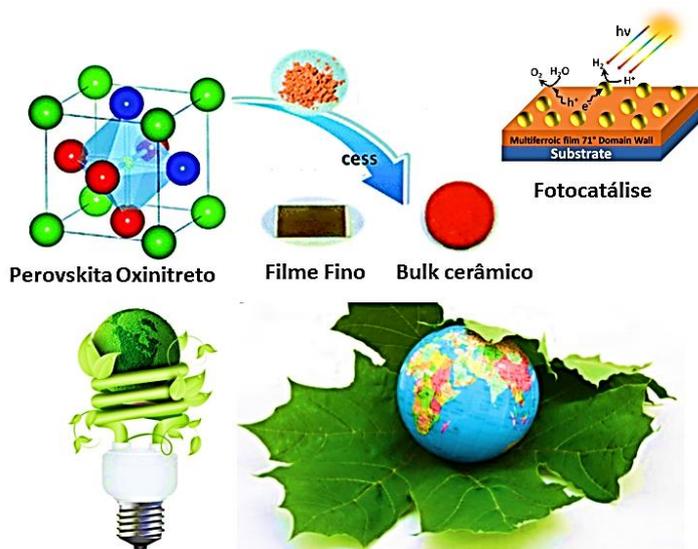
**W:** Massa do catalisador

**$V_{\text{O}}^{\bullet\bullet}$ :** Vacância de oxigênio di-ionizada

**XANES:** Espectroscopia de alta resolução da borda de absorção de Raios – X, do inglês, *X-ray absorption near edge structure*

**XPS:** Espectroscopia fotoeletrônica de Raios-X, do inglês, *X-ray photoelectron spectroscopy*

## CAPÍTULO I: Aspectos gerais



Com o grande avanço tecnológico que vem ocorrendo nos últimos anos, torna-se necessário o desenvolvimento de novos materiais. Dentre a ampla variedade de compostos, os estannatos do tipo perovskita são materiais

amplamente utilizados em diversos dispositivos eletrônicos, incluindo memória dinâmica de acesso randômico (DRAM) [1], dispositivos sintonizáveis por micro-ondas [2, 3], sensor de oxigênio [4,5], fotocatalisador [6]. Além disso, possuem propriedades dielétricas interessantes, com forte potencial de aplicação em baterias de lítio [7] e sensor de umidade [8].

Por outro lado, a ciência tem impulsionado cada vez mais no interesse da miniaturização de componentes eletrônicos. Com isso, filmes finos têm atraído a atenção de pesquisadores por oferecerem algumas vantagens, como tamanho pequeno, leveza e fácil aplicação em tecnologias de circuito integrado. Deste modo, boa parte dos estudos realizados em filmes finos têm sido voltados para microeletrônica. Além disso, estes materiais vêm abrangendo novas áreas de aplicações, tais como: revestimentos e geração de energia [9,10], essa última vem crescendo rapidamente devido às necessidades humanas e o grande potencial desses materiais.

Entretanto, poucas pesquisas vêm sendo realizadas na utilização desses materiais no tratamento de recursos hídricos. Um dos grandes problemas gerados pelo avanço tecnológico é o despejo de poluentes

no meio ambiente, muitas vezes sem tratamento prévio. Os processos industriais vêm sendo os principais responsáveis pela geração de diversos tipos de poluentes, como os agrotóxicos, surfactantes, aditivos de gasolina, drogas utilizadas nas indústrias farmacêuticas e corantes orgânicos. Em relação a esses últimos, cerca de 0,7 milhões de toneladas de corantes orgânicos sintéticos são fabricados a cada ano, principalmente para uso na indústria têxtil, produtos de couro, pintura industrial, alimentos, plásticos, cosméticos, além do setor de eletro-eletrônicos, sendo que grande parte dessa carga é lançada no meio ambiente [11].

Uma forma de tratamento de efluentes envolve a fotocatalise heterogênea, durante a qual ocorrem reações de formação de radicais na superfície de sólidos semicondutores a partir da irradiação, que gera o par elétron/buraco. Entre as principais vantagens em se utilizar reações heretogêneas, esta o amplo espectro de compostos orgânicos que podem ser degradados, além dos fotocatalisadores poderem ser reutilizados [12-13].

Na área de fotocatalise, muitos são os trabalhos envolvendo estانات com estrutura perovskita na fotodecomposição de  $H_2O$  para geração de  $H_2$  e  $O_2$  [9,10]. Porém, em se tratando da fotodegradação de corantes orgânicos, apenas alguns trabalhos utilizando estانات como fotocatalisador foram reportados, a saber:  $SrSnO_3$  [14-16],  $CaSnO_3$  [17] e  $BaSnO_3$ , sendo esses últimos com o material puro ou contendo altos teores de Sr [18-20].

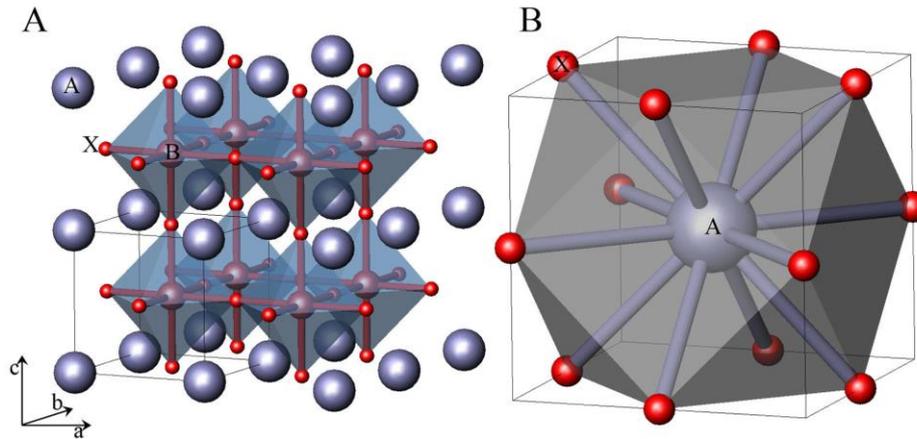
A perovskita  $BaSnO_3$  vem sendo estudada em diversas aplicações nos últimos anos e pouco explorada nos estudos envolvendo fotocatalise apesar de apresentar um band gap na região UVC. Assim como outras perovskitas,  $BaSnO_3$  possui uma estrutura cristalina capaz de ser modificada com outros elementos fazendo com que haja a criação de defeitos pontuais e conseqüentemente o aumento no transporte de carga melhorando assim as propriedades fotocatalíticas desse semicondutor. Como exemplo desse tipo de abordagem, Lobo

et. al. [15] reportaram a importância da dopagem nas propriedades de estannatos em aplicações fotocatalíticas para degradação de corantes.

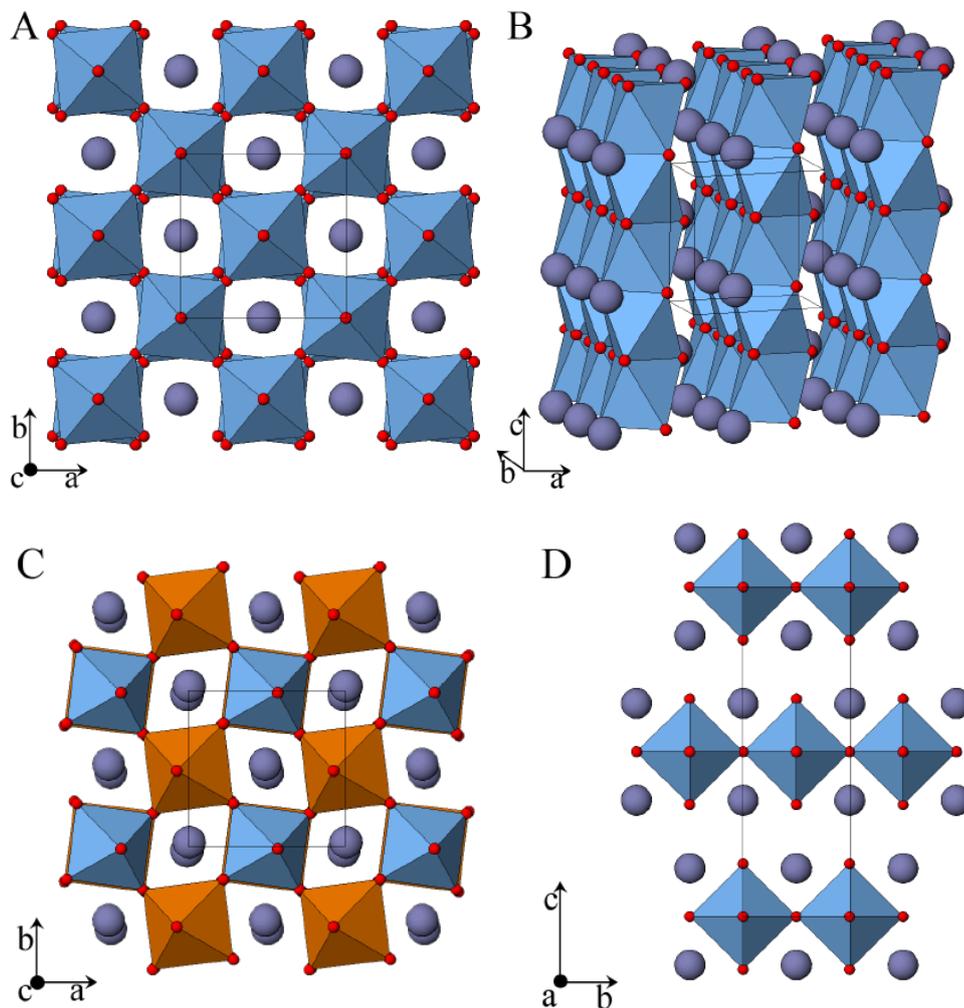
No presente trabalho,  $\text{BaSnO}_3:\text{Fe,N}$  foi sintetizado na forma de pós e filmes finos e aplicado na degradação fotocatalítica de um azo-corante. A síntese dos pós foi feita pelo método Pechini modificado, enquanto os filmes foram obtidos por deposição por laser pulsado (PLD, do inglês "pulsed laser deposition").

## **1.1 Perovskitas**

Óxidos com estrutura perovskita fazem parte da família dos materiais cerâmicos com estequiometria  $\text{ABX}_3$ , sendo que o interesse neste tipo de estrutura se dá devido a suas propriedades óticas, magnéticas e elétricas. A estrutura  $\text{ABX}_3$  das perovskitas é constituída por um cátion maior, formando ligações com caráter mais iônico situado no sítio A com número de coordenação 12 com os ânions, enquanto o cátion menor, que forma ligações com caráter mais covalente, se situa no sítio B e tem número de coordenação 6, se arranjando em uma geometria octaédrica (figura 1.1). Desta forma pode-se obter óxidos com estruturas perovskitas com uma grande quantidade de cátions. Tais combinações podem distorcer a estrutura cúbica do óxido, levando a compostos tetragonais, ortorrômbicos e romboédricos que, na maioria das vezes, auxiliam na propriedade final do material [21, 22]. A representação de diferentes tipos de inclinações dos octaedros  $\text{BO}_6$  é mostrada na figura 1.2.



**Figura 1.1:** Representação da estrutura cúbica ideal, com ênfase no cátion B em sítio octaédrico (a) e no cátion A em sítio dodecaédrico (b) [23].



**Figura 1.2:** a) Exemplo de uma estrutura perovskita tetragonal distorcida simples, b) Estrutura perovskita hexagonal, c) Perovskita dupla e d) Estrutura perovskita relacionada com o intercrescimento [23]

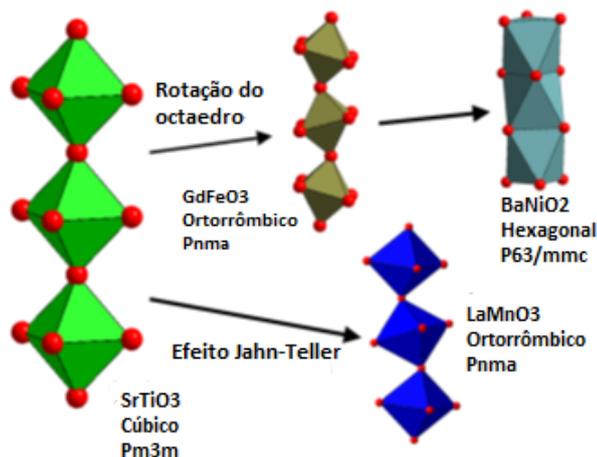
A maior parte das estruturas tipo perovskita possui algum tipo de distorção. A estrutura mais comum possui simetria ortorrômbica com grupo espacial  $Pbnm$ . Nesse grupo espacial, a inclinação octaédrica origina-se de rotações ou inclinações dos octaedros  $BO_6$ . Quando a inclinação é pequena, pode ser difícil de ser detectada por difração de raios-X, devido ao baixo poder de espalhamento dos raios-X pelos ânions oxigênio [24].

O grau de distorção/inclinação dos octaedros  $BO_6$  pode ser usualmente previsto pelo fator de tolerância  $t$  de Goldschmidt, descrito da seguinte forma (equação 1.1):

$$t = \frac{r_A + r_O}{\sqrt{2}(r_B + r_O)} \quad (1.1)$$

Esta equação indica uma relação entre os raios dos íons envolvidos no sistema (onde:  $r_A$ ,  $r_B$  e  $r_O$  são os raios iônicos de A, B e O).

De acordo com tal equação, quando o fator de tolerância  $t = 1$ , a estrutura cristalina da perovskita é tida como cúbica perfeita, sem nenhuma distorção/inclinação dos octaedros de oxigênios. Por outro lado, quando o valor estiver em uma faixa entre 0,8 e 0,9, os octaedros são inclinados afastando-se da condição de uma estrutura cúbica ideal [25, 26]. Quanto mais o valor se aproxima de 1, menos inclinados são os octaedros dentro da estrutura perovskita. Na condição contrária, os octaedros estarão inclinados/distorcidos (figura 1.3).



**Figura 1.3:** Valores do fator de tolerância  $t$  de Goldschmidt.  $\text{GdFeO}_3$  tem octaedros  $[\text{BO}_6 = \text{FeO}_6]$  inclinados e cristaliza no sistema ortorrômbico. O fator de tolerância  $t > 1$ , como para o  $\text{BaNiO}_3$ , que possui um grande tamanho iônico de A ou pequeno de B, leva a uma estrutura hexagonal. *Modificado de [22].*

Zhang et. al. [27] estudaram três tipos diferentes de estannatos com estrutura perovskita ( $\text{CaSnO}_3$ ,  $\text{SrSnO}_3$  e  $\text{BaSnO}_3$ ) e com base nos cálculos do fator de tolerância de Goldschmidt, determinaram o grau de distorção dos octaedros  $\text{SnO}_6$  para os respectivos compostos. Estes autores afirmaram que quanto menor o tamanho do cátion A, mais inclinados/distorcidos são os octaedros, de modo que o grau de inclinação dos octaedros destas perovskitas segue o seguinte intervalo:  $\text{BaSnO}_3 < \text{SrSnO}_3 < \text{CaSnO}_3$ .

O fator de tolerância tem sido aceito como critério para formação da estrutura perovskita, mas pesquisas têm discutido a estabilidade da perovskita cúbica, relatando que o fator de tolerância não é uma condição suficiente para a sua formação pois deve-se levar em consideração os inúmeros defeitos aleatórios que essa estrutura pode apresentar. Em vários sistemas em que  $t = 0,8 - 0,9$  a estrutura perovskita cúbica não é estável. Segundo Rajan [28], os limites mais baixos para estes valores são  $r_A > 0,09$  nm, e  $r_B > 0,051$  nm no caso dos óxidos. Na tabela 1.1, são mostrados os valores dos raios dos

cátions A e B que podem formar a estrutura perovskita e, possivelmente, obedecem à teoria de Goldschmidt.

**Tabela 1.1:** Raios dos cátions A e B para a Perovskita  $ABO_3$  [21]

A - Sítio dodecaédrico				B - Sítio Octaédrico (Å)		
NC = 12 (Å)						
Na <sup>+</sup>	1,06	1,32	(IX)	Li <sup>+</sup>	0,68	0,74
K <sup>+</sup>	1,45	1,60		Cu <sup>+2</sup>	0,72	0,73
Rb <sup>+</sup>	1,61	1,73		Mg <sup>+2</sup>	0,66	0,72
Ag <sup>+</sup>	1,40	1,30	(VIII)	Ti <sup>+3</sup>	0,76	0,67
Ca <sup>+2</sup>	1,08	1,35		V <sup>+3</sup>	0,74	0,64
Sr <sup>+2</sup>	1,23	1,44		Cr <sup>+3</sup>	0,70	0,62
Ba <sup>+2</sup>	1,46	1,60		Mn <sup>+3</sup>	0,66	0,65
Pb <sup>+2</sup>	1,29	1,49		Fe <sup>+3</sup>	0,64	0,64
La <sup>+3</sup>	1,22	1,32		Co <sup>+3</sup>	(LS)	-
Pr <sup>+3</sup>	1,10	1,14	(VIII)	Co <sup>+3</sup>	(HS)	0,63
Nd <sup>+3</sup>	1,09	1,12	(VIII)	Ni <sup>+3</sup>	(LS)	-
Bi <sup>+3</sup>	1,07	1,11	(VIII)	Ni <sup>+3</sup>	(HS)	0,62
Ce <sup>+4</sup>	1,02	0,97	(VIII)	Rh <sup>+3</sup>		0,68
				Sn <sup>+4</sup>		0,69
Th <sup>+4</sup>	1,09	1,06	(VIII)	Ti <sup>+4</sup>	0,68	0,60
				Mn <sup>+4</sup>	0,56	0,54
				Ru <sup>+4</sup>	0,67	0,62
				Pt <sup>+4</sup>	0,65	0,63
				Nb <sup>+5</sup>	0,69	0,64
				Ta <sup>+5</sup>	0,69	0,64
				Mo <sup>+6</sup>	0,62	0,60
				W <sup>+6</sup>	0,62	0,58

\* O número de coordenação (NC) entre parênteses refere-se à coordenação diferente de 12. LS e HS se referem ao estado de spin baixo e alto, respectivamente.

### 1.1.2 Estrutura eletrônica e propriedades óticas das perovskitas

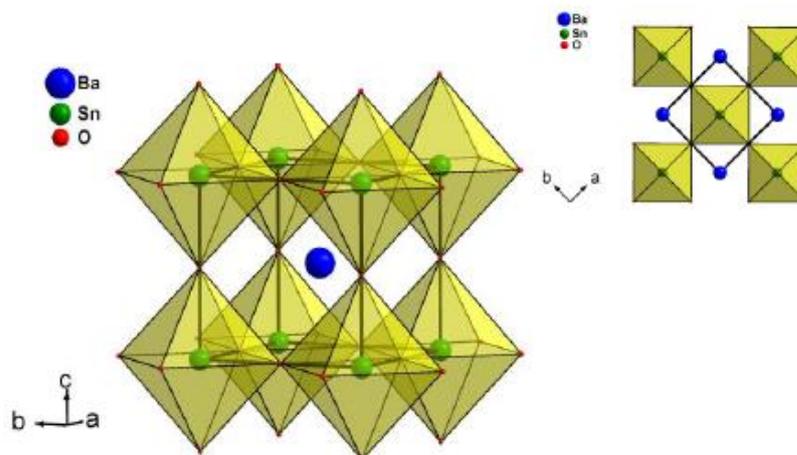
A estrutura eletrônica das perovskitas é formada pela mistura entre os orbitais  $nd$  do metal ou semimetal e os orbitais  $2p$  do oxigênio. O topo da banda de valência é formado, principalmente, pelos orbitais  $2p$  não ligantes do oxigênio enquanto que a parte inferior da banda de condução é formada pelos orbitais antiligantes  $2p-nd$ .

Alguns estudos foram feitos para estabelecer as relações entre composição, estrutura cristalina e eletrônica de óxidos contendo íons de metais de transição  $d^0$  coordenados de forma octaédrica [29]. Foi descoberto que, para os compostos iso-estruturais, o *band gap* aumenta com o aumento da eletronegatividade de Pauling do íon de metal de transição. Além disso, o *band gap* é sensível a mudanças na largura da banda de condução, que é maximizada para as estruturas que possuem ligações B-O-B lineares, tais como a estrutura das perovskitas cúbicas. Como este ângulo de ligação diminui as distorções, a banda de condução fica mais estreita e o *band gap* aumenta. As relações estabelecidas entre a eletronegatividade, estrutura cristalina e eletrônica para os compostos do tipo perovskita permitem uma previsão qualitativa das propriedades óticas, o que é muito útil para a concepção de materiais em aplicações fotoquímicas.

## 1.2 Estanato De Bário (BSO)

O  $BaSnO_3$  possui estrutura perovskita cúbica com grupo espacial  $Pm3m$ , formada por octaedros de  $SnO_6$  e um cátion metálico do sítio A cercado por 12 oxigênios como primeiros vizinhos, como ilustrado na figura 1.4. A perovskita  $BaSnO_3$  ideal é um material isolante, contudo, a criação de defeitos extrínsecos na estrutura do composto pode levar a uma modificação significativa em suas

propriedades físico-químicas, tornando-o um semicondutor do tipo n, que é geralmente desejado para inúmeras aplicações.



**Figura 1.4:** Representação da estrutura cristalina Pm3m do BaSnO<sub>3</sub> [30].

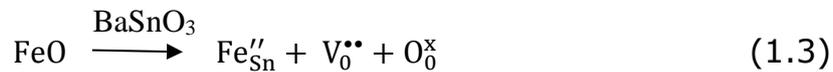
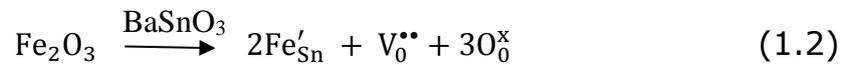
As propriedades eletromagnéticas do estanato de bário são bastante estudadas. Upadhyay et. al. [31] mostraram que o BSO apresenta condutividade a temperaturas próximas a 300 K (ambiente) e a baixas frequências, devido a saltos entre os portadores de cargas dos sítios Sn<sup>+4</sup> e Sn<sup>+2</sup>. Essas reações de oxirredução podem favorecer a aplicação desse material como fotocatalisadores.

### 1.2.1 Solução sólida de BaSn<sub>1-x</sub>Fe<sub>x</sub>O<sub>3</sub>

Alguns trabalhos reportam as propriedades óticas, magnéticas e elétricas com relação ao efeito da substituição do estanho por ferro na estrutura cristalina do BaSnO<sub>3</sub>, o que vem sendo estudado tanto para o material na forma de partículas quanto na forma de filmes finos [32-35].

Balamuragan et al., em dois trabalhos [32, 33], verificaram as propriedades óticas, magnéticas e elétricas com relação ao efeito da substituição do estanho por ferro na estrutura cristalina do BaSnO<sub>3</sub>, sintetizadas pelo método convencional de reação no estado sólido. No primeiro trabalho, os autores verificaram o efeito da dopagem com 4%

de ferro e co-dopagem com W, enquanto no segundo trabalho verificaram o efeito da condutividade e ferromagnetismo com relação ao percentual de ferro na rede (3, 4 e 5%). Os autores verificaram, nos dois casos, que as amostras dopadas apresentaram um aumento na condutividade elétrica e uma diminuição da temperatura de Curie possivelmente porque o ferro na rede origina um centro de defeitos substitucionais, compensado por vacâncias de oxigênio, cuja concentração depende da quantidade de sítios reduzidos. Esses defeitos estão mostrados nas equações 1.2 e 1.3.



James et. al. [36] recentemente prepararam filmes finos de BaSnO<sub>3</sub> dopado com ferro (2, 3, 5, e 10%) em substrato de SiO<sub>2</sub> pelo método de deposição por laser pulsado (PLD). Foi observada uma redução significativa do band gap nas amostras dopadas e modos inesperados no Raman atribuídos a defeitos que podem modificar a estrutura do cristal, como distorções causadas devido ao estanho (Sn<sup>4+</sup> = 0.69 Å) apresentar um raio iônico diferente do ferro (Fe<sup>2+</sup>/Fe<sup>3+</sup> = 0,78/0,64 Å) [36] fazendo com que haja uma modificação no parâmetro de rede, além da presença de vacâncias de oxigênio como apresentado nas equações 1.2 e 1.3. Essas propriedades, juntamente com a homogeneidade dos filmes finos, aumentaram significativamente o caráter ferromagnético com relação ao percentual de ferro.

Analisando essas propriedades induzidas pela dopagem com ferro, pode-se verificar que se trata de um material com forte potencial para aplicações em fotocatalise, processo o qual envolve radiação para promover a geração de pares *elétron-buraco* que participarão na formação de radicais com alto potencial oxidativo.

### 1.2.2 Solução sólida de $BaSnO_{3-x}N_x$

A substituição aniônica é considerada como uma alternativa potencial para alterar as propriedades dos materiais. O nitrogênio vem sendo utilizado na substituição de oxigênio por possuir raio iônico ( $O^{2-} = 1,40 \text{ \AA}$ ,  $N^{3-} = 1,50 \text{ \AA}$  para o número de coordenação igual a 6) e eletronegatividade de Pauling semelhantes (3,50 para O e 3,07 para N)[37], fazendo com que mantenha a estrutura inicial da perovskita.

As perspectivas da substituição  $O^{2-}$  por  $N^{3-}$  podem ser melhor entendidas considerando que a ligação B-N é mais covalente do que a B-O devido à diferença de eletronegatividade. Conseqüentemente, pode ser esperado um menor band gap para os oxinitretos [37, 38]. A sobreposição do band gap com o espectro solar faz com que esta classe de materiais seja interessante para aplicações fotocatalíticas utilizando a luz visível para um menor consumo de energia no processo. Além disso, devido ao seu maior raio iônico e menor estado de oxidação formal, o ânion  $N^{3-}$  é mais polarizável do que o  $O^{2-}$ . Assim, oxinitretos tendem a possuir propriedades de polarização diferentes dos óxidos [37, 39].

A partir da diferença nos estados de oxidação, segue-se que a substituição parcial de oxigênio por nitrogênio pode ser usado para alterar o estado de oxidação dos cátions de acordo com a carga e mecanismo de compensação. Isto pode ser usado para alterar a concentração de portadores e as propriedades eletrônicas e magnéticas desses materiais [40-42]. Se o oxigênio é substituído por nitrogênio em óxidos ternários como é caso do  $BaSnO_3$ , três possíveis mecanismos podem compensar a carga negativa adicional provocada pelo ânion  $N^{3-}$  para manter a eletroneutralidade da estrutura:

1. Mudança do estado de oxidação do cátion B:  $LaV^{3+}O_3 \rightarrow LaV^{4+}O_2N$ ;
2. Substituição dos íons  $3O^{2-}$  por  $2N^{3-}$ :  $La_2Ti_2O_7 \rightarrow LaTiO_2N$ ;
3. Formação de vacâncias de oxigênio:  $BaTi^{4+}O_3 \rightarrow BaTi^{4+}O_{3-3x/2}N_x$

Estes mecanismos de compensação de carga podem ser utilizados para controlar a quantidade de nitrogênio na subrede do óxido e, conseqüentemente, as propriedades físico-químicas dos oxinitretos.

### **1.3 Síntese dos pós**

A escolha do método de síntese é fundamental, porque influencia diretamente nas propriedades estruturais e óticas dos materiais. Estanatos com estrutura perovskita na forma de pós têm sido sintetizados por vários métodos [43-45]. Sendo o método de reação no estado sólido o mais utilizado [46-49], no entanto apresenta como desvantagens a utilização de elevadas temperaturas (1000 - 1400°C), a perda do controle estequiométrico e inúmeros defeitos aleatórios dentro da estrutura, o que pode comprometer a qualidade das propriedades obtidas. Para o BaSnO<sub>3</sub>, os estudos revelaram uma grande dificuldade na síntese a temperaturas abaixo de 1000°C. Além do método no estado sólido, outros meios de síntese estão sendo utilizados para preparação desse material como mostra a tabela 1.2.

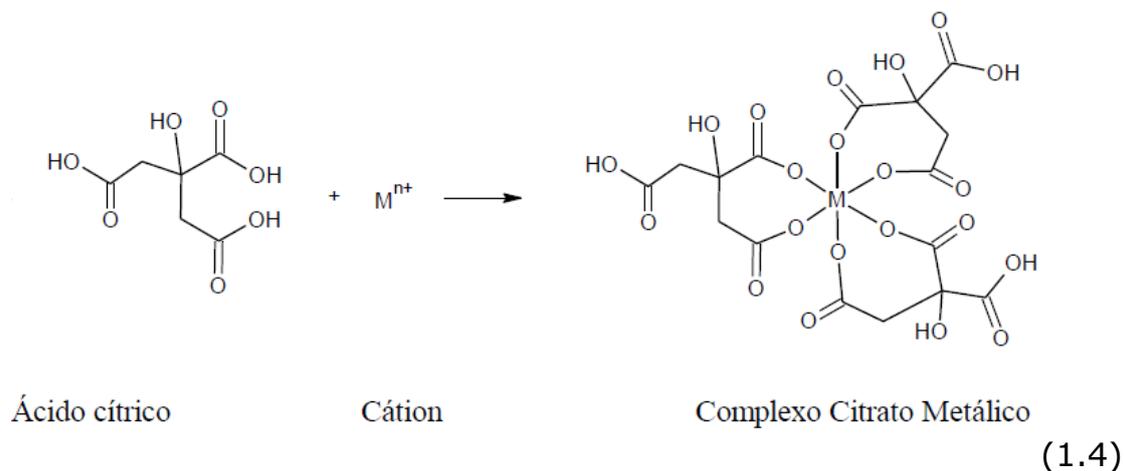
**Tabela 1.2:** Trabalhos que envolvem a síntese do BaSnO<sub>3</sub> por diferentes métodos e utilizados em diversas aplicações.

Artigos	Método	Temperaturas (°C)	Aplicações
[34], [35] [43], [44], [45], [50], [51], [52], [53], [54], [55], [56], [57], [58]	Sol-gel/Pechini	400-800	<i>Eletromagnéticas, dispositivos ópticos, decomposição de água, tratamento de efluente têxtil, sensor de gás, luminescência</i>
[59], [60], [61], [62], [63], [64]	Hidro/solvotermal	260-600	<i>Eletromagnéticas, dispositivos ópticos</i>
[65], [66]	Micro-ondas	250-400	<i>Eletromagnéticas</i>
[67]	Microemulsão		<i>Eletromagnéticas</i>
[68]	Coprecitação	1270-1450	<i>Propriedades dielétricas</i>

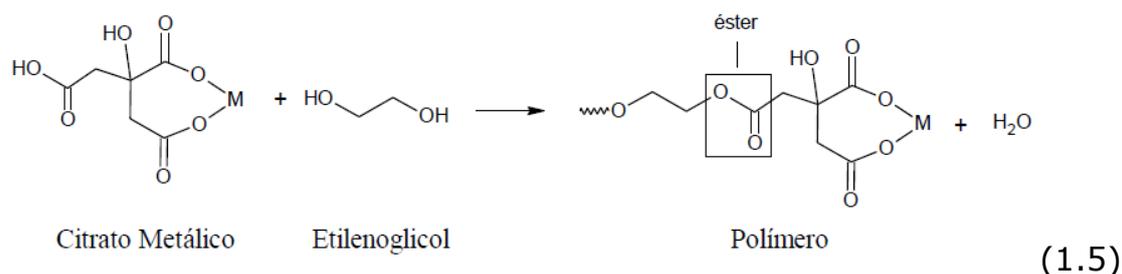
### **1.3.1 Método dos Precursores Poliméricos – Método Pechini**

O método dos precursores poliméricos, derivado do método Pechini, utiliza temperaturas relativamente baixas (< 1000 °C), em comparação à síntese por reação no estado sólido. Apesar disso, em alguns trabalhos como o descrito por Halil et. al. [58], a síntese de partículas de BaSnO<sub>3</sub> foi realizada pelo método dos precursores poliméricos e mesmo assim os autores só observaram um boa cristalinidade e pureza nas amostras acima de 1000°C.

O método dos precursores poliméricos consiste na formação de complexos metálicos estáveis ao reagir com ácidos fracos policarboxílicos (como por exemplo, ácido cítrico), como está representado na Equação 1.4.



Em seguida, os complexos são aquecidos na presença de um álcool polihidroxílico (etilenoglicol) para promover a reação de poliesterificação, resultando na formação de um poliéster (Equação 1.5).



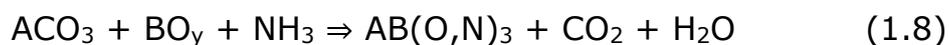
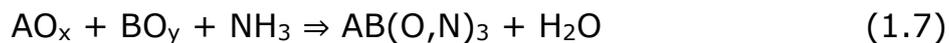
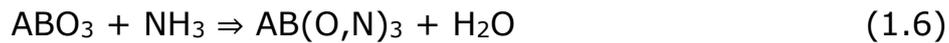
O ácido cítrico possui três grupos carboxílicos (-COOH) e o etilenoglicol dois grupos hidroxilas (-OH), reações subsequentes de esterificação podem ocorrer para a formação de um poliéster. Este poliéster é parcialmente calcinado, dando origem aos pós.

Parâmetros experimentais, como pH das soluções, ordem de adição dos reagentes, temperatura, etc., podem alterar as características do material, e devem ser previamente estudados.

Este método tem baixo custo e proporciona a obtenção de materiais com elevada homogeneidade química, elevado controle estequiométrico, além de utilizar temperaturas relativamente baixas na obtenção do material semiconductor.

### 1.3.3. Síntese de oxinitretos do tipo perovskita

A amonólise térmica é um método bastante eficaz para síntese dos oxinitretos, consiste em uma reação do óxido ou de carbonatos com a amônia em temperaturas superiores a 500°C, como mostra as equações 1.6 a 1.8.



A amonólise é tipicamente realizada sob pressões de amônia próximas à pressão atmosférica e temperaturas na região entre 500-1000°C. O mecanismo de reação ainda não foi bem estudado, mas alguns autores [69, 70] sugerem que a nitretação provavelmente envolve a dissociação parcial do  $NH_3$  em  $NH_2$ ,  $NH$ ,  $N$  e hidrogênio. O hidrogênio age como um agente redutor que reage com o oxigênio formando água e criando as vacâncias de oxigênio, que funcionam como sítios superficiais para incorporação dos átomos de nitrogênio, em seguida, o nitrogênio na superfície difunde-se para o centro do cristal. Demonstrou-se, que as misturas  $H_2/N_2$  não são eficientes para a nitretação quando comparadas com o amoníaco sob as mesmas condições de reação [38, 39]. O  $N_2$  é ineficaz como agente de neutralização em uma reação semelhante devido à elevada estabilidade termodinâmica das suas moléculas, resultantes das ligações muito fortes  $N \equiv N$  ( $E_{diss} = 950 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ) [37], o que indica a importância do  $N$  atômico para nitretação. A seguir, são apresentadas as etapas de reação.



**Figura 1.5:** Esquema das etapas de reação do processo de amonólise térmica

Uma amonólise térmica eficaz requer a remoção de água produzida na reação, a fim de evitar a reação de hidrólise e alterar o equilíbrio termodinâmico para a produção do oxinitreto. A taxa de fluxo de amônia também é uma característica importante sobre a termodinâmica da reação, uma vez que influencia o grau real (estado não-estacionário) da dissociação e a concentração de  $\text{NH}_3$  na presente reação. O processo de amonólise pode, por conseguinte, ser controlado pelos parâmetros termodinâmicos (por exemplo, temperatura, pressão), que têm uma forte influência sobre a reação (por exemplo, fluxo de amoníaco e taxa de remoção da água).

No entanto, a amonólise tem algumas limitações graves e inconvenientes para a síntese de oxinitretos, como por exemplo, existe apenas um controle sobre o caminho da reação, de modo que reações secundárias, como a formação de nitretos, também são possíveis e às vezes difíceis de evitar [37, 39, 69, 70, 71]. O processo de amonólise ocorre por difusão, a incorporação de nitrogênio em uma estrutura cristalina ocorre na superfície com difusão posterior do nitrogênio. Isso pode causar uma não homogeneidade na distribuição de nitrogênio da superfície para o interior do cristal o que resultaria na formação de contornos de grãos.

Diferentes óxidos dopados com N relacionados com estrutura perovskita foram sintetizados e caracterizados, quase sempre na forma de pó [72,73]. A maioria deles contém metais de transição como cation do sítio B com diferentes metais alcalinos terrosos e terras raras no sítio A.

A literatura apresenta um trabalho que envolve a nitretação de perovskitas do tipo estanato. Lobo et. al. [15] sintetizaram o  $\text{SrSnO}_3\text{:N}$  pelo método convencional de reação em estado sólido e submeteram ao tratamento térmico sob  $\text{NH}_3$  para se obter o oxinitreto em diferentes condições, nas amostras que houve formação de oxinitretos, os autores observaram baixos teores de nitrogênio na estrutura e atribuíram possivelmente à capacidade de redução do  $\text{Sn}^{+4}$  em espécies  $\text{Sn}^{+2}$  e  $\text{Sn}^0$  provocando um equilíbrio de carga entre a estrutura e diminuindo a quantidade de vacâncias dificultando a incorporação do nitrogênio.

## 1.4 Filmes finos

As características dos filmes são dependentes dos processos de deposição. Esses processos podem ser divididos em dois grupos:

- a) crescimento dos filmes pela reação da superfície do substrato com as substâncias presentes no ambiente de processo;
- b) crescimento dos filmes por deposição sem reação com o substrato.

O segundo ponto pode ser dividido em quatro subgrupos:

b.1) deposição química a partir da fase vapor: neste processo, denominado deposição química de vapor (CVD, do inglês *Chemical Vapor Deposition*), os filmes são formados pela reação química de espécies em fase vapor na superfície do substrato.

b.2) deposição física a partir da fase vapor: as espécies a serem depositadas são arrancadas de uma fonte, por temperatura (evaporação) ou por impacto de íons (*Sputtering*), que se deslocam até o substrato onde se condensam na forma de um filme.

b.3) deposição a partir de líquidos denominado deposição de solução química (CSD, do inglês *Chemical solution deposition*): a solução contendo a espécie de interesse é gotejada e através de forças centrífugas são depositadas sobre o substrato (*spin coating*) ou a imersão direta do substrato em uma solução, sendo em seguida retirado sob velocidade e temperatura controladas (*dip coating*).

b.4) deposição por spray coatings (revestimento por Spray) são processos de revestimento em que materiais derretidos (ou aquecidos) são pulverizados sobre uma superfície. O precursor de revestimento é aquecido por meios elétricos (plasma ou arco) ou químicos (chamas de combustão).

A literatura apresenta diversos trabalhos utilizando esses métodos para obtenção de filmes finos de  $\text{BaSnO}_3$ , conforme apresentado na Tabela 1.3.

**Tabela 1.3:** Trabalhos que envolvem a preparação de filmes finos de  $\text{BaSnO}_3$  pelos métodos de deposição por ablação a laser pulsado (PLD), RF Magnetron Sputtering, solução química (CSD), deposição por elétron pulsado (PED) em diferentes substratos.

Referência	Métodos	Substratos
[30], [74]	PLD	$\text{SiO}_2$
[75]	PLD	Si (200)
[76], [77]	CSD - spin-coating	Safira (0001)
[78], [79], [80], [81], [82], [83], [84], [85], [86],	PLD	$\text{SrTiO}_3$ (001)
[87], [88], [89], [90]	PLD	MgO (001)
[91]	RF Magnetron Sputtering	$\text{Al}_2\text{O}_3$
[92]	PED	$\text{SrTiO}_3$ (001)
[93]	RF Magnetron Sputtering	ITO* / vidro

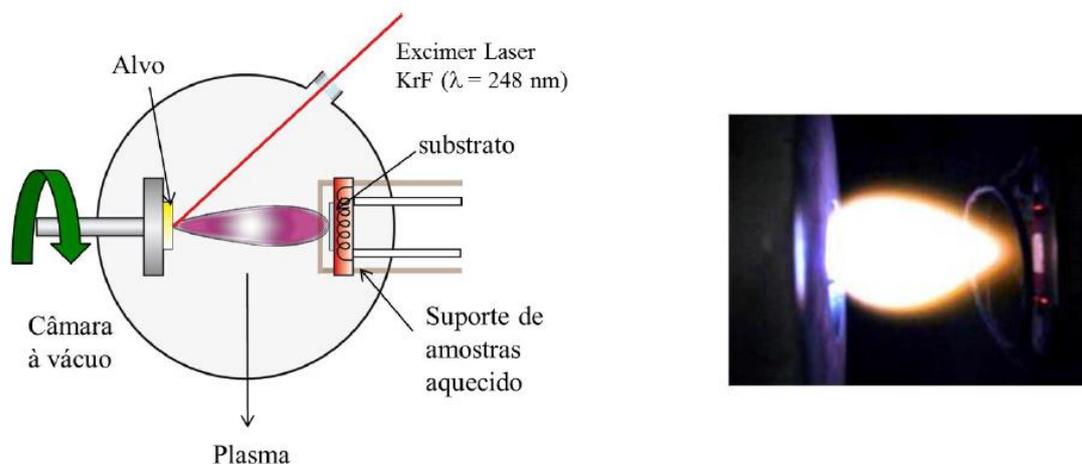
\* ITO = óxido de índio dopado com estanho

Poucos trabalhos foram encontrados relatando a obtenção de filmes finos de BaSnO<sub>3</sub> pelos métodos CSD e RF magnetron sputtering, mas outros estannatos como MSnO<sub>3</sub> (M = Sr e Ca), já foram bem discutidos, inclusive pelo nosso grupo de pesquisa [18, 94, 95]. Além disso, a maioria dos trabalhos relacionam as propriedades dos filmes com aplicações eletromagnéticas, mas recentemente nosso grupo verificou uma alta eficiência de filmes finos de BaSnO<sub>3</sub> na fotodegradação de corantes têxteis. Nesse trabalho, Sales [30] verificou a influência dos substratos de sílica amorfa, Safira – R e LAO (100) preparados pelo método PLD e observou uma alta eficiência fotocatalítica para os filmes policristalinos depositados em SiO<sub>2</sub>.

#### **1.4.1 Deposição por ablação a laser pulsado (PLD)**

Na obtenção de filmes óxidos por PLD, inicialmente prepara-se os alvos cerâmicos, sintetizados por reação no estado sólido [30, 74, 75, 78-90]. Os alvos devem ser relativamente densos, para resistir à ablação do laser e também para minimizar a presença de gotas sobre a superfície dos filmes.

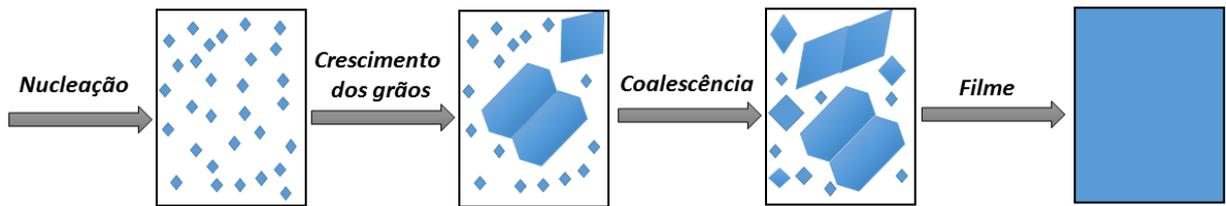
O método consiste na incidência de um laser que geralmente é o KrF ou Nd-YAG, com um ângulo de 45° em comparação à superfície do plano do alvo. Esse método permite o controle de parâmetros como pressão de oxigênio, a frequência e a energia do laser, o tempo e a temperatura de deposição e a distância alvo-substrato. O alvo de composição desejada é fixado a um suporte, posicionado paralelamente ao substrato, que possui a liberdade de girar ao redor de seu eixo vertical (Figura 1.6), a fim de promover maior homogeneidade no processo de ablação. A incidência do laser sobre a superfície do alvo promove a formação de um plasma ionizado formado por átomos, moléculas e íons, que por sua vez, é depositado sobre a superfície do substrato formando o filme.



**Figura 1.6:** Esquema do princípio da técnica de ablação a laser pulsado e fotografia do plasma [30].

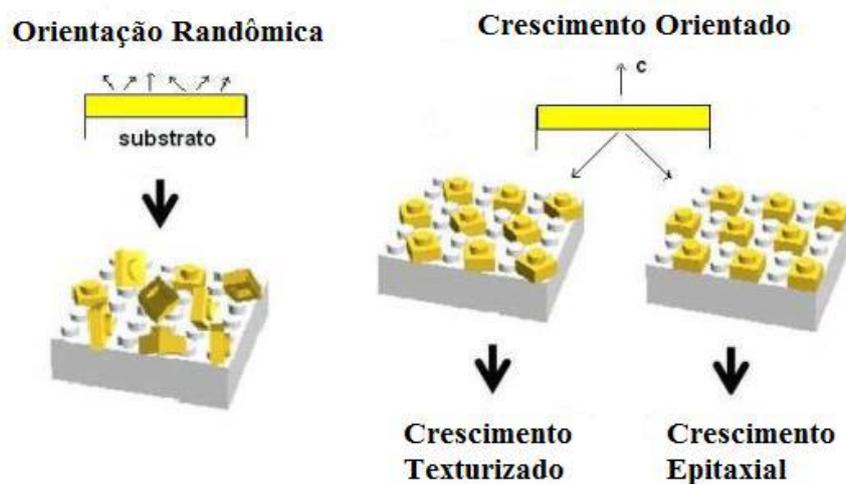
#### 1.4.2 Cristalizações de filmes finos

Os filmes são formados pela interação de átomos, íons ou moléculas sobre o substrato. O processo se inicia pela formação de partículas aglomeradas (núcleos) espalhados aleatoriamente sobre a superfície do substrato. As Forças eletrostáticas são as responsáveis pela interação dos átomos na superfície. Dois possíveis mecanismos podem ser responsáveis pela interação com o substrato: adsorção química quando ocorre a transferência de elétrons entre o material do substrato e a partícula depositada e adsorção física se ocorrer apenas uma atração entre eles por interações intermoleculares. [96]. Átomos adsorvidos migram sobre a superfície do substrato interagindo com outros átomos para formar os núcleos, por um processo denominado nucleação. Grãos maiores são formados por coalescência pela interação de núcleos menores. O processo continua formando canais e sendo preenchidos com novos núcleos até a formação de um filme contínuo (figura 1.7). Os filmes são formados por grãos monocristalinos dispostos em várias direções cristalográficas, cujo tamanho depende das condições da deposição e dos tratamentos térmicos posteriores [97, 98].



**Figura 1.7:** Processo de formação de um filme fino.

O crescimento dos filmes finos pode ocorrer de forma aleatório, texturizado ou epitaxial, como mostrado na figura 1.8.



**Figura 1.8:** Diferentes formas de crescimento de filmes finos sobre a superfície de um substrato [99].

Os filmes com crescimento aleatório são semelhantes a um pó, não apresentam um crescimento orientado. Esta situação pode acontecer qualquer que seja a natureza cristalina do substrato, mas é frequentemente encontrada em filmes preparados sobre substratos amorfo, já o crescimento orientado pode ocorrer de duas formas: crescimento texturizado ou crescimento epitaxial. No crescimento texturizado, o filme apresenta uma orientação fora do plano do substrato, mas não há orientação no plano, sendo que os eixos  $a$  e  $b$  dos diferentes cristalitos são orientados de maneira aleatória, esse tipo de crescimento acontece quando o material já apresenta uma certa orientação preferencial. No caso dos filmes epitaxiais, o crescimento

ocorre como uma extensão estrutural semelhante à de um monocristal. Neste tipo de crescimento todos os eixos (a, b e c) dos cristalitos do filme são paralelos entre si. Os átomos que formam as camadas são organizados em uma rede cristalina que segue o modelo oferecido pela estrutura cristalina do substrato [100].

O arranjo dos átomos na superfície do substrato é um processo cinético que está relacionado com a diferença entre parâmetros de rede filme-substrato e com as atividades químicas da superfície do substrato. Como consequência, há uma avaliação entre a diferença dos parâmetros de rede do substrato ( $a_s$ ) e do filme ( $a_f$ ), chamado de *mismatch* ( $f$ ) e que pode ser definido por:

$$f = \frac{a_f - a_s}{a_s} \quad (1.12)$$

Idealmente, para um crescimento epitaxial  $|f|$  deve ser  $< 5\%$ ; quando  $|f| = 5$  a  $10\%$ , a epitaxia pode ocorrer, mas é pouco provável; se  $|f| > 10\%$ , o crescimento epitaxial será pouco viável, pois poucas ligações interfaciais entre o filme e o substrato serão bem alinhadas, havendo pouca redução na energia de interface [101]. Como ilustrado na Figura 1.10, valores de  $f < 0$  resultam em expansão do filme na direção do plano do substrato (fora do plano), e se  $f > 0$ , uma força de compressão será favorecida nas respectivas direções.

## 1.5 Processos Oxidativos Avançados (POAs)

Sabendo da preocupação em despoluir os meios hídricos, vários estudos estão sendo realizados como processos biológicos que utilizam organismos aeróbios e anaeróbios [102], métodos físicos de decantação, filtração e osmose reversa [103], métodos químicos de eletrocoagulação [104, 105], adsorção utilizando carvão ativado [106] e processos oxidativos avançados, os POAs [107, 108]. Esses últimos

apresentam uma série de vantagens em relação aos métodos citados anteriormente e serão apresentados a seguir.

Os POAs podem mineralizar o poluente e não somente transferi-lo de fase, sendo muito usados para compostos refratários a outros tratamentos, pois podem transformá-los em compostos biodegradáveis. Além disso, podem ser usados com outros processos (pré e pós-tratamento), têm forte poder oxidante, cinética de reação elevada, geralmente não necessitam de um pós-tratamento ou disposição final desde que tenha sido usada uma quantidade suficiente de oxidante, podem degradar o contaminante sem formar subprodutos indesejáveis, geralmente melhoram as qualidades organolépticas da água tratada, e em muitos casos, consomem menos energia, acarretando menor custo [109].

Os POAs, por definição, são processos em que o principal agente oxidante corresponde ao radical hidroxila ( $\cdot\text{OH}$ ), um forte agente oxidante. Este radical é não seletivo e promove a degradação de todos os compostos orgânicos, reagindo de  $10^6$  a  $10^{12}$  vezes mais rápido que oxidantes como o ozônio [110]. A tabela 1.4 mostra os potenciais redox de alguns agentes oxidantes.

**Tabela 1.4:** Potencial redox ( $E^0$ ) de alguns agentes oxidantes com relação ao eletrodo padrão de hidrogênio (EPH) [111]

<b>Espécie</b>	<b><math>E^0</math> (V)</b>
Flúor	3,03
Radical hidroxila	2,80
Oxigênio atômico	2,42
Ozônio	2,07
Peróxido de hidrogênio	1,78
Radical peridroxila	1,70
Permanganato	1,68
Dióxido de cloro	1,57
Ácido hipocloroso	1,49
Cloro	1,36
Bromo	1,09
Iodo	0,54

### 1.5.1 Fotocatálise Heterogênea

Entre os POAs, a fotocatálise heterogênea tem sido amplamente estudada, sendo que os fotocatalisadores utilizados são semicondutores. Quando óxidos semicondutores são colocados em meio aquoso, hidroxilas provenientes da dissociação de moléculas de água adsorvidas se ligam rapidamente à sua superfície. Como as moléculas de água e  $\text{OH}^-$  são as espécies mais abundantes no meio, elas interagem na superfície do fotocatalisador, formando radicais hidroxilas, que são os oxidantes primários nas reações fotocatalíticas [6, 16].

As reações que ocorrem desde a irradiação da partícula deste semicondutor com fótons de energia maior do que a energia de "bandgap", até a formação dos radicais hidroxilas, são mostradas nas Equações (1.13) a (1.23).



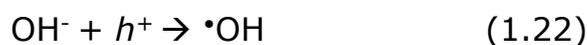
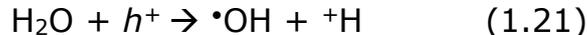
Os pares elétrons-buracos ( $e^-/h^+$ ) gerados com a excitação tornam o semicondutor ativo dando a ele suas propriedades oxirredutoras. Os pares podem se recombinar, seja diretamente ou indiretamente via defeitos de superfícies, pelos processos radiativos ou não, sem dar origem a uma reação química (recombinação de cargas). No entanto, se as cargas fotogeradas migrarem para a superfície e encontrarem espécies adsorvidas, mais especificamente, um receptor ou um doador de elétrons, uma transferência de cargas ocorre, conforme descrito nas equações (1.14) e (1.15). [96]

Na fotocatálise, compostos intermediários reativos são formados, antes dos radicais hidroxilas ( $\bullet\text{OH}$ ), tais como  $\text{O}_2^{\bullet-}$  e  $\text{HOO}\bullet$  [112], segundo as reações apresentadas a seguir.



Na presença de oxigênio e água, o receptor de elétrons que é o oxigênio nesse caso, é reduzido a um radical aniônico superóxido  $\text{O}_2^{\bullet-}$  (1.16) ou dependendo do pH, em sua forma protonada, ao radical hidroperóxido  $\text{HOO}^{\bullet}$  (1.17). Estes radicais reagem entre eles para formar o peróxido de hidrogênio,  $\text{H}_2\text{O}_2$ , ou se decomporem para formar o radical hidroxila,  $\text{HO}^{\bullet}$ , extremamente reativo.

O meio direto da formação do radical  $\text{HO}^{\bullet}$  é a oxidação por um buraco,  $h^+$ , dos doadores  $\text{H}_2\text{O}$  ou íons hidróxidos ( $\text{OH}^-$ ), adsorvidos na superfície do semiconductor:



Estes diferentes radicais podem reagir com os corantes para levar à formação de  $\text{CO}_2$  e  $\text{H}_2\text{O}$  e outros compostos de menor potencial agressivo. Por outro lado, vários compostos orgânicos são susceptíveis a serem oxidados diretamente pelos buracos foto gerados formando radicais catiônicos,  $\text{C}^{\bullet+}$ , conforme apresentado na equação (1.23).



Por fim os radicais  $\text{C}^{\bullet+}$  podem interagir, com  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{O}_2$  e  $\text{O}_2^{\bullet-}$ , para levar aos produtos finais da reação.

## 1.5.2 Estanatos Com Estrutura Perovskita Como Fotocatalisadores

Os estanatos com estrutura perovskita se destacam na fotocatalise heterogênea devido a algumas propriedades, como: (a) alta fotosensibilidade, (b) natureza não radioativa, (c) valor de *band-gap* adequado para utilização com radiação UV, (d) elevada estabilidade química, (e) são normalmente empregados a temperatura e pressão ambientes, (f) apresentam custo relativamente baixo e (g) dispensam o uso de reagentes coadjuvantes.

### 1.5.2.1 Fotólise da água

Os estanatos apresentam boa eficiência fotocatalítica na decomposição de H<sub>2</sub>O e geração de energia limpa.

Chen e Ye [113] sintetizaram nanoestruturas de SrSnO<sub>3</sub> pelo método de calcinação, avaliaram a eficiência fotocatalítica das nanoestruturas e estudaram a influência da morfologia no processo fotocatalítico. Os autores mostraram que os fotocatalisadores de SrSnO<sub>3</sub> nanoestruturados na forma de bastões possuem uma eficiência fotocatalítica maior que os estanatos preparados na forma de alteres quando irradiados por luz UV. Estas reações foram realizadas em um reator contendo uma lâmpada de Hg com uma potência de 400 W. Este comportamento pode estar relacionado a uma área superficial maior das amostras na forma de bastões favorecendo a reação fotocatalítica na superfície.

Zhang et al [114] investigaram as propriedades fotofísicas do SrSnO<sub>3</sub> no âmbito da teoria funcional de densidade DFT. Os autores verificaram que o SrSnO<sub>3</sub> é um semicondutor de *band gap* indireto e que o topo da banda de valência é completamente dominado pelos estados O<sub>2p</sub>, enquanto que a parte inferior da banda de condução é principalmente constituído por orbitais Sn<sub>5s</sub>. Os autores também

avaliaram as propriedades fotoluminescentes deste material e não foi detectado luminescência para o  $\text{SrSnO}_3$  a temperatura ambiente, enquanto uma banda intensa e larga foi observada em 425 nm, a 77 K, a partir de uma excitação de 260 nm. Quase nenhuma emissão foi observada quando o comprimento de onda de excitação usado foi maior que 302 nm ( $E = 4,1$  eV). Os resultados indicaram que a emissão observada é intrínseca, causada pela absorção banda-a-banda, diferente da absorção devido a defeitos ou impurezas. Alguns elétrons são promovidos para a banda de condução, pela absorção de um fóton, formando pequenos polarons. Os polarons podem interagir tanto com buracos na banda de valência ou com buracos originados de defeitos ou impurezas, formando um estado intermediário, o STE. A recombinação no STE promove a luminescência. A temperatura ambiente é difícil observar a emissão, devido a sua baixa energia e vida radiativa curta. Em seguida, os autores estudaram a eficiência fotocatalítica na produção de  $\text{H}_2$  e  $\text{O}_2$  deste material puro, bem como quando utilizados co-catalisadores como o  $\text{RuO}_2$  e Pt, utilizados como co-catalisadores para ativar a superfície do  $\text{SrSnO}_3$ . Os testes fotocatalíticos foram realizados em uma célula de quartzo com irradiação interna de uma lâmpada de Hg de alta pressão de 400 W de potência. Os autores observaram que a evolução de  $\text{H}_2$  e  $\text{O}_2$  é quase linear com o tempo de reação, durante todo o período experimental.

Em outro trabalho dos mesmos autores [27], as estruturas cristalinas e simetrias do  $\text{MSnO}_3$  ( $M = \text{Ca}, \text{Sr}$  e  $\text{Ba}$ ) foram correlacionadas com as estruturas de bandas. A substituição do íon  $M^{2+}$  afeta fortemente as vibrações na rede e a estrutura eletrônica, bem como as propriedades fotofísicas e fotocatalíticas desses estannatos. A ordem de eficiência fotocatalítica na evolução de  $\text{H}_2$  foi  $\text{CaSnO}_3 > \text{SrSnO}_3 > \text{BaSnO}_3$  e está de acordo não somente com os "band gaps" mas também com a energia de excitação transferida, enquanto que a ordem de eficiência para a evolução de  $\text{O}_2$  foi  $\text{CaSnO}_3 < \text{SrSnO}_3 < \text{BaSnO}_3$  e está relacionado com o grau de inclinação angular das

ligações de Sn-O-Sn bem como com a migração dos portadores de cargas. A ligação linear Sn-O-Sn favoreceu a migração de buracos fotogerados nos cristais e assim a evolução de O<sub>2</sub>. Os autores também observaram que o uso de RuO<sub>2</sub> como co-catalisador aumenta ainda mais a eficiência fotocatalítica de SrSnO<sub>3</sub> e CaSnO<sub>3</sub>, mas não do BaSnO<sub>3</sub>. Isto se deve a alta mobilidade dos portadores de cargas fotogerados causada pelas distorções características dos octaedros SnO<sub>6</sub>, o que não é observado para o BaSnO<sub>3</sub>.

Bellal et al. [115], por outro lado, prepararam amostras de SrSnO<sub>3</sub> e SrSnO<sub>3</sub>/CuFeO<sub>2</sub> pelo método de reação do estado sólido e avaliaram a propriedade fotocatalítica destas amostras usando um reator fechado contendo uma solução de Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>, a 50°C, com circulação de gás contendo 3 lâmpadas de tungstênio de 200 W cada. Os estudos mostraram que as amostras apresentam boa atividade fotocatalítica para geração de H<sub>2</sub> a partir de H<sub>2</sub>O, e que o nível da banda de condução torna o SrSnO<sub>3</sub> adequado para este processo. Além disso, o sistema heterogêneo SrSnO<sub>3</sub>/CuFeO<sub>2</sub> desloca a fotoresposta espectral para comprimentos de onda maiores e mostra um desempenho muito superior comparado com o SrSnO<sub>3</sub>. A ativação é atribuída à transferência de elétrons a partir da banda de condução do sensibilizador CuFeO<sub>2</sub>, funcionando como uma bomba de elétrons, para a banda de condução do SrSnO<sub>3</sub>, resultando em um aumento na evolução de hidrogênio.

Trabalhos citados na literatura mostram algumas aplicações do BaSnO<sub>3</sub> como fotocatalisador. Em geral, o BaSnO<sub>3</sub> puro não possui atividade fotocatalítica para fotólise da água, mas a dopagem pode levar a uma maior eficiência.

Yuan et. al. [116] realizaram um estudo de substituição do Sr por Ba na rede do BaSnO<sub>3</sub> e analisaram a atividade fotocatalítica na produção de H<sub>2</sub>. A adição do Sr na rede do BaSnO<sub>3</sub> induziu um grande aumento na produção de H<sub>2</sub>. Cálculos teóricos para o Ba<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>SnO<sub>3</sub> (x = 0; 0,5 e 1) revelam que a parte inferior da banda de condução é

progressivamente empurrada e a contribuição dos orbitais 5s do Sr para a base da banda de condução se torna gradualmente dominante com o aumento da concentração de Sr ( $x = 1,0$ ). A participação do Sr melhora a capacidade de redução de elétrons fotoinduzidos, mas também oferece oportunidades favoráveis para o transporte, aumentando assim a atividade fotocatalítica de  $\text{BaSnO}_3$ . Os autores relataram que os oxigênios liberados a partir da quebra da molécula de água ficaram adsorvidos na superfície do fotocatalisador reduzindo a eficiência em termos de evolução de  $\text{O}_2$ .

Borse et. al. [117] estudaram a substituição de Pb na estrutura do  $\text{BaSnO}_3$  em relação à foto-oxidação de  $\text{H}_2\text{O}$ . A adição do Pb no  $\text{BaSnO}_3$  acarretou em mudanças no *band gap*, provavelmente devido à geração de defeitos na rede do estanho de bário, o que aumentou a capacidade fotocatalítica do material.

Borse et. al. [118] relataram um estudo teórico das estruturas eletrônicas do  $\text{BaSnO}_3$  cúbico  $\text{Ba}(\text{M}_{0,5}\text{Sn}_{0,5})\text{O}_3$  com  $\text{M} = \text{Ti}, \text{V}, \text{Cr}, \text{Zr}, \text{Ce}$  e  $\text{Pb}$ , no âmbito da teoria de DFT. Foi avaliada a influência dos íons metálicos tetravalentes, explorando a sua possível eficácia para a fotocatalise utilizando radiação na região do visível. Os orbitais 3d de Ti, V, Cr e 4d de Zr, e orbitais 6s de Ce e Pb, contribuíram para a parte inferior da banda de condução do  $\text{BaSnO}_3$ . O cálculo do coeficiente de absorção indicou que entre os metais de transição (Ti, V, Cr, Zr) em sistemas dopados, Cr tem eficiência de absorção relativamente maior, enquanto que Pb mostrou coeficiente de absorção com menor energia ( $E = 2 \text{ eV}$ ).

### **1.6.2.2 Fotodegradação de corantes**

Recentemente Saeed et. al. [6, 19] em duas publicações envolvendo o  $\text{BaSnO}_3$  verificaram a atividade fotocatalítica desse material. Os autores estudaram uma nova rota de preparação (co-precipitação) e utilizaram diferentes agentes precipitantes e

surfactantes para diferentes razões de Ba:Sn. Os autores observaram diferentes morfologias em função dos agentes precipitantes e surfactantes, no qual o BaSnO<sub>3</sub> com morfologias cúbica e esférica, apresentaram cerca de 82-84% de atividade fotocatalítica para degradação do corante Erióchromo preto, a alta atividade foi atribuída a uma maior pureza e uniformidade da superfície além de maior superfície de contato.

Saeed et. al. [16] também verificaram a capacidade fotocatalítica do SrSnO<sub>3</sub> quando exposto a irradiação UV e visível. Os autores mostraram que a radiação UV é mais eficaz do que a visível com cerca de 40% de diferença e atribuíram a baixa eficiência na luz visível à capacidade de recombinação dos pares *elétron/buraco* quando fornecida uma baixa energia.

Sales et. al. [18] demonstraram que além de fotocatalisadores o BaSnO<sub>3</sub> pode ser um bom adsorvente, utilizando partículas de Ba<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>SnO<sub>3</sub> (x = 0, 0,25, 0,50, 0,75, 1) obtidas por reação no estado sólido. Apesar da baixa eficiência na fotólise da água, ou seja, na geração de radicais hidroxila, o BaSnO<sub>3</sub> apresentou uma boa atividade catalítica, o que foi associado a um mecanismo direto de degradação. Isso foi possível identificar porque o BaSnO<sub>3</sub> gerou descoloração na ausência de luz e houve um aumento de cerca de apenas 38% quando foi utilizada a radiação UV, enquanto o aumento para o SrSnO<sub>3</sub> foi de 64%. Segundo os autores, o BaSnO<sub>3</sub> possui alto caráter iônico que pode levar à formação de sítos ativos que possam interagir com os grupos aniônicos antes do processo fotocatalítico.

Junploy et. al. [14], recentemente, analisaram as propriedades do SrSnO<sub>3</sub> sintetizado pelo método de micro-ondas seguido por calcinação e verificaram a eficiência fotocatalítica para degradação de azul de metileno. Os autores avaliaram a eficiência fotocatalítica da amostra calcinada a 900°C por apresentar melhor cristalinidade e menor tamanho de partícula. A eficiência foi de 85% para 320 min, com a solução mudando de cor azul para a cor branca leitosa.

Lobo et. al. [15] recentemente mostraram a importância das modificações na estrutura dos estannatos para aumentar a eficiência fotocatalítica. Os autores prepararam um oxinitreto de estannato de estrôncio ( $\text{SrSnO}_3:\text{N}$ ) e aplicaram na descoloração do corante azul de metileno na presença da luz visível, obtendo um material quatro vezes mais ativo do que  $\text{SrSnO}_3$  ou  $\text{TiO}_2$  nas mesmas condições.

De um modo geral, assim como a fotoluminescência, a propriedade fotocatalítica dos materiais está associada à presença de defeitos estruturais e/ou eletrônicos em suas redes tridimensionais. Tais defeitos levam a uma quebra de simetria estrutural e, conseqüentemente, a uma redistribuição dos estados eletrônicos como um todo próximo à banda de valência e à banda de condução, diminuindo, assim, o *band gap* dos materiais. Esta diminuição no valor do *band gap* favorece a excitação eletrônica e a formação dos pares elétron-buraco, espécies extremamente importantes no processo fotocatalítico, uma vez que os mesmos são os responsáveis pela geração de outras espécies como o  $\cdot\text{OH}$ ,  $\text{O}_2\cdot^-$  e  $\text{HO}_2\cdot$ , principais responsáveis pela fotodegradação indireta dos compostos orgânicos.

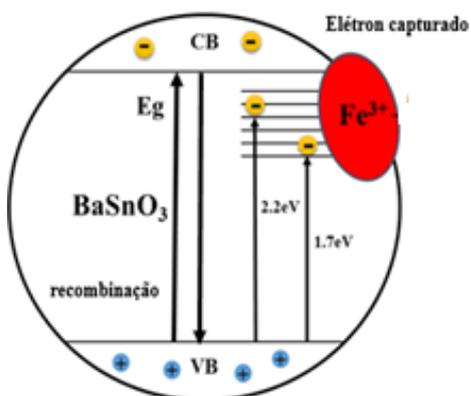
## 1.6. Objetivos gerais

Este trabalho tem como objetivos a síntese e caracterização das perovskitas de  $\text{BaSn}_{1-x}\text{Fe}_x(\text{O}, \text{N})_3$  na forma de filmes finos obtidas pelo método PLD e de pós obtidos pelo método dos precursores poliméricos e aplicá-los na fotodegradação de corantes têxteis.

### 1.6.1 Objetivos específicos

- ❖ Sintetizar os pós de  $\text{BaSn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$  ( $x = 0, 5$  e  $10\%$  mol) pelo método dos precursores poliméricos em diferentes temperaturas, a fim de avaliar a influência da temperatura e da dopagem nas propriedades estruturais e óticas destes materiais;
- ❖ Obter filmes finos no sistema  $\text{BaSn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ , pelo método PLD com diferentes tipos de crescimento e orientações preferenciais dos planos (h00) e (hk0);
- ❖ Realizar a amonólise dos filmes finos de  $\text{BaSn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$  ( $x = 0$  e  $10\%$  mol), a fim de efetuar a sua dopagem com N;
- ❖ Avaliar e comparar a influência dos substratos, da temperatura e dos dopantes nas características óticas, estruturais e microestruturais dos filmes;
- ❖ Avaliar o efeito da orientação e da dopagem na atividade fotocatalítica para degradação de corantes têxteis dos pós e filmes finos.

## **CAPÍTULO II:** *Efeito do $Fe^{3+}$ nas propriedades fotocatalíticas do $BaSnO_3$ sintetizado pelo método dos precursores poliméricos*



Neste capítulo será apresentado o estudo dos pós de  $BaSnO_3$  puro e dopado com 5% ( $BaSn_{0,95}Fe_{0,05}O_3$ ) e 10% ( $BaSn_{0,90}Fe_{0,1}O_3$ ) de ferro obtidos pelo método dos precursores poliméricos, estudando a influência da temperatura na cristalização e o efeito

da dopagem nas propriedades óticas. Esses materiais foram caracterizados por análise termogravimétrica (TG), difração de raios-X (DRX), espectroscopia na região do UV-Visível (UV-Vis) e espectroscopia Raman (Raman). Uma alta eficiência fotocatalítica foi observada nas amostras dopadas, o que pode estar relacionado com o grau de desordem produzido por defeitos rasos e o efeito de captura de elétrons causados pelo  $Fe^{n+}-V_O-Fe^{n+}$  diminuindo as recombinações e conduzindo a um aumento na geração de radicais em solução, respectivamente.

### **2. Introdução**

Apesar de alguns relatos na literatura, o  $BaSnO_3$  foi pouco explorado como fotocatalisador. Tal fato ocorre provavelmente porque, mesmo possuindo um band gap ideal para uso na região do UV, geralmente é relatada uma pequena atividade, o que é atribuído a uma taxa elevada de recombinação elétron-buraco [113-119]. Esta desvantagem pode ser superada pela utilização de materiais nanoestruturados, como relatado por Saeed et al. [6, 16], que obtiveram uma elevada atividade na fotodegradação de corantes

orgânicos. Uma elevada atividade também pode ser atingida, utilizando a capacidade da perovskita em formar soluções sólidas resultando em defeitos [18, 120]. Nesse sentido, a solução sólida  $\text{BaSn}_{0,2}\text{Pb}_{0,8}\text{O}_3$  foi avaliada por Borse et al. mostrando uma alta atividade para a fotossíntese da água [118]. Além das perovskitas, há relatos na literatura acerca do uso de  $\text{La}^{3+}/^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{3+}/^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}/^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}/^{+}$ ,  $\text{Co}^{3+}/^{2+}$  como dopantes em óxidos como  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZnTiO}_3$ ,  $\text{ZnO}$  [121-124].

$\text{Fe}^{3+}$  tem sido utilizado como dopante em  $\text{TiO}_2$  em vários estudos [125-129], comportando-se como uma armadilha de elétrons, o que suprime a recombinação elétron-buraco melhorando a eficiência fotocatalítica. O  $\text{Fe}^{3+}$  também tem sido usado como dopante no  $\text{BaSnO}_3$  levando à formação de vários níveis de energia abaixo da banda de condução. O balanço de carga é obtido pela formação de vacâncias de oxigênio, além da oxidação ou redução de  $\text{Fe}^{3+}$ , que contribuem para a estabilização da perovskita [32-36]. As propriedades magnéticas desta perovskita dopada com Fe foram estudadas, mas, até onde sabemos, a sua utilização como fotocatalisador ainda não foi relatada.

## **2.1 Procedimento experimental**

### **2.1.1. Síntese do $\text{BaSn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$**

As perovskitas de  $\text{BaSn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$  ( $x = 0, 5$  e  $10\%$  em mol) foram preparadas pelo método dos precursores poliméricos, tal como já descrito na literatura para o  $\text{SrSnO}_3$  [130]. Para a síntese das perovskitas puras e dopadas, os reagentes listados na Tabela 2.1 foram utilizados como materiais de partida.

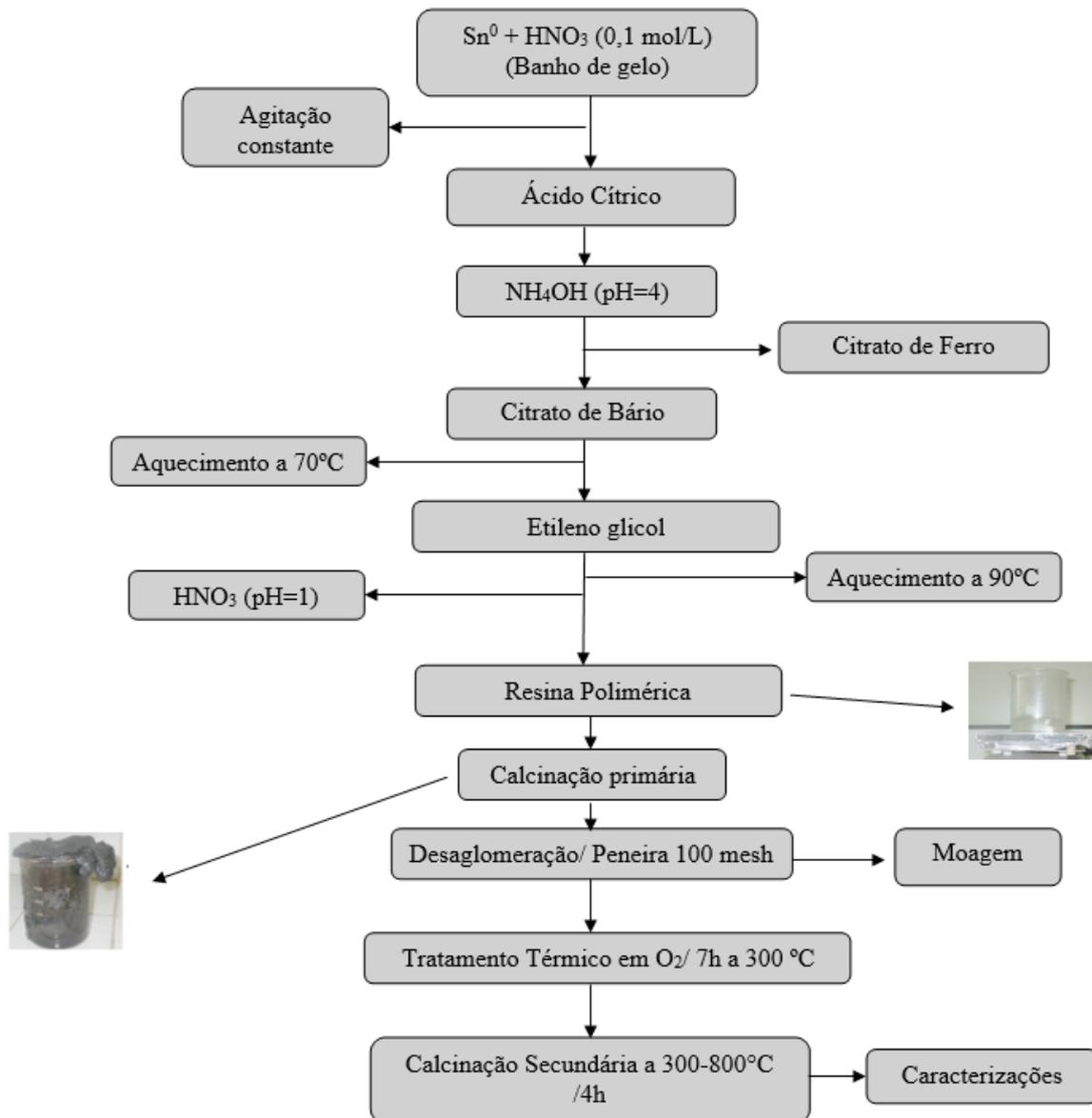
**Tabela 2.1.** Reagentes utilizados na síntese das perovskitas de  $\text{BaSn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ 

Reagentes	Fórmula Química	Pureza (%)	Fornecedor
Nitrato de Bário	$\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$	99,0	Vetec
Estanho Metálico	Sn	99,9	J.T.Backer
Ácido Nítrico	$\text{HNO}_3$	P.A.	Dinâmica
Nitrato de Ferro (III)	$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	99,0	Vetec
Hidróxido de Amônio	$\text{NH}_4\text{OH}$	P.A.	Vetec
Ácido Cítrico	$\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$	99,5	Cargill
Monohidratado			
Etileno Glicol	$\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$	99,0	Vetec

As amostras de  $\text{BaSn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$  ( $x = 0, 5$  e  $10\%$  em mol) foram preparadas partindo da dissolução do estanho metálico ( $\text{Sn}^0$ ) em uma solução aquosa de ácido nítrico diluído ( $\text{HNO}_3 - 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ ) mantida em banho de gelo, sendo em seguida adicionado o ácido cítrico (AC) na proporção molar AC:Sn de 3:1. Paralelamente, uma solução de citrato de bário foi preparada pela dissolução do nitrato de bário em água destilada e adição do ácido cítrico na proporção molar AC:Ba de 3:1. O pH da solução de Sn foi ajustado em 4,0 pela adição de hidróxido de amônio ( $\text{NH}_4\text{OH}$ ), seguida da adição da solução de citrato de bário, sob agitação a  $70^\circ\text{C}/ 20 \text{ min}$ . Posteriormente foi adicionado etilenoglicol, para promover a polimerização do material, com uma proporção em massa entre o ácido cítrico e o etilenoglicol de 60:40, seguido de um aquecimento entre  $90-110^\circ\text{C}$ . A resina formada foi pré-calcinada a  $250^\circ\text{C}$  por 2h, para obtenção de um pó precursor e posteriormente desaglomerada em um moinho do tipo Spex durante 15 minutos, a seco. Após a moagem, o material foi peneirado em 100 mesh e calcinado em atmosfera oxidante ( $\text{O}_2$  puro) a  $300^\circ\text{C}$  por 7 h sob taxa de aquecimento de  $1^\circ\text{C min}^{-1}$ . Por fim, os pós foram submetidos à calcinações entre  $300-800^\circ\text{C}$  sob atmosfera de ar durante 4 h, de modo a promover a cristalização das perovskitas.

Para a obtenção das perovskitas de  $\text{BaSnO}_3$  dopadas com ferro, o método de síntese foi semelhante ao descrito na síntese do  $\text{BaSnO}_3$

puro, diferenciando apenas pela adição de uma solução de citrato de ferro (preparada pela dissolução de nitrato de ferro (III) em água e adição de ácido cítrico na proporção molar AC:Fe de 3:1) antes da introdução do citrato de bário. O processo de obtenção do  $\text{BaSn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$  está descrito na Figura 2.1.



**Figura 2.1:** Fluxograma da síntese do  $\text{BaSn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$  pelo método dos precursores poliméricos

## **2.1.2 Técnicas de Caracterização**

### **2.1.2.1 Análise termogravimétrica (TG)**

O pó precursor (obtido após tratamento térmico a 300°C em atmosfera oxidante durante 7h) foi analisado por termogravimetria (TG) e análise térmica diferencial (DTG), utilizando uma termobalança (SDT 2960-TA Instruments) com uma taxa de aquecimento de 10 °C.min<sup>-1</sup> até 1000 °C, em ar sintético, com um fluxo de 100 mL.min<sup>-1</sup>, em cadinhos de alumina.

### **2.1.2.2 Difração de raios-X (DRX)**

As amostras foram analisadas em um XRD-6000, da SHIMADZU, com potência de 2 kVA, voltagem de 30 kV e corrente de 30 mA. As fendas utilizadas foram: de divergência 1°, dispersão 1° e a fenda de recepção de 0,3 mm. Foram feitas varreduras no intervalo de 10-90°, com um passo de 0,02° e velocidade de 2°s<sup>-1</sup>. Antes de fazer toda a série de amostras um padrão de silício fornecido pela Shimadzu foi analisado. Assim o cálculo estrutural para todas as amostras foi feito utilizando esse padrão (método do padrão externo).

Os cálculos de parâmetro de rede foram realizados utilizando o programa *Rede93* para os planos 30,75° (110); 44,04° (200); 54,67° (211); 72,72° (310) da estrutura cúbica Pm3m do BaSnO<sub>3</sub>. Os cálculos de largura a meia altura (FWHM, do inglês full width at half maximum) foram obtidos a partir da deconvolução do pico referente ao plano (110), que é o de maior intensidade para estrutura, utilizando o programa *Peak Fit*. Os tamanhos dos cristalitos foram calculados empregando a equação de Scherrer (eq. 2.1).

$$D = \frac{K\lambda}{B\cos\theta} \quad (2.1)$$

Na qual  $B$  :

$$B^2 = B_a^2 - B_p^2 \quad (2.2)$$

Em que:

$D$  = tamanho do cristalito

$B$  = largura a meia altura, (*em radianos*)

$K$  = fator de forma adimensional, com um valor próximo da unidade.

O fator de forma tem um valor típico de cerca de 0,9, mas varia com a forma real do cristalito

$\lambda$  = comprimento de onda.

$B_a$  = é a largura a meia altura da amostra

$B_p$  = é a largura a meia altura do silício (padrão)

### **2.1.2.3 Espectroscopia Raman**

As amostras foram analisadas em um equipamento Raman Renishaw com laser de Ar e potência de 150 mW fornecendo uma luz com comprimento de onda de 514 nm com resolução espectral de 4  $\text{cm}^{-1}$  na faixa de 100-800  $\text{cm}^{-1}$ .

### **2.1.2.4 Espectroscopia na região do ultravioleta e visível (UV-Vis)**

As amostras foram analisadas em um espectrofotômetro UV-2550, da SHIMADZU, no modo reflectância, utilizando para isso um modo ISR (acessório de integração esférica). O padrão utilizado como referência foi o *córundum*. As amostras foram analisadas no modo contínuo, variando o comprimento de onda  $\lambda$ , de 190 a 900 nm.

Os valores do band gap foram estimados a partir do espectro de absorvância utilizando o cálculo de Wood-Tauc [131] em função da

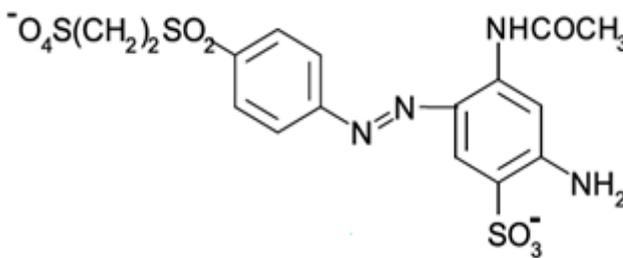
energia (hv). A parte linear extrapolada da curva de  $F(R)^2 = 0$  é equivalente ao band gap.

### 2.1.3 Testes fotocatalíticos

#### 2.1.3.1 Corante

O azo corante utilizado na reação fotocatalítica foi o Remazol Amarelo Ouro (RNL). As informações a respeito do corante estão representadas na Tabela 2.2.

**Tabela 2.2:** Informações sobre o corante RNL

Características	RNL
Fórmula molecular	(C <sub>16</sub> H <sub>16</sub> N <sub>4</sub> O <sub>10</sub> S <sub>3</sub> .2Na)
Peso molecular (g/mol)	636
$\lambda_{\text{máx.}}$ (nm)	411
Fórmula estrutural	

#### 2.1.3.2 Reação de fotodegradação

Para os ensaios fotocatalíticos, foi utilizado o corante remazol amarelo ouro (RNL) com concentração fixa de 10 ppm com pH = 6 e 3. Para os testes, 15 mL de solução do corante RNL foi colocado em placas de Petri, juntamente com 10 mg do fotocatalisador. As suspensões foram submetidas à radiação em intervalos de 1, 2 e 4 h por uma lâmpada UVC (0,5–1 mW) da marca Super Niko, modelo ZG-30T8. Após a reação, realizou-se a centrifugação das amostras durante

10 minutos a 5000 rpm a temperatura ambiente, seguida da filtração resultando na separação da solução filtrante e do fotocatalisador. Inicialmente, foram feitos os testes de fotólise que não apresentaram descoloração nos tempos de 1 e 2 h e apresentaram cerca de 2% na reação de 4h.

A descoloração das soluções foi analisada por espectroscopia UV-vis usando um equipamento SHIMADZU UV-2550, na região entre 300 - 600 nm. Foi utilizado o modo transmitância, com acessório para líquidos, tubos de quartzo e água como padrão.

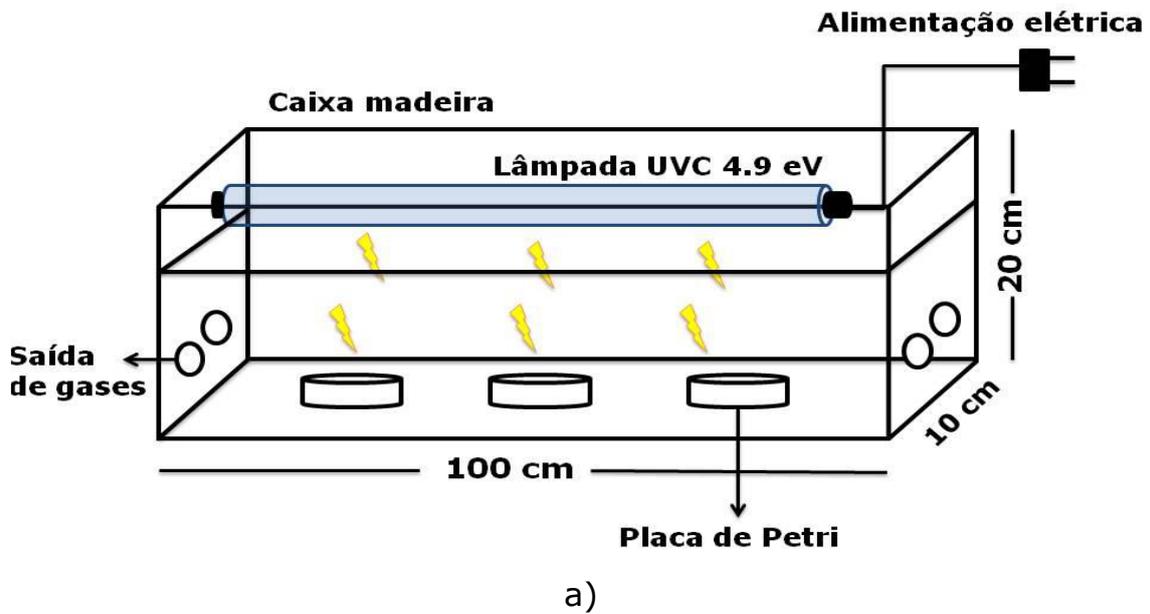
O percentual de descoloração da solução do RNL foi calculado usando a equação 2.3.

$$\% \text{ descoloração} = \frac{(C_i - C_f) \times 100\%}{C_i} \quad (2.3)$$

Em que:  $C_i$  e  $C_f$  são as concentrações inicial e final do corante em mg/L. (Curva de calibração em apêndice 1).

### **2.1.3.3 Sistema Fotocatalítico**

O sistema reacional está apresentado nas figuras 2.2. O fotoreator foi confeccionado em madeira e suas dimensões são: 20 cm (altura) x 10 cm (largura) x 100 cm (comprimento) com aberturas nas laterais para saída do gás ozônio e resfriamento da solução. O interior foi todo forrado de papel EVA preto para não haver dispersão da radiação. As amostras foram irradiadas por uma lâmpada UVC (254 nm  $\approx$  4,9 eV), localizada na parte superior do reator.



b)

c)

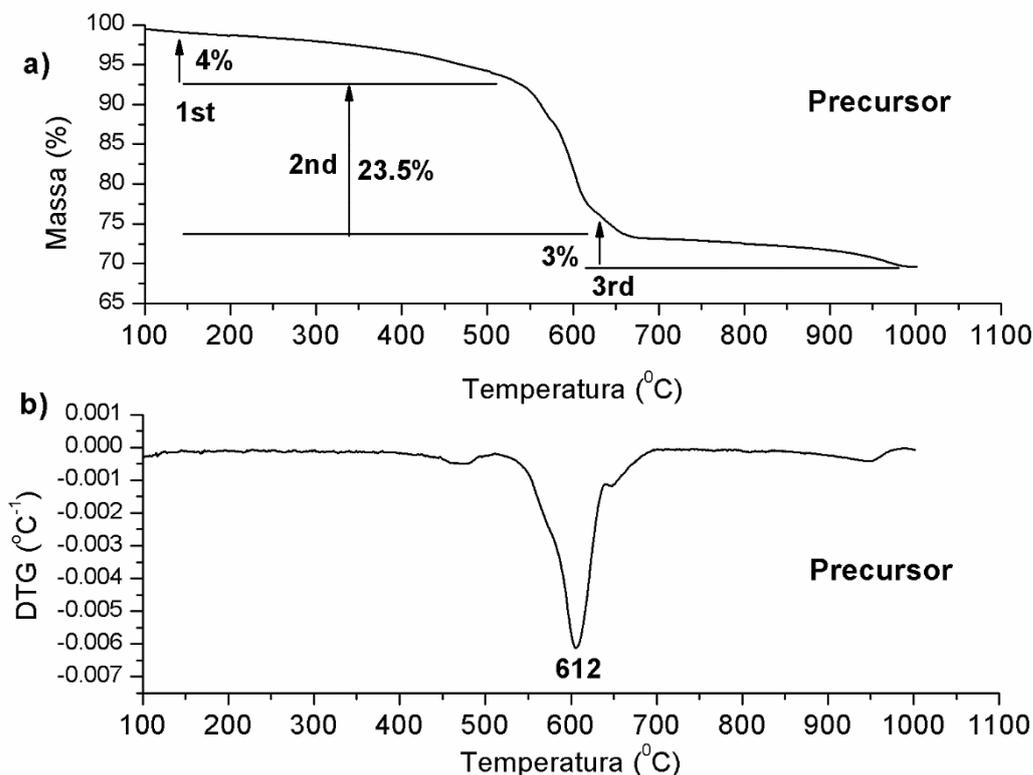
**Figura 2.2:** (a) Esquema do fotoreator; (b) Imagem do interior do fotoreator; (c) Imagem das placas contendo o corante e o fotocatalisador, dentro do fotoreator.

## 2.2 Resultados e discussões

### 2.2.1 Síntese do $\text{BaSn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$

#### 2.2.1.1 Avaliação da cristalização do $\text{BaSnO}_3$

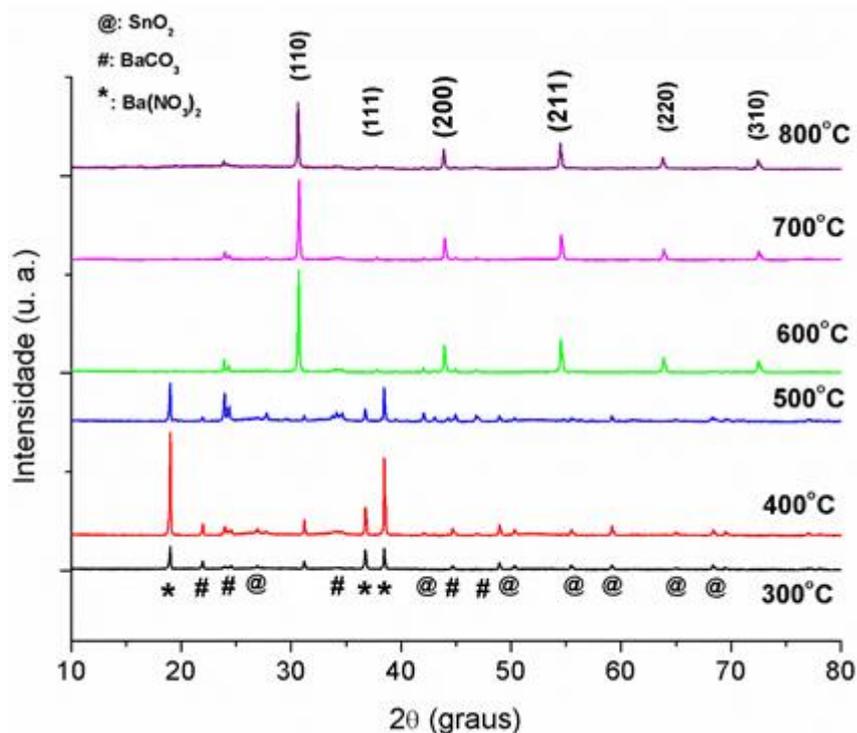
A curva de TG com a sua respectiva derivada (DTG) do pó precursor após tratamento térmico em atmosfera de  $\text{O}_2$  são apresentadas na Fig. 2.3, respectivamente.



**Figura 2.3:** Curva TG-DTG do precursor após tratamento térmico em atmosfera de  $O_2$  a  $300^\circ C$ .

Pode-se observar três etapas de decomposição térmica. A primeira é referente à água e gases adsorvidos sobre a superfície do pó que foram eliminados durante o aquecimento. A segunda etapa foi atribuída à decomposição do  $Ba(NO_3)_2$  entre  $460$  e  $650^\circ C$ , além da combustão dos compostos orgânicos, e ainda, devido à reação entre  $BaCO_3$  e  $SnO_2$  para formar  $BaSnO_3$ . A terceira etapa foi atribuída à decomposição do carbonato de bário acima de  $900^\circ C$ . Esses resultados estão de acordo com dados da literatura relatados para a síntese de  $SrSnO_3$  e  $BaSnO_3$  pelo método dos precursors poliméricos [132-134]. Além disso comportamentos semelhantes foram obtidos por Udawatte et. al. [135] e Li et. al. [136] para a síntese de pós de  $BaSnO_3$  a partir de precursores de  $BaCO_3$ ,  $SnO_2$  e  $BaCl_2$  utilizando outros métodos.

Os difratogramas de raios-X (DRX) dos pós tratados termicamente em diferentes temperaturas são apresentados na Figura 2.4.



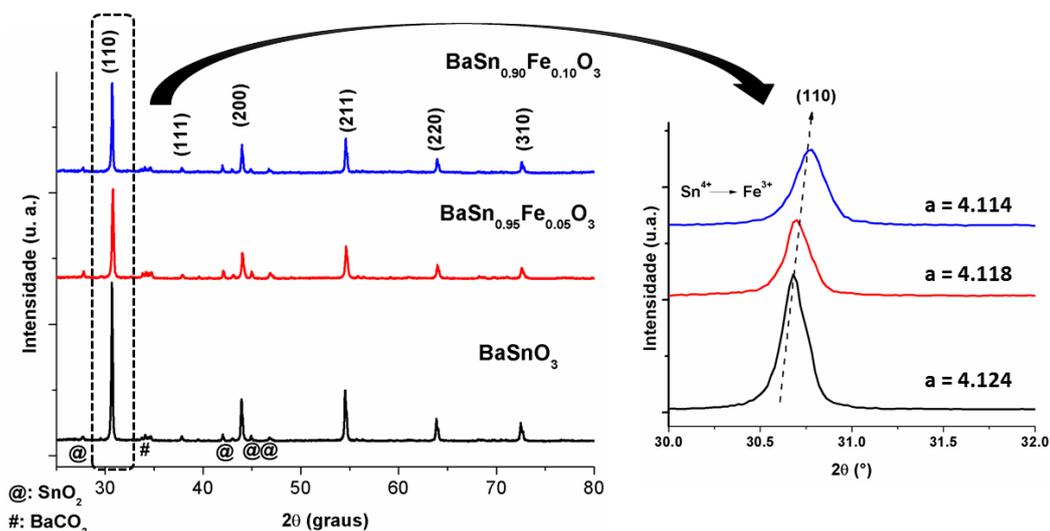
**Figura 2.4:** DRX dos pós de  $\text{BaSnO}_3$  calcinados em diferentes temperaturas

Os difratogramas mostram o processo de cristalização do  $\text{BaSnO}_3$ . Para os precursores calcinados a 300, 400 e 500°C observa-se picos característicos da formação de estruturas como  $\text{BaCO}_3$ ,  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$  e  $\text{BaSnO}_3$ . A formação de carbonatos é característica do método Pechini, devido à elevada quantidade de matéria orgânica utilizada na síntese. O aumento da cristalinidade da fase cúbica  $\text{Pm}\bar{3}\text{m}$  do  $\text{BaSnO}_3$  ocorre entre 500-600°C, enquanto o  $\text{SnO}_2$  é quase completamente eliminado, entretanto é observada uma pequena quantidade de  $\text{BaCO}_3$  por volta de 24°. Em temperaturas superiores a 600°C esses picos são ligeiramente reduzidos indicando uma melhor pureza no material.

### 2.2.1.2. Efeito da dopagem nas propriedades do $\text{BaSnO}_3$

Diante das análises apresentadas nas figuras 2.3 e 2.4 a temperatura de 600°C foi utilizada para preparação dos materiais  $\text{BaSn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$  ( $x = 0; 5$  e 10% em mol) porque não foi identificada uma

redução significativa do  $\text{SnO}_2$  quando comparada a  $800^\circ\text{C}$ . Os DRX dos pós  $\text{BaSn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$  ( $x = 0; 5$  e  $10\%$  em mol) e os parâmetros de rede são apresentados na Figura 2.5.



**Figura 2.5:** a) DRX dos pós de  $\text{BaSn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$  ( $x = 0; 5$  e  $10\%$ ), submetidos à cristalização a  $600^\circ\text{C}$ ; b) Deslocamento do plano (110) em função da concentração do dopante e respectivos parâmetros de rede das amostras.

Os planos foram indexados de acordo com as fichas cristalográficas ICDD N°. 01-074-1300 ( $\text{BaSnO}_3$ ), 00-041-1445 ( $\text{SnO}_2$ ), 00-045-1471 ( $\text{BaCO}_3$ ), o que indica a formação do  $\text{BaSnO}_3$  com estrutura cúbica. Não foi observada fase secundária de óxido de ferro, conforme a ficha ICDD 03-065-3107 ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ).

Os valores dos parâmetros de rede foram calculados utilizando o programa Rede 93 e não apresentaram variação significativa. Porém, observa-se claramente um ligeiro desvio nos picos de difração para valores de  $2\theta$  mais elevados com a incorporação do  $\text{Fe}^{3+}$  na rede cristalina (fig. 2.5b), causado porque o raio iônico do  $\text{Fe}^{3+}$  ( $0,64 \text{ \AA}$ ) é ligeiramente menor do que o raio iônico de  $\text{Sn}^{4+}$  ( $0,69 \text{ \AA}$ ) [33], de modo que a substituição por  $\text{Fe}^{3+}$  na rede resultou na contração da estrutura cristalina com um menor comprimento da ligação Fe-O. Isso está associado à quebra de simetria dos octaedros  $[\text{SnO}_6]$  conforme apresentado na tabela 2.3, na qual observa-se que a entrada do ferro

na estrutura causa um aumento na desordem a longo alcance acarretando em menores tamanhos de cristalitos. Além disso, o ferro possui uma carga menor que a do estanho provocando defeitos que contribuem para a quebra de simetria na estrutura  $Pm3m$  do  $BaSnO_3$ .

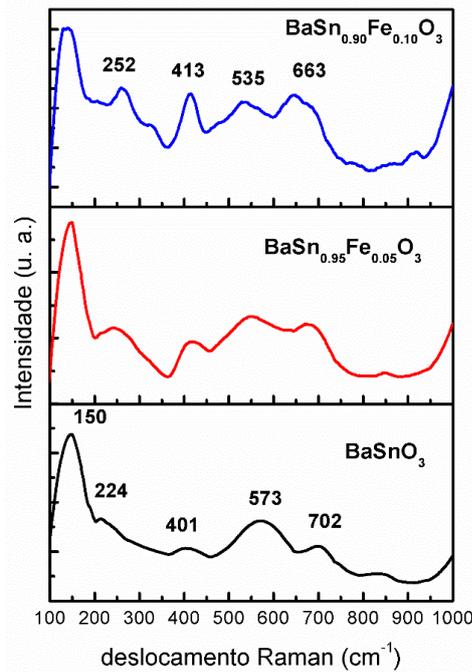
**Tabela 2.3:** Análise estrutural dos fotocatalisadores.

<b>Amostras</b>	<b><math>2\theta</math> (graus)</b>	<b>d (nm)</b>	<b>FWHM</b>	<b>TC (nm)</b>
$BaSnO_3$	30,70	2,90	0,14	93,4
$BaSn_{0,95}Fe_{0,05}O_3$	30,75	2,90	0,15	90,6
$BaSn_{0,90}Fe_{0,1}O_3$	30,81	2,90	0,17	67,7

TC: Tamanho do cristalito

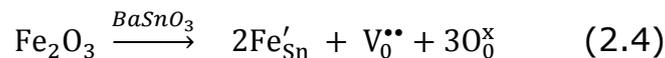
Este mesmo fenômeno foi observado por outros autores para esse mesmo sistema, utilizando outros métodos de síntese [32-36]. Os autores afirmam que o maior caráter iônico do  $Fe^{3+}$  facilita a acomodação deste na célula unitária, levando a um maior empacotamento da rede como previsto pela Lei de Vegard [137, 138].

A figura 2.6 mostra os espectros de Raman do  $BaSnO_3$  dopado com  $Fe^{3+}$  (0; 0,05 e 0,1 em mol). A teoria de grupo prevê a ausência de modos ativos nos espectros de Raman para uma estrutura perovskita perfeita  $Pm3m$ . Apesar disso, Cerda et. al. [139] observaram bandas em 238, 408, 543 e 724  $cm^{-1}$ , atribuídas a distorções da estrutura cúbica de  $BaSnO_3$  devido a defeitos, que modificam a simetria interna da fase perovskita, levando a modos inesperados nos espectros de Raman. Estes modos foram atribuídos a seis vibrações fundamentais do  $SnO_6$  com simetria  $O_h$ . Estudos semelhantes sobre vários compostos de perovskita mostram que as distorções destes materiais são devido à presença de defeitos ( $V_O^x, V_O^{\cdot}, V_O^{\cdot\cdot}, Sn^{2+}$ ) [140, 141].



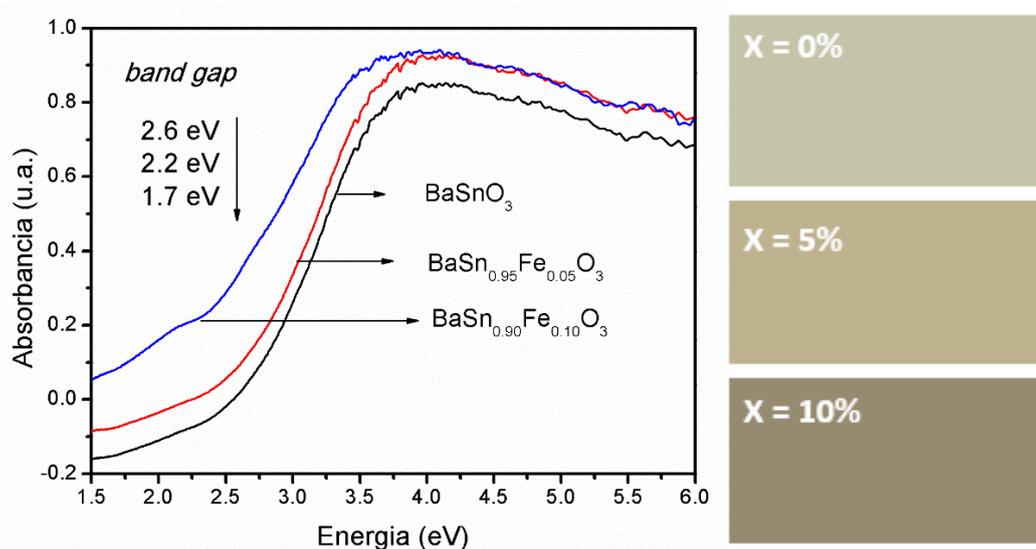
**Figura 2.6:** Espectros de Raman dos pós de  $\text{BaSn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$  ( $x = 0$ ; 5 e 10% em mol)

Balamuragan et al. [32, 33] avaliaram as propriedades ópticas e eletromagnéticas do  $\text{BaSnO}_3$  dopado com Fe. De acordo com os autores, quando o ferro é adicionado a rede da perovskita, um centro de defeitos extrínsecos é formado com a formação de vacâncias de oxigênio para compensação de carga, como mostrado na Equação (2.4).



No presente trabalho, o modo a  $150 \text{ cm}^{-1}$  foi atribuído à vibração de grupos carbonato. O  $\text{BaSnO}_3$  puro possui bandas em regiões semelhantes às relatadas por Cerda et al. [139] indicando que distorções estão presentes na estrutura. Após dopagem, ocorreu deslocamento das bandas para  $252$ ,  $413$ ,  $535$  e  $663 \text{ cm}^{-1}$ . Uma maior definição foi observada para as bandas em  $252$  e  $413 \text{ cm}^{-1}$ , o que pode ser correlacionado às vacâncias de oxigênio, que alteram a simetria.

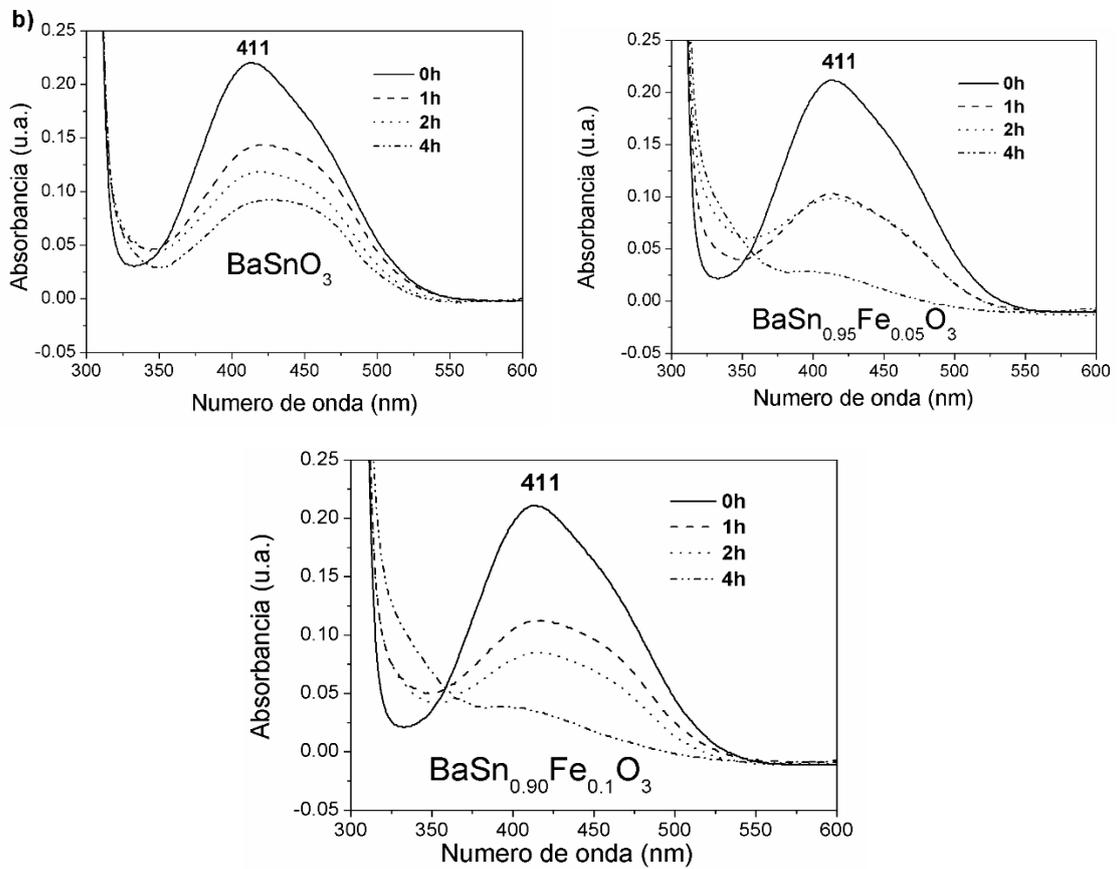
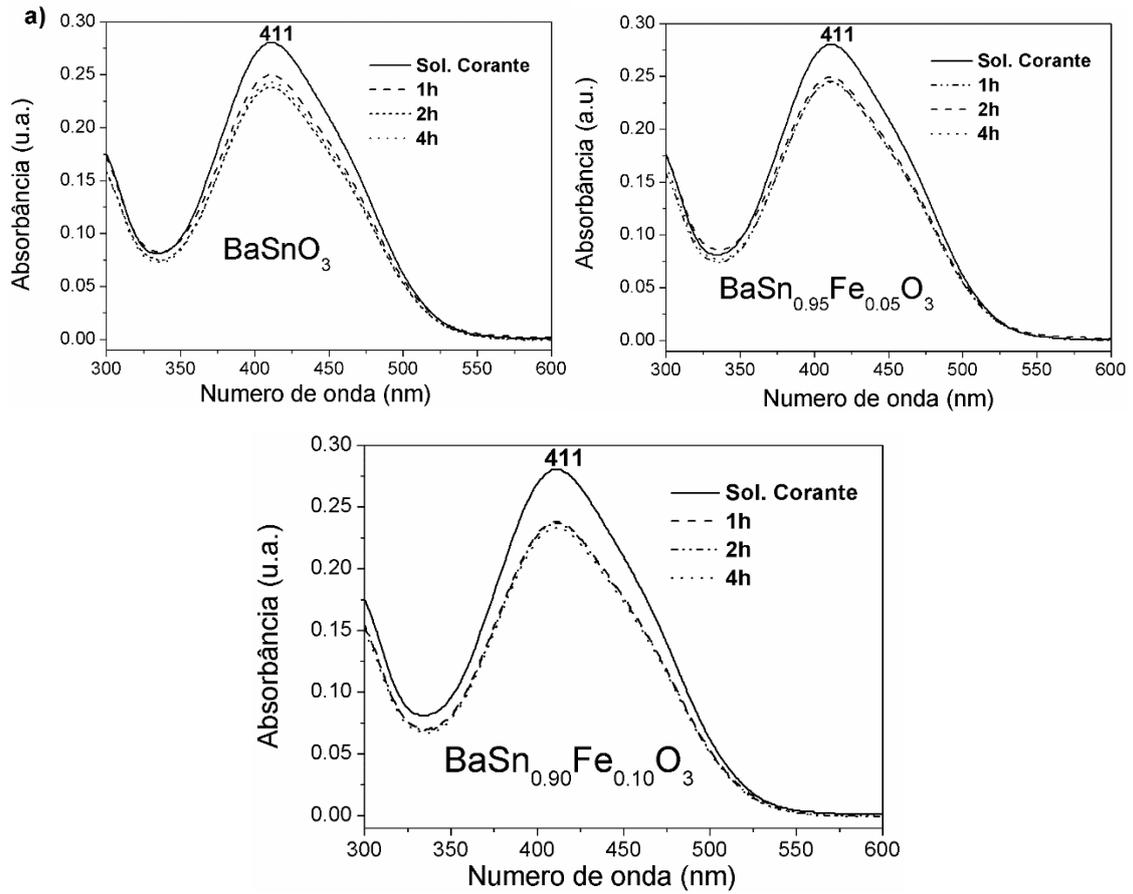
A figura 2.7 mostra os espectros de absorção UV-Vis das amostras e sua respectiva cor, com uma forte absorção na região visível. A banda de absorção ótica do  $\text{BaSnO}_3$  foi observada em torno de 477 nm, com uma mudança para vermelho à medida que aumenta a concentração do dopante. Os valores das energias de *band gap* dos materiais são encontrados para ser de 2,6; 2,2 e 1,7 eV para teores de ferro de 0, 5 e 10% em mol, respectivamente. A incorporação do  $\text{Fe}^{3+}$  na rede resultou na tendência de diminuição do band gap indicando a formação de níveis intermediários entre as bandas.

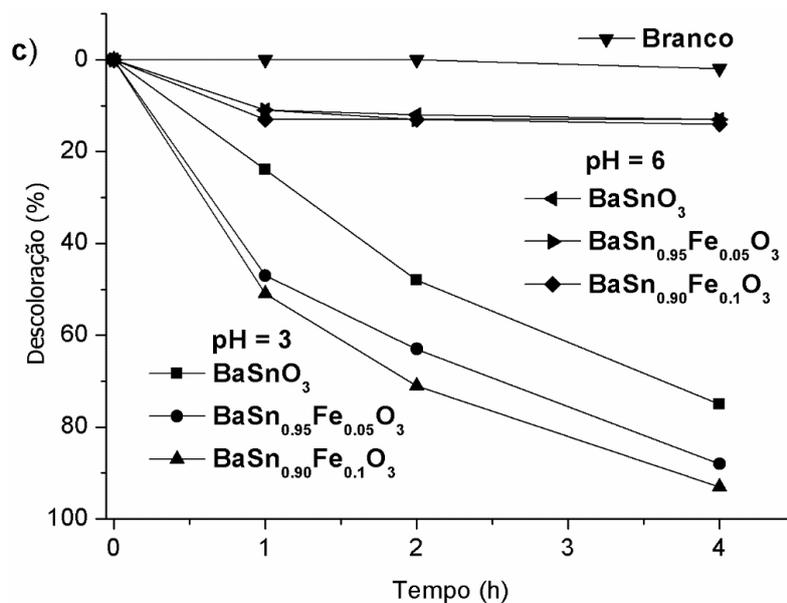


**Figura 2.7:** a) Espectros de UV-Vis e colorimetria dos pós de  $\text{BaSn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$  ( $x = 0$ ; 5 e 10% em mol)

### 2.2.2 Propriedades fotocatalíticas

A decomposição fotocatalítica do RNL pelo  $\text{BaSnO}_3$  puro e dopado com Fe é apresentada na Fig. 2.8. A maior eficiência de degradação ocorreu em  $\text{pH} = 3$  e a menor degradação ocorreu a  $\text{pH} = 6$  (solução aquosa do corante).

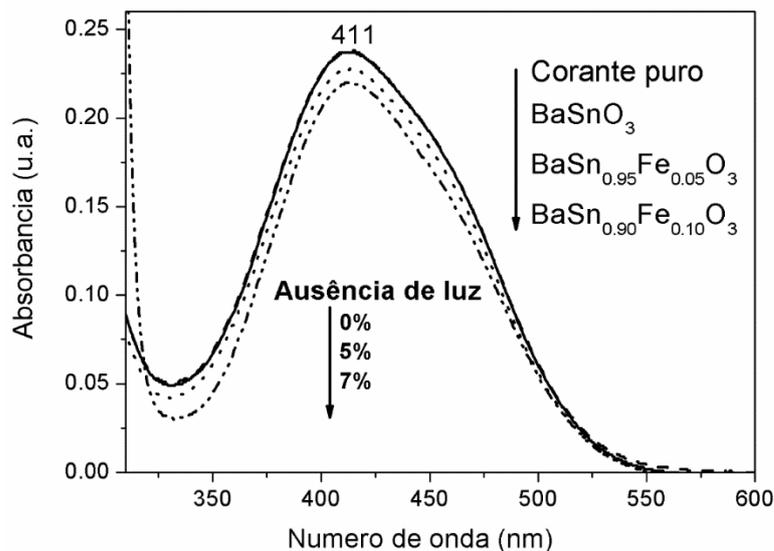




**Figura 2.8:** Cinética de decomposição fotocatalítica do RNL em: a) pH = 6; b) pH = 3 e c) Porcentagem de fotodegradação

A fotocatalise pode ocorrer por dois mecanismos diferentes: direto ou indireto. Para o mecanismo direto, o corante é adsorvido na superfície do fotocatalisador e a transferência de elétrons ocorre sem a formação de compostos intermediários. Durante o mecanismo indireto, os radicais hidroxila são formados devido à transferência de elétrons/buracos entre a superfície e os compostos como  $O_2$ ,  $H_2O$  e  $OH^-$ . Em seguida, os radicais hidroxila em solução reagem com o substrato.

A possibilidade de uma descoloração por um mecanismo direto foi avaliada pela análise de adsorção, uma vez que a adsorção do corante na superfície do material é uma etapa prévia requerida para a transferência direta de carga [142]. Os resultados apresentados na figura 2.9 indicam que a descoloração máxima devido ao processo de adsorção foi de 7% para a amostra  $BaSn_{0.9}Fe_{0.1}O_3$ , muito menor que a porcentagem de descoloração sob irradiação UVC (93%). Esta pequena adsorção indica que o mecanismo indireto prevalece para este sistema.



**Figura 2.9:** Avaliação da adsorção em função da concentração de ferro

O efeito do pH na fotocatalise foi avaliado por diferentes pesquisadores, conforme relatado na revisão publicada por Akpan e Hameed [143]. Muitas delas relatam um mecanismo direto a pH baixo quando  $\text{TiO}_2$  é usado como fotocatalisador. Por outro lado, de acordo com Guo et al. [144], os radicais de hidrogênio também participam na fotodegradação do fenol utilizando  $\text{TiO}_2$  como fotocatalisador. Estes radicais  $\cdot\text{H}$  podem ser produzidos a partir de moléculas de  $\text{H}_2\text{O}$  e também de íons  $\text{H}_3\text{O}^+$  especialmente em meios ácidos e podem reagir com  $\text{O}_2$  formando  $\text{HO}_2\cdot$  que finalmente se converte em  $\cdot\text{OH}$ .

O azo corante RNL possui 3 valores de  $\text{pK}_a$ : o grupo sulfônico é desprotonado em  $\text{pH} = 3$ , o grupo sulfato é desprotonado em  $\text{pH} = 3,5$  e o grupo amida é desprotonado em  $\text{pH} = 6$ , o que resulta em uma elevada carga negativa [145, 146]. Portanto, uma força atrativa entre a carga superficial positiva da perovskita e a carga negativa do corante surge em  $\text{pH} 3$ , favorecendo a atração e a maior descoloração observada. Em  $\text{pH} 6$ , poucas moléculas são atraídas para a superfície do  $\text{BaSnO}_3$  devido à carga superficial levemente positiva, levando a uma pequena descoloração da solução.

No presente trabalho, a maior eficiência em meio ácido não pode ser atribuída a um mecanismo direto, uma vez que apenas uma

pequena adsorção foi detectada. Parece claro que a fotodegradação do RNL é promovida por radicais  $\cdot\text{OH}$  cuja formação é favorecida em condições ácidas, provavelmente devido à maior quantidade de íons  $\text{H}_3\text{O}^+$ .

A Figura 2.8 mostra 50% de eficiência após 1 h de fotocatalise com  $\text{BaSn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$  ( $x = 0,05$  e  $0,10$ ), 2.5x mais elevada do que  $\text{BaSnO}_3$  puro. Para tempos mais longos, as amostras dopadas também apresentaram maior fotoatividade que a pura, aumentando com o teor de Fe. Em 4 h, obteve-se uma eficiência fotocatalítica de cerca de 93% para a amostra  $\text{BaSn}_{0.90}\text{Fe}_{0.10}\text{O}_3$ .

Vários artigos que utilizam nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  dopadas com Fe [125-129] supõem que uma fotoatividade maior para amostras dopadas é possível em comparação com o material não dopado, especialmente porque o  $\text{Fe}^{3+}$  pode atuar como armadilhas de elétrons para aumentar a vida útil dos buracos.

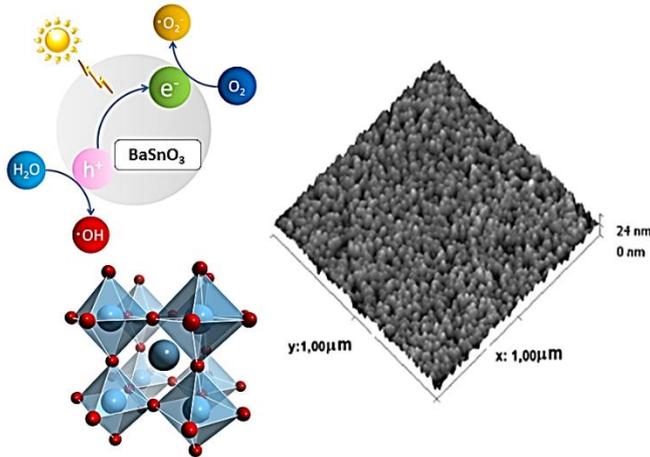
O  $\text{BaSnO}_3$  dopado com Fe foi estudado em aplicações eletromagnéticas, classificados como semicondutores magnéticos, exibindo ferromagnetismo mesmo com pequenas quantidades de dopante. Esta propriedade é reforçada devido a um mecanismo de troca de centro F, que é a substituição de elementos com diferentes valências, acarretando em um excesso de cargas introduzidas, causando grande concentração de defeitos na rede cristalina. Isso permite aos Fe-íons uma ordem ferromagnética. Este centro F é caracterizado por uma configuração  $\text{Fe}^{n+}-\text{V}_\text{O}-\text{Fe}^{n+}$  que é capaz de capturar elétrons [32, 33, 35].

No presente trabalho, o DRX e os espectros Raman indicaram que  $\text{Fe}^{3+}$  foi adicionado à rede do  $\text{BaSnO}_3$  levando a um deslocamento do início de absorção para a região visível devido à formação de níveis intermediários dentro do intervalo de banda. Esses níveis intermediários podem capturar elétrons impedindo a recombinação do elétron-buraco. Como consequência, obtém-se maior eficiência fotocatalítica.

### 2.3 Conclusões parciais

$\text{BaSn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$  foi sintetizado com sucesso pelo método Pechini modificado, com cristalização em torno de  $600^\circ\text{C}$ . Os resultados de difração de raios X e espectroscopia Raman indicaram que o  $\text{Fe}^{3+}$  entrou na rede da perovskita, levando a uma redução do *band gap*. As amostras apresentaram alto potencial de fotodegradação do azo-corante RNL a  $\text{pH} = 3$  com prevalência de mecanismo indireto. A eficiência foi melhorada pela dopagem com  $\text{Fe}^{3+}$  provavelmente devido à formação de níveis intermediários dentro do intervalo das bandas, o que pode capturar elétrons evitando a recombinação elétron-buraco.

## CAPÍTULO III: Influência do substrato nas propriedades estruturais, microestruturais e fotocatalíticas do $\text{BaSn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$



Neste capítulo, serão apresentados os resultados relativos aos filmes finos de  $\text{BaSn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$  ( $x = 0; 5$  e  $10\%$  em mol) preparados pelo método de deposição por ablação a laser pulsado (PLD), depositados em

substratos de sílica amorfa e substratos monocristalinos de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (012) (safira-R),  $\text{LaAlO}_3$  (100) e  $\text{SrTiO}_3$  (100) e (110). As características estruturais e microestruturais dos filmes finos foram determinadas por difração de raios-X ( $\theta$ - $2\theta$ ,  $\omega$  e  $\varphi$ -scans), microscopia eletrônica de varredura por emissão de campo e espectroscopia de UV-Vis. Um crescimento epitaxial foi observado quando os filmes foram depositados em LAO e STO, enquanto que materiais policristalinos foram obtidos em sílica amorfa e safira-R. A eficiência fotocatalítica dos filmes finos foi influenciada pelo tipo de substrato e também pelo efeito do ferro na solução sólida de  $\text{BaSn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ .

### 3. Introdução

Filmes finos de  $\text{BaSnO}_3$  vêm sendo largamente estudados, sendo utilizado em diferentes aplicações, tais como: camada intermediária (*buffer layer*) para controlar a direção de crescimento de filmes supercondutores de alta temperatura a base de íons terras raras [147-150]; materiais semicondutores transparentes, na forma dopada (Sb, La e Nd) [151-155]; eletrodos flexíveis em dispositivos eletrônicos [85,

87, 88, 89], e aplicações como supercondutores envolvendo uma variedade de dopantes para melhorar ou induzir propriedades condutoras [76-78, 82].

A técnica de PLD vem mostrando excelentes resultados nos últimos anos para preparação de filmes finos. Mais especificamente para o  $\text{BaSnO}_3$  alguns estudos foram realizados para síntese desses materiais, envolvendo em sua grande maioria aplicações eletromagnéticas e dispositivos óticos [78-92].

Além disso, James [74] reportaram a obtenção de filmes finos de  $\text{BaSnO}_3$  dopados com ferro avaliados como materiais ferromagnéticos. Os autores relataram o crescimento de filmes finos de  $\text{BaSn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$  ( $x = 0.00, 0.02, 0.03, 0.05$  e  $0.10$ ) depositados em sílica utilizando a técnica de deposição por ablação a laser pulsado a uma temperatura de substrato relativamente elevada e baixa pressão de oxigênio. Os autores observaram pelas análises de espectroscopia de micro-Raman um deslocamento e novos modos induzidos por defeitos provocados pela presença do ferro na estrutura. Estudos magnéticos revelaram um aumento nas propriedades magnéticas para filmes dopados com 10% de Fe na estrutura.

Até o presente momento não há relatos na literatura de filmes de  $\text{BaSnO}_3:\text{Fe}$  como fotocatalisadores para degradação de compostos orgânicos. Sendo assim, nessa etapa, foi investigada a influência do substrato nas propriedades estruturais, microestruturas, óticas e fotocatalíticas do  $\text{BaSn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$  ( $x=0, 5$  e  $10\%$  em mol) sintetizados pelo método de deposição por ablação a laser pulsado (PLD), além da avaliação fotocatalítica.

### **3.1 Procedimento Experimental**

As deposições dos filmes e as respectivas caracterizações foram realizadas no laboratório do grupo "Chimie du Solide et Matériaux" do "Institut des Sciences Chimiques de Rennes", Universidade de Rennes

1, Rennes, França durante o período de estágio de doutorado sanduíche.

### **3.1.1 Síntese dos filmes**

#### **3.1.1.1 Preparação dos alvos**

Os alvos de  $\text{BaSn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$  foram preparados pelo método de reação no estado sólido a partir de uma mistura estequiométrica de  $\text{BaCO}_3$  (Fabricante MERCK, pureza 99%),  $\text{SnO}_2$  (Fabricante ALDRICH, pureza 99,9%) e  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (Fabricante MERCK, pureza 99%). Em seguida, o material foi submetido a um processo de moagem utilizando um moinho de bolas planetário em recipiente e meios de moagem de ágata, com rotação de 70 rpm durante 30 min. Após processo da moagem, o material foi prensado na forma de pastilha e calcinado a  $1000^\circ\text{C}$  por 6h com taxa de aquecimento de  $5^\circ\text{C}/\text{min}$ , em um forno tipo mufla para cristalizar a fase desejada. Após calcinação primária o material foi desaglomerado e submetido a análise de DRX. Em seguida, o pó foi novamente moído mantendo-se as mesmas condições do processo de moagem inicial. Novas pastilhas foram preparadas com sinterização em forno mufla a  $1350^\circ\text{C}$  por 6h. A difração de raios-X (DRX) e análises de EDS realizada nos alvos confirmaram a formação do  $\text{BaSn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$  ( $x=0, 5$  e  $10\%$  em mol), como desejado e dopagens de Fe de  $4,2$  e  $9,5\%$ , para os filmes  $\text{BaSn}_{0,95}\text{Fe}_{0,05}\text{O}_3$  e  $\text{BaSn}_{0,9}\text{Fe}_{0,1}\text{O}_3$ , respectivamente. Essas análises estão no anexo 1.

#### **3.1.1.2 Preparação dos substratos**

Os substratos foram colocados em um béquer contendo acetona e submetidos ao ultrassom durante 5 min, sendo em seguida transferidos para outro béquer contendo solução de isopropanol e submetidos ao ultrassom por mais 5 min. Com o auxílio de uma pinça,

os substratos foram secos com uma pistola de ar quente profissional (Steinel HL 1810S). Após secagem, os substratos foram fixados em placas de aço (previamente polidas com auxílio de uma lixa), com uma cola de prata e colocados em uma estufa a 80°C durante 24 h para secagem. A tabela 3.1 mostra as características dos substratos utilizados.

**Tabela 3.1:** Características dos substratos utilizados no presente trabalho.

Substratos	Grupo espacial	Parâmetros de rede (Å)	Parâmetros de rede no plano (Å)	Simetria
SiO <sub>2</sub> Amorfo	---	---	---	---
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> – Safira R	R-3c	a = 4.76 c = 12.993	a' = 3.50 α = 85.6° (pseudo quadrado)	Romboédrica
LAO (100)	R-3c	a = 3.789 (rede pseudocubica)	a = 3.79 α = 90.5° (pseudo quadrado)	Romboédrica
STO (100)	Pm3m	a = 3.905	a = 3.905 (quadrado)	Cúbico
STO (110)	Pm3m	a = 3.905	a = 3.905 a√2 = 5.522 (retângulo)	Cúbico

### 3.1.1.3 Deposição dos filmes finos

A deposição dos filmes finos foi realizada em uma câmara sob pressão de oxigênio de 30 Pa (0,3 mbar), utilizando um laser de KrF (Tuilaser Excistar,  $\lambda = 248$  nm,  $\nu = 2$  Hz, 210 mJ / pulso) com uma distância alvo-substrato fixada em 55 mm, a uma temperatura de deposição de 700°C durante 20 min. Os filmes foram depositados em substratos de sílica amorfa e substratos monocristalinos de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-012 (safira-R), LaAlO<sub>3</sub>-100 (LAO) e SrTiO<sub>3</sub> com orientações (100) ou (110) (STO-100 e STO-110, respectivamente). O tamanho dos substratos foi de 5 x 5 mm<sup>2</sup> e 10 x 10 mm<sup>2</sup>.

## 3.2 Técnicas de Caracterização

### 3.2.1 Difração de Raios-X (DRX)

As análises de difração de Raios - X dos filmes foram feitas no modo  $\theta$ - $2\theta$ , utilizando um difratômetro Bruker D8 de dois círculos com radiação monocromática de  $\text{CuK}_{\alpha 1}$ , no intervalo de  $2\theta = 10$  a  $90^\circ$ , com um passo de  $0,03^\circ$  e tempo de passo de 1 s. Os modos  $\omega$ -scan (orientação fora do plano) e  $\varphi$ -scan (orientação no plano) foram realizados em um difratômetro de quatro círculos, modelo Bruker D8 operando com radiação de  $\text{CuK}_\alpha$  sem monocromador.

### 3.2.2 Microscopia eletrônica de varredura (MEV-EDS)

As análises microestruturais foram realizadas utilizando um microscópio eletrônico de varredura com emissão de campo (FE-SEM Jeol 6301-F), em baixa voltagem sem a necessidade de metalização da superfície dos filmes.

### 3.2.3 Espectroscopia de UV-VIS (UV-VIS)

Os dados de transmitância de UV-vis foram realizados por um espectrometro Perkin-Elmer Lambda 35 operando entre 200 nm e 700 nm. O coeficiente de absorção ( $\alpha$ ) foi calculado pela equação 3.1. Utilizando a relação da equação 3.2, foram calculados os valores de band gap desses materiais.

$$\alpha = -\ln(T)/t \quad (3.1)$$

$$(\alpha h\nu)^2 = A (h\nu - E_g) \quad (3.2)$$

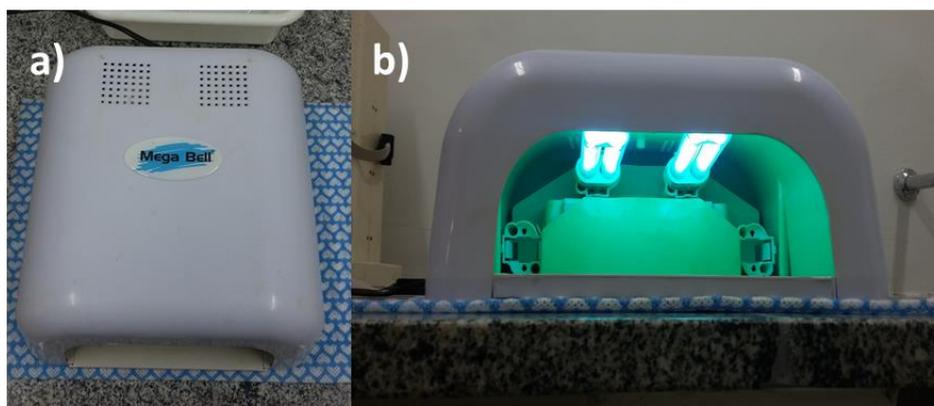
Na equação 3.1, T é o fator de transmissão e t é a espessura do filme, já na equação 3.2, A é a absorbância e  $E_g$  é a energia do *band gap*.

### **3.3 Reação de fotodegradação**

Para os testes fotocatalíticos dos filmes finos, foi utilizado o corante remazol amarelo ouro (RNL) com concentração fixa de 10 ppm com  $\text{pH} = 3$ , tendo em vista os melhores resultados obtidos no capítulo 2 para os pós. Para os testes, 15 mL de solução do corante RNL foram colocados em placas de Petri, juntamente com o respectivo filme. As soluções foram submetidas à radiação em intervalos de 2 e 4 h por uma lâmpada UVC. Inicialmente foram feitos os testes de fotólise que apresentaram descoloração de 6% para 2 h e 8% para 4 h, esses dados foram descontados nos resultados de fotocatalise.

#### **3.3.1 Sistema Fotocatalítico**

O sistema reacional está apresentado na figura 3.1. O fotoreator utilizado foi da marca Mega Bell operando com voltagem de 220 V, duas lâmpadas UVC de 5 W cada foram utilizadas para a reação de fotodegradação. Esse sistema foi utilizado para todos os filmes.



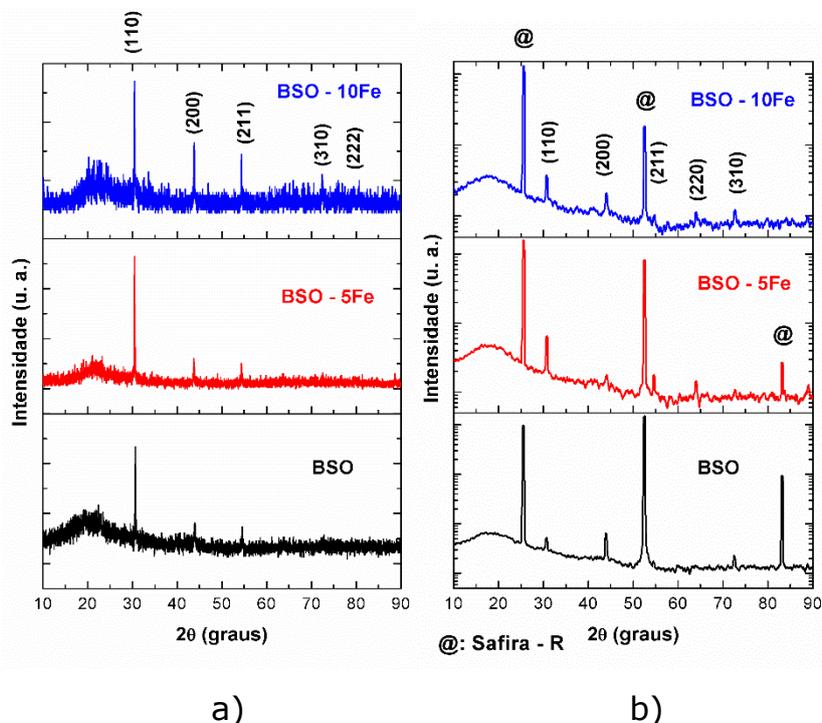
**Figura 3.1:** a) parte superior do fotoreator e b) interior do fotoreator

## 3.4 Resultados e discussões

### 3.4.1 Síntese dos Filmes finos

#### 3.4.1.1 Filmes finos policristalinos depositados em sílica e em safira-R

Os difratogramas de Raios-X dos óxidos de filmes finos depositados em sílica ( $\text{SiO}_2$ ) e Safira-R ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ -012) são mostrados na Figura 3.2.



**Figura 3.2:** Padrões de DRX dos filmes finos de  $\text{BaSn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$  ( $x=0, 5$  e  $10\%$ ) depositados em: a) sílica ( $\text{SiO}_2$ ) e b) Safira-R ( $\text{Al}_2\text{O}_3 - 012$ )

Foram observados os picos de difração do  $\text{BaSnO}_3$  cúbico ( $\text{Pm}3\text{m}$ ), de acordo com ICDD nº 01-074-1300 ( $\text{BaSnO}_3$ ), sem a formação de fase secundária. Ambos os filmes depositados em  $\text{SiO}_2$  e safira-R apresentaram crescimento policristalino, apesar da safira-R apresentar uma estrutura orientada em (012). Observa-se na tabela 3.2 que há uma grande diferença entre seu parâmetro de rede e do

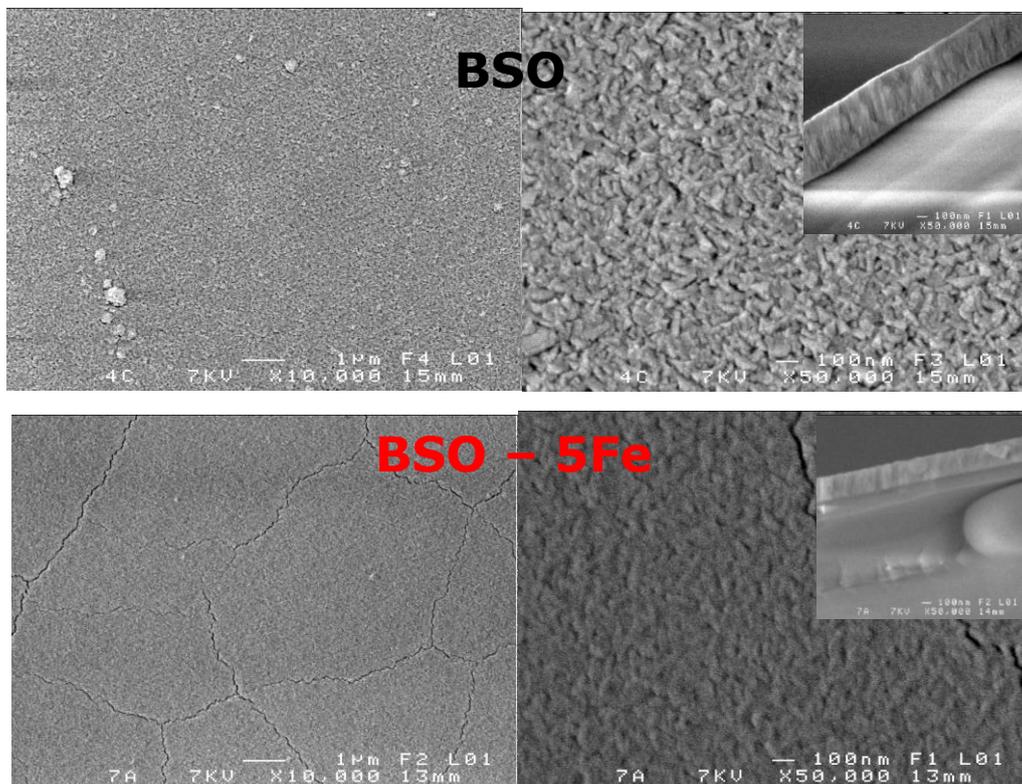
respectivo filme acarretando em *mismatches* da ordem de  $|17,3|$  % a  $|17,9|$  % ocasionando um crescimento policristalino sem influência do substrato. O efeito do dopante causa um deslocamento para ângulos superiores e uma leve diminuição do parâmetro de rede tanto para os filmes depositados em sílica quanto em safira – R.

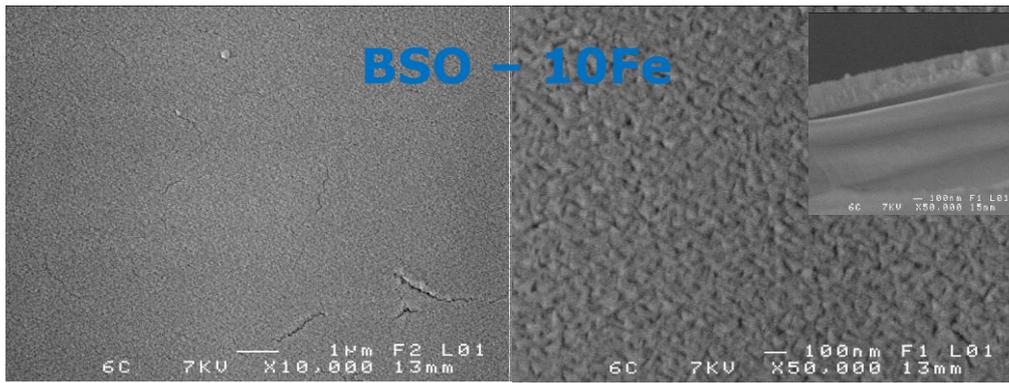
**Tabela 3.2:** análises estruturais dos filmes finos depositados em sílica e safira

Amostras	2 $\theta$ (graus) Sílica	a(Å)	2 $\theta$ (graus) Safira – R	a(Å)	Mismatch (%)
BaSnO <sub>3</sub>	30.70	4.12	30.70	4.12	17.30
BaSn <sub>0.95</sub> Fe <sub>0.05</sub> O <sub>3</sub>	30.73	4.12	30.76	4.11	17.72
BaSn <sub>0.90</sub> Fe <sub>0.10</sub> O <sub>3</sub>	30.80	4.11	30.84	4.10	17.92

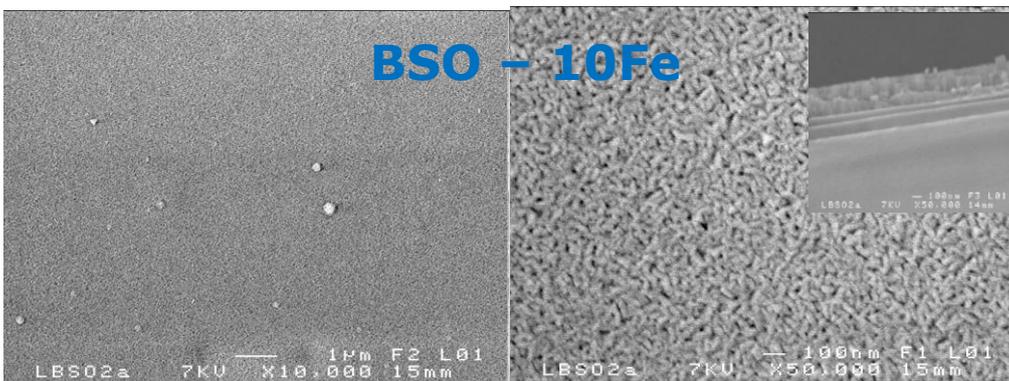
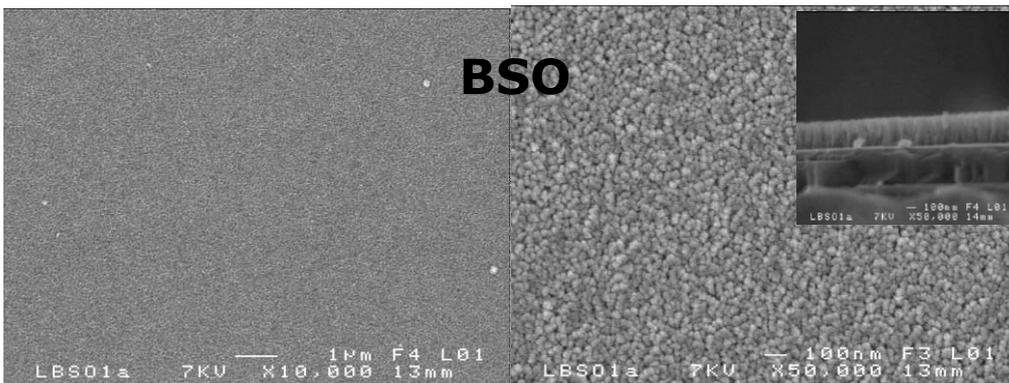
Parâmetros de rede da safira R: 4,76Å // [100] e 15,38Å // [121]; no cálculo dos mismatch foi considerado para [121], 1/3 do parâmetro, ou seja 15,38 / 3 = 5,12 Å.

A figura 3.3 mostra as microestruturas dos filmes finos policristalinos depositados em SiO<sub>2</sub> e Safira-R.





a)



b)

**Figura 3.3:** MEV dos Filmes finos de  $\text{BaSn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$  ( $x=0, 5$  e  $10\%$ ) depositados em:  
a) sílica e b) Safira-R

Uma microestrutura similar com grãos com orientação aleatória foi observada para os filmes depositados em sílica, além de uma boa densidade dos mesmos. Já o aparecimento das fissuras nos filmes está relacionado com o fator de expansão característico desse substrato. Em contraste, grãos esféricos com tamanho entre 20 e 30 nm podem ser observados no filme de BSO depositado em safira-R, enquanto que para o filme BSO-10Fe, observa-se microestrutura em forma de bastões. Todos os filmes finos são homogêneos.

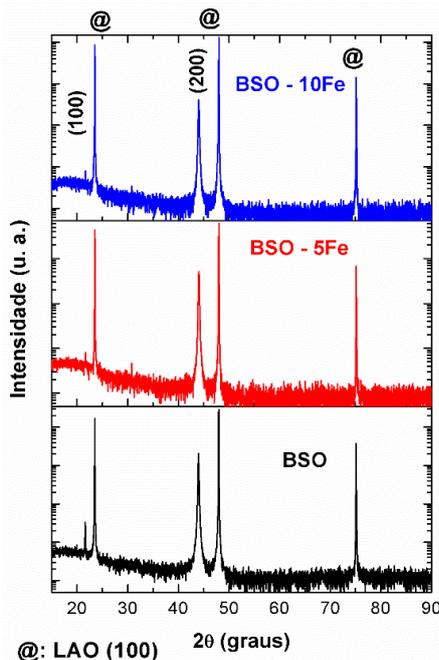
**Tabela 3.3:** Espessuras dos filmes finos de  $\text{BaSn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$  ( $x=0, 5$  e  $10\%$ ) depositados em sílica ( $\text{SiO}_2$ ) e Safira-R ( $\text{Al}_2\text{O}_3-012$ )

Filmes finos	Silica	Safira -R
	Espessuras (nm)	
BSO 1	380	212
BSO - 5Fe	217	183
BSO - 10Fe	231	254

Analisando a tabela 3.3 pode-se observar uma diminuição da espessura com a introdução do ferro na rede para os filmes sobre sílica e uma variação randômica na espessura em função do aumento da concentração de ferro na estrutura para os filmes finos depositados em Safira-R.

#### 3.4.1.2 Filmes finos depositados em LAO

Os difratogramas de Raios-X dos óxidos de filmes finos depositados em LAO são mostrados na Figura 3.4.



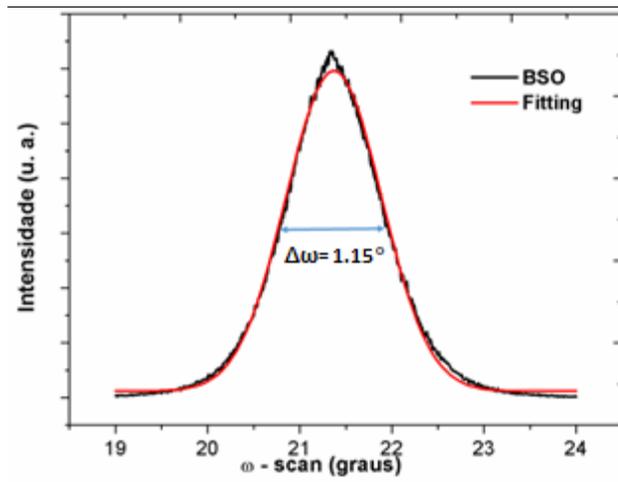
**Figura 3.4:** Padrões de DRX dos filmes finos de  $\text{BaSn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$  ( $x=0, 5$  e  $10\%$ ) depositados em  $\text{LaAlO}_3$ -100 (LAO-100)

Todos os filmes são monofásicos com elevada orientação em (h00). Os  $\omega$ -scans foram realizados em volta do pico (200) do  $\text{BaSnO}_3$  confirmando um crescimento orientado (tabela 3.4 e figura 3.5). Os  $\varphi$ -scans foram realizados sobre o plano (110) do  $\text{BaSnO}_3$ .

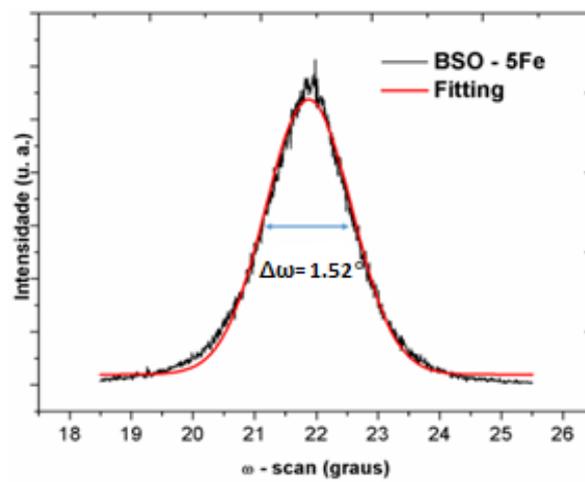
**Tabela 3.4:** Análises estruturais dos filmes finos depositados LAO (100)

Amostras	$2\theta$ (200) ( $^\circ$ )	$a$ ( $\text{\AA}$ )	$\Delta\omega$ ( $^\circ$ )	$\Delta\varphi$ ( $^\circ$ )	Mismatch (%)
$\text{BaSnO}_3$	44.00	4.11	1.15	2.7	8.4
$\text{BaSn}_{0.95}\text{Fe}_{0.05}\text{O}_3$	44.10	4.11	1.52	4.0	8.4
$\text{BaSn}_{0.90}\text{Fe}_{0.10}\text{O}_3$	44.10	4.11	1.05	2.2	8.4

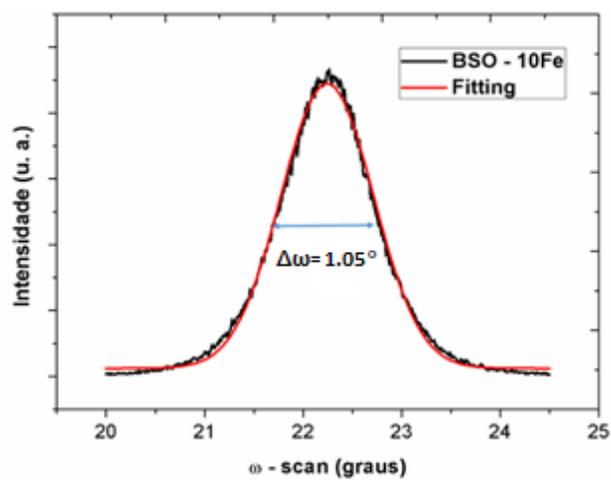
Os valores relativamente baixos dos  $\Delta\omega$  e  $\Delta\varphi$  registrados para os filmes podem ser atribuídos a uma proximidade dos parâmetros de rede filme-substrato (mismatch de 8,4%). Investigações no plano revelam um crescimento epitaxial para os filmes, como observado no  $\varphi$ -scan da Figura 3.6, que apresenta quatro picos espaçados em  $90^\circ$ , em acordo com o padrão da estrutura cúbica.



a)



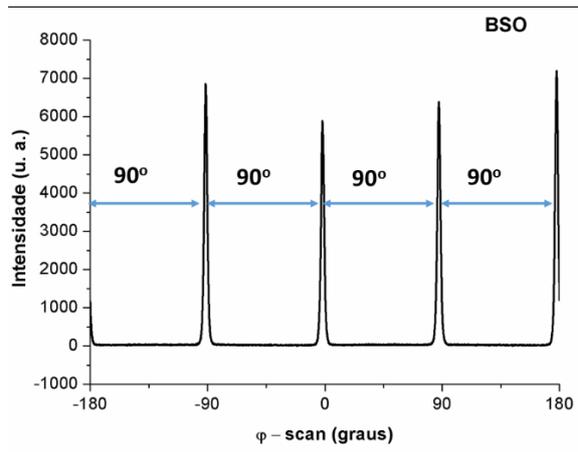
b)



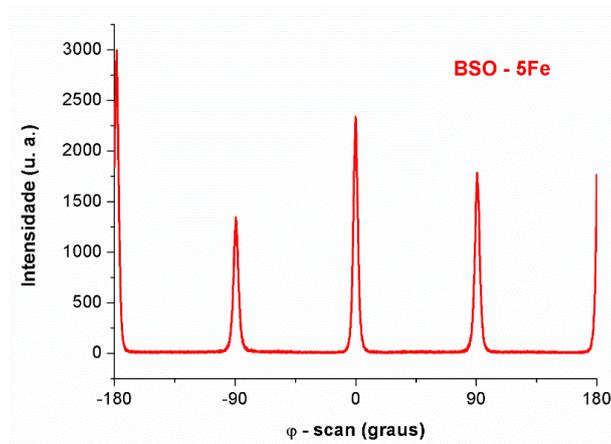
c)

**Figura 3.5:** Padrões de DRX  $\omega$ -scan do pico (200) do  $\text{BaSn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$  em LAO (100) :

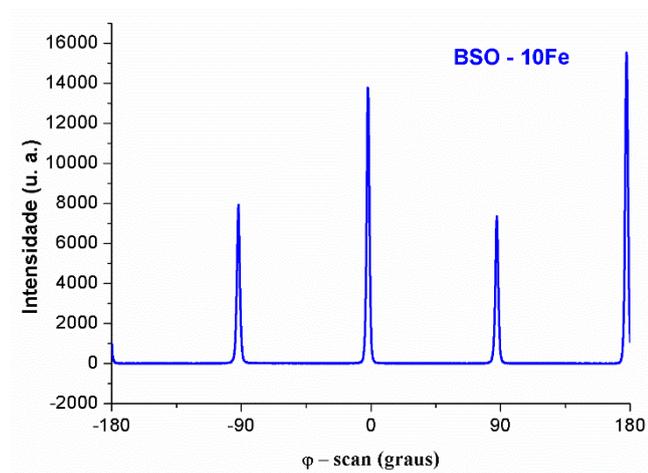
a)  $x = 0$ ; b)  $x = 5\%$  e c)  $x = 10\%$



a)



b)



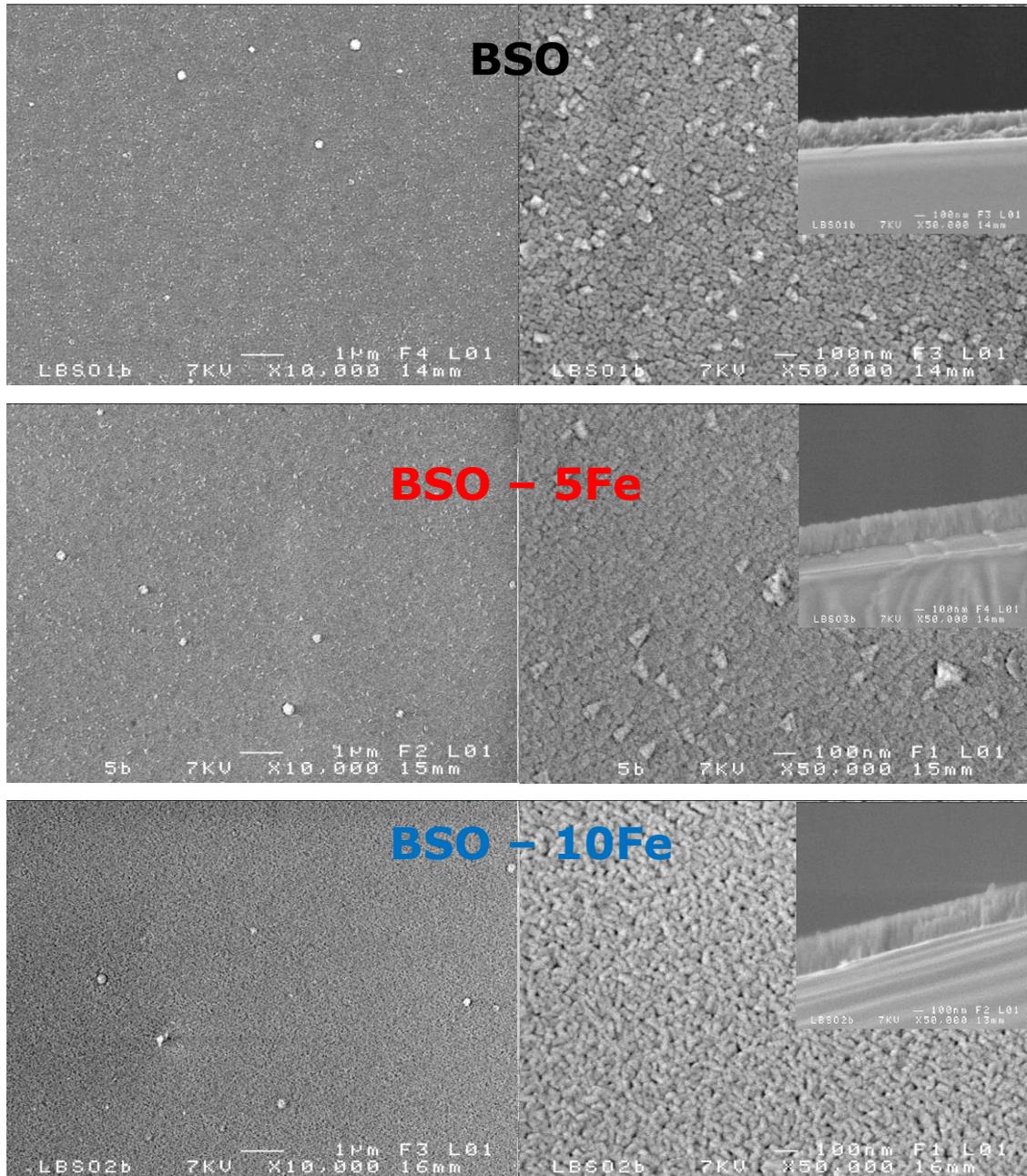
c)

**Figura 3.6:** Padrões de DRX  $\phi$ -scan dos filmes de  $\text{BaSn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$  em LAO (100): a)  $x = 0$ ; b)  $x = 5\%$  e c)  $x = 10\%$

Todos estes resultados mostram claramente a participação do substrato nas propriedades estruturais dos filmes. Esses resultados

estão de acordo com os vistos por Sales [30] que obteve filmes finos de  $\text{BaSnO}_3$  em LAO (100) com crescimento epitaxial ( $\Delta\omega = 1,72^\circ$ ) nas mesmas condições de síntese, o que também foi atribuído ao valor de mismatch de 8,3%.

A Figura 3.7 apresenta as imagens de MEV do  $\text{BaSn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$  ( $x=0, 5$  e 10%) crescidos em LAO (100).

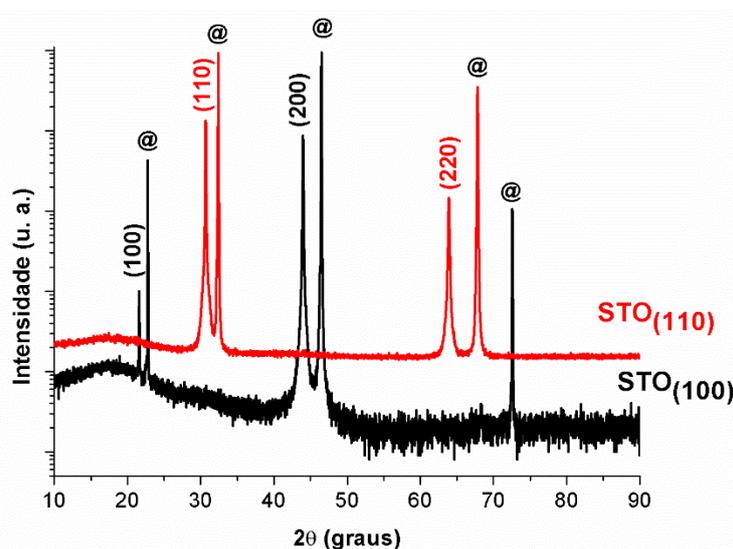


**Figura 3.7:** MEV dos Filmes finos de  $\text{BaSn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$  ( $x=0, 5$  e 10%) depositados em LAO (100)

Para o filme BSO pode-se observar grãos de tamanhos variados. O filme BSO - 5Fe apresentou-se mais denso, quando dopado com 10% nota-se uma mudança na morfologia para grãos em forma de bastões com comprimentos superiores a 100 nm. Estes resultados destacam a correlação entre a dopagem e a microestrutura dos filmes finos. Além disso, pôde-se observar um leve aumento na espessura dos filmes de 185 nm para o filme BSO, 232 nm para o BSO-5Fe e 246 nm para o filme BSO-10Fe.

### 3.4.1.3 Influência dos substratos STO (100) e STO (110) nas propriedades estruturais e microestruturais do BaSnO<sub>3</sub>

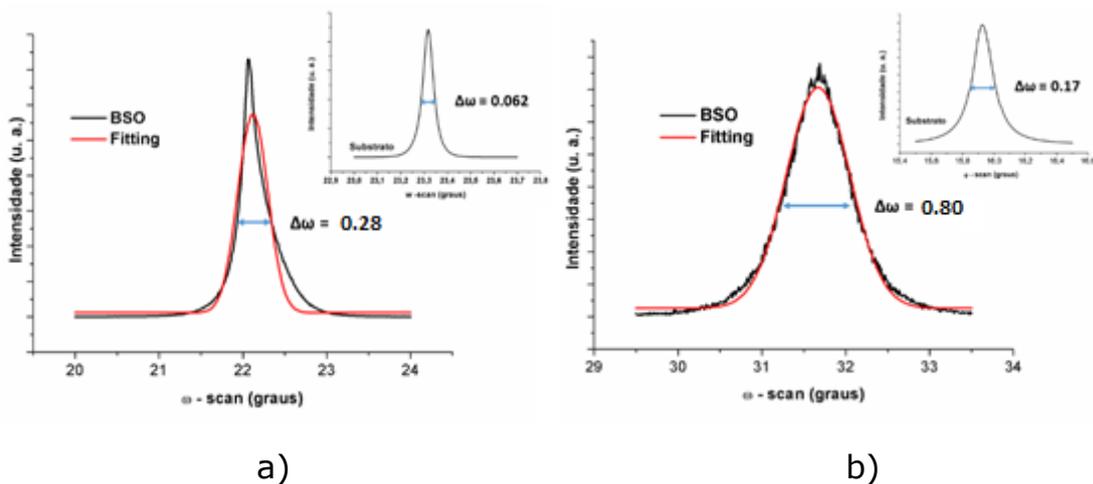
A influência do plano de crescimento utilizando STO (100) e STO (110) foi investigada. Como mostra a Figura 3.8 os filmes foram depositados nas mesmas condições apresentadas anteriormente.



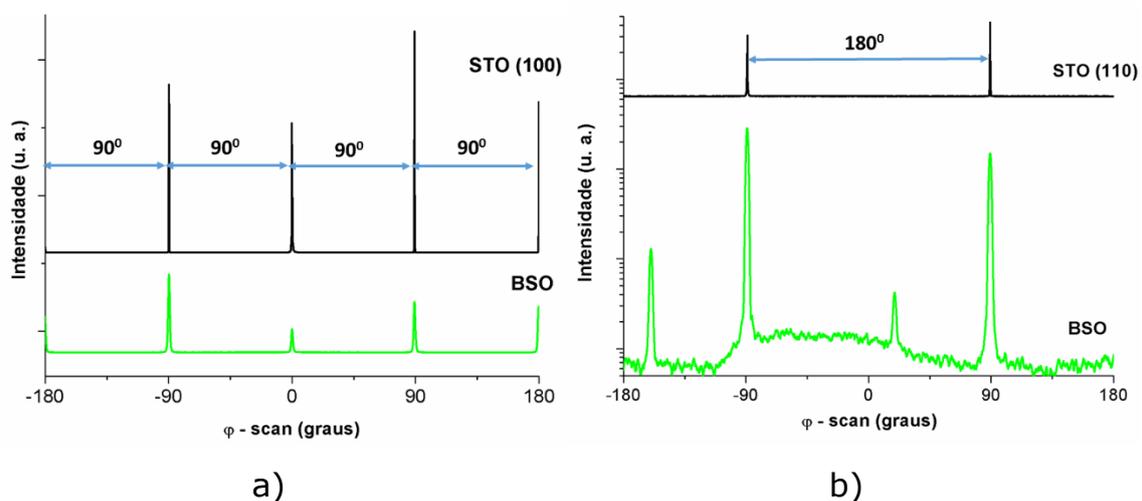
**Figura 3.8:** Filmes finos de BaSnO<sub>3</sub> depositados em STO (100) e STO (110);  
@: Substrato

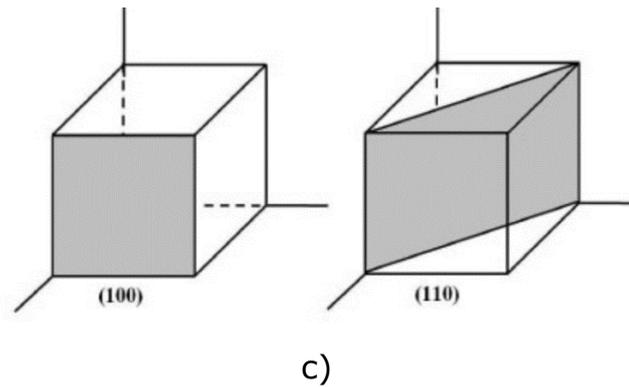
Pode-se observar na figura 3.8 picos de difração referentes aos planos cristalográficos (h00) e (hk0) mostrando que os filmes

criaram com orientação preferencial dos respectivos substratos. Este crescimento é devido ao fato que a estrutura do filme é compatível com a dos substratos de STO, ou seja, a diferença dos parâmetros de rede filme-substrato é pequena o que torna o mismatch pequeno e favorável para o crescimento orientado. Para o filme de BSO depositado em STO (100), o *mismatch* é de 5,2%, já para o filme depositado em STO (110) os *mismatch* encontrados foram de 5,2% e -25.5%, valores inferiores ao filme orientado em LAO (100). Para analisar se os filmes cresceram de forma texturizada ou epitaxial foram realizados os ensaios de  $\omega$ -scans e  $\varphi$ -scans como mostram as figuras 3.9 e 3.10, respectivamente.



**Figura 3.9:** Padrões de DRX  $\omega$ -scan dos filmes finos de BaSnO<sub>3</sub> depositados em: a) STO (100) em torno do pico (200) e b) STO (110) em torno do pico (220)



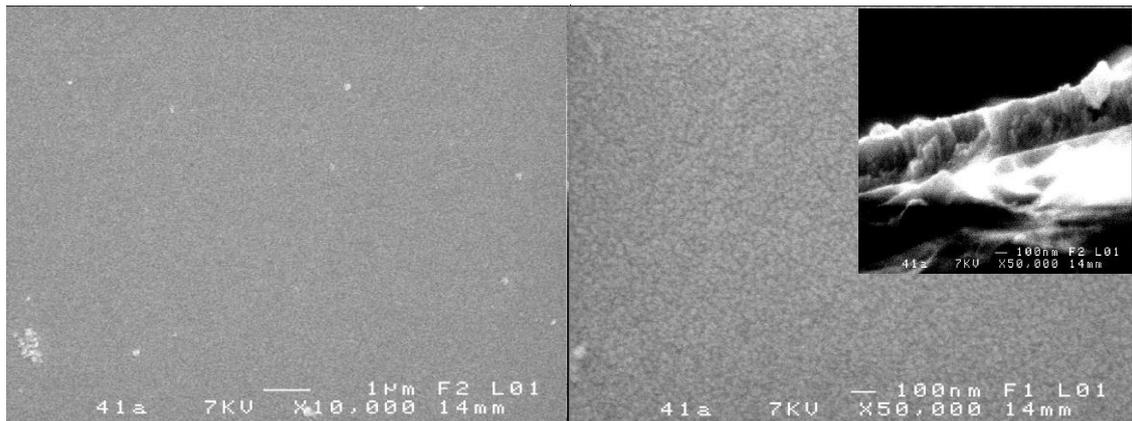


**Figura 3.10:** Padrões de DRX  $\varphi$ -scan dos filmes finos de BaSnO<sub>3</sub> depositados em: a) STO (100)  $\varphi$ -scan sobre o plano (110); b) STO (110)  $\varphi$ -scan sobre o plano (200) e c) representação dos planos (100) e (110) na célula cúbica

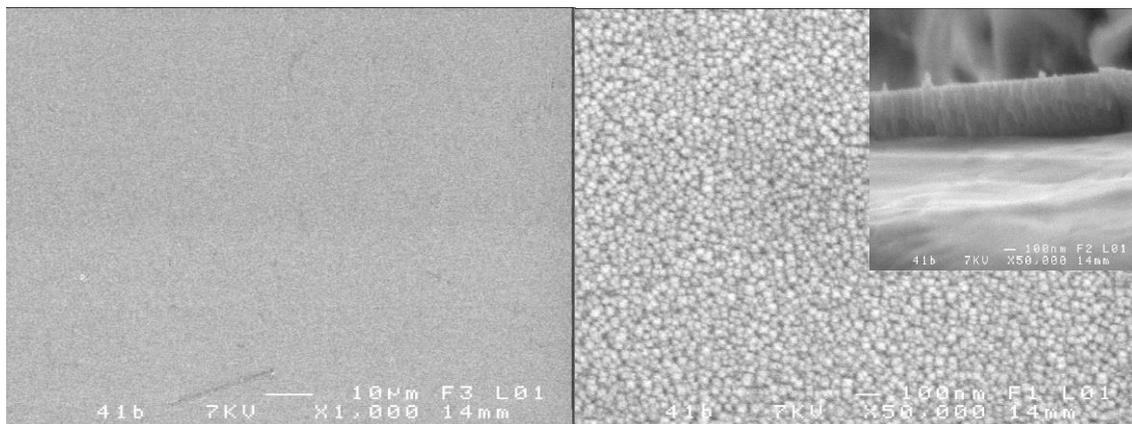
Os  $\omega$ -scans foram realizados em volta do pico (200) e (220) do BaSnO<sub>3</sub> e confirmam um crescimento orientado para os dois filmes depositados em STO (100) e STO (110), respectivamente. Wadekar et. al. [156] observaram um valor muito baixo de  $\Delta\omega_{(100)} = 0.093^\circ$  para o filme fino de BaSnO<sub>3</sub> depositado em STO (100), e atribuíram esses valores a um baixo *mismatch*.

A figura 3.10a mostra quatro picos distanciados entre si em noventa graus, confirmando o crescimento epitaxial. Para filme depositado em STO (110) (Fig. 3.10b) também pode-se observar um crescimento epitaxial com a presença de quatro picos referente aos planos equivalentes (110), (-110), (-1-10), (1-10) o que confirma o crescimento na direção cristalográfica do substrato, os planos dos substratos estão representados na figura 3.10c.

O crescimento epitaxial de filmes finos é bastante interessante, pois segundo a literatura essa característica aumenta as propriedades condutoras devido a maior perfeição da estrutura cristalina [157-161], o que pode ser interessante em inúmeras aplicações. A Figura 3.11 apresenta as imagens MEV do BaSnO<sub>3</sub> crescidos em STO (100) e (110).



a)



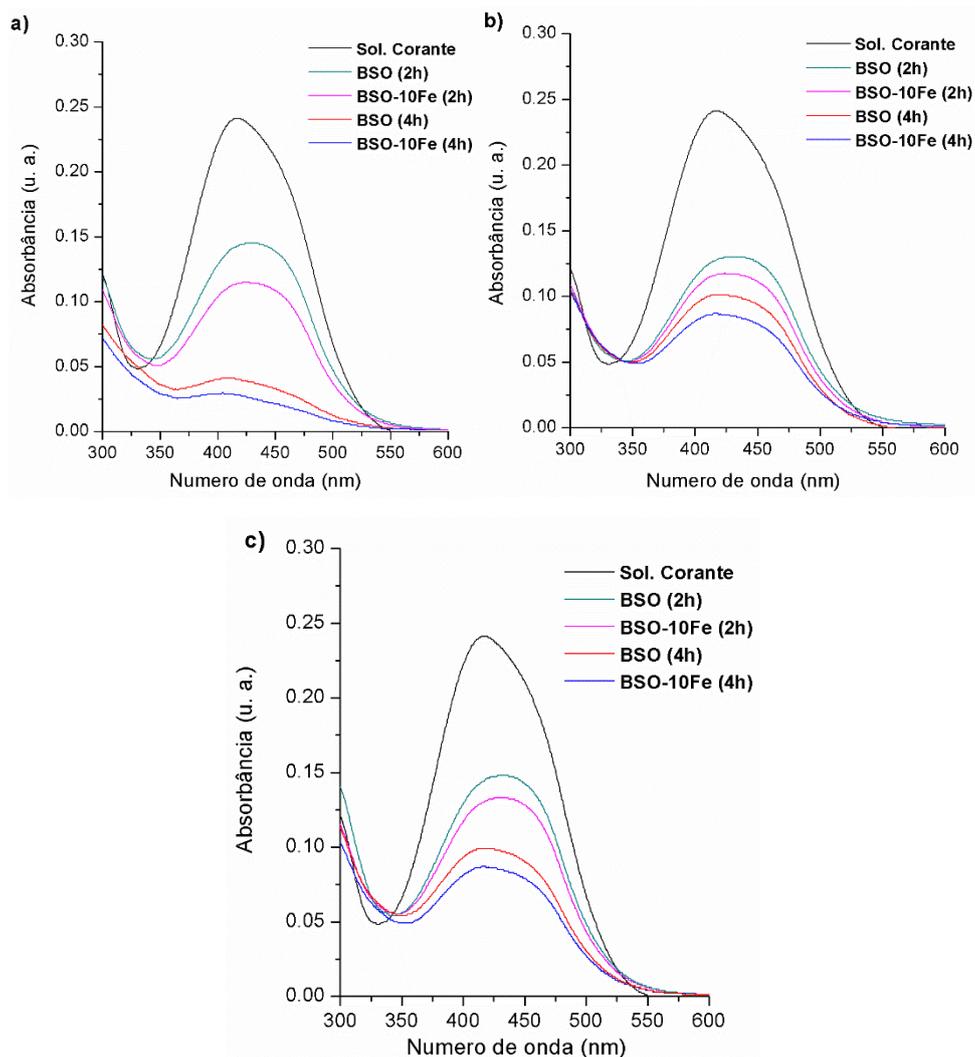
b)

**Figura 3.11:** MEV dos Filmes finos de BaSnO<sub>3</sub> depositados em: a) STO (100) e b) STO (110)

Como se pode observar na Figura 3.11, o método proposto produziu filmes finos com superfície homogênea, sem trincas, e sem macropartículas. Nota-se também que o filme depositado sobre STO (100) parece ter uma superfície mais homogênea que o filme depositado em STO (110) em que observa-se grãos esféricos com dimensão em torno de 20 nm. Com relação à espessura, observa-se para o filme depositado em STO (100) uma espessura inferior (363 nm) ao do filme crescido em STO (110) que foi de 405 nm.

### 3.5 Propriedades fotocatalíticas dos filmes

A decomposição fotocatalítica do RNL pelo BaSnO<sub>3</sub> puro e dopado com 10% de ferro, para os substratos de SiO<sub>2</sub>, safira-R e LAO (100) é apresentada na Figura 3.12. As soluções foram submetidas a tempos de irradiação de 2 e 4 h.



**Figura 3.12:** Cinética de decomposição fotocatalítica do RNL pelo BSO e BSO-10Fe em substratos: a) SiO<sub>2</sub>; b) Safira-R e c) LAO (100)

Analisando a Figura 3.12 pode-se observar que, após 2 h de irradiação, os filmes não dopados policristalinos apresentaram eficiências fotocatalíticas semelhantes e quando submetidos a um tempo de 4 h, observa-se que os filmes depositados em SiO<sub>2</sub>

apresentaram uma maior eficiência fotocatalítica quando comparado aos filmes depositados em safira – R e LAO. Percebe-se também que as amostras dopadas com Fe apresentaram melhores porcentagens de descoloração, o que pode estar relacionado com a maior quantidade de defeitos produzidos com a entrada do ferro na estrutura, além da capacidade do  $\text{Fe}^{3+}$  em participar da reação diminuindo a taxa de recombinação, propriedade apresentada para os pós no capítulo 2. Os filmes depositados em LAO apresentaram menores eficiências fotocatalíticas. Sales [30] preparou filmes de  $\text{Sr}_{1-x}\text{Ba}_x\text{SnO}_3$  depositados em LAO (100), e observou uma menor atividade na degradação fotocatalítica do RNL quando comparado aos materiais policristalinos. O autor ressalta que a menor desordem, observada pela fotoluminescência, dificultou o processo fotocatalítico. A tabela 3.5 apresenta os resultados quantitativos de descoloração das amostras, com base na intensidade da banda em 411 nm, referente ao grupo azo (-N=N-).

**Tabela 3.5:** Percentual de descoloração das soluções de RNL após os ensaios fotocatalíticos

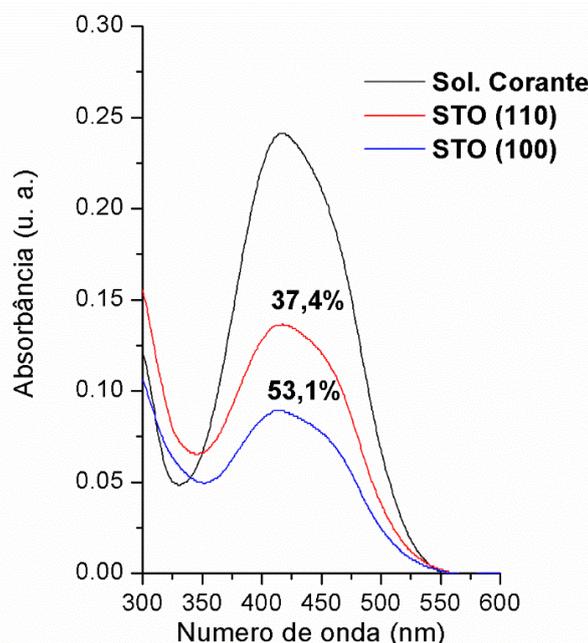
Filme fino	Substrato	% Descoloração	
		2 h	4 h
BSO	Sílica	28	63
BSO-10Fe	Sílica	43	75
BSO	Safira-R	36	45
BSO-10Fe	Safira-R	43	52
BSO	LAO (100)	30	43
BSO-10Fe	LAO (100)	34	49

Os filmes de BSO e BSO-10Fe depositados em  $\text{SiO}_2$  apresentaram cerca de 63% e 75% de eficiência na descoloração do RNL, um rendimento superior a 20% quando comparado aos outros filmes. Esse resultado indica que a presença de diferentes orientações provavelmente aumentou a quantidade de sítios ativos aumentando assim sua eficiência fotocatalítica. Além disso, esses filmes

apresentaram alta performance quando comparado aos seus respectivos pós, tendo em vista valores mássicos muito inferiores e eficiências fotocatalíticas elevadas.

### 3.5.1 Influência das orientações (100) e (110) na eficiência fotocatalítica do BaSnO<sub>3</sub>

A figura 3.13 mostra a influência das orientações (100) e (110) do BaSnO<sub>3</sub> depositado em substrato de STO na eficiência fotocatalítica de descoloração do corante remazol com um tempo de 4h.



**Figura 3.13:** Cinética de decomposição fotocatalítica do RNL pelo BSO em substratos de STO (100) e STO (110)

Para os filmes epitaxiais crescidos em STO, a face {100} terminal exposta na superfície parece ser a de maior energia, tendo maior reatividade que a face {110} na fotodegradação do remazol. Akihiko et. al. [162] estudando a condutividade de filmes finos de SrRuO<sub>3</sub> com orientação epitaxial em diferentes planos (100), (110) e (111) em substrato de STO, verificaram que o elétron pode ser transportado facilmente paralelamente na direção [100] através do orbital *p-d* hibridizado. Por outro lado, as distâncias entre os octaedros vizinhos

mais próximos na direção [110] é duas a três vezes maior do que na direção [100]. Alguns trabalhos utilizaram diferentes materiais orientados na atividade fotocatalítica [163-165]. Segundo Kumar et. al. [165] as energias superficiais calculadas para as faces {100} e {110} do  $\text{NaNbO}_3$ , mostraram que entre as duas faces, a família {h00} do  $\text{NaNbO}_3$  cúbico possui maior energia superficial e, portanto, é a mais reativa. Como todas as seis faces no cubo são equivalentes, todas elas mostraram a mesma reatividade e não houve margem para a transferência de carga interna entre as faces. No entanto, no caso do  $\text{NaNbO}_3$  ortorrômbico, o grande espaço entre as energias de superfície da face {110} resultou em separação de carga de elétrons e buracos. Essa transferência de carga criou oxidação e redução adequadas que ajudou a melhorar a atividade fotocatalítica desse material. Contudo, para a face {100}, a presença de seis planos equivalentes altamente energéticos resultou em um aprimoramento substancial na fotoquímica e um melhor desempenho na atividade fotocatalítica para degradação do corante.

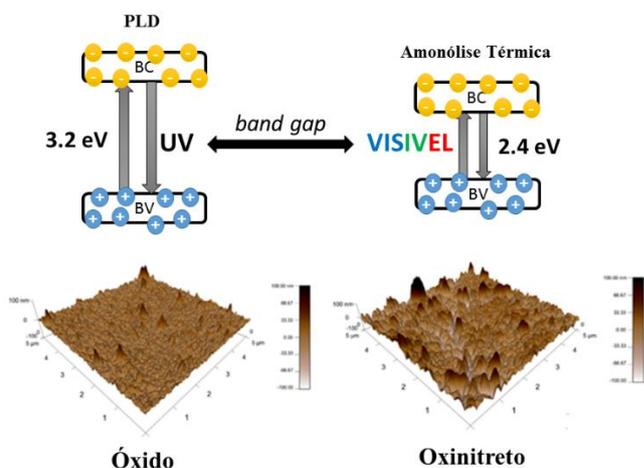
### 3.6 Conclusões parciais

Os filmes finos de  $\text{BaSn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$  ( $x = 0, 5$  e  $10\%$ ) foram preparados com sucesso através do método PLD. Os filmes obtidos foram monofásicos e possuem propriedades estruturais e morfológicas bem definidas. Os filmes depositados sobre  $\text{SiO}_2$  e Safira-R se apresentaram policristalinos, enquanto aqueles depositados sobre  $\text{LaAlO}_3$  (100) e  $\text{SrTiO}_3$  [(100)(110)] se apresentaram epitaxiais. Comparando os filmes orientados pôde-se observar que os depositados em STO apresentaram-se com uma melhor qualidade na orientação do que aqueles depositados em LAO.

Em se tratando da fotocatalise, os filmes de BSO e BSO-10Fe depositados em  $\text{SiO}_2$  apresentaram melhores rendimentos fotocatalíticos na descoloração do RNL, já em relação aos filmes

depositados sobre STO, verificou-se que o plano (100) é mais energético do que o (110). A boa performance dos filmes sobre SiO<sub>2</sub> pode estar relacionada à presença de diferentes faces que provavelmente aumentou a quantidade de sítios ativos o que levou a uma maior eficiência no processo

## CAPÍTULO IV: Síntese e propriedades fotocatalíticas de filmes finos de BaSnO<sub>3</sub>:Fe,N



A síntese, estrutura cristalina e as propriedades ópticas de oxinitretos de filmes finos com fórmula geral (BaSnO<sub>3</sub>:Fe,N) foram investigados. Os filmes previamente depositados em substratos de sílica, Safira-R e LAO foram submetidos à

amonólise térmica para preparação dos oxinitretos. Suas propriedades foram investigadas por meio de difração de raios-X (DRX), microscopia eletrônica de varredura acoplada a EDS (MEV-EDS), microscopia de força atômica (AFM) e espectroscopia de UV-VIS. Os resultados mostraram que os filmes são policristalinos e mantiveram a estrutura perovskita, tendo morfologias similares independente do substrato utilizado. Medições de transmitância UV-Vis mostraram uma forte diminuição nos valores de energia de band gap para os oxinitretos em comparação com os respectivos óxidos. As eficiências fotocatalíticas foram investigadas para efeito de comparação com seus respectivos óxidos na forma de filmes e pós, e assim como nos óxidos, os filmes depositados em SiO<sub>2</sub> tiveram melhores desempenhos.

### 4. Introdução

As investigações dos oxinitretos do tipo perovskita têm sido, na sua maioria, realizados em amostras na forma de pó. A maioria dos oxinitretos tipo perovskita ABX<sub>3</sub> sintetizados e caracterizados contém Ti, Zr, Ta, Nb e Mo [166-170] como cátion B e diferentes metais alcalino-terrosos e terras raras no sítio A.

Oxinitretos de filmes finos estão sendo testados em dispositivos ótico-eletrônicos e sensores de gás [171-173]. Embora filmes finos sejam candidatos promissores para fotocatalise, poucas pesquisas até agora foram realizadas relativas à sua nitretação, o que pode estar relacionado com a dificuldade de incorporação do nitrogênio em estruturas com baixa densidade e alta cristalinidade ou pela instabilidade de filmes finos, conforme relatado em alguns artigos [174-175].

Entre as técnicas utilizadas, pode ser citada a deposição por laser pulsado (PLD), empregada para a síntese de filmes finos de perovskitas  $\text{LaTiO}_2\text{N}$  orientados de forma epitaxial em substratos de  $\text{MgO}$  (100) e  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (0001) e comparadas com sua forma policristalina em aplicações fotocatalíticas [176]. Verificou-se que os filmes finos epitaxiais com diferentes crescimentos podem diferir em cerca de 50% na eficiência fotocatalítica, e alguns podem ser até 5 vezes mais ativos do que para amostras policristalinas.

David et. al. [169] prepararam filmes finos de  $(\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x})_{1+y}\text{Ti}_{1-y}\text{O}_3\text{N}$  sobre substrato de safira pelo método PED (*pulsed electron deposition*) e verificaram que embora os níveis de nitrogênio incorporados dentro da estrutura da perovskita pareçam ser muito baixos, conforme determinado por análise de XPS, foram observadas melhorias nas propriedades dielétricas quando comparado ao respectivo óxido. Marozau [170] sintetizaram filmes finos de  $\text{SrTiO}_3\text{N}$  pelo método PLD depositados em diferentes substratos orientados (STO (001),  $\text{LaAlO}_3$  (001) e  $\text{MgO}$  (001)). A incorporação do nitrogênio nos filmes finos de  $\text{SrTiO}_3$  resultou em um aumento da absorção ótica de 370 nm para 500 nm que está associado com os estados localizados N (2p) com energia cerca de 0,7 eV maior do que a energia da banda de valência do  $\text{SrTiO}_3$  puro.

A forma mais utilizada na preparação desses materiais (em especial do  $\text{LaTiO}_{3-x}\text{N}_x$ ) é a deposição direta de filmes finos de oxinitreto em uma única etapa, por RF Magnetron Sputtering com um plasma de

nitrogênio reativo [36-37]. Oxinitretos [171], e até mesmo nitretos puros [172], podem ser utilizado como um alvo para a deposição do filme. Nesse sentido, filmes de  $\text{LaTiO}_{3-x}\text{N}_x$  ( $x = 0-0,75$ ) estão sendo obtidos a partir de um alvo  $\text{LaTiO}_2\text{N}$ , sendo que o teor de N pode variar como uma função da temperatura do substrato, composição do gás e energia RF [173]. Os filmes resultantes contendo N apresentaram condutividade melhorada e menor *band gap* em comparação com os filmes sem azoto, provavelmente devido à formação de  $\text{Ti}^{3+}$ . Um dos primeiros estudos sobre a preparação de filmes finos do tipo perovskita oxinitreto foi realizado com niobato de bário e lantânio [171]. A partir de alvos feitos de pós de nitreto comerciais,  $\text{BaNb}(\text{O}_y\text{N})_x$  e  $\text{LaNb}(\text{O}_y\text{N}_2)_x$ , filmes com uma ampla gama de composição aniônica foram preparados utilizando uma atmosfera de  $\text{Ar}/\text{N}_2$ , gerando materiais com alta resistividade  $\sim 10^2-10^3$  Ohm-cm.

Até o presente momento não há relatos na literatura da preparação de filmes finos de estannatos oxinitretos, o que torna esse material de grande interesse na investigação das possíveis propriedades que venham a adquirir com o processamento de amonólise.

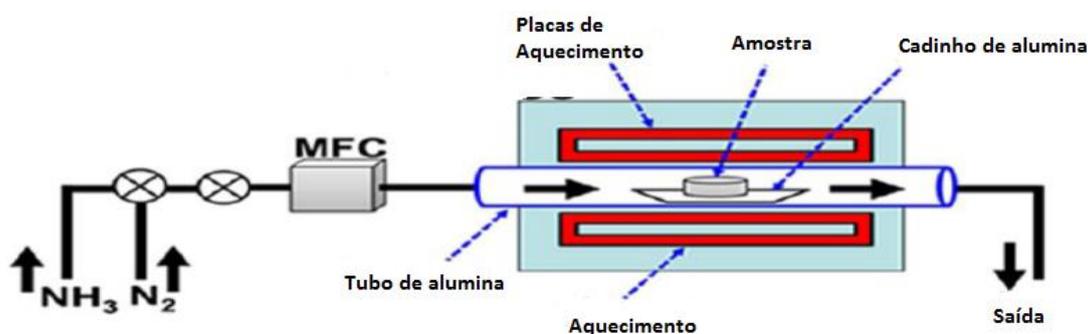
#### 4.1 Procedimento Experimental

Os filmes foram preparados usando as mesmas condições de deposição por PLD, como pressão de oxigênio, energia do laser, frequência e distância alvo-substrato, apresentados no capítulo 3. Os filmes finos foram depositados sobre sílica a 25°C, 350°C ou 700°C, para verificar as melhores condições na nitretação, sendo denominadas BSO-25, BSO-350 e BSO-700, respectivamente. Após amonólise, esses filmes receberam as denominações BSN-25, BSN-350 e BSN-700, respectivamente. Após a otimização da síntese foram preparados filmes finos depositados em safira – R e LAO (100).

As amostras de  $\text{BaSn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$  ( $x = 5$  e  $10\%$ ) denominadas de BSN – 5Fe e BSN – 10Fe foram nitretadas em um forno tubular horizontal sob um fluxo de gás de  $\text{NH}_3$  ( $20 \text{ L h}^{-1}$ ) variando o tempo e temperatura de reação. A taxa de aquecimento foi de  $10^\circ\text{C min}^{-1}$  e arrefecimento inercial usando um fluxo de  $\text{N}_2$  foi de  $20 \text{ L h}^{-1}$ ). A figura 4.1 apresenta o reator utilizado para preparação dos oxinitretos.



a)



b)

**Figura 4.1:** a) Reator tubular com fluxo de  $\text{NH}_3$  e  $\text{N}_2$  usado para preparação dos oxinitretos e b) esquema do reator

As caracterizações dos filmes foram realizadas por difração de raios-X (DRX), microscopia eletrônica de varredura (MEV-EDS), espectroscopia de UV-vis (UV-VIS), conforme descrito no capítulo 3. Além dessas análises foi utilizada a microscopia de força atômica para verificar o comportamento da superfície dos filmes antes e após a

amonólise térmica, as análises foram realizadas no modo não contato usando um equipamento Agilent 5500 series com área de varredura de  $5 \times 5 \mu\text{m}^2$ .

Todas as sínteses e caracterizações foram realizadas no laboratório do grupo "Chimie du Solide et Matériaux" e a nitreção no grupo "Verres et Céramiques", ambos do "Institut des Sciences Chimiques de Rennes", Universidade de Rennes 1, Rennes, França durante o período de doutorado sanduíche.

## 4.2 Resultados e discussões

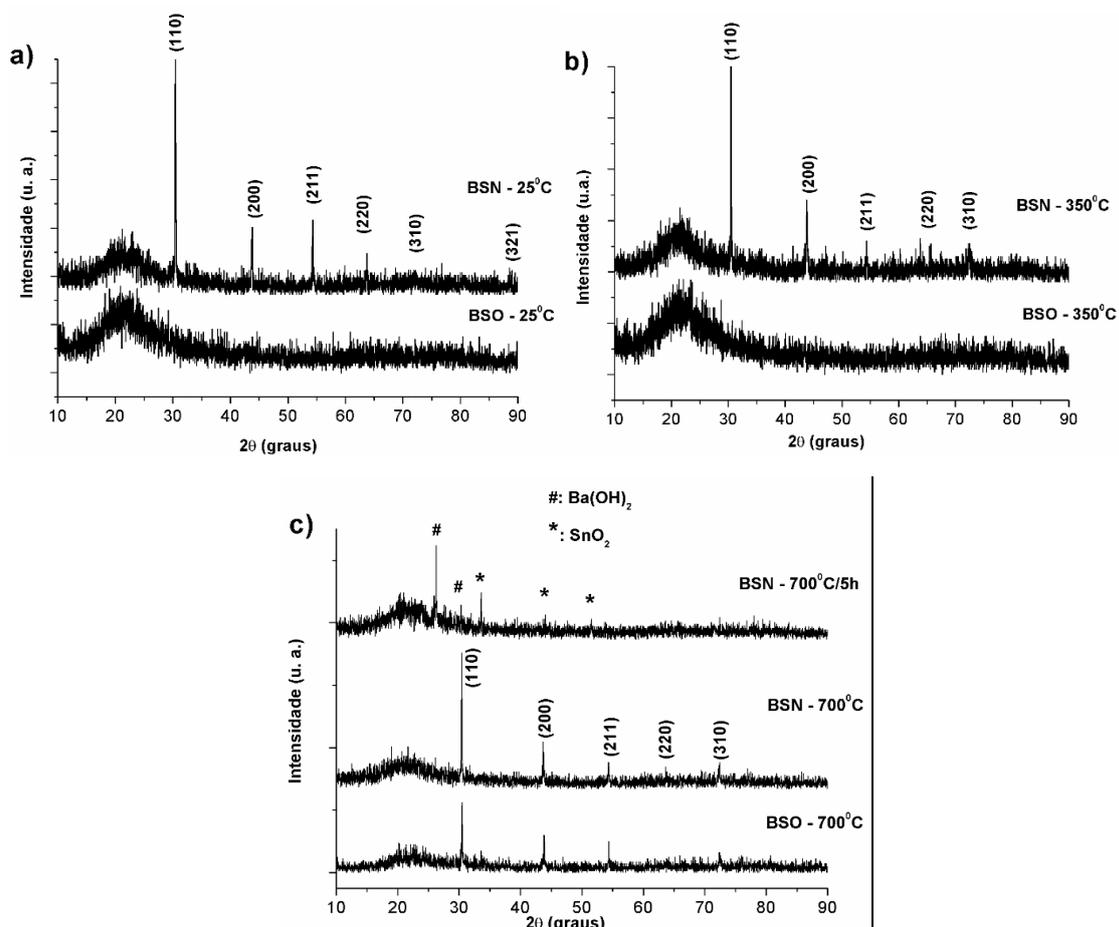
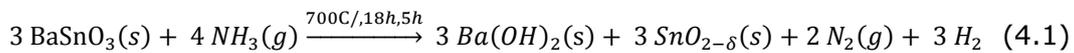
### 4.2.1 Otimização da nitreção de filmes finos $\text{BaSnO}_3$

A tabela 4.1 apresenta as propriedades dos filmes depositados em substrato de sílica antes e após a amonólise térmica. A figura 4.2 mostra o DRX dos filmes de  $\text{BaSnO}_3$  depositados em substrato de sílica utilizando diferentes temperaturas de deposição por PLD e nitretados a  $600^\circ\text{C}$  e  $700^\circ\text{C}$  durante 5 h de amonólise.

**Tabela 4. 1:** Propriedades dos filmes amorfos e policristalinos antes e após a amonólise térmica em substrato de sílica

Amostras	Temperatura no PLD ( $^\circ\text{C}$ )	Tempo no PLD (min)	Fase Cristalina	Espessura (nm)
Antes da exposição ao $\text{NH}_3$				
BSO-25	25	20	Amorfo	800
BSO-350	350	20	Amorfo	380
BSO-700	700	20	Pm3m	231
Amostras	Temperatura ( $^\circ\text{C}$ )	Tempo (h)	Fase Cristalina	Espessura (nm)
Após a exposição ao $\text{NH}_3$				
BSN-25	600	18	Decomposição	---
	600	5	Pm3m	600
	700	5	Decomposição	---
BSN-350	600	5	Pm3m	270
BSN-700	600	18	Decomposição	---
	600	5	Pm3m	320
	700	5	Decomposição	---

A estrutura cristalina Pm3m do BaSnO<sub>3</sub> se decompõe durante a amonólise nas condições de 700°C/5 h e a 600°C/18 h de reação para todos os filmes. O DRX do filme BSN-700 tratado a 700°C/5 h indica que ocorreu a decomposição da fase cristalina do BaSnO<sub>3</sub> em SnO<sub>2</sub> e Ba(OH)<sub>2</sub> de acordo com a equação 4.1. O mesmo foi observado por Lobo [15], quando submeteu o SrSnO<sub>3</sub> a temperaturas superiores na amonólise térmica (750°C/8h). Os autores observaram a formação da fase secundária de SrSn(OH)<sub>6</sub>, causado pela decomposição da fase principal e posterior hidratação devido ao mecanismo de reação na amonólise térmica.

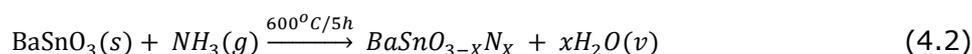


**Figura 4.2:** DRX dos Filmes finos de BaSnO<sub>3</sub> (BSO) e BaSn(O,N)<sub>3</sub> (BSN) depositados em sílica em diferentes condições: a) BSO-25 e BSN-25 (600°C/5 h); b) BSO-350 e BSN-350 (600°C/5 h) e c) BSO-700 no primeiro DRX, BSN-700 (600°C/5h) para o segundo, BSN-700 (700°C/5 h) para o terceiro.

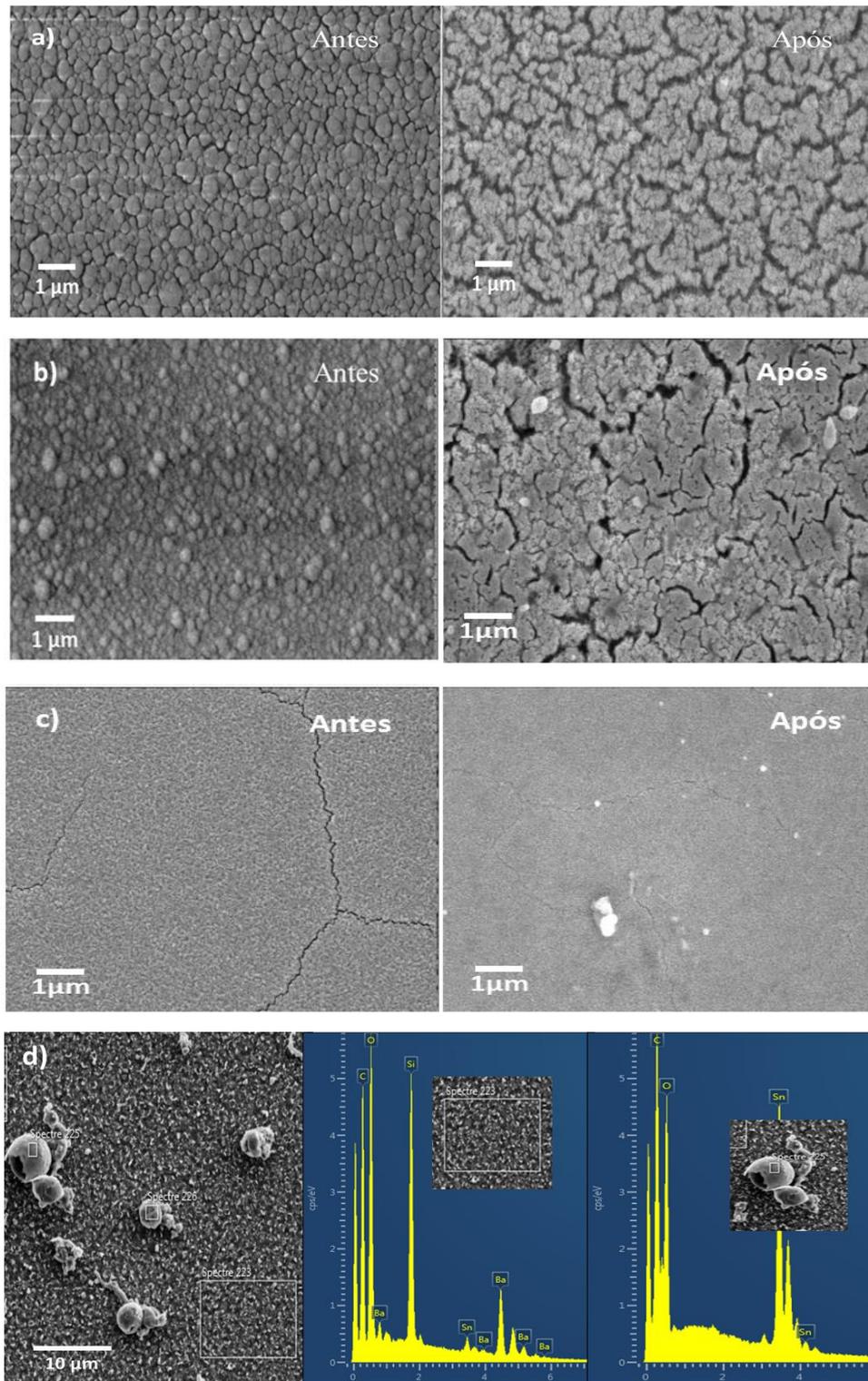
Todos os filmes nitretados a temperatura de 600°C e tempo de 5h apresentaram a estrutura cristalina da perovskita, ou seja, os filmes amorfo cristalizaram enquanto o policristalino manteve a estrutura. Diferentes espessuras foram obtidas para filmes preparados por PLD em diferentes temperaturas de deposição. Observa-se um pequeno deslocamento do pico (110) no sentido de ângulos inferiores para o oxinitreto indicando possivelmente a entrada do nitrogênio na rede, conforme apresentado na equação 4.2. Como o N<sup>3-</sup> possui raio iônico maior do que o O<sup>2-</sup>, e os oxinitretos apresentam maior potencial de polarização, ocorre uma expansão no parâmetro de rede e uma desordem a longo alcance acarretando em menores tamanhos de cristalitos para os oxinitretos quando comparado com o óxido (tabela 4.2).

**Tabela 4.2:** Análises estruturais dos fotocatalisadores após exposição a NH<sub>3</sub>, a 600°C/5 h, comparado com o óxido policristalino.

Amostras	Parâmetro de rede 'a' (Å)	2θ (graus)	FWHM	TC (nm)
BaSnO <sub>3</sub>	4.11	30.70	0.14	93.4
BSN - 25	4.12	30.58	0.23	41.5
BSN - 350	4.12	30.60	0.19	55.3
BSN - 700	4.11	30.69	0.16	77.0



A figura 4.3 mostra as microestruturas e espectros de EDS dos filmes antes e após a nitretação nas condições otimizadas a 600°C durante 5 h de exposição a NH<sub>3</sub>. Também foram realizadas as análises de um filme nitretado em temperaturas mais altas (700°C/5 h) para verificar quais estruturas são formadas nessas condições e compreender melhor o processo de amonólise.

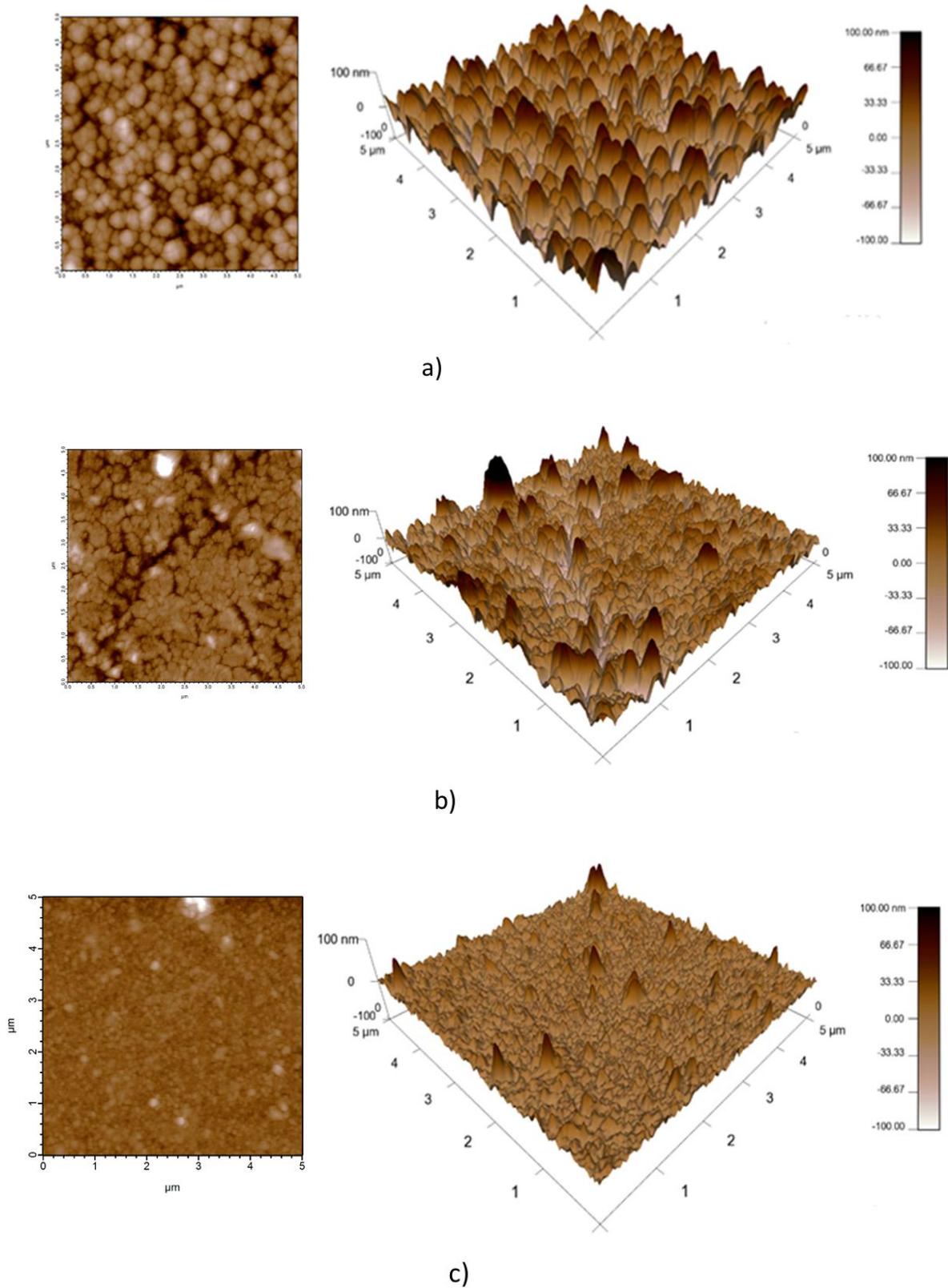


**Figura 4.3:** MEV-EDS dos filmes finos de  $\text{BaSnO}_3$  (BSO) e  $\text{BaSn}(\text{O},\text{N})_3$  (BSN) depositados em sílica em diferentes condições: a) BSO-25 submetido à amonólise térmica a  $600^\circ\text{C}/5$  h; b) BSO-350 submetido à amonólise térmica a  $600^\circ\text{C}/5$  h; c) BSO-700°C submetido a amonólise térmica a  $600^\circ\text{C}/5$  h d) BSO-25 submetido à amonólise térmica a  $700^\circ\text{C}/5$  h.

Para os filmes BSO-25 e BSO-350, observa-se uma morfologia esférica com tamanho de partículas em torno de 0,5  $\mu\text{m}$  e 0,3  $\mu\text{m}$ , respectivamente. Quando submetidos à amonólise térmica verifica-se uma diminuição do tamanho dos grãos e um aumento na porosidade, sendo mais perceptível para o filme BSN-25. Esse resultado surge devido à densificação do filme, com maior aproximação dos grãos, o que deve acontecer por um processo térmico de coalescência de grãos. Esse processo de densificação pode ser o responsável pela porosidade observada, uma vez que o substrato impede a retração do material em todas as direções, como geralmente acontece nos sistemas *bulk*, durante o tratamento térmico em temperaturas mais elevadas. Desse modo, o filme não retrai por igual no plano do substrato, gerando a porosidade observada. Para o filme policristalino depositado a 700°C observa-se uma superfície comparativamente mais lisa e homogênea e espessura da ordem de 320 nm, não havendo mudanças significativas na superfície após a nitretação, o que pode estar relacionado com a dificuldade de incorporação do nitrogênio em uma estrutura com alto grau de cristalinidade.

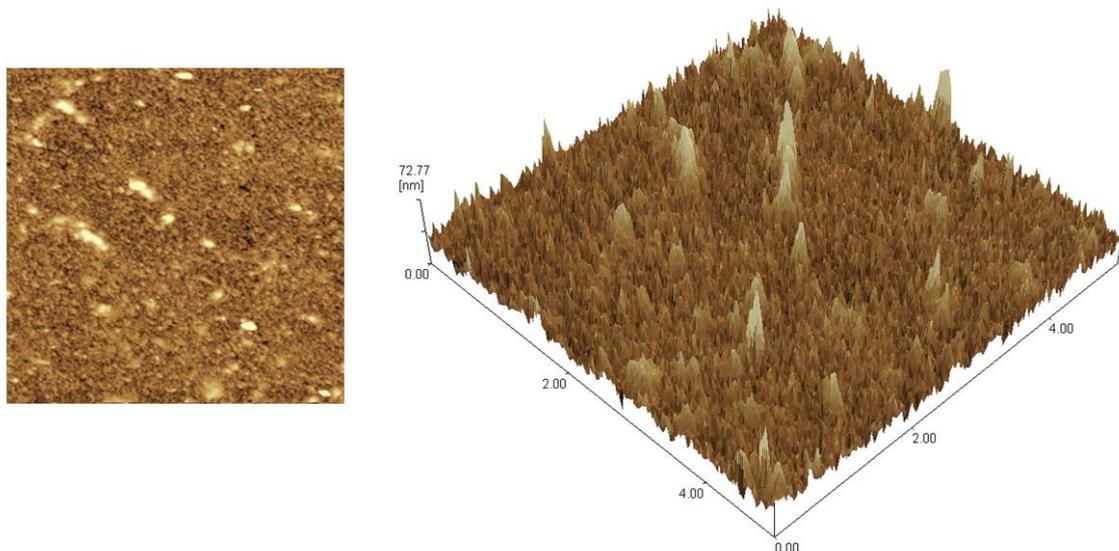
A figura 4.3d mostra o filme decomposto quando submetido à amonólise a 700°C/5 h, que apresentou a formação de duas fases. Segundo as análises de DRX e EDS, as esferas são SnO<sub>2</sub> juntamente com pequenos grãos adsorvidos na superfície, enquanto a parte mais escura e homogênea é o Ba(OH)<sub>2</sub>. De acordo com Li et. al. [177], as perovskitas apresentam um limite de tolerância para acomodar o nitrogênio na estrutura. Desse modo, a alta concentração de nitrogênio causada por condições de síntese mais elevadas deve levar à decomposição da estrutura cristalina de BaSnO<sub>3</sub>.

A figura 4.4 mostra as análises de AFM dos filmes finos na forma de oxinitreto depositados em substrato de sílica em diferentes condições.



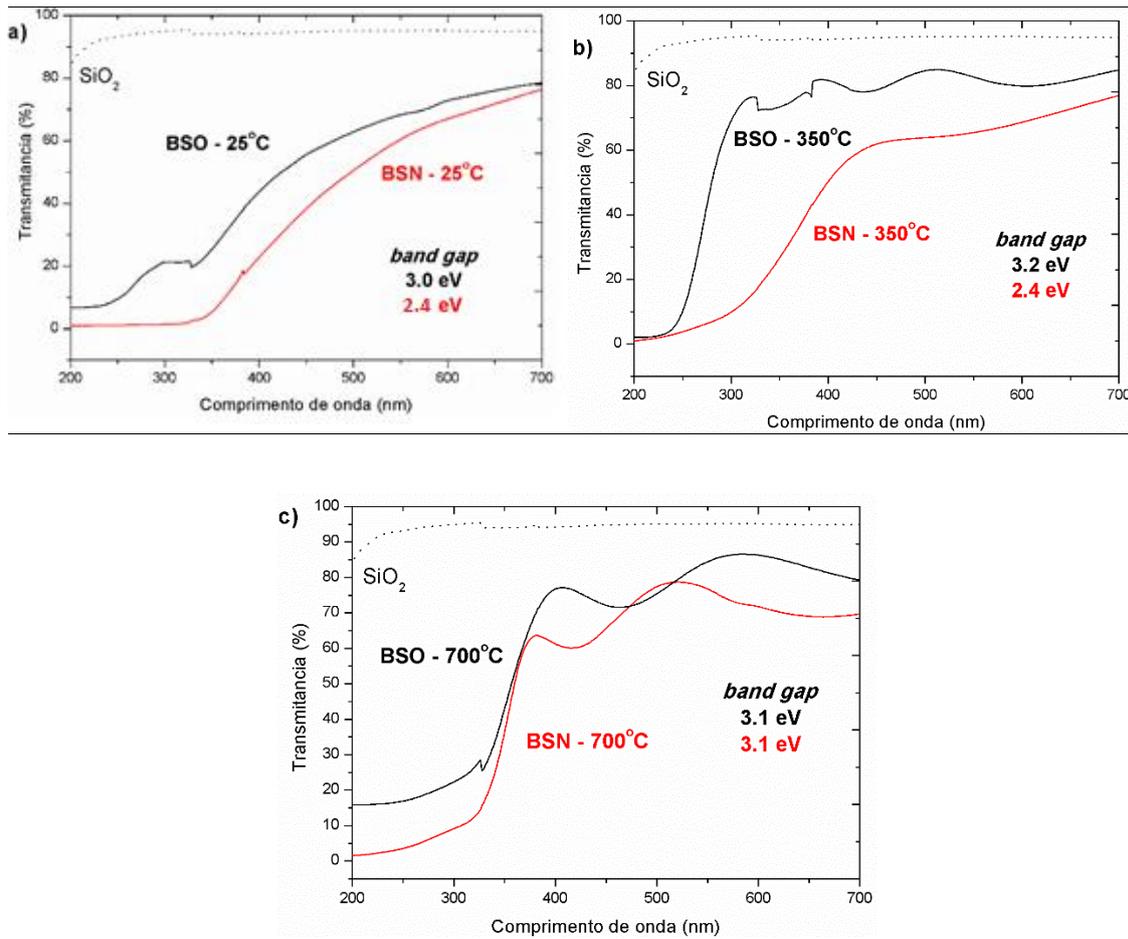
**Figura 4.4:** Micrografia por AFM dos filmes finos depositados em substrato de sílica, após nitretação a 600°C/5 h. a) BSN-25; b) BSN-350 e c) BSN-700.

O filme BSN-25 é formado por grãos esféricos da ordem de 0,5  $\mu\text{m}$ , e apresenta uma rugosidade de 35,82 nm; o filme BSN-350 é menos homogêneo e tem rugosidade de 17,5 nm; já o filme BSN-700 é formado por grãos de 200 nm e uma rugosidade bem inferior de 10,8 nm, compatível com a menor porosidade observada por MEV. A comparação deste último filme com o material depositado a 700°C, antes da nitretação (figura 4.5), não indica mudanças significativas na rugosidade, uma vez o óxido apresentou uma rugosidade de 9,75 nm. Também foram observados grãos menores para o óxido que é compreensível porque a temperatura de sinterização aplicado ao óxido foi superior à da amonólise térmica.



**Figura 4. 5:** Micrografia por AFM do filme fino na forma de óxido depositado em substrato de sílica a 700°C.

A figura 4.6 mostra os espectros de transmitância dos filmes  $\text{BaSnO}_3$  e  $\text{BaSnO}_{3-x}\text{N}_x$  depositados em substrato de sílica. A largura da oscilação e o índice de refração do filme dependem da espessura observada.



**Figura 4.6:** Espectros UV-Vis dos filmes finos na forma de óxido e nitretados a 600°C/5 h, depositados em substrato de sílica

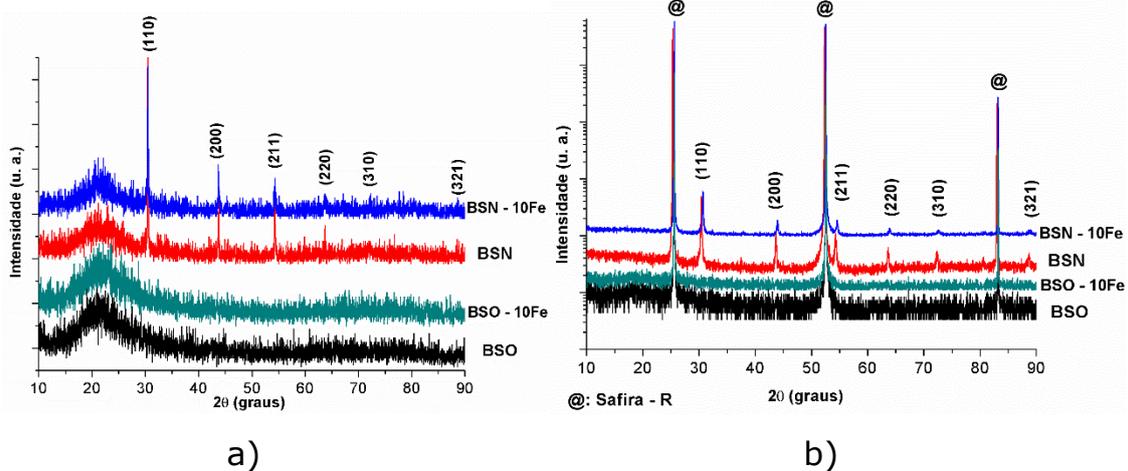
Para os filmes BSO-25, observa-se uma absorção em torno de 3,0 eV, enquanto que para filme BSO-350, essa absorção ocorre por volta de 3,2 eV. Os filmes BSN-25 e BSN-350 cristalizados em atmosfera de  $\text{NH}_3$  mostram uma mudança de absorção do UV para a região visível devido a uma diminuição de seu band gap para 2,4 eV, respectivamente, indicando que ocorreu a substituição parcial do  $\text{O}^{2-}$  por  $\text{N}^{3-}$ . Por outro lado, não observa-se variação significativa do valor do band gap para o filme BSN-700 quando comparado com seu respectivo óxido, refoçando uma maior dificuldade de incorporação do nitrogênio substituindo o oxigênio na rede, provavelmente devido à alta cristalinidade da estrutura e alta densidade, indicada pela morfologia do filme.

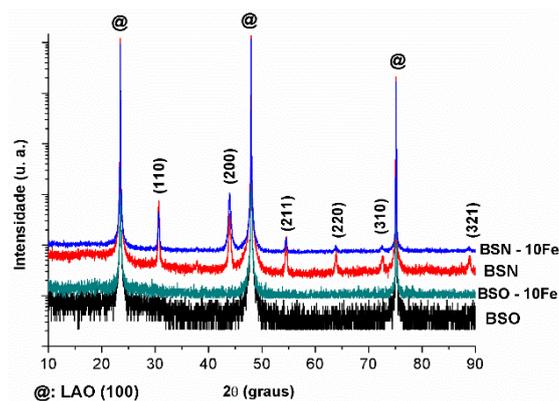
Dados da literatura demonstram que o deslocamento do comprimento de onda está correlacionado com a inserção de azoto na rede cristalina modificando a estrutura eletrônica do óxido [178]. O nitrogênio ( $\chi = 3,04$ ) é menos eletronegativo que o oxigênio ( $\chi = 3,44$ ), logo os níveis de ( $N_{2p}$ ) são energeticamente localizados acima dos níveis  $O_{2p}$  e essa mistura de níveis conduz a um estreitamento no band gap [179].

A sobreposição do band gap com o espectro solar faz com que esta classe de materiais seja interessante para aplicações como fotocatalisadores utilizando diferentes regiões do espectro e reação com células fotoquímicas [37, 38, 180].

#### 4.2.2 $BaSn_{1-x}Fe_x(O,N)_3$ ( $x = 0$ e 10% em mol)

A figura 4.7 apresenta as análises de DRX dos filmes puros (BSO) e dopados com 10% de ferro (BSO-10Fe) preparados por PLD a temperatura ambiente em diferentes substratos e seus respectivos oxinitretos (BSN e BSN-10Fe), todos obtidos a partir da amonólise térmica a 600°C durante 5 h.





c)

**Figura 4.7:** DRX dos filmes finos BSO e BSO-10Fe antes da nitretação e os respectivos oxinitretos (BSN e BSN-10Fe) preparados a 600°C/5 h e depositados em: a) sílica, b) Safira-R e c) LAO

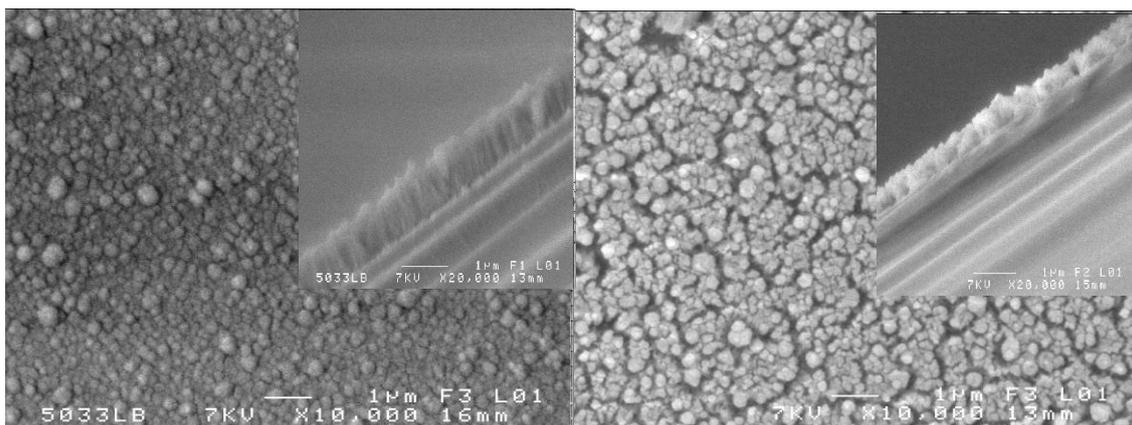
Pode-se observar que os filmes amorfos submetidos à amonólise térmica cristalizaram na estrutura  $Pm3m$  do  $BaSnO_3$  sem formação de fase secundária. Também nota-se que todos os filmes são policristalinos para esses substratos e todos apresentaram, em comparação aos filmes óxidos cristalinos, um deslocamento dos picos para ângulos inferiores e um aumento do parâmetro de rede o que pode estar relacionado com a entrada do nitrogênio na estrutura (tabela 4.3). Além disso nota-se uma maior desordem a longo alcance na estrutura como apresentado nos dados de FWHM.

**Tabela 4.3:** Análises estruturais dos filmes após exposição a  $NH_3$ , comparado com o óxido policristalino.

Amostras	Parâmetro de rede 'a' (Å)	2θ (graus) (110)*/(200)**	FWHM (110)*/(200)**	Substrato
BSO	4.11	30.70*	0.09*	SiO <sub>2</sub>
BSO-10Fe	4.11	30.83*	0.13*	SiO <sub>2</sub>
BSO	4.12	30.73*	0.09*	Safira - R
BSO-10Fe	4.10	30.80*	0.14*	Safira - R
BSO	4.11	44.00**	0.28**	LAO
BSO-10Fe	4.12	44.10**	0.28**	LAO
BSN	4.12	30.47*	0.17*	SiO <sub>2</sub>
BSN - 10Fe	4.13	30.46*	0.18*	SiO <sub>2</sub>
BSN	4.14	30.39*	0.17*	Safira - R
BSN - 10Fe	4.14	30.41*	0.19*	Safira - R
BSN	4.13	43.49**	0.51**	LAO
BSN - 10Fe	4.14	43.40**	0.65**	LAO

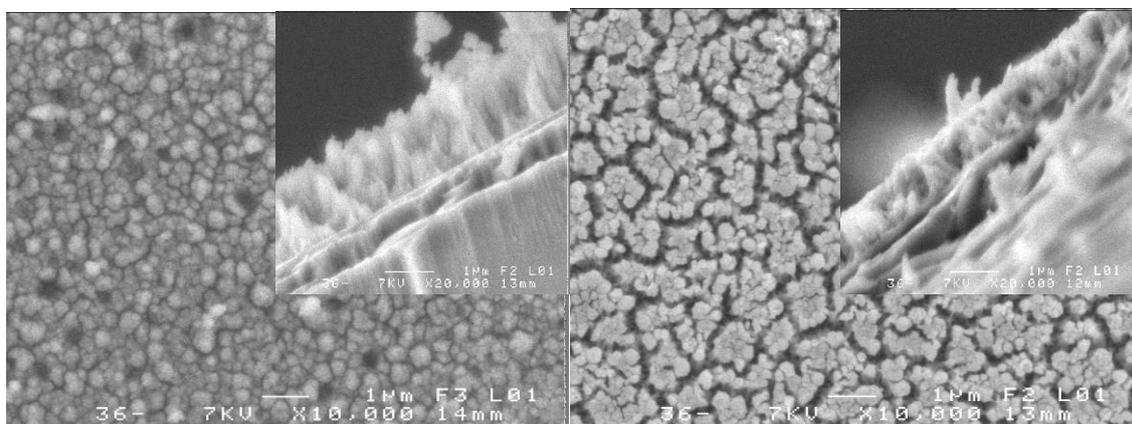
Uma diferença com relação aos óxidos foi observada para os filmes depositados em LAO, em que não foi observada uma orientação preferencial do filme como esperado e sim um crescimento policristalino com uma pequena tendência de crescimento orientado no plano (200). Isso pode estar relacionado com o aumento da diferença entre os parâmetros de rede filme/substrato, uma vez que com a entrada do nitrogênio há um aumento do parâmetro de rede do filme elevando o mismatch de 8,4% para 9% no filme BSN e 9,2% no filme BSN-10Fe.

As figuras 4.8 a 4.10 mostram as microestruturas dos filmes antes e após a amonólise térmica e suas respectivas seções transversais, para os diferentes substratos.



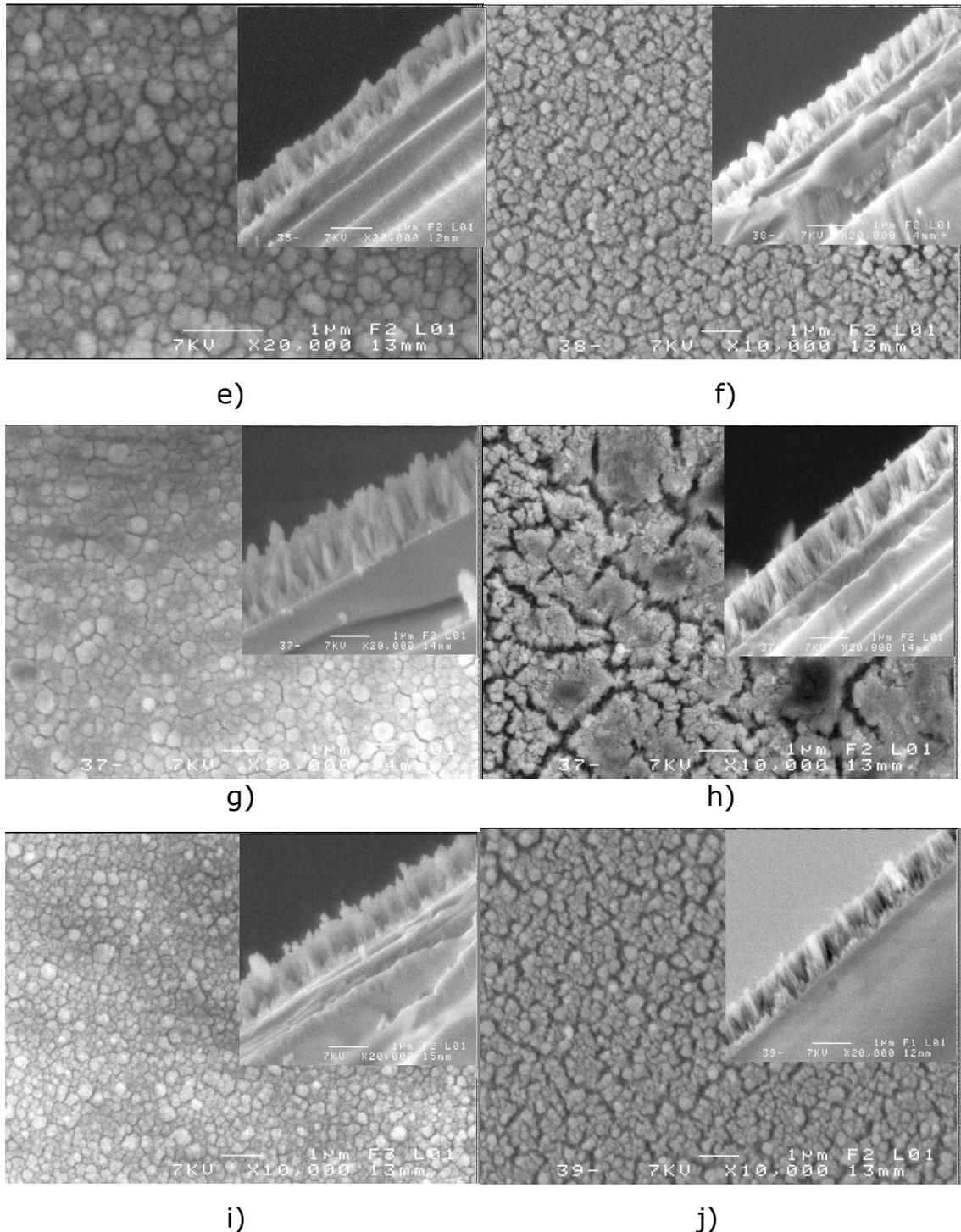
a)

b)



c)

d)



**Figura 4.8:** MEV dos filmes finos depositados em diferentes substratos, antes e após a amonólise térmica a 600°C/5 h. Sílica: a) BSO-10Fe; b) BSN-10Fe. Safira: c) BSO; d) BSN; e) BSO - 10Fe; f) BSN - 10Fe. LAO: g) BSO; h) BSN; i) BSO-10Fe; j) BSN - 10Fe.

Para todos os filmes, depositados em diferentes substratos, uma morfologia esférica foi observada antes da nitretação. Após cristalização e amonólise térmica, observa-se uma mudança nas

morfologias dos filmes com aumento da porosidade, além de uma diminuição significativa na espessura dos filmes após amonólise, conforme apresentado na Tabela 4.4. Essa redução na espessura é mais uma indicação do processo de densificação do filme durante o tratamento térmico para amonólise, sendo causada por uma retração perpendicular ao plano do filme. No plano do filme, a retração não ocorre porque o filme está preso ao substrato, levando ao aumento da porosidade.

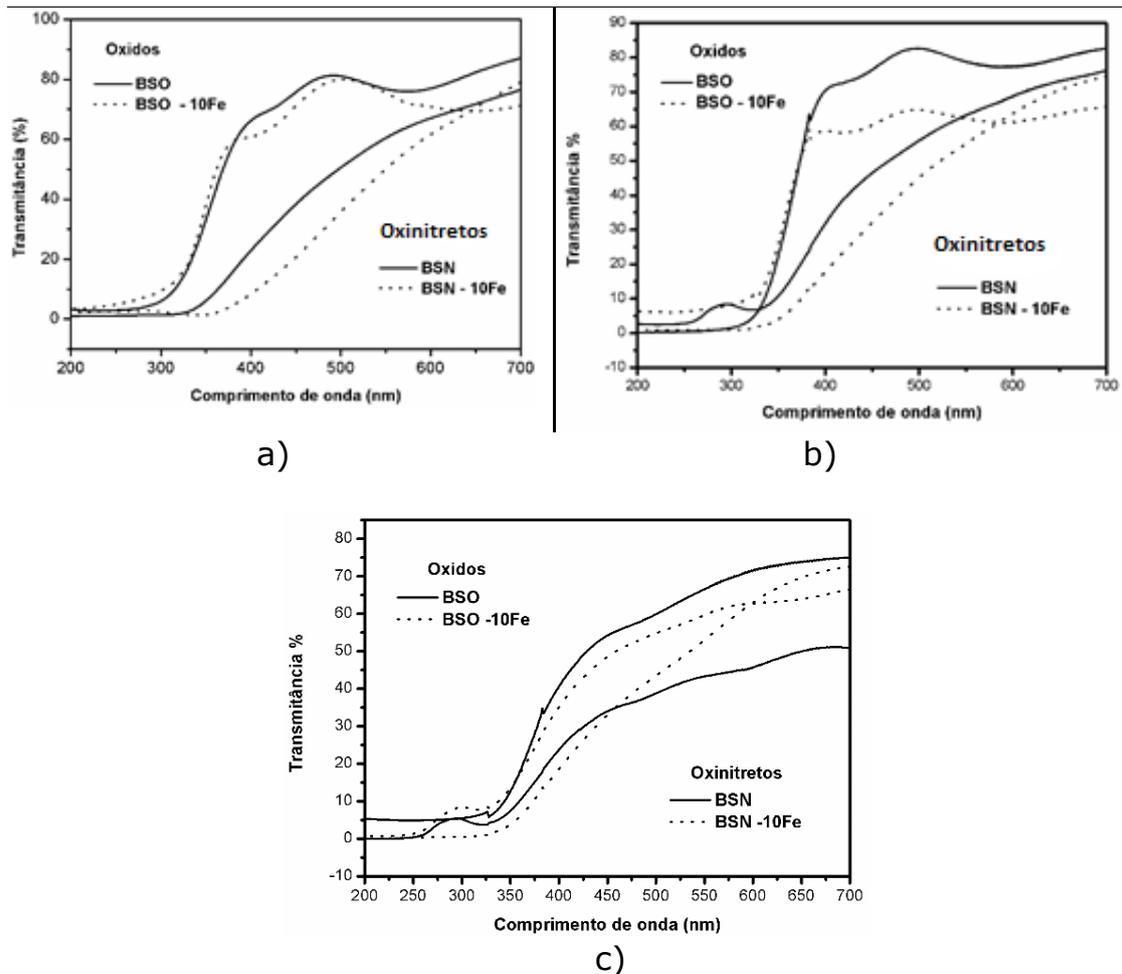
Para os filmes depositados em Safira – R, e em LAO, observa-se, também, uma diferença significativa influenciada pelo dopante mostrando que os filmes dopados apresentaram uma maior compactação quando comparados aos puros. A semelhança dos filmes depositados em LAO com os filmes depositados em safira–R surge também devido ao crescimento policristalino, ou seja não houve influência do substrato no crescimento desses filmes quando submetidos a atmosfera de  $\text{NH}_3$ .

**Tabela 4.4:** Espessura dos filmes em nanômetros

<b>Substrato</b>	<b>BSO</b>	<b>BSN</b>	<b>BSO-10Fe</b>	<b>BSN-10Fe</b>
Sílica	800	600	745	401
Safira-R	1130	653	830	648
LAO	1240	788	921	598

Os espectros de UV-vis dos materiais na forma de óxidos e oxinitretos dos filmes depositados em  $\text{SiO}_2$ , Safira-R e LAO são apresentados na Figura 4.9.

Para os filmes antes da nitretação, uma maior absorção ocorre até cerca de 320 nm para todos os filmes, o que corresponde a uma energia de transição eletrônica entre 3.1-3.0 eV. Após amonólise térmica, os filmes mostram um deslocamento da absorção para maiores comprimentos de onda proveniente de uma diminuição de seu band gap como mostra a tabela 4.5.



**Figura 4.9:** UV-Vis dos filmes finos na forma de óxido e oxinitreto depositados em substratos de: a) sílica; b) safira-R e c) LAO

**Tabela 4.5:** Valores de band gap dos filmes finos na forma de óxido e oxinitreto depositados em substratos de sílica, Safira-R e LAO

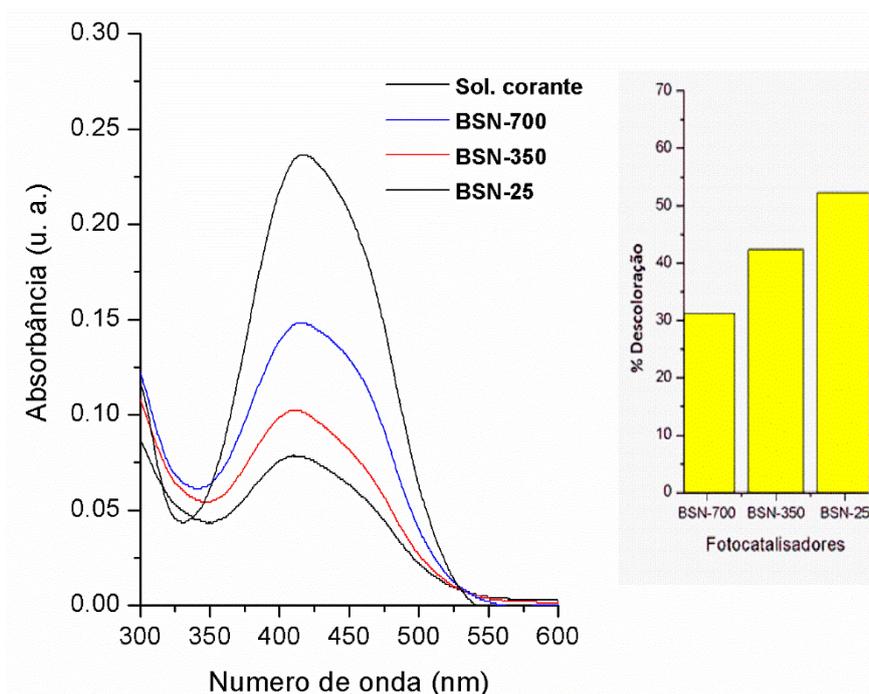
Substrato	BSO	BSO - 10Fe	BSN	BSN - 10Fe
Sílica	3.1	3.1	2.4	2.0
Safira-R	3.1	3.1	2.6	2.4
LAO	3.0	3.0	2.8	2.6

Os band gaps dos filmes oxinitretos variaram de 2.8 a 2.0 eV dependendo do substrato utilizado. Os filmes que apresentaram menores valores de band gap foram os depositados em sílica seguidos por safira-R e LAO. Outra observação importante foi que os filmes dopados com 10% de ferro e nitretados tenderam a menores valores do band gap quando comparado aos seus respectivos óxidos, o que

pode estar relacionado ao efeito do  $\text{Fe}^{3+}$  na estrutura cristalina do  $\text{BaSnO}_3$  que provoca a formação de centros extrínsecos com a substituição do  $\text{Sn}^{+4}$  por  $\text{Fe}^{+3}$  favorecendo ao aumento de defeitos e uma maior afinidade pelo nitrogênio já que esse elemento ocupa vacâncias de oxigênio.

### 4.3 Propriedades fotocatalíticas dos filmes

As análises espectroscópicas demonstraram que a fotodegradação na presença dos filmes causa diminuição significativa na banda de absorção do RNL em 411 com o tempo de 4h conforme mostra a Figura 4.10.

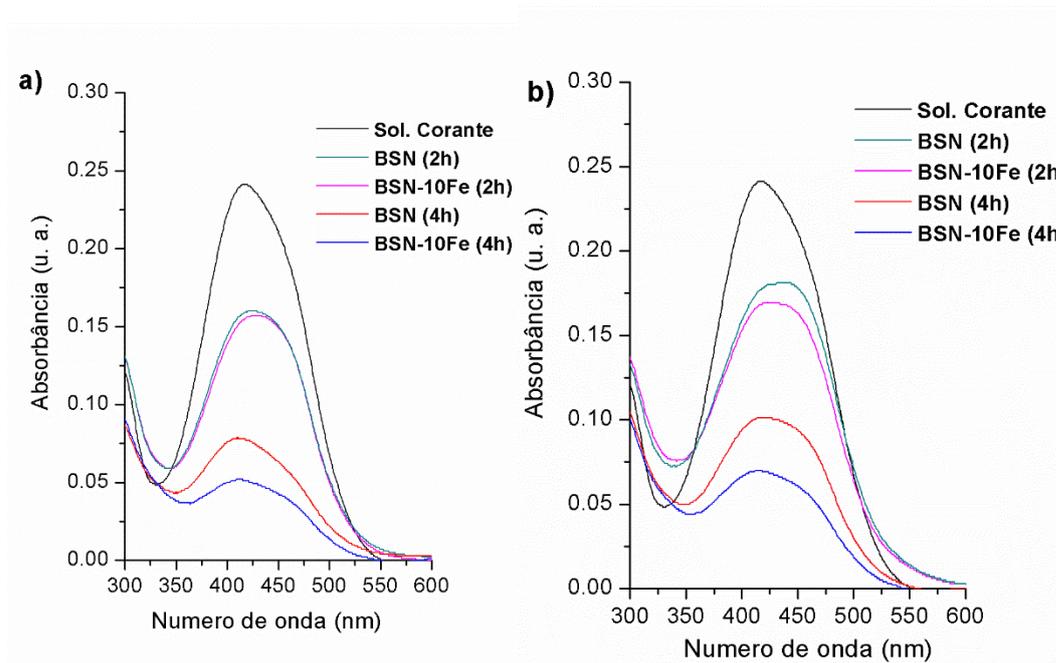


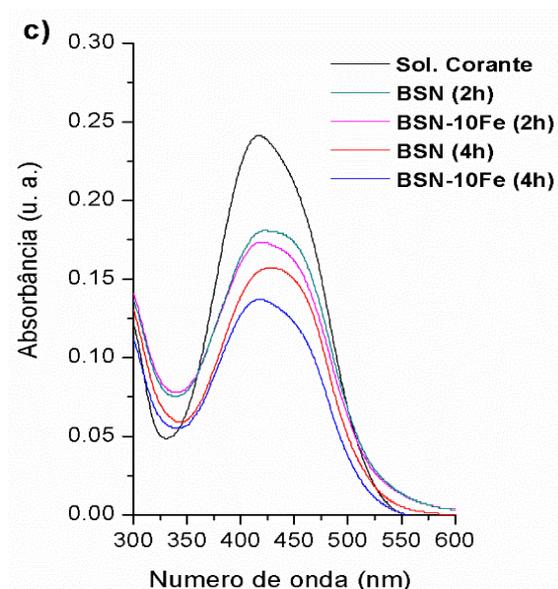
**Figura 4.10:** Decomposição fotocatalítica do RNL na presença dos filmes BSN-25, BSN-350 e BSN-700 em substrato de  $\text{SiO}_2$ , com tempo de 4 h.

Como pode ser observado, a descoloração da solução aquosa de remazol na presença dos filmes na forma de oxinitreto depositados em sílica, apresentaram alta eficiência fotocatalítica, sendo que o filme BSN-25 levou ao melhor rendimento. Os resultados quantitativos

(Figura 4.10) indicam uma eficiência de aproximadamente 53% de descoloração para esse filme, valor significativamente superior quando comparado aos filmes BSN-350 e BSN-700 que foram de 42 e 31% de descoloração, respectivamente. Esses resultados podem estar relacionados à porosidade dos filmes, propriedade esta observada por Saeed [6] quando verificou a eficiência fotocatalítica de partículas de  $\text{BaSnO}_3$  microporosas na fotodegradação do corante eriocromo preto T. Os fotocatalisadores mostraram alta superfície de contato e uma eficiência na descoloração do corante de 85% em 2 h de exposição à luz UV.

A figura 4.11 mostra os resultados fotocatalíticos dos filmes de BSN e BSN-10Fe em substratos de sílica, safira-R e LAO, todos preparados a 25°C por PLD e submetidos à amonólise nas condições otimizadas, tendo em vista o melhor resultado fotocatalítico apresentado na figura 4.10.





**Figura 4.11:** Cinética de decomposição fotocatalítica do RNL pelos BSN e BSN-10Fe em substratos: a) SiO<sub>2</sub>; b) Safira-R e c) LAO (100).

Uma das razões para a melhor eficiência fotocatalítica do BaSn<sub>0.9</sub>Fe<sub>0.1</sub>O<sub>3-y</sub>N<sub>y</sub> pode ser a capacidade do Fe<sup>3+</sup> em gerar um desequilíbrio de carga na estrutura com a substituição por Sn<sup>4+</sup>, fazendo com que haja a criação de defeitos e com isso maior interação do nitrogênio com a estrutura. Além disso a entrada dos dopantes provoca distorções nos octaedros SnO<sub>6</sub>. Estas distorções podem desempenhar um papel importante na degradação da solução do corante em questão. Tal comportamento foi sugerido por Zhang et. al. [27] quando verificou a capacidade dos estannatos de Ca, Sr e Ba na fotodecomposição de H<sub>2</sub>O e evolução de H<sub>2</sub> e O<sub>2</sub>. Os autores, constataram que os estannatos de Sr e Ca apresentaram maiores graus de distorção o que facilitou o transporte dos portadores de cargas, sobretudo os elétrons fotoinduzidos. Estes elétrons podem reagir com o O<sub>2</sub> adsorvido na superfície do óxido, reduzindo-o a um radical aniônico superóxido,  $\cdot\text{O}^{2-}$ , ou a outros radicais como o HOO $\cdot$  ou  $\cdot\text{OH}$ , o que pode favorecer a oxidação e a posterior degradação do corante em água.

Lobo et. al. [15] verificaram a capacidade fotocatalítica do  $\text{SrSnO}_3:\text{N}$  para degradação do corante azul de metileno. Os autores observaram uma pequena quantidade de N na estrutura sendo que a nitretação ocorreu na sua grande parte na região superficial. Os fotocatalisadores na forma de oxinitretos apresentaram uma atividade superior ao óxido na presença da radiação visível quando comparada à radiação UV, indicando que, embora apenas modificações sutis tenham sido observadas na estrutura do  $\text{SrSnO}_3$ , elas foram suficientemente eficientes para a promoção da atividade fotocatalítica.

No presente trabalho, com exceção dos filmes depositados em safira - R e tempo de degradação de 4 h, os materiais nitretados apresentaram uma eficiência menor do que seus respectivos óxidos. Esse comportamento pode ser devido ao tipo de energia de excitação utilizada no processo [15]. Alguns autores [181-183] estudaram a influência do N na estrutura do  $\text{TiO}_2$  ( $\text{TiO}_{2-x}\text{N}_x$ ) para verificar sua capacidade fotocatalítica, a diminuição do *band gap* é causado pela mistura dos estados N (2p) com estados de O (2p). Eles sugerem que os sítios ativos no  $\text{TiO}_{2-x}\text{N}_x$  são de natureza de substituição e que o efeito do nitrogênio forma novos níveis localizados próximos à banda de valência, esses níveis intermediários sugerem a utilização de uma energia inferior (por exemplo visível) no processo fotocatalítico, propriedade essa observada pelos autores que verificaram melhores rendimentos na radiação visível quando comparada a ultravioleta. A tabela 4.5 mostra os dados quantitativos do processo fotocatalítico.

Pode-se verificar que a participação do substrato é de fundamental importância nas propriedades fotocatalíticas desses materiais. Observa-se que em um primeiro momento os fotocatalisadores apresentaram eficiências entre 13-24%, com um tempo superior verifica-se que os materiais depositados sobre sílica e safira levaram a eficiências superiores aos depositados em LAO, chegando a um máximo de 67% para a amostra de BSO-10Fe depositado em sílica.

**Tabela 4.5:** Percentual quantitativo de descoloração das soluções de RNL após os ensaios fotocatalíticos

Filme fino	Substrato	Descoloração	
		2 h	4 h
BSN	Sílica	21	53
BSN-10Fe	Sílica	24	67
BSN	Safira-R	14	55
BSN-10Fe	Safira-R	16	58
BSN	LAO (100)	12	21
BSN-10Fe	LAO (100)	16	29

Outro fator importante que pode estar influenciando as propriedades dos filmes de  $\text{BaSn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{3-y}\text{N}$  é o grau de desordem estrutural a curto, médio e longo alcance induzidos pelo tipo de substrato e conseqüentemente pelo tipo de crescimento do filme. Os filmes depositados em  $\text{SiO}_2$  e safira – R apresentam melhores resultados fotocatalíticos, essa tendência também foi observada para os filmes na forma de óxidos no capítulo 3.

#### 4.4 Conclusões parciais

O método PLD seguido pela amonólise térmica foi eficaz para a síntese dos filmes finos na forma de oxinitretos nas condições otimizadas. Os filmes amorfos foram os precursores mais eficientes para a síntese dos oxinitretos, no qual observamos uma redução dos valores de band gap, quando comparados aos seus respectivos óxidos e que o efeito do dopante teve participação significativa para uma maior interação do nitrogênio na estrutura, causado possivelmente pelo aumento das vacâncias de oxigênio com a presença do ferro. Todos os filmes foram policristalinos, mesmo aqueles depositados sobre LAO, provavelmente devido ao maior *mismatch*.

Os filmes na forma de oxinitretos depositados em sílica apresentaram melhores rendimentos na reação de fotodegradação,

semelhante aos seus respectivos óxidos, chegando a um máximo de 67% de eficiência para o filme  $\text{BaSn}_{0.90}\text{Fe}_{0.1}(\text{O,N})_3$ . Por outro lado, a eficiência reduziu, para a maioria dos filmes, em comparação com os óxidos.

## CAPÍTULO V: Conclusões Finais



Os resultados obtidos permitem concluir que todos os métodos utilizados nesse trabalho para síntese do  $\text{BaSnO}_3:\text{Fe},\text{N}$  foram eficazes. Em relação aos pós, utilizando a síntese pelo método Pechini modificado, o  $\text{BaSnO}_3$  cristaliza-se a  $600^\circ\text{C}$  enquanto a dopagem com  $\text{Fe}^{3+}$  produz defeitos que provocam distorções na estrutura cúbica do

$\text{BaSnO}_3$  com quebra da simetria  $O_h$ , acarretando em menores valores de band gap. Esses defeitos juntamente com  $\text{pH} = 3$  provocaram um aumento da fotoatividade, possivelmente devido à formação de armadilhas de elétrons diminuindo a taxa de recombinação no processo, levando a uma eficiência fotocatalítica de cerca de 93% para a amostra dopada com 10% de ferro.

Filmes finos policristalinos foram obtidos em substratos de sílica e safira - R e orientados de forma epitaxial em LAO (100), STO (100) e STO (110) devido a menores valores de mismatch. Todos os filmes foram monofásicos e com propriedades estruturais e morfológicas bem definidas. As condições ótimas para preparação dos filmes finos de  $\text{BaSnO}_{3-x}\text{N}_x$  consistiu no uso de filmes amorfos com amonólise térmica a  $600^\circ\text{C}$  durante 5 h, que levou a uma redução dos valores de band gap, quando comparados aos seus respectivos óxidos, e uma maior porosidade devido ao processo de retração do filme. O dopante  $\text{Fe}^{3+}$  teve participação significativa para uma maior interação do nitrogênio na estrutura.

Os filmes de BSO e BSO-10Fe depositados em SiO<sub>2</sub> apresentaram melhores rendimentos fotocatalíticos com cerca de 63% e 75% de eficiência na descoloração do RNL quando comparado aos filmes depositados em safira – R e LAO (100) e STO (100) e (110) tanto na forma de óxidos quanto na forma de oxinitretos. A presença de diferentes faces provavelmente aumentou a quantidade de sítios ativos o que levou a uma maior eficiência fotocatalítica. Também foi observado que a dopagem favorece o processo fotocatalítico. Em relação aos filmes nitretados, acredita-se que uma menor eficiência está relacionada com a elevada energia utilizada no processo. Com relação aos filmes finos depositados sobre STO, verificou-se que o plano (100) é mais ativo na reação de fotodegradação do que o (110), obtendo cerca de 53.1% de descoloração do corante.

## **CAPÍTULO VI:** Perspectivas para trabalhos futuros

Com intuito de obter uma melhor compreensão acerca dos materiais estudados neste presente trabalho, sugere-se que sejam realizados alguns estudos para complementação.

1. Investigar detalhadamente a influência dos planos (100) e (110) nas propriedades fotocatalíticas do  $\text{BaSnO}_3$ , através de cálculos teóricos.
2. Realizar análises de XPS dos oxinitretos a fim de avaliar sua dopagem com nitrogênio de forma mais detalhada;
3. Realizar testes fotocatalíticos para os oxinitretos utilizando radiação na região do visível.

## CAPÍTULO VII: Referências

- [1] Xiaohong Wu, Gang Lv, Xiaoyan Hu, and Yiwen Tang, A Two-Step Method to Synthesize BaSn(OH)<sub>6</sub> Crystalline Nanorods and Their Thermal Decomposition to Barium Stannate, ***Journal of Nanomaterials***, 6 (2012) 912731.
- [2] Xie, Wentao ; Jiang, Qinxian; Cao, Qinglin; Chen, Qinglin; Zhou, Hongqing, Effect of cooling rate on microstructure and microwave dielectric properties of MgO doped (Sr,Ca)TiO<sub>3</sub>-(Sm,Nd)AlO<sub>3</sub> ceramics, ***Journal of Materials Science-Materials in Electronics***, 28 (2017) 6407-6412
- [3] Fang, Zi-xuan ; Tang, Bin; Enzhu; Zhang, Shu-ren, High-Q microwave dielectric properties in the Na<sub>0.5</sub>Sm<sub>0.5</sub>TiO<sub>3</sub> + Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ceramics by one synthetic process, ***Journal of Alloys and Compounds***, 705, (2017) 456-461
- [4] Artem Marikutsa , Marina Rumyantseva, Alexander Baranchikov and Alexander Gaskov, Nanocrystalline BaSnO<sub>3</sub> as an Alternative Gas Sensor Material: Surface Reactivity and High Sensitivity to SO<sub>2</sub>, ***Materials***, 9 (2015) 6437-6454
- [5] Hua Cheng, Zhouguang Lu, Synthesis and gas-sensing properties of CaSnO<sub>3</sub> microcubes, ***Solid State Sciences*** 10 (2008) 1042-1048
- [6] Saeed Moshtaghi, Sahar Zinatloo - Ajabshir, Masoud Salavati - Niasari, Nanocrystalline barium stannate: facile morphology-controlled preparation, characterization and investigation of optical and photocatalytic properties, ***Journal Materials Science: Materials Electron***, 27 (2016), 834-842
- [7] Sharma N., K. M. Shaju, G. V. Subba Rao, and B. V. R. Chowdari, CaSnO<sub>3</sub>: a high capacity anode material for Li-ion batteries. ***Solid State Ionics***, (2002) 87-95.
- [8] Doroftei, C.; Popa, P. D.; Iacomi, F. The influence of nickel ions substitutes in barium stannates used as humidity capacitive sensors, ***Journal of optoelectronics and advanced materials***, 15 (2013), 50-53
- [9] Han, Guifang; Zhang, Sam; Boix, Pablo P., Towards high efficiency thin film solar cells, ***Progress in Materials Science*** , 87 (2017) 246-291

- [10] Yao, Zhongran; Chu, Ruiqing; Xu, Zhijun, Structure and electrical properties of lead-free  $\text{Sr}_{1-x}(\text{K,Ce})_{(x/2)}(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{Bi}_4\text{Ti}_5\text{O}_{18}$  piezoelectric ceramics, **RSC Advances** , 6, (2016) 13803-13808
- [11] Resolução Nº 357, de 17 de Março de 2005 **Publicada no DOU nº 053, de 18/03/2005**, págs. 58-63. Alterada pela Resolução 410/2009 e pela 430/2011
- [12] Bloh, Jonathan Z.; Marschall, Roland, Heterogeneous Photoredox Catalysis: Reactions, Materials, and Reaction Engineering, **European Journal of Organic Chemistry** , 15 (2017) 2085-2094
- [13] Reddy, P. Venkata Laxma; Kavitha, Beluri; Reddy, Police Anil Kumar;  $\text{TiO}_2$ -based photocatalytic disinfection of microbes in aqueous media: A review, **Environmental Research** , 154, (2017) 296-303
- [14] Junploy P., S. Thongtem, T. Thongtem, Photoabsorption and photocatalysis of  $\text{SrSnO}_3$  produced by a cyclic microwave radiation. **Superlattices and Microstructures**. 57 (2013) 1–10.
- [15] Lobo T., R. Lebullenger, V. Bouquet, M. Guilloux-Viry, I. M. G. Santos, I. T. Weber,  $\text{SrSnO}_3\text{:N}$  - Nitridation and evaluation of photocatalytic activity, **Journal Alloy and compounds**, 649 (2015) 491- 494.
- [16] Saeed Moshtaghi, Sousan Gholamrezaei, Masoud Salavati Niasari, Pourya Mehdizadeh, New controllable procedure for preparation of  $\text{SrSnO}_3$  nanostructures: photo-degradation of azo dyes and photovoltaic measurement, **Journal Materials Science: Mater Electron**, 27 (2016) 414–424
- [17] Wang W., J. Bi, L. Wu, Z. Li, Xi. Fu, Hydrothermal synthesis and catalytic performances of a new photocatalyst  $\text{CaSnO}_3$  with microcube morphology. **Scripta Materials**, 60 (2009) 186 –189.
- [18] Sales H., V. Bouquet, S. Députier, S. Ollivier, F. Gouttefangeas, M. Guilloux-Viry, V. Dorcet, I. T. Weber, A. G. Souza, I. M. G. Santos,  $\text{Sr}_{1-x}\text{Ba}_x\text{SnO}_3$  system applied in the photocatalytic discoloration of an azo-dye, **Solid State Science**, 28 (2014) 67-73.

- [19] Saeed Moshtaghi, Sahar Zinatloo-Ajabshir, Masoud Salavati-Niasari, Preparation and characterization of BaSnO<sub>3</sub> nanostructures via a new simple surfactant-free route, **Journal Materials Science: Mater Electron**, 27 (2016) 425–435
- [20] Saeed Moshtaghi, Sahar Zinatloo-Ajabshir, Masoud Salavati-Niasari, Nanocrystalline barium stannate: facile morphology-controlled preparation, characterization and investigation of optical and photocatalytic properties, **Journal Materials Science: Mater Electron**, 27 (2016) 834-842
- [21] Tejuca, L. G.; Fierro, J. L. G.; Tascón, J. M. D.; Structure and Reactivity of Perovskite-Type Oxides. **Advanced in Catalysis** 26 (1989) 237-328.
- [22] Johnsson, M.; Lemmens, P.; Perovskites and thin films – crystallography and chemistry. **Journal of Physics: Condensed Materials** 20 (2008) 264001.
- [23] Dmitry Logvinovich, Anionic substitution in perovskite-type oxides, **dissertação de mestrado**, Augsburg, July 2008
- [24] Glazer, A. M.; The classification of tilted octaedra in perovskites. **Acta Crystallographica B** 28 (1972) 3384-3392.
- [25] Zhang W. F., J. Tang; J. Ye. Photoluminescence and photocatalytic properties of SrSnO<sub>3</sub> perovskite. **Chemical Physical Letter** 418 (2006) 174.
- [26] Akama, S, Kobayashi, W, Niwa, H, Uchiyama, T, Moritomo, Y, Local distortion around the guest ion in perovskite oxides, **Applied Physics Express**, 10 (2017) 051101
- [27] Zhang, W.; Tang, J.; Ye, J.; Structural, photocatalytic, and photophysical properties of perovskite MSnO<sub>3</sub> (M = Ca, Sr and Ba) photocatalysts. **Journal of Material Research** 22 (2007) 1859-1871.
- [28] Rajan, R. Subtle Structural Distortions in Some dielectric perovskites. **Journal of the Indian Institute of Science** 88 (2008) 211-233.
- [29] Eng, H.W.; Barnes, P.W.; Auer, B.M.; Woodward, P.M. Investigations of the electronic structure of d<sup>0</sup> transition metal oxides belonging to the perovskite family. **Journal Solid State Chemistry**, 175 (2003) 94-109.

- [30] Sales H. B.,  $\text{Sr}_{1-x}\text{Ba}_x\text{SnO}_3$  Avaliação fotocatalítica de pós e filmes por PLD, **Tese de Doutorado**, julho 2014 – UFPB
- [31] Upadhyay S., High temperature impedance spectroscopy of barium stannate,  $\text{BaSnO}_3$ , **Bulletin of Materials Science**, 36 (2013) 1019–1036
- [32] Balamurugan K., N. H. Kumar, J. A. Chelvane, P. N. Santhosh, Effect of W co-doping on the optical, magnetic and electrical properties of Fe-doped  $\text{BaSnO}_3$ , **Physica B** 407 (2012) 2519–2523.
- [33] Balamurugan K., N. H. Kumar, J. A. Chelvane, P.N. Santhosh, Room temperature ferromagnetism in Fe-doped  $\text{BaSnO}_3$ , **Journal Alloy and compounds**, 472 (2009) 9–12
- [34] Manju M.R., V.Punith Kumar, Vijaylakshmi Dayal, Investigation of ferro magnetic properties in Fe/Co substituted  $\text{BaSnO}_3$  perovskite stannates, **Physica B** 500 (2016) 14–19
- [35] Ekaphan Swatsitang, Attaphol Karaphun, Sumalin Phokha, Thanin Putjuso, Characterization and magnetic properties of  $\text{BaSn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$  nanoparticles prepared by a modified sol–gel method, **Journal Sol-Gel Sci Technol**, 77 (2016) 78–84
- [36] James K., A. Aravind, M. K. Jayaraj, Structural, optical and magnetic properties of Fe-doped barium stannate thin films grown by PLD, **Applied Surface Science**, 282 (2013) 121– 125.
- [37] Amparo Fuertes, Metal oxynitrides as emerging materials with photocatalytic and electronic properties, **Materials Horizons**, 2 (2015) 453
- [38] Amparo Fuertes, Chemistry and applications of oxynitride perovskites, **Journal of Materials Chemistry**, 22 (2012) 3293
- [39] Marchand R., F. Tessier, A. Le Sauze, and N. Diot, Typical features of nitrogen in nitride-type compounds, **International Journal of Inorganic Materials**, 8 (2001) 1143-1146
- [40] Minghui Yang, Judith Oró-Solé, Jennifer A. Rodgers, Ana Belén Jorge, Amparo Fuertes, J. Paul Attfield, Anion order in perovskite oxynitrides, **Nature Chemistry**, 3 (2011) 47-52

- [41] Le Sauze, Andre; Montagne, Lionel; Palavit, Gerard; Marchand, Roger, Nitridation of alkali metaphosphate glasses: a comparative structural analysis of the Na-P-O-N and Li-Na-P-O-N systems, ***Journal of Non-Crystalline Solids*** 293 (2001) 81-86
- [42] Tessier F. and Marchand R., Ternary and higher order rare-earth nitride materials: synthesis and characterization of ionic-covalent oxynitride powders, ***Journal Solid State Chemistry***, 171 (2000) 143-151.
- [43] Karabulut Y., M. Ayvacıkl, A. Canimoglu, J. Garcia Guinea, Z. Kotan, E. Ekdal, O. Akyuz N. Can, Synthesis and Luminescence Properties of Trivalent Rare-Earth Element-Doped Calcium Stannate Phosphors, ***Spectroscopy Letters***, 47 (2014) 630-641
- [44] Ekaphan Swatsitang, Attaphol Karaphun, Sumalin Phokha, Thanin Putjuso, Characterization and magnetic properties of BaSn<sub>12x</sub>Fe<sub>x</sub>O<sub>3</sub> nanoparticles prepared by a modified sol-gel method, ***Journal Sol-Gel Science Technology***, 77 (2016) 78-84
- [45] Artem Marikutsa , Marina Rumyantseva, Alexander Baranchikov and Alexander Gaskov, Nanocrystalline BaSnO<sub>3</sub> as an Alternative Gas Sensor Material: Surface Reactivity and High Sensitivity to SO<sub>2</sub>, ***Materials***, 8 (2015) 6437-6454
- [46] Chuande Huang, Xiaodong Wanga, Xin Liua, Ming Tian, Tao Zhang, Extensive analysis of the formation mechanism of BaSnO<sub>3</sub> by solid-state reaction between BaCO<sub>3</sub> and SnO<sub>2</sub>, ***Journal of the European Ceramic Society*** 36 (2016) 583-592
- [47] Luo B. C., J.Zhang, J.Wang, P. X. Ran, Structural, electrical and optical properties of lanthanum-doped barium stannate, ***Ceramics International***, 41 (2015) 2668-2672
- [48] Shail Upadhyay, High temperature impedance spectroscopy of barium stannate, BaSnO<sub>3</sub>, ***Bulletin of Materials Science***, 36 (2013) 1019-1036
- [49] Berbenni, Vittorio; Milanese, Chiara; Bruni, Giovanna; et al., Solid-state Reaction Study on Physically and Tribochemically Prepared BaC<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-SnC<sub>2</sub>O<sub>4</sub> Mixtures, ***Journal of Chemical Sciences***, 67 (2012) 667-672

[50] Ochoa, YH ; Schipani, F Schipani ; Aldao, CM, C. M; Ponce, MA ; Savu, R; Rodriguez-Paez, JE, Electrical behavior of BaSnO<sub>3</sub> bulk samples formed by slip casting: Effect of synthesis methods used for obtaining the ceramic powders, **Materials Research Bulletin**, 78 (2016) 172-178

[51] Huang, Chuande; Wang, Xiaodong ; Wang, Xueyan; Liu, Xin ; Shi, Quan ; Pan, Xiaoli ; Li, Xiaogan, Preparation of BaSnO<sub>3</sub> and Ba<sub>0.9</sub>La<sub>0.04</sub>SnO<sub>3</sub> by reactive core-shell precursor: formation process, CO sensitivity, electronic and optical properties analysis, **RSC Advances**, 30 (2016) 25379-25387

[52] Stanulis, Andrius; Sakirzanovas, Simas ; Van Bael, Marlies ; Kareiva, Aivaras, Sol-gel (combustion) synthesis and characterization of different alkaline earth metal (Ca, Sr, Ba) stannates, *Journal of Sol-Gel Science And Technology*, 64 (2012) 643-652

[53] Patil, Narendra); Jain, Gotan H; Gaikwad, Vishwas, Synthesis, Characterization and Performance of Pure and Surface modified BaSnO<sub>3</sub> with TiO<sub>2</sub> thick film resistor as a gas sensor, **International Conference on Sensing Technology**, 20 (2012) 704-708

[54] Wang, Shumei; Yang, Zhongsen; Zhou, Guangjun; Lu, Mengkai; Zhou, Yuanyuan; Zhang, Haiping, Combustion synthesis and luminescence characteristic of Eu<sup>3+</sup>-doped barium stannate nanocrystals **Journal of Materials Science**, 42 (2007) 6819-6823

[55] Azad, AM; Hashim, M; Baptist, S; Badri, A; Haq, AU, Phase evolution and microstructural development in sol-gel derived MSnO<sub>3</sub> (M = Ca, Sr and Ba) **Journal of Materials Science**, 35 (2000) 5475-5483

[56] Udawatte, CP; Kakihana, M; Yoshimura, M, Low temperature synthesis of pure SrSnO<sub>3</sub> and the (Ba<sub>x</sub>Sr<sub>1-x</sub>)SnO<sub>3</sub> solid solution by the polymerized complex method, **Solid State Ionics**, 128, (2000) 217-226

[57] Licheron, M; Jouan, G; Husson, E, Characterization of BaSnO<sub>3</sub> powder obtained by a modified sol-gel route, **Journal of The European Ceramic Society**, 17 (1997) 1453-1457

[58] Yasser Halil, Miguel Ponce, Jorge Henrique, comparative study of two wet chemical methods of BaSnO<sub>3</sub> synthesis: Mechanism of formation of mixed, ***Powder Technology***, 279 (2015) 86-95.

[59] Wensheng Lu, Helmut Schmidt, Lyothermal synthesis of nanocrystalline BaSnO<sub>3</sub> powders, ***Ceramics international***, 34 (2008) 645-649.

[60] Guo, Fu-an; Li, Guoqiang; Yang, Na; Wang, Wanling; Zhang, Weifeng, Preparation and photophysical properties of rhombic dodecahedral perovskite-type BaSnO<sub>3</sub> ***Applied Physics A-Materials Science & Processing***, 107 (2012) 813-817

[61] Li, Bi-Hui ; Tang, Yi-Wen; Luo, Li-Juan ; Xiao, Ting ; Li, Da-Wei ; Hu, Xiao-Yan ; Yuan, Min, Fabrication of porous BaSnO<sub>3</sub> hollow architectures using BaCO<sub>3</sub>@SnO<sub>2</sub> core-shell nanorods as precursors, ***Applied Surface Science***, 257 (2010) 197-202

[62] Lu, Wensheng ; Schmidt, Helmut, Synthesis of tin oxide hydrate (SnO<sub>2</sub> center dot xH<sub>2</sub>O) gel and its effects on the hydrothermal preparation of BaSnO<sub>3</sub> powders, ***Advanced Powder Technology***, 19, (2008) 1-12

[63] Lu, Wensheng; Schmidt, Helmut, Preparation and characterization of BaSnO<sub>3</sub> powders by hydrothermal synthesis from tin oxide hydrate gel ***Journal of Materials Science***, 42, (2007) 10007-10013

[64] Lu, Wensheng; Schmidt, H, Hydrothermal synthesis of nanocrystalline BaSnO<sub>3</sub> using a SnO<sub>2</sub> center dot xH<sub>2</sub>O sol, ***Journal Of The European Ceramic Society***, 25, (2005) 919-925

[65] Lim, Chang Sung, A Solvothermal Process to Synthesize Barium Metastannate Nanoparticles Assisted by Microwave Irradiation, ***Asian Journal Of Chemistry***, 25 (2013) 2363-2365

[66] Jager, L; Lorenz, V; Muller, T; Abicht, HP; Rossel, M; Gorls, H, Barium stannate powders from hydrothermal synthesis and by thermolysis of barium-tin(IV)-glycolates. Synthesis and structure of [Ba(C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>O<sub>2</sub>)(4)][Sn(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>O<sub>2</sub>)(3)] and [Ba(C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>O<sub>2</sub>)(2)][Sn(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>O<sub>2</sub>)(3)] center dot CH<sub>3</sub>OH, ***Zeitschrift Fur Anorganische Und Allgemeine Chemie***, 630 (2004) 189-195

- [67] Ahmed, Jahangeer ; Blakely, Colin K. ; Bruno, Shaun R.; Poltavets, Viktor V. Synthesis of  $\text{MSnO}_3$  (M = Ba, Sr) nanoparticles by reverse micelle method and particle size distribution analysis by whole powder pattern modeling, **Materials Research Bulletin**, 47 (2012) 2282-2287
- [68] Cernea Marin; Manea Adrian; Piazza, Daniele; Galassi, Carmen; Vasile, Eugeniu  $\text{Ba}(\text{Ti}_{1-x}\text{Sn}_x)\text{O}_3$  ( $x=0.13$ ) dielectric ceramics prepared by coprecipitation, **Journal of The American Ceramic Society**, 90 (2007) 1728-1732
- [69] Masatomo Yashima, Uhi Fumi, Hiromi Nakano, Kazuki Omoto, and James R. Hester, Crystal Structure, Optical Properties, and Electronic Structure of Calcium Strontium Tungsten Oxynitrides  $\text{Ca}_x\text{Sr}_{1-x}\text{WO}_2\text{N}$ , **Journal Physical Chemistry C**, 117 (2013) 18529–18539
- [70] Amparo Fuertes, Synthesis and properties of functional oxynitrides – from photocatalysts to CMR materials, **Dalton Transactions**, 39 (2010) 5942–5948
- [71] Vinod Kumar, Govind, S. Uma, Investigation of cation ( $\text{Sn}^{2+}$ ) and anion ( $\text{N}^{3-}$ ) substitution in favor of visible light photocatalytic activity in the layered perovskite  $\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ , **Journal of Hazardous Materials** 189 (2011) 502–508
- [72] Alexandra Maegli, Songhak Yoon, Eugenio Otal, Lassi Karvonen, Peter Mandaliev, Anke Weidenkaff, Perovskite-type  $\text{SrTi}_{1-x}\text{Nb}_x(\text{O},\text{N})_3$  compounds: Synthesis, crystal structure and optical properties, **Journal of Solid State Chemistry** 184 (2011) 929 – 936
- [73] Takeshi Yajima, Fumitaka Takeiri, Kohei Aidzu, Hirofumi Akamatsu, Koji Fujita, Wataru Yoshimune, Masatoshi Ohkura, Shiming Lei, Venkatraman Gopalan, Katsuhisa Tanaka, Craig M. Brown, Mark A. Green, Takafumi Yamamoto, Yoji Kobayashi and Hiroshi Kageyama, A labile hydride strategy for the synthesis of heavily nitridized  $\text{BaTiO}_3$ , **Nature Chemistry** 7 (2015) 1017-1023
- [74] James K.K., P.S. Krishnaprasad, K. Hasna, M.K. Jayaraj, Structural and optical properties of La-doped  $\text{BaSnO}_3$  thin films grown by PLD, **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, 76 (2015) 64–69.

- [75] Balamurugan K., et. al. Dielectric resonance and magnetic properties of Fe-3% doped BaSnO<sub>3</sub> thin films grown by pulsed laser deposition, **Journal of Applied Physics**, 111 (2012) 074107
- [76] Xing S. M., C. Shan, K. Jiang, J. J. Zhu, Y. W. Li, Z. G. Hu, and J. H. Chu, Optoelectronic properties and interband transition of La-doped BaSnO<sub>3</sub> transparent conducting films determined by variable temperature spectral transmittance, **Journal of Applied Physics**, 117 (2015) 103107
- [77] Chao Shan et. al. Optical and Electrical Properties of Sol–Gel Derived Ba<sub>1-x</sub>La<sub>x</sub>SnO<sub>3</sub> Transparent Conducting Films for Potential Optoelectronic Applications, **Journal Physical Chemistry C**, 118 (2014) 6994–7001
- [78] Woong-Jhae Lee et. al. Oxygen diffusion process in a Ba<sub>0.96</sub>La<sub>0.04</sub>SnO<sub>3</sub> thin film on SrTiO<sub>3</sub>(001) substrate as investigated by time-dependent Hall effect measurements, **Physical Status Solidi A**, 212 (2015) 1487–1493
- [79] Ryoichi Shinoda, Akihiro Iwase<sup>1</sup> and Toshiyuki Matsui, Improvement of Magnetic and Dielectric Properties of BaFeO<sub>3-δ</sub> Thin Films by Sn Substitution, **Materials Transactions**, 56 (2015) 288-291
- [80] Wadekar P. V., et. al. Improved electrical mobility in highly epitaxial La:BaSnO<sub>3</sub> films on SmScO<sub>3</sub>(110) Substrates, **Applied Physics Letters**, 105 (2014) 052104
- [81] Qin Zhuang Liu et. al. Electrical and optical properties of Sb-doped BaSnO<sub>3</sub> epitaxial films grown by pulsed laser deposition, **Journal Physical D: Applied Physical** 43 (2010) 455401
- [82] Wang H. F., Q. Z. Liu, F. Chen, G. Y. Gao, and Wenbin Wu, Transparent and conductive oxide films with the perovskite structure: La- and Sb-doped BaSnO<sub>3</sub>, **Journal of Applied Physics** 101 (2007) 106105
- [83] Yasunaga S., et.al., Growth of BaSnO<sub>3</sub> doped ErBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-δ</sub> thin films for high J<sub>c</sub> applications, **Physica C** 468 (2008) 1858–1860
- [84] Tran D. H., et. al. Reducing thickness dependence of critical current density in GdBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-δ</sub> thin films by addition of nanostructured defects, **Journal of Applied Physics** 113 (2013) 17134

- [85] Tran D. H., W. B. K. Putri, B. Kang, N. H. Lee, and W. N. Kang, A close correlation between nanostructure formations and the thickness dependence of the critical current density in pure and BaSnO<sub>3</sub>-added GdBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-δ</sub> films, **Journal of Applied Physics** 115 (2014) 163901
- [86] Gs Zhu et. al. Structural and electric properties of BaSn<sub>0.15</sub>Ti<sub>0.85</sub>O<sub>3</sub> films on ITO/glass substrate by RF sputtering from powder target, **Materials Letters** 140 (2015) 155–157
- [87] Qin Zhuang Liu et. al. Composition dependent metal-semiconductor transition in transparent and conductive La-doped BaSnO<sub>3</sub> epitaxial films, **Applied Physics Letters** 101 (2012) 241901
- [88] Qin Zhuang Liu et. al., Optical and transport properties of Gd doped BaSnO<sub>3</sub> epitaxial films, **Journal of Alloys and Compounds**, 647 (2015) 959-964
- [89] Qin Zhuang Liu et. al. Structure and band gap tuning of transparent (Ba<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>)SnO<sub>3</sub> thin films epitaxially grown on MgO substrates, **EPL**, 98 (2012) 47010
- [90] T. Sueyoshi et. al. Flux pinning properties of nano-rods comprised of BaMO<sub>3</sub> (M = Zr, Sn) in REBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-d</sub> thin films prepared by PLD method, **Physica C** 469 (2009) 1396–1399.
- [91] Bernhard Ostrick, Maximilian Fleischer, Uwe Lampe, Hans Meixner, Preparation of stoichiometric barium stannate thin films: Hall measurements and gas sensitivities, **Sensors and Actuators B** 44 (1997) 601–606
- [92] Dongmin Seo et. al. Infrared-Optical spectroscopy of transparent conducting perovskite (La,Ba)SnO<sub>3</sub> thin Films, **Applied Physics Letters** 104 (2014) 022102
- [93] Mele P., K. Matsumoto, A. Ichinose, M. Mukaida, Y. Yoshida, S. Horii, R. Kita, Systematic study of BaSnO<sub>3</sub> doped YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-x</sub> films, **Physica C** 469 (2009) 1380–1383.
- [94] Alves M., S. Boursicot, S. Ollivier, V. Bouquet, S. Députier, A. Perrin, I. T. Weber, A. G. Souza, I. M. G. Santos, M. Guilloux-Viry, Synthesis of SrSnO<sub>3</sub> thin films by

pulsed laser deposition: Influence of substrate and deposition temperature, ***Thin Solid Films***, 519 (2010) 614–618

[95] Alves M., R. M. M. Marinho, G .P. Casali, M. Siu-Li, S. Deputier, M.Guilloux -Viry, A. G. Souza, E. Longo, I. T. Weber, I. M. G.Santos, V. Bouquet, Influence of the net work modifier on the characteristics of  $\text{MSnO}_3$  (M=Sr and Ca) thin films synthesized by chemical solution deposition, ***Journal of Solid State Chemistry***, 199 (2013) 34–41

[96] Leal, S.H.B.S., Universidade Federal de São Carlos, Programa de pós-graduação em Química. São Carlos, 2006. ***Tese de doutorado***, 29p.

[97] Melo, L.O. Universidade de São Paulo, Instituto de Física, São Carlos. 2001 ***Dissertacao de mestrado***, 8p

[98] L.E. Scriven in Better Ceramics through Chemistry III. Ed. C.J. Brinker, D.E. Clark, D.R. Ulrich. ***Materials Research Society Symposium Proceedings***, 121 (1988) 717.

[99] Beke, S. A review of the growth of  $\text{V}_2\text{O}_5$  films from 1885 to 2010, ***Thin Solid Films***, 519 (2011) 1761-1771

[100] Meyerhofer D., Characteristics of resist films produced by spinning. ***Journal of Applied Physics***, 49 (1978) 3993.

[101] Mele, P.; Matsumoto, K.; Ichinose, A.; Mukaida, M.; Yoshida, M.; Horii, S.; Kita, R.; Systematic study of  $\text{BaSnO}_3$  doped  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$  films; ***Physica C***; 469, (2009), 1380–1383

[102] Daneshvar N., et. al, Decolorization of C.I. Acid Yellow 23 solution by electrocoagulation process: investigation of operational parameters and evaluation of specific electrical energy consumption (SEEC), ***Journal of Hazardous Materials***. 148 (2007) 566–572

[103] Alinsafi A., M. Khemis, M.N. Pons, J.P. Leclerc, A. Yaacoubi, A. Benhammou, A. Nejmeddine, Electro-coagulation of reactive textile dyes and textile wastewater, ***Chemical Engineering and Processing***. 44 (2005) 461–470

- [104] Daneshvar N., S. Aber, A. Khani, A.R. Khataee, Study of imidaclopride removal from aqueous solution by adsorption onto granular activated carbon using an on-line spectrophotometric analysis system, **Journal of Hazardous Materials**, 144 (2007) 47–51
- [105] Chia-Yun Chen A, Meng-Cheng Cheng B, Arh-Hwang Chen, Photocatalytic decolorization of Remazol Black 5 and Remazol Brilliant Orange 3R by mesoporous TiO<sub>2</sub>. **Journal of Environmental Management**, 102 (2012) 125-133
- [106] Mahendra Kumar, et. al, Photocatalytic Activity of Microwave Plasma-Synthesized TiO<sub>2</sub> Nanopowder. **Plasma Chemistry Plasma Process**, 30 (2010) 461–470
- [107] Hathaisamita, W. Suthaa, P. Kamruanga, S. Pudwatb, S. Teekasap, Decolorization of Cationic Yellow X-GI 200% from Textile Dyes by TiO<sub>2</sub> Films-Coated Rotor. **Procedia Engineering**, 32 (2012) 800 – 806
- [108] Soumit S. Mandal, Aninda J. Bhattacharyya, Titania nanowires as substrates for sensing and photocatalysis of common textile industry effluents. **Talanta**, 82 (2010) 876–884
- [109] Malato, S.et. al, Effect of operating parameters on the testing of new industrial titania catalysts at solar pilot plant scale. **Applied Catalysis B**, 42 (2003) 249-357
- [110] Konstantinou I.K., T.A. Albanis, TiO<sub>2</sub>-assisted photocatalytic degradation of azo dyes in aqueous solution: kinetic and mechanistic investigations. A review, **Applied Catalysis B: Environmental**. 49 (2004) 1–14,
- [111] Gulyas, H. "Process for the removal of recalcitrant organics from industrial wastewaters". **Water Science Technology**, 36 (1997) 9-16
- [112] Thinakaran, et. al, Equilibrium and kinetic studies on the removal of Acid Red 114 from aqueous solutions using activated carbons prepared from seed shells, **Journal of Hazardous Materials**, 158 (2008) 142
- [113] Chen, D.; Ye, J. SrSnO<sub>3</sub> Nanostructures: Synthesis, Characterization, and Photocatalytic Properties. **Chemistry of Materials** 19 (2007) 4585-4591.

- [114] Zhang, W. F; Tang, J.; Ye, J., Photoluminescence and photocatalytic properties of SrSnO<sub>3</sub> perovskite. **Chemical Physics Letter** 418 (2006) 174-178.
- [115] Bellal, B.; Hadjarab, B.; Bouguelia, A.; Trari, M.; Visible light photocatalytic reduction of water using SrSnO<sub>3</sub> sensitized by CuFeO<sub>2</sub>. **Theoretical and Experimental Chemistry** 45 (2009) 172-179.
- [116] Yupeng Yuan, et. al. Large impact of strontium substitution on photocatalytic water splitting activity of BaSnO<sub>3</sub>, **Applied Physics Letter**. 91 (2007) 094-107
- [117] Borse H., Joshi, U.A.; Ji, S.M.; Jang, J.S.; Lee, J.S.; Jeong, E.D.; Kim, H.G.; Band gap tuning of lead-substituted BaSnO<sub>3</sub> for visible light photocatalysis. **Applied Physics Letters** 90 (2007) 0341031-0341033.
- [118] Upendra A. Joshi, Jum Suk Jang, Pramod H. Borse, and Jae Sung Lee, Microwave synthesis of single-crystalline perovskite BiFeO<sub>3</sub> nanocubes for photoelectrode and photocatalytic applications, **Applied Physics Letters**, 92, (2008) 242106
- [119] Rauf, M.A.; Ashraf, S.S.; Fundamental principles and application of heterogeneous photocatalytic degradation of dyes in solution. **Chemical Engineering Journal** 151 (2009) 10-18.
- [120] Amanda S. Weber, Anne M. Grady and Ranjit T. Koodali, Lanthanide modified semiconductor photocatalysts, **Catalysis Science & Technology**, 2 (2012) 683-693
- [121] Fatemeh M, Yasaman A. Structural, Optical and Photocatalytic Properties of Co-TiO<sub>2</sub> Prepared by Sol-Gel Technique. **Materials Research**, 19 (2016) 741-745
- [122] Surendar T, Kumar S, Shanker V. Influence of La-doping on phase transformation and photocatalytic properties of ZnTiO<sub>3</sub> nanoparticles synthesized via modified sol-gel method. **Physical Chemistry Chemical Physics**. 16 (2014) 728
- [123] Nemanja DB, Biljana FA, Daniela VS, Jugoslav BK, Nina LF, Igor PB. Efficiency of neonicotinoids photocatalytic degradation by using annular slurry reactor, **Chemical Engineering Journal**, 286 (2016) 184-190

[124] Thanh-DP, Byeong-KL, Chi-HL, The advanced removal of benzene from aerosols by photocatalytic oxidation and adsorption of Cu-TiO<sub>2</sub>/PU under visible light irradiation, **Applied Catalysis B: Environmental**. 182 (2016) 172–183.

[125] Swati S, Ahmad U, Surinder KM, Sushil KK. Highly effective Fe-doped TiO<sub>2</sub> nanoparticles photocatalysts for visible light driven photocatalytic degradation of toxic organic compounds, **Journal of Colloid and Interface Science**. 450 (2015) 213–223.

[126] Garza-Arévalo JI, García-Montes I, Hinojosa Reyes M, Guzmán-Mar JL, Rodríguez-González V, Hinojosa Reyes L. Fe doped TiO<sub>2</sub> photocatalyst for the removal of As(III) under visible radiation and its potential application on the treatment of As-contaminated groundwater, **Materials Research Bulletin**. 73 (2016) 145–152.

[127] Jinzhu M, Hong H, Fudong L. Effect of Fe on the photocatalytic removal of NO<sub>x</sub> over visible light responsive Fe/TiO<sub>2</sub> catalysts, **Applied Catalysis B: Environmental**. 179 (2015) 21–28.

[128] Tian F, Wu Z, Tong Y, Wu Z, Cravotto G. Microwave-Assisted Synthesis of Carbon-Based (N, Fe)-Codoped TiO<sub>2</sub> for the Photocatalytic Degradation of Formaldehyde, **Nanoscale Research Letters**. 10 (2015) 360

[129] Li Z, Shen W, He W, Zu X. Effect of Fe-doped TiO<sub>2</sub> nanoparticle derived from modified hydrothermal process on the photocatalytic degradation performance on methylene blue. **Journal of Hazardous Materials**. 155 (2008) 590–594.

[130] Lucena, G. L.; Souza, J. J. N.; Maia, A. S. ; Soledade, L. E. B. ; Longo, E. ; Souza, A. G. ; Santos, I.M.G. . New methodology for a faster synthesis of SrSnO<sub>3</sub> by the modified Pechini method. **Cerâmica (São Paulo. Impresso)**, 59 (2013) 249-253

[131] Wood DL, Tauc J, Weak Absorption Tails in Amorphous Semiconductors, **Physical Review B**. 5 (1972) 3144-3151.

[132] Jahangeer Ahmed, Colin K. Blakely, Shaun R. Bruno, Viktor V. Poltavets, Synthesis of MSnO<sub>3</sub> (M = Ba, Sr) nanoparticles by reverse micelle method and particle size distribution analysis by whole powder pattern modeling, **Materials Research Bulletin** 47 (2012) 2282–2287

- [133] Takuji Maekawa, Ken Kurosaki, Shinsuke Yamanaka, Thermal and mechanical properties of polycrystalline BaSnO<sub>3</sub>, **Journal of Alloys and Compounds** 416 (2006) 214–217
- [134] Masato Kakihana, Toru Okubo, Momoko Arima, Osamu Uchiyama, Masatomo Yashima, and Masahiro Yoshimura, Polymerized Complex Synthesis of Perovskite Lead Titanate at Reduced Temperatures: Possible Formation of Heterometallic (Pb,Ti)-Citric Acid Complex, **Chemistry of Materials**, 2 (1997) 451–456
- [135] Udawatte C. P., M. Kakihana, M. Yoshimura, Preparation of pure perovskite-type BaSnO<sub>3</sub> powders by the polymerized complex method at reduced temperature, **Solid State Ionics** 108 (1998) 23–30
- [136] Bi-hui Li, Yi-wen Tang, Li-juan Luo, Ting Xiao, Da-wei Li, Xiao-yan Hu, Min Yuan, Fabrication of porous BaSnO<sub>3</sub> hollow architectures using BaCO<sub>3</sub>@SnO<sub>2</sub> core-shell nanorods as precursors, **Applied Surface Science**, 257, (2010) 197-202
- [137] Fong C.Y., W. Weber; J.C. Phillips. Violation of Vegard's law in covalent semiconductor alloys. **Physical Review B**, 14 (1976) 5387.
- [138] Ganguly P., N. Shah; M. Phadke; V. Ramaswamy; I.S. Mulla. Deviation from Vegard's law: Changes in the c-axis parameter in La<sub>2-x</sub>Sr<sub>x</sub>CuO<sub>4-d</sub> in relation to the insulator-superconductor-metal transition. **Physical Review B**, 47 (1993) 991.
- [139] Cerda J, Arbiol J, Diaz R, Dezanneau G, Morante JR. Synthesis of perovskite-type BaSnO<sub>3</sub> particles obtained by a new simple wet chemical route based on a sol-gel process, **Materials Letters**. 56, (2002) 131– 136.
- [140] Stanislavchuk TN, Sirenko AA, Litvinchuk AP, Luo X, Cheong SW. Electronic band structure and optical phonons of BaSnO<sub>3</sub> and Ba<sub>0.97</sub>La<sub>0.03</sub>SnO<sub>3</sub> single crystals: Theory and experiment. **Journal of Applied Physics**. 44 (2012) 108-112.
- [141] Zheng H, Gyorgyfalva GD, Quimby, Bagshaw RH, Ubic R, Reaney IR, Yarwood J. Raman spectroscopy of B-site order-disorder in CaTiO<sub>3</sub>-based microwave ceramics; **Journal of the European Ceramic Society**. 23 (2003) 2653–2659.
- [142] Thanh-DP, Byeong-KL, Chi-HL, The advanced removal of benzene from aerosols by photocatalytic oxidation and adsorption of Cu-TiO<sub>2</sub>/PU under visible light irradiation, **Applied Catalysis B: Environmental**. 182 (2016) 172–183.

- [143] Swati S, Ahmad U, Surinder KM, Sushil KK. Highly effective Fe-doped TiO<sub>2</sub> nanoparticles photocatalysts for visible light driven photocatalytic degradation of toxic organic compounds, **Journal of Colloid and Interface Science**. 450 (2015) 213–223.
- [144] Guo Z, Ma R, Li G. Degradation of phenol by nanomaterial TiO<sub>2</sub> in wastewater. **Chemical Engineering Journal**, 119 (2006) 55–59.
- [145] Teixeira TPF. Avaliação da eficiência do uso de hidrotalcitas calcinadas na remoção de azo corantes aniônicos presentes em efluentes de indústria têxtil. **Dissertação**. Ouro Preto: Universidade Federal de Ouro Preto; 2011. 93 f.
- [146] Guilherme L. L., Laís C., Luzia M. C., André L. M., Ricardo L. T., Elson L., Antônio G., Ary M. and Iêda M. G., CaSnO<sub>3</sub> obtained by the modified Pechini method applied in the photocatalytic degradation of an azo dye, **Cerâmica**. (2017) *in Press*
- [147] Makhov, V. N.; Adamberg, T.; Kirm, M.; Vielhauer, S.; Stryganyuk, G.; Interplay of spin-allowed and spin-forbidden 5d–4f luminescence from rare earth ions; **Journal of Luminescence**; 128 (2008) 725 – 727;
- [148] Fujiwara, R.; Sano, H.; Shimizu, M.; Kuwabara, M.; Quantitative analysis of UV excitation bands for red emissions in Pr<sup>3+</sup>-doped CaTiO<sub>3</sub>, SrTiO<sub>3</sub> and BaTiO<sub>3</sub> phosphors by peak fitting; **Journal of Luminescence**, 129 (2009), 231 –237;
- [149] Ding, T.; Zheng, W. T.; Tian, H. W.; Zang, J. F.; Zhao, Z. D.; Yu, S. S.; Li, X. T.; Meng, F. L.; Wang, Y. M.; Kong, X. G.; Temperature-dependent photoluminescence in La<sub>2/3</sub>Ca<sub>1/3</sub>MnO<sub>3</sub>; **Solid State Communications**; 132 (2004) 815–819;
- [150] Orhan, E.; Pontes, F. M.; Pinheiro, C. D.; Boshi, T. M.; Leite, E. R.; Pizani, P. S.; Beltrán, A.; Andrés, J.; Varela, J. A.; Longo, E.; Origin of photoluminescence in SrTiO<sub>3</sub>: a combined experimental and theoretical study; **Journal of Solid State Chemistry**. 177 (2004) 3879–3885.
- [151] Liu, Q.; Li, B.; Liu, J.; Li, H.; Liu, Z.; Dai, K.; Zhu, Z.; Zhang, P.; Chen, F.; Dai, J.; Structure and band gap tuning of transparent (Ba<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>)SnO<sub>3</sub> thin films epitaxially grown on MgO substrates; **A Letters Journal Exploring the Frontiers of Physics**, 98 (2012) 47010

[152] Liu, Q. Z.; Wang, H. F.; Cheng, F.; Wu, W.; Single-crystalline transparent and conductive oxide films with the perovskite structure: Sb-doped SrSnO<sub>3</sub>; **Journal of Applied Physics**; 103 (2008) 093709;

[153] Liu, Q.; Dai, J.; Zhang, X.; Zhu, G.; Liu, Z.; Ding, G.; Perovskite-type transparent and conductive oxide films: Sb- and Nd-doped SrSnO<sub>3</sub>; **Thin Solid Films**; 519 (2011) 6059-6065

[154] Liu, Q.; Dai, J.; Liu, Z. Zhang, X; Zhu, G.; Ding, G.; Electrical and optical properties of Sb-doped BaSnO<sub>3</sub> epitaxial films grown by pulsed laser deposition; **Journal of Physics D: Applied Physics**; 43 (2010) 455401

[155] Liu, Q.; Li, H.; Fan, L; Epitaxial BiFe<sub>0.95</sub>Mn<sub>0.05</sub>O<sub>3</sub> thin films on transparent La<sub>0.07</sub>Ba<sub>0.93</sub>SnO<sub>3</sub> electrodes; **Journal Alloys and Compounds**; 581 (2013) 479-483

[156] Wadekar P. V., J. Alaria, M. O'Sullivan, N. L. O. Flack, T. D. Manning, L. J. Phillips, K. Durose, O. Lozano, S. Lucas, J. B. Claridge, and M. J. Rosseinsky, Improved electrical mobility in highly epitaxial La:BaSnO<sub>3</sub> films on SmScO<sub>3</sub> (110) Substrates, **Applied Physics Letters**, 105 (2014) 052104

[157] Bing Li, Qinzhuang Liu, Yongxing Zhang, Zhongliang Liu, Lei Geng, Highly conductive Nb doped BaSnO<sub>3</sub> thin films on MgO substrates by pulsed laser deposition, **Journal of Alloys and Compounds**, 680 (2016) 343-349

[158] Qinzhuang Liu, Jianming Dai, Hong Li, Bing Li, Yongxing Zhang, Kai Dai, San Chen, Optical and transport properties of Gd doped BaSnO<sub>3</sub> epitaxial films, **Journal of Alloys and Compounds**, 647 (2015) 959-964

[159] Yasunaga S., M. Mukaida, A. Ichinose, S. Horii, R. Teranishi, K. Yamada, K. Matsumoto, R. Kita, Y. Yoshida, N. Mori, Growth of BaSnO<sub>3</sub> doped ErBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-δ</sub> thin films for high JC applications, **Physica C: Superconductivity**, 468, (2008) 1858-1860

[160] Qinzhuang Liu, Feng Jin, Jianming Dai, Bing Li, Lei Geng, Jianjun Liu, Effect of thickness on the electrical and optical properties of epitaxial (La<sub>0.07</sub>Ba<sub>0.93</sub>)SnO<sub>3</sub> thin films, **superlattices and Microstructures**, 96 (2016) 205-211

- [161] Ko K.P., R.K. Ko, S.H. Moon, S.S. Oh, S.I. Yoo, The epitaxial growth of BaSnO<sub>3</sub> buffer layer on IBAD-MgO template and its effects on GdBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7- $\delta$</sub>  film: A preliminary study, ***Physica C: Superconductivity***, 470 (2010) 1275-1279
- [162] Akihiko Ito, Hiroshi Masumoto and Takashi Goto, Microstructure and Electrical Conductivity of Epitaxial SrRuO<sub>3</sub> Thin Films Prepared on (001), (110) and (111) SrTiO<sub>3</sub> Substrates by Laser Ablation, ***Materials Transactions***, 48 (2007) 227-233
- [163] Zhang N, Chen C, Mei Z, Liu X, Qu X, Li Y, Li S, Qi W, Zhang Y, Ye J, Roy VA, Ma R, Monoclinic Tungsten Oxide with {100} Facet Orientation and Tuned Electronic Band Structure for Enhanced Photocatalytic Oxidations, ***ACS Applied Materials Interfaces***. 27 (2016) 0367-0374
- [164] Bingtao Shi, Haoyong Yin\*, Jianying Gong, Qiulin Nie, Ag/AgCl decorated Bi<sub>4</sub>Ti<sub>3</sub>O<sub>12</sub> nanosheet with highly exposed (001) facets for enhanced photocatalytic degradation of Rhodamine B, Carbamazepine and Tetracycline, ***Applied Surface Science*** 419 (2017) 614-623
- [165] Sandeep Kumar, R. Parthasarathy, Aadesh P. Singh, Björn Wickman, Meganathan Thirumald and Ashok K. Ganguli, Dominant {100} facet selectivity for enhanced photocatalytic activity of NaNbO<sub>3</sub> in NaNbO<sub>3</sub>/CdS core/shell heterostructures, ***Catalysis Science & Technology***, (2017) DOI: 10.1039/c6cy02098d
- [166] Fasquelle D., A. Ziani, C. Le Paven-Thivet, L. Le Gendre, J.C. Carru, High electric tunability on oxynitride perovskite LaTiO<sub>2</sub>N thin films, ***Materials Letters***, 65 (2011) 3102-3104
- [167] Lu Y., A. Ziani, C. Le Paven-Thivet, R. Benzerga, L. Le Gendre, D. Fasquelle, H. Kassem, F. Tessier, V. Vigneras, J.-C. Carru, A. Sharaiha, Perovskite oxynitride LaTiO<sub>x</sub>N<sub>y</sub> thin films: Dielectric characterization in low and high frequencies, ***Thin Solid Films*** 520 (2011) 778-783
- [168] Duan Li, Wenjie Li, Claudia Fasel, James Shen, Ralf Riedel, Sinterability of the oxynitride LaTiO<sub>2</sub>N with perovskite-type structure, ***Journal of Alloys and Compounds*** 586 (2014) 567-573

- [169] Anaïs David, Samuel Guérin, Brian E. Hayden, Robert Noble, Jean-Philippe Soulié, Christopher Vian, Ivoyl P. Koutsaroff, Shin'ichi Higai, Nobuhiko Tanaka, Takehiro Konoike, Akira Ando, Hiroshi Takagi, Teiji Yamamoto, Tadao Fukura, and Hideharu Ieki, High-Throughput Synthesis and Characterization of  $(\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x})_{1+y}\text{Ti}_{1-y}\text{O}_{3-\delta}$  and  $(\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x})_{1+y}\text{Ti}_{1-y}\text{O}_{3-z}\text{N}_z$  Perovskite Thin Films, ***Crystal Growth Desing***, 14 (2014) 523–532
- [170] Habu, D. Masubuchi, Y. Torii, S. Kamiyama, T. Kikkawa, S, Crystal structure study of dielectric oxynitride perovskites  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_2+x\text{N}_{1-x}$  ( $x=0, 0.2$ ), ***Journal Of Solid State Chemistry*** 237 (2016) 254-257
- [171] Widenmeyer, Marc; Peng, Chen; Baki, Aykut; et al. Approaching compositional limits of perovskite -type oxides and oxynitrides by synthesis of  $\text{Mg}_{0.25}\text{Ca}_{0.65}\text{Y}_{0.1}\text{Ti}(\text{O},\text{N})_3$ ,  $\text{Ca}_{1-x}\text{Y}_x\text{Zr}(\text{O},\text{N})_3$  ( $0.1 \leq x \leq 0.4$ ), and  $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{Zr}(\text{O},\text{N})_3$  ( $0.1 \leq x \leq 0.4$ ), ***Solid State Sciences***, 356 (2016) 7-16
- [172] Kato, Hideki; Ueda, Koichiro; Kobayashi, Makoto; et al., Photocatalytic water oxidation under visible light by valence band controlled oxynitride solid solutions  $\text{LaTaON}_2\text{-SrTiO}_3$ , ***journal of Materials Chemistry A*** 22 (2015) 11824-11829
- [173] Seo, Jeongsuk; Moriya, Yosuke; Koderu, Masanori; et al. Photoelectrochemical Water Splitting on Particulate  $\text{ANbO}(\text{2})\text{N}$  ( $\text{A} = \text{Ba}, \text{Sr}$ ) Photoanodes Prepared from Perovskite-Type  $\text{ANbO}(\text{3})$ , ***Chemistry of Materials*** 19 (2016) 6869-6876
- [174] Logvinovich, D.; Aguiar, R.; Robert, R.; et al., Synthesis, Mo-valence state, thermal stability and thermoelectric properties of  $\text{SrMoO}_{3-x}\text{N}_x$  ( $x > 1$ ) oxynitride perovskites, ***Journal of Solid State Chemistry*** 180 (2007) 2649-2654
- [175] Marozau I., A. Shkabko, G. Dinescu, M. Doñbeli, T. Lippert, D. Logvinovich, M. Mallepell, C.W. Schneider, A. Weidenkaff, A. Wokaun, Pulsed laser deposition and characterization of nitrogen-substituted  $\text{SrTiO}_3$  thin films, ***Applied Surface Science*** 255 (2009) 5252–5255
- [176] Markus P., Wenping S., Fatima H., Helena T., John D., Emiliana F., Mario El K., Max D., Silviya N., Ulrich A., Alexander W., Daniele P., and Thomas L.,  $\text{LaTiO}_x\text{N}_y$  Thin Film Model Systems for Photocatalytic Water Splitting: Physicochemical Evolution of

the Solid–Liquid Interface and the Role of the Crystallographic Orientation, **Advance Functional Materials**, 1 (2017) 1605690- 1605708

[177] Wenjie Li, Emanuel Ionescu, Ralf Riedel and Aleksander Gurlo, Can we predict the formability of perovskite oxynitrides from tolerance and octahedral factors? , **The Journal of Physical Chemistry A**, 1 (2013) 12239-12245

[178] Vinod Kumar, Govind, S. Uma, Investigation of cation ( $\text{Sn}^{2+}$ ) and anion ( $\text{N}^{3-}$ ) substitution in favor of visible light photocatalytic activity in the layered perovskite  $\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ , **Journal of Hazardous Materials** 189 (2011) 502–508

[179] Stefan G. Ebbinghaus, Hans-Peter Abicht, Richard Dronskowski, Thomas Muller, Armin Reller, Anke Weidenkaff, Perovskite-related oxynitrides – Recent developments in synthesis, characterisation and investigations of physical properties, **Progress in Solid State Chemistry** 37 (2009) 173–205

[180] Ewelina Grabowska, Selected perovskite oxides: Characterization, preparation and photocatalytic properties-A review, **Applied Catalysis B: Environmental** 186 (2016) 97–126

[181] Wei C. H., Jyh-Ming T., Novel nitrogen-doping anatase  $\text{TiO}_2$  mesoporous bead photocatalysts for enhanced visible light response, **Ceramics International**, 43 (2017) 9992-9997

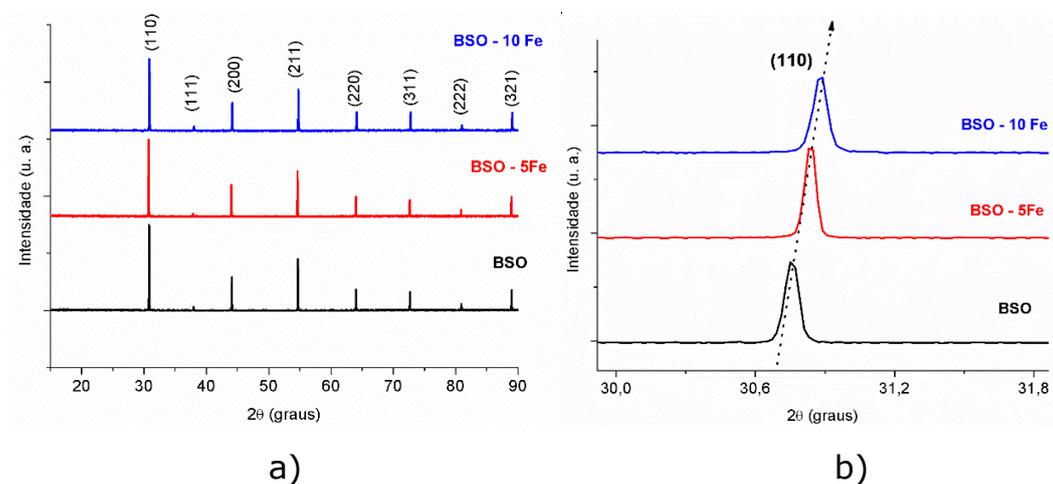
[182] Wanichaya M., Thanakorn K., Jiravat R., Wicharn T., Wisanu P., Effect of nitrogen-doping on Optical and Photocatalytic Properties of  $\text{TiO}_2$  Thin Film Prepared by Spin Coating Process, **Energy Procedia**, 34 (2013) 746-750

[183] Tsuyoshi T., Chengsi P. and Kazunari D., Recent progress in oxynitride photocatalysts for visible-light-driven water splitting, **Science Technology Advance Materials** 16 (2015) 033506

# Anexo 1: Análises dos alvos de BSO, BSO-5Fe e BSO-10Fe utilizados na deposição dos filmes por PLD

## 1. Alvos

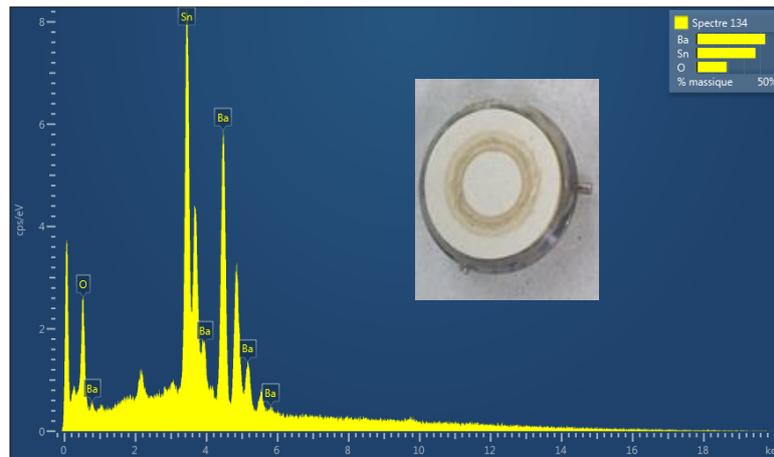
Inicialmente foram preparados os alvos de  $\text{BaSn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$  ( $x=0, 5$  e  $10\%$ ) a  $1350^\circ\text{C}$  durante 6h para utilização na deposição por ablação a laser pulsado, os difratogramas são apresentados na figura 1.



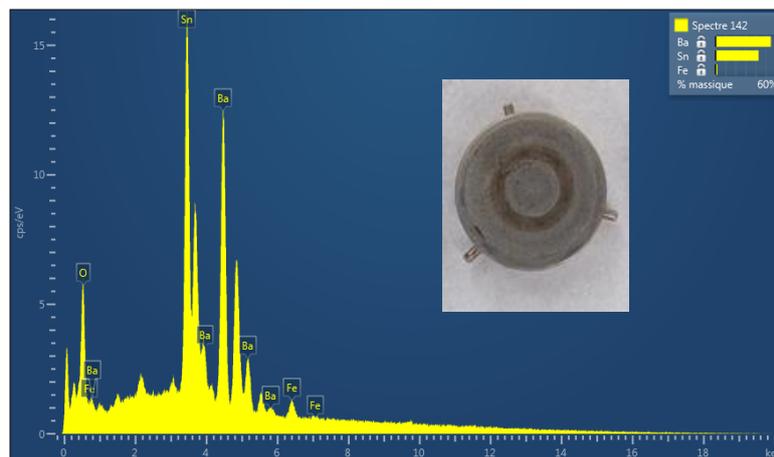
**Figura 1:** a) DRX dos Alvos de  $\text{BaSn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$  ( $x = 0, 5$  e  $10\%$ ) e b) deslocamento do plano (110) em função da concentração de ferro na matriz

Analisando os difratogramas, pode-se observar que houve formação da fase cristalina da perovskita de  $\text{BaSnO}_3$  há  $1350^\circ\text{C}$  com ausência de fase secundária. Nota-se que houve um deslocamento dos planos da perovskita para ângulos maiores em função da introdução do ferro, o que é um forte indício da entrada desse metal na estrutura do  $\text{BaSnO}_3$ . Isso é causado devido ao estanho ( $\text{Sn}^{4+} = 0.69 \text{ \AA}$ ) apresentar um raio iônico superior ao do ferro ( $\text{Fe}^{3+} = 0.64 \text{ \AA}$ ) fazendo com que haja uma diminuição no parâmetro de rede, além da possível quebra de simetria do octaedro  $[\text{SnO}_6]$  e perturbações adicionais devido ao menor comprimento da ligação Fe-O.

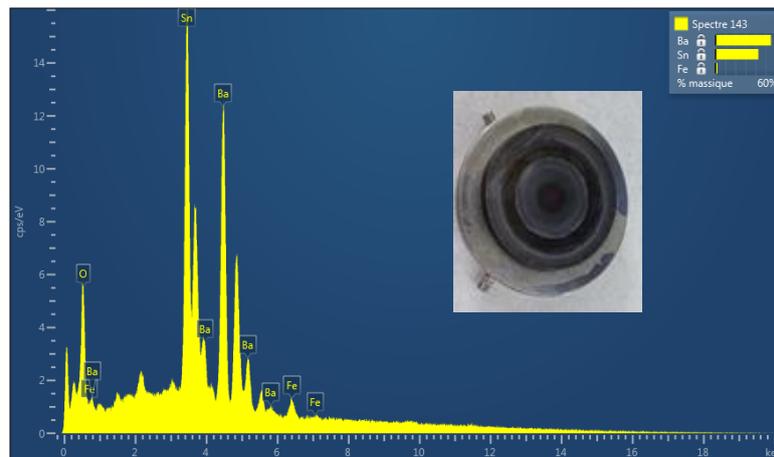
A figura 2 e tabela 1 mostram as análises de EDS com os teores dos elementos investigados para os respectivos alvos.



a)



b)



c)

**Figure 2:** EDS dos Alvos de  $\text{BaSn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ : a)  $x = 0$ , b)  $x = 5\%$  e c)  $x = 10\%$

**Tabela 1:** Análise de EDS com os teores dos elementos investigados.

<b>Amostras</b>	<b>% Ba</b>	<b>%Sn</b>	<b>%Fe</b>	<b>%Fe/Sn</b>
BSO 1	50.25	49.75	-----	-----
BSO – 5Fe	50.28	47.74	1.99	4.17
BSO – 10Fe	50.35	45.35	4.30	9.48

Pode-se observar na figura 2 e tabela 1 que as concentrações estequiométricas utilizadas nesse trabalho para 5 e 10 % de ferro substituindo o Sn estão próximas dos valores obtidos pelas análises de EDS ( $\%Fe/Sn = 4.2$  e  $9.5$ ), esses valores inferiores são característicos da formação de pequenos aglomerados de ferro na estrutura em determinadas regiões, mais pode-se concluir que a dopagem foi eficiente e que o percentual de ferro na matriz está de acordo com a proposta desse trabalho.

## APÊNDICE 1: Curva de calibração da solução do corante amarelo ouro remazol (RNL).

