

UNIVERSIDADE FEDERAL DO ABC
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM
NANOCIÊNCIAS E MATERIAIS AVANÇADOS

Grace Kelly Quarteiro Ganharul

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DAS PROPRIEDADES FÍSICAS DE AMOSTRAS
SEMICONDUCTORES DE TiO_2 E CsPbI_3 : APLICAÇÕES EM FOTODEGRADAÇÃO

Santo André – SP
2022

UNIVERSIDADE FEDERAL DO ABC
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM
NANOCIÊNCIAS E MATERIAIS AVANÇADOS

Grace Kelly Quarteiro Ganharul

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DAS PROPRIEDADES FÍSICAS DE AMOSTRAS
SEMICONDUCTORES DE TiO_2 E CsPbI_3 : APLICAÇÕES EM FOTODEGRADAÇÃO

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Nanociências e Materiais Avançados da Universidade Federal do ABC como requisito parcial para obtenção do título de Doutora em Nanociências e Materiais Avançados. Linha de pesquisa: Materiais Funcionais Avançados.

Orientador: Prof. Dr. Jose Antonio Souza

Santo André – SP
2022

Sistema de Bibliotecas da Universidade Federal do ABC
Elaborada pelo Sistema de Geração de Ficha Catalográfica da UFABC
com os dados fornecidos pelo(a) autor(a).

Quarteiro Ganharul, Grace Kelly

Síntese e caracterização das propriedades físicas de amostras
semicondutores de TiO₂ e CsPbI₃ : aplicações em fotodegradação /
Grace Kelly Quarteiro Ganharul. — 2022.

92 fls. : il.

Orientador: Jose Antonio Souza

Tese (Doutorado) — Universidade Federal do ABC, Programa de
Pós-Graduação em Nanociências e Materiais Avançados, Santo
André, 2022.

1. semicondutores. 2. dióxido de titânio (TiO₂). 3. perovskita de
haleto (CsPbI₃). 4. fotodegradação. 5. composto e heteroestrutura.
I. Souza, Jose Antonio. II. Programa de Pós-Graduação em
Nanociências e Materiais Avançados, 2022. III. Título.

Este exemplar foi revisado e alterado em relação à versão original, de acordo com as observações levantadas pela banca examinadora no dia da defesa, sob responsabilidade única do(a) autor(a) e com a anuência do(a) (co)orientador(a).

Santo André , 15 de Fevereiro de 2022 .



Nome completo e Assinatura do(a) autor(a)
Grace Kelly Quarteiro Ganharul



Nome completo e Assinatura do(a) (co)orientador(a)
Jose Antonio Souza

**MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO****Fundação Universidade Federal do ABC**

Avenida dos Estados, 5001 – Bairro Santa Terezinha – Santo André – SP
CEP 09210-580 - Fone: (11) 4996-0017

FOLHA DE ASSINATURAS

Assinaturas dos membros da Banca Examinadora que avaliou e aprovou a Defesa de Tese de Doutorado da candidata, GRACE KELLY QUARTEIRO GANHARUL realizada em 07 de Fevereiro de 2022:

P/

Prof.(a) DANIEL ZANETTI DE FLORIO
UNIVERSIDADE FEDERAL DO ABC

P/

Prof.(a) GUSTAVO MARTINI DALPIAN
UNIVERSIDADE FEDERAL DO ABC

P/

Prof.(a) RUBIA FIGUEREDO GOUVEIA
CENTRO NACIONAL DE PESQUISA EM ENERGIA E MATERIAIS

P/

Prof.(a) VAGNER BERNAL BARBETA
CENTRO UNIVERSITÁRIO DA FEI

Prof.(a) CEDRIC ROCHA LEO
UNIVERSIDADE FEDERAL DO ABC

Prof.(a) DERVAL DOS SANTOS ROSA
UNIVERSIDADE FEDERAL DO ABC

Prof.(a) JOSE ANTONIO SOUZA
UNIVERSIDADE FEDERAL DO ABC – Presidente

* Por ausência do membro titular, foi substituído pelo membro suplente descrito acima: nome completo, instituição e assinatura

"O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001"

AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Dr. Jose Antonio de Souza, agradeço imensamente por ter me iniciado no tema proposto e ainda pela orientação segura, pelos ensinamentos, pelos conselhos, pelo incentivo, pelo exemplo, pela paciência e compreensão durante todo o período de execução desse trabalho e pela confiança depositada em mim ao longo de todos esses anos.

À Profa. Dra. Dra. Iseli Lourenço Nantes-Cardoso por toda a contribuição, dedicação e apoio em todas as etapas deste trabalho.

À Profa. Dra. Márcia Tsuyama Escote pela colaboração no desenvolvimento das sínteses e pelos materiais fornecidos.

Ao Prof. Dr. André Sarto Polo pelos ensinamentos compartilhados em relação à fotodegradação e pelo acolhimento no seu laboratório.

Aos meus colegas de laboratório Guilherme Sombrio, Ariany Bonadio, Aryane Tofanello, André Luiz Martins de Freitas e Helder Moreira que muito mais do que grandes colaboradores diretos, se tornaram grandes amigos e foram imprescindíveis para o sucesso de todas as etapas deste trabalho.

Aos meus demais colegas do grupo *PeNSEM*: Cynthia Rivaldo Gómez, Leonardo Oliveira, Eliane Moraes, Marissol Felez e Vinicius de Paula.

Um agradecimento especial se estende a todos os professores da pós graduação de Nanociências e Materiais Avançados da Universidade Federal do ABC, que me apoiaram em todos os momentos colaborando comigo da melhor maneira possível para a viabilização das minhas ideias e sonhos, pois cada um contribuiu de maneira peculiar para a minha formação, e por isso se tornaram pessoas importantes e muito especiais na minha vida.

Agradeço, ainda, aos técnicos da Central Multiusuário da Universidade Federal do ABC que fizeram possível a realização dos ensaios experimentais deste trabalho.

À Pró-Reitoria de Pós-Graduação pelos auxílios dados, em especial à Divisão de Bolsas da PROPG pela bolsa concedida.

Aos meus ex-alunos e amigos que sempre torceram por mim e estiveram ao meu lado durante essa caminhada.

Ao meu querido pai Nelson, que se estivesse entre nós, teria muito orgulho da sua filha.

E os meus agradecimentos também à minha mãe Neila e ao meu noivo Fernando Silvestre, por toda a paciência durante o doutorado e por todo o apoio com o qual sempre pude contar, além de minhas sinceras desculpas por todos os momentos em que não pude estar presente, por todas as noites mal dormidas, por todas as preocupações que eram minhas, mas passaram deles também e por absolutamente todo o apoio que me permitiu dar andamento ao meu grande sonho de se tornar doutora em Nanociências e Materiais Avançados.

Se não fosse por todas estas pessoas, com certeza eu não estaria apta a completar mais este ciclo acadêmico!

“Quem planta flores, planta beleza e perfumes para alguns dias. Quem planta árvores, planta sombra e frutos por anos, talvez séculos. Mas quem planta ideias verdadeiras, planta para a eternidade”.

Jesus Cristo

RESUMO

Os materiais semicondutores micro e nanoestruturados têm atraído muita atenção da comunidade científica devido às inúmeras aplicações tecnológicas. Aplicações envolvendo interação com a radiação eletromagnética como células solares, dispositivos emissores e fotodegradação da matéria orgânica estão entre as mais investigadas. Neste trabalho, um estudo envolvendo a síntese de duas famílias de semicondutores, TiO_2 e CsPbI_3 , e caracterização das propriedades estruturais, morfológicas, ópticas e fotocatalíticas foram realizadas. A primeira família de TiO_2 foi sintetizada via método hidrotérmico assistido por microondas variando a temperatura entre 120 e 200 °C e a perovskita de haleto foi sintetizada pelo método solvotérmico. Caracterizações estruturais, morfológicas e ópticas revelaram a formação de dois conjuntos de TiO_2 com estrutura cristalina rutilo (nanobastões) e anatase (nanopartículas) com energia de banda proibida da ordem de 2,9 eV enquanto CsPbI_3 forma microbastões com energia de *gap* 2,7 eV. As duas famílias de semicondutores foram utilizadas para os ensaios de fotodegradação do azul de metileno dissolvido em metanol, usando um simulador solar. Amostras de TiO_2 com estrutura cristalina anatase mostraram melhor atividade fotocatalítica para degradação quando comparada às outras estruturas. As espectroscopias de EPR revelaram a presença de íons Ti^{3+} autodopantes na fase anatase. A criação e o aumento desses íons Ti^{3+} estão intimamente relacionados à alta eficiência de fotodegradação, aumentando a absorção de luz visível provavelmente causada pelos estados intermediários de energia induzidos dentro do *gap* de TiO_2 . A formação de compósitos e a fabricação de heteroestruturas envolvendo essas amostras semicondutoras foram realizadas na tentativa de melhorar a dinâmica dos portadores de carga, o que pode resultar em um aumento no desempenho fotocatalítico. Assim, compósitos e heteroestruturas de TiO_2 (anatase) e perovskita de haleto (CsPbI_3) foram fabricados e estudados. A análise da atividade de fotodegradação indicou que os compósitos $\text{TiO}_2/\text{CsPbI}_3$ têm um desempenho muito melhor do que heteroestruturas e fases puras sob as mesmas condições de irradiação de luz. O compósito promove um mecanismo cooperativo de degradação com uma constante cinética de $k_{\text{comp}}=91,2 \text{ min}^{-1}$, enquanto as heteroestruturas levam à mineralização do corante com $k_{\text{hetero}}=13,4 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$. Uma alta taxa de fotodegradação pode ser observada na perovskita CsPbI_3 mesmo em uma solução sem a presença de oxigênio dissolvido. A presença de defeitos estruturais intersticiais e vacâncias de iodeto na perovskita podem atuar como centros catalíticos.

Palavras-chave: *semicondutores, dióxido de titânio (TiO_2), fotodegradação, azul de metileno, perovskita de haleto (CsPbI_3), compósito, heteroestrutura.*

ABSTRACT

Micro and nanostructured semiconductor materials have attracted a lot of attention from the scientific community due to the numerous possibilities of technological applications. Applications involving interaction with electromagnetic radiation such as solar cells, luminescent devices, and photodegradation of organic matter are among the most investigated. In this work, a study involving the synthesis of two semiconductor families (TiO_2 and CsPbI_3) and characterization of structural, morphological, optical, and photocatalytic properties was performed. The first TiO_2 family was synthesized via microwave assisted hydrothermal method varying the temperature between 120 and 200 °C and the halide perovskite was synthesized by the solvothermic method. Structural, morphological, and optical characterizations revealed the formation of two TiO_2 sets with rutile (nanorods) and anatase (nanoparticles) crystal structure with a bandgap energy of 2.9 eV while CsPbI_3 forms microrods with a gap energy of 2.7 eV. The two families of semiconductors were used for photodegradation experiments of methylene blue dissolved in methanol, using a solar simulator. TiO_2 samples with anatase crystal structure showed better photocatalytic activity for degradation when compared to other structures. EPR spectroscopy revealed the presence of self-doping Ti^{3+} ions in the anatase phase. The creation and enhancement of these Ti^{3+} ions are closely related to the high photodegradation efficiency, increasing visible light absorption probably caused by induced intermediate states within the TiO_2 gap. The composition of these semiconductor samples to form composites and the fabrication of heterostructures was carried out in an attempt to improve the dynamics of charge carriers, which can result in an increase in photocatalytic performance. Thus, composites and heterostructures of TiO_2 (anatase) and halide perovskite (CsPbI_3) were produced and studied. The analysis of photodegradation activity indicated that $\text{TiO}_2/\text{CsPbI}_3$ composites perform much better than pure phases under the same light irradiation conditions. The composite promotes a cooperative degradation mechanism with a kinetic constant of $k_{\text{comp}}=91.2 \text{ min}^{-1}$, while heterostructures lead to dye mineralization with $k_{\text{hetero}}=13.4 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$. A high photodegradation rate can be observed in CsPbI_3 perovskite even in a solution without the presence of dissolved oxygen. The presence of structural defects interstitials and vacancies iodide leading on the perovskite may act as catalytic centers.

Keywords: *semiconductors, titanium dioxide (TiO_2), photodegradation, methylene blue, halide perovskite (CsPbI_3), composite, heterostructure.*

LISTA DE PUBLICAÇÕES**ARTIGO PUBLICADO:*****JOURNAL OF MATERIALS RESEARCH***

Disclosing the hidden presence of Ti^{3+} ions in different TiO_2 crystal structures synthesized at low temperature and photocatalytic evaluation by methylene blue photobleaching.

ARTIGO EM REVISÃO:***JOURNAL OF MATERIALS SCIENCE***

Outstanding cooperation of all-inorganic $CsPbI_3$ perovskite with TiO_2 forming composites and heterostructures for photodegradation.

LISTA DE FIGURAS:

| | |
|--|----|
| Fig. 1.1: Estruturas cristalinas de TiO ₂ : (a) rutilo; (b) bruquita e (c) anatase..... | 23 |
| Fig. 1.2: Estrutura cristalina da perovskita de haleto e elementos que podem ocupar os sítios na rede da perovskita..... | 25 |
| Fig. 1.3: Estrutura cristalina da perovskita de haleto CsPbI ₃ | 25 |
| Fig. 1.4: Exemplos de aplicações do uso de TiO ₂ foto-ativado..... | 30 |
| Fig. 1.5: a) Estrutura molecular e b) espectro de absorção no UV-Vis do corante azul de metileno..... | 31 |
| Fig. 1.6: Representação do espectro eletromagnético e do espectro solar..... | 33 |
| Fig. 1.7: Esquema simplificado do mecanismo de fotoexcitação eletrônica na estrutura do semicondutor em solução metanólica com irradiação de energia luminosa..... | 34 |
| Fig. 1.8: Mecanismo geral das reações de foto-oxidação do metanol para formato de metila na presença de TiO ₂ sob irradiação ultravioleta..... | 35 |
| Fig. 3.1: Ilustração do perfil de aquecimento de amostras sob irradiação de micro-ondas em comparação ao perfil de aquecimento convencional..... | 39 |
| Fig. 3.2: Diagrama ilustrativo da determinação da estrutura cristalina por meio da difração de raios x e parâmetros da Lei de Bragg. O detector fica orientado de modo que o ângulo de incidência é igual ao ângulo de detecção. O detector relata a intensidade (I) de fótons de raios x difratados à medida que se move, então o padrão de raios x é registrado pelo movimento do detector em diferentes ângulos..... | 41 |
| Fig. 3.3: (a) Dispositivo supercondutor de interferência quântica (SQUID), formado por um anel supercondutor interrompido por duas junções de Josephson, alimentado pela corrente de polarização I _p que se divide nos dois ramos do anel. (b) Gráfico da voltagem em função da corrente para um SQUID dc. (c) Resposta periódica da voltagem devido ao fluxo externo através de um SQUID. A periodicidade é igual a um quantum de fluxo Φ_0 | 43 |
| Fig. 4.1: Esquema representativo das etapas da síntese hidrotérmica assistida por micro-ondas das estruturas cristalinas anatase e rutilo de TiO ₂ | 45 |
| Fig. 4.2: Medidas de difração de raios x das amostras de TiO ₂ sintetizadas em diferentes temperaturas (a) rutilo e (b) anatase. As marcas abaixo de cada difratograma indicam as posições de reflexão de Bragg esperadas para cada fase, respectivamente..... | 46 |
| Fig. 4.3: Imagens representativas com diferentes ampliações da fase rutilo sintetizada em diferentes temperaturas (a-b) RT120, (c-d) RT160, (e-f) RT180 e (g-h) RT200..... | 47 |
| Fig. 4.4: Imagens representativas com diferentes ampliações da fase anatase sintetizada em diferentes temperaturas (a-b) AT120, (c-d) AT160, (e-f) AT180 e (g-h) AT200..... | 47 |

| | |
|--|----|
| Fig. 4.5: Distribuição de tamanho das partículas nas amostras de rutilo (a) RT120, (b) RT160, (c) RT180 e (d) RT200..... | 48 |
| Fig. 4.6: Distribuição de tamanho das partículas nas amostras de anatase (a) AT120, (b) AT160, (c) AT180 e (d) AT200..... | 49 |
| Fig. 4.7: Espectroscopia UV-Visível do dióxido de titânio das fases rutilo e anatase sintetizadas a T = 120 °C, 160 °C, 180 °C e 200 °C via síntese hidrotérmica assistida por micro-ondas..... | 49 |
| Fig. 4.8: Modelo de Tauc aplicado para a determinação da energia da banda proibida da fase rutilo sintetizada à T= a) 120, b) 160, c) 180 e d) 200 °C..... | 50 |
| Fig. 4.9: Modelo de Tauc aplicado para a determinação da energia da banda proibida da fase anatase sintetizada à T= a) 120, b) 160, c) 180 e d) 200 °C..... | 51 |
| Fig. 4.10: Medidas de difração de raios x das amostras de anatase sintetizadas a 120 °C (AT120) sem tratamento térmico e tratadas termicamente à diferentes temperaturas (200-500 °C)..... | 52 |
| Fig. 4.11: Espectro XPS de alta resolução de O1s (a-d) e Ti2p (e-h) em amostras de TiO ₂ sintetizadas às temperaturas de 120°C, 160°C, 180°C e 200°C..... | 53 |
| Fig. 4.12: Medidas de absorção indicando a diminuição da concentração, fotodegradação, do corante azul de metileno em (a) água e em (b) metanol, sem a presença de catalisador..... | 55 |
| Fig. 4.13: Medidas de absorção indicando o processo de fotodegradação das amostras na fase rutilo. Resumo da concentração de azul de metileno dissolvido em metanol degradado durante a irradiação na presença das amostras de TiO ₂ na fase rutilo sintetizadas a (a) RT120, (b) RT160, (c) RT180 e (d) RT200 e gráfico da variação da concentração de corante durante a irradiação (e)..... | 56 |
| Fig. 4.14: Medidas de absorção indicando o processo de fotodegradação das amostras na fase anatase. Resumo da concentração de azul de metileno dissolvido em metanol degradado durante a irradiação na presença das amostras de TiO ₂ na fase rutilo sintetizadas a (a) AT120, (b) AT160, (c) AT180, (d) AT200, (e) AT200 reutilizada como catalisador mostrando a concentração de AM degradada em função do tempo - Ciclo 01 e (f) concentração de AM degradada em função do tempo - Ciclo 02..... | 57 |
| Fig. 4.15: Concentração de corante durante a irradiação (C/C_0 , onde C_0 é a concentração inicial e C é a concentração de corante medida a cada 10 minutos, durante 60 minutos de irradiação)..... | 58 |
| Fig. 4.16: Medidas de absorção indicando o processo de fotodegradação das amostras de anatase tratadas termicamente. Resumo da concentração de azul de metileno dissolvido em metanol degradado durante a irradiação na presença das amostras de TiO ₂ na fase rutilo sintetizadas a 120 °C e tratadas termicamente a (a) 200 °C, (b) 300 °C, (c) 400 °C e (d) 500 °C e gráfico da variação da concentração de corante durante a irradiação (d)..... | 60 |
| Fig. 4.17: Espectro de EPR medido à temperatura ambiente das nanopartículas de rutilo e anatase-TiO ₂ (a) sintetizadas à diferentes temperaturas, (b) Magnetização da anatase sintetizada à 200 °C em baixa temperatura (T = 2 K) e (c) espectros de EPR registrados à temperatura ambiente para a amostra | |

| | |
|---|----|
| de anatase sintetizada à 120 °C e tratada termicamente por 4 horas em diferentes temperaturas..... | 62 |
| Fig. 4.18: Ilustração representativa do processo de fotodegradação do azul de metileno e a criação do nível de energia devido a autodopagem do TiO ₂ com Ti ³⁺ e mecanismo de oxidação e redução do metanol ativado por radiação solar simulada..... | 63 |
| Fig. 4.19: Esquema das etapas realizadas para a síntese da perovskita CsPbI ₃ | 65 |
| Fig. 4.20: Medidas de difração de raios x da amostra de perovskita de haleto CsPbI ₃ produzida em T = 100 °C..... | 66 |
| Fig. 4.21: (a-c) Imagens representativas da amostra de perovskita CsPbI ₃ e (d) Distribuição das suas partículas em função do tamanho..... | 67 |
| Fig. 4.22: Espectroscopia UV-Visível e modelo de Tauc aplicado para a determinação da energia da banda proibida da perovskita de haleto CsPbI ₃ | 67 |
| Fig. 4.23: Medidas de difração de raios x das amostras da heteroestrutura formada pela anatase AT120 e perovskita de haleto CsPbI ₃ e da heteroestrutura formada pela amostra AT200 e CsPbI ₃ | 68 |
| Fig. 4.24: Imagens representativas de SEM/EDS da heteroestrutura composta por AT120/CsPbI ₃ . (a) Espectro de EDS de CsPbI ₃ -TiO ₂ e sua respectiva imagem SEM da topografia da superfície (b) Mapeamento EDS dos elementos (c) O, (d) Ti, (e) I, (f) Cs e (g) Pb..... | 69 |
| Fig. 4.25: Imagens representativas de SEM/EDS da heteroestrutura composta por AT200/CsPbI ₃ . (a) Espectro de EDS de CsPbI ₃ -TiO ₂ e sua respectiva imagem SEM da topografia da superfície (b) Mapeamento EDS dos elementos (c) O, (d) Ti, (e) I, (f) Cs e (g) Pb..... | 70 |
| Fig. 4.26: Espectro XPS de (a) Anatase-TiO ₂ : Regiões Ti 2p e O1s e (b) Perovskita CsPbI ₃ : regiões de Pb 4f e I 3d..... | 71 |
| Fig. 4.27: Espectro XPS da (a) Heteroestrutura CsPbI ₃ -TiO ₂ : Regiões Ti 2p e O1s e (b) Perovskita CsPbI ₃ : Regiões de Pb 4f e I 3d..... | 72 |
| Fig. 4.28: Espectroscopia UV-Visível e modelo de Tauc aplicado para a determinação da energia da banda proibida da heteroestrutura formada por (a) anatase AT120 e perovskita de haleto CsPbI ₃ e (b) anatase AT200 e perovskita de haleto CsPbI ₃ | 72 |
| Fig. 4.29: Medidas de absorção indicando o processo de fotodegradação das amostras combinadas na forma de compósitos. Variação da concentração de azul de metileno dissolvido em metanol degradado durante a irradiação na presença das amostras (a) CsPbI ₃ , e compósitos formados por (b) AT120 e CsPbI ₃ , (c) AT180 e CsPbI ₃ e (d) AT200 e CsPbI ₃ e gráfico da variação da concentração de corante durante a irradiação (d)..... | 74 |
| Fig. 4.30: Variação da concentração de AM em função do tempo para as amostras de CsPbI ₃ e TiO ₂ separadas e formando compósitos de diferentes proporções, conforme figura..... | 76 |
| Fig. 4.31: Medidas de absorção indicando o processo de fotodegradação das amostras combinadas na forma de heteroestrutura. Variação da concentração de azul de metileno dissolvido em metanol | |

degradado durante a irradiação na presença das heteroestruturas formadas por (a) AT120/CsPbI₃ (b) AT200/CsPbI₃.....77

Fig. 4.32: (a) Variação da concentração C/C_0 do azul de metileno em função do tempo de exposição para as amostras mais representativas sintetizadas neste trabalho. (b) Espectro de fotoluminescência dos semicondutores CsPbI₃ (triângulos roxos), compósito formado por AT200 e CsPbI₃ (diamantes verdes) e heteroestrutura (triângulos invertidos rosa).....78

Fig. 4.33: Medidas de UV-vis do AM em solução de metanol na presença de (a) CsPbI₃, (b) AT200/CsPbI₃ (heteroestrutura) e (c) AT200/CsPbI₃ compósito evidenciando a banda de absorção no ultravioleta.....79

Fig. 4.34: Fotodegradação de AM em solução de metanol com fluxo de argônio com as amostras (a) AT200, (b) CsPbI₃, (c) AT200/CsPbI₃ (heteroestrutura), (d) AT200/CsPbI₃ (compósito). (e) Variação da concentração C/C_0 em função do tempo de exposição à irradiação.....81

Fig. 4.35: Mecanismos de fotodegradação de AM por AT200 e CsPbI₃ como compósito (ver seta vermelha e asterisco) e como heteroestrutura (no detalhe).....82

LISTA DE TABELAS:

| | |
|--|----|
| Tabela 4.1: Nomenclatura das amostras de TiO ₂ sintetizadas em diferentes temperaturas após a confirmação da obtenção das fases por medidas de difração de raios x..... | 46 |
| Tabela 4.2: Tamanhos de partículas e de cristalinos de amostras de anatase e rutilo sintetizadas a 120 °C, 160 °C, 180° e 200 °C..... | 48 |
| Tabela 4.3: Energia de banda proibida das amostras de TiO ₂ nas fases rutilo (RT) e anatase (AT)..... | 51 |
| Tabela 4.4: Porcentagem de eficiência de fotodegradação (PDE) e constante cinética (k) das amostras de rutilo e anatase sintetizadas no trabalho..... | 59 |
| Tabela 4.5: Porcentagem de eficiência de fotodegradação (PDE) e constante cinética (k) das amostras CsPbI ₃ e formando compósitos..... | 75 |
| Tabela 4.6: Constantes cinéticas de fotodegradação do AM promovido pelos compósitos AT200/CsPbI ₃ em diferentes proporções..... | 76 |
| Tabela 4.7: Porcentagem de eficiência de fotodegradação (PDE) e constante cinética (k) das heteroestruturas analisadas no trabalho..... | 77 |
| Tabela 4.8: Constantes cinéticas de fotodegradação do AM promovido pelas amostras mais representativas do trabalho em diferentes atmosferas..... | 80 |

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS:

α : coeficiente de absorção do material

β_{hkl} : largura na metade do pico de intensidade máxima

θ : Orientação dos planos atômicos em relação ao feixe, ângulo de Bragg

θ_{hkl} : Ângulo de difração de Bragg

ϕ_T : Rendimento quântico do estado tripleto

ϕ_Δ : Rendimento quântico do estado singleto

AM: Azul de Metileno

AT: Fase Anatase de TiO_2

AM^+ : Azul de metileno no estado fundamental

$AM^{2+\bullet}$ e AM^\bullet : Radicais livres do Azul de metileno

$^3AM^{+*}$: Azul de metileno no estado tripleto excitado

BC: Banda de Condução

BV: Banda de Valência

Br^- : Íon Haleto (Bromo)

c: Constante para cálculo do Coeficiente de Absorção do Material

C/C_0 : Variação da concentração do corante na solução

C: concentração de corante na solução de metanol medida a cada 10 minutos

C_0 : Concentração inicial de corante na solução de metanol

CsOAc: Acetato de Césio

D_{hkl} : Tamanho do Cristalito

DRX: Difração de Raios x

E° : Potencial Padrão de Redução de Radicais

EPR: Ressonância Paramagnética de Elétrons

F^- : íon haleto (Fósforo)

h^+ : Lacuna ou buraco (*hole*)

$h\nu$: Energia do Fóton

H_2O_2 : Peróxido de Hidrogênio

HI: Ácido Iodídrico

k: Constante Cinética

MEV: Microscopia Eletrônica de Varredura

1O_2 : Oxigênio Singleto

OH^\bullet : Radical Hidroxila

O_2^- : Ânion Superperóxido

O_{vac}: Vacâncias de Oxigênio

PbI₂: Iodeto de Chumbo

PDE: Porcentagem de Eficiência de Fotodegradação

POAs: Processos Oxidativos Avançados

ppm: Partes por Milhão

r: Expoente que denota a natureza da transição 1/2 para transição direta e 2 para transição indireta

REDOX: Reações Óxido-Redutivas

ROS: Espécies Reativas de Oxigênio (*Reactive Oxygen Species*)

RT: Fase Rutilo de TiO₂

SEM / EDS: Espectrometria de Raio x de Energia Dispersiva

SQUID: Dispositivo Supercondutor de Interferência Quântica (*Superconducting Quantum Interference Device*)

UV: Radiação Ultravioleta

UVA: Radiação Ultravioleta com raios ultravioletas A

UVB: Radiação Ultravioleta com raios ultravioletas B

UVC: Radiação Ultravioleta com raios ultravioleta C

UV-Vis: Espectroscopia na Região do Ultravioleta e Visível

XPS: Espectroscopia de Fotoelétrons Excitados por Raios-x (*X-ray Photoelectron Spectroscopy*)

SUMÁRIO

| | |
|---|-----------|
| 1. ESTADO DA ARTE | 20 |
| 1.1. Semicondutores e Aplicações Tecnológicas | 22 |
| 1.2. Fotocatálise Heterogênea | 26 |
| 1.3. Fotodegradação de Matéria Orgânica..... | 32 |
| 2. OBJETIVOS..... | 37 |
| 2.1 Objetivos específicos | 37 |
| 3. MÉTODOS E TÉCNICAS EXPERIMENTAIS..... | 38 |
| 3.1. Síntese Solvotérmica e Hidrotérmica..... | 38 |
| 3.2. Espectroscopia na região do ultravioleta-visível: UV-Vis..... | 39 |
| 3.3. Difração de Raios x..... | 40 |
| 3.4. Microscopia eletrônica de varredura..... | 42 |
| 3.5. Ressonância Paramagnética de Elétrons (EPR) e espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios-x (XPS)..... | 42 |
| 3.6 Dispositivo Supercondutor de Interferência Quântica (SQUID)..... | 43 |
| 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO..... | 44 |
| 4.1 Óxido de Titânio..... | 44 |
| 4.1.1 Síntese, Caracterização Estrutural, Morfológica e Óptica | 44 |
| 4.2 Engenharia de Interfaces e Efeitos Cooperativos | 65 |
| 4.2.1 Síntese, Caracterização Estrutural, Morfológica e Óptica | 65 |
| 4.2.2 Estudo da Fotodegradação do Azul de Metileno..... | 73 |
| 5. CONCLUSÕES | 84 |
| REFERÊNCIAS..... | 86 |

1. ESTADO DA ARTE

Materiais micro e nanoestruturados têm atraído muita atenção da comunidade científica não somente devido a suas propriedades físicas fundamentais, mas também por suas aplicações tecnológicas. Em geral, os materiais sintetizados em escalas micro e nanométricas apresentam propriedades mecânicas, ópticas, magnéticas, eletrônicas e químicas diferentes das observadas quando produzidos em escalas macroscópicas [1]. Materiais nanoestruturados ou nanomateriais podem ser obtidos de diversos grupos como metais, óxidos, magnéticos, polímeros, semicondutores, etc. [2] dependendo, essencialmente, das ligações químicas e estrutura eletrônica. Do ponto de vista eletrônico, os materiais podem ser classificados em três grandes grupos quanto aos seus mecanismos de transporte elétrico: condutores, semicondutores e isolantes [3]. Em particular, os materiais semicondutores têm revolucionado a indústria de dispositivos eletrônicos e optoeletrônicos além de serem amplamente utilizados na área de energia como células solares e fotoeletroquímica [4,5]. Além disso, podem ser usados em processos envolvendo fotocatalise e fotodegradação [6,7] e na degradação de poluentes e eliminação de microorganismos para tratamento de águas residuais [8].

As propriedades ópticas e eletrônicas aprimoradas observadas em semicondutores, como amplo espectro de absorção, energia de banda proibida ajustável, baixas taxas de recombinação de cargas e alta mobilidade de portadores de carga são desejáveis para aplicações tecnológicas [9]. Desenvolver sínteses estáveis e adequadas para a produção de nanomateriais com propriedades específicas para uma determinada aplicação constitui-se em um desafio para a ciência de materiais e nanotecnologia. Para a obtenção de propriedades específicas sejam elas de natureza óptica, optoeletrônica, elétrica, dielétrica, mecânica, fotocatalítica, dentre outras, é necessária a realização de sínteses controladas, reproduzíveis e eficientes [10]. Desta forma, desenvolver nanomateriais com uma dada morfologia e dimensão para aplicações com propriedades específicas requer o controle da sua estrutura em escala atômica e molecular [5].

Materiais semicondutores são sólidos, geralmente cristalinos, capazes de alterar sua condição de isolantes para condutores por meio da excitação de elétrons da banda de valência (BV) para a banda de condução (BC). Em semicondutores a temperatura de 0 K, sem quaisquer perturbações externas, não há elétrons nem buracos (lacunas) na banda de condução, ou seja, não há portadores de carga elétrica e o material é classificado como isolante. Porém, existem vários processos para que os elétrons sejam transportados da banda de valência para a banda de condução, como a dopagem, porém, o mais comum entre eles a excitação térmica, pela qual os elétrons vão para a banda de condução devido ao aumento da temperatura [11]. Essa passagem de elétron de uma camada para outra corresponde a criação de uma lacuna na banda de valência, portanto, conclui-se que elétrons e lacunas são formados aos pares na excitação térmica [11]. Simultaneamente elétrons se recombinam

com lacunas a uma determinada taxa. Em um regime estacionário, o número de pares é constante, sendo assim, para cada mecanismo de geração a recombinação de pares é constante [12]. Sendo n a concentração de elétrons por unidade de volume na banda de condução do semiconductor puro e p a concentração de lacunas na banda de valência, pode-se afirmar que $n = p$ no equilíbrio térmico [12].

O dióxido de titânio (TiO_2) é um dos semicondutores mais utilizados nos processos de fotocatalise devido às suas características como a não-toxicidade, baixo custo, estabilidade química, térmica e termodinâmica, dentre outras [13]. Possui notáveis propriedades físicas e químicas como alto índice de refração, baixa deterioração ao longo do tempo, baixa expansão térmica, estabilidade e resistência mecânica. Portanto, é considerado um excelente fotocatalisador na faixa de luz ultravioleta próxima ao visível e um material altamente promissor para aplicações nanotecnológicas [14], uma vez que fenômenos físicos, essencialmente de natureza quântica, podem ser notados quando se reduz as dimensões dos semicondutores a escalas nanométricas [13]. Os estudos que envolvem a fotocatalise aumentaram consideravelmente após a descoberta do processo de *water splitting* (quebra da molécula da água), pelos pesquisadores Fujishima e Honda [7]. A partir deste trabalho pioneiro, a evolução do desenvolvimento dos estudos relacionados aos processos fotocatalíticos utilizando-se materiais semicondutores aumentou de forma acelerada [15].

Neste trabalho, duas famílias de semicondutores foram estudadas: dióxido de titânio TiO_2 e perovskita de haleto com estrutura CsPbI_3 . Essa última surgiu no cenário de materiais nanoestruturados como um material fotovoltaico altamente promissor [16] e devido à estreita energia de banda proibida e à ampla faixa de comprimento de onda de absorção de luz também tem atraído grande atenção devido ao seu elevado potencial de aplicação em processos fotocatalíticos para tratamentos de água [17, 18]. Para a produção de TiO_2 em forma de pós nas suas fases de maior interesse (rutilo e anatase) foram propostas sínteses por meio hidrotérmico assistido por micro-ondas e para a obtenção da perovskita foram realizadas sínteses solvotérmicas sob agitação e com controle de temperatura. O objetivo foi realizar o estudo da atividade catalítica dos semicondutores na fotodegradação de matéria orgânica dissolvida em metanol nas fases puras (*as grown*) e combinados como compósitos e heteroestruturas. A fase anatase apresenta melhor desempenho fotocatalítico devido à presença de íons Ti^{3+} autodopantes que estão ausentes na fase rutilo. Os resultados mostram inequivocamente que a autodopagem de Ti^{3+} é dependente da estrutura do cristal. A criação desses íons Ti^{3+} na fase anatase ocorre devido à sua menor energia de formação de vacância. Além de auxiliar na separação dos portadores de carga fotogeradas, a criação de níveis intermediários de energia aumenta a absorção de luz visível, melhorando a atividade fotocatalítica. Compreender os precursores das sínteses em baixas temperaturas, os defeitos e as formações autodopantes, que são muito importantes em altas temperaturas, pode lançar luz sobre a evolução da eficiência e a natureza fotocatalítica de quaisquer materiais semicondutores importantes.

1.1. Semicondutores e Aplicações Tecnológicas

Oxido de Titânio: os fenômenos catalíticos do dióxido de titânio, ou titânia, datam do período entre 1930 e 1950, a partir de quando, se intensificaram as caracterizações de suas propriedades pelo fato de não ser tóxico, ser insolúvel em água, apresentar baixo custo e ser foto e quimicamente estável [19]. Tais propriedades abriram caminho para sua utilização em diversas áreas, como pigmentação, proteção anticorrosiva, produção de cosméticos e antibactericidas, no tratamento de efluentes e como material fotovoltaico na produção de energia solar [3]. O dióxido de titânio é um semicondutor óxido e se tornou um composto de grande interesse tecnológico desde quando Fujishima e Honda observaram a fotólise da molécula de água na presença de TiO_2 e luz ultravioleta (UV). Desde então, passou a ser considerado o semicondutor mais promissor, dentre os semicondutores, para a realização de fotocatalise devido seu elevado desempenho na mineralização de diversos tipos de poluentes e por possuir as propriedades já descritas [20]. A grande limitação relacionada ao processo de fotocatalise é a dificuldade de separação do catalisador do sistema de reação, porém, ajustes no pH e processos de centrifugação podem contornar este problema.

Dentre diversos materiais semicondutores como SiO_2 , ZnS , TiO_2 e MgF_2 , o dióxido de titânio é o mais utilizado na indústria, devido ao fato de ser inerte à corrosão, possuir alta dureza, alto índice de refração, alta transparência, e por ser um material de intercalação, ou seja, sua rede cristalina possui sítios vazios ou interstícios. É considerado um excelente fotocatalisador por irradiar até 360 nm [21]. Sua limitação reside no fato de que os comprimentos de onda absorvidos são inferiores a 450 nm, sendo, portanto, aplicável na região do visível próxima ao UV, isso ocorre devido à sua alta energia de banda proibida (3,0 a 3,2 eV) que permite que o TiO_2 absorva somente luz ultravioleta, o que representa apenas 4% do espectro solar [22]. A reação fotocatalítica do TiO_2 é ativada pela luz UVA uma vez que o titânio é transparente para a maioria das regiões de radiação visível e gera espécies ativas de oxigênio que podem incluir radicais hidroxilas (OH^*), ânion superperóxido (O_2^-), peróxido de hidrogênio (H_2O_2) e oxigênio singlete ($^1\text{O}_2$). As aplicações do TiO_2 variam de acordo com as fases cristalográficas em que o material se encontra, uma vez que suas propriedades físicas e químicas sofrem alterações de acordo com a fase. Dentre essas aplicações, a fotocatalise é a que mais vem atraindo interesse, pois dá ao material a possibilidade de ser utilizado em diversos processos relacionados ao meio ambiente, como, por exemplo, a decomposição de uma gama de componentes orgânicos em biodegradáveis, além também de ser utilizado como receptor de elétrons em células solares híbridas [23]. Conseqüentemente, foram abertos diversos campos para a utilização do titânio como, por exemplo, células solares, sensores de umidade, membranas inorgânicas e dispositivos eletrônicos, sendo que, atualmente, sua utilização no tratamento de água, despoluição de ar e fotólise de gases orgânicos e tóxicos presente no ambiente tem sido largamente estudada [24].

O fator que influencia mais significativamente o desempenho fotocatalítico do TiO_2 é o tipo de estrutura cristalina. Usualmente este material se cristaliza em três estruturas cristalinas: rutilo (estrutura tetragonal), anatase (estrutura tetragonal) e bruquita (estrutura ortorrômbica). Ambas são ordenadas em cadeias de octaedros de TiO_6 , onde o titânio apresenta a mesma valência nas três fases, Ti^{4+} , coordenados com 6 átomos de oxigênio (O^{2-}) formando a geometria octaédrica. A principal diferença entre as fases é a orientação espacial dos octaedros, os comprimentos e os ângulos de ligação entre o titânio e o oxigênio [25]. De acordo com a regra de valência, todo átomo de oxigênio é compartilhado por três octaedros, sendo que na fase rutilo cada octaedro compartilha duas arestas comuns com outros octaedros, na bruquita esse número sobe para três e na anatase para quatro, conforme pode ser visto na Fig. 1.1.

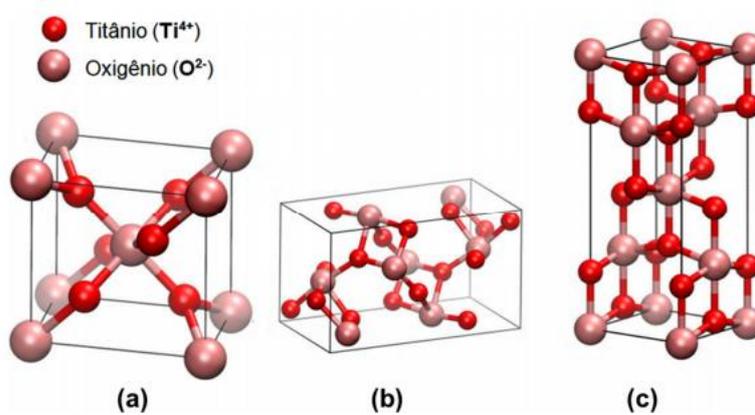


Fig. 1.1: Estruturas cristalinas de TiO_2 : (a) rutilo; (b) bruquita e (c) anatase.

A presença de arestas compartilhadas diminui a estabilidade da estrutura devido ao efeito de repulsão eletrostática, portanto, a fase rutilo é a estrutura mais estável, a fase anatase possui a maior atividade fotocatalítica e a bruquita é a estrutura menos estudada pelo fato de ser uma fase metaestável [26]. A fase anatase também é metaestável e pode ser convertida a rutilo sob altas temperaturas (>600 °C), sendo ambas comumente utilizadas em fotocatalise, enquanto a bruquita não apresenta atividade fotocatalítica [27]. Destaca-se ainda no TiO_2 as diferentes energias de banda proibida (*bandgap*) de cada uma das fases do material, significando que o mesmo pode absorver energia em diferentes comprimentos de onda. A anatase se forma a baixa temperatura (300 a 600 °C) e se transforma em rutilo mediante aquecimento de 600 °C a 1200 °C. Além disso, para a atividade fotocatalítica, a energia de banda proibida, localizada entre a banda de valência e a banda de condução, possui importância fundamental. No rutilo seu valor é de 3,0 eV, na anatase 3,2 eV e na bruquita 2,96 eV, porém, a atividade fotocatalítica do TiO_2 depende não apenas da fase, mas também da morfologia, da área superficial, da capacidade de adsorção, do tamanho e porosidade das partículas e da concentração de oxigênio na superfície [25, 28]. Embora a fase anatase tenha menor capacidade de absorbância da luz solar quando comparada ao rutilo devido ao maior intervalo de banda, a atividade fotocatalítica

da anatase é citada pela literatura como sendo superior a do rutilo [29]. Considera-se que a fase anatase apresenta a maior atividade fotocatalítica uma vez que, comparativamente às outras fases, possui maior capacidade de adsorção de grupos hidroxila e maior densidade de oxigênio na superfície, uma alta densidade de sítios ativos, além da recombinação mais lenta de pares elétrons-lacunas e maior mobilidade de elétrons [30]. A vida útil dos elétrons e lacunas fotogerados na anatase é cerca de uma ordem de magnitude maior do que no rutilo, o que aumenta a probabilidade destes portadores participarem das reações químicas de superfície. Além disso, a massa efetiva dos portadores de carga na anatase é menor do que no rutilo e na bruquita, o que facilita sua migração e melhora sua atividade fotocatalítica [31]. A massa efetiva é uma grandeza para contabilização do efeito da interação da partícula com a rede cristalina na sua mobilidade. Valores superiores à massa do elétron livre no vácuo representam partículas com mobilidade retardada pela interação com a rede, enquanto valores inferiores representam um incremento de mobilidade. Paralelamente, a massa efetiva também pode ser um representativo da extensão espacial da função de onda da partícula no material, de modo que massas efetivas menores representam alta mobilidade dos portadores de carga [32]. O processo de síntese do TiO_2 , geralmente resulta na obtenção da fase amorfa do material, na maioria das vezes, após um posterior tratamento térmico resulta na fase anatase, já que a fase bruquita é a menos estável [29]. A obtenção da fase rutilo logo de início ocorre por causa da maior facilidade de organização na forma estrutural octaédrica no processo de cristalização do material. Em termos termodinâmicos é devido à baixa energia de superfície presente na fase anatase que a fase rutilo se forma inicialmente, pois esta possui uma maior energia de superfície. Essa diferença entre as energias de superfície tem como consequência a estabilidade da fase rutilo [30]. As características e propriedades do TiO_2 dependem da sua estrutura cristalina, defeitos, dopantes, impurezas, morfologia da superfície e interface, tamanho das partículas, etc. e por esse motivo, torna-se perceptível que o método de síntese para a obtenção deste material é fundamental para o sucesso da sua aplicação [28]. Dentre os métodos de síntese podem ser citados: sol-gel, deposição química a vapor, síntese eletroquímica, rota hidrotermal/solvotermal, precipitação, oxidação direta, eletrodeposição, evaporação térmica, síntese por combustão, entre outros [31]. Dependendo do método de síntese escolhido, é possível controlar o tamanho, a forma e a distribuição das partículas do material.

Perovskitas de Haletos: já as perovskitas representam uma classe de materiais com características únicas e versáteis que podem ser aplicadas em uma ampla gama de dispositivos tecnológicos, descobertas em 1839 por Gustav Rose, na Rússia [33, 34]. A aplicação bem-sucedida de perovskitas em dispositivos optoeletrônicos é impulsionada principalmente por seus baixos custos de produção, fácil processamento [35], *bandgap* direto, alta mobilidade de portadores [36] e tolerância a defeitos [37]. Em comparação com os fotocatalisadores mais tradicionais, as perovskitas exibem energias de *bandgap* relativamente estreitas, permitindo a absorção de fótons solares de baixa

energia. O termo perovskita é usado para se referir a um grande grupo de compostos com estrutura cristalina cuja fórmula geral é ABX_3 , em que A e B são cátions e X é um ânion, o qual geralmente é o íon oxigênio O_2^- , ou íons haleto (Cl^- , Br^- , F^-) [38]. A estrutura cristalina da perovskita descrita é idealmente cúbica, mas apesar da estrutura básica ser bem simples, existe ainda um grande número de variações estruturais entre elas. Isso acontece, pois, as posições A e B podem acomodar diversos elementos da tabela periódica, conforme demonstrado na Fig. 1.2, onde (a) a esfera cinza representa o cátion A, as esferas azuis e vermelhas representam os íons B e X, respectivamente; (b) possível combinação de elementos que podem ocupar sítios na rede cristalina de perovskita.

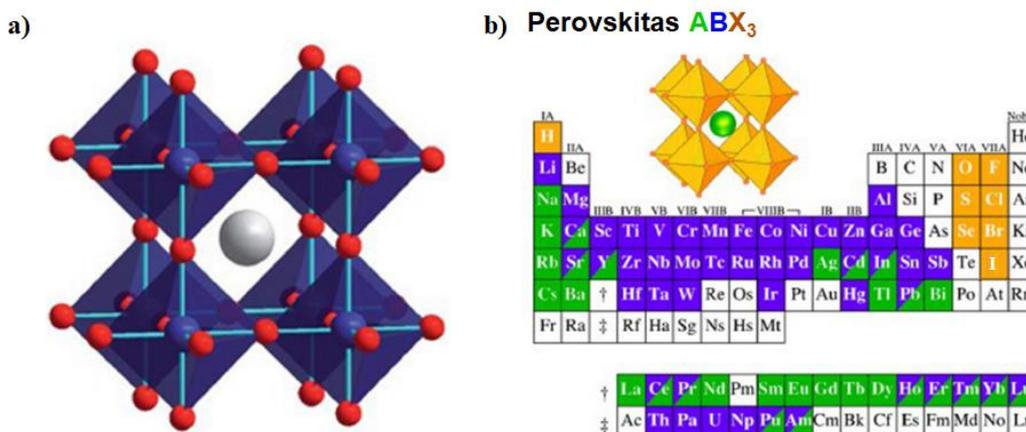


Fig. 1.2: (a) Estrutura cristalina da perovskita de haleto e (b) elementos que podem ocupar os sítios na rede da perovskita.

Perovskitas de haleto de metilamônio de chumbo também surgiram como materiais fotovoltaicos promissores devido às suas propriedades, tais como: elevado coeficiente de absorção na região visível do espectro solar; *bandgap* direto (devido ao alinhamento das bandas de valência e condução) e tunelamento (processo no qual os elétrons podem escapar de regiões cercadas por barreiras de potencial, mesmo quando sua energia cinética é menor que a energia potencial da barreira); alta mobilidade de elétrons e lacunas comparados com semicondutores orgânicos e comprimento de difusão que excede micrometros em monocristais [39]. Dada a compatibilidade química e estrutural entre as perovskitas, seu alojamento estrutural maleável oferece uma oportunidade para personalizar propriedades eletrônicas, magnéticas e ópticas, o que não é possível com semicondutores convencionais [36].

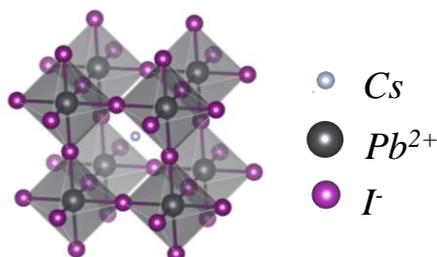


Fig. 1.3: Estrutura cristalina da perovskita de haleto $CsPbI_3$

Perovskitas baseadas em haleto de chumbo (Pb) são as mais utilizadas na formação de filmes para utilização em células solares que convertem a radiação solar em eletricidade, sendo já consideradas como o futuro da tecnologia fotovoltaica, porém apresentam um impacto negativo sobre o meio ambiente, devido à toxicidade do chumbo [40]. Dessa forma, seu uso em equipamentos eletrônicos pode ser restrito, dependendo do país e de suas leis nacionais, prejudicando, assim, sua aplicação comercial. As perovskitas de haleto inorgânicas obtidas pela substituição dos componentes orgânicos voláteis por césio (Cs) tem atraído grandes atenções devido à sua estabilidade intrínseca e ao seu desempenho fotovoltaico relevante [41]. A perovskita de haleto do tipo césio-chumbo-iodo (CsPbI_3) é inorgânica, apresenta estrutura cúbica com energia de banda proibida de 1,73-1,80 eV ou estrutura ortorrômbica (2,70 eV) [42], conforme pode ser visto na Fig. 1.3. Ela tem sido largamente estudada para aplicação em células solares devido a sua alta eficiência e baixo custo (menor do que o custo do silício, que representa 90% do mercado de células solares), porém apresentam baixa estabilidade na presença de umidade e à temperatura ambiente [43]. Por essa razão, neste trabalho a perovskita de haleto CsPbI_3 será utilizada para degradação de matéria orgânica dissolvida em solução de metanol. Em materiais semicondutores em escala macroscópica, denominados *bulk*, a energia de banda proibida é um parâmetro fixo. Os elétrons na banda de valência/estado fundamental podem ser promovidos a níveis de energia mais elevados, pois são livres para se mover ao longo da rede cristalina. No entanto, a situação se altera no caso dos semicondutores em escala nanométrica.

1.2 Fotocatálise Heterogênea

Ao longo da história, a busca por uma melhor qualidade de vida levou a um aumento do consumo, o que por sua vez iniciou a geração de grandes quantidades de resíduos químicos [44]. Como consequência, foram desenvolvidas tecnologias para minimizar o impacto causado por estes resíduos que, em sua grande maioria, baseiam-se apenas na transferência de fase dos poluentes sem, contudo, degrada-los. Este é o caso do tratamento de efluentes à base de carvão ativado, onde a descontaminação ocorre pela adsorção dos poluentes, ou seja, transferindo o poluente do estado líquido para o sólido [41]. Assim como a adsorção, grande parte dos processos de tratamento usados é questionável quando analisados sob a ótica da sustentabilidade ambiental.

O descarte de efluentes coloridos em água merece atenção especial pois a presença de corantes, mesmo que em pequenas quantidades (< 1 ppm), afeta consideravelmente o ambiente aquático [45]. Estima-se que cerca de 4 bilhões de pessoas em todo o mundo tenham pouco ou nenhum acesso a água limpa e tratada, além do que milhões de pessoas morrem anualmente de doenças causadas pela água contaminada [42]. Dentre as principais substâncias poluentes presentes na água estão os corantes plastificantes, pesticidas, compostos antibacterianos, hormônios,

antibióticos, drogas lícitas e produtos de higiene pessoal. Todos os poluentes citados representam um risco à saúde humana e ambiental, pois em determinadas concentrações podem ser cancerígenos e tóxicos à fauna e à flora. Uma atenção maior deve ser dada aos corantes e antibióticos que vêm sendo encontrados em maiores concentrações e em maior frequência nas águas devido ao aumento da atividade industrial e urbanização [46]. De acordo com a literatura, cerca de 7×10^5 toneladas de corantes são produzidas por ano e, dessa quantidade, sendo que pouco mais da metade tratam-se de corantes têxteis e cerca de 15% são usados para tingimento de outros substratos, tais como couro, papel, etc. Mais da metade destes corantes são do tipo azo, ou seja, são compostos onde verifica-se a presença de uma ou mais ligações $N=N$, além disso pelo menos 15% da produção de corantes é descartado em águas residuais durante as etapas de síntese e de processamento [47]. Os subprodutos formados a partir das reações que acontecem com os corantes no meio aquático podem ser extremamente tóxicos para esses ecossistemas. Portanto, os efluentes contendo corantes são a principal fonte de contaminação ambiental, tendo em vista que quando em elevadas concentrações tais substâncias são tóxicas e cancerígenas [48]. Além disso, a coloração dessas soluções interfere significativamente nesses ambientes, pois atua diminuindo a entrada de luz para os corpos presentes na água e, conseqüentemente, um impacto negativo é observado. Grande parte destes poluentes não é eliminada pelos processos atuais comumente empregados em estações de tratamento de águas residuais e plantas de tratamento de água potável, por este motivo, mesmo em países com alto índice de saneamento básico, esses contaminantes são comumente encontrados em rios, lagos e outras águas superficiais. Os métodos convencionais mais utilizados para a purificação de águas residuais de processos de coloração são os de oxidação biológica e os físico-químicos (coagulação, floculação e adsorção em carvão ativado), porém, estes processos não são eficientes, uma vez que os corantes dificilmente são removidos devido à sua elevada estabilidade molecular e solubilidade em água. A grande desvantagem dos métodos físico-químicos é que eles apenas transferem a contaminação de uma fase para outra, pois não são destrutivos [49]. Portanto, um novo e diferente tipo de poluição é gerado e outros tratamentos são considerados necessários. O tratamento biológico de efluentes é a alternativa com maior custo quando comparado com outras opções de tratamento. Adicionalmente, este tipo de efluente contém substâncias orgânicas tóxicas e/ou não-biodegradáveis que não são eficientemente removidas pelos processos biológicos.

Vários métodos podem ser utilizados para o tratamento dos resíduos contendo corantes, porém, em decorrência de algumas limitações, nem todos são eficientes e, principalmente, econômicos do ponto de vista financeiro. Entre eles, podem ser citados os processos oxidativos biológicos, químicos e físicos, porém o método mais promissor para a decomposição de tais componentes é a fotocatalise heterogênea. Os processos fotocatalíticos são baseados na absorção de fótons por um semicondutor, cuja energia do fóton deve ser maior ou igual a energia da banda proibida

permitindo a formação de um par elétron-lacuna (e^-/h^+) no semicondutor [50].

A transferência de elétrons e lacunas no semicondutor resulta no início de reações óxido-redutivas (REDOX) [51]. Tais reações são consideradas métodos eficientes para a remoção de diferentes poluentes orgânicos presentes nas águas superficiais e subterrâneas. Em função de deficiências bem caracterizadas dos sistemas convencionais de tratamento de resíduos, muitos esforços têm sido dedicados ao estudo de novas alternativas de tratamento, principalmente orientadas à remediação de resíduos contendo espécies orgânicas resistentes à degradação [48]. Dentro deste contexto destacam-se os processos oxidativos avançados (POAs), os quais, de maneira geral, permitem degradação eficiente de substratos orgânicos, em tempos de tratamento relativamente reduzidos, por meio de mudanças na estrutura química dos poluentes envolvendo a geração de agentes altamente oxidantes, como o radical hidroxila [52]. A fotocatalise heterogênea pertence à classe dos POAs, sendo uma tecnologia promissora no tratamento de efluentes industriais e na descontaminação ambiental. O termo fotocatalise refere-se ao aumento da velocidade de uma foto-reação pela ação de um catalisador no estado sólido (não dissolvido em solução como na fotocatalise homogênea) [53]. O processo de fotocatalise é um dos métodos de oxidação de alto nível que combina os materiais semicondutores com luz visível ou luz UV de baixa energia [50].

Nos últimos 30 anos inúmeros estudos têm demonstrado a elevada capacidade de degradação dos POAs fundamentados em fotocatalise heterogênea, principalmente utilizando-se dióxido de titânio (TiO_2) e sistemas assistidos por radiação artificial [54]. Em sistemas de tratamento deste tipo se observa que grande parte do custo operacional é devido à necessidade de fontes artificiais de radiação, o que tem incentivado o estudo de sistemas alternativos, assistidos por radiação solar. Infelizmente, grande parte dos catalisadores usualmente utilizados nestes processos são fotoativados por radiação UVA, que corresponde apenas a uma pequena fração da radiação solar natural (4 – 5% do espectro). Desta forma, existe um grande interesse pelo estudo de sistemas fotossensibilizados que mantenham a elevada capacidade de degradação da fotocatalise tradicional, mas que possam ser ativados por radiação solar.

Os processos de oxidação avançados são baseados na geração *in situ* de espécies transitórias altamente reativas e com elevado potencial oxidativo, principalmente frente a compostos orgânicos, o que permite, em muitos casos, a sua completa mineralização [55]. Os POAs se tornaram uma alternativa atraente para o tratamento de uma vasta gama de poluentes orgânicos em efluentes e são baseados na geração de radical hidroxila (OH^\bullet) como oxidante, sendo o processo realizado por meio da irradiação de um fotocatalisador. Geralmente esse fotocatalisador é um semicondutor inorgânico tal como TiO_2 , ZnO , ou CdS , cuja energia do fóton deve ser maior ou igual a energia da banda proibida do semicondutor para provocar uma transição eletrônica (excitação) [56]. Assim, sob irradiação, um elétron é promovido da banda de valência para a banda de condução formando sítios oxidantes e

redutores capazes de catalisar reações químicas, oxidando os compostos orgânicos e reduzindo metais dissolvidos ou outras espécies presentes. Portanto, as reações fotoinduzidas são ativadas pela absorção de um fóton com energia suficiente, ou seja, igual ou superior à energia da banda proibida do catalisador. Com a absorção do fóton, ocorre a separação de cargas, resultado da promoção de um elétron da banda de valência (BV) do semicondutor para a banda de condução (BC), dando origem a uma lacuna na BV [57]. De maneira geral, o semicondutor tem a habilidade de transformar fótons em energia química.

Um fator importante a ser observado é que retorno do elétron cessa a geração de radicais e os potenciais de redução e oxidação são extintos, portanto, para fotocatalise, esse processo é indesejado [54]. Quando a recombinação ocorre, o buraco não se move para lugar algum, apenas desaparece. Os processos de recombinação do par e^-/h^+ e a transferência de cargas são competitivos e a prevalência de um ou outro inibirá ou não a atividade fotocatalítica do semicondutor. Nesse sentido, o oxigênio apresenta uma importante função como centros de aprisionamento de elétrons, impedindo a recombinação [58]. Assim, o oxigênio dissolvido melhora a separação de elétrons e lacunas fotogerados, bem como o rendimento de produção do radical OH^\bullet . Embora a grande maioria dos estudos de degradação fotocatalítica utilizando TiO_2 tem proposto que o primeiro passo do mecanismo oxidativo ocorre através do ataque do radical OH^\bullet sobre o substrato, não é possível adotá-lo como mecanismo exclusivo. Mecanismos de oxidação direta via lacunas fotogeradas e via estados excitados do oxigênio também são possíveis, embora com menor frequência. Uma melhor compreensão e caracterização desses processos fundamentais têm sido um desafio. O tratamento térmico tem sido utilizado para melhorar a dinâmica do portador de carga e para aumentar o tempo de vida das cargas fotogeradas, resultando em desempenhos fotocatalíticos aprimorados [59, 60]. Independentemente do mecanismo seguido, a fotocatalise tem se mostrado como uma tecnologia bastante promissora na eliminação de poluentes, e juntamente com outros tipos de processos oxidativos emergentes certamente deverão substituir, a médio prazo, muitas das chamadas tecnologias convencionais [61].

Os materiais catalisadores utilizados para a fotocatalise heterogênea são, em sua grande maioria, semicondutores com capacidade de promoção de elétrons, além de serem sólidos cristalinos com um valor de condutividade elétrica entre o de um material condutor e de um isolante. Para que um semicondutor seja considerado um fotocatalisador ele deve apresentar algumas propriedades como estabilidade térmica e química, resistência a fotocorrosão, ser atóxico e de baixo custo.

Nos semicondutores *bulk*, a largura do *bandgap* é um parâmetro fixo. Os semicondutores *bulk* têm intervalos relativamente pequenos (inferiores a 4 eV) entre as bandas de valência e de condução. Os semicondutores convencionais, por exemplo, têm energia de banda proibida na faixa de 1 a 1,5 eV, enquanto os materiais de *bandgap* largo têm intervalos de faixa na faixa de 2 a 4 eV. Os elétrons

da banda de valência/estado fundamental podem ser promovidos para níveis mais altos de energia, onde são livres para se moverem através da estrutura cristalina. A escolha apropriada da dimensionalidade do material permite o máximo de aproveitamento das propriedades de TiO_2 . Nanoestruturas de TiO_2 , particularmente na fase anatase, têm recebido bastante atenção em decorrência das suas propriedades físicas e químicas, algumas descritas anteriormente e tem sido considerado o material fotocatalítico mais adequado devido à sua resistência à fotocorrosão e ao valor da sua energia de banda proibida, que é maior do que na fase rutilo e broquita [58]. A maior área superficial desses materiais aumenta a absorção de luz pelo semiconductor e, conseqüentemente, eleva a sua fotoatividade [42]. As nanoestruturas de TiO_2 podem, dessa maneira, ser utilizadas em diversas aplicações, tendo um papel importante nos processos de fotocatalise heterogênea.

Desde 1983, quando foi demonstrada a mineralização de clorofórmio e tricloroetileno por meio da irradiação de uma suspensão de TiO_2 , a fotocatalise heterogênea tem sido bastante estudada como método de destruição de poluentes orgânicos e inorgânicos, apresentando como principal vantagem o uso da energia solar como fonte de irradiação. Apenas 4 a 5% da luz solar com comprimento de onda de 300-400 nm atinge a superfície terrestre e esta quantidade pode ser usada para ativar a reação fotocatalítica, por este motivo, dentre vários materiais, o TiO_2 é considerado um dos mais promissores para as aplicações relacionadas à foto-ativação [42], como pode ser visto na Fig. 1.4, que mostra algumas das aplicações envolvendo TiO_2 foto-ativado. O dióxido de titânio se tornou o semiconductor mais largamente utilizado na área de fotocatalise heterogênea para purificação de água, conversão de CO_2 e controle da poluição do ar devido à sua alta atividade fotocatalítica, às suas propriedades ópticas e elétricas, ao seu forte poder oxidante, à sua eficiência na degradação de diversos poluentes orgânicos e à sua elevada área superficial [31].

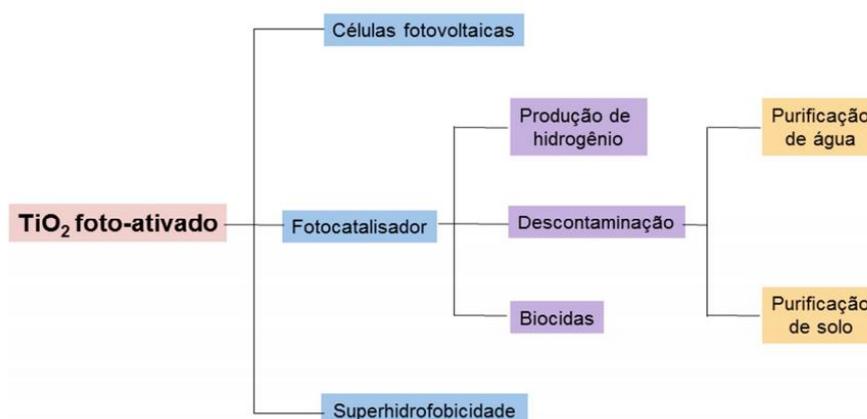


Fig. 1.4: Exemplos de aplicações do uso de TiO_2 foto-ativado.

Para ativar o efeito fotocatalítico do TiO_2 , o comprimento de onda da irradiação necessita ser de 387 nm (3,2 eV) para a anatase e mais próxima da radiação visível (em torno de 413 nm, 3,0 eV) para o rutilo devido às suas energias de banda proibida, pois, nestas faixas a irradiação é capaz de

excitar os elétrons da banda de valência para a banda de condução do material. Isto pode ocorrer naturalmente através da luz solar se o espectro de ativação do TiO₂ coincidir com o espectro solar.

Diante do exposto até aqui, onde foi possível observar os princípios básicos da fotocatalise e a importância de TiO₂ enquanto catalisador de diversos processos, o presente trabalho irá apresentar, como mencionado anteriormente, os resultados da aplicação do dióxido de titânio em suas fases rutilo e anatase na degradação do azul de metileno dissolvido em metanol. Será demonstrado também a utilização deste óxido combinado com a perovskita de haleto CsPbI₃, na forma de compósitos e de heteroestruturas, na tentativa de aumentar a atividade fotocatalítica do sistema no processo de fotodegradação de matéria orgânica. O corante utilizado para o estudo de fotodegradação será o azul de metileno. O azul de metileno (AM), do inglês *methylene blue* (MB) pertence à classe das fenotiazinas, é um corante orgânico, heteroaromático, solúvel em água e álcool e de massa molar 319,85 g/mol, descoberto por Heinrich Caro em 1876, cuja estrutura molecular fundamental é composta por três anéis aromáticos que absorve intensamente na região do Ultravioleta-visível, apresentando uma banda de máxima absorção em 664 nm e um ombro em 610 nm, conforme demonstrado na Fig. 1.5. Apresenta características básicas produzindo cátions em solução, sendo comumente utilizado na produção de papel e na indústria têxtil (no tingimento de tecidos em algodão e seda), mas apresenta outras aplicações como desinfetante, antisséptico, corante de estudos bacteriológicos, detergentes, percloratos, peróxidos e ainda como fotossensibilizador em células fotogalvânicas [62]. O AM é considerado o corante mais comumente utilizado como modelo para o estudo dos materiais catalisadores semicondutores em soluções e verificação da sua eficiência para degradação [63]. O primeiro trabalho que utilizou azul de metileno para avaliar a capacidade fotocatalítica de filmes de TiO₂ e radiação UV, foi publicado em 1989 por Matthews [64], onde foi relatada a mineralização do substrato. Especula-se que o bom resultado e a facilidade do monitoramento (via espectroscopia) incentivaram o uso do azul de metileno como substrato modelo para provar a eficiência de processos fotocatalíticos, pois a partir deste trabalho de Matthews, outros inúmeros foram publicados.

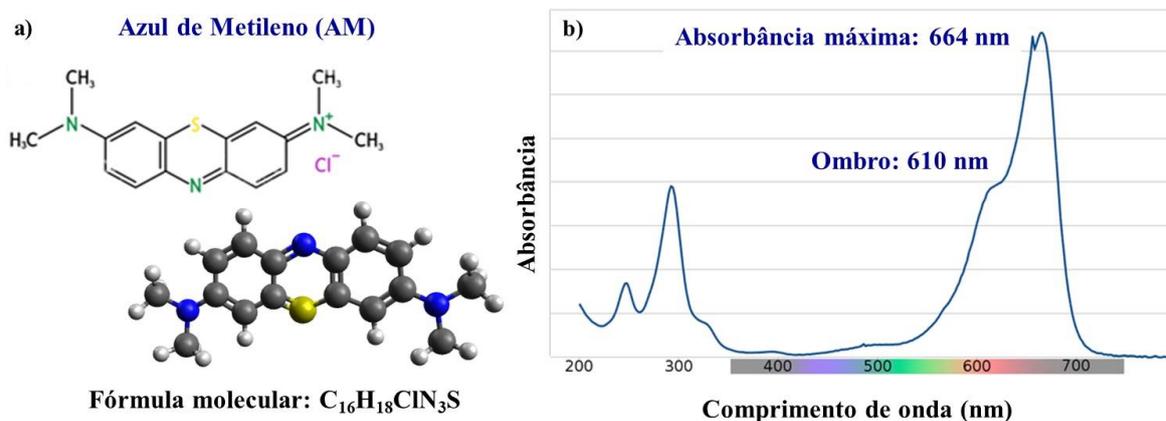


Fig. 1.5: a) Estrutura molecular e b) espectro de absorção no UV-Vis do corante azul de metileno.

O azul de metileno é utilizado de várias formas, sendo aplicado no tingimento de algodão, lã, papel, tinturas para cabelos, etc. Por apresentar uma forte adsorção em sólidos, este corante, é utilizado como um composto modelo para a remoção de corantes e de contaminantes orgânicos a partir de soluções aquosas. Na indústria têxtil, por exemplo, onde os efluentes são altamente coloridos, estima-se que entre 5 a 50% dos corantes utilizados no tingimento de tecidos são descartados como efluentes devido a fixação incompleta as fibras. Em todas as áreas de aplicação, o azul de metileno envolve um consumo elevado de água, que no final do processo gera grandes volumes de efluentes que necessitam de tratamento adequado para evitar a contaminação do meio ambiente. O azul de metileno pode causar queimação nos olhos e resultar em danos permanentes aos olhos de humanos e animais. Sua decomposição pode gerar óxido nítrico e óxido de enxofre. Quando inalado provoca problemas respiratórios e quando ingerido pode causar náusea, vômito, transpiração intensa e confusão mental.

Por outro lado, a utilização do azul de metileno permite o acompanhamento das reações e o estudo cinético por meio de simples medidas espectrofotométricas. A partir dessas reações é possível obter informações sobre a eficiência de fotodegradação (ou fotobranqueamento) por meio da descoloração, que é uma medida importante para direcionar o tratamento de efluentes de indústrias têxteis [33]. Fotodegradação é a decomposição ou dissociação de compostos químicos causada pela luz ou pela radiação ultravioleta por meio de reações de oxidação. Essas reações envolvem frequentemente radicais livres como sendo o primeiro passo para quebra das ligações. Fotobranqueamento, mais conhecido por seu nome em inglês, *photobleaching*, é a perda de absorção e/ou fluorescência causada pela destruição fotoquímica de um grupo cromóforo.

1.3. Fotodegradação de Matéria Orgânica

Dentre os semicondutores óxidos utilizados para fotocatalise, o dióxido de titânio possui destaque. Quanto aos poluentes orgânicos em efluentes, pode-se destacar o elevado poder de contaminação que os corantes têxteis possuem, conforme descrito anteriormente. Devido a sua coloração, que é perceptível até em concentrações muito baixas, ocorrem alterações significativas nos ciclos biológicos, afetando principalmente a fotossíntese, além de outros graves problemas para saúde humana que algumas classes de corantes e seus subprodutos podem causar, como alergias e irritações, além de câncer e/ou mutações. Por estas razões surge a necessidade de desenvolvimento de novas tecnologias para o tratamento de efluentes, principalmente sob radiação ultravioleta. A radiação ultravioleta refere-se à radiação eletromagnética com comprimento de onda, λ , menor do que o da luz visível (Fig. 1.6) compreendendo a faixa de 200 a 400 nm. Os comprimentos de onda da luz emitidos pelo sol são classificados em três tipos de UV: UVA, UVB e UVC. A radiação UV pode ser

subdividida em UV próximo (comprimento de onda de 380 até 200 nm - mais próximo da luz visível), UV distante (de 200 até 10 nm) e UV extremo (de 1 a 31 nm).

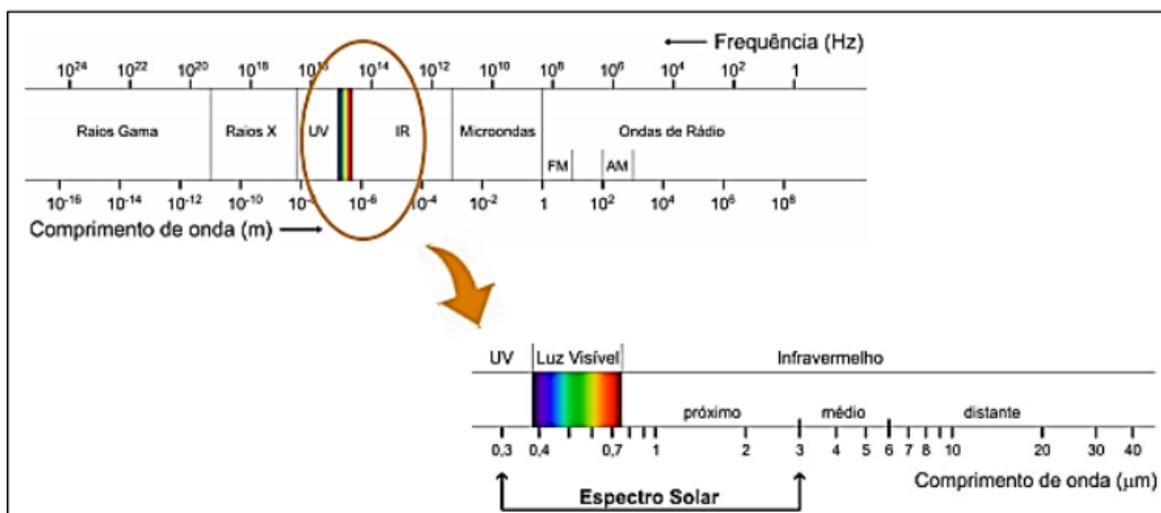


Fig. 1.6: Representação do espectro eletromagnético e do espectro solar.

Para se compreender o mecanismo da reação do TiO_2 na degradação fotocatalítica de compostos orgânicos é necessário a compreensão de mecanismos em três sistemas distintos que podem ser estudados pela química do estado sólido, química de interface e química de solução. A ideia é a mineralização dos poluentes, o que significa iniciar o processo pelo semicondutor puro e isolado, para se chegar aos produtos finais de uma fotodegradação completa. Todo processo se inicia com a absorção de fótons em um sólido, gerando pares elétron/lacuna (e^-/h^+) [47]. A atividade fotocatalítica e o mecanismo de reação do TiO_2 são influenciados pela estrutura, defeitos e impurezas, morfologia da superfície e interface, entres outros fatores. As reações fotocatalíticas também são fortemente dependentes das propriedades superficiais e interfaciais do catalisador. No entanto, as taxas de transferência de carga interfacial são muito mais lentas do que as de captura de carga e recombinação no *bulk* e na superfície do fotocatalisador. Aproximadamente 90% dos pares elétron-buraco fotogerados se recombinam rapidamente após a separação, assim, menos de 10% dos elétrons ou lacunas separados podem ser usados para a fotodegradação [65]. Dependendo das fases cristalinas presentes, as quais vão variar com o pré-tratamento e preparação do TiO_2 , partículas com estruturas anatase ou rutilo são obtidas. Quando o sistema que utiliza TiO_2 como fotocatalisador é exposto à luz solar [66], inicia-se, então, o primeiro passo da fotocatalise heterogênea. Trata-se da absorção de um fóton de energia maior ou igual a energia da banda proibida do TiO_2 para promover a transição eletrônica, ou seja, para que um elétron seja promovido da banda de valência (BV) para a banda de condução (BC), formando sítios oxidantes e redutores capazes de catalisar reações químicas. A lacuna da banda de valência pode gerar radicais OH e oxidar compostos orgânicos adsorvidos na superfície.

A Fig. 1.7 mostra a superfície de um semicondutor, como TiO_2 , em solução de metanol, durante a irradiação de luz com energia igual ou superior ao valor da sua energia de banda proibida

(representada pela energia do fóton $h\nu$) em um processo de fotocatalise. A carga negativa é a representação do elétron e a positiva, a representação da lacuna, uma vez que a transição eletrônica gera o par elétron (e^-)/lacuna (h^+), formando sítios oxidantes e redutores na superfície do material. As lacunas da banda de valência e elétrons da banda de condução que são fotogerados podem ser recombinados internamente, liberar calor ou migrar para a superfície do TiO_2 , onde podem sofrer recombinação externa. Se os elétrons e buracos se movem pela superfície, eles podem reagir com espécies que são adsorvidas dentro da superfície catalisadora.

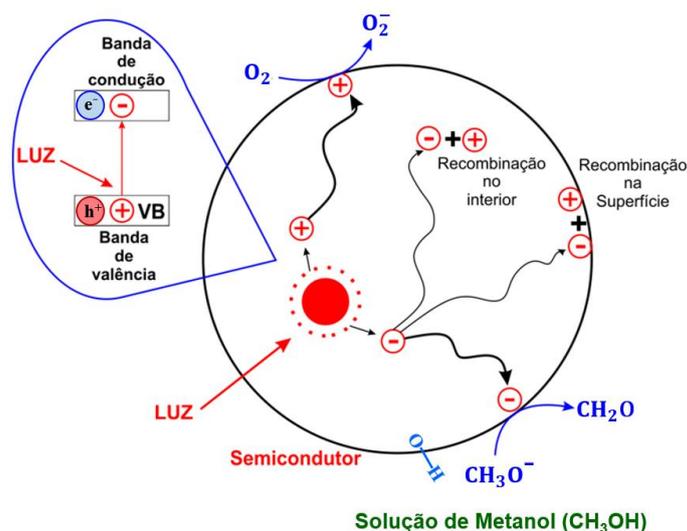


Fig. 1.7: Esquema simplificado do mecanismo de fotoexcitação eletrônica na estrutura do semicondutor em solução metanólica com irradiação de energia luminosa.

Neste tipo de semicondutor uma fonte de radiação UV artificial pode iniciar o processo fotocatalítico. Geralmente as fontes de UV artificiais são feitas de diferentes metais e gases nobres e a faixa de energia do espectro de emissão do mercúrio, por exemplo, pode geralmente induzir reações fotoquímicas. Conforme já discutido, as propriedades do TiO_2 são potencializadas quando o mesmo é utilizado em escala nanométrica em consequência da sua baixa dimensionalidade e do efeito quântico devido à sua alta relação superfície/volume, do maior número de transportadores localizados na superfície, do melhor transporte de carga e da maior vida útil proporcionada por sua anisotropia dimensional e da contribuição eficiente na separação de lacunas e elétrons foto-gerados. Por esse motivo, torna-se essencial controlar a forma, o tamanho e a distribuição dos grãos do TiO_2 . Geralmente, a estrutura da fase e a morfologia de um catalisador de TiO_2 desempenham papéis importantes no seu desempenho fotocatalítico, sendo este um semicondutor de banda larga tipo n que pode cristalizar-se em três fases cristalinas distintas, conforme já descrito [67].

Uma das principais observações sobre o mecanismo de fotodegradação do metanol é a descoberta de que a via de decomposição dominante é a conversão de grupos metoxi (CH_3O) em formato de metila (ou metanoato de metila – $C_2H_4O_2$) que se acumulam e persistem na superfície do

TiO₂ durante a iluminação [68]. Após a exposição da amostra aos fótons, os resultados mostram que os pares elétron-lacuna (e⁻/h⁺) gerados com TiO₂ têm tempos de vida significativos porque os buracos são eficientemente presos pelos grupos metoxi de superfície. A fotoquímica subsequente induz um processo de degradação oxidativa de dois elétrons dos grupos metoxi da superfície para metanoato de metila. A produção de formato de metila prossegue através da formação de um ânion radical, o resultado da oxidação da lacuna, seguido pela injeção imediata de elétrons pelo ânion radical no TiO₂. A presença de fragmentos de metoxi adsorvidos após a exposição ao metanol também foi destacada em trabalhos que mostraram que os grupos metoxi podem desempenhar um papel fundamental como a armadilha primária de eliminação de buracos, prolongando assim a vida dos elétrons na banda de condução [69].

Enquanto muitos estudos têm sido feitos sobre a cinética de fotodegradação de compostos orgânicos, o mecanismo de reação destes processos é ainda obscuro, existindo muitas divergências entre os pesquisadores. A principal controvérsia é com relação à identificação da espécie iniciadora do processo de oxidação, ou seja, se a etapa inicial ocorre através da lacuna fotogerada ou via radical hidroxila (OH[•]). Publicações mais recentes têm proposto a possibilidade de outras espécies como oxigênio singleto ou ânion superperóxido serem os iniciadores dos processos fotocatalíticos. Outro ponto polêmico é a fase em que ocorre a foto-oxidação: se em solução, nas vizinhanças do catalisador, ou se adsorvido na própria superfície do semicondutor. Há divergências ainda com relação ao envolvimento ou não do solvente no mecanismo de degradação de alguns compostos orgânicos, inclusive quanto à origem do radical hidroxila envolvido na fotomineralização de substratos orgânicos. O mecanismo geral para fotocatalise heterogênea utilizando TiO₂ como fotocatalisador segue as etapas descritas pelas equações demonstradas na Fig. 1.8, que detalha o mecanismo geral das reações fotocatalíticas do TiO₂ em solução metanólica sob influência da luz, onde observa-se que os radicais hidroxila, OH[•], que são produzidos juntamente com outros oxidantes, por exemplo, o ânion radical superóxido O₂⁻, podem ainda mineralizar compostos orgânicos em produtos finais [70].

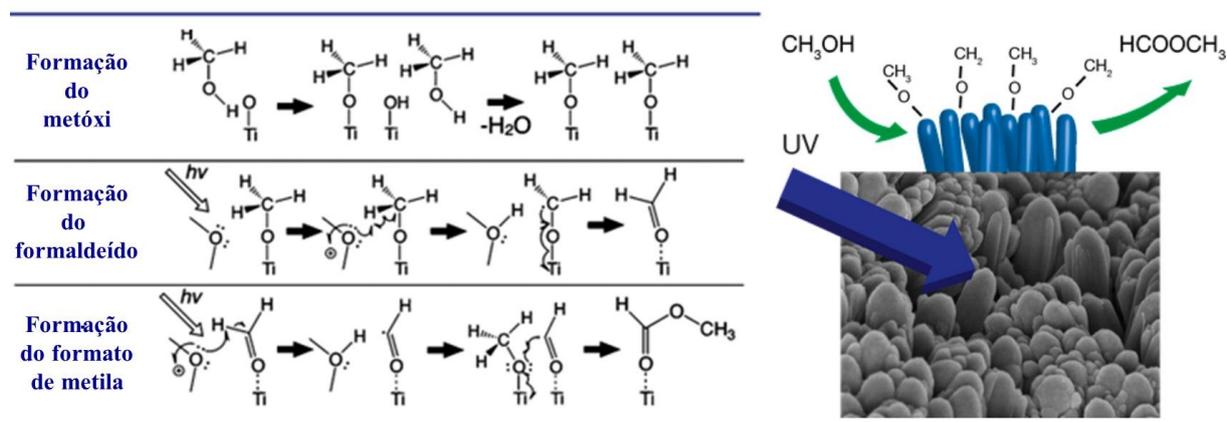


Fig. 1.8: Mecanismo geral das reações de foto-oxidação do metanol para formato de metila na presença de TiO₂ sob irradiação ultravioleta.

O mecanismo de reação para a fotoconversão de metanol em formaldeído, segue as seguintes etapas [71]:

- Etapa (1): o metanol reage com um grupo terminal OH[•], que resulta no metoxi (CH₃O). Essa etapa é termicamente ativada ($\text{CH}_3\text{OH}_{(\text{Ti})} \rightarrow \text{CH}_3\text{O}_{(\text{Ti})} + \text{H}_{(\text{O})}$)
- Etapa (2): o radical metoxi é convertido em formaldeído e o excesso de hidrogênio é transferido para a superfície ($\text{CH}_3\text{O}_{(\text{Ti})} \rightarrow \text{CH}_2\text{O}_{(\text{Ti})} + \text{H}_{(\text{O})}$)
- Etapa (3): Fotoacoplamento do formaldeído com um grupo metoxi, que leva a formação do formato de metila ($\text{CH}_2\text{O}_{(\text{Ti})} + \text{CH}_3\text{O}_{(\text{Ti})} \rightarrow \text{HCOOCH}_3_{(\text{Ti})} + \text{H}_{(\text{O})}$)

Os nanocristais de TiO₂ são considerados ativos para o processo de oxidação fotocatalítica de metanol a HCOOCH₃ (ou C₂H₄O₂). Na superfície do TiO₂, essa reação prossegue em uma via fotocatalítica gradativa envolvendo desidrogenação de metanol para formar grupos metoxi e, em seguida, CH₂O, seguido pelo acoplamento dessas duas últimas espécies para formar C₂H₄O₂.

2. OBJETIVOS

O objetivo geral do presente trabalho é obter um melhor entendimento sobre a síntese e as propriedades físicas de semicondutores isoladamente e formando heteroestruturas e compósitos que podem melhorar a eficiência fotocatalíticas de materiais. Assim, o objetivo foi sintetizar compostos semicondutores e estudar suas propriedades estruturais, morfológicas, ópticas e fotocatalíticas. Duas famílias são de interesse: TiO_2 e perovskitas de haleto CsPbI_3 .

2.1 Objetivos específicos

Para alcançar o objetivo geral foram definidas as seguintes etapas:

- I. Sintetizar TiO_2 e CsPbI_3 utilizando diferentes sistemáticas;
- II. Caracterizar suas propriedades estruturais, morfológicas e ópticas;
- III. Correlacionar a influência dos parâmetros de síntese com as propriedades físicas;
- IV. Caracterizar a eficiência na degradação do azul de metileno dos semicondutores produzidos;
- V. Fabricar compósitos e heteroestruturas de TiO_2 e perovskita de haleto CsPbI_3 e estudar suas propriedades estruturais, morfológicas, ópticas e fotocatalíticas.

3. MÉTODOS E TÉCNICAS EXPERIMENTAIS

3.1. Síntese Solvotérmica e Hidrotérmica

A técnica hidrotérmica/solvotérmica é definida como qualquer reação química heterogênea na presença de um solvente aquoso ou não aquoso sob condições de altas temperatura e pressão em um sistema fechado. Tais condições são geralmente capazes de dissolver e recristalizar materiais que, em condições normais, são relativamente insolúveis [72]. A síntese hidrotérmica é geralmente conduzida em autoclaves de aço com ou sem revestimento de Teflon sob temperaturas controladas ($T < 200^{\circ}\text{C}$) e/ou pressões ($p < 10\text{MPa}$) e utilizando-se soluções aquosas [64]. Uma das grandes vantagens destas sínteses é o controle das condições reacionais que é, por sua vez, considerado como o elemento chave para o sucesso da preparação de nanoestruturas inorgânicas com alta qualidade [73]. A síntese abrange o processo de crescimento de cristais, transformação cristalina, equilíbrio de fases, e, finalmente, leva à formação de cristais finos a ultrafinos. Com esse tipo de processamento, é possível ter um controle maior das etapas de nucleação e crescimento dos cristais, e, conseqüentemente, do tamanho das partículas do material preparado. Porém, para diminuição do consumo de energia durante a preparação de TiO_2 nanoestruturado através do método hidrotérmico, foi proposto por Shen e colaboradores (2015), a troca do método convencional de tratamento hidrotermal utilizando autoclave pelo aquecimento através das micro-ondas [74].

O método assistido por micro-ondas tem sido utilizado para a síntese de materiais desde o final da década de 1960, desde quando recebeu grande atenção devido ao curto tempo de reação e distribuição uniforme de calor. Sendo assim, quase todos os tipos de processos foram substituídos pelo método assistido por micro-ondas. Além disso, a técnica de micro-ondas oferece um método de aquecimento limpo, econômico, energeticamente eficiente e ecologicamente correto, que também gera maior rendimento e melhora as propriedades estruturais e morfológicas dos nanomateriais em comparação com as condições clássicas de aquecimento térmico [75]. O método de aquecimento por micro-ondas pode sempre ser substituído pelo aquecimento térmico clássico para obtenção de produtos similares, no entanto, a virtude do curto tempo de reação não pode ser alcançada. Entre os vários métodos de síntese de TiO_2 , esta rota tem recebido atenção por ser um procedimento relativamente simples e com baixo custo de produção [76]. A radiação de micro-ondas permite aquecimentos rápidos e num tempo de processamento menor. Em decorrência disso, as reações podem se processar em uma maior velocidade e, assim, os custos inerentes aos experimentos e os gastos com energia podem ser reduzidos [77].

Na presença de radiação micro-ondas, as moléculas polares ou íons presentes em um solvente ou em um sólido tendem a se orientar ou se movimentar de acordo com o campo eletromagnético, e vale ressaltar que o perfil de aquecimento que ocorre no processo é do tipo condução e convecção

[69]. Ao contrário do aquecimento tradicional, que é bastante lento e um gradiente de temperatura pode se desenvolver dentro da amostra, o aumento de temperatura será uniforme pelo aquecimento de micro-ondas em toda a amostra. A Fig. 3.1 mostra as diferenças nos perfis de aquecimento das amostras tratadas por método convencional e por micro-ondas

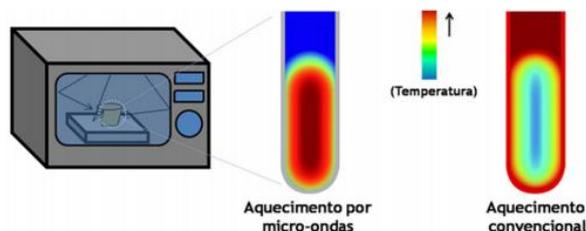


Fig. 3.1: Ilustração do perfil de aquecimento de amostras sob irradiação de micro-ondas em comparação ao perfil de aquecimento convencional, adaptado de [41].

Em uma síntese típica, as nanopartículas de TiO_2 sintetizadas nesse trabalho foram obtidas pela mistura de seus precursores em soluções ácidas e em seguida levadas ao forno de micro-ondas em temperaturas variando entre 120 e 200°C, por tempos controlados. Após o processo hidrotérmico, o precipitado obtido deve ser lavado com água deionizada e centrifugado em alta rotação para separação do particulado. As morfologias do TiO_2 obtidas dependem dos parâmetros do processo, da temperatura, do tempo de reação e do ácido utilizado, o que sugere que a síntese pode ser controlável [78, 79]. Em relação à pressão do sistema nos processos hidrotérmicos, essa é, na maioria dos experimentos, resultado da volatilização do solvente e da eventual formação de gases. Por isso, a pressão final do sistema é determinada pela temperatura do processo e pelo grau de preenchimento do recipiente [80].

As amostras deste trabalho foram sintetizadas em um forno de micro-ondas modelo Anton Paar's Synthos 3000, centrifugadas em uma centrífuga modelo Kasvi PRP/PRF – 15 ml. Algumas amostras foram tratadas termicamente por 4 horas às temperaturas de 200 °C, 300 °C, 400 °C e 500 °C na estufa microprocessada para esterilização e secagem Sterilifer Modelo SX 1.2 DTME da UFABC na tentativa de aprimoramento da atividade catalítica do TiO_2 , conforme sugerido em [81]. Esse mesmo forno foi utilizado para a secagem e esterilização das amostras. Todos os precursores utilizados no trabalho foram adquiridos da empresa Sigma-Aldrich e apresentam os seguintes graus de concentração: ácido iodídrico - HI ($\geq 67\%$), ácido clorídrico - HCl ($\geq 37\%$), ácido acético (100%), isopropanol - $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}$ (99.7%), acetato de césio – CsOAc (99%), tetra-isopropóxido de titânio (97%). O metanol (CH_3OH), utilizado como solvente apresenta concentração de 99,8%.

3.2. Espectroscopia na região do ultravioleta-visível: UV-Vis

A técnica de espectroscopia UV-vis permite a obtenção de espectros de transmitância ou de

absorbância na região do UV e do visível. Ocorre quando se interage um feixe de luz com um meio sólido transparente, líquido ou um gás de átomos. Esse feixe de luz passa por um monocromador que separa todos os comprimentos de onda de um feixe policromático e direciona cada comprimento de onda separadamente para permanecer por um determinado tempo constante sobre a amostra. Esse feixe passa do infravermelho para comprimentos de onda da luz visível e depois para comprimentos de onda de luz no ultravioleta. Assim, obtém-se o espectro de luz transmitida como função da variação no comprimento de onda da luz. Também é possível alterar a geometria do sistema, de forma que o sinal que entra no detector seja da luz que reflete pela incidência sobre uma superfície qualquer. Esta é a ideia básica por trás da espectroscopia de absorção, transmissão ou de reflexão na região do ultravioleta, visível e infravermelho. Várias são as informações que podem ser extraídas a partir de um espectro de UV-vis. Entre elas estão as bordas de absorção (que consiste nos níveis energéticos alcançados pelas energias do feixe; absorção seletiva em filmes finos); determinação da energia da banda proibida em semicondutores; análise de propriedades químicas de corantes, assim como determinação da espessura de filmes finos. Basicamente, os espectrofotômetros moleculares na região do UV-vis apresentam três principais conformações: de feixe único, de feixe duplo e multicanal (*diode array*). Independente da construção, os espectrofotômetros são constituídos por uma fonte de irradiação (lâmpada de xenônio, tungstênio ou deutério), filtros e/ou monocromadores para seleção do comprimento de onda, espelhos, amplificadores de sinais e um dispositivo de leitura. O espectrofotômetro utilizado no trabalho para a determinação das energias de banda proibida das amostras foi o UV-Vis Shimadzu (Kyoto, Japão), da Central Multiusuário da UFABC – Santo André.

Neste estudo, a fotodegradação da matéria orgânica foi analisada através do acompanhamento da variação da quantidade de azul de metileno dissolvida em metanol. Para tanto, as amostras foram expostas à radiação de uma lâmpada UV com potência de 140 W (equivalente a 1,4 cm² de área irradiada), tensão de 20,4 V e corrente de 6,9 A em um simulador solar da Newport modelo 96000 ajustado para fornecer irradiância de 100 W/cm² (AM 1.5 G), conforme descrito em [82]. A concentração de corante nas amostras foi determinada utilizando um espectrofotômetro de UV-visível Agilent 8453, em comprimento de onda característico (664 nm para o azul de metileno em solução aquosa e 656 nm para o azul de metileno em solução metanólica).

3.3. Difração de Raios x

A difração de raios x (DRX) é uma técnica indicada para a determinação das fases cristalinas presentes na amostra. Uma das vantagens dessa técnica é a possibilidade de análise de materiais compostos de uma mistura de fases. Ao incidir um feixe de raios x em um cristal, o mesmo interage com os átomos presentes, originando o fenômeno da difração. A técnica de difração de raios x consiste

na incidência da radiação em uma amostra e na detecção dos fótons difratados, que constituem o feixe difratado. Esta técnica consiste em estudar a maneira como a estrutura cristalina difrata ondas, permitindo a determinação experimental da estrutura cristalina do material. Para a caracterização de pós, portanto, a difração de raios x contribui para analisar a sua evolução microestrutural. Isso é possível porque na maior parte dos sólidos (cristais), os átomos se ordenam em planos cristalinos separados entre si por distâncias da mesma ordem de grandeza dos comprimentos de onda dos raios x. A difração de raios x ocorre segundo a Lei de Bragg, equação (3.1) a qual estabelece a relação entre o ângulo de difração e a distância entre os planos que a originaram (característicos para cada fase cristalina), de acordo com a Fig. 3.2.

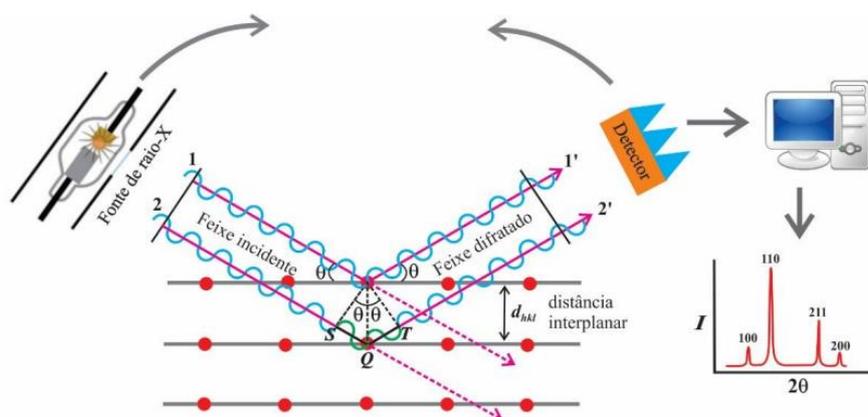


Fig. 3.2: Diagrama ilustrativo da determinação da estrutura cristalina por meio da difração de raios x e parâmetros da Lei de Bragg. O detector fica orientado de modo que o ângulo de incidência é igual ao ângulo de detecção. O detector relata a intensidade (I) de fótons de raios x difratados à medida que se move, então o padrão de raios x é registrado pelo movimento do detector em diferentes ângulos.

$$n \lambda = 2 d_{hkl} \text{sen} \theta_{hkl} \quad (3.1)$$

Onde:

Parâmetro experimental:

λ - Comprimento de onda da radiação.

Parâmetro da amostra:

d_{hkl} - Distância entre planos atômicos;

θ_{hkl} - Orientação desses planos em relação ao feixe, ângulo de Bragg;

n - Ordem de difração (número inteiro 1, 2, 3).

Dentre as vantagens da técnica de difração de raios x destacam-se a simplicidade e rapidez do método, a confiabilidade dos resultados obtidos, pois, o perfil de difração obtido é característico para cada fase cristalina. As estruturas cristalinas das amostras sintetizadas neste estudo foram caracterizadas com difração de energia de raios x, usando um equipamento da marca Bruker AXS,

modelo D8 Focus, da Central Multiusuário da UFABC. O difratômetro foi operado com radiação de comprimento de onda Cu K α 1 ($\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$), tensão de 40 kV e corrente de 30 mA. Não foi necessária preparação prévia das amostras. Os dados da curva de DRX foram coletados em intervalos angulares contínuos de 20 a 80 graus em 2θ com tamanho de passo de 0,02 graus a cada 40 segundos. O ensaio foi realizado à temperatura ambiente.

3.4. Microscopia eletrônica de varredura

A microscopia eletrônica de varredura (MEV) fornece informações morfológicas e topográficas de superfícies sólidas com maior resolução quando comparada à microscopia óptica clássica. Sendo assim, o MEV se apresenta como uma das técnicas mais adequadas para analisar e explicar os fenômenos que ocorrem na escala micrométrica e submicrométrica. Na microscopia eletrônica de varredura a área ou o microvolume a ser analisado é irradiado por um fino feixe de elétrons, sendo os sinais de maior interesse para a formação da imagem os elétrons secundários e os retroespalhados. À medida que o feixe de elétrons primários vai varrendo a amostra, estes sinais vão sofrendo modificações de acordo com as variações da superfície. Os elétrons secundários fornecem imagem de topografia da superfície da amostra e são os responsáveis pela obtenção das imagens de alta resolução, já os retroespalhados fornecem imagem característica de variação de composição. A grande vantagem do MEV na caracterização de filmes finos consiste na observação direta dos contornos de grãos fornecendo imagens detalhadas. A medida de EDS, por sua vez, é utilizada para a determinação qualitativa e eventualmente quantitativa da composição de uma amostra em uma determinada região. Neste caso o que se detectam são os raios x característicos emitidos através da interação inelástica do feixe eletrônico com os elétrons dos orbitais internos dos átomos do material permitindo, dessa forma, a identificação do átomo presente no volume de interação.

A morfologia das amostras foi avaliada por um microscópio eletrônico de varredura e, para isso, foi utilizado o equipamento, da Central Multiusuário do Departamento de Nanociências e Materiais Avançados da UFABC (SP), operando a 3 kV (JEOL FEGSEM JSM 6701F) com canhão de emissão FEI Tecnai G²F²⁰ operando a 200 kV). As amostras foram depositadas sobre um porta amostra que continha uma fita dupla face de carbono. Foram realizadas varreduras ao longo das amostras com ampliações de 3000X, 5000X, 10000X e 20000X.

3.5. Ressonância Paramagnética de Elétrons (EPR) e espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios-x (XPS)

A técnica de ressonância paramagnética de elétrons (EPR) foi empregada para investigar o aprisionamento de portadores de carga com particular atenção às características dos locais de

aprisionamento de elétrons. Esta técnica espectroscópica permite a detecção de espécies contendo elétrons desemparelhados, ou seja, espécies paramagnéticas. O equipamento utilizado foi o modelo EMX da Bruker da Central Multiusuário da UFABC (Santo André - SP).

A espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios-x (XPS) fornece informações úteis sobre as ligações químicas e os estados de superfície. Esta técnica consiste em iluminar uma amostra com raios x e coletar os fotoelétrons por ela emitidos em um analisador de elétrons, dispositivo este capaz de resolvê-los em função das respectivas velocidades (energias cinéticas) e de, então, contá-los. Neste trabalho foi utilizado o modelo K-Alpha+, da Thermo Fisher Scientific.

3.6 Dispositivo Supercondutor de Interferência Quântica (SQUID)

As medições de suscetibilidade magnética foram realizadas utilizando o equipamento *Magnetic Property Measurement System (MPMS)*, da *Quantum Design* usando o sensor SQUID-VSM (Dispositivo Supercondutor de Interferência Quântica). Magnetômetros que utilizam o SQUID como elemento detector, são atualmente, os sistemas mais sensíveis para medidas de pequenas variações de fluxo magnético. O princípio básico de funcionamento é baseado na lei de indução de Faraday a qual estabelece que um fluxo magnético variável induz uma força eletromotriz em um condutor situado próximo. A amostra magnetizada por um campo magnético homogêneo sofre um deslocamento (e não um movimento periódico) dentro das bobinas de detecção. A voltagem induzida nas bobinas durante o deslocamento da amostra devido à variação do fluxo é detectada e integrada no tempo. Assim a variação do fluxo fica diretamente relacionada com o momento magnético da amostra. Na Figura 3.3 está demonstrado o esquema de um SQUID mostrando duas junções Josephson paralelas em um anel supercondutor.

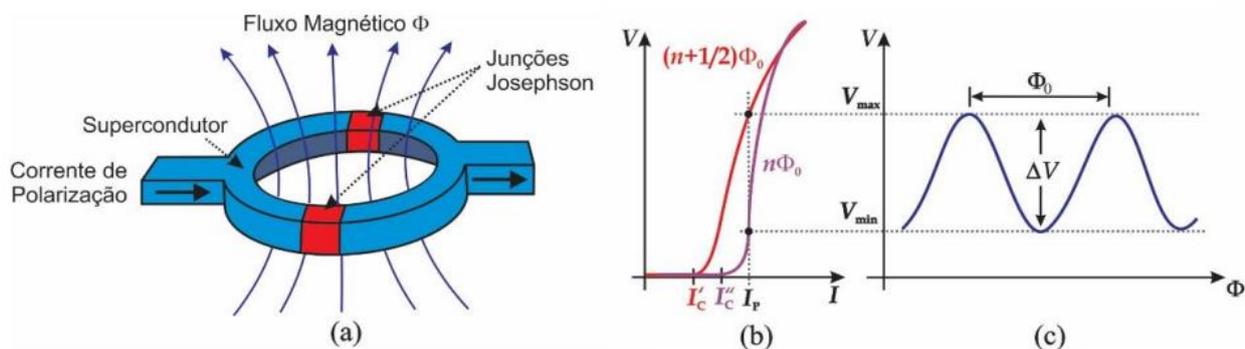


Fig. 3.3: (a) Dispositivo supercondutor de interferência quântica (SQUID), formado por um anel supercondutor interrompido por duas junções de Josephson, alimentado pela corrente de polarização I_p que se divide nos dois ramos do anel. (b) Gráfico da voltagem em função da corrente para um SQUID dc. (c) Resposta periódica da voltagem devido ao fluxo externo através de um SQUID. A periodicidade é igual a um quantum de fluxo Φ_0 .

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Óxido de Titânio

4.1.1 Síntese, Caracterização Estrutural, Morfológica e Óptica

A síntese assistida por micro-ondas de dióxido de titânio nanocristalino para células solares de perovskita e sensibilizadas com corante [83] demonstra sua aplicabilidade com sucesso. Além disso, um processo de difusão intenso, maior densidade e uma melhor distribuição de tamanho de grão podem ser alcançados através da cristalização por micro-ondas. É conhecido que o meio reacional desempenha um papel importante na cristalização e definição de fase de diversos materiais. No óxido de titânio em estudo, o tipo de ácido utilizado tem forte influência na obtenção das diferentes estruturas cristalinas. Cada fase precisa atingir uma condição ideal de energia livre de Gibbs para que sua reação seja possível, baseado nesta informação verificou-se que o ácido clorídrico favorece a formação da fase rutilo e o ácido acético favorece a formação da fase anatase. Para a obtenção do TiO_2 com fase rutilo e estrutura cristalina tetragonal foram utilizados 0,75 ml de (IV) tetra-isopropóxido de titânio como precursor na presença de 25 ml de ácido clorídrico diluído em 25 ml de água deionizada purificada em um sistema Milli-Q. O (IV) tetra-isopropóxido foi adicionado a uma solução de água contendo ácido clorídrico, sob constante agitação durante todo o processo e submetida ao ultrassom por cinco minutos. Para a obtenção do TiO_2 com fase anatase e estrutura cristalina tetragonal foram utilizados 0,75 ml de (IV) tetra-isopropóxido de titânio diluído em 1 ml de isopropanol como precursor na presença de 25 ml ácido acético diluído em 25 ml de água deionizada purificada em um sistema Milli-Q. O (IV) tetra-isopropóxido foi diluído em isopropanol e então a mistura foi adicionada a uma solução de água contendo ácido acético. A solução foi constantemente agitada durante todo o processo. Subsequentemente, a mistura submetida ao ultrassom por mais 5 minutos à temperatura de 40 °C, para evaporação do isopropanol. Ambas as soluções foram acomodadas em frascos refratários. Os frascos foram então conectados ao equipamento micro-ondas Anton Paar's Synthos 3000 e a síntese foi conduzida sob temperaturas variando de 120 a 200 °C, por períodos de tempo de 10 minutos. Após as sínteses, os precipitados obtidos foram lavados com água deionizada até a obtenção do pH~7 e centrifugados várias vezes a 12000 rpm a 25 °C sob agitação magnética durante 10 minutos para a retirada do sobrenadante, que foi então colocado na estufa para esterilização e secagem, conforme esquema demonstrado na Fig. 4.1.

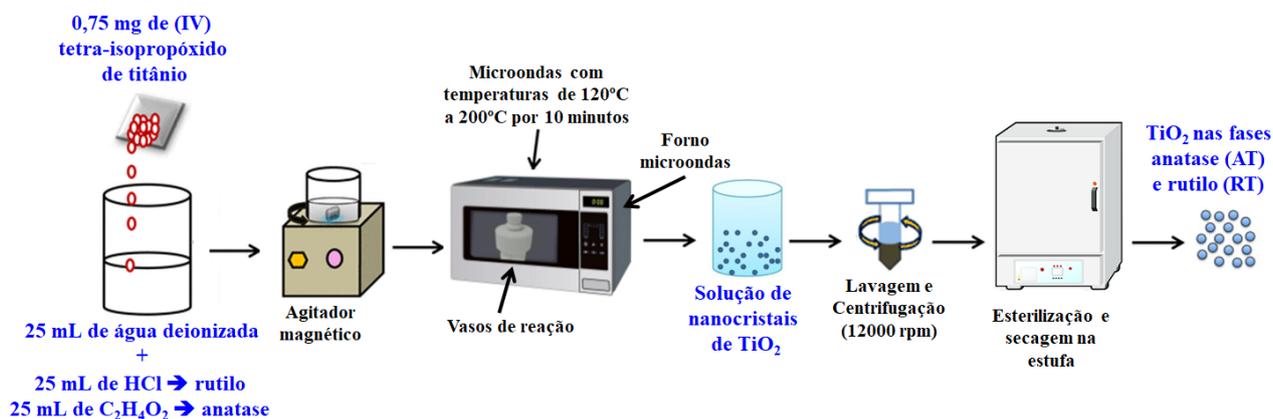


Fig. 4.1: Esquema representativo das etapas da síntese hidrotérmica assistida por micro-ondas das estruturas cristalinas anatase e rutilo de TiO_2 .

A síntese hidrotérmica de TiO_2 usando ácido clorídrico [84] demonstra que um aumento no volume de HCl concentrado inibiu a formação de anatase e, correspondentemente, favoreceu a formação da fase rutilo. No entanto, com um excesso de HCl, apenas a fase rutilo é formada como nanoestrutura de TiO_2 . Isso demonstrou que a concentração de ácido foi o fator crucial na síntese de uma determinada estrutura cristalina de TiO_2 com um processo hidrotérmico. Por outro lado, a preparação induzida por ácido acético de nanocristais de TiO_2 na fase anatase em baixa temperatura [85] mostra que HAc pode facilitar a cristalização e levar a uma transformação de TiO_2 do estado amorfo para a fase anatase em baixa temperatura.

Medidas de difração de raios x foram realizadas nas duas séries de amostras produzidas para confirmação da fase cristalina obtida. Como pode ser observado, as amostras de TiO_2 apresentaram reflexões de Bragg intensas e revelaram a formação das estruturas cristalinas rutilo (grupo de simetria $P4_2/mnm$) e anatase (grupo de simetria $I4_1/amd$), conforme pode ser visto nos difratogramas da Fig. 4.2. A largura à meia altura das reflexões sugere que as amostras possuem alto grau de cristalinidade e tamanho de cristalito em escala nanométrica. Os parâmetros de rede obtidos para o rutilo ($a = b = 4,60164 \text{ \AA}$, $c = 2,95930 \text{ \AA}$) e para a anatase ($a = b = 3,79247 \text{ \AA}$, $c = 9,47086 \text{ \AA}$) estão de acordo com a literatura [86] e não apresentaram variações, o que é corroborado pelo fato de não ocorrer deslocamentos entre os picos observados no DRX. Foi observado também que as intensidades das reflexões de Bragg nos difratogramas das amostras aumentaram gradualmente com o aumento da temperatura de síntese, o que está em concordância com os resultados observados na literatura. Para o refinamento dos resultados obtidos no DRX foi utilizado o software UnitCell.

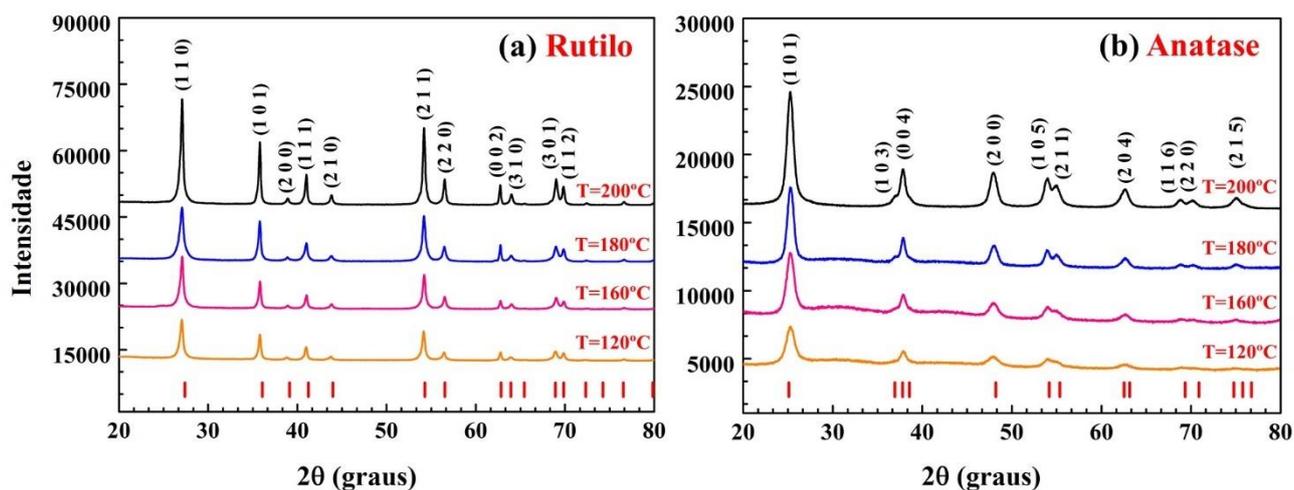


Fig. 4.2: Medidas de difração de raios x das amostras de TiO_2 sintetizadas em diferentes temperaturas (a) rutilo e (b) anatase. As marcas abaixo de cada difratograma indicam as posições de reflexão de Bragg esperadas para cada fase, respectivamente.

Com relação à etapa do tratamento hidrotérmal das amostras e à produção de TiO_2 nas fases de interesse fazendo uso da radiação micro-ondas, a literatura afirma que, em termos de síntese hidrotérmica, a síntese de materiais com fase pura é possível simplesmente pelo ajuste da temperatura e do tempo no micro-ondas [66]. Após a realização das medidas de difração de raios x, foram selecionadas as amostras mais representativas dentre a série de amostras sintetizadas, nomeadas conforme descrito na Tab. 4.1:

Tabela 4.1: Nomenclatura das amostras de TiO_2 sintetizadas em diferentes temperaturas após a confirmação da obtenção das fases por medidas de difração de raios x.

| Fase de TiO_2 : | Condições de Síntese: | Denominação: |
|--------------------------|-----------------------|--------------|
| Rutilo | 120 °C – 10 minutos | RT120 |
| Rutilo | 160 °C – 10 minutos | RT160 |
| Rutilo | 180 °C – 10 minutos | RT180 |
| Rutilo | 200 °C – 10 minutos | RT200 |
| Anatase | 120 °C – 10 minutos | AT120 |
| Anatase | 160 °C – 10 minutos | AT160 |
| Anatase | 180 °C – 10 minutos | AT180 |
| Anatase | 200 °C – 10 minutos | AT200 |

A Fig. 4.3 apresenta as imagens de microscopia eletrônica de varredura do TiO_2 na fase rutilo sintetizada em diferentes temperaturas, conforme descrito. Observa-se que o material é formado por partículas nanométricas, apresentando morfologia de bastões com diâmetros variando entre 100 e 160

nm e com comprimento variando entre 0,59 e 1,49 μm . Pode ser observado que o comprimento e o diâmetro dos bastões aumentam à medida em que a temperatura da síntese também aumenta. A Fig. 4.4 mostra as imagens da fase anatase, onde podem ser observados aglomerados de partículas em escala micrométrica, variando entre 255 e 425 nm.

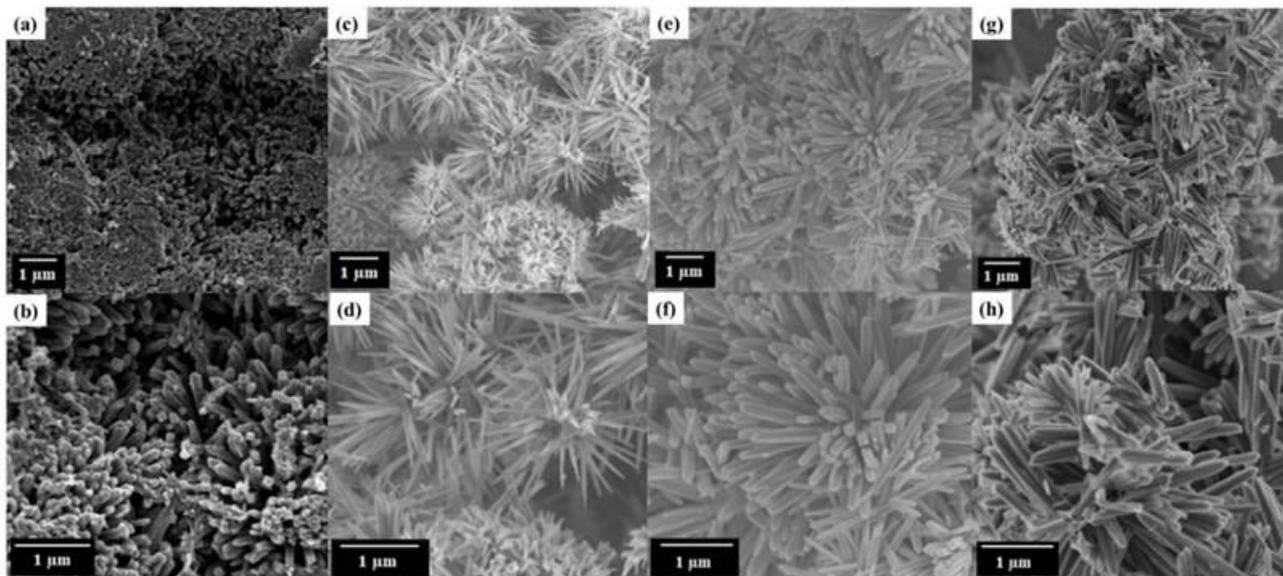


Fig. 4.3: Imagens representativas com diferentes magnificações da fase rutilo sintetizada em diferentes temperaturas (a-b) RT120, (c-d) RT160, (e-f) RT180 e (g-h) RT200.

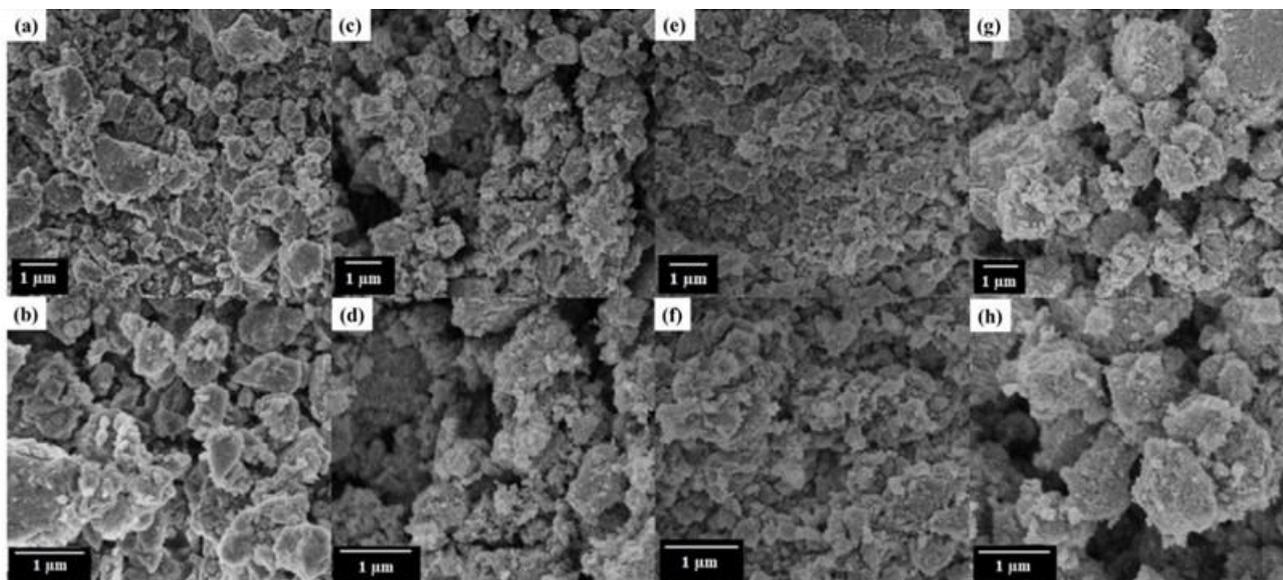


Fig. 4.4: Imagens representativas com diferentes magnificações da fase anatase sintetizada em diferentes temperaturas (a-b) AT120, (c-d) AT160, (e-f) AT180 e (g-h) AT200.

A formulação de Scherrer é a mais comumente utilizada para determinação do tamanho do cristalito de materiais nanoestruturados a partir da análise da difração de raios x. Os tamanhos de cristalito de TiO_2 nas fases rutilo e anatase são obtidos a partir da equação de Scherrer: $D_{hkl} =$

$(0.9\lambda/\beta_{hkl}\cos\theta_{hkl})$, onde D_{hkl} é o tamanho do cristalito em nanômetros, k é constante de Scherrer ou fator de forma, λ é o comprimento de onda da radiação de incidência (0,15406 nm para Cu ($K\alpha$)), β_{hkl} é a largura à meia altura da reflexão de Bragg hkl e θ_{hkl} é o ângulo de difração. Os valores estão listados na Tab. 4.2 e a distribuição das partículas pode ser vista nas Figura 4.5 e 4.6.

Tabela 4.2: Tamanhos de partículas e de cristalinos de amostras de anatase e rutilo sintetizadas a 120 °C, 160 °C, 180° e 200 °C.

| Amostras | Diâmetro médio (nm) | Comprimento médio (μm) | Tamanho do cristalito (nm) |
|--------------|---------------------|-------------------------------------|----------------------------|
| RT120 | 114(8) | 0,6(0,1) | 18(2) |
| RT160 | 99(8) | 0,9(0,1) | 24(2) |
| RT180 | 144(8) | 1,2(0,1) | 25(2) |
| RT200 | 159(8) | 1,5(0,1) | 34(2) |
| AT120 | 255(8) | --- | 6(1) |
| AT160 | 307(8) | --- | 7(1) |
| AT180 | 348(8) | --- | 9(1) |
| AT200 | 425(8) | --- | 10(1) |

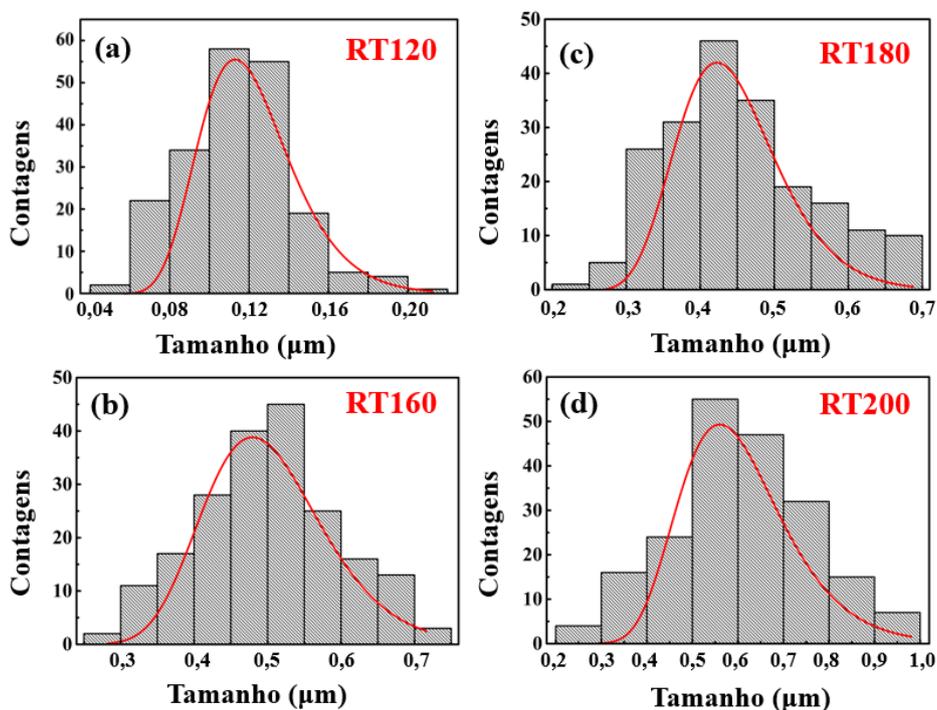


Fig. 4.5: Distribuição de tamanho das partículas nas amostras de rutilo (a) RT120, (b) RT160, (c) RT180 e (d) RT200.

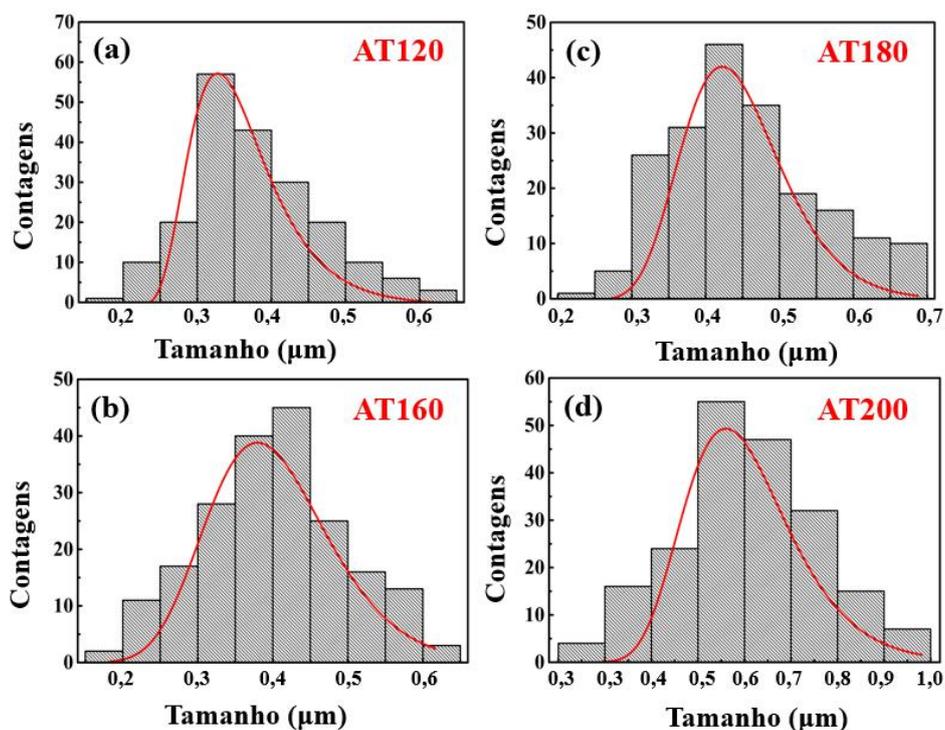


Fig. 4.6: Distribuição de tamanho das partículas nas amostras de anatase (a) AT120, (b) AT160, (c) AT180 e (d) AT200.

Como o objetivo de obter um melhor entendimento sobre a interação das amostras produzidas com radiação eletromagnética, medidas de absorvância em função do comprimento de onda foram realizadas por espectroscopia UV-visível, utilizando-se óxido de manganês como referência. As varreduras foram executadas na faixa de comprimento de onda variando de 200 a 800 nm. A Fig. 4.7 mostra os resultados para ambas as séries de amostras de TiO_2 (estruturas cristalinas anatase e rutilo obtidas em diferentes temperaturas de síntese). Observa-se uma variação abrupta na absorvância por volta 413 nm e 428 nm, o que indica uma energia média de banda proibida de aproximadamente 3,00 eV para a série rutilo e 2,80 eV para a anatase.

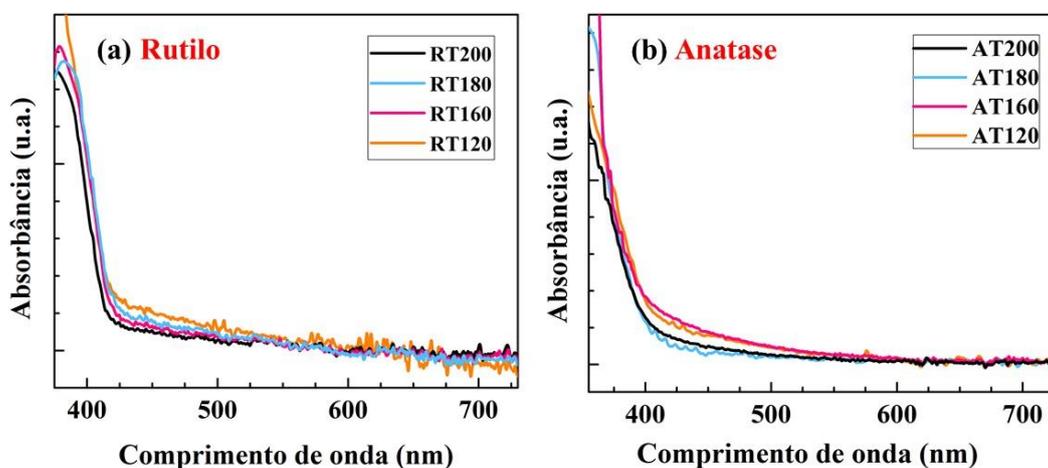


Fig. 4.7: Espectroscopia UV-Visível do dióxido de titânio das fases rutilo e anatase sintetizadas a $T = 120\text{ }^{\circ}\text{C}$, $160\text{ }^{\circ}\text{C}$, $180\text{ }^{\circ}\text{C}$ e $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ via síntese hidrotérmica assistida por micro-ondas.

A energia da banda proibida pode ser estimada utilizando-se os espectros UV-Vis através do modelo de Tauc (*Tauc plot*). O TiO₂ na forma anatase é considerado um semiconductor de banda direta, no qual a absorção ocorre quando o máximo da banda de valência e o mínimo da banda de condução estão posicionados no mesmo valor de vetor de onda, portanto, a absorção ocorre de forma direta e não depende de um fônon. Já o TiO₂ na fase rutilo a perovskita possui banda indireta, ou seja, a energia máxima da banda de valência ocorre com um valor de momento diferente do mínimo valor de energia da banda de condução. O gráfico de Tauc mostra a energia do fóton $h\nu$ (em eV) na abscissa e o valor de $(\alpha h\nu)^r$, em unidades arbitrárias, na ordenada, onde α é o coeficiente de absorção do material e o valor do expoente r denota a natureza da transição. O valor de α está relacionado com a energia do fóton de formas distintas dependendo se a transição ocorre no material de forma direta ($r=1/2$) ou indireta ($r=2$).

Os dados apresentados dessa forma devem apresentar um comportamento linear, que quando extrapolados interceptam o eixo x indicando o valor da energia de banda proibida do material. Através de gráficos de $\alpha^{1/2}$ (Anatase-TiO₂) e α^2 (Rutilo-TiO₂ e CsPbI₃) em função de $h\nu$, é possível obter o valor da banda proibida direta e indireta, respectivamente. Seguindo-se o modelo descrito, os resultados são demonstrados para ambas as séries de amostras de TiO₂ (estrutura cristalina rutilo na Fig. 4.8 e estrutura cristalina anatase na Fig. 4.9).

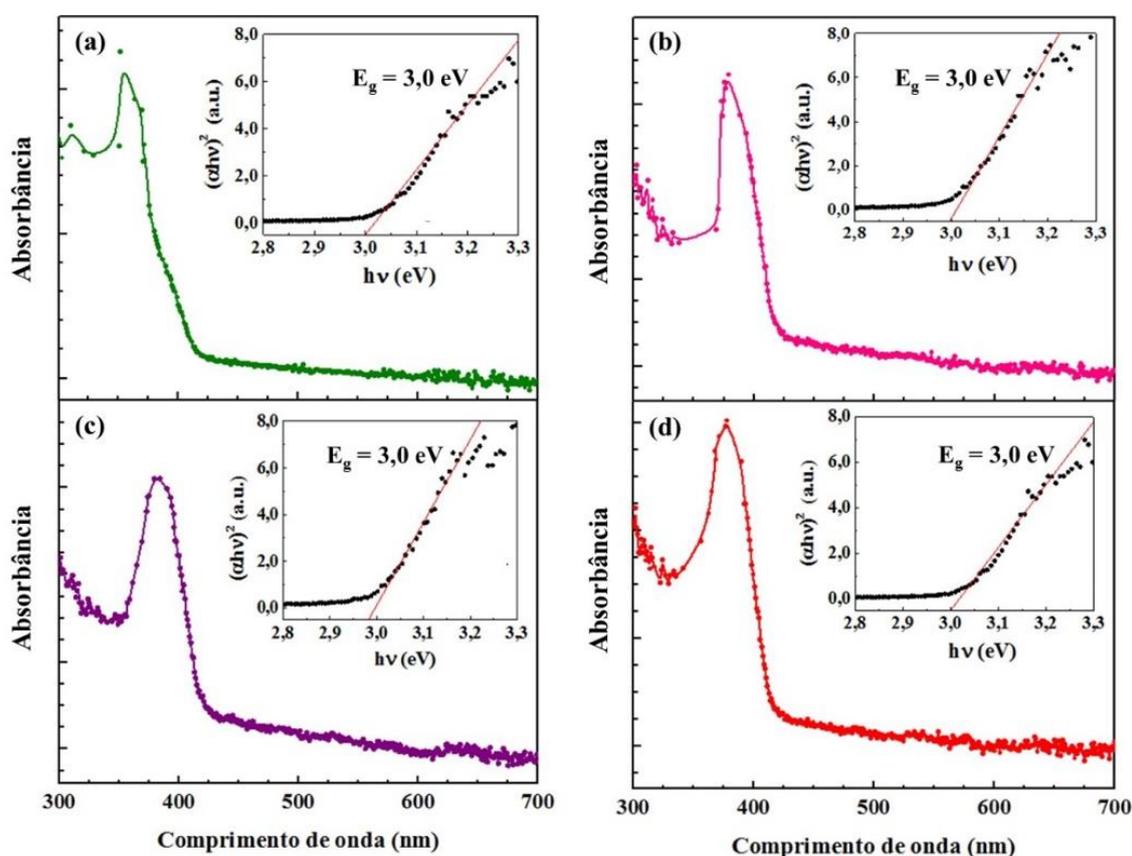


Fig. 4.8: Modelo de Tauc aplicado para a determinação da energia da banda proibida da fase rutilo sintetizada à T= a) 120, b) 160, c) 180 e d) 200 °C.

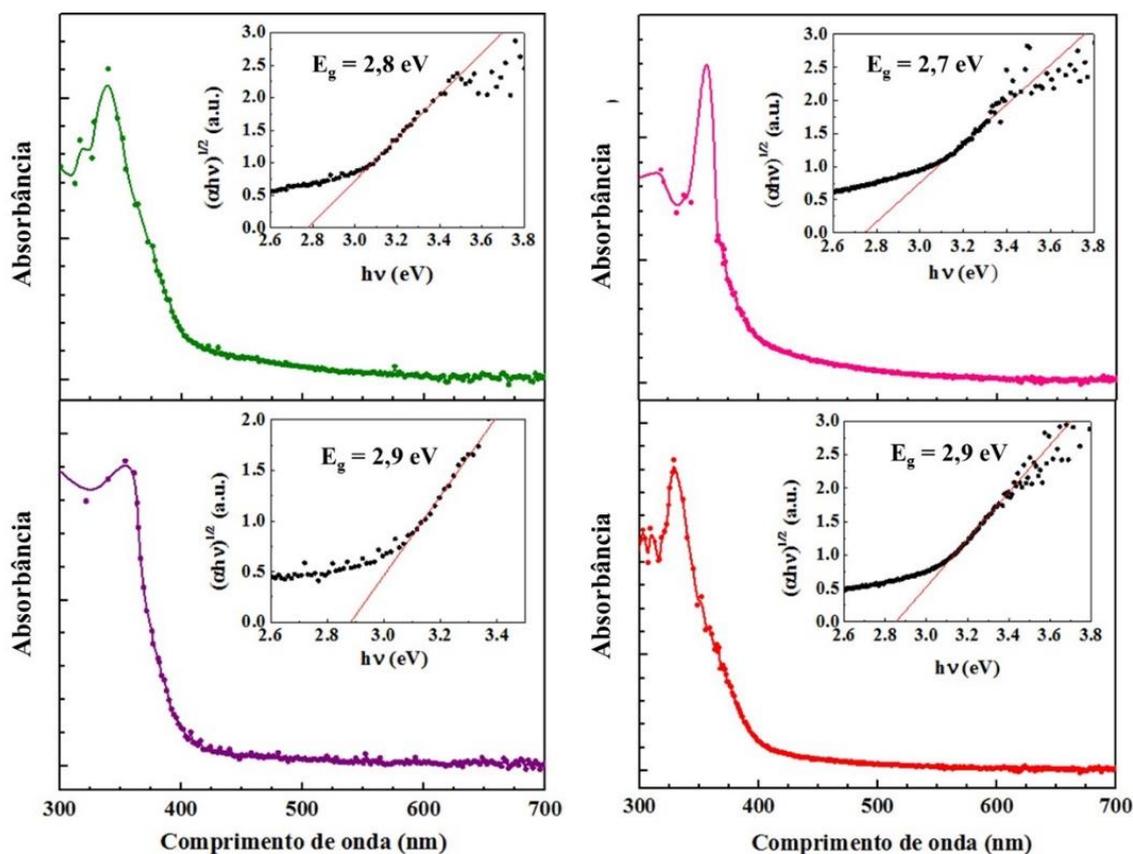


Fig. 4.9: Modelo de Tauc aplicado para a determinação da energia da banda proibida da fase anatase sintetizada à T= a) 120, b) 160, c) 180 e d) 200 °C.

A Tab. 4.3 mostra as energias da banda proibida das amostras sintetizadas e a partir dos resultados obtidos através dos modelos de Tauc. Pode-se concluir que a temperatura de síntese não influenciou significativamente no valor da energia da banda proibida das nanoestruturas de TiO_2 analisadas, uma vez que não se observa um aumento ou uma redução sistemática destes valores.

Tabela 4.3: Energia de banda proibida das amostras de TiO_2 nas fases rutilo (RT) e anatase (AT).

| Amostra: | Energia da banda proibida: | Amostra: | Energia da banda proibida: |
|--------------|----------------------------|--------------|----------------------------|
| RT120 | 3,0 eV \pm 0,1 | AT120 | 2,8 eV \pm 0,1 |
| RT160 | 3,0 eV \pm 0,1 | AT160 | 2,7 eV \pm 0,1 |
| RT180 | 3,0 eV \pm 0,1 | AT180 | 2,9 eV \pm 0,1 |
| RT200 | 3,0 eV \pm 0,1 | AT200 | 2,9 eV \pm 0,1 |

Como será visto adiante nos experimentos de fotocatalise, a temperatura de síntese desempenha um papel crucial nesses sistemas. Portanto, a amostra da fase anatase sintetizada a 120 °C foi tratada em diferentes temperaturas de 200, 300, 400 e 500 °C por 4 horas. Observa-se que as intensidades das reflexões de Bragg e o tamanho do cristalito aumentaram gradativamente com o

de 458,5 eV para Ti 2p_{3/2} e 464,3 eV para Ti 2p_{1/2} do duplete de Ti 2p, consistente com Ti⁴⁺ na rede de TiO₂ [87]. Para as amostras sintetizadas nas quatro temperaturas diferentes, as energias de ligação de Ti 2p exibiram valores deslocados em direção a 459,5 eV para Ti 2p_{3/2} e 465,4 para Ti 2p_{1/2} (Fig.4.3.12 (e-h)). Essa mudança muito sutil pode estar relacionada à redução de íons Ti⁴⁺ para estados de defeito Ti³⁺ (marcados como Ti^{x+} na Fig. 4.11) na superfície, que geralmente é acompanhada por uma diminuição nas ligações Ti⁴⁺-O da superfície de TiO₂ e do *bulk* [88].

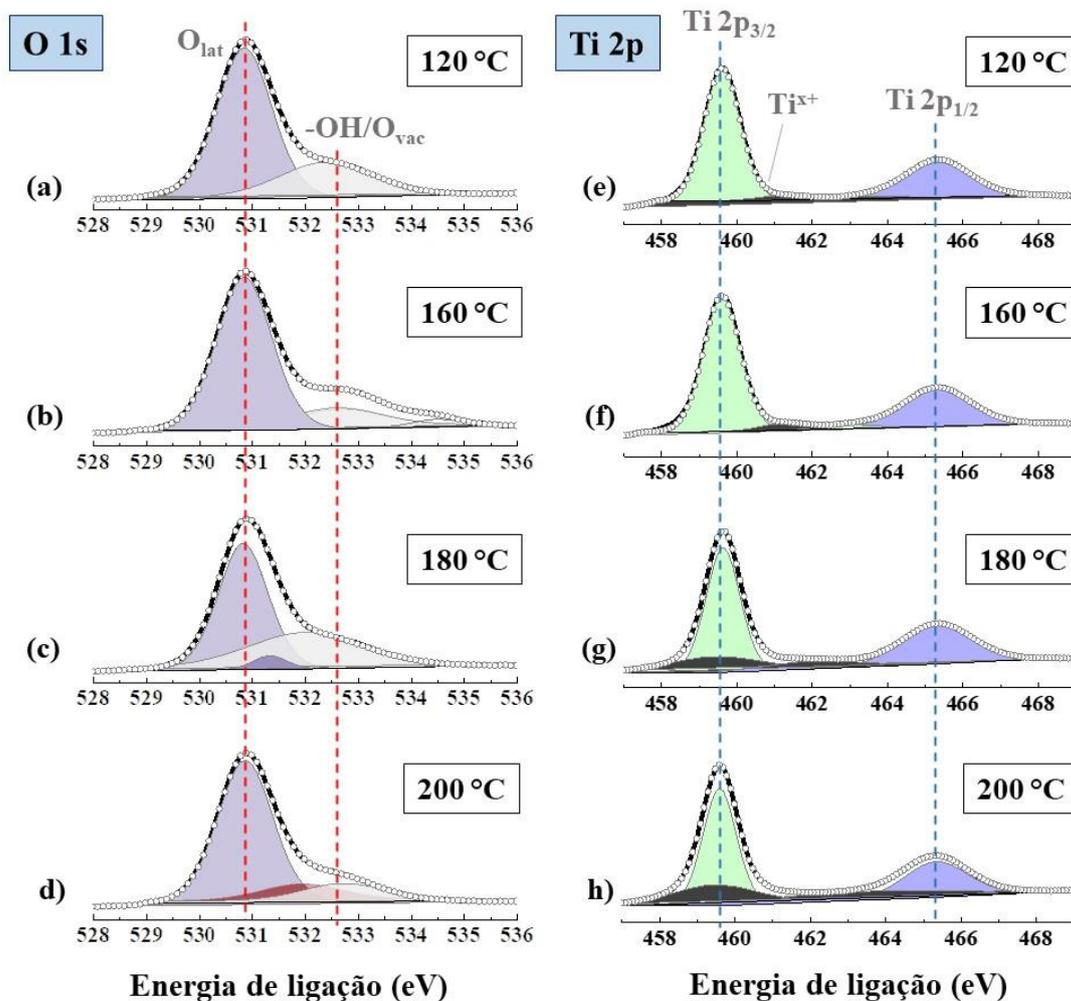


Fig. 4.11: Espectro XPS de alta resolução de O1s (a-d) e Ti2p (e-h) em amostras de TiO₂ sintetizadas às temperaturas de 120°C, 160°C, 180°C e 200°C.

Curiosamente, os íons Ti³⁺ podem causar uma absorção de luz visível, devido aos estados intermediários de energia induzidos dentro do *gap* do TiO₂. Da mesma forma, alguns estudos mostraram que o deslocamento inferior de Ti 2p é devido à formação de defeito pontual de Ti³⁺ na estrutura de TiO₂. Para a amostra sintetizada na temperatura mais baixa (AT120), o menor número de centros Ti³⁺ impede a detecção desses defeitos no cristal. Em contrapartida, altas temperaturas de síntese aumentam a concentração deste tipo de centros, tornando mais fácil detectá-los nas análises de XPS [89, 90].

4.1.2 Estudo da Fotodegradação do Azul de Metileno

A atividade catalítica das amostras e seu efeito de fotodegradação pode ser acompanhada por espectroscopia de absorção no UV-Visível. Para a realização das análises uma massa conhecida do semicondutor, fotocatalisador, (1,0 mg) foi adicionada na cubeta contendo solução de azul de metileno (AM) com concentração de 50 mgL⁻¹. A mistura foi mantida no escuro, sob agitação magnética, até que o equilíbrio de adsorção fosse atingido (25 minutos). As amostras foram expostas à radiação eletromagnética proveniente de um simulador solar. Todo o processo fotocatalítico foi monitorado durante 60 minutos. A concentração do corante na solução foi determinada em intervalos de dez minutos. Ao final de cada período de irradiação, a concentração de corante nas amostras foi determinada utilizando um espectrofotômetro, através do monitoramento do decaimento do pico absorção característico do corante.

O AM é um corante amplamente utilizado como padrão para testes de eficiência fotocatalítica de materiais semicondutores. Uma das características dos corantes básicos é que eles produzem cátions coloridos em solução, portanto, são reconhecidos como corantes catiônicos. No geral, a intensidade da banda de absorção principal diminui com a exposição à radiação UV, indicando que as moléculas de AM são degradadas pelos catalisadores na solução. O rápido declínio da banda de absorção em 656 nm pode ser atribuído à N-desmetilação do AM (formando intermediários que apresentam picos máximos de absorção em comprimentos de onda mais curtos). A desmetilação ocorre pela oxidação da molécula de azul de metileno pelo radical OH^{*}, formando o intermediário Azure B, que perde mais um metil do mesmo lado produzindo o Azure A. A perda do metil ligado ao carbono na extremidade oposta forma o Azure C e finalmente, a perda do último metil produz a tionina. Esse processo corrobora para a clivagem do grupo cromóforo (ligações C-S e C-N) responsável pela coloração do corante [91, 92].

A atividade fotocatalítica das amostras pode ser estudada através do acompanhamento da variação da concentração de azul de metileno dissolvido na solução. Isso pode ser observado através das medidas de absorção de uma banda bem definida do azul de metileno, neste caso ~ 656 nm, conforme demonstrado pelos gráficos a seguir. Dessa forma, os resultados da fotodegradação da matéria orgânica são mostrados na Fig. 4.12, onde estão demonstrados os espectros de absorção óptica de 12 µmol/L⁻¹ do azul de metileno em solução aquosa (H₂O) e metanólica (CH₃OH), respectivamente, inicialmente sem a presença de nenhum catalisador. As soluções de AM foram irradiadas por um simulador solar durante 60 min. O corante em solução aquosa apresentou 15% de fotodegradação após 60 min de exposição à luz. AM⁺ forma dímeros em solução aquosa e a constante de equilíbrio dos dímeros AM⁺ foi determinada como sendo $K = 3,8 \times 10^3 \text{ M}^{-1}$ em água [93, 94]. A característica espectral do AM é determinada pela razão monômero/dímero. Os monômeros

contribuem com um pico em 664 nm, enquanto um ombro em 610 nm indica a contribuição de dímeros. A constante dielétrica do metanol (33,0 a 25°C) é menor do que a água (78,57 a 25°C), conseqüentemente a formação de dímeros AM é desfavorecida como evidenciado pelo ombro menor observado a 610 nm. Sob irradiação, o AM é convertido para o estado excitado tripleto pelo cruzamento intersistema ($\phi T = 0,52$) que é extinto pelo oxigênio molecular produzindo oxigênio molecular singleto ($\phi \Delta$ de $\sim 0,5$) [95, 96]. A desativação de $^3AM^{+*}$ pelo oxigênio molecular é citada como mecanismo do tipo II. Dímeros de AM^+ exibem separação de carga sob irradiação com formação do par de radicais livres $AM^{2+\bullet}$ e AM^{\bullet} (mecanismo tipo I) levando a reações secundárias responsáveis pela fotodegradação resultante de qualquer mudança química do corante indicador que prejudica a absorção do cromóforo e comumente fluorescência. Consistentemente, no metanol, onde o equilíbrio do AM é deslocado para a forma monomérica, a fotodegradação foi reduzida para 3%. Além disso, a concentração dez vezes maior de O_2 em metanol (a solubilidade do oxigênio, expressa como a fração molar, é $2,66 \times 10^{-5}$ em água e $4,15 \times 10^{-4}$ em metanol, a 103,325 kPa 298,15 K [97, 98]) contribui para o mecanismo tipo II evitando a fotodegradação do corante por radicais livres resultantes do mecanismo tipo I [99]. A rápida desativação do $^3AM^{+*}$ pelas maiores concentrações de oxigênio no metanol também evita a ocorrência de mecanismos de sensibilização ao corante que influenciam o desempenho fotocatalítico dos materiais. Através desses resultados pode-se verificar que o azul de metileno se degrada mais facilmente na água quando irradiado pela lâmpada de simulação solar (15%).

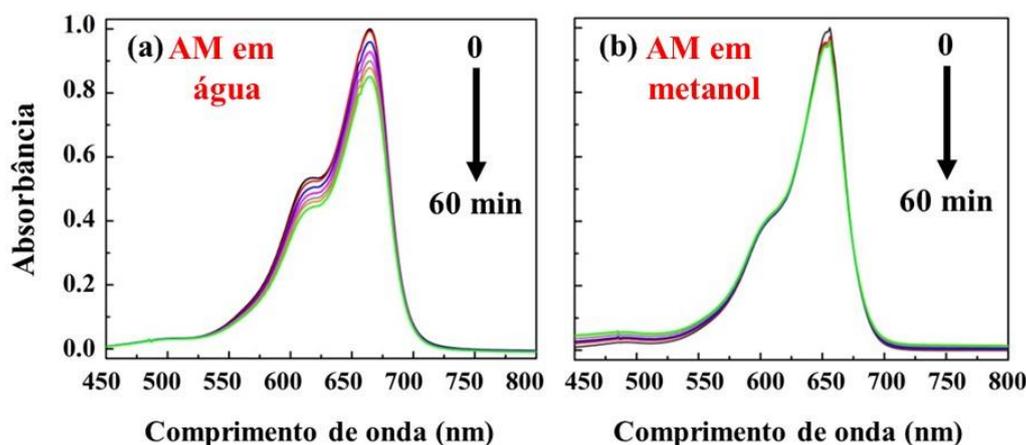


Fig. 4.12: Medidas de absorção indicando a diminuição da concentração, fotodegradação, do corante azul de metileno em (a) solução aquosa e em (b) solução metanólica, sem a presença de catalisador.

Diante da constatação de que o azul de metileno apresenta maior dificuldade de degradação quando dissolvido em metanol, o mesmo foi eleito como solvente para avaliar a fotocatalise do TiO_2 e os ensaios foram conduzidos nesta condição. Dessa forma, todos os efeitos de degradação que serão observados podem ser atribuídos apenas ao semicondutor fotocatalisador. O metanol é adsorvido

predominantemente por meio de uma via dissociativa na superfície das partículas de TiO_2 , produzindo grupos metoxi de superfície. Esses grupos metoxi de superfície servem como centros eficazes de captura de carga de TiO_2 sob irradiação. Portanto, o rendimento de radicais livres derivados do metanol reverbera na intensidade da fotodegradação do AM avaliado pelas mudanças espectrais do corante.

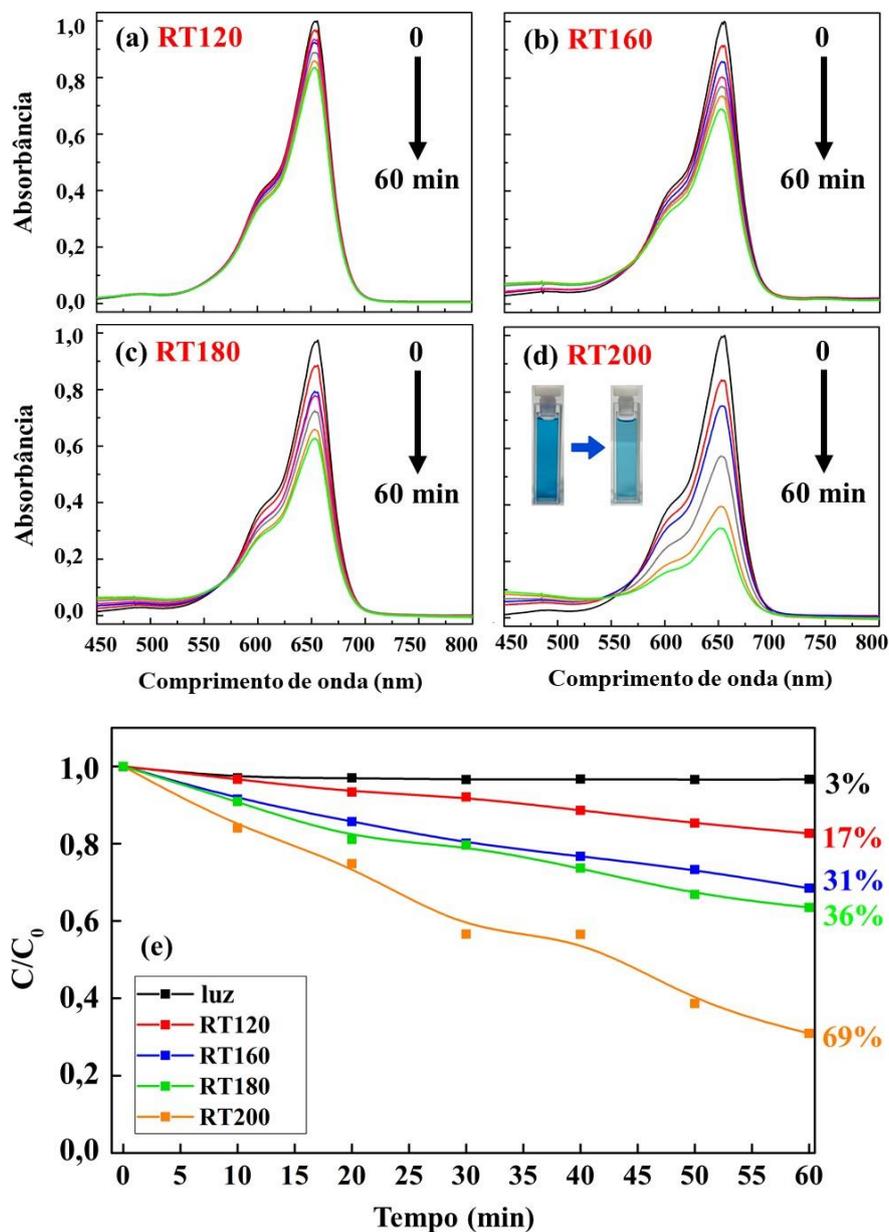


Fig. 4.13: Medidas de absorção indicando o processo de fotodegradação das amostras na fase rutilo. Resumo da concentração de azul de metileno dissolvido em metanol degradado durante a irradiação na presença das amostras de TiO_2 na fase rutilo sintetizadas a (a) RT120, (b) RT160, (c) RT180 e (d) RT200 e gráfico da variação da concentração de corante durante a irradiação (e).

A Fig. 4.13 (a-d) mostra a atividade fotocatalítica, estudada através de medidas de absorção, utilizando-se como fotocatalisador a amostra de TiO_2 na fase rutilo para degradar o azul de metileno

dissolvido em metanol. Foram obtidas as curvas de C/C_0 , que mostram a variação da concentração do azul de metileno na solução de metanol em função do tempo de exposição. Isso pode ser observado pelas medidas de absorção da banda principal do corante dissolvido. C_0 é a concentração inicial do corante dissolvido e C é a concentração do corante medido a cada dez minutos, desde o tempo zero até 60 minutos, que foi o tempo total de exposição das amostras à radiação que simula a radiação solar. Os espectros mostrando o branqueamento do AM^+ dependente do tempo e as curvas C/C_0 correspondentes são mostrados na Figura 4.13 (e). Através de uma análise cuidadosa observa-se que a amostra sintetizada a 120 °C foi responsável pela degradação de 17% do corante, a amostra sintetizada a 160 °C degradou 31% do corante, a amostra sintetizada a 180 °C degradou 36% e a amostra sintetizada a 200 °C mostrou-se capaz de degradar 69% do corante depois de 60 min. Em todas as condições, o AM^+ exibiu fotodegradação progressiva evidenciado pela diminuição da banda de 656 nm e pela descoloração da solução percebida nitidamente, como pode ser observado, por exemplo, na inserção da Figura 4.13 (d).

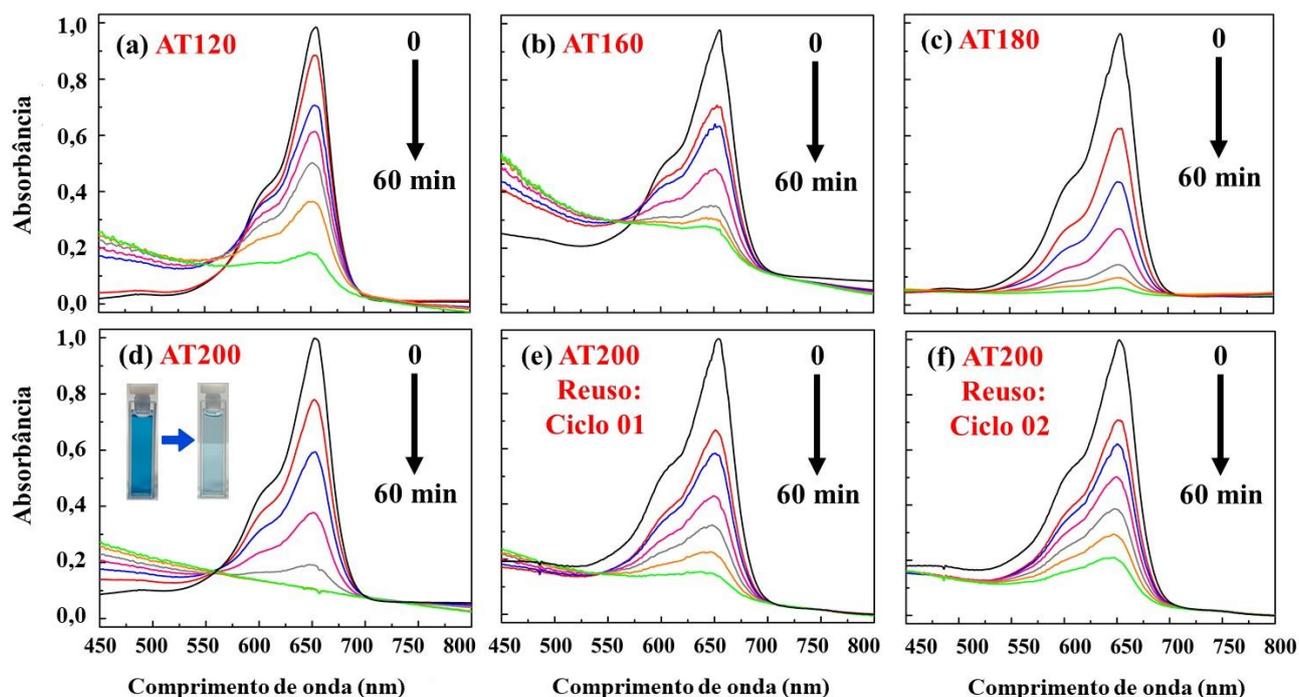


Fig. 4.14: Medidas de absorção indicando o processo de fotodegradação das amostras na fase anatase. Resumo da concentração de azul de metileno dissolvido em metanol degradado durante a irradiação na presença das amostras de TiO_2 na fase rutilo sintetizadas a (a) AT120, (b) AT160, (c) AT180, (d) AT200, (e) AT200 reutilizada como catalisador mostrando a concentração de AM degradada em função do tempo - Ciclo 01 e (f) concentração de AM degradada em função do tempo - Ciclo 02.

Na Fig. 4.14 (a-d) observa-se um comparativo da atividade fotocatalítica das amostras de TiO_2 na fase anatase sintetizadas a diferentes temperaturas atuando como catalisador do corante azul de metileno em solução de metanol. As medidas revelam que a amostra sintetizada a 120 °C foi

responsável pela degradação de 54% do corante, a amostra sintetizada a 160 °C degradou 73% do corante, a amostra sintetizada a 180 °C degradou 82% e a amostra sintetizada a 200 °C mostrou-se capaz de degradar 86% do corante depois de 60 min de exposição. A possibilidade da realização de ciclos de reuso do material é um parâmetro importante para verificar sua aplicação prática como fotocatalisador, pois contribui para a sustentabilidade e redução dos custos. A reutilização da amostra de anatase sintetizada a 200 °C, considerada a mais eficiente de acordo com os resultados vistos Fig. 4.14 (d), foi avaliada em dois ciclos extras. Os resultados de reuso apresentados na Figura 4.14 (e-f) são excelentes. No primeiro ciclo a fotodegradação foi de 85% e no segundo ciclo foi de 79%. Esses resultados sugerem uma boa estabilidade do fotocatalisador, apesar da pequena diminuição na cinética da reação devido ao reuso. De forma análoga ao observado nas análises utilizando o TiO₂ na fase rutilo, amostras sintetizadas em temperaturas mais altas também apresentaram maior atividade fotocatalítica para a estrutura cristalina anatase. Além disso, em todas as condições, o corante exibiu fotodegradação progressiva evidenciada pela diminuição da banda de 656 nm e pela descoloração da solução percebida a olho nu (como pode ser visto no inset da Fig. 4.14 (d)). A Fig. 4.15 mostra as curvas de variação de concentração do azul de metileno em função do tempo de irradiação (C/C_0) correspondentes às amostras de anatase.

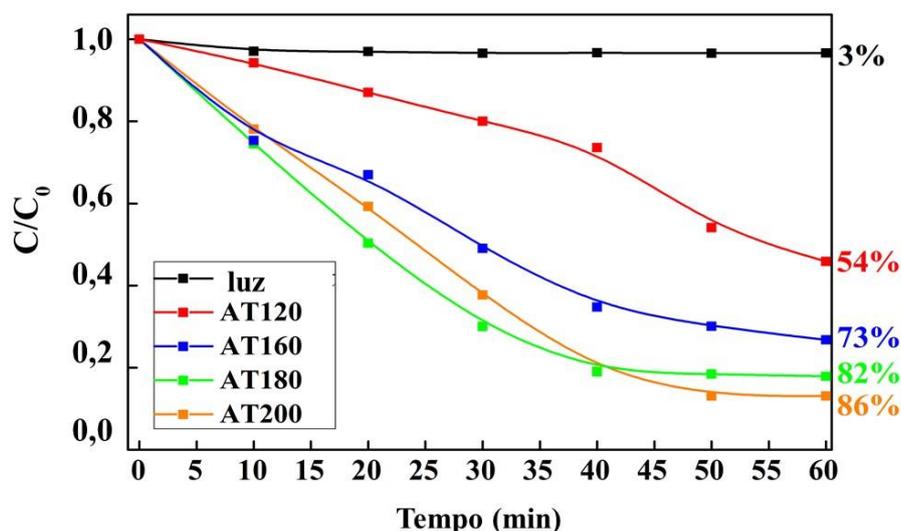


Fig. 4.15: Concentração de corante durante a irradiação (C/C_0 , onde C_0 é a concentração inicial e C é a concentração de corante medida a cada 10 minutos, durante 60 minutos de irradiação).

As cinéticas de fotodegradação obtidas em todas as condições investigadas foram linearizadas para comparação. O efeito da temperatura de síntese do TiO₂ na atividade fotocatalítica dos materiais é claro, como pode ser visto nas Figs. 4.13 (a-d) e 4.14 (a-d). A fotocatalise segue um modelo cinético onde a concentração de AM (C/C_0) é expressa por $C/C_0 = \exp [kt]$, onde k é a constante cinética que pode ser estimada a partir da inclinação da linearização $\ln (C/C_0) = kt$ [100]. É perceptível que a inclinação é maior quando a velocidade de reação é maior, a taxa fotocatalítica é

melhorada e a fotodegradação é mais eficiente [98]. É possível notar visualmente que a fase anatase tem melhor performance fotocatalítica em relação a fase rutilo. A tabela 4.4 mostra as porcentagens de fotodegradação e as constantes cinéticas para as amostras de rutilo e anatase sintetizadas nesse trabalho e submetidas aos ensaios de simulação solar.

Tabela 4.4: Porcentagem de eficiência de fotodegradação (PDE) e constante cinética (k) das amostras de rutilo e anatase sintetizadas no trabalho.

| Amostras | PDE após 60 min (%) | Constante Cinética k ($\times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$) |
|-------------------------|----------------------------|--|
| Azul de Metileno | 3% | 1,4 ($\pm 0,2$) |
| RT120 | 17% | 3,1 ($\pm 0,2$) |
| RT160 | 31% | 6,5 ($\pm 0,1$) |
| RT180 | 36% | 7,7 ($\pm 0,1$) |
| RT200 | 69% | 18,0 ($\pm 0,8$) |
| AT120 | 54% | 11,0 ($\pm 0,4$) |
| AT160 | 73% | 20,0 ($\pm 0,6$) |
| AT180 | 82% | 26,0 ($\pm 0,9$) |
| AT200 | 86% | 31,0 ($\pm 0,9$) |
| AT120@200 °C | 59% | 13,0 ($\pm 0,6$) |
| AT120@300 °C | 63% | 15,4 ($\pm 0,2$) |
| AT120@400 °C | 66% | 17,6 ($\pm 0,4$) |
| AT120@500 °C | 70% | 19,0 ($\pm 0,6$) |

As constantes cinéticas de fotodegradação do AM estão na mesma ordem de magnitude relatada pela literatura [101, 102, 103]. A partir dos resultados, comprova-se que uma maior atividade fotocatalítica foi obtida para a fase anatase quando comparada à fase rutilo. Os resultados também indicaram uma maior eficiência da degradação do corante usando amostras sintetizadas em temperaturas elevadas. Com isso em mente, foi realizado um tratamento térmico na amostra de anatase com o objetivo de obter um melhor entendimento sobre o efeito da temperatura no aumento da eficiência fotocatalítica. Dessa forma, uma das amostras de anatase (sintetizada a 120 °C, denominada AT120) passou por um tratamento térmico em diferentes temperaturas (200 °C, 300 °C, 400 °C e 500 °C), por 4 horas. As amostras tratadas termicamente de anatase foram aplicadas à fotodegradação de AM nas mesmas condições descritas anteriormente. A Fig. 4.16 (a-d) mostra os resultados para essas amostras. As medidas de absorção revelam que a atividade fotocatalítica das

amostras tratadas é maior quando comparada a amostra não tratada. Além disso, observa-se também que a eficiência cresce com o aumento da temperatura do tratamento térmico. A degradação do corante em solução de metanol foi de 54% para a amostra não tratada e variou de 59 a 70% nas amostras tratadas, como pode ser visto na Fig. 4.16 (e).

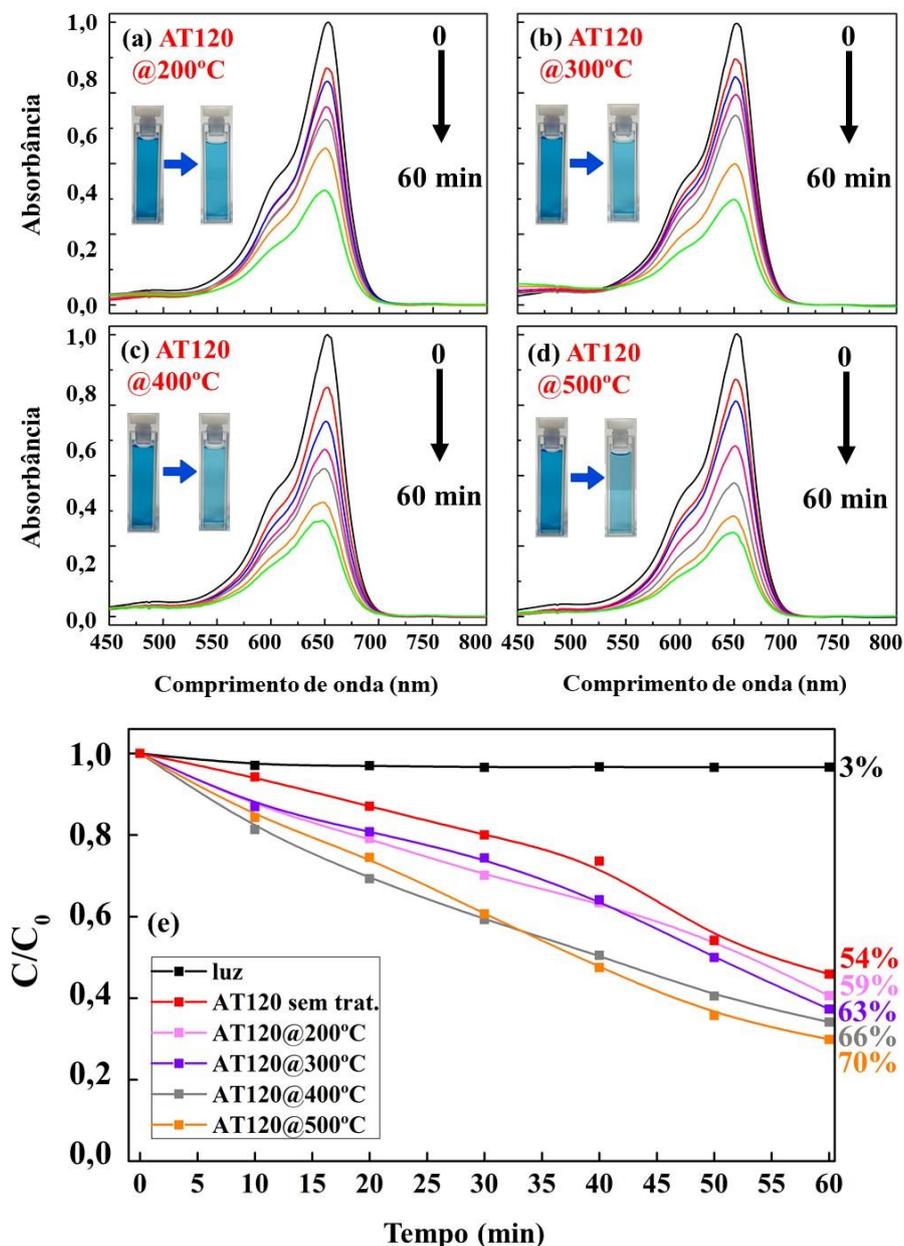


Fig. 4.16: Medidas de absorção indicando o processo de fotodegradação das amostras de anatase tratadas termicamente. Resumo da concentração de azul de metileno dissolvido em metanol degradado durante a irradiação na presença das amostras de TiO_2 na fase rutilo sintetizadas a 120 °C e tratadas termicamente a (a) 200 °C, (b) 300 °C, (c) 400 °C e (d) 500 °C e gráfico da variação da concentração de corante durante a irradiação (e).

Curiosamente, o tratamento térmico de AT120 a 200 °C não foi capaz de promover um aumento significativo da fotocatalise e mesmo o recozimento a 500 °C apresentou uma eficiência

menor do que a alcançada pela amostra AT200, conforme pode ser visto por meio das porcentagens de fotodegradação e pelas constantes cinéticas demonstradas na Tabela 4.4. O tratamento térmico foi capaz de promover um pequeno aumento da atividade fotocatalítica, porém, o aumento da temperatura de síntese se mostrou um fator mais promissor quando se busca o aumento da eficiência fotocatalítica do semicondutor. De maneira geral, o aumento na temperatura de síntese reflete um aumento na cristalinidade do TiO_2 e na redução do número de defeitos de rede atuando como centros de recombinação elétron-buraco, o que leva a um aumento no comprimento de difusão, e, assim as cargas livres atingem a superfície mais rapidamente [104]. Amostras sintetizadas em temperaturas mais baixas apresentaram maior número de defeitos e piores resultados de fotoatividade, uma vez que defeitos cristalinos em um fotocatalisador atuam como centros de recombinação de elétrons e lacunas. Curiosamente, a atividade fotocatalítica para ambas as amostras de anatase aumenta à medida que o tamanho da partícula se torna maior devido à síntese e à temperatura do tratamento térmico. Por outro lado, a criação e o aumento da autodopagem de Ti^{3+} impulsionada pela estrutura cristalina traz um aumento significativo na eficiência de fotocatalise, como sistematicamente mostrado pelos resultados de EPR, descritos a seguir.

A formação de defeitos, como íons metálicos intersticiais e vacâncias de oxigênio, podem afetar as propriedades fotocatalíticas dos semicondutores, agindo como sítios catalíticos, bem como centros de recombinação elétron/lacunas. A criação conveniente de defeitos durante a síntese nanoestruturada é importante, mas por sua vez é uma tarefa complexa e desafiadora, especialmente porque a ocorrência no *bulk* ou na superfície pode afetar fortemente as propriedades do material.

Para obter, sem dúvida, a importância e a confirmação da presença involuntária desses íons autodopantes utiliza-se a espectroscopia de Ressonância Paramagnética Eletrônica. Esta técnica é fortemente adotada para investigar defeitos de *bulk* e de superfície em sólidos [105]. Defeitos locais nos cristais, como centros de Ti^{3+} introduzidos por vacâncias de oxigênio, podem levar à formação de centros cocatalíticos intrínsecos e à maior absorção de luz visível [106]. O dióxido de titânio exibe apenas íons diamagnéticos Ti^{4+} na estrutura cristalina, que não têm elétrons desemparelhados e, portanto, nenhum sinal EPR deve ser detectado. No entanto, alguns centros paramagnéticos podem surgir de locais de captura de elétrons devido a vacâncias de oxigênio com coordenação diferente. Portanto, espera-se que valores de *g* adicionais sejam observados ao redor da linha central como consequência do aparecimento de íons paramagnéticos ou defeitos na estrutura decorrentes da rota de síntese e/ou recozimento. O tratamento térmico em alta temperatura sob atmosfera deficiente em oxigênio é um método comum para modular a formação de vacâncias de oxigênio, criação de defeitos estruturais e alteração das propriedades superficiais dos óxidos [107]. Aqui, verifica-se e categoricamente que os íons Ti^{3+} são criados e observados apenas na fase anatase (Fig. 4.17 (a)).

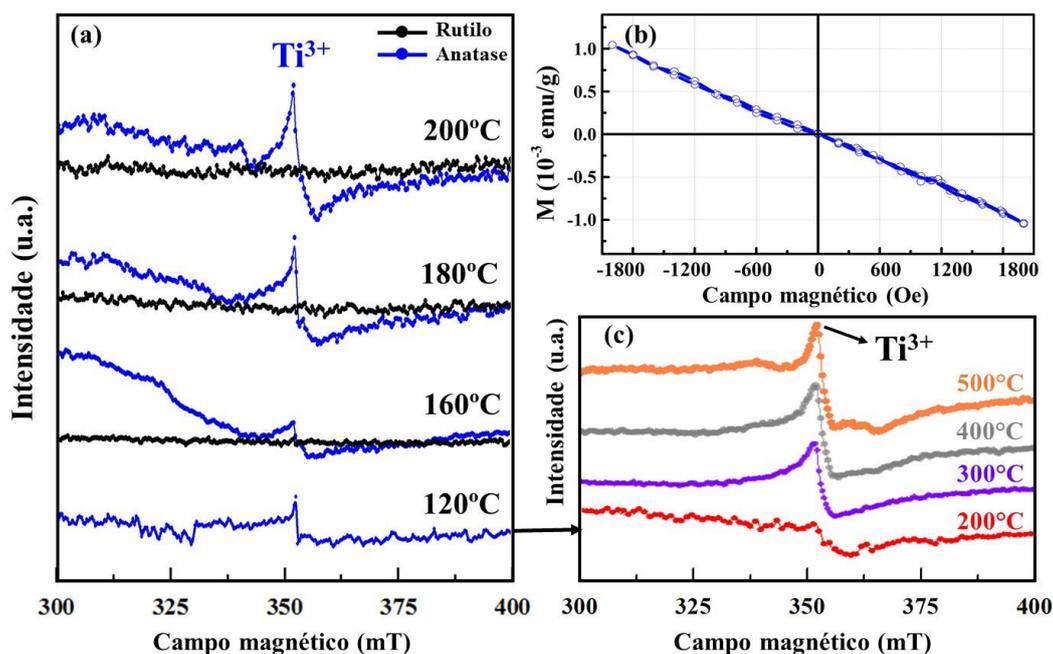


Fig. 4.17: Espectro de EPR medido à temperatura ambiente das nanopartículas de rutilo e anatase- TiO_2 (a) sintetizadas à diferentes temperaturas, (b) Magnetização da anatase sintetizada à 200 °C em baixa temperatura ($T = 2$ K) e (c) espectros de EPR registrados à temperatura ambiente para a amostra de anatase sintetizada à 120 °C e tratada termicamente por 4 horas em diferentes temperaturas.

Espectros de EPR foram registrados para investigar a presença de íons paramagnéticos Ti^{3+} e relacioná-los com a eficiência de fotodegradação observada nas amostras mais representativas. O sinal EPR de defeitos de Ti^{3+} , vacâncias de O_2^- e de oxigênio (O_{vac}) estão localizados em $g = 1,960$ - $1,990$, $2,020$ e $2,003$, respectivamente [108]. Os espectros de EPR à temperatura ambiente das amostras de anatase e rutilo sintetizadas à diferentes temperaturas são mostrados na Fig. 4.17 (a). É muito interessante que pode-se observar uma evolução no que diz respeito ao aparecimento e aumento dos íons Ti^{3+} para a fase anatase, enquanto esses são completamente ausentes nas amostras de rutilo, mesmo naquelas sintetizadas em alta temperatura. Este resultado é descrito como o valor típico de g para centros paramagnéticos indicando a presença de íons Ti^{3+} dentro da rede [109]. A Fig. 4.17 (a) também mostra um aumento quantitativo no sinal Ti^{3+} para anatase e a ausência do sinal em torno de $H = 350$ mT para amostras de rutilo. Sugere-se que essa diferença está intimamente relacionada à maior eficiência de fotodegradação observada para a fase anatase. Realmente, um sinal de simetria axial intensa centrado no valor g de 1.994 torna-se nítido quando as temperaturas de síntese e tratamento aumentam (Fig. 4.17 (c)). Em termos quantitativos (relacionados à intensidade do sinal), a concentração relativa de centros de Ti^{3+} para uma amostra recozida a 500 °C é quase 3,5 vezes maior do que aquela tratada a 300 °C, mostrando que a formação de defeitos de Ti^{3+} no *bulk* é fortemente impulsionada pela alta temperatura do tratamento térmico. Muito menos perceptível, também é

possível apontar (mas com menos precisão devido às condições experimentais), o aparecimento de defeitos de oxigênio (sinais de EPR atribuídos aos radicais de oxigênio (O_2^- , O^-)) causados pelo tratamento térmico. O perfil de TiO_2 tratado a $200^\circ C$ é apenas ligeiramente menos pronunciado do que o expresso pelos materiais tratados em outras temperaturas. Assim, é possível mencionar que os espectros de EPR registrados não sugerem que as diferentes temperaturas de tratamento térmico levem à formação de estruturas defeituosas distintas nas amostras. Supõe-se que a criação de vacâncias de O (relacionadas a várias espécies paramagnéticas com diferentes valores de g) foram imperceptíveis ou não detectadas devido às limitações na temperatura de aquisição dos espectros EPR. Embora os dados de EPR forneçam evidências claras para a simetria local adotada pelos íons Ti^{3+} , os espectros de XPS Ti 2p indicam apenas um pequeno ombro de contribuição em 457-460 eV que pode ser associado ao defeito Ti^{3+} . Para verificar a presença de momento magnético macroscópico, foi medida a magnetização em T ambiente e em temperatura muito baixa, $T = 2$ K (Fig. 4.17 (b)). Apenas a contribuição diamagnética é observada revelando a dificuldade em caracterizar e mostrar a importância da presença de íons Ti^{3+} nas fases de TiO_2 .

Uma ilustração representativa de fotodegradação AM usando TiO_2 como catalisador pode ser observado na Fig. 4.18. Em altas temperaturas de síntese e tratamento térmico, a mudança no ambiente de ligação Ti-O local leva à formação de defeitos paramagnéticos de Ti^{3+} .

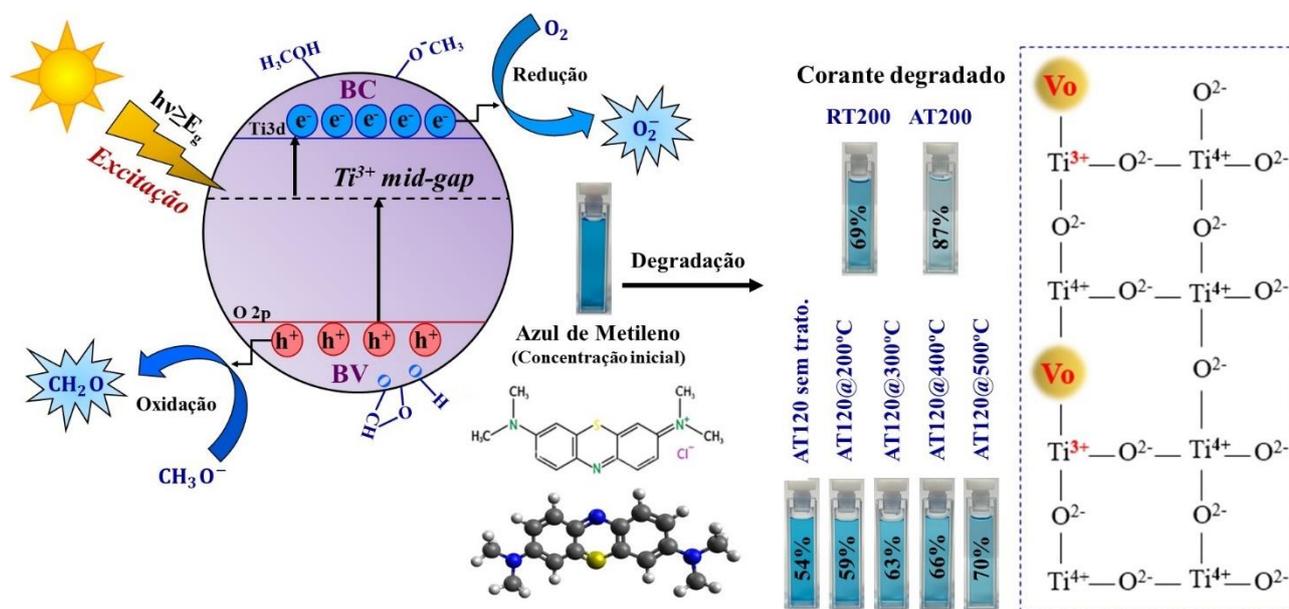


Fig. 4.18: Ilustração representativa do processo de fotodegradação do azul de metileno e a criação do nível de energia devido a autodopagem do TiO_2 com Ti^{3+} e mecanismo de oxidação e redução do metanol ativado por radiação solar simulada.

Normalmente, a autodopagem de Ti^{3+} em espécies de TiO_2 pode ser explicada pela oxidação rápida e as condições térmicas específicas sob baixa fração de O_2 disponível, ambos mediados por

radiação de micro-ondas e recozimento em altas temperaturas [110, 111]. Tais processos de tratamento térmico foram capazes de favorecer o surgimento de uma alta concentração de defeitos, como centros reduzidos de Ti^{3+} autodopados e deficiência de oxigênio em sítios da estrutura cristalina da anatase. De acordo com alguns estudos anteriores, quando o TiO_2 cristalino é tratado no vácuo ou em uma atmosfera com deficiência de oxigênio em altas temperaturas, sabe-se que interstícios de titânio na matriz de TiO_2 também podem ser criados [112, 113]. Aqui, curiosamente, este mecanismo não é pronunciado na fase rutilo, portanto, a formação de Ti^{3+} está relacionada à estrutura cristalina apenas da anatase. Ambas as estruturas cristalinas de TiO_2 são compostas por uma banda de condução com $Ti3d$ e estados híbridos $O2p/Ti3s$ [114]. A fase anatase do TiO_2 apresenta um ponto de *gap* indireto entre o mínimo da banda de condução e o máximo da banda de valência, enquanto o rutilo apresenta um *gap* direto [115]. Nesse sentido, a energia associada à recombinação de cargas fotogeradas na anatase é auxiliada pelo fônon que pode impedir a recombinação elétron-buraco resultando em um aumento do portador de carga fotogerado em comparação com o rutilo [116]. Outros trabalhos relatam que a fase anatase mostra maior eficiência fotocatalítica em função da sua estrutura beneficiar o transporte de carga, o que evita o processo de recombinação do par e^-/h^+ , favorecendo a preservação das lacunas e a geração de radical hidroxila. A forma anatase apresenta nível de Fermi 0,1 eV maior do que a rutilo, e como, consequência, a anatase apresenta uma maior afinidade por adsorver oxigênio e maior afinidade por grupos hidroxilas, o que contribui para a sua maior fotoatividade, pois há uma maior geração de radicais hidroxila em sua superfície, que podem atacar as moléculas do corante promovendo a fotodegradação [117]. Além disso, a menor massa efetiva média de buracos fotogerados e elétrons observada para anatase contribui para um processo de transferência de carga mais rápido para a superfície, o que facilita as reações de superfície. O mais importante aqui é que a energia para a formação de vacâncias de oxigênio é menor para a fase anatase, o que explica a maior facilidade de formação de tais vacâncias e a indução indireta de íons autodopantes de Ti^{3+} [118, 119].

Os resultados obtidos revelaram que, em baixa temperatura de síntese, os precursores de interstícios, vacâncias e formações autodopantes dependem fortemente das energias de formação de defeitos. Como resultado, os íons Ti^{3+} intrínsecos podem criar níveis de energia intermediários dentro do *gap* de TiO_2 (*mid-gap*). A presença de defeitos de Ti^{3+} é conhecida por aumentar a absorção de luz nas regiões de luz ultravioleta e visível. Além disso, Ti^{3+} pode atuar também como armadilha de lacunas para suprimir a recombinação, estendendo assim o tempo de vida das cargas livres [120], levando a uma melhor atividade fotocatalítica para a degradação de AM [121, 122].

4.2 Engenharia de Interfaces e Efeitos Cooperativos

Um fator limitante na aplicação de semicondutores em fotocatalise consiste na elevada taxa de recombinação dos pares elétron-lacuna gerados após a excitação. Uma possibilidade para se contornar este problema é o acoplamento e a formação da interface semiconductor/semiconductor ou semiconductor/metal, obtendo-se assim compósitos ou heteroestruturas. A junção mais adequada para a degradação de matéria orgânica é a semiconductor/semiconductor, pois a migração das cargas fotogeradas ocorre em direções opostas entre os dois materiais, o que previne sua recombinação e explica o aumento da atividade fotocatalítica da mesma [123]. Neste sentido, um semiconductor com posições de banda adequadas atua capturando elétrons em um sistema fotocatalítico. De acordo com a literatura, os elétrons fotogerados na banda de condução do TiO_2 podem ser transferidos para a banda de condução do CsPbI_3 e, conseqüentemente, os buracos gerados na banda de valência do CsPbI_3 podem migrar para banda de valência do TiO_2 , aumentando assim o tempo de vida do par elétron/lacuna. Portanto, a associação de óxidos semicondutores pode permitir o deslocamento dos elétrons de um semiconductor para outro, levando a uma separação elétron-lacuna mais eficiente, retardando a recombinação e potencializando a atividade fotocatalítica.

4.2.1 Síntese, Caracterização Estrutural, Morfológica e Óptica

Perovskita de Haleto: As amostras de perovskita de haleto CsPbI_3 foram produzidas pelo método solvotérmico, utilizando-se 50 mg de iodeto de chumbo (PbI_2) diluído em 1 mL de ácido iodídrico sob agitação e temperatura de 100 °C. Na sequência foram adicionados 30 ml de isopropanol e finalmente 27 mg de acetato de céσιο. A solução permanece continuamente sob agitação e temperatura de 100 °C até o final da reação, quando a mesma se torna translúcida, processo este que demanda um tempo médio de cinco minutos. Em seguida, a solução é centrifugada (centrífuga Kasvi PRP/PRF – 15 ml) e o sobrenadante retirado, então a mesma segue para a secagem na estufa por no mínimo 24 horas, até que todo o isopropanol evapore e seja obtido somente o pó de coloração amarela (CsPbI_3). O esquema da síntese está demonstrado na Figura 4.19.

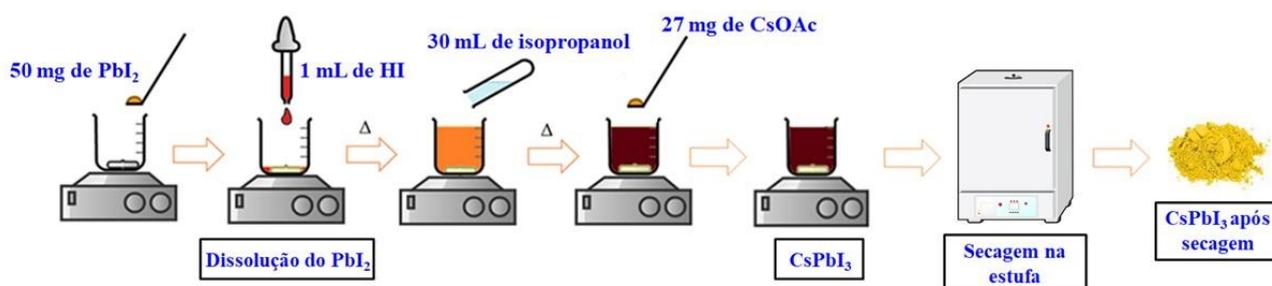


Fig. 4.19: Esquema das etapas realizadas para a síntese da perovskita CsPbI_3 .

Medidas de DRX foram realizadas conforme mostrado na Fig. 4.20, onde foram identificadas as amostras com fórmula química CsPbI_3 , que apresentaram reflexões de Bragg (planos cristalográficos) intensos, demonstrando alto índice de cristalinidade. Esta família de semicondutores pertence a fase cristalina ortorrômbica, grupo de simetria espacial $Pmna$ e parâmetros de rede ($a = 10.458 \text{ \AA}$, $b = 4.815 \text{ \AA}$, $c = 17.776 \text{ \AA}$), de acordo com o relatado na literatura.

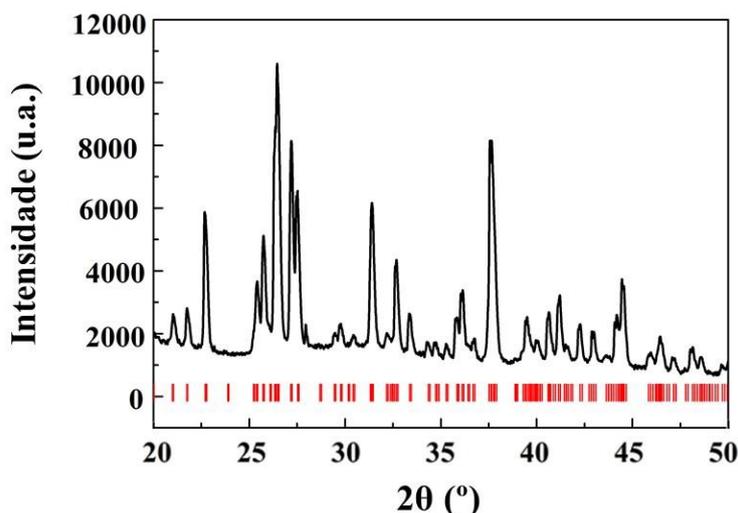


Fig. 4.20: Medidas de difração de raios x da amostra de perovskita de haleto CsPbI_3 produzida em $T = 100 \text{ }^\circ\text{C}$.

A Fig. 4.21 apresenta as imagens de microscopia eletrônica de varredura da perovskita de haleto CsPbI_3 , sintetizada a $100 \text{ }^\circ\text{C}$ mostrando a formação de bastões em escala micrométrica, com dimensões médias de $57 \text{ }\mu\text{m}$ de comprimento e $1,72 \text{ }\mu\text{m}$ de largura. O espectro de UV-Visível da amostra de perovskita de haleto CsPbI_3 e o modelo de Tauc para a determinação da energia da banda proibida estão demonstrados na Fig. 4.22. Conforme pode ser observado pela reta extrapolada, o valor da energia da banda proibida resultou em $2,70 \text{ eV}$. Os resultados das caracterizações estrutural, morfológica e ópticas mostraram sucesso na síntese da perovskita de haleto CsPbI_3 .

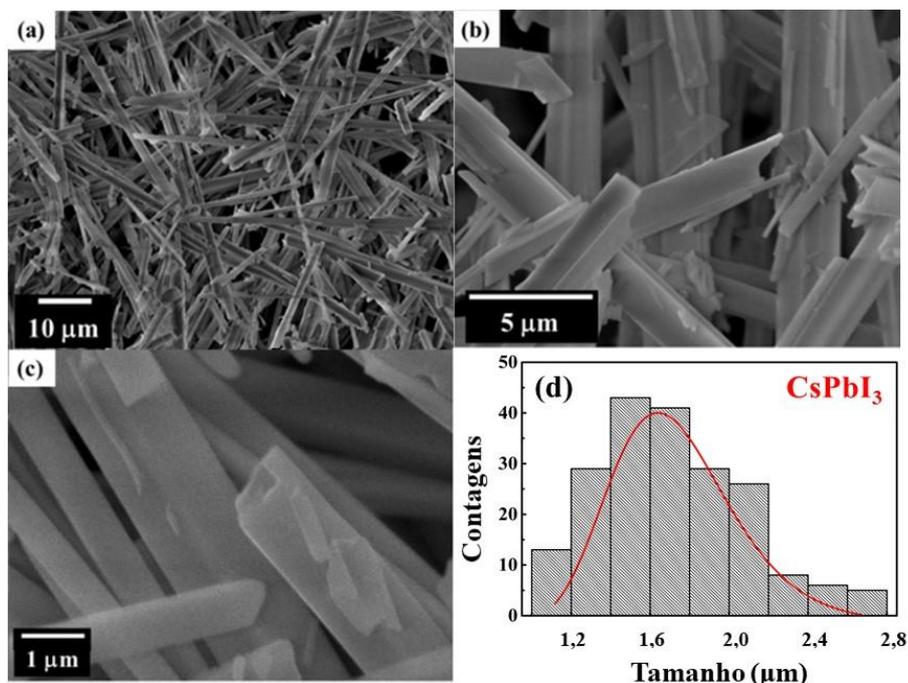


Fig. 4.21: (a-c) Imagens representativas da amostra de perovskita CsPbI₃ e (d) Distribuição das suas partículas em função do tamanho.

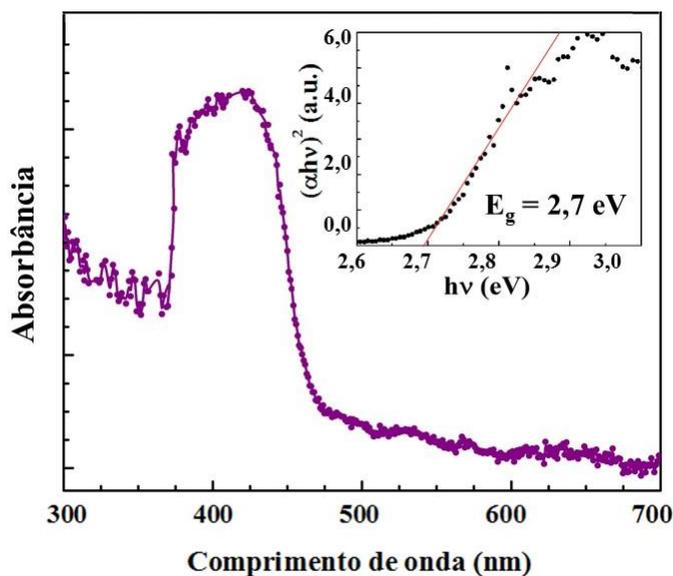


Fig. 4.22: Espectroscopia UV-Visível e modelo de Tauc aplicado para a determinação da energia da banda proibida da perovskita de haleto CsPbI₃.

Heteroestrutura: Como já mencionado, com o objetivo de aumentar a atividade fotocatalítica dos semicondutores estudados, foram fabricados compósitos e heteroestruturas. Os compósitos foram produzidos pela mistura física da fase anatase (AT120, AT180 e AT200) com a perovskita de haleto. As heteroestruturas foram sintetizadas combinando AT120 com CsPbI₃ e AT200 com CsPbI₃ por meio de compactação e tratamento térmico em alta temperatura para aprimorar os processos de separação de carga. As heteroestruturas foram preparadas compactando 100 mg de anatase e 100 mg de perovskita formando patilhas sob pressão de 175 MPa (força de 0,9 toneladas e diâmetro de 8mm).

Em seguida, a pastilha foi recozida a $T = 350\text{ }^{\circ}\text{C}$ por 5 horas sob atmosfera de argônio seguida de maceração para a obtenção do pó. As medidas de DRX realizadas em ambas as pastilhas estão demonstradas na Fig. 4.23 e mostram que ambas as fases permaneceram presentes na heteroestrutura e não foram identificadas impurezas de outras fases.

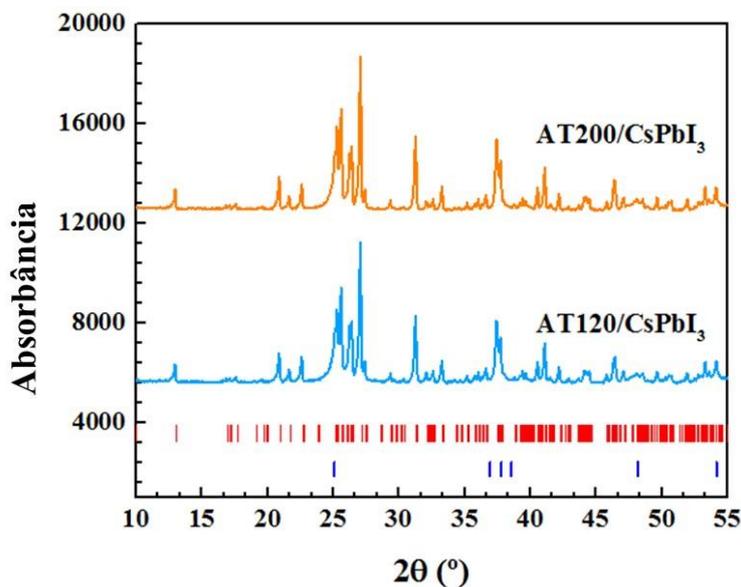


Fig. 4.23: Medidas de difração de raios x das amostras da heteroestrutura formada pela anatase AT120 e perovskita de haleto CsPbI₃ e da heteroestrutura formada pela amostra AT200 e CsPbI₃.

A microscopia eletrônica de varredura juntamente com a espectrometria de raio X de energia dispersiva (SEM/EDS) das amostras em pó das heteroestruturas formadas por AT120/CsPbI₃ e AT200/CsPbI₃ são mostradas na Figura 4.24 (a) e 4.25 (a), respectivamente. O espectro EDS típico de CsPbI₃-TiO₂ é exibido nas Figuras 4.24 (b) e 4.25 (b) revelando a presença de todos os elementos. As Figuras 4.24 (b-f) e 4.25 (b-f) mostram o mapa dos elementos composicionais resultantes O, Ti, I, Cs e Pb.

O mapa elementar individual mostra a posição relativa de cada átomo (Figuras 4.24 (c-g) e 4.25 (c-g)), indicando claramente que os átomos de Ti e O foram impregnados homogeneamente com sucesso na amostra de perovskita. As Figuras 4.24 (h) e 4.25 (h) indicam que ambas as composições CsPbI₃ e TiO₂ são preservadas, pois todas as reflexões de Bragg referentes a cada estrutura cristalina estão presentes sem sinal de amorfização.

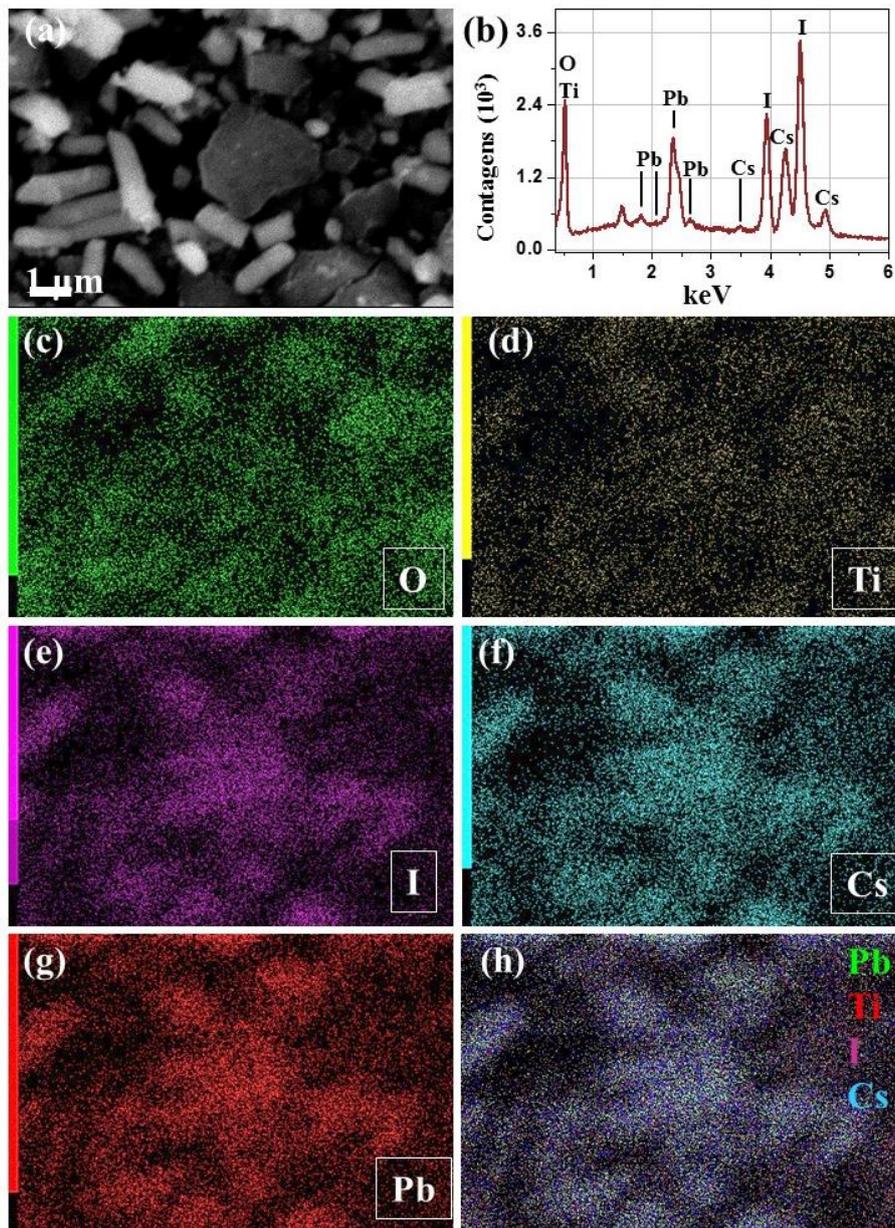


Fig. 4.24: Imagens representativas de SEM/EDS da heteroestrutura composta por AT120/CsPbI₃. (a) Espectro de EDS de CsPbI₃-TiO₂ e sua respectiva imagem SEM da topografia da superfície (b). Mapeamento EDS dos elementos (c) O, (d) Ti, (e) I, (f) Cs e (g) Pb.

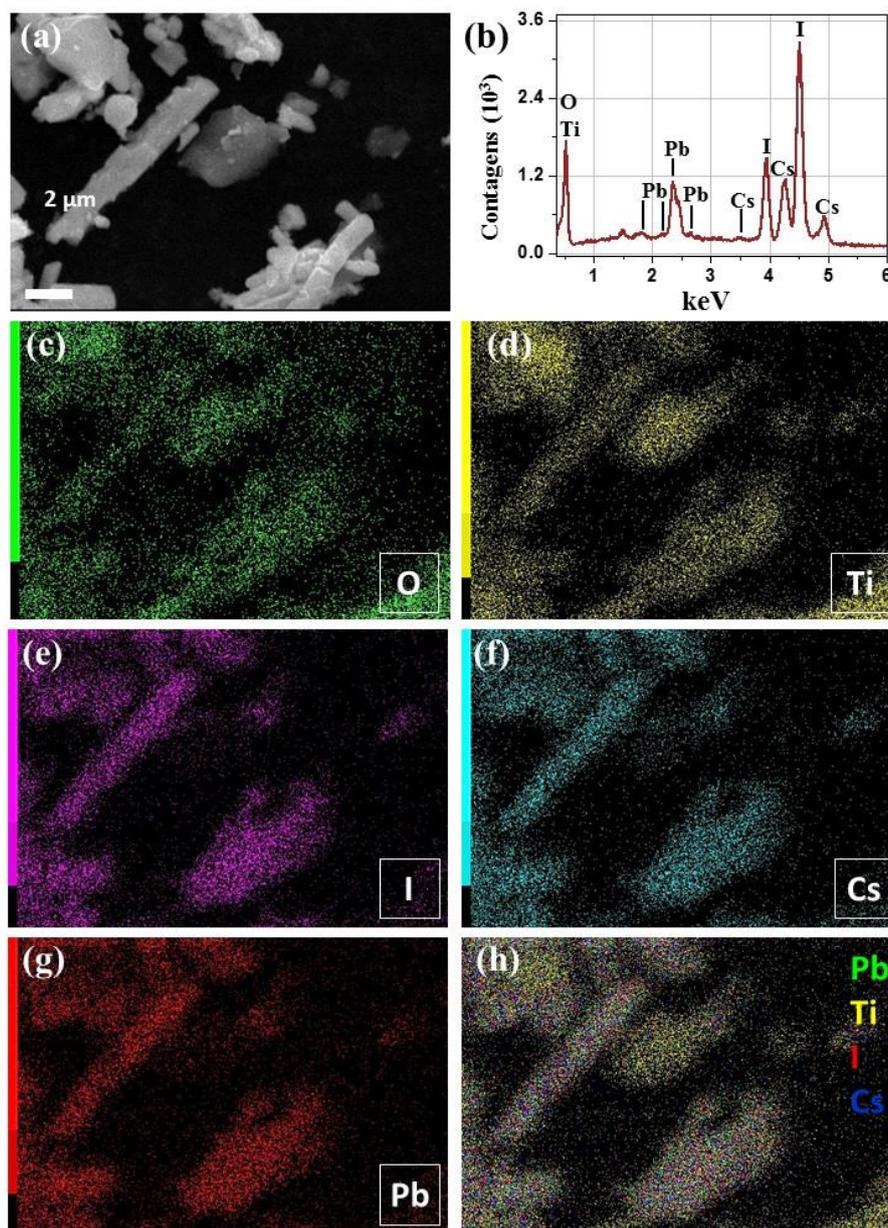


Fig. 4.25: Imagens representativas de SEM/EDS da heteroestrutura composta por AT200/CsPbI₃. (a) Espectro de EDS de CsPbI₃-TiO₂ e sua respectiva imagem SEM da topografia da superfície (b). Mapeamento EDS dos elementos (c) O, (d) Ti, (e) I, (f) Cs e (g) Pb.

Os espectros de XPS (Figura 4.26) indicaram a presença de elementos Ti, O, C, Cs, Pb e I, o que está de acordo com a análise de EDS. A Figura 4.26 (a) apresenta os espectros de Ti 2p e O 1s XPS da fase anatase pura. Os espectros de Ti 2p XPS apresentaram duas energias de ligação principais em 458,5 eV para Ti 2p_{3/2} e 464,3 eV para Ti 2p_{1/2} [124]. A superfície dos espectros O 1s XPS exibiu picos de energia de ligação em 530,9 eV e 532,5 eV, que podem ser atribuídos ao pico característico de oxigênio estrutural e espécies de oxigênio adsorvidas na superfície de anatase, respectivamente. Ambas as contribuições são características do arranjo predominante de Ti⁴⁺ na fase anatase. A separação spin-órbita entre os níveis de Pb 4f_{7/2} (139,2 eV) e Pb 4f_{5/2} (144 eV) na perovskita CsPbI₃

permanece em 4,8 eV como pode ver na Fig. 4.26 (b), que está de acordo com os valores da literatura. Os espectros XPS da perovskita mostraram dois picos nas energias de ligação 619,9 e 631,5 eV na região I3d atribuída ao componente de pico I3d_{5/2} e I3d_{3/2}.

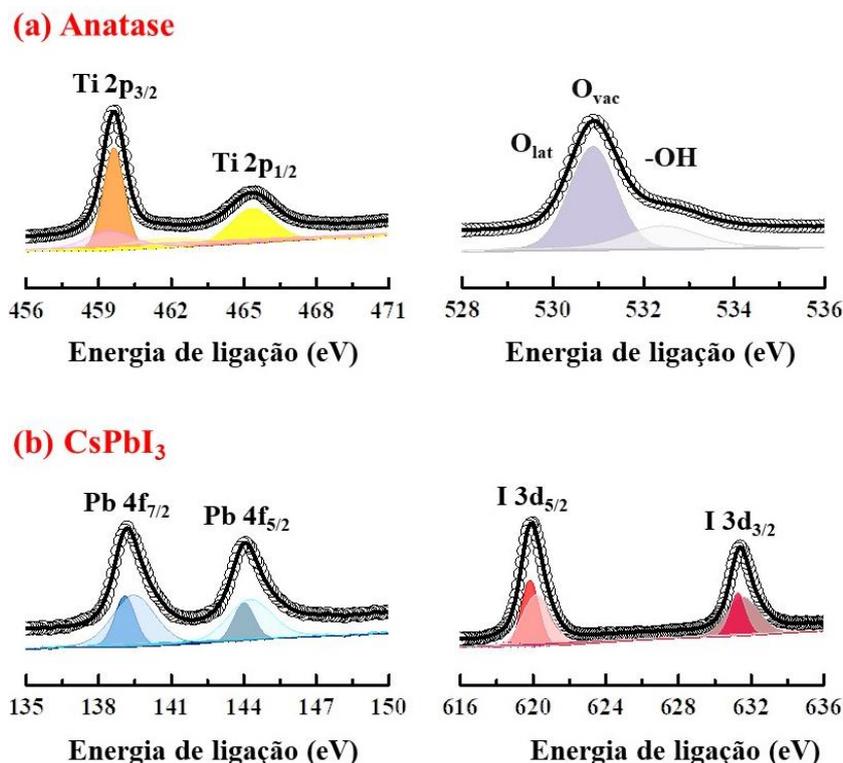


Fig. 4.26: Espectro XPS de (a) Anatase-TiO₂: Regiões Ti 2p e O1s e (b) Perovskita CsPbI₃: regiões de Pb 4f e I 3d.

Concomitantemente, com o objetivo de investigar melhor a distribuição espacial da heteroestrutura CsPbI₃-TiO₂ e entender a ocupação dos elementos mais profundamente no composto, medidas de XPS foram realizadas. Os resultados indicam que o método utilizado para “compactar” a heteroestrutura manteve a integralidade da amostra, na qual os estados de valência de cada elemento foram mantidos, bem como não ocorreram picos adicionais com formação de segunda fase ou alterações consideráveis na posição de energia de ligação. Novamente, os espectros de XPS (Figura 4.27) indicaram a presença de todos os átomos elementares discutidos anteriormente na análise de componentes puros. Essas observações sugerem (ou fornecem evidência direta) que os estados de oxidação dos átomos de titânio na superfície da heteroestrutura permaneceram inalterados e a ligação química dos átomos de Pb e I permaneceu uniforme na perovskita. Conseqüentemente, pode-se supor que a dinâmica de superfície e conseqüentemente seus centros ativos, devido à uniformidade de valência química e ligação química, serão totalmente utilizados em aplicações fotorresponsivas, como será discutido nas sessões subsequentes. A separação spin-órbita entre os níveis de Pb 4f_{7/2} (139,2 eV) e Pb 4f_{5/2} (144 eV) na perovskita CsPbI₃ permanece em 4,8 eV como pode ver na Fig. 4.27, que

está de acordo com os valores da literatura. Os espectros XPS de perovskita mostraram dois picos nas energias de ligação 619,9 e 631,5 eV na região I3d atribuída aos orbitais I3d_{5/2} e I3d_{3/2}.

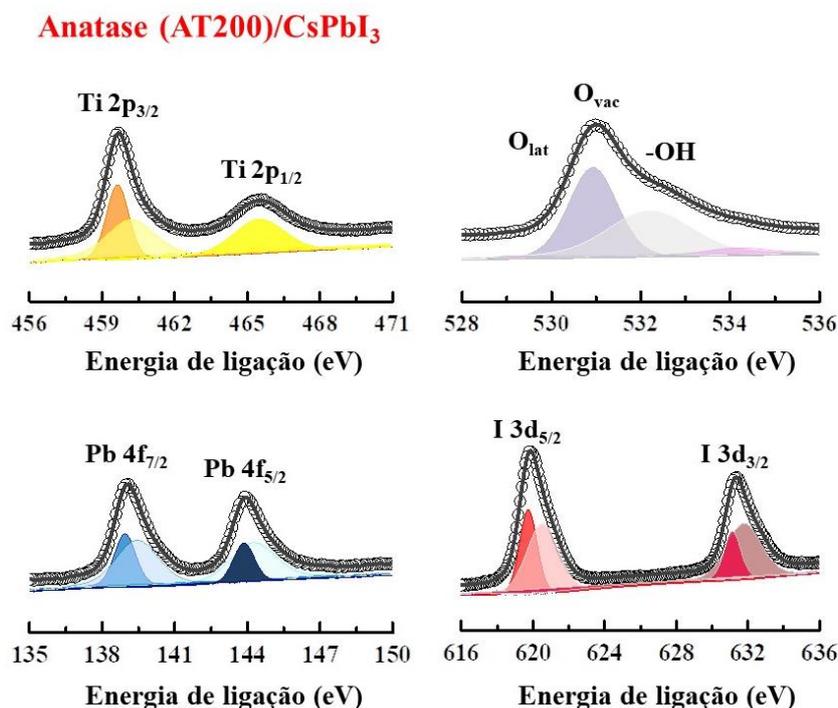


Fig. 4.27: Espectro XPS da (a) Heteroestrutura CsPbI₃-TiO₂: Regiões Ti 2p e O1s e (b) Perovskita CsPbI₃: Regiões de Pb 4f e I 3d.

A Fig. 4.28 mostra os resultados de UV-visível para as amostras de heteroestruturas. Observa-se uma variação abrupta na absorvância por volta de 486 nm e 476 nm nas heteroestruturas formada por AT120/CsPbI₃ e AT200/CsPbI₃ respectivamente, o que indica uma energia média de banda proibida de aproximadamente 2,55 eV e 2,60 eV.

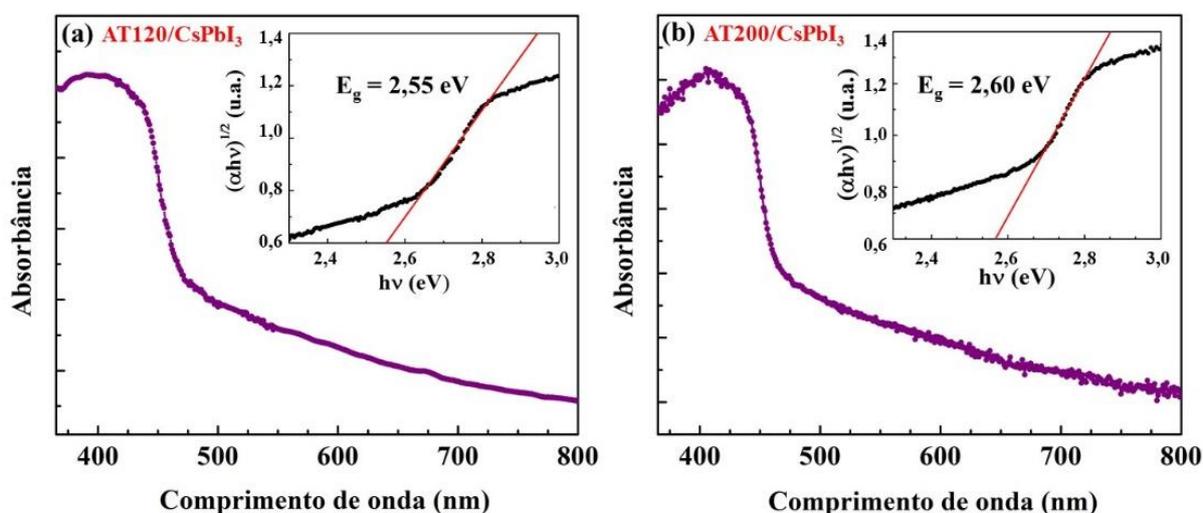


Fig. 4.28: Espectroscopia UV-Visível e modelo de Tauc aplicado para a determinação da energia da banda proibida da heteroestrutura formada por (a) anatase AT120 e perovskita de haleto CsPbI₃ e (b) anatase AT200 e perovskita de haleto CsPbI₃.

4.2.2 Estudo da Fotodegradação do Azul de Metileno

A mistura de amostras semicondutoras para formar compósitos e a fabricação de heteroestruturas tem sido usada para melhorar a dinâmica e o tempo de vida de portadores de carga, resultando em desempenhos fotocatalíticos aprimorados [125]. Geralmente, acredita-se que heterojunções bem definidas facilitam efetivamente a transferência de carga e suprimem a recombinação de elétrons e lacunas fotogerados, levando a maior atividade e estabilidade [126, 127]. Para avançar no desenvolvimento de fotocatalisadores à base de TiO_2 por meio de modificação de superfície, foram propostas estratégias de aumentar a atividade fotocatalítica do semicondutor como a formação de compósitos e de heteroestruturas de TiO_2 (anatase) e perovskita de haleto (CsPbI_3). Primeiramente, a atividade fotocatalítica das duas famílias de semicondutores foi estudada na forma de compósitos, ou seja, apenas misturando os pós sintetizados e em seguida na forma de heteroestruturas.

A Fig. 4.29 (a) mostra medidas de absorção no UV-vis revelando a atividade fotocatalítica da amostra de perovskita CsPbI_3 dissolvida no corante azul de metileno na presença de metanol. Por meio do decaimento da banda principal de absorção do corante é possível perceber que este semicondutor se mostrou eficiente na fotodegradação da matéria orgânica, degradando por volta de 85% do AM. Realmente, a literatura reporta que essas perovskitas são altamente promissoras na degradação de matéria orgânica [128]. Na Fig. 4.29 (b) observa-se a atividade fotocatalítica do compósito formado pela anatase- TiO_2 sintetizada a 120 °C e pela perovskita CsPbI_3 atuando como catalisadores. Na Fig. 4.29 (c-d) estão demonstradas as curvas de degradação para os compósitos formados por AT180 e CsPbI_3 e por AT200 e CsPbI_3 , respectivamente.

Observa-se que a atividade fotocatalítica do compósito foi maior do que àquela observada nos materiais utilizados separadamente (rutilo, anatase e perovskita). A perovskita degradou 85% do AM. O compósito formado por TiO_2 na fase anatase sintetizada a 120 °C e perovskita CsPbI_3 foi responsável pela degradação de 93% da matéria orgânica. Já o compósito formado por TiO_2 na fase anatase sintetizada a 180 °C e perovskita CsPbI_3 foi responsável pela degradação de 96% e àquele formado por AT200 e CsPbI_3 degradou 97% do corante em solução metanólica. A Fig. 4.29 (e) mostra a variação da concentração do corante na solução (C/C_0). A Tabela 4.5 mostra as eficiências de fotodegradação (PDE) e as constantes cinéticas (k) das amostras CsPbI_3 e dos compósitos, obtidas pela linearização das curvas de variação de concentração de corante.

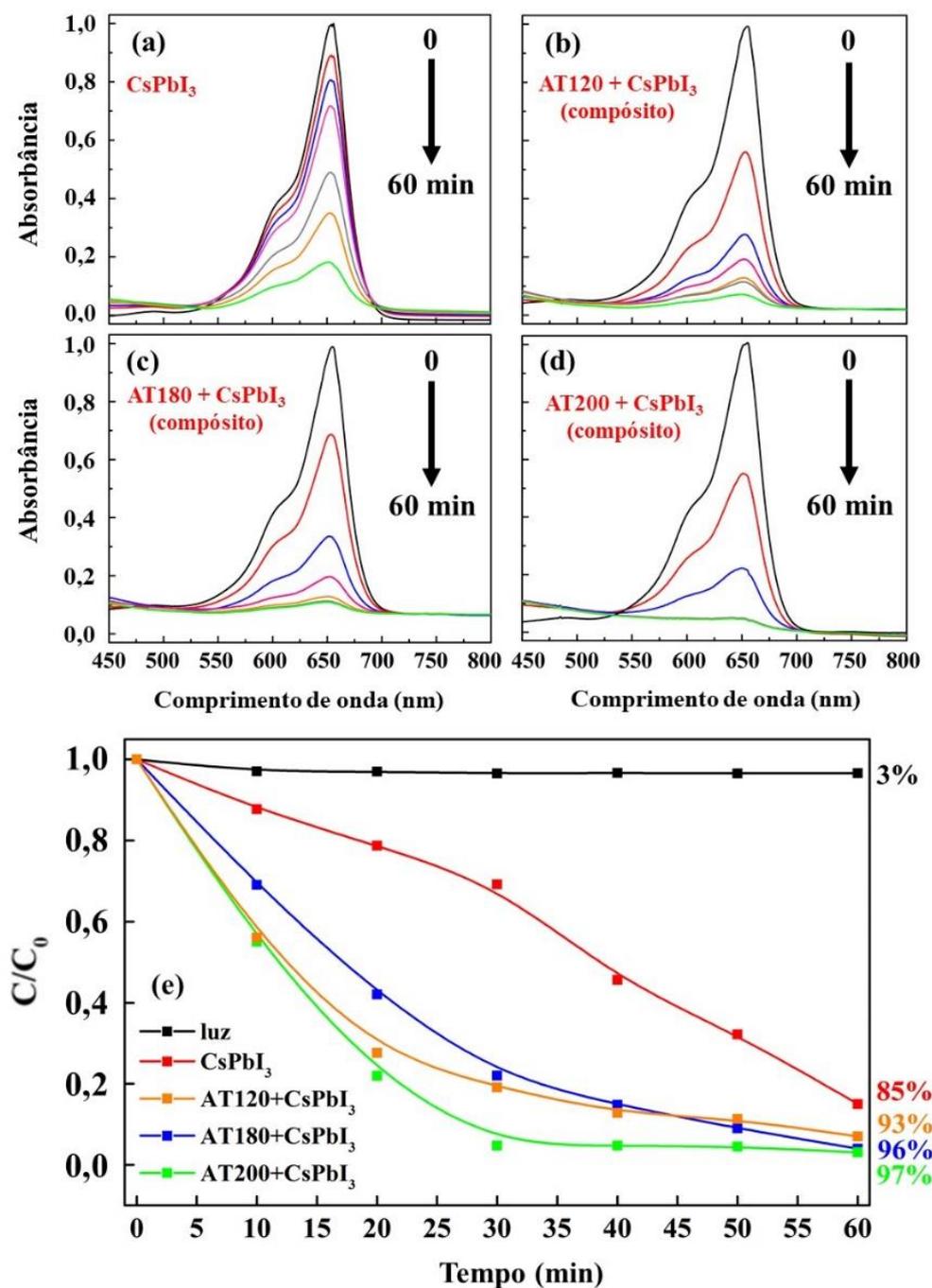


Fig. 4.29: Medidas de absorção indicando o processo de fotodegradação das amostras combinadas na forma de compósitos. Variação da concentração de azul de metileno dissolvido em metanol degradado durante a irradiação na presença das amostras (a) CsPbI₃, e compósitos formados por (b) AT120 e CsPbI₃, (c) AT180 e CsPbI₃ e (d) AT200 e CsPbI₃ e gráfico da variação da concentração de corante durante a irradiação (e).

Tabela 4.5: Porcentagem de eficiência de fotodegradação (PDE) e constante cinética (k) das amostras CsPbI₃ e formando compósitos.

| Amostras | PDE após 60 min (%) | Constante Cinética k ($\times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$) |
|--|----------------------------|--|
| Perovskita CsPbI₃ | 85% | 11,3 ($\pm 0,1$) |
| Compósito AT120+CsPbI₃ | 93% | 42,7 ($\pm 0,4$) |
| Compósito AT180+CsPbI₃ | 95% | 51,3 ($\pm 0,2$) |
| Compósito AT200+CsPbI₃ | 97% | 91,2 ($\pm 0,8$) |

Diante dos excelentes resultados obtidos utilizando os compósitos, buscou-se compreender melhor a fotodegradação do AM variando a quantidade em massa de cada composto. Assim, os ensaios foram repetidos utilizando quatro diferentes proporções de TiO₂ e CsPbI₃ formando compósitos. A Fig. 4.30 mostra a variação da concentração C/C_0 em função do tempo de exposição à irradiação para todas as razões utilizadas. O perfil de decaimento exponencial da absorbância AM a 656 nm foi mantido usando razões de AT200/CsPbI₃. A titulação de perovskita com TiO₂ mostra que a eficiência da fotocatalise depende da concentração de TiO₂. Como se pode ver, conforme a proporção de TiO₂ aumenta, a eficiência da fotodegradação e a constante cinética também aumenta. O aumento na quantidade de TiO₂ provavelmente leva a um aumento no número de radicais OH• através do aumento do número de sítios ativos na superfície do catalisador [129].

Interessantemente a perovskita mostra um comportamento linear enquanto os compósitos apresentam comportamento exponencial. Este resultado mostra uma mudança do mecanismo de fotodegradação devido à associação da perovskita ao TiO₂. As constantes cinéticas foram determinadas a partir da inclinação da linearização $\ln(C/C_0) = kt$, como pode ser visto na Tabela 4.6. As mudanças no perfil cinético para fotodegradação do AM pelo compósito indicam que o TiO₂ dita o mecanismo de fotodegradação em sinergia com CsPbI₃. Os resultados obtidos com a fotodegradação do AM pelo compósito com diferentes relações TiO₂/CsPbI₃ corroboram com os resultados, demonstrando que a fotodegradação da perovskita e da heteroestrutura ocorrem por mecanismos diferentes da anatase e do compósito. Isso pode ser visto pelos diferentes perfis cinéticos e pelas diferentes amplitudes entre a perovskita e os compósitos com diferentes razões de anatase.

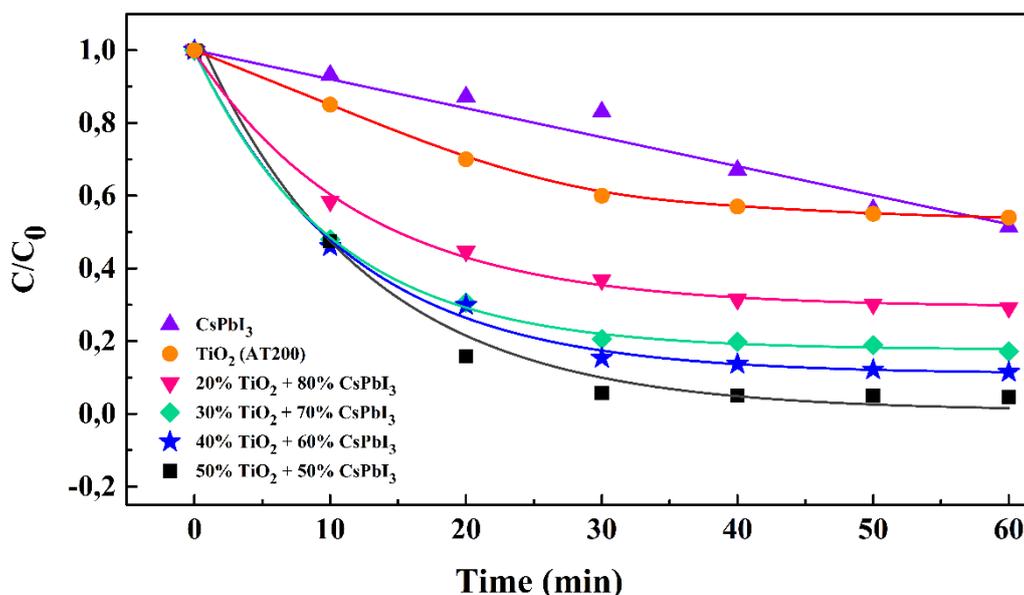


Fig. 4.30: Variação da concentração de AM em função do tempo para as amostras de CsPbI₃ e TiO₂ separadas e formando compósitos de diferentes proporções, conforme figura.

Tabela 4.6: Constantes cinéticas de fotodegradação do AM promovido pelos compósitos AT200/CsPbI₃ em diferentes proporções.

| Atmosfera | Constantes cinéticas de fotodegradação do AM (min ⁻¹) x 10 ⁻³ | | | | | |
|-----------|--|-----------|--------------------|--------------------|-------------------|--------------------|
| | 50% AT200 | 50% PK | 20% AT200 + 80% PK | 30% AT200 + 70% PK | 40% AT200 + 60%PK | 50% AT200 + 50% PK |
| Ar | 13,3 ± 0,2 | 6,4 ± 0,2 | 36,7 ± 0,3 | 56,1 ± 0,3 | 62,9 ± 0,2 | 93,3 ± 0,3 |

Como afirmado anteriormente, também foram fabricadas heteroestruturas combinando ambos os semicondutores por meio de compactação e tratamento térmico em alta temperatura na tentativa de se obter o aprimoramento dos processos de separação das cargas. A Fig. 4.31 (a-b) mostram a atividade fotocatalítica das heteroestruturas formadas por AT120/CsPbI₃ e por AT200/CsPbI₃, respectivamente. A Fig. 4.31 (c) mostra a variação da concentração de corante na solução ao longo do tempo de irradiação. Na tentativa de promover uma maior difusão das cargas para a superfície foi realizado um tratamento térmico adicional nas pastilhas já maceradas à temperatura de 350 °C durante 5 horas, porém os ensaios de fotodegradação não revelaram alterações significativas na eficiência de fotodegradação e nem na constante cinética, como pode ser observado na Tabela 4.7.

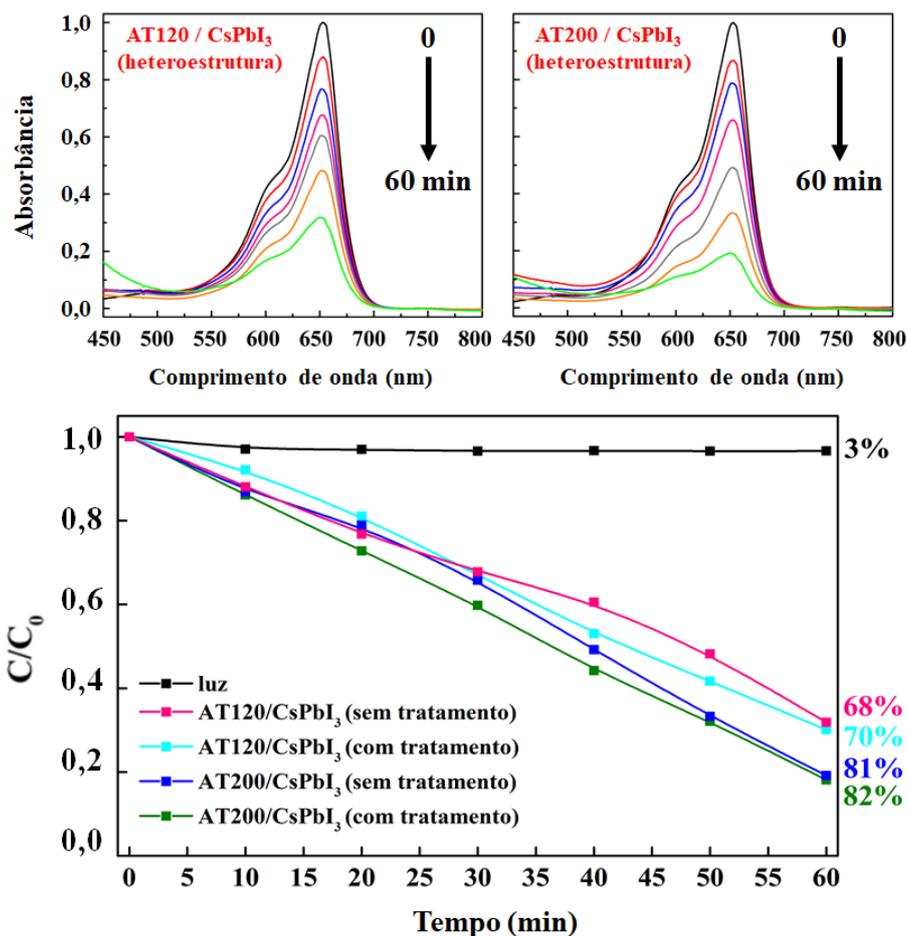


Fig. 4.31: Medidas de absorção indicando o processo de fotodegradação das amostras combinadas na forma de heteroestrutura. Variação da concentração de azul de metileno dissolvido em metanol degradado durante a irradiação na presença das heteroestruturas formadas por (a) AT120/CsPbI₃ (b) AT200/CsPbI₃.

Tabela 4.7: Porcentagem de eficiência de fotodegradação (PDE) e constante cinética (k) das heteroestruturas analisadas no trabalho.

| Amostras | PDE após 60 min (%) | Constante Cinética k ($\times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$) |
|--|---------------------|--|
| Hetero. AT120/CsPbI ₃ | 68% | 12,1 ($\pm 0,1$) |
| Hetero. AT120/CsPbI ₃ Trat. | 70% | 13,0 ($\pm 0,1$) |
| Hetero. AT200/CsPbI ₃ | 81% | 13,4 ($\pm 0,1$) |
| Hetero. AT200/CsPbI ₃ Trat. | 82% | 16,6 ($\pm 0,1$) |

A Fig. 4.32 (a) mostra um comparativo entre as análises de variação de concentração de AM focalizado pelas amostras mais significativas do trabalho. Todas as curvas representam a degradação do azul de metileno, sob irradiação proveniente do simulador solar. Os resultados estão de acordo com o conhecido mecanismo envolvido na fotodegradação de moléculas orgânicas para

todas as amostras semicondutoras aqui estudadas. A irradiação da luz solar produz íons superóxido ($O_2^{\cdot-}$) por transferência de elétrons da banda de condução de amostras semicondutoras para o oxigênio molecular dissolvido no meio. O sistema também produz peróxido de hidrogênio que pode ser clivado pelo semicondutor gerando radical hidroxila (OH^{\cdot}) [130]. É muito interessante que após 30 minutos de irradiação, a fotodegradação já havia atingido 97% para o compósito. Em outras palavras, quando a perovskita $CsPbI_3$ é combinada com TiO_2 , um mecanismo cooperativo promove fotodegradação com uma constante cinética muito maior do que ambos os compostos separados ou formando heteroestruturas. Os resultados também mostram que cada material promoveu a degradação do corante com diferentes perfis cinéticos revelando uma diferença no mecanismo atuante. Quando analisada a amostra de perovskita observou-se uma degradação linear da ordem de 85%, na anatase esse valor foi de 87%, na heteroestrutura foi de 83% e no compósito a eficiência da fotodegradação foi ordem de 97%, com comportamento exponencial.

Para investigar se a fotodegradação do AM promovida pelo compósito e pela heteroestrutura envolvem afinidade de ligação entre AT200 e $CsPbI_3$, foi analisada a fotoluminescência (PL) de $CsPbI_3$ e AT200/ $CsPbI_3$ como compósito e heteroestruturas (Figura 4.32 (b)). Nesse caso, é importante saber se é um somatório de efeitos isolados ou resulta de interações de longo alcance entre os materiais. Isso foi explorado através de medidas de fotoluminescência. A Fig. 4.32 (b) mostra um pico de PL bem definido para perovskita $CsPbI_3$ que é suprimido quando se analisa o compósito e a heteroestrutura. É bem conhecido que a maior intensidade de PL indica um aumento da taxa de recombinação do par elétron-buraco, o que é indesejável para a melhoria da atividade fotocatalítica. Esse resultado pode sugerir que o compósito está absorvendo o que a perovskita está emitindo. As medidas de fotoluminescência também sugerem possíveis mecanismos de transferência de energia na heteroestrutura.

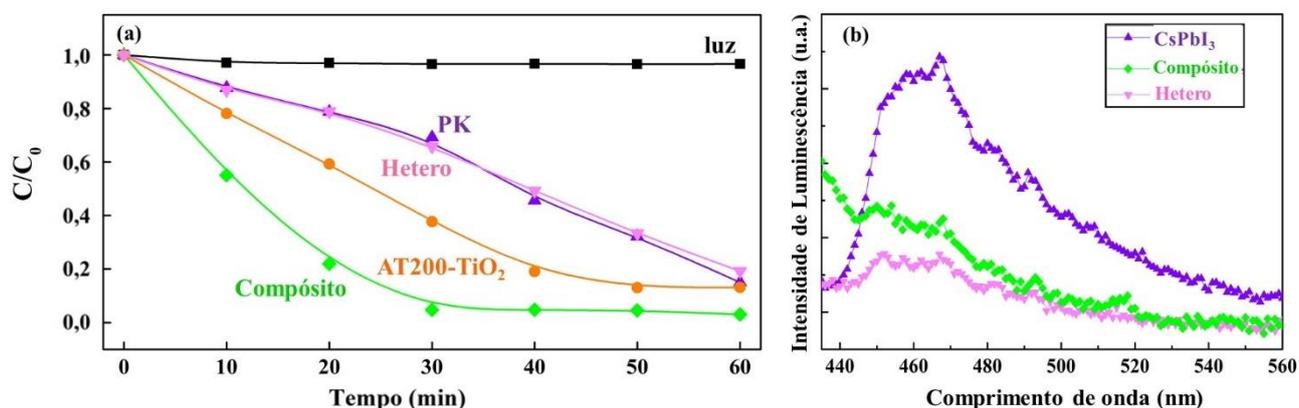


Fig. 4.32: (a) Variação da concentração C/C_0 do azul de metileno em função do tempo de exposição para as amostras mais representativas sintetizadas neste trabalho. (b) Espectro de fotoluminescência dos semicondutores $CsPbI_3$ (triângulos roxos), compósito formado por AT200 e $CsPbI_3$ (diamantes verdes) e heteroestrutura (triângulos invertidos rosa).

A Fig. 4.33 (a) mostra medidas de UV-vis até comprimentos de ondas abaixo do ultravioleta. É possível observar novas contribuições de absorção na região do UV durante a fotodegradação promovida pelo CsPbI₃. Os resultados sugerem que CsPbI₃ degrada o AM, mas aparecem subprodutos que absorvem nesta região. Esse fato pode ser comprovado observando-se a banda de 290 nm na Fig. 4.33. A análise dos espectros de UV-Vis do AM durante a fotodegradação mostrou que apenas a heteroestrutura formada por TiO₂/CsPbI₃ levou a mudanças espectrais consistentes com a mineralização do corante. Isso pode ser visto pelo decaimento proporcional dos espectros nas regiões do visível e do UV do AM (Fig. 4.33 (b)). A mineralização consiste na conversão completa do AM em CO₂, H₂O, SO₄²⁻ e NO₃⁻. Assim, embora a eficiência da heteroestrutura seja quantitativamente menor do que a do compósito, a mesma pode ser considerada um melhor fotocatalisador em termos de quebra de molécula. Na Fig. 4.33 (c) observa-se que os picos de absorção do compósito na região do UV desaparecem ao longo do tempo de irradiação, porém, ainda existe uma forte absorção no UV que provavelmente está associada à formação de subprodutos. Medidas de FTIR foram realizadas na tentativa de identificar essas espécies formadas como subprodutos, mas, infelizmente, os resultados foram inconclusivos.

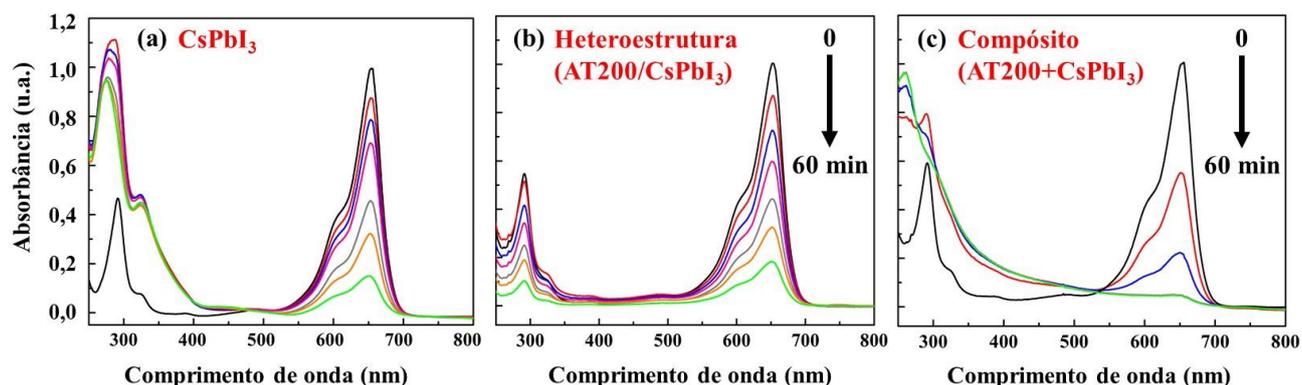


Fig. 4.33: Medidas de UV-vis do AM em solução de metanol na presença de (a) CsPbI₃, (b) AT200/CsPbI₃ (heteroestrutura) e (c) AT200/CsPbI₃ compósito evidenciando a banda de absorção no ultravioleta.

Os resultados sugerem que o mecanismo de fotodegradação do AM quando o compósito é utilizado envolve a produção de espécies intermediárias. A degradação do AM seria realizada por espécies pró-oxidantes geradas por TiO₂ e concomitantemente com ação direta do CsPbI₃ sobre o AM [131]. Caso contrário, nos materiais combinados como heteroestrutura, a absorção de UV pelo TiO₂ e a transferência de energia da perovskita para a anatase fornecem as espécies reativas de oxigênio pelo dióxido de titânio que resulta na mineralização do AM. Com o objetivo de obter uma melhor compreensão sobre os mecanismos envolvidos durante a fotodegradação, os ensaios foram realizados sem a presença de oxigênio na solução. É conhecido que a formação de íons superóxido (O₂⁻) e

radicais hidroxila (OH^*) desempenham papel importante nesse processo. Assim, foi utilizada a mesma solução de metanol contendo os semicondutores e suas combinações em compósito e em heteroestrutura, agora, porém, submetida a um fluxo de gás argônio borbulhado por 15 minutos para eliminação do oxigênio dissolvido na solução. O oxigênio dissolvido na solução pode desempenhar um papel decisivo e apontar para o mecanismo envolvido na fotodegradação. Os espectros de UV-vis do AM juntamente com a variação da concentração de C/C_0 são mostrados na Fig. 4.34. É muito surpreendente que a banda de absorção na região espectral visível em 656 nm seja quase inalterada para o compósito e para a heteroestrutura - apenas uma pequena diminuição é observada em uma visão expandida (ver inserção na Fig. 4.34 (c-d)). De fato, a eficiência na degradação do AM é praticamente suprimida quando o compósito e a heteroestrutura são usados em fluxo de argônio. No caso da amostra AT200, a eficiência diminui de 86% para 32% quando realizado em fluxo de argônio. Por outro lado, a fotodegradação do AM promovida pela perovskita de haleto CsPbI_3 é independente da presença de oxigênio na solução. Apenas uma redução muito pequena é observada (de 85% para 81%). Para confirmar esses efeitos, os experimentos foram repetidos várias vezes e os resultados obtidos foram os mesmos. Os resultados da linearização, constantes cinéticas de fotodegradação, das amostras mais significativas analisadas no trabalho podem ser vistos na Tabela 4.8. O papel do O_2 parece ser o de um eliminador de elétrons, que acelera a oxidação removendo elétrons que se acumulam próximo à superfície durante a fotooxidação. Na ausência de O_2 , a carga superficial acumulada bloqueia os locais aceitadores para evitar oxidação dos adsorbatos superficiais [13].

Tabela 4.8: Constantes cinéticas de fotodegradação do AM promovido pelas amostras mais representativas do trabalho em diferentes atmosferas.

| Atmosfera | Constantes cinéticas de fotodegradação do AM (min^{-1}) x 10^{-3} | | | |
|-----------|--|-------------------|---|---|
| | AT200 | CsPbI_3 | Heteroestrutura (AT200/ CsPbI_3) | Compósito (AT200+ CsPbI_3) |
| Ar | 31,0 (\pm 0,9) | 11,3 (\pm 0,1) | 13,4 (\pm 0,1) | 91,2 (\pm 0,8) |
| Argônio | 7,1 (\pm 0,5) | 9,3 (\pm 0,9) | 1,1 (\pm 0,2) | 1,8 (\pm 0,1) |

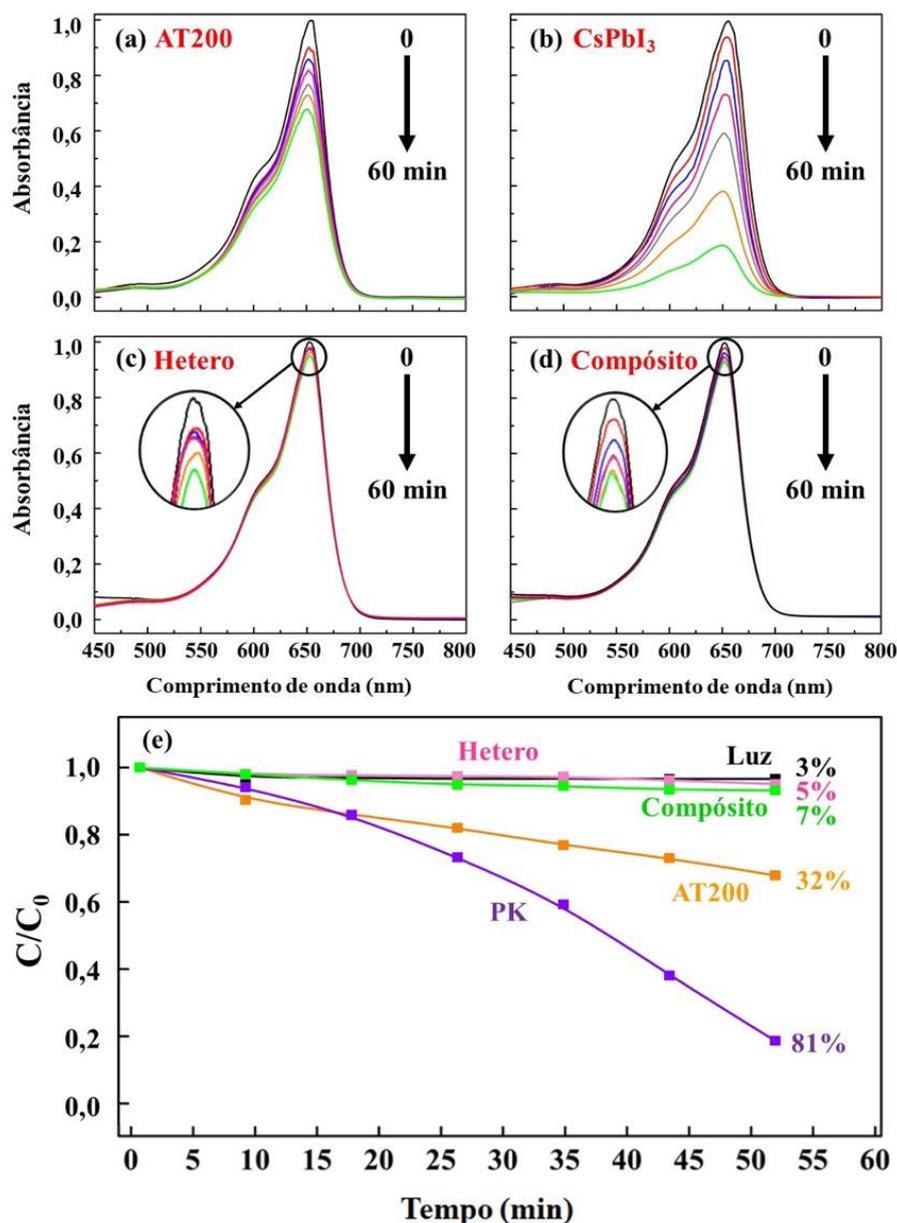


Fig. 4.34: Fotodegradação de AM em solução de metanol com fluxo de argônio com as amostras (a) AT200, (b) CsPbI₃, (c) AT200/CsPbI₃ (heteroestrutura), (d) AT200/CsPbI₃ (compósito). (e) Variação da concentração C/C_0 em função do tempo de exposição à irradiação.

A eficiência na fotodegradação está primeiramente associada à produção de cargas na superfície do semiconductor através da energia dos fótons incidentes e induzindo a formação de radicais com alto poder oxidante capazes de promover a degradação de uma ampla variedade de compostos orgânicos, quando irradiado. Observando os resultados experimentais, percebe-se claramente algumas particularidades de acordo com a concentração das espécies de oxigênio. Evidentemente, nem o compósito nem a heteroestrutura apresentam atividade fotodegradante quando a concentração de oxigênio é reduzida. No entanto, na mesma condição, a fotoatividade de CsPbI₃ permanece inalterada em comparação com o desempenho obtido no ambiente rico em oxigênio. Esses resultados sugerem fortemente que o mecanismo de fotodegradação para a perovskita inorgânica

envolve a interação direta da lacuna com o corante, provavelmente adsorvido em sua superfície. Esses resultados indicam que as interações químicas entre o catalisador semiconductor CsPbI_3 e as moléculas do AM são muito pronunciadas na superfície. Em outras palavras, os processos de adsorção das espécies de AM na superfície são a principal contribuição para a fotodegradação. Os defeitos de superfície nas nanopartículas semicondutoras com alto poder catalisador podem ser induzidos pela irradiação durante o processo de degradação. Esses defeitos podem também ocorrer nas superfícies das perovskitas devido à estrutura cristalina imperfeita, como íons de Pb descoordenados, levando à vacância de Pb e I e gerando espécies intersticiais. A vacância de iodo também pode levar aos defeitos de Pb metálico atribuídos a não estequiometria na superfície da perovskita [132]. O Pb metálico é altamente catalítico. Os íons de I na rede cristalina também podem ser oxidados por lacunas fotogeradas durante a irradiação de luz, resultando na formação de átomos de I intersticiais neutros e vacâncias de iodeto, reduzindo Pb_2^+ a Pb_0 . Curiosamente, o iodo neutro é menor em tamanho do que o íon I^- , facilitando a remoção da rede e migrando para uma posição intersticial [133].

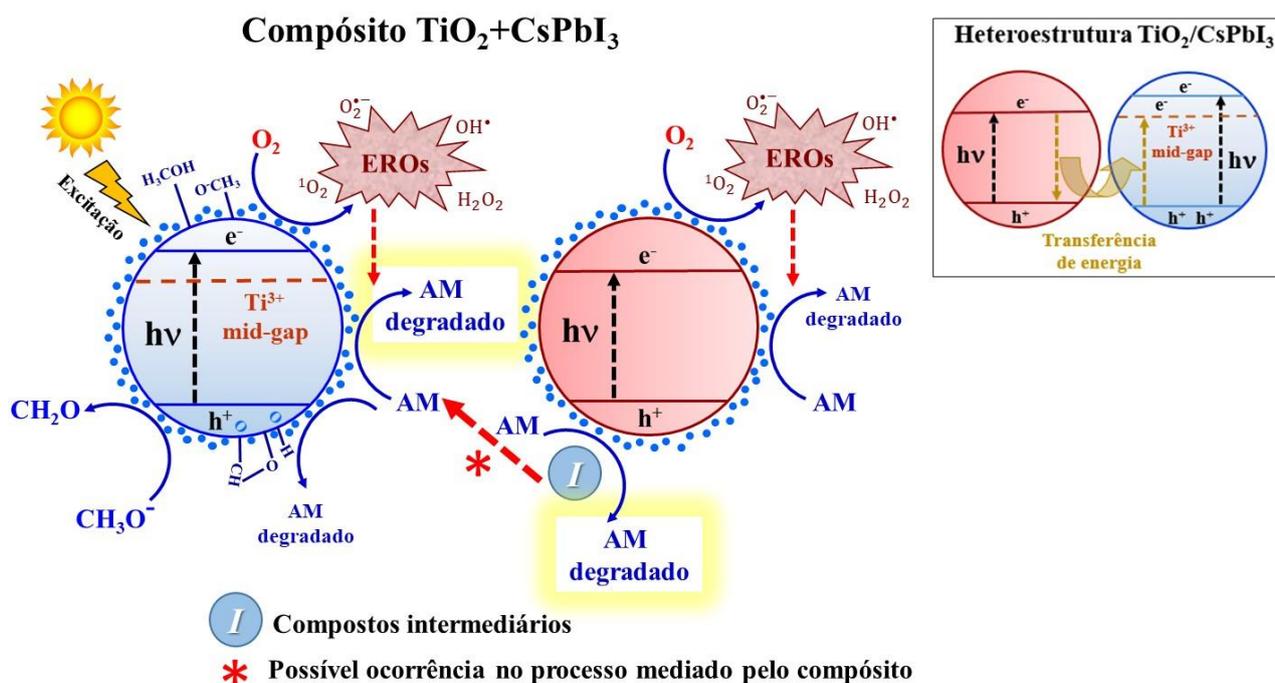


Fig. 4.35: Mecanismos de fotodegradação de AM por AT200 e CsPbI_3 como compósito (ver seta vermelha e asterisco) e como heteroestrutura (no detalhe).

Um esquema ilustrando os mecanismos de fotodegradação do AM promovido por TiO_2 , CsPbI_3 e os materiais combinados como catalisadores é ilustrado na Fig. 4.35. No TiO_2 observa-se a ocorrência de dois mecanismos concomitantes, as reações de superfície (oxidação ou redução das moléculas orgânicas adsorvidas sobre o semiconductor) e o mecanismo que envolve a adsorção de espécies reativas de oxigênio (EROs), pois em um ambiente rico em oxigênio observa-se uma eficiência fotocatalítica de 86%. Em um ambiente pobre em O_2 , verifica-se uma redução da eficiência

para 32%, ou seja, o único mecanismo atuante passa a ser o das reações de superfície. Na perovskita CsPbI₃ observa-se uma eficiência fotocatalítica de 85% em ambiente rico em oxigênio e 81% no ambiente pobre em O₂, assim, é sugerido que no processo mediado por ela ocorre interação direta com o corante e a oxidação direta por h⁺ predomina como mecanismo de degradação, independente da presença de oxigênio móvel na solução. Quando os dois semicondutores são combinados, ocorre a maximização do efeito de fotodegradação. A fotoatividade é principalmente mediada pelo TiO₂ interagindo com as espécies reativas de oxigênio, responsáveis pela maioria das reações de superfície.

5. CONCLUSÕES

Nanoestruturas semicondutoras de TiO_2 e perovskitas de haleto CsPbI_3 foram estudadas. Propriedades estruturais, morfológicas, ópticas e fotocatalíticas de todas as amostras foram caracterizadas. As reflexões de Bragg obtidas através de medidas de DRX revelaram que foi possível sintetizar nanoestruturas de TiO_2 nas fases cristalinas rutilo (grupo de simetria $P4_2/mnm$) e anatase (grupo de simetria $I4_1/amd$) em dimensões nanométricas a partir da rota hidrotérmica assistida por micro-ondas entre as temperaturas de 120°C e 200°C e tempo de dez minutos. Esta rota se mostrou uma alternativa viável de síntese, principalmente pelo tempo reduzido para a obtenção das amostras. A perovskita de haleto CsPbI_3 com estrutura ortorrômbica e grupo de simetria $Pnma$ foi sintetizada com sucesso por meio da rota solvotérmica, como confirmado através das reflexões dos planos cristalinos. As imagens de microscopia eletrônica de varredura mostraram que o dióxido de titânio na fase rutilo apresenta morfologia de bastões com diâmetro de 140 nm e comprimento variando entre 0,562 e 1,490 μm e as amostras com estrutura anatase formaram aglomerados de partículas na escala nanométrica. A perovskita de haleto apresentou a formação de bastões em escala micrométrica, com dimensões médias de 80(4) μm de comprimento e 2,0(3) μm de diâmetro. Através das medidas de UV-visível e usando o modelo de Tauc foram estimadas as energias das bandas proibidas das amostras: 3,0 eV para a fase rutilo e 2,9 eV para a fase anatase. Ambas as estruturas cristalinas desta importante família de semicondutores foram utilizadas para investigações de fotodegradação do AM dissolvido em uma solução de metanol, utilizando um simulador solar. A fotodegradação pode ser resultado de qualquer tipo de modificação química na estrutura do corante que leva à perda de conjugação e até mesmo a mineralização completa. A variação da concentração do azul de metileno foi acompanhada através de medidas de absorção UV-vis. Amostras com fase anatase mostraram melhor atividade fotocatalítica para degradação quando comparadas à fase rutilo. As espectroscopias de EPR revelaram a presença de íons Ti^{3+} autodopantes na fase anatase, enquanto essas entidades paramagnéticas estão completamente ausentes na fase rutilo, resultado este não esperado, uma vez que o TiO_2 é um composto diamagnético que apresenta apenas íons Ti^{4+} . Um tratamento térmico adicional aumenta a concentração de Ti^{3+} . Mesmo assim, a concentração de íons Ti^{3+} é alta nas amostras de anatase sintetizadas e tratadas em alta temperatura. Medidas de magnetização macroscópica não revelaram um momento magnético efetivo finito e positivo sugerindo ausência no sistema, mesmo em temperatura tão baixa quanto $T = 2\text{K}$. Este resultado indica forte dificuldade para caracterizar íons Ti^{3+} paramagnéticos a partir de medições macroscópicas. A indução e o aumento desses íons Ti^{3+} estão intimamente relacionados à alta eficiência de fotodegradação, aumentando a absorção de luz visível provavelmente causada pelos estados intermediários induzidos dentro do *gap* de TiO_2 . Este estudo lança luz sobre o mecanismo de engenharia de compostos de íons Ti^{3+}

autodopantes, que é dependente da estrutura cristalina, em baixas temperaturas e pode sugerir rotas alternativas para a síntese de fotocatalisadores de alto desempenho.

A mistura de amostras semicondutoras para formar compósitos e a fabricação de heteroestruturas com o objetivo de melhorar a dinâmica e o tempo de vida de portadores de carga, resultando em desempenhos fotocatalíticos aprimorados também foram estudadas. Assim, para avançar no desenvolvimento de fotocatalisadores à base de TiO_2 por meio de modificação de superfície, foram propostas estratégias de aumentar a atividade fotocatalítica do semicondutor como a formação de compósitos e de heteroestruturas de TiO_2 (anatase) e perovskita de haleto (CsPbI_3). A análise da atividade de fotodegradação indicou que os compósitos $\text{TiO}_2/\text{CsPbI}_3$ têm um desempenho muito melhor do que fases formadas puras como crescidas sob as mesmas condições de irradiação de luz. Os efeitos cooperativos entre as partículas também podem aumentar o processo de fotodegradação e a constante cinética. Portanto, independentemente do mecanismo químico, a fotodegradação do AM mais eficiente foi obtida com o uso do compósito. Um somatório de degradações paralelas de AM realizada por cada material de forma independente também foi descartado porque o processo tornou-se quase 100% dependente de oxigênio, enquanto o CsPbI_3 sozinho degrada o AM no processo independente de oxigênio. Portanto, o mecanismo mais provável no compósito deve ser a produção de intermediários de degradação de AM por CsPbI_3 que podem ser direcionados por espécies pró-oxidantes geradas por TiO_2 , concomitantemente com ação direta sobre o AM original. A transferência de energia de CsPbI_3 para TiO_2 é viável e parece ser limitante para a taxa de fotodegradação MB promovida pela heteroestrutura. O ganho de dependência de oxigênio pelo processo de fotodegradação do AM quando CsPbI_3 foi associado ao TiO_2 , além do ganho de fotoluminescência da heteroestrutura, são consistentes com um mecanismo em que TiO_2 é o principal sítio catalítico no compósito e na heteroestrutura. Esses mecanismos merecem mais investigações e estão em andamento em nosso laboratório. Nesta etapa, pode-se concluir que para aplicações fotocatalíticas, como agregar valor a compostos químicos, $\text{TiO}_2/\text{CsPbI}_3$ combinado como compósito pode ser um material mais eficiente. Para efeito de mineralização do corante, em condições em que se objetiva a eliminação de um composto orgânico do solo ou efluente, os resultados obtidos apontam para $\text{TiO}_2/\text{CsPbI}_3$ combinado via heteroestrutura como material preferencial quando comparado ao compósito, bem como com TiO_2 e CsPbI_3 sozinhos. Sugere-se que outras possibilidades e alternativas de integração de diferentes semicondutores podem também ser propostas indicando diferentes rotas para melhorar a eficiência fotocatalítica de materiais.

REFERÊNCIAS

- [1] Razali M. H., Ismail N. A., Chapter 1 - Basic concepts and processing of nanostructures materials, In *Micro and Nano Technologies, Nanoscale Processing*, Elsevier, 1–32, 2021.
- [2] Askeland, D. R., *The Science and Engineering of Materials*, 3 ed., PWS Publishing Company: Boston, 1994.
- [3] Callister W. D., Rethwisch D. G., *Materials Science and Engineering - an introduction*, 10 ed., John Wiley & sons: Asia, 2020.
- [4] Veiga, E. T., Fernandes, S. L., Graeff, C. F. d. O., Polo, A. S., Compact TiO₂ blocking-layer prepared by LbL for perovskite solar cells. *Sol Energy* 214, 510–516, 2021.
- [5] Laurence P., *Fundamental Aspects of Photoelectrochemical Water Splitting at Semiconductor Electrodes*, *Current Opinion in Green and Sustainable Chemistry*, 100505, 2021.
- [6] Liu, N. et al., A review on TiO₂-based nanotubes synthesized via hydrothermal method: Formation mechanism, structure modification, and photocatalytic applications. *Catalysis Today*, v. 225, 34–51, 2014.
- [7] Fujishima, A., Honda, K., Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode, *Nature* 238, 37–38, 1972.
- [8] Chen, D., Cheng, Y., Zhou, N., Chen, P., Wang, Y., Li K., Ruan, R., Photocatalytic degradation of organic pollutants using TiO₂-based photocatalysts: A review. *J. Clean. Prod.* 121725, 1–14, 2020.
- [9] Sze, S. M., Kwok, K., *Physics of Semiconductor Devices*, 1; John Wiley & sons, 832, 2006.
- [10] Reiss, P., Carrière, M., Lincheneau, C., Vaure, L., Tamang, S. Synthesis of Semiconductor Nanocrystals, Focusing on Nontoxic and Earth-Abundant Materials. *Chemical Reviews*, 116(18), 10731–10819, 2016.
- [11] Guo, Q., Zhou, C., Ma, Z., Ren, Z., Fan, H., Yang, X., Elementary photocatalytic chemistry on TiO₂ surfaces. *Chem. Soc. Rev.* 45(13), 3701–3730, 2016.
- [12] Gouvêa, C. A. K., Wypych, F., Moraes, S. G., Durán, N., Nagata, N., Peralta-Zamora, P., Semiconductor-assisted photocatalytic degradation of reactive dyes in aqueous solution. *Chemosphere* 40(4), 433–440, 2000.
- [13] Panayotov, D. A., Burrows, S. P., Morris, J. R., Photooxidation Mechanism of Methanol on Rutile TiO₂ Nanoparticles. *J. Phys. Chem. C* 116(11), 6623–6635, 2012.
- [14] Nakata, K., Fujishima, A., TiO₂ Photocatalysis: Design and Applications. *J. Photochem. Photobiol. C* 13, 169–189, 2012.
- [15] Schneider, J., Matsuoka, M., Takeuchi, M., Zhang, J., Horiuchi, Y., Anpo, M., Bahnemann, D. W., Understanding TiO₂ Photocatalysis: Mechanisms and Materials. *Chemical Reviews*, 114(19), 9919–9986, 2014.
- [16] Isoz, Y., Isobe, T., Review-Synthesis, Luminescent Properties, and Stabilities of Cesium Lead Halide Perovskite Nanocrystals. *ECS J. Solid State Sci. Technol.*, 7, R3040–R3045, 2018.
- [17] Liang, J., Liu, F., Li, M., Liu, W., Tong, M., Facile synthesis of magnetic Fe₃O₄@BiOI@AgI for water decontamination with visible light irradiation: Different mechanisms for different organic pollutants degradation and bacterial disinfection, *Water Res.* 137, 120–129, 2018.
- [18] Lam, S., Sin, J., Mohamed, A.R., A newly emerging visible light-responsive BiFeO₃ perovskite for photocatalytic applications: A mini review, *Mater. Res. Bull.* 90, 15–30, 2017.
- [19] Ali, I., Suhail, M., Alothman, Z. A., Alwarthan A., Recent advances in syntheses, properties and applications of TiO₂ nanostructures. *RSC Adv.* 8(53), 30125–30147, 2018.
- [20] Nakata, K., Fujishima, A., TiO₂ Photocatalysis: Design and Applications *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, Vol. 13, No. 3, 169-189, 2012.
- [21] Molina, J., Zúñiga, C., Moreno, M., Calleja, W., Rosales, P., Ambrosio, R., Sánchez, J. L., Physical and electrical characterization of TiO₂ particles after high temperature processing and before and after ultraviolet irradiation. *Can J Phys* 92(7/8), 832–837, 2014.
- [22] Nawaz, A., Kuila, A., Mishra, N. S., Leong, K. H., Sim, L. C., Saravanan, P., Jang, M., Challenges and implication of full solar spectrum-driven photocatalyst. *Reviews in Chemical Engineering*, 37(4), 533–560, 2019.

- [23] Wada, N., Yokomizo, Y., Yogi, C., Katayama, M., Tanaka, A., Kojima, K., K., Ozutsumi, K., Effect of adding Au nanoparticles to TiO₂ films on crystallization, phase transformation, and photocatalysis. *J. Mater. Res.* 33(04), 467–481, 2018.
- [24] Serpone N., Emeline A. V., *Semiconductor Photocatalysis - Past, Present, and Future Outlook.* *J. Phys. Chem. Lett.* 3(5), 673–677, 2012.
- [25] Hanaor, D., Sorrell, C., Review of the Anatase to Rutile Phase Transformation. *Journal of Materials Science.* 46. 855–874, 2011.
- [26] Li, Q. et al., Effects of hydrothermal conditions on the morphology and phase composition of synthesized TiO₂ nanostructures. *Physica B* 445, 42–47, 2014.
- [27] Allen, N. S., Mahdjoub, N., Vishnyakov, V., Kelly, P. J., Kriek, R. J., The effect of crystalline phase (anatase, brookite and rutile) and size on the photocatalytic activity of calcined polymorphic titanium dioxide (TiO₂). *Polymer Degradation and Stability*, 150, 31–36, 2018.
- [28] Ghosh, T. B., Dhabal, S., Datta, A. K., On crystallite size dependence of phase stability of nanocrystalline TiO₂. *Journal of Applied Physics*, 94(7), 4577–4582, 2003.
- [29] Zhang, J., Zhou, P., Liu, J., Yu, J., New understanding of the difference of photocatalytic activity among anatase, rutile and brookite TiO₂. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 16, 20382–20386, 2014.
- [30] Zangeneh, H., Zinatizadeh, A.A.L., Habibi, M., Akia, M., Isa, M. H., Photocatalytic oxidation of organic dyes and pollutants in wastewater using different modified titanium dioxides: A comparative review. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 26, 1–36, 2015.
- [31] Chen, X., Mao, S. S., Titanium dioxide nanomaterials: synthesis, properties, modifications, and applications. *Chemical Reviews* 107, 2891–2959, 2007.
- [32] Koole, R., Groeneveld, E., Vanmaekelbergh, D., Meijerink, A., Donegá, C. M. *Em Nanoparticles*; Donegá, C. M., ed.; Springer: Verlag-Berlin-Heidelberg, 2014.
- [33] Snaith, H.J., Present status and future prospects of perovskite photovoltaics. *Nature Mater* 17, 372–376, 2018.
- [34] Wang, Z., Zhang, J., Guo, W., Xiang, W., Hagfeldt, A., Formation and Stabilization of Inorganic Halide Perovskites for Photovoltaics. *Matter*, 4(2), 528–551, 2021.
- [35] Ha, S.T., Su, R., Xing, J., Zhang, Q., Xiong, Q., Metal halide perovskite nanomaterials: synthesis and applications. *Chem. Sci.* 8, 2522–2536, 2017.
- [36] Wehrenfennig, C., Eperon, G. E., Johnston, M. B., Snaith, H. J., Herz, L. M., High Charge Carrier Mobilities and Lifetimes in Organolead Trihalide Perovskites. *Adv. Mater.* 26, 1584–1589, 2014.
- [37] Jin, H., Debroye, E., Keshavarz, M., Scheblykin, I. G., Roeffaers, M. B. J., Hofkens, J., Steele, J. A., It's a trap! On the nature of localised states and charge trapping in lead halide perovskites. *Mater. Horiz.* 7, 397–410, 2020.
- [38] Zhang, L., He, M., Shao, S., Machine learning for halide perovskite materials. *Nano Energy* 78, 105380, 1–13, 2020.
- [39] Arya, S., Mahajan, P., Gupta, R., Srivastava, R., Tailor, N. kumar, Satapathi, S., Gupta, V., A comprehensive review on synthesis and applications of single crystal perovskite Halides. *Progress in Solid State Chemistry*, 100286, 2020.
- [40] Billen, P., Leccisi, E., Dastidar, S., Li, S., Lobaton, L., Spataro, S., Baxter, J. B., Comparative evaluation of lead emissions and toxicity potential in the cradle-to-gate life cycle of lead halide perovskite photovoltaics. *Energy* 166, 1089–1096, 2018.
- [41] Liu, C., Li, W., Zhang, C., Ma, Y., Fan, J., Mai, Y., All-Inorganic CsPbI₂Br Perovskite Solar Cells with High Efficiency Exceeding 13%. *Journal of the American Chemical Society*, 140(11), 3825–3828, 2018.
- [42] Afsari, M., Boochani, A., Hantezadeh, M., Elahi, S. M., Topological nature in cubic phase of perovskite CsPbI₃: By DFT. *Solid State Communications*, 259, 10–15, 2017.
- [43] Lin, L., Jiang, L., Li, P., Xiong, H., Kang, Z., Fan, B., Qiu, Y., Simulated development and optimized performance of CsPbI₃ based all-inorganic perovskite solar cells. *Solar Energy*, 198, 454–460, 2020.
- [44] Shiju, N. R., Gulians, V. V., Recent developments in catalysis using nanostructured materials. *Applied Catalysis A: General*, 356(1), 1–17, 2009.

- [45] Chong, M. N., Jin, B., Chow, C.W.K., Saint, C., Recent developments in photocatalytic water treatment technology: A review. *Water Research*, 44 (10), 2997–3027, 2010.
- [46] Machado, K. C., Grassi, M. T., Vidal, C., Pescara, I. C., Jardim, W. F., Fernandes, A. N., Severo, F.J.R., A preliminar Nationwide survey of the presence of emerging contaminants in drinking and source Waters in Brazil. *Science of Total Environment*, 572, 138–146, 2016.
- [47] Zangeneh, H. et al., Photocatalytic oxidation of organic dyes and pollutants in wastewater using diferente modified titanium dioxides: a comparative review. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 26, 1–36, 2015.
- [48] Bahnemann, W., Muneer, M., Haque, M.M., Titanium dioxide-mediated photocatalysed degradation of few selected organic pollutants in aqueous suspensions. *Catalysis Today*, 124, 133–148, 2007.
- [49] Etaiw, S., El-Bendary, M., Degradation of methylene blue by catalytic and photocatalytic processes catalyzed by the organotin-polymer $3\infty((\text{Me}_3\text{Sn})_4\text{Fe}(\text{CN})_6)$. *Applied Catalysis B: Environmental*, 126, 326–333, 2012.
- [50] Qian, R., Zong, H., Schneider, J., Zhou, G., Zhao, T., Li, Y., Hong Pan, J., Charge Carrier Trapping, Recombination and Transfer during TiO₂ Photocatalysis: An Overview. *Catal. Today* 335, 1–47, 2018.
- [51] Pan, X., Yang, M. Q., Fu, X., Zhang, N., Xu, Y. J., Defective TiO₂ with oxygen vacancies: synthesis, properties and photocatalytic applications. *Nanoscale*, 5(9), 3601–3614, 2013.
- [52] Bueno, Romero T., Lopes, Osmando F., Carvalho, Kele T. G., Ribeiro, Caue, Mourão, Henrique A. J. L. Semicondutores heteroestruturados: uma abordagem sobre os principais desafios para a obtenção e aplicação em processos fotoquímicos ambientais e energéticos. *Química Nova*, 42(6), 661–675, 2019.
- [53] Wang, H., Zhang, L., Chen, Z., Hu, J., Li, S., Wang, Z., Wang, X., Semiconductor heterojunction photocatalysts: design, construction, and photocatalytic performances. *Chemical Society Reviews*, 43(15), 5234, 2014.
- [54] Zhu D., Zhou Q., Action and Mechanism of Semiconductor Photocatalysis on Degradation of Organic Pollutants in Water Treatment: A Review. *Environ. Nanotechnol. Monit. Manag.* 100255, 1–11, 2019.
- [55] Coha, M., Farinelli, G., Tiraferri, A., Minella, M., Vione, D., Advanced oxidation processes in the removal of organic substances from produced water: Potential, configurations, and research needs. *Chemical Engineering Journal*, 414, 128668, 2021.
- [56] Kurian, M., Advanced oxidation processes and nanomaterials -a review, *Cleaner Engineering and Technology*, 2, 100090, 2021.
- [57] Van Gerven, T., Mul, G., Moulijn, J., Stankiewicz, A., A review of intensification of photocatalytic processes. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, 46(9), 781–789, 2007.
- [58] Henkel, B., Neubert, T., Zabel, S., Lamprecht, C., Selhuber-Unkel, C., Rätzke, K., Faupel, F., Photocatalytic properties of titania thin films prepared by sputtering versus evaporation and aging of induced oxygen vacancy defects. *Appl. Catal. B* 180, 362–371, 2016.
- [59] Wen, J., Li, X., Liu, W., Fang, Y., Xie, J., Xu, Y., Photocatalysis fundamentals and surface modification of TiO₂ nanomaterials. *Chinese J. Catal.* 36(12), 2049–2070, 2015.
- [60] Yu, J., Yu, H., Cheng, B., Zhou, M., Zhao, X., Enhanced photocatalytic activity of TiO₂ powder (P25) by hydrothermal treatment. *J Mol Catal A Chem* 253(1-2), 112–118, 2006.
- [61] Wang, Y., He, Y., Lai, Q., Fan, M., Review of the progress in preparing nano TiO₂: An important environmental engineering material. *Journal of Environmental Sciences*, 26(11), 2139–2177, 2014.
- [62] Rafatullah, M., Sulaiman, O., Hashim, R., Ahmad, A., Adsorption of methylene blue on low-cost adsorbents. A review. *Journal of Hazardous Materials*, 177 (1-3), 70-80, 2010.
- [63] Chandrasekhar, S., Pramada, P. N., Rice husk ash as an adsorbent for methylene blue-effect of ashing temperature, *Adsorption* 12, no. 1, 27–43, 2006.
- [64] Matthews, R. W., Photocatalytic oxidation and adsorption of Methylene blue on thin films of near-ultraviolet-illuminated TiO₂. *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1*, 85, 1291–1302, 1989.

- [65] Kronawitter C. X., Vayssieres L., Shen S. H., Guo L. J., Wheeler D. A., Zhang J. Z., Antoun B. R., Mao S. S., A perspective on solar-driven water splitting with all-oxide hetero-nanostructures. *Energy & Environmental Science* 4, 3889, 2011.
- [66] Avansi, W., Arenal, R., de Mendonça, V. R., Ribeiro, C., Longo, E., Vanadium-doped TiO₂ anatase nanostructures: the role of V in solid solution formation and its effect on the optical properties. *CrystEngComm*, 16, 5021–5027, 2014.
- [67] Henderson, M. A., A surface science perspective on TiO₂ photocatalysis. *Surf Sci Rep* 66(6-7), 185–297, 2011.
- [68] Zheng, Z., Huang, B., Lu, J., Wang, Z., Qin, X., Zhang, X., Whangbo, M. H., Hydrogenated titania: synergy of surface modification and morphology improvement for enhanced photocatalytic activity. *Chemical Communications*, 48(46), 5733, 2012.
- [69] Ganduglia-Pirovano, M. V., Hofmann, A., Sauer, J., Oxygen vacancies in transition metal and rare earth oxides: Current state of understanding and remaining challenges. *Surface Science Reports*, 62(6), 219–270, 2007.
- [70] Setvin, M., Shi, X., Hulva, J., Simschitz, T., Parkinson, G. S., Schmid, M., Diebold, U., Methanol on Anatase TiO₂ (101): Mechanistic Insights into Photocatalysis. *ACS Catalysis*, 7(10), 7081–7091, 2017.
- [71] Bennett, D. A., Cargnello, M., Gordon, T. R., Murray, C. B., Vohs, J. M., Thermal and photochemical reactions of methanol on nanocrystalline anatase TiO₂ thin films. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 17(26), 17190–17201, 2015.
- [72] Byrappa, K., Adschiri, T., Hydrothermal technology for nanotechnology. *Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials*, 53, 117–166, 2007.
- [73] Yang, Q., Lu, Z., Liu, J., Lei, X., Chang, Z., Luo, L., Sun, X., Metal oxide and hydroxide nanoarrays: hydrothermal synthesis and applications as supercapacitors and nanocatalysts. *Progress in Natural Science: Materials International*, 23, 351–366, 2013.
- [74] Shen, P. S., Tseng, C. M., Kuo, T.-C., Shih, C. K., Li, M. H., Chen, P., Microwave-assisted synthesis of titanium dioxide nanocrystalline for efficient dye-sensitized and perovskite solar cells. *Solar Energy*, 120, 345–356, 2015.
- [75] Oghbaei, M., Mirzaee, O., Microwave versus conventional sintering: A review of fundamentals, advantages and applications. *Journal of Alloys and Compounds*, 494(1–2), 175–189, 2010.
- [76] Li, Q., Liu, R., Zou, B., Cui, T., Liu, B., Effects of hydrothermal conditions on the morphology and phase composition of synthesized TiO₂ nanostructures. *Physica B: Condensed Matter*, 445, 42–47, 2014.
- [77] Li, H., Shen, X., Liu, Y., Wang, L., Lei, J., Zhang, J., Facile phase control for hydrothermal synthesis of anatase-rutile TiO₂ with enhanced photocatalytic activity. *Journal of Alloys and Compounds*, 646, 380–386, 2015.
- [78] Nguyen Phan, T.-D., Pham, H.-D., Viet Cuong, T., Jung Kim, E., Kim, S., Woo Shin, E., A simple hydrothermal preparation of TiO₂ nanomaterials using concentrated hydrochloric acid. *J. Cryst. Growth* 312(1), 79–85, 2009.
- [79] Li, Y., Wang, S., Lei, D., He, Y.-B., Li, B., Kang, F., Acetic acid-induced preparation of anatase TiO₂ mesocrystals at low temperature for enhanced Li-ion storage. *J. Mater. Chem. A* 5(24), 12236–12242, 2017.
- [80] Singh, S., Gupta, D., Jain, V., Sharma, A. K., Microwave processing of materials and applications in manufacturing industries: A review. *Materials and Manufacturing Processes*, 30(1), 1–29, 2015.
- [81] Yu, J., Yu, H., Cheng, B., Zhou, M., Zhao, X., Enhanced photocatalytic activity of TiO₂ powder (P25) by hydrothermal treatment. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 253, 112–118, 2006.
- [82] Carvalho, F., Liandra-Salvador, E., Bettanin, F., Souza, J. S., Homem-de-Mello, P., Polo, A. S., Synthesis, characterization and photoelectrochemical performance of a tris-heteroleptic ruthenium(II) complex having 4,7-dimethyl-1,10-phenanthroline, *Inorg. Chim. Acta*, 2014, 414, 145-152.
- [83] Shen, P.-S., Tseng, C.-M., Kuo, T.-C., Shih, C.-K., Li, M.-H., Chen, P., Microwave-assisted synthesis of titanium dioxide nanocrystalline for efficient dye-sensitized and perovskite solar cells. *Solar Energy*, 120, 345–356, 2015.

- [84] Nguyen Phan, T.-D., Pham, H.-D., Viet Cuong, T., Jung Kim, E., Kim, S., Woo Shin, E., A simple hydrothermal preparation of TiO₂ nanomaterials using concentrated hydrochloric acid. *J. Cryst. Growth* 312(1), 79–85, 2009.
- [85] Li, Y., Wang, S., Lei, D., He, Y.-B., Li, B., Kang, F., Acetic acid-induced preparation of anatase TiO₂ mesocrystals at low temperature for enhanced Li-ion storage. *J. Mater. Chem. A* 5(24), 12236–12242, 2017.
- [86] Howard, C. J., Sabine, T. M., Dickson, F., Structural and thermal parameters for rutile and anatase. *Acta. Crystallogr. B. Struct. Sci.* 47(4), 462–468, 1991.
- [87] Chen, X., Liu, L., Peter, Y. Y., Increasing Solar Absorption for Photocatalysis with Black Hydrogenated Titanium Dioxide Nanocrystals. *Science* 331, 746–750, 2011.
- [88] Xu, Y., Wu, S., Wan, P., Sun, J., Hood, Z. D., Introducing Ti³⁺ defects based on lattice distortion for enhanced visible light photoreactivity in TiO₂ microspheres. *RSC Adv.* 7(52), 32461–32467, 2017.
- [89] Kuang, J., Xing, Z., Yin, J., Li, Z., Tan, S., Li, M., Zhou, W., Ti³⁺ self-doped rutile/anatase/TiO₂ (B) mixed-crystal tri-phase heterojunctions as effective visible-light-driven photocatalysts. *Arab. J. Chem.* 13, 2568–2578, 2018.
- [90] Di Valentin, C., Pacchioni, G., Selloni, A., Reduced and n-Type Doped TiO₂: Nature of Ti³⁺ Species. *J. Phys. Chem. C* 113(48), 20543–20552, 2009.
- [91] Matsunami, D., Yamanaka, K., Mizoguchi, T., Kojima, K., Comparison of photodegradation of methylene blue using various TiO₂ films and WO₃ powders under ultraviolet and visible-light irradiation. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 369, 106–114, 2019.
- [92] Zhang, T., Oyama, T., Aoshima, A., Hidaka, H., Zhao, J., Serpone, N., Photooxidative N-demethylation of methylene blue in aqueous TiO₂ dispersions under UV irradiation, *J. Photochem. Photobiol. A* 140, 163–172, 2001.
- [93] Tardivo, J. P., Del Giglio, A., de Oliveira, C. S., Gabrielli, D. S., Junqueira, H. C., Tada, D. B., Baptista, M. S., Methylene blue in photodynamic therapy: From basic mechanisms to clinical applications. *Photodiagnosis Photodyn Ther* 2(3), 175–191, 2005.
- [94] Junqueira, H. C., Severino, D., Dias, L. G., Gugliotti, M. S., Baptista, M. S., Modulation of methylene blue photochemical properties based on adsorption at aqueous micelle interfaces. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 4(11), 2320–2328, 2002.
- [95] Silva, E., De Landea, C., Maria Edwards, A., Lissi, E., Lysozyme photo-oxidation by singlet oxygen: properties of the partially inactivated enzyme. *J. Photochem. Photobiol. B, Biol.* 55(2-3), 196–200, 2000.
- [96] Severino, D., Junqueira, H. C., Gugliotti, M., Gabrielli, D. S., Baptista, M. S., Influence of negatively charged interfaces on the ground and excited state properties of methylene blue. *Photochem. Photobiol.* 77, 459–68, 2003.
- [97] Sato, T., Hamada, Y., Sumikawa, M., Araki, S., Yamamoto, H., Solubility of Oxygen in Organic Solvents and Calculation of the Hansen Solubility Parameters of Oxygen. *J Ind Eng Chem* 53(49), 19331–19337, 2014.
- [98] Kretschmer, C. B., Nowakowska, J., Wiebe, R., Solubility of Oxygen and Nitrogen in Organic Solvents from -25° to 50° C. *J Ind Eng Chem* 38(5), 506–509, 1946.
- [99] Golovanov, I. B., Zhenodarova, S. M., Quantitative Structure-Property Relationship: XXIII. Solubility of Oxygen in Organic Solvents. *Russ. J. Gen. Chem.* 75(11), 1795–1797, 2005.
- [100] Okeke, I., Agwu, K., Ubachukwu, A., Maaza, M., Ezema, F., Impact of Cu doping on ZnO nanoparticles phyto-chemically synthesized for improved antibacterial and photocatalytic activities. *J Nanopart Res* 22(9), 1–18, 2020.
- [101] Zulmajdi, S. L. N., Ajak, S. N. F. H., Hobley, J., Duraman, N., Harunsani, M. H., Yasin, H. M., Nur, M., Usman, A., Kinetics of Photocatalytic Degradation of Methylene Blue in Aqueous Dispersions of TiO₂ Nanoparticles under UV-LED Irradiation. *J Nanomater.* 5(1), 1–6, 2017.
- [102] Uddin, M. J., Alam, M. M., Islam, M. A., Snigda, S. R., Das, S., Rahman, M. M., Okoli, O. I., Tailoring the photocatalytic reaction rate of a nanostructured TiO₂ matrix using additional gas phase oxygen. *Int. Nano Lett.*, 3(1), 6–10, 2013.

- [103] Salehi, M. H., Hassan, M. M., Experimental Study of Influencing Factors and Kinetics in Catalytic Removal of Methylene Blue with TiO₂ Nanopowder. *J Environ. Eng.*, 2, 1–7, 2012.
- [104] Qing, G., Chuanyao, Z., Zhibo, M., Xueming, Y., Fundamentals of TiO₂ Photocatalysis: Concepts, Mechanisms, and Challenges. *Adv. Mater.* 1901997, 1–26, 2019.
- [105] Chiesa, M., Giamello, E., Electron Paramagnetic Resonance of Charge Carriers in Solids. *Electron Paramagn. Reson.* 13, 489–518, 2009.
- [106] Qiu, M., Tian, Y., Chen, Z., Yang, Z., Li, W., Wang, K., Zhang, W., Synthesis of Ti³⁺ self-doped TiO₂ nanocrystals based on Le Chatelier's principle and their application in solar light photocatalysis. *RSC Adv.* 6(78), 74376–74383, 2016.
- [107] Morgan, B. J., Watson, G. W., Intrinsic n-type Defect Formation in TiO₂: A Comparison of Rutile and Anatase from GGA+U Calculations. *J. Phys. Chem. C* 114(5), 2321–2328, 2010.
- [108] Xin, X., Xu, T., Yin, J., Wang, L., Wang, C., Management on the location and concentration of Ti³⁺ in anatase TiO₂ for defects-induced visible-light photocatalysis. *Appl. Catal. B* 176–177, 354–362, 2015.
- [109] Mohajernia, S., andryskova, pavlina, Zoppellaro, G., Hejazi, S., Kment, S., Zboril, R., Schmuki, P., Influence of Ti³⁺ Defect-type on Heterogeneous Photocatalytic H₂ Evolution Activity of TiO₂. *J. Mater. Chem. A* 8, 1432–1442, 2020.
- [110] Khan, M. E., Khan, M. M., Min, B. K., Microbial fuel cell assisted band-gap narrowed TiO₂ for visible light-induced photocatalytic activities and power generation. *Sci. Rep.* 8, 1723, 2018.
- [111] Mehta, M., Kodan, N., Kumar, S., Kaushal, A., Mayrhofer, L., Walter, M., Singh, A. P., Hydrogen treated anatase TiO₂: a new experimental approach and further insights from theory. *J. Mater. Chem. A* 4(7), 2670–2681, 2016.
- [112] Huo, J., Hu, Y., Jiang, H., Li, C., In situ surface hydrogenation synthesis of Ti³⁺ self-doped TiO₂ with enhanced visible light photoactivity. *Nanoscale* 6(15), 9078–9084, 2014.
- [113] Wajid Shah, M., Zhu, Y., Fan, X., Zhao, J., Li, Y., Asim, S., Wang, C., Facile Synthesis of Defective TiO_{2-x} Nanocrystals with High Surface Area and Tailoring Bandgap for Visible-light Photocatalysis. *Sci. Rep.* 5(1), 15804, 2015.
- [114] Chiesa, M., Paganini, M. C., Livraghi, S., Giamello, E., Charge trapping in TiO₂ polymorphs as seen by Electron Paramagnetic Resonance spectroscopy. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 15(24), 9435, 2013.
- [115] Dou, M., Persson, C., Comparative study of rutile and anatase SnO₂ and TiO₂: Band-edge structures, dielectric functions, and polaron effects. *J. Appl. Phys.* 113(8), 083703, 2013.
- [116] Zhang, J., Zhou, P., Liu, J., Yu, J., New understanding of the difference of photocatalytic activity among anatase, rutile and brookite TiO₂. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 16(38), 20382–20386, 2014.
- [117] Lan, Y., Lu, Y., Ren, Z., Mini review on photocatalysis of titanium dioxide nanoparticles and their solar applications. *Nano Energy*, v. 2, 1031–1045, 2013.
- [118] Cheng, H., Selloni, A., Surface and subsurface oxygen vacancies in anatase TiO₂ and differences with rutile. *Phys. Rev. B* 79(9), 1-4, 2009.
- [119] Elahifard, M., Sadrian, M. R., Mirzanejad, A., Behjatmanesh-Ardakani, R., Ahmadvand, S., Dispersion of Defects in TiO₂ Semiconductor: Oxygen Vacancies in the Bulk and Surface of Rutile and Anatase. *Catalysts* 10(4), 397, 2020.
- [120] Zhu, Q., Peng, Y., Lin, L., Fan, C.-M., Gao, G.-Q., Wang, R.-X., Xu, A.-W., Stable blue TiO_{2-x} nanoparticles for efficient visible light photocatalysts. *J. Mater. Chem. A* 2(12), 4429, 2014.
- [121] Qiu, M., Tian, Y., Chen, Z., Yang, Z., Li, W., Wang, K., Zhang, W., Synthesis of Ti³⁺ self-doped TiO₂ nanocrystals based on Le Chatelier's principle and their application in solar light photocatalysis. *RSC Adv.* 6(78), 74376–74383, 2016.
- [122] Ganharul, G.K.Q., Tofanello, A., Bonadio, A., Freitas, A.L.M., Escote, M.T., Polo, A.S., Souza, J.A., Disclosing the hidden presence of Ti³⁺ ions in different TiO₂ crystal structures synthesized at low temperature and photocatalytic evaluation by methylene blue photobleaching. *J. Mater. Res.* 36, 3353–3365, 2021.
- [123] Xing, J., Shan, Z., Li, K., Bian, J., Lin, X., Wang, W., Huang, F., Photocatalytic activity of Nb₂O₅/SrNb₂O₆ heterojunction on the degradation of methyl orange. *J. Phys. Chem. Solids*, 69, 23,

2008.

- [124] Chen, X., Liu, L., Peter, Y. Y., Increasing Solar Absorption for Photocatalysis with Black Hydrogenated Titanium Dioxide Nanocrystals. *Science* 331, 746–750, 2011.
- [125] Yu, C., Zhou, W., Yu, J. C., Liu, H., Wei, L., Design and fabrication of heterojunction photocatalysts for energy conversion and pollutant degradation. *Chinese Journal of Catalysis*, 35(10), 1609–1618, 2014.
- [126] Yuan, Y.-P., Ruan, L.-W., Barber, J., Joachim Loo, S. C., Xue, C., Hetero-nanostructured suspended photocatalysts for solar-to-fuel conversion. *Energy Environ. Sci.*, 7(12), 3934–3951, 2014.
- [127] Moniz, S. J. A., Shevlin, S. A., Martin, D. J., Guo, Z.-X., Tang, J., Visible-light driven heterojunction photocatalysts for water splitting – a critical review. *Energy & Environmental Science*, 8(3), 731–759, 2015.
- [128] Gao, G., Xi, Q., Zhou, H., Zhao, Y., Wu, C., Wang, L., Guo, P., Xu, J., Novel inorganic perovskite quantum dots for photocatalysis. *Nanoscale*, 33, 12032–12038, 2017.
- [129] Mozia S., Photocatalytic membrane reactors (PMRs) in water and wastewater treatment. A review, *Separation and Purification Technology*, 73 (2), 71–91, 2010.
- [130] Nosaka, Y., Nosaka, A., Understanding Hydroxyl Radical (OH[•]) Generation Processes in Photocatalysis. *ACS Energy Letters*, 1(2), 356–359, 2016
- [131] Zhang, Q., Tai, M., Zhou, Y., Zhou, Y., Wei, Y., Tan, C., Lin, H., Enhanced Photocatalytic Property of γ -CsPbI₃ Perovskite Nanocrystals with WS₂. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 8(2), 1219–1229, 2019.
- [132] Ren, Y., Chen, J., Ji, D., Sun, Y., Li, C., Improve the quality of HC(NH₂)₂PbI_xBr_{3-x} through iodine vacancy filling for stable mixed perovskite solar cells. *Chemical Engineering Journal*, 123273, 2019.
- [133] Boyd, C. C., Cheacharoen, R., Leijtens, T., McGehee, M. D., Understanding Degradation Mechanisms and Improving Stability of Perovskite Photovoltaics. *Chem. Rev.* 119, 3418–3451, 2018.