

Estudio teórico-experimental del efecto del dopaje en las propiedades estructurales y electrónicas del óxido de indio

Memoria presentada por Samantha Custódio Silva Lemos para optar al grado de doctora en régimen de cotutela por la Universitat Jaume I y por la Universidade Federal de Uberlândia.



Programa de Doctorado en Ciencias

Escuela de Doctorado de la
Universitat Jaume I



Programa de Pós-Graduação em Química

Instituto de Química da Universidade
Federal de Uberlândia

Samantha Custódio

Samantha Custódio Silva Lemos
(doctoranda)

Dirigida por:

Prof. Dr. Juan Manuel Andrés Bort
(director)

Prof. Dra. Renata Cristina Lima
(directora)

Prof. Dra. Lourdes Gracia Edo
(codirectora)

Dr. Iván Sorribes Terrés
(codirector)

Castelló de la Plana, Abril 2021

Financiación recibida

- Beca predoctoral financiada por la Coordenação de Aperfeiçoamento Pessoal de Nível Superior (CAPES), Brasil.
- Beca de estancia en el exterior - PDSE (88881.187798/2018-01), financiada por la Coordenação de Aperfeiçoamento Pessoal de Nível Superior (CAPES), Brasil.

Aos meus pais, Emi e Vander
Ao meu esposo, Pedro Henrique
Às minhas madrinhas, Rosimeire e Fátima
Aos meus queridos irmãos, Karinne, Mariana e Pedro Felipe
À minha bondosa Tia Darci e à minha amorosa irmã, Andreia (in memoriam)

AGRADECIMENTOS

Mais importante que o destino são os aprendizados adquiridos pelo caminho. Durante essa trajetória, eu tive a sorte conhecer pessoas muito especiais que contribuíram de maneira marcante para meu amadurecimento e construção desse trabalho.

Agradeço de todo o coração à minha mãe, Emi e à minha dinha, Fátima, por investirem na minha educação, são meus exemplos de força, superação e compaixão. Ao meu pai, Vander e aos meus irmãos, Karinne, Mariana e Pedro Felipe por todo amor, carinho e incentivo.

Pedro, não tenho palavras para descrever como sou agradecida por ter você ao meu lado nesses quinze anos, companheiro nos momentos bons e também nos difíceis, sempre pude contar com você em tudo.

O Doutorado-sanduíche foi uma valiosa oportunidade e foi determinante para o presente trabalho. Gostaria de agradecer a rica convivência com pesquisadores de relevante saber, em especial a três brazucas, Leonélio, pessoa excepcional e que escolhe o destino da viagem do grupo e não vai. Marcelo fazendo um milhão de coisas e ainda arranjava tempo para fazer felicidade em forma de coxinha, certeza que tem uma ampulheta Vira-tempo¹. Eduardo, meu irmão mineiro nordestino, unindo o melhor dos dois mundos, sou muito grata por toda ajuda prestada principalmente depois do meu retorno para o Brasil.

La estancia en Castellón fue estupenda, cultural y científicamente rica, agradezco la supervisión de Prof. Juan, por la inestimable contribución a mi desarrollo profesional como investigadora, muchísimas gracias por su tiempo, apoyo y confianza. Agradezco a Prof^a Lourdes por la paciencia en iniciarme en el área de Química Teórica y sus herramientas, por su pronta disponibilidad a todo que necesité. Mucho he aprendido con Prof. Iván, he tenido que acelerarme mucho para adecuarme a la rutina de síntesis y pruebas catalíticas, agradezco todo conocimiento compartido durante los procedimientos, análisis y discusión de resultados.

Gostaria de agradecer às matriarcas do GQMIN, Juliane, força e sensibilidade e Fernanda, desprendimento e convicção, duas inspirações atuais de mulheres cientistas.

Sou grata pela proveitosa experiência durante o período, anterior ao Doutorado, que trabalhei na Polícia Militar de Minas Gerais- PMMG, ambiente completamente diferente que resultou

¹ Relógio enfeitado para viagem no tempo na série Harry Potter.

em um aprendizado para a vida, agradeço em especial à minha antiga chefe, Tenente Luciana, exemplo de liderança e serenidade em um ambiente majoritariamente masculino, e aos meus grandes amigos July, Vanessa e Belkior, que fazem toda a diferença na minha vida.

Agradeço à toda minha grande família, tias, tios primos e primas, bem como aos meus sogros, cunhadas e cunhados pela força e incentivo.

Ao trio totalmente demais do ensino médio, que formo com as maravilhosas Mariana e Tamires, sempre presentes, tenho profunda admiração pelas pessoas que se tornaram.

Thiago, do estágio na Contente para a vida, grande amigo, agradeço imensamente as enriquecedoras conversas político-filosóficas durante a quarentena, e claro pelos memes.

Não posso deixar de agradecer aos meus fisioterapeutas de plantão, Bruna Flausino e Hugo Rodrigues, todo o empenho e dedicação foi crucial e essencial nesse processo.

Sou muito grata à Prof. Renata, pela orientação e confiança desde os tempos de Iniciação científica e por ter me apresentado a Ciência de Materiais.

Agradeço aos pupilos, aos mestrandos e doutorandos do GQMIN pela boa convivência no laboratório e pelas frases “motivacionais” de cada dia.

À coordenação do IQ-UFU, à Mayta, à Diretoria de Relações Internacionais na pessoa do Luís Henrique pelo trâmite do convênio de cotutela, a todos os técnicos do Instituto de Química, ao Prof. Edson pelo auxílio nos estudos eletroquímicos e ao Guilherme do Instituto de Física pelas medidas de Raman e Fotoluminescência.

Aos membros da banca por aceitarem o convite e pelas contribuições a serem concedidas.

À CAPES, ao CNPq e à FAPEMIG pelo apoio financeiro.

*“O correr da vida embrulha tudo.
A vida é assim: esquenta e esfria,
aperta e daí afrouxa,
sossega e depois desinquieta.
O que ela quer da gente é coragem”*

João Guimarães Rosa

PUBLICAÇÕES RELACIONADAS À TESE

- S. C. S. Lemos, E. Nossol, J. L. Ferrari, E. O. Gomes, J. Andres, L. Gracia, I. Sorribes, and R. C. Lima. Joint Theoretical and Experimental Study on the La Doping Process in In_2O_3 : Phase Transition and Electrocatalytic Activity. *Inorg. Chem.* 58 (17), 11738-11750, 2019. DOI: 10.1021/acs.inorgchem.9b01728.
- I. Sorribes, S. C. S. Lemos, S. Martín, A. Mayoral, R. C. Lima, J. Andres. Palladium doping of In_2O_3 towards a general and selective catalytic hydrogenation of amides to amines and alcohols. *Catal. Sci. Technol.*, 9, 6965-6976, 2019. DOI:10.1039/C9CY02128K.

RESUMO

O óxido de índio (In_2O_3) é um importante semicondutor de banda larga, apresentando condutividade do tipo n, e características como alta estabilidade e transparência, requeridas em diversas aplicações. Sabe-se que o processo de dopagem constitui uma estratégia sintética eficaz para controle de propriedades como energia de *gap*, morfologia e densidade de portadores de carga. No presente trabalho investigou-se a influência da inserção dos cátions lantânio (La^{3+}) e paládio (Pd^{2+}) nas propriedades estruturais e eletrônicas do In_2O_3 , elucidando como estas dopagens afetam a atividade e as diferentes aplicações catalíticas do óxido em questão. Estes materiais foram sintetizados por meio de uma rota química fácil e rápida, baseada no método hidrotérmico assistido por micro-ondas, seguida por rápida calcinação. Simulações computacionais, baseadas em cálculos periódicos de Teoria do Funcional da Densidade, usando o programa CRYSTAL17, foram realizadas para investigar a geometria, a estrutura eletrônica do *bulk* e das superfícies expostas na morfologia usando o funcional híbrido de troca-correlação B3LYP. Além disso, as morfologias teóricas dos polimorfos cúbico (c- In_2O_3) e romboédrico (r- In_2O_3) foram obtidos por valores das energias de superfície empregando o método de construção Wulff. Os resultados demonstraram que o processo de dopagem com La^{3+} modificou o tamanho e a morfologia das nanoestruturas In_2O_3 e estabilizou a fase romboédrica r- In_2O_3 em relação à fase cúbica c- In_2O_3 , considerada mais estável. A partir dos resultados teóricos foi possível explicar a estabilização relativa da fase romboédrica em relação à fase cúbica, com base na análise das alterações geométricas e redistribuição eletrônica induzida pelo processo de dopagem com íons La^{3+} . A atividade catalítica dos materiais sintetizados foi avaliada para a reação de evolução de O_2 . O In_2O_3 dopado com La^{3+} apresentou atividade eletrocatalítica superior, com um potencial de início menor que o In_2O_3 não dopado, o que pode estar associado ao aumento da densidade de elétrons causada pela inserção do dopante La^{3+} na estrutura do In_2O_3 . Os materiais de In_2O_3 dopados com íons Pd^{2+} apresentaram apenas a estrutura c- In_2O_3 , sem formação de fases secundárias. Esses materiais estão constituídos por nanopartículas de formato arredondado com espécies de Pd^{2+} altamente dispersas na superfície, o que se mostrou essencial para o alto desempenho catalítico. A aplicação destes materiais de Pd- In_2O_3 como catalisadores para a hidrogenação de amidas levou ao desenvolvimento de um novo protocolo catalítico que permite a hidrogenação seletiva desse substrato dando lugar a suas aminas e álcoois correspondentes, sob condições livres de aditivos. Para complementar e racionalizar os resultados experimentais, a dopagem com Pd^{2+} na superfície (111) do In_2O_3 foi investigada e a adsorção e dissociação de H_2 foi avaliada empregando cálculos de primeiros princípios. O presente estudo fornece uma estratégia versátil para a obtenção de nanoestruturas de In_2O_3 dopadas para aplicações práticas.

PALAVRAS CHAVE: In_2O_3 . Método hidrotérmico assistido por micro-ondas. Dopagem. Lantânio. Paládio. Teoria do Funcional da Densidade. Morfologia. Eletrocatalise. Hidrogenação catalítica.

ABSTRACT

Indium oxide (In_2O_3) is an important wide band gap semiconductor that presents a n-type conductivity and characteristics, such as superior stability and transparency, which are required in several applications. It is well known that the doping process constitutes an effective synthetic strategy to control properties such as band gap, morphology and electrical carrier density. The present work has been focused on the influence of the insertion of lanthanum (La^{3+}) and (Pd^{2+}) cations in the structural and electronic properties of In_2O_3 , elucidating how these modifications affect the activity of the referred oxide towards different catalytic applications. These materials were synthesized through a facile and fast chemical route based on a microwave-assisted hydrothermal method with a rapid post-annealing calcination treatment. Computational simulations, based on periodic DFT calculations using the program CRYSTAL17, have been carried out to investigate the geometry, electronic structure of the bulk and exposed surfaces in the morphology using the hybrid B3LYP exchange–correlation functional. Moreover, the morphology of the bcc and rh- In_2O_3 polymorphs have been obtained by surface energies values employing the Wulff construction method. In the present work, it has been demonstrated that the La^{3+} doping process modifies the size and morphology of the In_2O_3 nanostructures and stabilizes the rhombohedral (rh) In_2O_3 phase with respect to the most stable cubic (bcc) polymorph. Theoretical results explain the relative stabilization of the rh-phase with respect to the bcc-phase based on the analysis of geometry changes and electronic redistribution induced by the La^{3+} doping process. The catalytic activity of the synthesized materials has been evaluated for the O_2 evolution reaction (OER). The La-doped In_2O_3 material presents superior electrocatalytic activity, with an onset potential lower than the undoped In_2O_3 material. This can be associated with the increase in electron density caused by the La^{3+} insertion. The Pd^{2+} doped In_2O_3 synthesized material exhibit only the bcc- In_2O_3 structure, and no secondary phases were detected. Furthermore, the samples displayed rounded shaped nanoparticles with highly dispersed Pd^{2+} ions in the surface, which have resulted to be essential for its high catalytic performance. The use of Pd- In_2O_3 materials as catalysts for the aide hydrogenation has allowed for the establishment of novel catalytic protocol for their selective hydrogenation into their corresponding amines and alcohols, under additive-free conditions. To complement and rationalize the experimental results, the Pd doping at In_2O_3 (111) surface has been investigated, and the H_2 adsorption and dissociation has been evaluated employing first principles calculations. The present study provides a versatile strategy for obtaining In_2O_3 and doped In_2O_3 nanostructures for practical applications.

KEYWORDS: In_2O_3 . Microwave assisted hydrothermal method. Doping. Lanthanum. Palladium. Density Functional Theory. Morphology. Electrocatalysis. Catalytic hydrogenation

RESUMEN

El óxido de indio (In_2O_3) es un importante semiconductor de banda ancha que presenta conductividad de tipo n, elevada estabilidad y transparencia, características requeridas en diferentes aplicaciones. El dopaje de óxidos inorgánicos representa una estrategia sintética efectiva para controlar/modificar las propiedades de estos materiales, tales como el intervalo de energía de banda, su morfología y la densidad de portadores de carga. En el presente trabajo de tesis doctoral se ha investigado la influencia de la inserción de cationes La^{3+} y Pd^{2+} en las propiedades estructurales y electrónicas del In_2O_3 , aclarando cómo estas modificaciones afectan a la actividad del referido óxido hacia diferentes aplicaciones catalíticas. Estos materiales se han preparado a través de una ruta sintética rápida y fácil, la cual se basa en una síntesis hidrotermal asistida por microondas, y una posterior calcinación. Las simulaciones computacionales, basadas en cálculos periódicos de DFT utilizando el programa CRYSTAL17, se han llevado a cabo para investigar la geometría, la estructura electrónica del *bulk* y de las superficies expuestas en la morfología utilizando el funcional híbrido de troca-correlación B3LYP. Además, las morfologías teóricas de los polimorfos cúbico, c- In_2O_3 y romboédrico, r- In_2O_3 se han obtenido mediante valores de energías superficiales empleando el método de construcción de Wulff. En el presente trabajo se ha demostrado que el proceso de dopaje con La^{3+} modifica el tamaño y la morfología de las nanoestructuras In_2O_3 y estabilizó la fase romboédrica con respecto a la fase cúbica, a pesar de que esta última fase sea más estable. La estabilización relativa de la fase r- In_2O_3 con respecto a la fase c- In_2O_3 se ha explicado mediante la realización de cálculos teóricos basados en el análisis de las distorsiones de geometría y la redistribución electrónica inducida por el proceso de dopaje con iones La^{3+} . La actividad catalítica de los materiales sintetizados se ha evaluado en la reacción de evolución de O_2 (OER). El material de In_2O_3 dopado con La^{3+} presenta mayor actividad electrocatalítica, con un potencial de inicio menor que el In_2O_3 , hecho que puede asociarse al aumento de densidad de electrones causada por la inserción del dopante La^{3+} en la estructura del In_2O_3 . Los materiales de In_2O_3 dopados con Pd^{2+} presentan únicamente la estructura c- In_2O_3 , sin la presencia de fases secundarias. Estos materiales están constituidos por nanopartículas de forma redondeada con iones de Pd^{2+} altamente dispersos en la superficie que resultaron ser esenciales para su actividad catalítica. La aplicación de estos materiales de Pd- In_2O_3 como catalizadores en la hidrogenación de amidas se ha permitido el desarrollo de un nuevo protocolo catalítico que permite su hidrogenación selectiva para dar lugar a sus correspondientes aminas y alcoholes, en condiciones libres de aditivos. Para complementar y racionalizar los resultados experimentales, se ha investigado el dopaje de Pd en la superficie (111) del In_2O_3 , y se ha evaluado la adsorción y disociación de H_2 en cada superficie empleando cálculos de primeros principios. El presente estudio proporciona una estrategia versátil para obtener nanoestructuras In_2O_3 dopadas para aplicaciones prácticas.

PALABRAS CLAVE: In_2O_3 . Síntesis Hidrotermal en microondas. Dopaje. Lantano. Paladio. Teoría del Funcional de Densidad. Morfología. Electrocatalisis. Hidrogenación catalítica.

LISTA DE FIGURAS

Figura 3.1.1. Representação das bandas de energia de materiais (a) condutores, (b) semicondutores, (c) isolantes.....	6
Figura 3.3.1. Vetores primitivos a_1 e a_2 na rede direta e b_1 e b_2 na rede recíproca (a); célula unitária de Wigner-Seitz na rede direta (b) e Zona de Brillouin na rede recíproca (c).....	12
Figura 3.3.2. Zona de Brillouin da rede cúbica de corpo centrado com caminho: Γ -H-N- Γ -P-H P-N (a); e para a rede romboédrica com caminho: Γ -L- B_1 B-Z- Γ -X Q-F-P ₁ -Z L-P (b).....	13
Figura 3.5.1. Representação do plano pertencente a uma família de planos de rede em um sistema cúbico com índices de Miller (h, k, l)=(001) (a). Um plano pertencente a outra família tem índices de Miller (h, k, l)=(101) (b). Outro plano pertencente a uma terceira família com índices de Miller (h, k, l)=(111) (c).....	17
Figura 3.5.2. Índices de planos usando a notação Miller-Bravais e direções usando notação Miller de três índices na rede hexagonal.....	18
Figura 4.1. Esquema representativo das etapas envolvidas no presente trabalho.....	27
Figura 6.2.1. Supercélula da estrutura cúbica do In_2O_3 , onde os átomos de índio são representados pelas esferas cinzas, o oxigênio pelas esferas vermelhas e o lantânio pelas esferas rosas (note que cada esfera contribui com 1/8, totalizando um átomo de La na supercélula).....	39
Figura 6.3.1. Distribuição de cargas em planos para três sequências de empilhamento paralelas à superfície classificadas de acordo com Tasker. Sendo elas, Tipo-1 com ânions e cátions iguais em cada plano (a); Tipo-2 com planos carregados, mas momento de dipolo líquido nulo perpendicular à superfície (b) e Tipo-3, planos carregados e momento de dipolo não nulo normal à superfície (c).....	40
Figura 6.4.1. Forma de cristal de equilíbrio de In_2O_3 determinada pela Construção de Wulff para anisotropias de tensão superficial. Visualização a partir da direção [011].....	43
Figura 7.1.1. Representação esquemática da célula unitária da estruturas c- In_2O_3 (a) e r- In_2O_3 (b).....	46

Figura 7.1.2. Superfícies calculados da estrutura c-In ₂ O ₃ calculadas: (111), (110), (211), (100) reduzida e (100) oxidada e comprimento das ligação In-O dos átomos expostos.....	48
Figura 7.1.3. Mapa das morfologias do c-In ₂ O ₃ , levando em consideração as superfícies (100), (110), (111) e (211) (com energia superficial expressa em J m ⁻²).....	49
Figura 7.1.4. Superfícies calculados da estrutura r-In ₂ O ₃ calculadas: (001), (011), (101), (100) reduzida e (100) oxidada e comprimento das ligação In-O dos átomos expostos.....	50
Figura 7.1.5. Mapa das morfologias do r-In ₂ O ₃ , levando em consideração as superfícies (100), (001), (110), (111), (011) e (101) (com energia superficial expressa em J·m ⁻²).....	51
Figura 7.2.1. Refinamento Rietveld dos difratogramas de DRX para as amostras In ₂ O ₃ e La-In ₂ O ₃ . As respectivas estruturas cristalinas obtidas pelos refinamentos, compreendendo as fases cúbica e romboédrica, são mostrados no canto superior direito.....	53
Figura 7.2.2. Imagens MEV-FEG das amostras de In ₂ O ₃ (a), 4% La-In ₂ O ₃ (b) e EDX da amostra 4% La-In ₂ O ₃ (c). A inserção em (c) representa o mapeamento elemental da amostra de 4% La-In ₂ O ₃	57
Figura 7.2.3. Imagens obtidas por MET das nanoestruturas de In ₂ O ₃ (a) e 4% La-In ₂ O ₃ (b). Imagens de alta resolução das amostras de In ₂ O ₃ (c, d) e de 4% La-In ₂ O ₃ (e, f).....	58
Figura 7.2.4. Espectros Raman das amostras de In ₂ O ₃ e La-In ₂ O ₃ (a). Espectros de absorvância das amostras de In ₂ O ₃ e La-In ₂ O ₃ , no detalhe um gráfico de (αhν) ² versus a energia de cada amostra (b). Comparação entre as posições teórica e experimental dos modos ativos no Raman das amostras In ₂ O ₃ (c) e La-In ₂ O ₃ (d).....	59
Figura 7.2.5. Estrutura de bandas das estruturas sem dopagem c-In ₂ O ₃ (a), r-In ₂ O ₃ (c), c-In ₂ O ₃ dopado com 12,5% de La ³⁺ (e), r-In ₂ O ₃ dopado com 12,5% de La ³⁺ (g). Densidade de estados projetados em átomos para estruturas sem dopagem c-In ₂ O ₃ (b), r-In ₂ O ₃ (d), c-In ₂ O ₃ dopado com 12,5% de La ³⁺ (f) e r-In ₂ O ₃ dopado com 12,5% de La ³⁺ (h).....	62
Figura 7.2.6. Espectros de fotoluminescência das amostras In ₂ O ₃ e La-In ₂ O ₃	63
Figura 7.2.7. Voltamograma do substrato ITO sem filme depositado, e dos filmes In ₂ O ₃ e La-In ₂ O ₃ em tampão fosfato, pH 13.....	64
Figura 7.2.8. Bolhas de gás O ₂ formadas no filme de In ₂ O ₃ dopado com La ³⁺ durante a aplicação de 1,2 V.....	65

Figura 7.2.9. Voltamogramas em tampão fosfato 0,1 mol·L ⁻¹ em diferentes valores de pH (7, 9, 11 e 13) para os filmes de In ₂ O ₃ (a) e La-In ₂ O ₃ (b).....	66
Figura 7.3.1. Difratoformas de raios X das amostras de In ₂ O ₃ puro e dopado com Pd.....	67
Figura 7.3.2. Espectros Raman de amostras de In ₂ O ₃ puro e dopado com 1, 3, 6 e 9% Pd.....	68
Figura 7.3.3. Espectros de fotoluminescência de amostras de In ₂ O ₃ puro e dopado com Pd.....	70
Figura 7.3.4. Imagens de TEM da amostra de In ₂ O ₃ puro (a) e 9% Pd -In ₂ O ₃ (b). As imagens de alta resolução são mostradas no interior.....	71
Figura 7.3.5. Imagem da amostra 9% Pd-In ₂ O ₃ obtida por STEM e na parte inferior o mapeamento elemental de In, Pd e O (a). Imagens de baixa (b) e alta (c) ampliação para amostra 9% Pd-In ₂ O ₃ obtida por HAADF-STEM corrigido por Cs.....	72
Figura 7.3.6. Representação da reação de hidrogenação da benzanilida (1) com formação dos possíveis produtos anilina (2) e álcool benzílico (3), e do subproduto N-benzinalina (4) sob as condições indicadas.....	73
Figura 7.3.7. Conversão de benzanilida (1) e rendimento de anilina (2), álcool benzílico (3) e N-benzilanilina (4) por tempo de reação na presença dos catalisadores In ₂ O ₃ (a), 1,0% Pd- In ₂ O ₃ (b), 3,0% Pd- In ₂ O ₃ (c), 6,0% Pd-In ₂ O ₃ (d), 9,0% Pd-In ₂ O ₃ (e) e taxa de conversão de benzanilida em função da % de dopante (f).....	74
Figura 7.3.8. Difratoformas da amostra 9,0% Pd-In ₂ O ₃ antes e após a reação catalítica.....	77
Figura 7.3.9. Imagens obtidas por MET do catalisador 9% Pd-In ₂ O ₃ (R1) recuperado após a reação catalítica (a). A imagem HRTEM é mostrada no interior. Imagem STEM e mapeamento por EDX dos elementos In, O e Pd para o catalisador 9% Pd-In ₂ O ₃ (R1) (b). Imagens de baixa (c) e alta (d) ampliação para a análise HAADF-STEM corrigida por Cs (aberração esférica) do catalisador 9% Pd-In ₂ O ₃ (R1). As setas vermelhas apontam para as nanopartículas de Pd formadas e os planos correspondentes são mostradas no detalhe.....	77

Figura 7.3.10. Experimentos de reutilização do catalisador na hidrogenação da benzanilida (1). Condições de reação: 1 (0.2 mmol), catalisador (30 mg), tolueno (3.2 mL), 60 bar H ₂ , 160 °C, 15 h.....	78
Figura 7.3.11. Espectros fotoeletrônicos fotoeletrônica de raios X de In 3d dos catalisadores 9%Pd- In ₂ O ₃ (a), 9%Pd- In ₂ O ₃ - R1 (b), 9% Pd- In ₂ O ₃ - R1-250 (c) e 9% Pd- In ₂ O ₃ R1-400 (d).....	79
Figura 7.3.12. Espectros fotoeletrônicos de raios X de Pd 3d catalisadores 9%Pd-In ₂ O ₃ (a), 9%Pd- In ₂ O ₃ - R1 (b), 9% Pd- In ₂ O ₃ - R1-250 (c) e 9% Pd- In ₂ O ₃ R1-400 (d).....	80
Figura 7.3.13. Espectros fotoeletrônicos de raios X de O 1s dos catalisadores 9% Pd- In ₂ O ₃ (a), 9% Pd-In ₂ O ₃ - R1 (b), 9% Pd-In ₂ O ₃ - R1-250 (c) e 9% Pd-In ₂ O ₃ R1-400 (d) e análise dos defeitos de oxigênio (C _{Odefeito}).....	82
Figura 7.3.14. Esquema indicativo da hidrogenação de amidas cíclicas utilizando o catalisador 9% Pd-In ₂ O ₃ . ^a Determinação por Cromatografia Gasosa usando n-hexadecano como padrão interno.....	85
Figura 7.3.15. <i>Slabs</i> das superfícies (111) de In ₂ O ₃ sem dopagem e dopados com Pd. As esferas rosa representam átomos de índio, esferas vermelhas, átomos de oxigênio e as azuis, átomos de paládio.....	89
Figura 7.3.16. Esquema representativo das superfícies (111) de In ₂ O ₃ dopadas com Pd submetidas à reação catalítica. As esferas rosa representam átomos de índio, esferas vermelhas, átomos de oxigênio e as azuis, átomos de paládio.....	91
Figura 7.3.17. Construção representativa em 3D das superfícies de densidade de carga para os <i>slabs</i> de In ₂ O ₃ e Pd-In ₂ O ₃ . A aproximação da molécula de H ₂ é apresentada para os <i>slabs</i> In ₂ O ₃ , Pd-In ₂ O ₃ (1), (2) and (3)	92
Figura 7.3.18. Adsorção da molécula de H ₂ sobre os <i>slabs</i> In ₂ O ₃ (a) e Pd-In ₂ O ₃ (1) (b). Dissociação heterolítica (c) e homolítica (d) da molécula de H ₂ no In ₂ O ₃ . Dissociação heterolítica Pd-In ₂ O ₃ (1) (e) e vista superior (f).....	94
Figura 7.3.19. Adsorção da molécula de H ₂ sobre os <i>slabs</i> Pd-In ₂ O ₃ (2) (a) e Pd-In ₂ O ₃ (3) (b). Dissociação homolítica no Pd-In ₂ O ₃ (2) (c) e heterolítica no Pd-In ₂ O ₃ (3) (d) da molécula de H ₂	96

Figura 7.3.20. Vista superior da configuração do <i>slab</i> Pd-In ₂ O ₃ (2) antes (a) e depois da dissociação homolítica do H ₂	96
Figura 7.3.21. Perfil energético comparativo para adsorção e dissociação da molécula de H ₂ nos slabs In ₂ O ₃ , Pd- In ₂ O ₃ (1), (2) e (3).....	97
Figura 7.3.22. Formação de hidreto resultante da clivagem de H ₂ nos <i>slabs</i> Pd-In ₂ O ₃ (4) (a) e Pd-In ₂ O ₃ (5) (b).....	102

LISTA DE TABELAS

Tabela 3.2.1. Indicação dos sistemas cristalinos, relação entre os parâmetros de rede e apresentação dos respectivos retículos de Bravais.....	10
Tabela 7.2.1. Parâmetros de rede para as amostras de In_2O_3 e coeficientes de confiabilidade obtidos pelo método de refinamento Rietveld.....	50
Tabela 7.2.2. Parâmetros celulares calculados, a e c (em Å), a diferença de energia $E_c - E_r$ (em Hartree) entre as estruturas cúbica e romboédrica das estruturas In_2O_3 sem dopagem e dopada com La em diferentes %. 8b e 24d referem-se às posições Wyckoff do c- In_2O_3	54
Tabela 7.2.3. Distâncias de ligação La-O e In-O (em Å) na coordenação local dos cátions In^{3+} e La^{3+} nas estruturas cúbica do In_2O_3 dopada com La e sem dopagem. (8b) e (24d) referem-se às posições Wyckoff. Entre parênteses, o número de ânions O2-coordenados.....	55
Tabela 7.2.4. Distâncias de ligação La-O e In-O (em Å) na coordenação local para cátions In^{3+} e La^{3+} nas estruturas romboédricas do In_2O_3 dopado com La e sem dopagem. Entre parênteses, o número de ânions O coordenados.....	55
Tabela 7.2.5. Ângulos médios de ligação O-In-O e O-La-O (em graus, °) de clusters nas estruturas cúbica e romboédrica do In_2O_3 dopadas com La e sem dopagem.....	56
Tabela 7.3.1. Os valores de FWHM para o pico (222) nos padrões de DRX e para a banda localizada em 306 cm^{-1} no espectro Raman. Tamanhos estimados de cristalitos obtidos pelo método de Debye – Scherrer.....	69
Tabela 7.3.2. Valores de conversão de benzanilida (1) por catalisador e rendimento (%) de anilina (2), álcool benzílico (3) e N-benzilanilina (4).....	75
Tabela 7.3.3. Hidrogenação da benzanilida (1) catalisada pelo catalisador 9% Pd- In_2O_3	76
Tabela 7.3.4. Hidrogenação de amidas para aminas e álcoois catalizada por 9% Pd- In_2O_3	84
Tabela 7.3.5. Parâmetro de rede calculados, a (em Å) e V(em Å ³) e a energia E (em Hartree) para as estruturas cúbicas do In_2O_3 sem dopagem e dopadas com Pd a 12,5 %. 8b e 24d referem-se às posições Wyckoff do c- In_2O_3	86

Tabela 7.3.6. Distâncias das ligações Pd-O e In-O (em Å) na coordenação local dos cátions In ³⁺ and Pd ²⁺ para as estruturas (<i>bulk</i>) 12,5 % Pd ²⁺ (8b) e 12,5 % Pd ²⁺ (24d) calculadas. (8b) e (24d) se referem às posições de Wyckoff. Dentro dos parênteses está o número de O coordenados.....	87
Tabela 7.3.7. Distâncias das ligações Pd-O e In-O (em Å) na coordenação local dos cátions In ³⁺ and Pd ²⁺ para a estrutura (<i>bulk</i>) 12,5 % Pd ²⁺ (8b e 24d). Dentro dos parênteses está o número de oxigênios coordenados.....	88
Tabela 7.3.8. Energias (E _{slab}) e energias superficiais (E _{surf}) dos <i>slabs</i> indicados.....	90
Tabela 7.3.9. Energias de adsorção E _{ads} em (eV) para a molécula de H ₂ , e para as dissociações homolítica e heterolítica nos respectivos <i>slabs</i>	94
Tabela 7.3.10. Carga de Mulliken dos hidrogênios no processo de adsorção (Q _{ads}) e dissociação (Q _{diss}) e a sobreposição de população entre o hidrogênios e os átomos vizinhos (n _{H-E}).....	99
Tabela 7.3.11. Variação de carga de Mulliken ΔQ (Q _f -Q _i), diferença entre a carga depois e antes da dissociação da molécula de H ₂ para os átomos nos quais o hidrogênio se conecta e para os átomos vizinhos que sofreram significava variação. E somatório em módulo da diferença de cargas ∑ ΔQ resultado da dissociação do H ₂ em cada <i>slab</i>	100
Tabela 7.3.12. Energias referente à formação de hidreto nos <i>slabs</i> Pd-In ₂ O ₃ (4) e (5).....	101

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

- DFT**- Teoria do Funcional de densidade, do inglês, “*Density functional theory*”
- DOS**- Densidade de estados, do inglês, “*Density of states*”
- FWHM** - Largura à meia altura, do inglês, “*Full width at half maximum*”
- GGA** - Aproximação de gradiente generalizado, do inglês, “*Generalized Gradient Approximation*”
- HAADF** - Detector de campo escuro anular de alto ângulo, do inglês, “*High Angle Annular Dark Field detector*”
- HF** - Hartree Fock
- IBZ** - Zona irreduzível de Brillouin, do inglês, “*Irreducible Brillouin zone*”
- ITO** – Óxido de índio dopado com estanho, do inglês, “*Indium Tin Oxide*”
- LDA** - Aproximação de gradiente local, do inglês, “*Local Density Approximation*”
- NHE** – Eletrodo de hidrogênio, do inglês, “*Normal Hydrogen Electrode*”
- OER** - Reação de evolução de oxigênio, do inglês, “*Oxygen evolution reaction*”
- PEG** - Polietilenoglicol
- SCF** - Campo auto consistente, do inglês, “*Self Consistent Field*”
- STEM** - Microscópio eletrônico de varredura por transmissão, do inglês, “*Scanning Transmission Electron Microscopy*”
- THF** – Tetraidrofurano, do inglês, “*Tetrahydrofuran*”
- XPS** - Espectroscopia fotoeletrônica por raios X, do inglês, “*X-ray Photoelectron Spectroscopy*”

Sumário

1. INTRODUÇÃO	1
1.1. Química do Estado Sólido.....	1
1.2. Óxido de Índio (In_2O_3)	2
1.3. Modificação da rede por dopagem	3
2. JUSTIFICATIVA	5
3. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA.....	5
3.1. Teoria de Bandas em sólidos	6
3.2. Estrutura cristalina	8
3.3. Espaço recíproco, célula de Wigner–Seitz e Zona de Brillouin	11
3.4. Estrutura de bandas e densidade de estados	13
3.5. Planos Cristalinos	15
3.6. DFT	19
3.7. Funcionais	23
4. OBJETIVOS	27
5. METODOLOGIA EXPERIMENTAL.....	29
5.1. Aquecimento por micro-ondas	29
5.2. Síntese das nanoestruturas	30
5.2.1. Obtenção do In_2O_3 puro e dopado com La^{3+}	30
5.2.2. Obtenção do In_2O_3 puro e dopado com Pd^{2+}	31
5.3. Técnicas de Caracterização	31
5.3.1. Difração de raios X (DRX).....	31
5.3.2. Espectroscopia Raman	33
5.3.3. Microscopia eletrônica de Varredura (MEV) e Transmissão (MET)	33
5.3.4. Espectroscopia de reflectância difusa na região do Ultravioleta e visível (UV-vis)	34
5.3.5. Fotoluminescência (FL)	35
5.3.6. Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS)	36
5.4. Aplicações	36
5.4.1. Eletroquímica.....	36
5.4.2. Catálise Heterogênea.....	36
6. METODOLOGIA COMPUTACIONAL.....	38
6.1. Pseudopotenciais	38
6.2. Supercélula	39
6.3. Estruturas 2D: Slabs	40

6.4. Construção de Wuff	42
6.5. Recursos computacionais	43
7. RESULTADOS E DISCUSSÃO	46
7.1. Estruturas e superfícies do In_2O_3	46
7.2. In_2O_3 dopado com íons lantânio	52
7.2.1. Estudo estrutural, morfológico e eletrônico	52
7.2.2. Reação de evolução de oxigênio	63
7.3. In_2O_3 dopado com íons paládio	67
7.3.1. Estudo estrutural, morfológico e eletrônico	67
7.3.2. Aplicação como catalisador em reação de hidrogenação	72
7.3.3. Estudo de adsorção de H_2	87
8. CONCLUSÕES	104
9. PERSPECTIVAS FUTURAS.....	106
10. REFERÊNCIAS	107

1. Introdução

1.1. Química do estado sólido

A Química Inorgânica do estado sólido compreende o estudo de metodologias sintéticas e abordagens para projetar materiais com propriedades físico-químicas adequadas, visando as mais diversas aplicações, abrangendo materiais como cerâmicas, metais, semicondutores e compósitos, sendo que esse último, envolve a combinação de diferentes materiais. Constituindo, dessa maneira, uma área que desperta grande interesse, envolvendo estreita relação com a física do estado sólido, cristalografia, termodinâmica e ciência dos materiais.

Fortemente atrelado a esse campo de estudo, temos a nanociência, que envolve o estudo das novas propriedades que a matéria pode exibir quando organizada em dimensões nanométricas e o desenvolvimento de procedimentos para a manipulação de matéria para produção de entidades nanométricas para fins práticos. Esta é uma área de investigação dinâmica, atual e atraente, em parte, devido às potenciais aplicações tecnológicas, incluindo, catalisadores, sensores, células solares, pigmentos e outros.

Grandes avanços foram obtidos no campo da matéria condensada a partir da evolução da simulação teórica. A Química Teórica e Computacional envolve o desenvolvimento de metodologias que permitem simular o comportamento da matéria, fornecendo dados precisos de reatividade, comprimentos de ligação, defeitos, estrutura de bandas, entre outros (BRENNAN et al., 2013; DEEKSHITHA; SRIVASTAVA; CHANDIRAMOULI, 2016; FUKS et al., 2011). A possibilidade de obter e racionalizar a geometria e propriedades estruturais, assim como compreender processos de nucleação e crescimento de partículas representam um grande avanço para a Ciência de materiais. Dessa maneira, um estudo que permita compreender a formação da morfologia e que agregue informações estruturais detalhadas torna-se uma importante ferramenta para a implementação de métodos experimentais. Andrés et al., (ANDRES et al., 2015) combinou estudos teóricos e resultados experimentais elucidando aspectos como as propriedades eletrônicas, estruturais e energéticas na formação da morfologia de diferentes materiais. Gracia *et al.* (GRACIA et al., 2012), a partir de cálculos, estabeleceram uma ordem de estabilidade para os polimorfos do CaSO₄, caracterizando a geometria e as propriedades vibracionais, com boa correspondência com dados experimentais.

A Química do estado sólido e a Ciência de Materiais estão inter-relacionadas, principalmente devido aos aspectos no tocante à síntese e processamento, estrutura e composição, propriedades e desempenho. A modulação de propriedades eletrônicas e controle de morfologia e tamanho de nanoestruturas por meio de métodos de sínteses é determinante

para a obtenção de materiais com características únicas e de grande relevância. Materiais como óxidos transparentes semicondutores (GUIZZARDI et al., 2020a), pontos quânticos (VELA et al., 2008), compósitos (GARCÍA-FERNÁNDEZ et al., 2020) e materiais híbridos (YE et al., 2014) têm sido desenvolvidos e apresentam relevante importância nesse campo.

1.2. Óxido de índio (In_2O_3)

O óxido de índio (In_2O_3) é um semicondutor de banda larga do tipo n , mesmo na ausência de doadores adicionados intencionalmente (BIERWAGEN, 2015). Esse material oferece uma ampla gama de aplicações, como eletrônicos transparentes (GUIZZARDI et al., 2020b), sensores (IBRAHIM; TEMERK, 2015; TEMERK; IBRAHIM, 2016), dispositivos fotovoltaicos (MUÑOZ et al., 2018), diodos emissores de luz (ZHAO et al., 2017), células solares (CHEN et al., 2018) e sensores de gás (CHAVA et al., 2019; YANG et al., 2018).

Entre os polimorfos reportados do In_2O_3 estão as fases cúbica e romboédrica (DE BOER et al., 2016). A estrutura cúbica centrada no corpo (c- In_2O_3) é a mais estável com constante de rede no valor de $a = b = c = 10,118 \text{ \AA}$, na qual cada cátion In^{3+} está situado no centro de um cubo distorcido com apenas seis vértices ocupados por ânions de oxigênio, enquanto os dois vértices restantes estão vazios (WANG et al., 2006). O polimorfo romboédrico, considerado uma fase meta estável (r- In_2O_3) é obtido em altas temperaturas e pressões, com parâmetros de rede $a = b = 5,478 \text{ \AA}$ e $c = 14,510 \text{ \AA}$, e nesse arranjo os cátions In^{3+} estão coordenados octaedralmente a duas camadas de ânions de oxigênio (FARVID; DAVE; RADOVANOVIC, 2010).

As transições de fase do In_2O_3 são consideradas um aspecto interessante a ser investigado, uma vez que os diferentes polimorfos exibem propriedades específicas que afetam diretamente o desempenho das aplicações desejadas (YIN; CAO, 2012). Koch *et al.* (KÖCK et al., 2017) observaram a partir de medidas de adsorção que o r- In_2O_3 apresenta predominantemente sítios ácidos de Lewis em comparação ao c- In_2O_3 , observando em seu experimento de reforma do vapor de metanol, uma seletividade a CO_2 superior para o c- In_2O_3 . Wu *et al.* (WU et al., 2015) investigaram as atividades fotocatalíticas das nanoestruturas r- In_2O_3 e c- In_2O_3 e obtiveram uma maior eficiência na degradação da tetraciclina usando r- In_2O_3 . Materiais que apresentam mistura de fases também têm sido reportados, uma amostra de In_2O_3 com fases cúbica e romboédrica coexistentes apresentou bom desempenho na detecção de NO_2 , com excelente seletividade e estabilidade (LI et al., 2014).

A existência de defeitos, como vacâncias de oxigênio ou a presença de dopantes, permite diminuir a recombinação elétron-buraco, podendo aumentar processos de transferência de elétrons (GAN et al., 2013). Desse modo o estudo da estrutura, assim como dos defeitos é fundamental para compreender aspectos que alteram, por exemplo, a densidade de portadores de carga, um fator que afeta diretamente a eficiência do material (NAGATA, 2019; ZHANG et al., 2018b). Além disso a morfologia das partículas é uma característica fundamental em diversas aplicações, representando uma forma de modular propriedades do material. Shi *et al.* (SHI et al., 2020) mostraram que a morfologia foi determinante para a condutividade do In_2O_3 aplicado como sensor, além de considerar aspectos como área superficial, tamanho de partícula, proporção estequiométrica de oxigênio no material, o autor atribui a mudança de resistência intrínseca do material ao arranjo morfológico. Estudos de superfícies atentam para o fato de que peculiaridades existentes entre as distintas superfícies resultam em reatividades diferentes, afetando a performance do material em aplicações específicas (CHEN et al., 2019; POSADA-BORBÓN; GRÖNBECK, 2019; SUN et al., 2019). O desenvolvimento de metodologias sintéticas é importante para estabelecer as características do material, por exemplo, Gu *et al.* (GU et al., 2018) empregaram condições redutoras, variação de parâmetros, como o tempo de reação, a fim de variar a concentração de vacâncias de oxigênio e encontrar a proporção ideal para melhorar as propriedades sensoriais do In_2O_3 . Davies *et al.* (DAVIES et al., 2019) exploraram as características da formação de In^+ na superfície do In_2O_3 sob condições redutoras combinando medidas de fotoemissão de raios X com cálculos de primeiros princípios.

1.3. Modificação da rede por dopagem

O In_2O_3 se mostra como uma matriz adequada que comporta a inserção de diferentes tipos de dopantes, como metais de transição e terras raras. Estudos mostram que o limite da solubilidade do dopante na matriz está relacionado com a quantidade de defeitos formados tolerada pela rede cristalina (WALSH et al., 2013).

Os processos de dopagem na matriz de óxidos constituem uma abordagem útil para modificar as propriedades do material, como modulação da energia de *gap*, estabilização de determinada fase, controle da morfologia das partículas e alteração de densidade de portadores de carga na superfície (APOSTOLOV; APOSTOLOVA; WESSELINOWA, 2018; ÖKTE, 2014; OUACHA; KLEINEBERG; ALBRITHEN, 2017; XU et al., 2018). Estudos abordando o efeito da dopagem na estrutura do In_2O_3 foram realizados por de Xu *et al.* (XU et al., 2018), no qual propuseram uma seleção de metais de transição como dopantes para obter uma maior

densidade de portadores de carga e transparência óptica. Farvid *et al.* (FARVID; HEGDE; RADOVANOVIC, 2013) avaliaram o efeito da dopagem de Cr^{3+} na rede do hospedeiro In_2O_3 , atribuindo à estabilização da fase $r\text{-In}_2\text{O}_3$ metaestável à inibição do crescimento de nanopartículas devido à presença de íons dopantes na mistura de reação, enquanto que Li *et al.* (LI *et al.*, 2014) mostraram a dependência do processo de transição de fase e transformação morfológica provocada pela concentração de dopante no In_2O_3 dopado com Zn.

Os processos de dopagem envolvendo elementos de terras raras têm sido propostos como uma rota para controlar o tamanho, a morfologia e até a estabilização de uma fase cristalográfica específica (GU *et al.*, 2018; KERITI *et al.*, 2018, 2019; PRIYANKA *et al.*, 2016; ZHANG; WANG; ZHANG, 2013). Em particular, o cátion La^{3+} é conhecido por desempenhar um papel crucial em processos fotocatalíticos. Por exemplo, Oppong *et al.* (OPPONG *et al.*, 2018) atribuíram a diminuição da taxa de recombinação elétron-buraco no ZnO devido aos orbitais vazios 4f e 5d do íon La^{3+} utilizado como dopante, e Wei *et al.* (WEI *et al.*, 2018) alcançaram um desempenho mais alto na detecção de H_2S devido a uma capacidade aprimorada de adsorver as espécies de oxigênio ionizadas na superfície do In_2O_3 relacionada à dopagem com cátions La^{3+} .

A estrutura cúbica de corpo centrado $c\text{-In}_2\text{O}_3$ mostrou-se ativa em várias aplicações catalíticas, como em reações de hidrogenação do ácido acético (CHEN *et al.*, 2019) e de CO_2 (MARTIN *et al.*, 2016). Em se tratando de sistemas catalíticos, a inserção de cátions Pd^{2+} em diversas matrizes é reconhecida por facilitar a quebra da ligação do hidrogênio e por gerar vacâncias de oxigênio em redes cristalinas de óxidos. Além disso, a presença de Pd^{2+} permite a geração de sítios interfaciais capazes de ativar reagentes, facilitando, assim, a reação de hidrogenação (ALBANI *et al.*, 2017; LYU *et al.*, 2018; SHLYAPIN; SMIRNOVA, 2013). Aspectos envolvendo a reatividade da superfície do In_2O_3 como suporte para clusters de Pd metálico foram avaliados na hidrogenação de CO_2 à metanol por Ye *et al.* (YE *et al.*, 2014), enquanto que a decomposição do metanol sob a superfície reduzida do In_2O_3 dopado com Pd, com formação de uma liga Pd-In, foi teoricamente investigada pelo mesmo autor, sendo qualificada como não favorável (YE; LIU; GE, 2012a). Além disso, os efeitos sinérgicos do metal suportado na superfície do In_2O_3 foram explorados por cálculos, que indicaram que a substituição dos cátions In^{3+} por Pd^{2+} , juntamente com a formação de átomos de Pd depositados na superfície, resultou na formação de aglomerados de baixa nuclearidade, formando uma estrutura com alta reatividade e estabilidade (FREI *et al.*, 2019), demonstrando que diferentes arquiteturas são possíveis e que essas afetam diretamente a performance do material.

2. Justificativa

O In_2O_3 oferece perspectivas como material ativo em novas aplicações, como em eletrônicos transparentes, e também no aprimoramento das aplicações existentes. Melhorias podem surgir a partir de modificações na condutividade ou na morfologia, as quais podem ser realizadas mediante o controle de parâmetros de síntese e modificação da rede por dopagem. Tendo em vista estudos prévios envolvendo a inserção de elementos de terras raras em matrizes óxidas (LEMOS et al., 2017; PRIYANKA et al., 2016), o presente estudo lida com o emprego do elemento dopante La^{3+} , dado seu potencial de causar grande distorsão na rede cristalina. Com relação à dopagem com um cátion de metal de transição, os estudos com materiais dopados com Pd^{2+} foram desenvolvidos devido aos melhores resultados apresentados nos testes catalíticos iniciais frente a outros dopantes como Fe, Cu, Co e Ru.

Dentro deste contexto, a Química Teórica e Computacional junto com à Química de Materiais na busca pela obtenção de materiais que apresentem propriedades específicas, utilizando um método de síntese eficiente, representa um grande diferencial, uma vez que permite uma descrição eletrônica e estrutural mais aprofundada, contribuindo para o desenvolvimento das funcionalidades do material.

3. Fundamentação Teórica

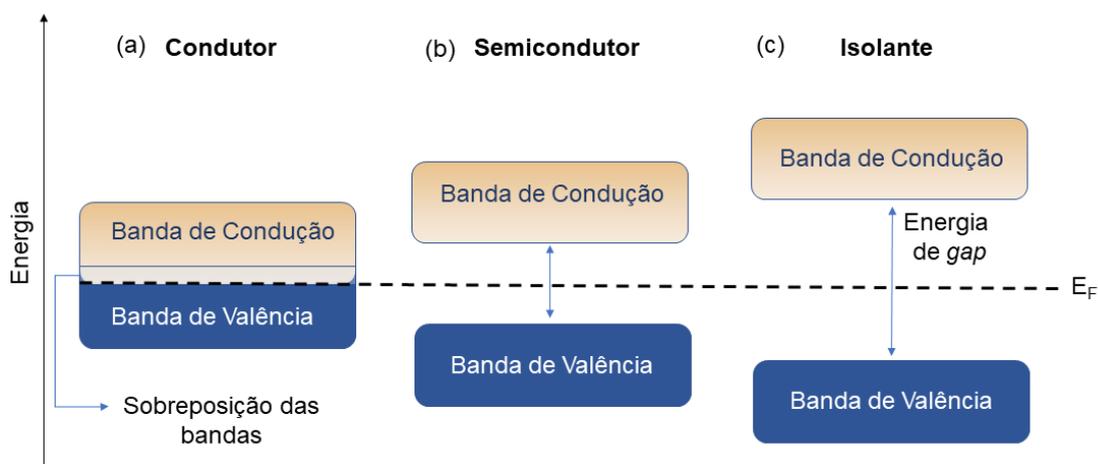
3.1. Teoria de Bandas em sólidos

A estrutura de bandas de um sólido descreve o faixa de níveis de energia ocupados por elétrons, e a diferença de energia para alcançar os níveis desocupados. A teoria de bandas deriva dos estados permitidos de energia e a diferença de energia entre bandas a partir da análise de funções de onda mecânico-quânticas em sistemas periódicos, essa teoria consegue explicar propriedades físicas dos sólidos, como condutividade elétrica e absorção óptica, permitindo a compreender a aplicabilidade dos dispositivos como sensores, células solares etc.

A combinação dos orbitais atômicos dos átomos constituintes do arranjo periódico do sólido resulta na formação de orbitais moleculares, sendo que, quanto mais átomos são adicionados, maior o número de orbitais moleculares e menor a diferença de energia entre os mesmos, tendendo a um espaçamento ínfimo de energia, levando à sua representação como bandas contínuas, sendo o conjunto de níveis ocupados denominado como banda de valência (BV) e o de níveis desocupados como banda de condução (BC) (BAND; AVISHAI, 2013; PEREA SOLANO, 2004).

Na Figura 3.1.1 temos um esquema que permite visualizar a diferença entre condutores, isolantes e semicondutores. Nota-se que nos isolantes, os elétrons na BV são separados por uma grande diferença de energia da BC; em condutores como metais, a BV se sobrepõe à BC e em semicondutores existe uma diferença de energia menor entre as BV e BC.

Figura 3.1.1. Representação das bandas de energia de materiais (a) condutores, (b) semicondutores, (c) isolantes.



Fonte: A autora

Para os metais, a banda de valência está parcialmente preenchida possibilitando que os estados dos elétrons sejam alterados por ação de um campo elétrico, resultando na condução elétrica. No entanto, em isolantes, a banda de valência está completamente preenchida e a separação entre as bandas requer uma alta energia para que os elétrons da banda de valência sejam promovidos para a banda de condução. Quando essa energia se torna acessível, temos um material semiconductor. Dessa maneira o caráter condutor será dependente do valor da diferença de energia entre esses níveis ocupados e os níveis disponíveis na BC (BAND; AVISHAI, 2013).

O semiconductor poderia inicialmente ser classificado como isolante, mas sua condutividade, quando medida em temperatura finita, é diferente de zero, ou seja, a condutividade para um semiconductor é dependente da temperatura, pois a 0 K os elétrons estão distribuídos apenas na BV não havendo portadores de carga livres, no entanto, com o aumento da temperatura, os elétrons excitados podem se mover em resposta a um campo elétrico ocupando níveis na BC e ocasionando buracos na BV, propiciando a formação do par elétron-buraco responsável pela condutividade elétrica (BARRY CARTER; GRANT NORTON, 2007). Portanto, um semiconductor pode ser classificado como um material que apresentam condutividade elétrica intermediária, entre a de um bom condutor e um isolante.

Um parâmetro importante na teoria de bandas é o nível de Fermi (E_F), definido como a energia do estado mais alto ocupado. A posição do nível de Fermi em relação à BC é um fator crucial na determinação das propriedades elétricas (HE, 2020). Os materiais semicondutores podem ser classificados como intrínsecos ou extrínsecos. Os semicondutores intrínsecos não possuem impurezas adicionadas a sua rede cristalina e suas propriedades de condução advêm de defeitos existentes na própria estrutura do material (GASPARI, 2019). Nos semicondutores extrínsecos tem-se a adição de um elemento dopante, estranho à estrutura do semiconductor, capaz de fornecer portadores de carga (elétrons ou buracos), alterando a condutividade de desse material. Tanto o processo de formação de defeitos como a inserção de dopante em determinada matriz, pode resultar em condutividade do tipo p ou tipo n , alterando a posição do nível de Fermi. A condutividade tipo p está relacionada a uma deficiência de elétrons de valência, gerando os buracos, e a tipo n envolve uma contribuição de elétrons livres, aumentando, em ambos os casos, a condutividade do semiconductor (BARRY CARTER; GRANT NORTON, 2007).

O In_2O_3 se configura como um semiconductor intrínseco de tipo n . No material do tipo n , o nível de Fermi se encontra mais próximo da BC, existindo níveis de energia com elétrons

que podem ser excitados para a BC. No material do tipo p , buracos formados próximos a BV permitem que elétrons da BV sejam mais facilmente excitados, deixando buracos, como portadores de carga, na BV. Nesse tipo de semicondutor, o nível de Fermi está posicionado próximo à banda de valência (BAND; AVISHAI, 2013).

Semicondutores com intervalos de banda larga (diferença de energia entre as bandas próximas de 3 eV), estão se tornando cada vez mais importantes para a eletrônica. Nesse contexto, o In_2O_3 se mostra um material promissor por características como alta estabilidade e como material transparente com condutividade elétrica, sendo essa propriedade fortemente influenciada pela presença de defeitos e pela adição de dopantes (GUIZZARDI et al., 2020b).

3.2. Estrutura Cristalina

Para entender a reatividade e propriedades de qualquer material, é essencial conhecer a sua estrutura. Os elementos de simetria presentes em um sólido cristalino específico determinam sua forma e afetam suas propriedades físicas e a disposição dos elétrons em um átomo influencia as ligações e por sua vez, define características como cor, condutividade elétrica e comportamento magnético (BAND; AVISHAI, 2013; GASPARI, 2019).

Um cristal é definido como um arranjo tridimensional de pontos relacionados por simetria translacional. As translações envolvem o deslocamento do cristal em uma direção em que cada átomo é substituído por um de seus vizinhos idênticos, de modo que os átomos pareçam imóveis. Essa translação pode ocorrer em três direções independentes, resultando em três vetores de base independentes, a , b , c . Sendo a estrutura descrita por esses três vetores e por três ângulos, α , β , γ , conhecidos como parâmetros de rede (LANDAU; AKHIEZER; LIFSHITZ, 1967).

A menor porção que pode ser repetida para formar toda a estrutura cristalina é chamada de célula unitária. Por convenção, a célula unitária deve ter a mesma simetria que a cristal - os vetores de base são paralelos aos eixos de simetria ou perpendiculares aos planos de simetria, a origem da célula unitária é geralmente um centro de simetria, os vetores de base e o volume da célula devem apresentar o menor valor possível, os ângulos entre os eixos devem ser tão próximos quanto possível a 90° ou, se não maior que 90° (BARRY CARTER; GRANT NORTON, 2007). O tamanho e forma desta célula e a disposição dos átomos nela determinam completamente a estrutura do cristal. Uma célula unitária com o menor volume possível é chamado de célula primitiva.

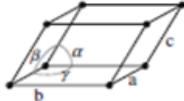
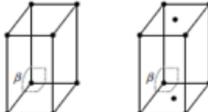
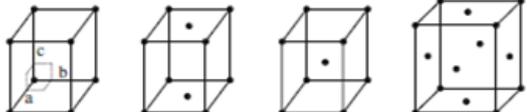
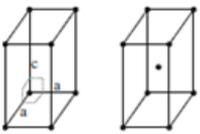
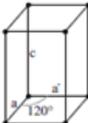
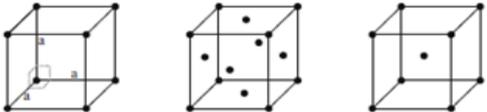
A rede de Bravais constitui uma disposição infinita de pontos discretos, cuja estrutura é invariante sob determinado grupo de translações, fazendo com que todos os átomos de uma rede de Bravais tenham a mesma perspectiva da rede (LANDAU; AKHIEZER; LIFSHITZ, 1967). Para um arranjo tridimensional, a rede de Bravais é construída a partir de uma tríade de vetores \mathbf{a}_1 , \mathbf{a}_2 e \mathbf{a}_3 , denominados vetores de rede primitivos, consistindo num conjunto pontos definidos pelos vetores de posição $\mathbf{R}_{n_1n_2n_3}$, conforme descrito na Equação 3.2.1:

$$\mathbf{R}_{n_1n_2n_3} = n_1\mathbf{a}_1 + n_2\mathbf{a}_2 + n_3\mathbf{a}_3 \quad (3.2.1)$$

onde n_i são números inteiros. Esse conjunto discreto de vetores deve ser fechado sob adição e subtração de vetores. Para qualquer escolha do vetor de posição \mathbf{R} , a rede parece exatamente a mesma. Uma célula unitária é um elemento de volume V em uma rede que contém pelo menos um ponto \mathbf{R} de Bravais e apresenta a simetria do grupo de pontos de rede. Uma célula unitária primitiva é uma célula unitária que contém apenas um único ponto \mathbf{R} da rede Bravais e, por definição, também os átomos da base anexada a ele. Portanto, as redes descritas por estes sistemas podem ser primitivas ou não primitivas, resultando em 14 tipos de redes de Bravais no espaço tridimensional (BAND; AVISHAI, 2013).

Os cristais geralmente consistem em várias redes de Bravais que se interpenetram, cada um correspondendo a um tipo e organização específica de átomos, sendo classificados dentro de um dos sete sistemas cristalinos, triclínico, monoclínico, ortorrômbico, tetragonal, hexagonal, cúbico e romboédrico, que compreendem as sete formas únicas de preencher o espaço tridimensional, conforme apresentado na Tabela 3.2.1.

Tabela 3.2.1. Indicação dos sistemas cristalinos, relação entre os parâmetros de rede e apresentação dos respectivos retículos de Bravais.

Sistema Cristalino	Relação entre os parâmetros de rede	Rede de Bravais
Triclínico	$a \neq b \neq c$ $\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$	
Monoclínico	$a \neq b \neq c$ $\alpha = \gamma = 90^\circ; \beta \neq 90^\circ$	
Ortorrômbico	$a \neq b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	
Tetragonal	$a = b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	
Hexagonal	$a = b \neq c$ $\alpha = \beta = 90^\circ; \gamma = 120^\circ$	
Romboedral (ou Trigonal)	$a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$	
Cúbico	$a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	

Fonte: Adaptado de BARRY CARTER; GRANT NORTON, 2007.

A rede de Bravais é subdividida em 32 classes, ou grupos pontuais. Cada grupo pontual corresponde a uma possível combinação de rotações, reflexão, inversões e rotações impróprias, e com a inclusão dos elementos translacionais são produzidos 230 grupos (LANDAU; AKHIEZER; LIFSHITZ, 1967).

O In_2O_3 , material de estudo do presente trabalho, é polimorfo, podendo se cristalizar nas estruturas cúbica de corpo centrado e romboédrica. A rede de Bravais mais simétrica é o sistema cúbico, podendo se apresentar com três variações. A primeira é a célula primitiva ou simples, na qual os pontos da rede são apenas os vértices do paralelepípedo; a segunda é a célula de face centrada, que possui pontos da rede e nas faces, bem como nos vértices; e a terceira apresenta

um ponto de rede no centro da célula, além dos vértices, sendo denominada célula de corpo centrado, sendo indicadas como P, I, F, respectivamente.

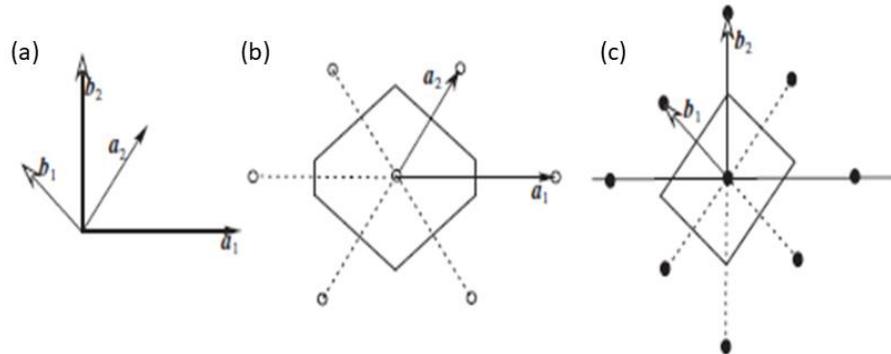
O sistema romboédrico pode ser visualizado como um cubo alongado ou achatado em alguma das diagonais, sem alteração no comprimento dos vértices. No único retículo de Bravais possível para esse sistema, os pontos da rede estão nos vértices do romboedro. Essa rede é descrita por dois parâmetros: comprimento dos vértices da célula e o ângulo entre elas.

3.3. Espaço recíproco, célula de Wigner–Seitz e Zona de Brillouin

A construção de redes cristalinas também admite soluções no espaço recíproco. A rede recíproca é um conceito usado em física e matemática para denotar a transformada de Fourier de uma rede no espaço real. Devido às propriedades de simetria, se permite a introdução do número quântico k , facilitando a descrição ondulatória em cristais, uma vez que qualquer função com periodicidade da rede de Bravais pode ser escrita como uma transformada de Fourier e estudada em uma porção finita e reduzida do espaço (GALSIN, 2019a).

Os pontos que compõem a rede recíproca são compostos de todas as combinações lineares de uma base vetorial no espaço recíproco. Na cristalografia, os pontos da rede recíproca da rede Bravais correspondem às direções nas quais a difração por um cristal pode ser observada. A representação de células unitárias no espaço recíproco pode ser feita pela construção da célula de Wigner-Seitz, que recebe o nome de Zona de Brillouin (BZ) (BAND; AVISHAI, 2013). A célula de Wigner-Seitz é de especial interesse na cristalografia e na descrição eletrônica em sólidos cristalinos, apresentando certas vantagens na exibição da rede cristalina, pois possui a mesma simetria da rede cristallina. Essa célula é um tipo de célula primitiva em uma rede Bravais desenhada pelo método Wigner-Seitz. Nesse método, inicialmente são traçadas linhas conectando um ponto de rede a todos os pontos de rede próximos a ele. Em seguida, no ponto médio dessas linhas e perpendicular a elas, são desenhadas novas linhas (no caso bidimensional) ou planos (no caso tridimensional) (GALSIN, 2019b). O menor volume delimitado por essas últimas linhas ou planos constitui a célula primitiva de Wigner-Seitz. A Figura 3.3.1 mostra a relação de um dado vetor na rede direta e na rede recíproca, na célula unitária de Wigner-Seitz na rede direta e na Zona de Brillouin na rede recíproca.

Figura 3.3.1. Vetores primitivos a_1 e a_2 na rede direta e b_1 e b_2 na rede recíproca (a); célula unitária de Wigner-Seitz na rede direta (b) e Zona de Brillouin na rede recíproca (c).

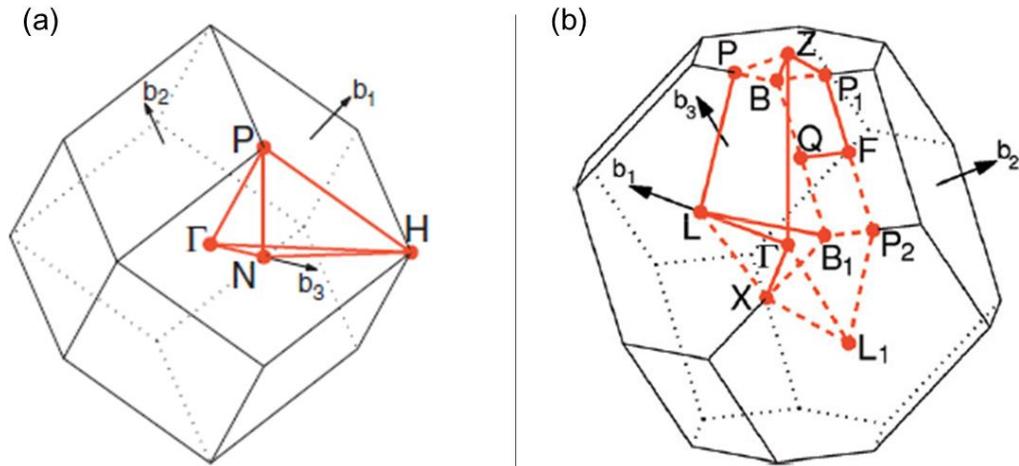


Fonte: BAND; AVISHAI, 2013

A importância da zona de Brillouin reside na descrição dos estados eletrônicos, que determinam o comportamento óptico de sólidos cristalinos, a partir de ondas que se propagam em um meio periódico e que podem ser descritas a partir das ondas de Bloch dentro da zona de Brillouin. A primeira Zona de Brillouin é descrita por um vetor de onda que se desloca no espaço definido por $[-\pi/a; \pi/a]$, contendo todas as soluções de funções de onda de um meio periódico. As zonas subsequentes podem ser similarmente distribuídas, de modo que os pontos k possam ser transformados matematicamente permitindo sua transferência para a primeira Zona de Brillouin (PEREA SOLANO, 2004).

As superfícies geradas para a rede cristalina cúbica de corpo centrado e para a rede cristalina romboédrica, aplicáveis aos polimorfos do In_2O_3 , estão apresentadas na Figura 3.3.2. Alguns pontos altamente simétricos são de interesse especial, estão indicados na Figura 3.3.2, onde b_1, b_2, b_3 são vetores primitivos da rede recíproca.

Figura 3.3.2. Zona de Brillouin da rede cúbica de corpo centrado com caminho: Γ -H-N- Γ -P-H|P-N (a); e para a rede romboédrica com caminho: Γ -L-B₁|B-Z- Γ -X|Q-F-P₁-Z|L-P (b).



Fonte: Adaptado de SETYAWAN; CURTAROLO, 2010

Algumas definições são pertinentes para a construção do caminho k . Um ponto k é um ponto de simetria se sua simetria local contiver pelo menos uma operação de simetria pontual que não pertence à simetria local de pontos vizinhos. (SETYAWAN; CURTAROLO, 2010). Relações de dispersão para o fenômeno ondulatório em cristais são plotados para valores de k entre o ponto Γ no centro da zona e um dos pontos rotulados como sendo de alta simetria na superfície da zona. O caminho k deve ser cuidadosamente escolhido para que as propriedades eletrônicas de um material impostas por sua simetria cristalina sejam corretamente descritas.

3.4. Estrutura de bandas e densidade de estados

O potencial $V(r)$ experimentado pelos elétrons é periódico e determinado pela estrutura cristalina do sólido. O sistema, sendo infinito, é invariante sob translação por qualquer um dos vetores $\{R\}$ da rede de Bravais, conforme a Equação 3.4.1:

$$V(r + R) = V(r) \quad (3.4.1)$$

onde R é um vetor da rede de Bravais, conforme definido na Equação (3.2.1). O espectro de energia do Hamiltoniano com potencial periódico é composto por bandas de energia permitida, separadas por intervalos de energia de *gap* conforme as soluções proposta pelo Teorema de Bloch, que declara que a função de onda em um cristal é o produto de uma função periódica ($u_{nk}(r)$) e um fator de fase ($e^{ik \cdot r}$) (GALSIN, 2019a), de acordo com a Equação (3.4.2).

$$\psi_{nk}(r) = e^{ik \cdot r} \cdot u_{nk}(r) \quad (3.4.2)$$

Assim, os autoestados do Hamiltoniano e os operadores de translação são indicados por $|\psi_{nk}\rangle$, onde n é o número quântico que rotula os diferentes autoestados do Hamiltoniano com o vetor k , relacionado à simetria translacional. Uma função periódica sempre pode ser expressa como uma série de Fourier, sendo $|\psi_{nk}\rangle$ expresso como uma combinação linear de ondas planas. Portanto, introduzindo a expansão da onda plana para uma soma infinita sobre os vetores dada rede recíproca (G), é obtida a seguinte função de onda (Equação 3.4.3) de cada partícula (ASHCROFT; MERMIN, 1976).

$$\psi_{n,k} = \sum_G c_{n,k+G} \exp[i(\mathbf{k} + \mathbf{G}) \cdot \mathbf{r}] \quad (3.4.3)$$

Para cada valor de k , existem múltiplas soluções para a equação de Schrödinger indicada por n , que basicamente representa o número de níveis de energia. Aplicando condições de contorno à função de onda, se restringe o número de soluções ao volume de uma célula ou supercélula, sendo \vec{k} um vetor de onda dentro da primeira zona de Brillouin. Cada um desses níveis de energia evolui regularmente com as alterações de \vec{k} , formando estados de bandas regulares para cada $E_n(\vec{k})$. O espectro de energia é então composto de bandas permitidas que formam um quase-contínuo, uma vez que os valores acessíveis para \vec{k} são muito próximos, que estão separadas por faixas de energia proibidas, onde não há estados possíveis para os elétrons (ANDRES; BELTRÁN, 2001; BAND; AVISHAI, 2013).

A Estrutura de Bandas (EB) consiste em um diagrama que descreve a distribuição das bandas eletrônicas em um sólido, no qual os elétrons são descritos segundo um vetor de onda (\vec{k}), e a energia $E_n(\vec{k})$ destes é dependente não apenas do módulo de \vec{k} , mas da direção que este vetor assume na estrutura do cristal. A construção da estrutura de bandas envolve otimizações estruturais a um estado fundamental, determinação de densidade de carga e da projeção em orbitais eletrônicos, e cálculo dos níveis de energia ao longo do caminho dos vetores de onda (SETYAWAN; CURTAROLO, 2010).

Em um sólido cristalino apenas as principais direções do vetor $k^{\vec{}}$ na primeira Zona de Brillouin são escolhidas, sendo que o módulo do vetor em cada direção é definido por um eixo interligado por pontos que são representados por letras gregas, como indicado na Figura 3.3.2. Assim, a EB permite representar as variações dos vetores $k^{\vec{}}$ em relação aos pontos de alta simetria da primeira Zona de Brillouin. Informações típicas que se pode extrair dos cálculos de EB incluem a energia Fermi, intervalo de energia de *gap*, tipo de energia de *gap* (direto ou

indireto), largura das bandas de valência e condução, massa efetiva de elétrons e buracos, densidades de carga, densidade total e parcial de estados (WASSERMAN, 2017).

A Densidade de estados (DOS) representa o número de estados por unidade de energia. Dado que no estado sólido os níveis de energia podem ser representados como um contínuo, a DOS pode ser plotada como uma curva. A função densidade de estados é definida como o número de estados eletrônicos por unidade de volume, para energias eletrônicas próximas, relacionando assim o número de estados quânticos permitidos que os elétrons possam ocupar por unidade de volume da estrutura cristalina (BAND; AVISHAI, 2013; GRUNDMANN, 1993).

O diagrama de DOS consiste na conversão da estrutura eletrônica do espaço recíproco (coordenadas em k) para o espaço direto. Essa projeção pode ser realizada considerando a contribuição dos átomos, bem como a contribuição dos orbitais atômicos para a formação dos orbitais moleculares. A função densidade dos estados é importante para cálculos de efeitos baseados da teoria das bandas.

3.5. Planos Cristalinos

Os índices de Miller, introduzidos em 1839 pelo mineralogista britânico William Hallowes Miller, formam um sistema de notação em cristalografia para planos em redes de Bravais. Uma família de planos cristalinos é determinada por três números inteiros h , k e ℓ , denominados índices de Miller. Um plano cristalino é definido por no mínimo três pontos não colineares da rede direta.

Existem duas maneiras equivalentes de definir o significado dos índices de Miller, por meio de um ponto na rede recíproca ou como uma interceptação ao longo dos vetores da rede direta. O primeiro método relaciona famílias de planos da rede direta a vetores na rede recíproca, baseado no teorema que enuncia que para qualquer família de planos de rede com distância d , existe um vetor da rede recíproca perpendicular a ele, cujo comprimento é $2\pi/d$, e inversamente, para cada vetor G da rede recíproca de menor comprimento $2\pi/d$, existe uma família de planos na rede direta perpendicular a G cuja distância é d (BAND; AVISHAI, 2013).

O segundo método consiste em escolher uma célula unitária na rede e inspecionar um plano pertencente à família, denotado (hkl) , que intercepta os três pontos a_1/h , a_2/k e a_3/ℓ , ou algum múltiplo. Ou seja, os índices de Miller são proporcionais às inversas das interceptações do plano, na base dos vetores da rede. Se um dos índices for zero, significa que os planos não cruzam esse eixo, a interceptação é dita ocorrer "no infinito" (BAND; AVISHAI, 2013).

Em qualquer um dos casos, é necessário escolher os três vetores da rede a_1 , a_2 e a_3 que definem a célula unitária (a célula unitária convencional pode ser maior que a célula primitiva da rede Bravais). Diante disso, os três vetores de rede recíproca primitivos são denotados b_1 , b_2 e b_3 .

Então, dados os três índices de Miller h, k, l (hkl), denota planos ortogonais ao vetor (G_{hkl}) da rede recíproca, conforme indicado na Equação 3.5.1:

$$G_{hkl} = hb_1 + kb_2 + lb_3 \quad (3.5.1)$$

ou seja, (hkl) indica um vetor normal aos planos da base dos vetores da rede primitiva recíproca. Como as coordenadas são números inteiros, essa normal é sempre um vetor da rede recíproca. A exigência de termos mais baixos faz com que seja o menor vetor possível da rede recíproca na direção especificada (BAND; AVISHAI, 2013; GALSIN, 2019b).

Considerando apenas os planos (hkl) que cruzam um ou mais pontos da rede, a distância perpendicular d entre os planos da rede adjacente está relacionada ao menor vetor da rede recíproca ortogonal aos planos pela fórmula indicada na Equação 3.5.2 (BAND; AVISHAI, 2013).

$$d = 2\pi / |G_{hkl}| \quad (3.5.2)$$

A notação relacionada $[hkl]$ denota a direção conforme apresentado na Equação 3.5.3:

$$ha_1 + ka_2 + la_3 \quad (3.5.3)$$

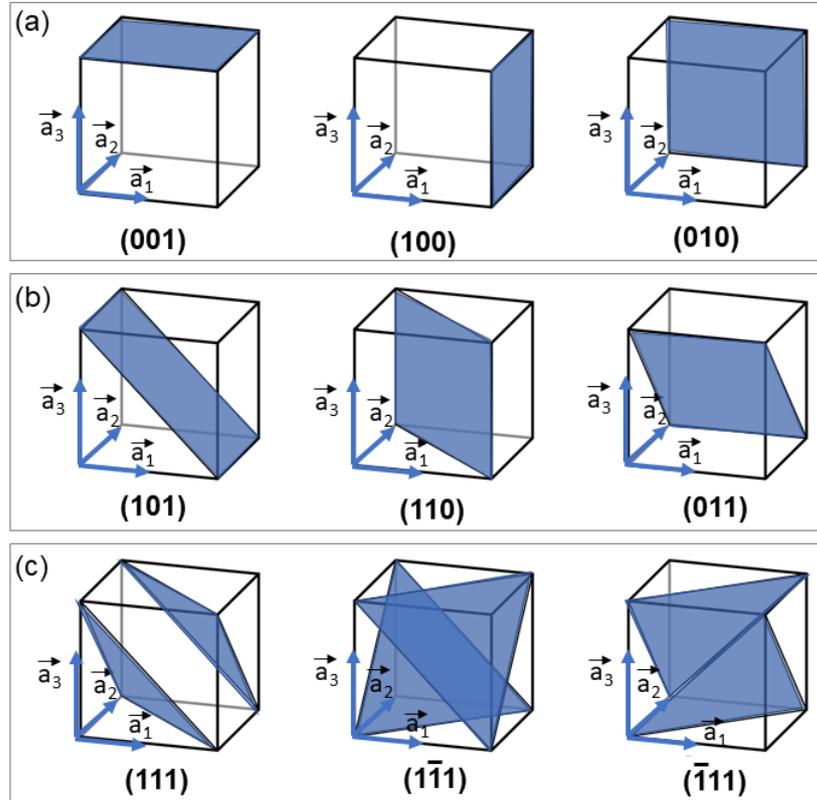
ou seja, usa-se a base de rede direta em vez da rede recíproca. Observe que $[hkl]$ geralmente não é normal aos planos (hkl), exceto em uma estrutura cúbica. Para o caso de cristais com simetria cúbica simples, os vetores da rede são ortogonais e de comprimento igual, assim como os da rede recíproca. Assim, neste caso, os índices de Miller (hkl) e $[hkl]$ simplesmente denotam normais/direções nas coordenadas cartesianas (BAND; AVISHAI, 2013).

Para cristais cúbicos com constante de rede (a), o espaçamento d entre os planos de rede adjacentes (hkl) é calculada a partir da Equação 3.5.4 (SMART; MOORE, 2005):

$$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}} \quad (3.5.4)$$

Devido à simetria dos cristais cúbicos, é possível alterar a posição e o sinal dos números inteiros e ainda ter direções e planos equivalentes, como mostrado na Figura 3.5.1.

Figura 3.5.1. Representação do plano pertencente a uma família de planos de rede em um sistema cúbico com índices de Miller $(hkl) = (001)$ (a). Um plano pertencente a outra família tem índices de Miller $(hkl) = (101)$ (b). Outro plano pertencente a uma terceira família com índices de Miller $(hkl) = (111)$ (c).



Fonte: Adaptado MISRA, 2012.

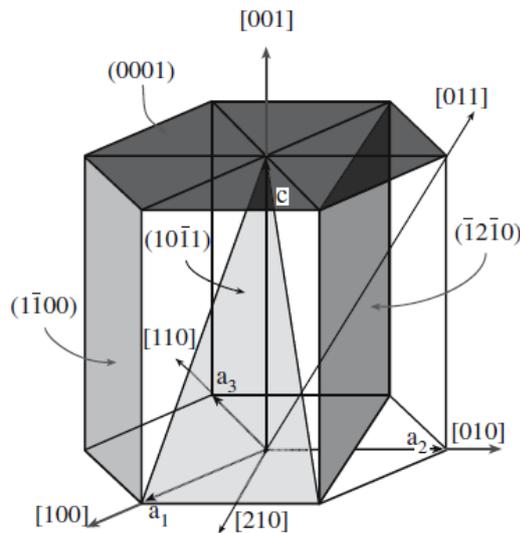
A notação $\{hkl\}$ denota o conjunto de todos os planos que são equivalentes a (hkl) pela simetria da rede. Assim, os índices entre parênteses ou chaves, como $\{100\}$, denotam uma família de planos normais equivalentes devido a operações de simetria, como (100) , (010) , (001) no caso do sistema cúbico, conforme Figura 3.5.1. No contexto de direções de cristal, as notações correspondentes são: $[hkl]$, com colchetes, indica uma direção na base dos vetores de rede direta; a notação $\langle hkl \rangle$ denota o conjunto de família de direções equivalentes a $[hkl]$ por operações de simetria (MISRA, 2012).

Para redes cúbicas de face centrada e de corpo centrado, os vetores da rede primitiva não são ortogonais. Nesses casos, os índices de Miller são convencionalmente definidos em relação aos vetores de rede da supercélula cúbica.

Nos sistemas de rede hexagonal e romboédrica, é possível usar o sistema Bravais-Miller, que utiliza quatro índices $(h k i l)$ que obedecem à restrição: $h + k + i = 0$. Aqui h , k e l são idênticos aos índices Miller correspondentes, e i é um índice redundante. Esse esquema de quatro índices para rotular planos em uma estrutura hexagonal torna aparentes os planos

simetricamente equivalentes. Por exemplo, os planos $(10\bar{1}0)$, $(01\bar{1}0)$, $(\bar{1}100)$, $(\bar{1}010)$, $(0\bar{1}10)$, e $(1\bar{1}00)$ compõem seis lados da rede hexagonal, sendo claramente similares. No entanto, considerando o Sistema de Miller, eles são (100) , (010) , $(\bar{1}10)$, $(\bar{1}00)$, $(0\bar{1}0)$ e $(1\bar{1}0)$, não sendo semelhantes (BARRY CARTER; GRANT NORTON, 2007). A Figura 3.5.2 apresenta as notações de 4 índices para planos, e de três índices para indicar direções na rede hexagonal.

Figura 3.5.2. Índices de planos usando a notação Miller-Bravais e direções usando notação Miller de três índices na rede hexagonal.



Fonte: BARRY CARTER; GRANT NORTON, 2007

Para cristais com simetria hexagonal, o vetor de rede recíproca (hkl) pode ser expresso em termos de vetores de base de rede direta a_1 , a_2 e a_3 conforme Equação 3.5.5:

$$h\mathbf{a}_1 + k\mathbf{a}_2 + l\mathbf{a}_3 = \frac{2}{3a^2}(2h+k)\mathbf{a}_1 + \frac{2}{3a^2}(h+2k)\mathbf{a}_2 + \frac{1}{c^2}(l)\mathbf{a}_3 \quad (3.5.5)$$

Portanto, os índices de zona da direção perpendicular ao plano (hkl) são, $[2h+k, h+2k, l(3/2)(a/c)^2]$ usando notação Miller de três índices. As distâncias interplanares hexagonais são obtidas pela Equação 3.5.6 (SMART; MOORE, 2005):

$$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{\frac{4}{3}(h^2+k^2+hk+\frac{a^2}{c^2}l^2)}} \quad (3.5.6)$$

Os índices de Miller são usados para designar reflexões na cristalografia de raios X. Nesse caso, os números inteiros não são necessariamente os termos mais baixos e podem ser considerados correspondentes aos planos espaçados, de modo que as reflexões dos planos

adjacentes tenham uma diferença de fase de exatamente um comprimento de onda (2π). O desenvolvimento das técnicas de caracterização como a Difração de raios X e a HRTEM propiciaram a identificação e análise de planos e direções de crescimento em cristais.

3.6. Teoria do Funcional da Densidade (DFT)

No presente trabalho, cálculos de primeiros princípios foram utilizados para elucidar aspectos estruturais, eletrônicos, morfológicos e catalíticos do In_2O_3 , frente às dopagens propostas. A previsão de propriedades e tendências reacionais constitui um meio de apoio à análise e interpretação dos resultados obtidos experimentalmente, aprofundando a compreensão de resultados obtidos por técnicas de caracterização experimentais. Portanto, a modelização e simulação em química cumpre a função de racionalizar, e na melhor das hipóteses, prever reatividades e propriedades dos materiais em estudo.

Do ponto de vista histórico, o desenvolvimento dos cálculos de estrutura eletrônica seguiu por duas vias independentes: por um lado, os químicos quânticos moleculares basearam a maioria dos trabalhos em técnicas de função de onda, empregando as teorias de Hartree Fock e pós-HF; e por outro lado, para o estudo da matéria condensada, os físicos tinham seu método de referência baseado na Teoria do Funcional da Densidade (DFT) (CORÀ et al., 2012). A DFT aplicada a sistemas eletrônicos é um procedimento alternativo à solução da equação de Schrödinger, onde o funcional da energia eletrônica é minimizado com respeito a densidade eletrônica, constituindo um dos métodos mais utilizados em cálculos quânticos da estrutura eletrônica da matéria. A equação de onda de Schrödinger pode ser definida para átomos com mais de um elétron, mas não pode ser exatamente resolvida nesses casos, pois os elétrons subsequentes introduzem um recurso complicado que é a repulsão elétron-elétron. A DFT surge como um método para a resolução dessa equação multieletrônica, na qual a densidade eletrônica tem um papel fundamental (KÜMMEL; KRONIK, 2008; SAHNI, 2016).

A função de onda mecânica quântica contém, em princípio, todas as informações sobre um determinado sistema. Para o caso de um átomo de hidrogênio, a equação de Schrödinger pode ser resolvida para obter a função de onda que descreve as propriedades eletrônicas do sistema, conforme representado na Equação 3.6.1:

$$H\Psi = E\Psi \quad (3.6.1)$$

onde Ψ representa a função de onda total do sistema, H o operador Hamiltoniano e E a energia total do sistema, determinando os estados de energia permitidos do sistema. No entanto, com a impossibilidade de obter a solução exata dessa equação para um sistema que possui N -corpos,

fez-se necessário o desenvolvimento de métodos de aproximações, sendo formuladas algumas teorias como as de Thomas-Fermi-Dirac, Hohenberg-Kohn e Khon-Shan. Nesse contexto, a DFT propõe uma alternativa ao problema do hamiltoniano de muitos corpos interagentes no estudo de propriedades do estado fundamental de sistemas moleculares, permitindo a obtenção de uma solução aproximada da equação de Schrödinger. Para um sistema, enquanto a função de onda eletrônica de muitos corpos é uma função de $3N$ variáveis (as coordenadas de todos os N átomos no sistema), a densidade de elétrons é uma função escalar que depende apenas da posição $r(x, y, z)$, o que torna o cálculo mais rápido (MORGON; CUSTÓDIO, 1995).

As primeiras noções acerca da DFT foram desenvolvidas por Thomas e Fermi em meados de 1920. Neste modelo, partiu-se do pressuposto de que os elétrons estão distribuídos uniformemente no espaço, modelo do gás homogêneo de elétrons. Usando argumentos estatísticos para aproximar a distribuição dos elétrons, Thomas e Fermi desenvolveram o funcional de energia de Thomas-Fermi (TF), representando a energia cinética como função da densidade eletrônica (FERMI, 1927; GUPTA, 2016; THOMAS, 1927). Esse modelo foi aprimorado por Dirac em 1928, que acrescentou um funcional de energia de troca para um gás de elétrons. No entanto, a Teoria de Thomas-Fermi-Dirac não era suficientemente precisa, devido à uma insatisfatória representação da energia cinética como função da densidade (DUARTE, 2001).

O teorema de Hohenberg-Kohn é a base do DFT, e demonstra que a densidade de qualquer sistema determina todas as propriedades do estado fundamental do sistema, portanto, a energia total do estado fundamental de um sistema com muitos elétrons é o funcional da densidade (HOHENBERG; KOHN, 1964). Logo, se conhecemos a densidade eletrônica, sabemos a energia total do sistema, a partir da densidade de elétrons é possível derivar uma equação monoelétrica de Schrödinger efetiva.

O primeiro teorema demonstra que a densidade eletrônica de um sistema determina o potencial externo e o número de elétrons N , ou seja, o Hamiltoniano do sistema, e pela solução da equação de Schrödinger, o estado fundamental e as funções de onda do estado excitado. Como a função de onda é determinada pela densidade $\rho(r)$ do estado fundamental, propriedades do sistema, obtidas como valores de expectativa para os operadores hermitianos, são funcionais únicos da densidade. A energia é, portanto, um funcional da densidade do estado fundamental: $E=E[\rho]$ (GEERLINGS; DE PROFT; LANGENAEKER, 1998).

A energia eletrônica $E[\rho]$ do sistema pode ser escrita pela Equação 3.6.2:

$$E[\rho]= T[\rho] + V_{NE}[\rho] + V_{EE}[\rho] \quad (3.6.2)$$

sendo $T[\rho]$ a energia cinética, $V_{NE}[\rho]$ a energia de atração elétron-núcleo (como resultado da aproximação de Born-Oppenheimer, o potencial de Coulomb resultante dos núcleos é tratado como um potencial externo estático) e $V_{EE}[\rho]$ a energia de repulsão elétron-elétron. O cálculo da densidade de elétrons (ρ), em função de três coordenadas espaciais, evita assim, o cálculo da função de onda complicada, em função das coordenadas espaciais e de rotação de todos os elétrons do sistema. Os termos da Equação (3.6.2) podem ser separados em dependentes e independentes do sistema, conforme apresentado na Equação 3.6.3:

$$E[\rho] = T[\rho] + V_{EE}[\rho] + \int v_{NE}(r)\rho(r)dr \quad (3.6.3)$$

sendo os dois primeiros termos independentes e o último termo considerado dependente. Os funcionais independentes se agrupam em um funcional único conhecido como Funcional de Hohenberg-Kohn, o funcional universal, apresentado na Equação 3.6.4:

$$F_{HK}[\rho] = T[\rho] + V_{EE}[\rho] \quad (3.6.4)$$

O segundo teorema de Hohenberg-Kohn define uma propriedade importante do funcional e afirma que a densidade de elétrons que minimiza a energia do funcional geral é a verdadeira densidade de elétrons correspondente às soluções completas da equação de Schrödinger (SHOLL; STECKEL, 2009). As energias cinética e potencial são funcionais da densidade eletrônica e considerando uma densidade de prova (ρ_t), conforme a Equação 3.6.5, tem-se:

$$T[\rho] + V_{EE}[\rho] + \int v_{NE}(r)\rho(r)dr = E[\rho_t] \geq E[\rho_0] \quad (3.6.5)$$

Assim, esse teorema mostra que a energia do estado fundamental pode ser obtida pelo método variacional, uma vez que a energia do estado fundamental $E[\rho_0]$ é minimizada somente pela correspondente densidade eletrônica do estado fundamental (ρ_0). Segundo o teorema variacional, para uma densidade eletrônica de prova (ρ_t), a energia total obtida deve ser igual ou superior à energia do estado fundamental. Portanto, a densidade exata do estado fundamental é encontrada minimizando a energia com respeito a densidade (Equação (3.6.6)) (SHOLL; STECKEL, 2009).

$$\left[\frac{\delta E[\rho]}{\delta \rho} \right] = 0 \quad (3.6.6)$$

Embora o teorema de Hohenberg-Kohn prove a existência do funcional $E[\rho_0]$ de densidade de elétrons, o teorema não diz nada sobre a forma real do funcional. A partir do

conhecimento da verdadeira forma do funcional, poder-se-ia proceder com a minimização da energia variando a densidade de elétrons, a fim de determinar a densidade de elétrons no estado fundamental. O tratamento prático dessa questão foi proposto utilizando um sistema de equações monoelétrônicas e o método variacional para obter a energia do estado fundamental de forma auto consistente (*Self Consistent Field*, SCF). Kohn e Sham introduziram a aproximação do funcional ($F_{HK}[\rho]$) pela obtenção da densidade eletrônica a partir de um sistema de referência, correspondente a N elétrons não-interagentes movendo-se em um potencial efetivo (KOHN; SHAM, 1965). Nessa teoria, a densidade é calculada a partir de uma função de referência que é um único determinante de Slater, que é a função de onda do sistema de elétrons não interagentes com a mesma densidade do sistema real. Os spin-orbitais desse determinante são usados para avaliar uma aproximação à energia cinética do sistema real (interagente) da mesma maneira que se calcula a energia cinética no método Hartree Fock. Essa aproximação à energia cinética eletrônica é chamada T_s (YU; LI; TRUHLAR, 2016).

Dessa maneira tal sistema pode estar representado por um determinante (determinante de Slater), cujos elementos são funções que representam a cada um dos elétrons do sistema (orbitais, ϕ_i) (SAHNI V., 2009; SLATER, 1951). Como consequência, a energia cinética corresponde à soma das energias cinéticas individuais (Equação (3.6.7)), assim como a densidade eletrônica também corresponde a soma das densidades orbitais (Equação (3.6.8)).

$$T_s = \sum_{i=1}^N \int \phi_i^*(r) \left(-\frac{1}{2} \nabla^2\right) \phi_i(r) dr \quad (3.6.7)$$

$$\rho(r) = \sum_{i=1}^N \rho_i(r) = \sum_{i=1}^N \phi_i^*(r) \phi_i(r) \quad (3.6.8)$$

Um elemento adicional no modelo de Kohn e Sham é a aproximação da interação elétron-elétron, já que se propõe como parte principal deste modelo a interação coulômbica (Equação (3.6.9)).

$$J = \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(r_i)\rho(r_j)}{r_{ij}} dr_i dr_j \quad (3.6.9)$$

Assim, o funcional universal é escrito conforme indicado na Equação 3.6.10:

$$F_{HK}[\rho] = T[\rho] + V_{EE}[\rho] = T_s[\rho] + J[\rho] + E_{XC}[\rho] \quad (3.6.10)$$

Logo, tem-se que T_s é a energia cinética de um sistema de férmions não interagentes de densidade $\rho(r)$, os funcionais $V_{EE}[\rho]$ e $E_{XC}[\rho]$ são representativos de correlações de elétrons devido ao Princípio de Pauli, repulsão de Coulomb e efeitos de correlação-cinética (SAHNI V.,

2009). Desta forma, a energia total do sistema pode ser descrita como uma soma entre os componentes clássicos (energia cinética (T) e potencial (V), repulsão eletrônica (J) e um termo não clássico que descreve os termos de troca e correlação para a interação eletrônica (E_{XC}), conforme indicado na Equação (3.6.11).

$$E[\rho] = T_s[\rho] + J[\rho] + V_{NE}[\rho] + E_{xc}[\rho] \quad (3.6.11)$$

Portanto, a forma final para a energia total do estado fundamental na aproximação de Kohn-Sham é dada pela Equação 3.6.12:

$$E[\psi_i] = \sum_{i=1}^N \langle \psi_i | -\frac{1}{2} \nabla^2 | \psi_i \rangle + \int \rho(r)v(r)dr + \int \frac{\rho(r_i)\rho(r_j)}{r_i-r_j} dr_i dr_j + E_{xc}[\rho] \quad (3.6.12)$$

A inclusão do termo de troca e correlação na energia calculada pelo método DFT converte as equações de Kohn-Sham em exatas, uma vez que inclui todos os componentes necessários para a descrição do estado fundamental. O potencial de troca e correlação (v_{xc}) pode ser obtido a partir da derivação do funcional da Energia de troca e correlação em função da densidade eletrônica (3.6.13).

$$v_{xc} = \left[\frac{\delta E_{xc}[\rho]}{\delta \rho(r)} \right] \quad (3.6.13)$$

Ainda que as equações de Kohn-Sham apresentem semelhanças às do método Hartree-Fock e se resolvam, também, de forma iterativa e auto consistente (SCF), ou seja, varia-se os orbitais para minimização da expressão de energia, para que a metodologia desenvolvida por Kohn e Sham seja exata, se faz necessária a utilização de aproximações para obtenção do funcional de troca e correlação.

3.7. Funcionais de densidade

Os resultados de Kohn, Hohenberg e Sham mostraram que o estado fundamental pode ser encontrado minimizando a energia de um funcional de energia, e que isso pode ser alcançado encontrando uma solução autoconsistente para um conjunto de equações de partícula única. Há apenas uma complicação crítica nesta formulação: para resolver as equações de Kohn-Sham, é necessário obter uma aproximação adequada para o funcional de troca-correlação $E_{xc}[n\uparrow(\vec{r}), n\downarrow(\vec{r})]$. Para isso existem duas teorias mais aceitas para a aproximação desse termo: a Aproximação da Densidade Local (LDA- *Local Density Approximation*) e a Aproximação do Gradiente Generalizado (GGA- *Generalized Gradient Approximation*).

Uma aproximação mais simples para o funcional de energia de troca-correlação, sugerida por Hohenberg e Kohn em 1964 (HOHENBERG; KOHN, 1964), é a LDA ou, na sua forma spin-polarizada, Aproximação de Densidade de Spin Local (LSDA). Baseada no modelo do gás homogêneo, nessa aproximação considera-se que a energia de troca-correlação por elétron em qualquer ponto é igual a energia de troca-correlação por elétron de um gás homogêneo de elétrons.

A dificuldade com a LSDA/LDA reside no fato de que, em sistemas reais, a densidade não é uniforme, levando à subestimação das distâncias de ligação e superestimação das energias de ligação, sua validade é maior para sistemas que apresentam pequena variação de densidade (CORÀ et al., 2012). Apesar da não homogeneidade da densidade eletrônica em átomos e moléculas, aplicando a aproximação do gás homogêneo de elétrons a porções infinitesimais, as aproximações LSDA/LDA conseguiram uma boa descrição de estruturas em complexos metálicos e no Estado Sólido (ANDRES; BELTRÁN, 2001; KÜMMEL; KRONIK, 2008).

Muitas das deficiências quantitativas da LSDA/LDA são corrigidas empregando a GGA para a energia de troca-correlação (PERDEW; KURTH, 2003). O GGA é frequentemente chamado de aproximação semilocal da energia de correlação de troca, não sendo estritamente local como o LSDA, mas inclui informações sobre desvios da homogeneidade considerando os gradientes das densidades de carga polarizadas por spin. A dependência do funcional no gradiente da densidade eletrônica é realizada por meio de funções analíticas, cujos parâmetros são ajustados para o experimento ou determinados por algumas regras de soma exatas (BECKE, 1988; CORÀ et al., 2012; HAMPRECHT et al., 1998; LEE; YANG; PARR, 1988). O GGA além de depender da densidade, também depende do gradiente das densidades, contemplando a não homogeneidade da verdadeira distribuição da densidade de elétrons em um sistema real (GUPTA, 2016; LANGRETH; PERDEW, 1980; MA; BRUECKNER, 1968; PERDEW; KURTH, 2003). Esta aproximação é importante, principalmente para a previsão energética de reações químicas, sendo os funcionais PBE, PBESOL, Becke, PWGGA mais amplamente utilizados (COHEN; MORI-SÁNCHEZ; YANG, 2008; DEMICHELIS et al., 2015; ERBA et al., 2015; FRANCHINI, 2014).

A principal deficiência dos funcionais locais e semi-locais (LDA, LSDA, GGA) consiste na presença de auto interação. A auto interação se refere a possibilidade de interação dos elétrons com eles mesmos, fenômeno já observado anteriormente no contexto da teoria Thomas-Fermi (AYERS; MORRISON; PARR, 2005). Para representar tal efeito, pode-se utilizar um sistema monoeletrônico, no qual o termo de troca e correlação deve cancelar a

repulsão Coulômbica, no entanto, o tratamento das aproximações locais e semilocais geralmente é insuficiente para anular esse efeito, e, conseqüentemente o sistema se apresenta com erro. Esse efeito também pode ser expandido a sistemas multieletrônicos, podendo causar erros significativos para a correta apresentação da densidade eletrônica (COHEN; MORI-SÁNCHEZ; YANG, 2008; JANESKO; HENDERSON; SCUSERIA, 2009; PERDEW; ZUNGER, 1981; PERTSOVA et al., 2015)

A solução proposta para corrigir os funcionais semilocais e locais com relação a não-localidade de E_{xc} para o sistema com elétrons não interagentes foi a substituição de parte do termo de troca dos funcionais semilocais pelo termo exato proveniente do método Hartree Fock (BECKE, 2014; FRANCHINI, 2014; JANESKO; HENDERSON; SCUSERIA, 2009). Esta técnica é conhecida como hibridação e origina os chamados funcionais híbridos. Os princípios físicos nos quais os funcionais híbridos se baseiam são melhor compreendidos na estrutura de um conceito fundamental da DFT conhecido como teorema da conexão adiabática, método que permite a conexão de um sistema de elétrons não interagentes ao sistema de N elétrons que interagem entre si, de forma que a densidade eletrônica permaneça igual a densidade eletrônica exata, Becke (BECKE, 1993) percebeu que o formalismo da conexão adiabática poderia servir como uma ferramenta prática para a construção do funcional. Assim, propôs que a partir da interpolação linear entre as regiões interagentes e não interagentes, se originaria o denominado Funcional Híbrido *Half-Half*. A equação (3.7.1) indica os potenciais benefícios do uso dos funcionais que combinam uma fração fixa do termo de troca exata com uma fração fixa do termo semilocal de troca e correlação.

$$E_{xc} = 0.5E_x^{exact} + 0.5E_{xc,1}^{LSDA}[n] \quad (3.7.1)$$

Esses funcionais híbridos representam uma mistura das abordagens Hartree-Fock e DFT. A aplicação de funcionais híbridos à sistemas cristalinos descritos sob condições de limite periódicas foram empregadas quando codificados no programa CRYSTAL98, e desde então, vários observáveis como a estrutura de equilíbrio, constantes elásticas e módulos de bulk, dados termoquímicos, gradientes de campo elétrico, espectros de fônons e frequências vibracionais, entre outros, tem sido examinados (CORÀ et al., 2012).

O funcional B3LYP consiste em um dos funcionais mais utilizados para o estudo de materiais do estado sólido. Stephens *et al.* (STEPHENS et al., 1994) propôs a substituição do gradiente de correlação definida por Perdew e Wang (PW91) do funcional B3PW91 pelo funcional (LYP) GGA desenvolvido por Lee, Yang e Parr (LEE; YANG; PARR, 1988), para

criar um funcional chamado B3LYP. Na equação 3.7.2, os coeficientes semiempíricos possuem os mesmos valores apresentados para o funcional B3PW91, sendo $a = 0,2$, $b = 0,72$ e $c = 0,81$ (KÜMMEL; KRONIK, 2008).

$$E_{xc}^{B3LYP} = (1 - a)E_x^{LSDA} + aE_x^{exact} + b\Delta E_x^{B88} + c\Delta E_c^{LYP} + (1 - c)E_c^{VWN} \quad (3.7.2)$$

A principal diferença está nos dois últimos termos, que determinam a correção do gradiente de correlação, como o funcional LYP não tem um componente local facilmente separável, o funcional local de correlação desenvolvido por Vosko, Wilk y Nusair (VWN) (VOSKO; WILK, 1980) foi utilizado para fornecer diferentes contribuições dos termos de correção de gradiente local.

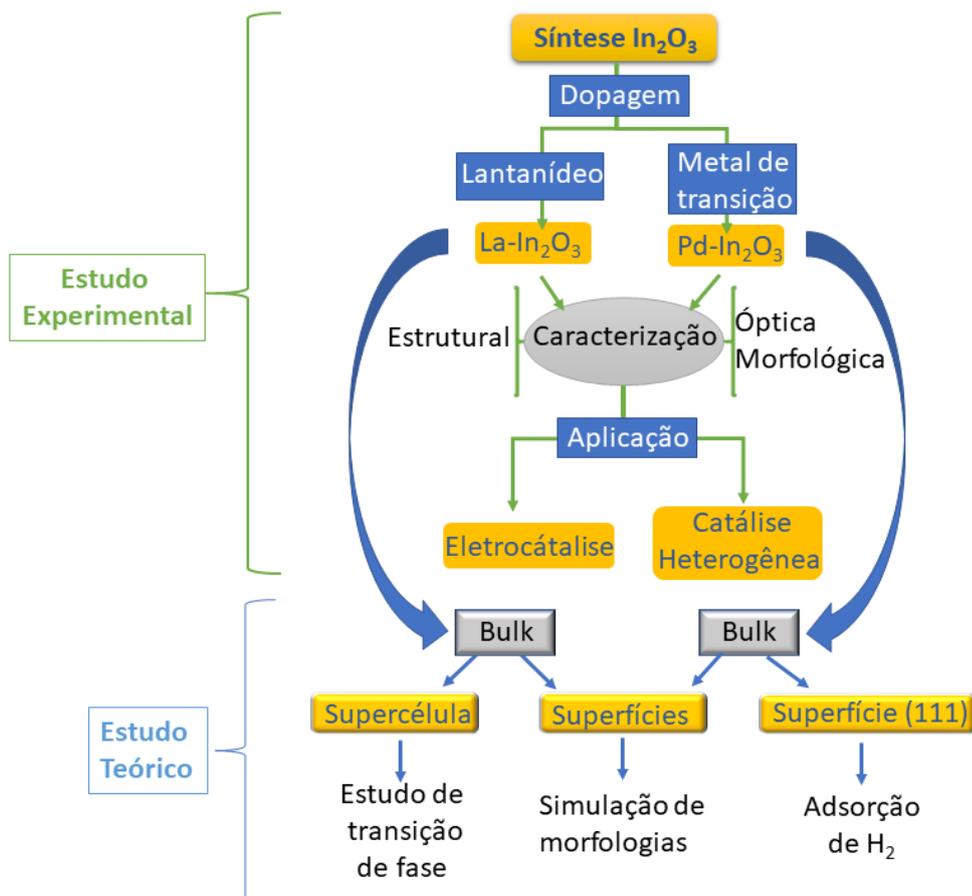
A principal restrição deste funcional está na representação de sistemas metálicos, onde o limite do gás homogêneo de elétrons não é reprodutível. Isso ocorre porque o termo local de correlação utilizado reproduz de maneira parcial o lento decaimento da densidade eletrônica no limite do sistema não interagente (BECKE, 2014; BURKE, 2012; PAIER; MARSMAN; KRESSE, 2007; STEPHENS et al., 1994). Outros funcionais como o PBE0 e o HSE, foram desenvolvidos visando suprir essas deficiências, porém o funcional B3LYP continua sendo a escolha padrão, em se tratando de funcionais híbridos, com boa aplicabilidade em sistemas sólidos, apresentando excelente relação entre o custo computacional e precisão no cálculo de geometrias e propriedades eletrônicas (FRANCHINI, 2014; NAVARRO-RUIZ et al., 2014; SENSATO et al., 2003).

No presente trabalho foi utilizado o funcional híbrido B3LYP tanto para o cálculo do “bulk” como de superfícies. A escolha sistemática dos funcionais de troca e correlação, conjuntos de base e parâmetros de convergência tem um papel fundamental na confiabilidade associada ao modelo estudado, e conseqüentemente, na reprodutibilidade dos resultados em relação às medidas experimentais.

4. Objetivos

O objetivo do presente trabalho é o estudo das propriedades de nanoestruturas de In_2O_3 puro e dopado com cátions La^{3+} e Pd^{2+} preparadas empregando o método hidrotérmico assistido por micro-ondas, explorando o efeito de parâmetros sintéticos na estabilização das fases cristalinas, o controle da morfologia e na formação de defeitos que afetam diretamente as propriedades eletrônicas do material e, conseqüentemente, o desenvolvimento da aplicabilidade dos materiais obtidos. Para complementar e racionalizar os resultados experimentais, cálculos de primeiro princípio serão realizados para alcançar resultados consistentes, fornecendo uma maior compreensão das potencialidades dos materiais preparados com base na análise das propriedades estruturais e eletrônicas decorrentes dos diferentes arranjos estruturais obtidos. O esquema apresentado na Figura 4.1 indica as etapas envolvidas no presente trabalho.

Figura 4.1. Esquema representativo das etapas envolvidas no presente trabalho.



Fonte: A autora

Esse trabalho interdisciplinar abrange diferentes áreas dentro da química e os objetivos específicos foram resumidos da seguinte forma:

1- Estabelecimento dos parâmetros sintéticos para obtenção de nanopartículas do In_2O_3 dopado, envolvendo o estudo com os cátions dopantes La^{3+} e Pd^{2+} , para garantir um controle de fase cristalina, morfologia e concentração de portadores de carga.

3- Uso de técnicas de caracterização experimental para racionalizar o efeito dos parâmetros de síntese e do efeito dos dopantes nas propriedades físico-químicas dos materiais preparados.

4- Utilização de métodos da Química Teórica e Computacional para alcançar uma compreensão mais completa das propriedades decorrentes do arranjo e dos defeitos formados e uma descrição detalhada do sistema.

5- Aplicação dos materiais obtidos como catalisadores.

Os materiais sintetizados são apresentados em seções diferente em relação ao elemento dopante. O In_2O_3 dopado com La^{3+} foi sintetizado na Universidade Federal de Uberlândia e o In_2O_3 dopado com Pd^{2+} .

5. Metodologia Experimental

5.1. Aquecimento por micro-ondas

O controle da cristalinidade, da morfologia e do tamanho das partículas é imprescindível para o desenvolvimento de novos materiais (SHOKOHMANESH; JAMALI-SHEINI, 2017). Uma ampla gama de métodos de síntese para obtenção do In_2O_3 tem sido empregada, como o método hidrotérmico (QURASHI et al., 2015), o solvotermal (YUE et al., 2017) e o sol-gel (PALOMARES-SANCHEZ et al., 2018).

A síntese hidrotérmica engloba várias técnicas de obtenção de materiais cristalinos e é dependente da solubilidade dos precursores e geralmente emprega temperatura e pressão relativamente baixas. Entre as variações do método hidrotérmico, existe o método hidrotérmico assistido por micro-ondas, que constitui uma técnica bem estabelecida para a fabricação de nanomateriais, por proporcionar uma cristalização acelerada devido ao aumento da taxa de nucleação, levando à formação de partículas com morfologia e distribuição homogêneas, empregando baixa temperatura e menor tempo de reação resultando, portanto, em um processo de baixo custo energético (I.; V.; ORTIZ, 2012; KITCHEN et al., 2014; MARINHO et al., 2015; PEREIRA et al., 2018; ROMEIRO et al., 2015; SHI; HWANG, 2003).

Diferentemente do aquecimento pelo processo de condução e convecção que ocorre quando se utiliza fornos convencionais, o material processado em um forno de micro-ondas interage com radiação eletromagnética, com o calor sendo gerado pelo próprio material, atingindo todo o volume. Essas características, quando monitoradas adequadamente, resultam em uma alta homogeneidade.

A síntese hidrotérmica assistida por micro-ondas proporciona um rápido tratamento térmico, chamado de aquecimento dielétrico (KITCHEN et al., 2014; KOMARNENI; ROY; LI, 1992; SANSEVERINO, 2002). Por envolver um processo de nucleação e crescimento, a taxa de nucleação inicial direciona o processo de sintético, a formação de uma população maior de núcleos no estágio inicial, pode gerar uma alta densificação, resultando em uma microestrutura mais fina.

O aquecimento por micro-ondas ocorre a partir da propriedade dielétrica, responsável pelo processo de conversão de energia de micro-ondas em energia térmica e envolve dois mecanismos principais para que ocorra essa conversão. O primeiro deles é chamado rotação de dipolo que se relaciona com o alinhamento das moléculas (que tem dipolos permanentes ou induzidos) com o campo eletromagnético aplicado. Quando o campo é removido, as moléculas

voltam a um estado desordenado, e então, a energia que foi absorvida é dissipada na forma de calor. Como o campo eletromagnético oscila constantemente, ocorre assim um aquecimento imediato destas moléculas. O segundo mecanismo é a condução iônica, que envolve a interação de micro-ondas com íons presentes na solução. Além das moléculas, uma solução pode conter uma enorme concentração de íons. Quando submetidas a um campo elétrico externo, estas espécies eletricamente carregadas passam a vibrar periodicamente, podendo assim, colidir com outros íons ou moléculas. Deste modo, ocorre uma conversão de energia cinética em térmica para o sistema (KITCHEN et al., 2014; SANSEVERINO, 2002).

No presente trabalho o método hidrotérmico assistido por micro-ondas foi combinado com um processo de calcinação para obtenção do In_2O_3 . A calcinação foi empregada para conversão do precursor $\text{In}(\text{OH})_3$ ao respectivo óxido (LU et al., 2018; PAWAR et al., 2018; YANG et al., 2006). A amostra de In_2O_3 dopada com La^{3+} foi obtida a partir da calcinação por micro-ondas à uma temperatura de 350 °C, esse método apresenta como vantagens um aquecimento uniforme, e permite utilizar temperaturas e tempo menores. Já as amostras de In_2O_3 dopadas com Pd^{2+} foram obtidas por calcinação em forno convencional à uma temperatura maior, 400 °C.

5.2. Síntese dos materiais

5.2.1. Obtenção de In_2O_3 puro e dopado com íons La^{3+}

Os precursores foram obtidos pela adição de 14,40 mL de uma solução de $\text{In}(\text{NO}_3)_3$ (0,10 mol L^{-1}) e 2,00 mL de Polietilenoglicol (PEG 200) em 40 mL de água destilada sob agitação constante. O pH foi ajustado para 9,70 usando uma solução aquosa de KOH (3,0 mol L^{-1}). Para preparar o precursor dopado com La, uma quantidade estequiométrica de uma solução de $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ (0,20 mol L^{-1}) foi adicionada à mistura para atingir 4,0 mol % de La^{3+} em relação aos íons In^{3+} . A suspensão obtida foi transferida para uma autoclave, selada e colocada no micro-ondas. As soluções submetidas a um aquecimento a 140 °C por 2 min, empregando uma taxa de aquecimento de 5 °C min^{-1} . O pó precipitado foi lavado várias vezes com água destilada e etanol, e colocado para secar a 60 °C por 3 h e calcinado a 350 °C por 2 min, usando uma taxa de aquecimento de 5 °C min^{-1} , em um forno de micro-ondas para obter nanoestruturas de In_2O_3 .

Os filmes das amostras In_2O_3 e 4,0% La- In_2O_3 foram preparado com base no método interfacial (NEIVA et al., 2016; SALVATIERRA; OLIVEIRA; ZARBIN, 2010). Para esse preparo, foram pesados 3,0 mg do pó das respectivas amostras e adicionados a 20 mL de água,

agitados vigorosamente por 30 min e mantida em banho ultrassônico por mais 30 min. Em seguida, cada dispersão resultante foi transferida para um balão de fundo redondo de 50 mL contendo 20 mL de tolueno. O sistema de duas fases foi mantido sob forte agitação magnética por 24 h. Então, a agitação magnética foi interrompida e o filme transparente obtido na interface foi depositado na superfície da ITO (resistência de 9 a 15 ohm/m² e espessura de 180 nm) e seco a 70 °C por 2 h.

5.2.2. Obtenção de In₂O₃ puro e dopado com íons Pd²⁺

As amostras de In₂O₃ foram obtidas a partir da dissolução de 0,5468 g de In(CH₃CO₂)₃ em 40 mL de água destilada sob agitação constante por 20 minutos. O pH foi ajustado para 12,0 usando uma solução aquosa de KOH (3M). Para preparar o precursor dopado, uma quantidade estequiométrica de PdCl₂ foi dispersa em HNO₃, esta solução formada foi adicionada à mistura para atingir 1,0, 3,0, 6,0 e 9,0% molar de Pd²⁺ em relação aos íons In³⁺, sendo utilizados as quantidades de In(CH₃CO₂)₃ : 0,5379; 0,5324; 0,5182; 0,5042 g e de PdCl₂ : 3,3; 9,9; 19,7; 29 mg, respectivamente. A solução final foi transferida para um autoclave e selada para ser submetida ao processo de aquecimento por micro-ondas. As soluções foram aquecidas a 140 °C por 8 min, com uma taxa de aquecimento de 5 °C / min. O pó precipitado foi lavado várias vezes com água destilada e etanol, seco a 60 °C e depois calcinado a 400 °C por 2 min para obter as nanoestruturas de In₂O₃ não dopada e dopadas com diferentes proporções de Pd.

5.3. Técnicas de Caracterização

5.3.1 Difração de raios X

A técnica de difração de raios X (DRX) é essencial para identificação do material formado a para investigação dos aspectos estruturais, tendo sido empregado neste trabalho para a elucidação das amostras de In₂O₃ sintetizadas via método hidrotérmico assistido por micro-ondas combinado com posterior calcinação. Nesta técnica, um feixe colimado e monocromático de raios X incidem sobre a amostra que está fixa no eixo do espectrómetro (goniômetro), que ao ser difratado pela amostra, ocorre um espalhamento que pode ser coerente ou incoerente.

A nível de planos cristalinos, para que haja uma interferência construtiva das ondas espalhadas é necessário que a diferença do caminho óptico seja um múltiplo inteiro do comprimento de onda, ou seja, deve obedecer a Lei de Bragg, $n\lambda = 2d \sin\theta$, onde n é um número inteiro, λ é o comprimento de onda da radiação eletromagnética incidente, d corresponde à

distância interplanar hkl e θ é o ângulo de Bragg formado entre a direção do feixe de raios X incidente e o espaçamento d . Os raios X sofrem difração a partir de interferências construtivas e destrutivas ocasionadas por sua interação com os elétrons presentes nos átomos constituintes desses materiais. Interferências construtivas resultam em um conjunto de linhas ou picos de difração, as variações nas intensidades dos raios X difratados são medidas, registradas e plotadas em função dos ângulos de rotação da amostra. O resultado é um padrão de difração característico da amostra.

A análise qualitativa pode ser conduzida com base na posição e da largura a meia altura do pico, podendo ser usados para determinar diâmetros de partícula por Debye-Scherrer, por exemplo, e um difratograma com picos intensos indica uma boa cristalinidade do material. Ademais, a partir da análise empregando o método de Refinamento Rietveld (RIETVELD, 1969) é possível obter informações como parâmetros de rede, volume de célula, deformações da rede cristalina e quantificação das fases presentes.

O Refinamento Rietveld consiste em um ajuste matemático de um difratograma obtido experimentalmente a um padrão difratométrico. Para que o refinamento seja considerado eficiente e se possa afirmar que os dados obtidos se aproximam da estrutura cristalina real, é necessário que o difratograma calculado esteja o mais próximo possível do difratograma observado, de forma que se obtenha o melhor ajuste entre os dados calculados e os dados experimentais. A qualidade do refinamento pode ser verificada a partir dos índices de confiabilidade R_{Bragg} , R_{wp} , R_{exp} e χ^2 obtidos ao final da aplicação do método Rietveld (TOBY, 2006). Os valores de R são indicadores úteis das melhorias para o modelo, mas eles não devem ser interpretados excessivamente. Os critérios mais importantes para julgar a qualidade de um refinamento são o ajuste do padrão calculado para os dados observados e o sentido químico do modelo estrutural (MCCUSKER et al., 1999). O refinamento dos dados experimentais obtidos nas medidas de difratometria de raios X das amostras foi obtido utilizando o software GSAS (General Structure Analysis System) (LARSON; VON DREELE, 2001) com interface gráfica EXPGUI (TOBY, 2001). Os padrões de difração utilizados no refinamento foram retirados do banco de dados ICSD (Inorganic Crystal Structure Database).

Para investigar a estrutura e a influência dos dopantes na fase de In_2O_3 formada, foram realizadas medidas de difratometria de raios X em um difratômetro da Shimadzu, modelo XRD 6000, do Laboratório Multiusuário do Instituto de Química da Universidade Federal de Uberlândia (LMQI – UFU) para as amostras apresentadas na seção 7.3, utilizando radiação $\text{CuK}\alpha$ (1,5406 Å). Para as amostras apresentadas na seção 7.4 utilizou-se um difratômetro (D4

Endeavor, Bruker-AXS) utilizando radiação $\text{CuK}\alpha$ (1,5406 Å) do Servicio Central de Instrumentación Científica (SCIC) da Universitat Jaume I (UJI). Os difratogramas das amostras foram comparados e analisados com base nas fichas cristalográficas padrão JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standard).

5.3.2. Espectroscopia Raman

A espectroscopia Raman foi utilizada para identificação das fases obtidas e estudos dos defeitos para as amostras de In_2O_3 , a partir da análise dos modos vibracionais e bandas características da matriz, fornecendo informações sobre o grau de ordem-desordem da rede cristalina a curto alcance.

A espectroscopia Raman baseia-se na análise da luz dispersada por um material ao incidir com um feixe de luz monocromática. Esta luz apresenta frequências distintas da radiação incidente, e, por isso proporciona informação sobre a composição da amostra analisada. Quando uma molécula é irradiada, a energia pode ser transmitida, absorvida, ou espalhada. A espectroscopia Raman é baseada na detecção da luz espalhada. O efeito Raman pode ser explicado pela colisão inelástica entre o fóton incidente e a molécula. Isto muda os níveis de energias vibracional e/ou rotacional da molécula por um incremento ($\pm\Delta E$). Pela lei de conservação de energia, isto significa que as energias dos fótons incidentes e espalhados serão diferentes, pois neste processo os fótons incidentes sofrem espalhamento por moléculas e trocam com elas uma quantidade definida de energia vibracional (BARRY CARTER; GRANT NORTON, 2007).

Neste trabalho, as medidas de espectroscopia Raman foram realizadas em um espectrômetro HORIBA Scientific acoplado a um microscópio LabRAM HR Evolution equipado com um laser de íons argônio, com $\lambda = 532$ nm e potência de incidência de 2 mW. Estas medidas foram realizadas no Laboratório Multiusuário do Instituto de Física da Universidade Federal de Uberlândia.

5.3.3 Microscopia eletrônica de varredura por emissão de campo e Microscopia eletrônica de transmissão.

A caracterização morfológica e a análise do tamanho das partículas foram determinadas diretamente por medidas de microscopia eletrônica de varredura por emissão de campo (MEV-FEG) e por microscopia eletrônica de transmissão (MET).

A microscopia eletrônica é um método versátil de caracterização da morfologia de partículas. O princípio físico de funcionamento do microscópio eletrônico consiste na emissão de um feixe de elétrons por um filamento capilar de tungstênio mediante a aplicação de uma diferença de potencial. Essa variação de tensão permite alterar a aceleração dos elétrons. A correção da direção dos feixes é realizada por lentes condensadoras que alinham o feixe em direção à abertura da lente objetiva. A objetiva ajusta o foco do feixe antes dos elétrons atingirem a amostra que será analisada (SMART; MOORE, 2005).

As imagens de MEV foram obtidas por um microscópio eletrônico de varredura com canhão de elétrons por emissão de campo modelo Supra 35-VP (Carl Zeiss, Alemanha) operando com feixe de elétrons incidentes 6 kV. As medidas foram realizadas no Laboratório Interdisciplinar de Eletroquímica e Cerâmica (LIEC) do Departamento de Química da Universidade Federal de São Carlos.

A análise por MET possui a vantagem de oferecer imagens com melhor resolução, constituindo uma análise essencial para nanopartículas. As imagens das amostras de In_2O_3 foram obtidas por um Jeol-TEM 2100F, operando a 200 kV, localizado no Serviço de Microscopia Eletrônica da Universitat Politècnica de València.

O Titan analítico (base baixa) no modo STEM operando a 300 kV, localizado no Laboratório de Microscopia Avançada da Universidad de Zaragoza, é adequado para analisar materiais sensíveis ao feixe de elétrons e foi utilizado para obtenção de imagem, no modo de varredura-transmissão, com detector anular de alto ângulo e alta resolução (STEM-HAADF). O contraste da imagem depende diretamente do número atômico, fornecendo informações sobre um elemento específico.

5.3.4 Espectroscopia na região do Ultravioleta e visível

Originalmente, os espectrofotômetros UV-vis foram desenvolvidos para medidas de absorção em amostras líquidas, utilizado a Lei de Beer-Lambert para determinar quantitativamente a concentração de substâncias em solução que absorvem radiação. Porém, em virtude do desenvolvimento da Ciências de Materiais, mais especificamente do Estado sólido houve uma crescente necessidade de medidas de reflexão e absorção em amostras sólidas, as quais incluem semicondutores, filmes, vidros e outros. Dessa maneira, a partir da reflexão difusa, a intensidade da luz espalhada por uma camada de material sólido, prensado, é comparada a aquela da luz espalhada por uma camada de uma referência não-absorvedora

(branco). A razão entre a luz espalhada pelo material e a da referência, registrada em função do comprimento de onda, constitui o espectro de refletância difusa.

O Modelo de Kubelka Munk (KUBELKA; MUNK, 1931; NOBBS, 1985) é o mais utilizado para a interpretação dos dados obtidos no espectro de refletância difusa. Para determinação dos valores de energia *gap* (E_{gap}) dos materiais sintetizados, as medidas de espectroscopia no UV-Vis no modo de refletância difusa foram convertidos para $(F(R)hv)^2$, obtendo-se um gráfico de $(F(R)hv)^2$ em função de energia (eV). Depois das conversões, um ajuste linear e extrapolação da parte linear da curva obtida foram realizados (PATTERSON; SHELDEN; STOCKTON, 1977; YANG; KRUSE, 2004)

Para as análises de espectroscopia na região do UV-vis foi utilizado um equipamento da marca Shimadzu UVPC 2501, no modo refletância difusa com um comprimento de onda na faixa de 200-800 nm. Utilizou-se sulfato de bário (BaSO_4) como material de referência.

5.3.5 Fotoluminescência

A fotoluminescência associada às outras técnicas de caracterização permite uma avaliação do grau de ordem e desordem estrutural das amostras. Fotoluminescência é uma das técnicas de espectroscopia mais utilizadas no estudo das propriedades ópticas de materiais semicondutores, pois fornece informações sobre as propriedades ópticas e estruturais dos semicondutores. Esta técnica baseia-se na emissão de radiação eletromagnética de um material, após este ter sido submetido a uma excitação luminosa (PAZOKI; EDVINSSON, 2019).

As amostras da seção 7.2 (In_2O_3 dopado com íons lantânio) foram caracterizadas utilizando um comprimento de onda de excitação ($\lambda = 350,7$ nm) é fornecido por meio de um *laser* com íons de kriptônio (Coherent Innova). A largura da fenda empregada no monocromador é de 200 nm. O monocromador (Thermal Jarrel–Ash Monospec 27) e uma fotomultiplicadora (Hamatsu R446) acoplados a um sistema de aquisição composto de um *lock-in* SR–530 são controlados por meio de um microcomputador. Todas as medidas foram realizadas à temperatura ambiente. As medidas foram realizadas no Instituto de Física da Universidade de São Paulo – campus de São Carlos.

As amostras da seção 7.3 (In_2O_3 dopado com íons paládio) foram excitadas por um laser utilizando um comprimento de onda de excitação ($\lambda = 325$ nm) em um espectrômetro HORIBA Scientific acoplado a um microscópio LabRAM HR Evolution equipado com um laser de íons argônio. Estas medidas foram realizadas no Laboratório Multiusuário do Instituto de Física da Universidade Federal de Uberlândia.

5.3.6. Caracterização estrutural por espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X

A técnica de espectroscopia de fotoelétrons de raios X (*X-ray photoelectron spectroscopy*, XPS) é uma técnica usada principalmente para estudar a superfície de um material, com sensibilidade superficial na faixa de 3-10 nm. A caracterização por XPS permite determinar a composição elementar (qualitativa e quantitativa), fórmula empírica e estados de oxidação dos elementos presentes no material. Essa técnica é rotineiramente usada na caracterização de diversos materiais como polímeros, ligas, semicondutores, entre outros.

A técnica de XPS consiste basicamente na excitação dos níveis mais internos dos átomos utilizando um feixe de raios X, causando a emissão de fotoelétrons, que fornecem as informações sobre a energia de cada nível e, portanto, sobre a natureza de cada átomo emissor. Como a energia do feixe é $h\nu$, se o fotoelétron sai com uma energia cinética E_K , a diferença entre os dois fornece a energia de ligação E_L , característica de cada elemento, portanto $E_L = h\nu - E_K$. Para obter essa condição, se faz necessário empregar ultra-alto vácuo para realização das medidas (BARRY CARTER; GRANT NORTON, 2007).

As medidas de XPS foram realizadas em um espectrômetro modelo Kratos AXIS UltraDLD. As medidas foram realizadas no Laboratório de Microscopias Avanzadas (LMA) na Universidad de Zaragoza.

5.4. Aplicações

5.4.1. Eletrocatalítica

As medidas de CV foram realizada usando um Potenciostato Autolab PGSTAT12 equipado com um compartimento convencional, célula de três eletrodos sendo o eletrodo de trabalho, que é o substrato com o filme composto por nanopartículas, um fio de platina como contra-eletródo e o eletrodo Ag/AgCl (KCl 3.0 mol L⁻¹) como referência. As voltametrias foram obtidas a uma taxa de varredura de 50 mV s⁻¹.

5.4.2. Catálise Heterogênea

Para a realização das reações catalíticas de hidrogenação utilizou-se um sistema constituído de frasco de 8 mL contendo uma barra de agitação, no qual adicionou-se o substrato amida (0,1 mmol), o catalisador (15 mg), n-hexadecano (25 µL) como padrão interno e tolueno (1,6 mL) como solvente. O frasco foi selado com uma tampa de septo perfurada com uma

agulha de seringa extremamente fina e colocado dentro de um recipiente de autoclave de aço inoxidável de 300 mL, que após fechado, foi pressurizado com hidrogênio, primeiramente purgada três vezes com 30 bar e depois a 60 bar de pressão. Após a reação, a autoclave foi deixada esfriar até a temperatura ambiente e cuidadosamente despressurizado. A mistura reacional foi diluída com acetato de etila e uma alíquota foi retirada para ser analisada por Cromatografia Gasosa. Após a conclusão da reação e diluição com acetato de etila, o catalisador foi separado por filtração e o solvente foi removido sob pressão reduzida. Os produtos finais foram purificados por cromatografia em coluna (sílica; mistura de n-hexano / acetato de etila = 10: 1 → 5: 1).

6. Metodologia Computacional

Os cálculos da DFT baseados em pseudopotenciais, são considerados padrão para a realização de estudos dos primeiros princípios de defeitos em semicondutores para obtenção das estruturas ‘bulk’, superfícies e para construção de supercélulas visando o estudo de geometria e propriedades eletrônicas. No presente trabalho, para as simulações desenvolvidas, foram utilizados parâmetros já estabelecidos dentro do grupo de Química Teórica y Computacional -UJI para estudo de sólidos semicondutores.

6.1. Pseudopotenciais

Os denominados pseudopotenciais, que se apresentam como uma alternativa adicional às bases eletrônicas que descrevem todos os elétrons (*all-electron basis set*). O método do pseudopotencial tem como objetivo substituir os efeitos complicados do movimento dos elétrons centrais de um átomo e seu núcleo por um potencial efetivo ou pseudopotencial, de modo que a equação de Schrödinger contenha um potencial efetivo modificado em vez de o termo potencial coulômbico para elétrons nucleares.

Esse tratamento é justificado pelo fato de que os elétrons mais internos de um átomo, os quais sentem um forte potencial atrativo, não participam efetivamente das ligações, portanto, para a construção de um pseudopotencial duas regiões são consideradas, a primeira engloba os elétrons próximos ao núcleo, e o próprio núcleo, que são tratados como uma esfera imaginária com uma distribuição de carga densa com alto potencial repulsivo e na segunda região estão os elétrons de valência, que sentem um potencial efetivo gerado pelo núcleo e os elétrons centrais (SHOLL; STECKEL, 2009).

Os pseudopotenciais de primeiros princípios são derivados de um estado de referência atômica, exigindo que os estados de valência, pseudo e todos os elétrons (*all-electron*), tenham as mesmas energias e amplitude e , portanto, densidade, fora de um determinado raio de corte de núcleo r_c . Além disso, a carga integrada dentro de r_c para funções com todos os elétrons (*all-electron*) e pseudo-ondas devem ser iguais (conservação de norma). Dessa maneira, o pseudopotencial, de norma conservada, por exemplo, é construído de tal maneira que uma função de pseudo onda tenha o mesmo valor que a função de onda verdadeira fora de um raio de corte r_c ao redor do núcleo (HAMANN, 1989; KÜMMEL; KRONIK, 2008). A conservação de normas leva a pseudopotenciais “duros”, uma vez que requerem um grande conjunto de funções de base para representá-las. Relaxando a condição de conservação de normas para a

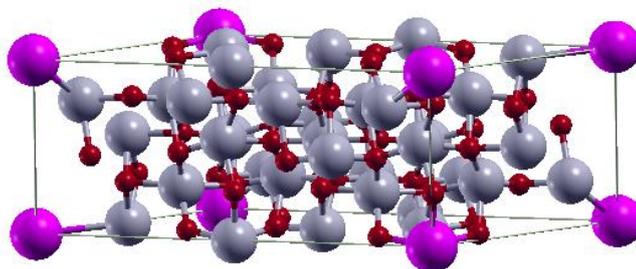
correspondência no raio do núcleo, mas mantendo a norma para transferibilidade tem-se os pseudopotenciais “suaves” (VANDERBILT, 1990).

Essa abordagem permite uma redução do tempo de cálculo computacional, tornando vantajoso para ser empregado em sistemas periódicos de muitos átomos como em Química do Estado Sólido.

6.2. Supercélula

A construção de uma supercélula consiste na multiplicação de uma célula unitária ao longo dos seus eixos cristalográficos, com condições periódicas de borda aplicadas. Essa célula unitária ampliada serve como sistema em um sentido termodinâmico e descreve um sólido uniforme perfeito. Dentro deste sistema, defeitos podem ser introduzidos e a mudança na energia total e outras propriedades podem ser calculadas. A supercélula é uma abordagem utilizada em sistemas onde dopantes e/ou defeitos são introduzidos na estrutura cristalina, permitindo obter uma maior diluição de dopantes/defeitos na estruturas, ou seja, permite simular baixas concentrações de dopantes/defeitos, o que não seria possível utilizando uma célula unitária (DOBROTVORSKII; EVAEESTOV, 1974). A Figura 6.2.1 apresenta a supercélula de In_2O_3 cúbico, com 80 átomos (32 átomos de índio e 48 átomos de oxigênio), equivalente a 2 células unitárias de In_2O_3 , duplicada na direção do eixo x, na qual a inserção de um átomo de La, resulta numa porcentagem de dopagem igual a 3,1%.

Figura 6.2.1. Supercélula da estrutura c- In_2O_3 construída usando o programa Xcrysden, onde os átomos de índio são representados pelas esferas cinzas, o oxigênio pelas esferas vermelhas e o lantânio pelas esferas rosas (note que cada esfera de La contribui com 1/8, totalizando um átomo de La na supercélula).



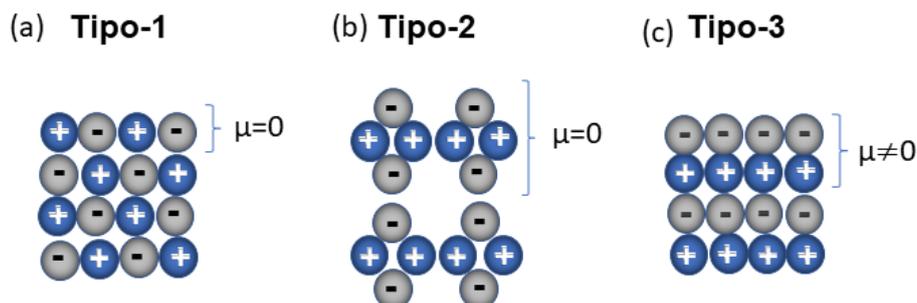
Fonte: A autora

6.3. Estruturas 2D: *Slabs*

A modelagem de superfícies constitui uma ferramenta de grande interesse teórico e prático, uma vez que vários fenômenos importantes ocorrem na interface entre matéria e meio reacional. Uma superfície pode ser construída a partir de uma secção perpendicular do cristal em relação aos vetores da direção desejada, formando uma estrutura periódica em duas dimensões (*slab*), com espessura finita (eixo z), de forma que as superfícies são definidas por dois vetores de rede ortogonais à direção $[hkl]$, sendo h , k e l os índices de Miller. Estes planos cristalográficos dependem do grupo pontual de simetria do material, e em relação a espessura, o *slab* deve possuir espessura suficiente para que as interações entre as camadas inicial e terminal sejam desprezíveis, e a distância de vácuo entre os *slabs* deve ser aumentada até que não haja mais interação entre *slabs* adjacentes, assim esse modelo pode fornecer uma descrição exata da superfície ideal (SHOLL; STECKEL, 2009).

Aspectos decorrentes da simetria do *slab* podem resultar na presença de um momento de dipolo perpendicular à superfície, afetando sua estabilidade. No caso de sólidos iônicos, determinadas terminações podem apresentar um momento de dipolo, sob condições periódicas de borda, o que pode dar lugar a uma divergência na energia eletrostática em função do tamanho do *slab* (SUN; CEDER, 2013). Em geral, superfícies de materiais iônicos podem ser categorizadas de acordo com a sequência de empilhamento. Essa classificação foi primeiramente proposta por Tasker, que utilizou um modelo onde o cristal pode ser entendido como um aglomerado de camadas compostas por cátions e ânions, resultando em superfícies com diferentes distribuições de carga ao longo de planos paralelos (TASKER, 1979). As superfícies foram divididas em três classes, conforme Figura 6.3.1.

Figura 6.3.1. Distribuição de cargas em planos para três sequências de empilhamento paralelas à superfície classificadas de acordo com Tasker. Sendo elas, Tipo-1 com ânions e cátions iguais em cada plano (a); Tipo-2 com planos carregados, mas momento de dipolo líquido nulo perpendicular à superfície (b) e Tipo-3, planos carregados e momento de dipolo não nulo normal à superfície (c).



Fonte: A autora

Na superfície referida como do Tipo-1, cada plano atômico individual é efetivamente neutro, resultando em um empilhamento de unidades neutras. Para superfícies do Tipo-2, a unidade de carga neutra consiste em pelo menos uma tripla camada simétrica onde cada plano constituinte contenha um excesso de carga, de maneira que o grupo de planos não apresentam um momento de dipolo. As superfícies do Tipo-3, assim como as do Tipo-2, apresentam uma distribuição de planos formalmente carregados distribuídos de forma que o grupo de planos, nesse caso, apresenta um momento de dipolo não-nulo. Portanto as superfícies Tipo-1 e Tipo-2 apresentam dipolo nulo nas suas unidades de repetição e são, portanto, potencialmente estáveis e, em contraste, a superfície do Tipo-3 apresenta uma superfície eletrostática divergente devido a presença de um momento dipolar não nulo em suas unidades de repetição. A instabilidade eletrostática da superfície do Tipo-3 pode ser corrigida quando o dipolo elétrico é removido por reconstrução da superfície ou por adsorção de espécies carregadas (SUN; CEDER, 2013).

Para um *slab* convergente, no vácuo, a energia da superfície (E_{surf}) pode ser definida conforme a Equação 6.3.1:

$$E_{surf} = \frac{E_{slab} - n \cdot E_{bulk}}{2A} \quad (6.3.1)$$

onde $E_{slab}(n)$ é a energia total do *slab*, E_{bulk} é a energia da estrutura cristalina por átomo ou fórmula unitária no *bulk*, n é número de unidades de fórmula unitárias utilizadas na construção do *slab*, A é a área total das superfícies (superior e inferior) no *slab*. O fator 1/2 é aplicado considerando as duas superfícies do *slab* (SUN; CEDER, 2013).

Para aliviar o excesso de energia de ligações cortadas, os átomos de superfície tendem a relaxar para posições mais energeticamente favoráveis. Para muitos sólidos esse processo é uma simples compressão ou expansão das camadas próximas a superfície, conhecida como relaxamento da superfície. É importante permitir esses relaxamentos de superfície em cálculos atomísticos, que resultam em uma redução da energia superficial, E_{surf} (SHOLL; STECKEL, 2009).

Geralmente nanocristais apresentam múltiplas orientações superficiais de baixa energia, diferentes terminações são possíveis para cada orientação e cada uma dessas pode ser potencialmente estabilizada por uma variedade de adsorventes externos (AGOSTON; ALBE, 2011). O estudo da modulação dos planos cristalográficos para alcançar as morfologias pretendidas é de grande interesse, uma vez que as fazes expostas afetam as propriedades de sólidos cristalinos, assim como modificações de tamanho, composição e fase cristalina.

Portanto, o desenvolvimento de um método robusto e eficiente de modelagem de *slabs* permite avanços em investigações acerca das superfícies estruturais, sendo altamente relevante para o estudo de reatividade de superfícies de diversos materiais com vistas à aplicabilidade experimental.

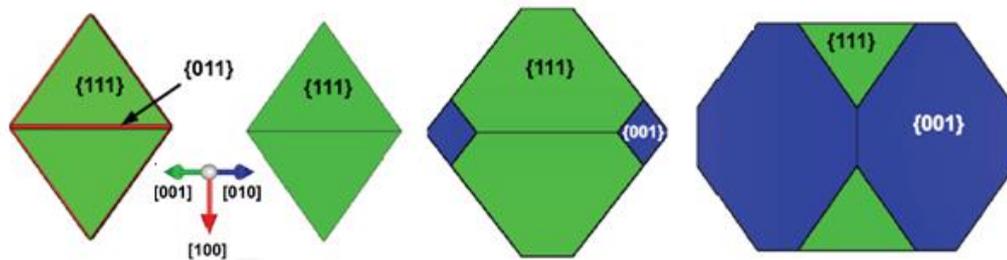
6.4. Construção de Wulff

Dado que a partir das E_{surf} é possível racionalizar a estabilidade termodinâmica das superfícies e obter informações a respeito da morfologia do cristal e das direções de crescimento. Atualmente, as simulações computacionais baseadas no cálculo das E_{surf} , utilizam o conjunto de procedimentos da Construção de Wulff para explicar e prever morfologias obtidas experimentalmente.

O método de construção de Wulff projeta a energia superficial livre total em um volume fixo, fornecendo uma correlação simples entre a energia superficial do plano (hkl) e a distância ($rhkl$) na direção normal do centro do cristalito (WULFF, 1901). Em um sólido, a E_{surf} depende da orientação dos planos cristalográficos devido à anisotropia intrínseca associada aos diferentes arranjos atômicos possíveis (DOBRUSHIN; KOTECKÝ; SHLOSMAN, 1992). Desta forma, Georg Wulff propôs que os valores de E_{surf} são diretamente proporcionais às distâncias dos planos (hkl) em relação ao centro do cristal.

O método de construção de Wulff combina distintos valores de E_{surf} em função da orientação, onde o tamanho do vetor que conecta a origem ao centro da superfície é proporcional à energia superficial. A combinação de todos os vetores representados em um plano bidimensional permite a obtenção de poliedros de morfologia, que contém os diferentes planos cristalográficos nas condições de equilíbrio termodinâmico (EINSTEIN, 2015). A Figura 6.4.1 apresenta uma imagem que considera a formação concorrente das diferentes facetas com respeito a minimização da energia total livre de superfície usando a construção Wulff.

Figura 6.4.1. Forma de cristal de equilíbrio de In_2O_3 determinada pela Construção de Wulff para anisotropias de tensão superficial. Visualização a partir da direção $[011]$.



Fonte: BIERWAGEN; ROMBACH; SPECK, 2016

Os procedimentos para obter o conjunto de morfologias, com base na construção de Wulff e nas E_{surf} , resultam na proposição de possíveis caminhos termodinâmicos para obtenção de morfologias acessíveis considerando os efeitos de restrições geométricas que controlam a E_{surf} conforme apresentado por Andrés *et al.* (ANDRES *et al.*, 2015), sendo aplicada com sucesso na Ciência dos Materiais para obter a morfologia dos materiais, incluindo PbMoO_4 , CaWO_4 , Ag_3PO_4 , $\alpha\text{-Ag}_2\text{MoO}_4$, BaMoO_4 , BaWO_4 e Ag_2CrO_4 (BOMIO *et al.*, 2013; BOTELHO *et al.*, 2016; FABBRO *et al.*, 2015; LONGO *et al.*, 2011; OLIVEIRA *et al.*, 2016a, 2016b; PEREIRA *et al.*, 2018; SILVA *et al.*, 2016).

6.5. Recursos computacionais

O programa CRYSTAL é um dos principais programas utilizados para o estudo de sólidos cristalinos, apresentando 9 versões, sendo a atual denominada CRYSTAL17. CRYSTAL foi desenvolvido por pesquisadores do Grupo de Química Teórica em Torino (Itália) e pelo Grupo de Ciências dos Materiais de CLRC em Daresbury (Reino Unido). A partir deste programa é possível o estudo da estrutura eletrônica de sólidos em nível Hartree-Fock e DFT, com o uso de diferentes funcionais e conjuntos de base, englobando todos os elétrons (all-electron basis set) ou mediante o uso de pseudopotenciais, visando alcançar uma melhor descrição do material. Dentre as suas principais características estão as simulações referentes às propriedades estruturais, eletrônicas, vibracionais e magnéticas, permitindo avaliar diferentes sistemas, obter energias de superfície e a análise de polimorfos, tornando-o um programa versátil no estudo de sistemas periódicos (DOVESI *et al.*, 2018a, 2018b, 2005).

No software CRYSTAL17, utilizado nesse trabalho, as funções locais utilizadas para representar os orbitais atômicos (AOs) são usadas na construção das funções de Bloch

correspondente ao ponto k da zona irreduzível de Brillouin (IBZ) em cada ciclo do cálculo iterativo e auto-consistente, ou seja, cada ciclo n se inicia com uma definição teste da matriz de densidade $D_n(k)$, obtida como uma estimativa inicial (no ciclo 0) ou a partir de autovetores do ciclo anterior. A matriz de Fock $F_n(k)$ é então obtida dessa matriz de densidade e, em seguida diagonalizada em cada ponto k da primeira zona de Brillouin para gerar os novos autovetores $C_n(k)$, formando a matriz de densidade $D_{n+1}(k)$, e assim por diante (DE LA PIERRE et al., 2014).

Esse software explora a simetria translacional por meio de uma base variacional das Funções de Bloch (BFs), de modo que uma estrutura diagonal em bloco é obtida para a matriz Hamiltoniana, cada bloco correspondendo a um ponto k na primeira Zona Brillouin (BZ). Dessa forma são construídos os orbitais atômicos cristalinos (ACO – *atomic crystalline orbitals*) que representam um conjunto de orbitais adaptados pela simetria oriunda dos operadores translacionais da rede direta. Essa projeção pode ser estendida a todos os operadores de simetria do grupo espacial do cristal, gerando subconjuntos irreduzíveis de funções que são denominadas orbitais moleculares cristalinos adaptados por simetria (SACOs – *Symmetry-adapted crystalline orbitals*). A diagonalização da matriz de Fock pela aplicação dos SACOs representou uma expressiva redução do custo computacional envolvido nos cálculos de estrutura eletrônica de sólidos (ORLANDO et al., 2014; ZICOVICH-WILSON; DOVESI, 1998).

Foram realizados cálculos de primeiros princípios baseados na DFT, usando a funcionalidade de correlação de troca híbrida B3LYP, para caracterizar os sistemas In_2O_3 . Conjunto de bases com todos os elétrons (*all-electron basis set*) foi usado para descrever os centros atômicos de O (BREDOW; JUG; EVARESTOV, 2006), base pseudopotencial foi usada para o átomo In (CAUSA, 1991), pseudopotencial de núcleo efetivo (ECP) com 18 elétrons de valência para o átomo de Pd (HAYWSC-2111d3), e com 11 elétrons de valência descritos para o La (HAYWSC). Quanto à diagonalização da matriz de densidade, a rede espacial recíproca foi descrita por um fator de encolhimento de 4, correspondente a 36 k pontos gerados de acordo com o esquema de Monkhorst-Pack. A precisão da avaliação das séries de Coulomb e de troca foi controlada por cinco limiares, cujos valores adotados foram 10^{-8} , 10^{-8} , 10^{-8} , 10^{-8} e 10^{-16} . Além disso, as E_{surf} das superfícies (100), (110), (111) e (211) foram calculadas para o c- In_2O_3 e das superfícies (100), (001), (110), (111), (011), (101) para o r- In_2O_3 . Uma supercélula de 80 átomos, correspondente a $2 \times 1 \times 1$ células convencionais, foi usada para simular os sistemas In_2O_3 dopados com La^{3+} .

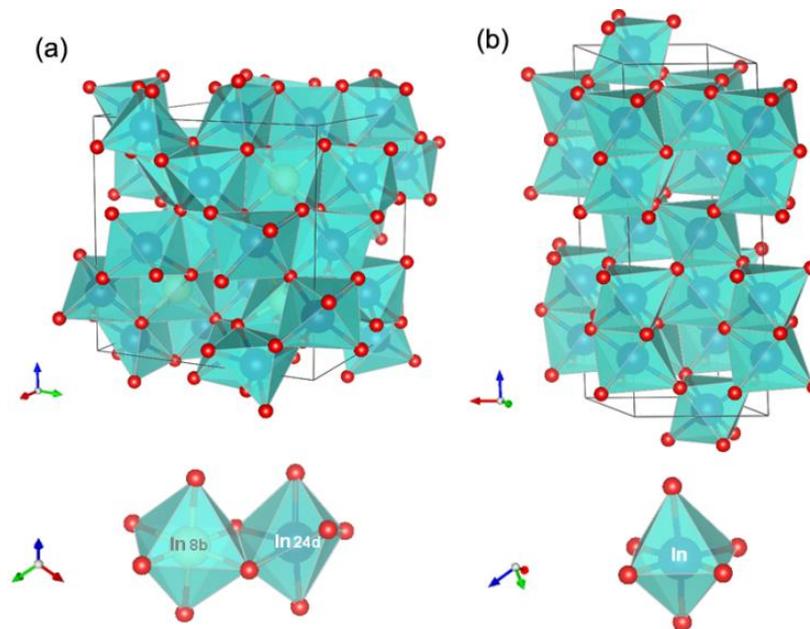
A representação das estruturas e do mapa de morfologias foram elaborados utilizando o programa *Visualization for Electronic and Structural Analysis* (VESTA) (MOMMA; IZUMI, 2011), os mapas de densidade eletrônica foram obtidos pelo programa *X-Window Crystalline Structures and Densities* (XCrySDen) (KOKALJ, 1999).

7. Resultados e discussão

7.1. Estrutura e superfícies do In_2O_3

Uma representação esquemática da célula unitária das estruturas c- In_2O_3 e r- In_2O_3 é apresentada na Figura 7.1.1 (a) e (b), respectivamente. Os cátions In^{3+} na estrutura c- In_2O_3 ocupam duas posições não equivalentes, 8b e 24d, de acordo com a notação Wyckoff, cercadas por ânions de oxigênio nas coordenadas prismáticas octaédricas e trigonais, respectivamente. Os cátions localizados na posição 8b, indicados como In1, são hexacoordenados com todas as ligações com o mesmo comprimento (2,193 Å) e os cátions na posição 24d, chamados In2, também são hexacoordenados a oxigênios, mas as distâncias das ligações são iguais para pares de ânions de oxigênio (2,122, 2,193 e 2,211 Å). O cátion In^{3+} na estrutura romboédrica (r) In_2O_3 apresenta uma coordenação biprismática trigonal, no qual está cercado por seis ânions de oxigênio, com dois valores de distância da ligação In-O (2,046 e 2,265 Å).

Figura 7.1.1. Visualização das células unitárias das estrutura otimizadas a partir do software Vesta referentes às fases c- In_2O_3 (a) e r- In_2O_3 (b).



Fonte: A autora

Do ponto de vista termodinâmico e cinético, tanto a morfologia como o crescimento de cristais são controlados pelas E_{surf} e, por esse motivo, as superfícies das fases cúbica e romboédrica do In_2O_3 foram investigadas e caracterizadas. As superfícies de baixo índice (110), (100), (111) e (211) da fase c- In_2O_3 e (101), (001), (011), (110), (100) da fase r- In_2O_3 foram

modeladas e, a partir delas, as geometrias de equilíbrio foram calculadas. As superfícies são obtidas a partir da clivagem da estrutura do material (*bulk*) ao longo de determinado plano e podem ser caracterizadas pela sequência de empacotamento na direção normal de acordo com o estabelecido por Tasker.

Com relação às superfícies de baixo índice calculadas para a estrutura c-In₂O₃, tem-se que a superfície (110) é classificada como sendo do tipo-1 de Tasker, possuindo proporção estequiométrica de cátions índio e ânions oxigênio em cada camada. A superfície (111) é classificada como do tipo-2 de Tasker, sendo composta por conjuntos estequiométricos compostos de três camadas, apresentando momento dipolar líquido nulo. A superfície (211), de acordo com Àgoston (AGOSTON; ALBE, 2011), pode ser considerada como uma mistura dos tipos-2 e 3 de Tasker, sendo parcialmente polar. A superfície (100) é polar e, portanto, classificada como do tipo-3 de Tasker (AGOSTON; ALBE, 2011). Essa superfície apresenta bicamadas polares, se mostrando instável, dessa forma considerou-se dois *slabs* simétricos e não estequiométricos. Assim foi feita uma redistribuição simples de metade dos grupos terminais da parte superior para a inferior do *slab*, a fim de anular o momento de dipolo formal na direção normal da superfície, obtendo dessa maneira a forma oxidada, com terminações constituídas por oxigênio e a forma reduzida, com terminações constituídas por índio. Para obtenção da E_{surf} da superfície (100) foram consideradas os dois *slabs* construídos E_{100-ox} (In₂₄O₄₈) e $E_{100-red}$ (In₂₄O₂₄), que quando unidos formam uma estrutura estequiométrica (In₄₈O₇₂), referente a 24 unidades (n) do bulk In₂O₃, podendo assim ser usada para o cálculo E_{surf} a partir do somatório das energias conforme indicado na seguinte equação (JAIN et al., 2019):

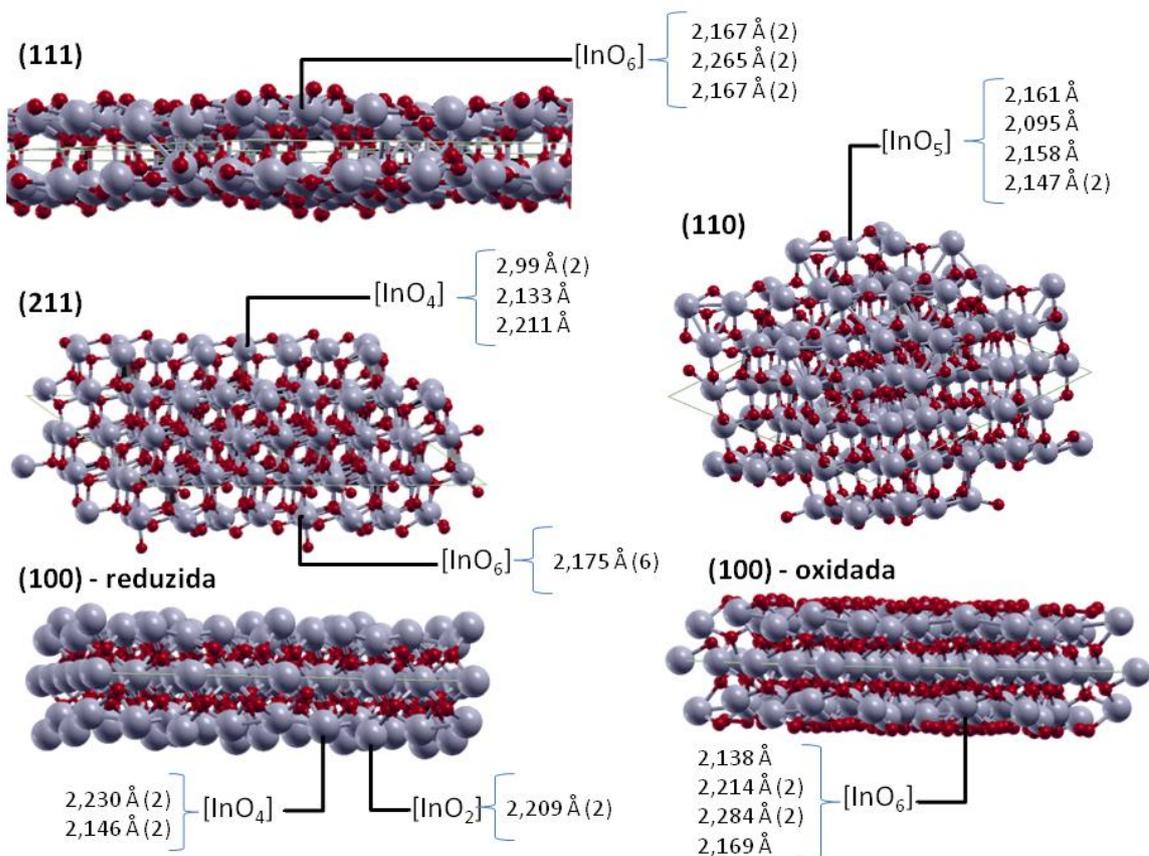
$$E_{surf100} = \frac{(E_{100-ox} + E_{100-red}) - n \cdot E_{bulk}}{4A} \quad (7.1.1)$$

Onde $(E_{100-ox} + E_{100-red})$ é o somatório da energia dos dois *slabs* considerados, E_{bulk} é a energia por célula unitária de In₂O₃, e o fator 1/4 vem do fato de que quatro superfícies foram criadas com as duas clivagens para a formação dos dois *slabs* (EGLITIS; VANDERBILT, 2007; HEIFETS et al., 2004; JAIN et al., 2019).

Superfícies que apresentam maior densidade de átomos para uma estrutura cristalina específica são tipicamente as mais estáveis (SHOLL; STECKEL, 2009), além disso o ambiente de coordenação também afeta a estabilização das superfícies. Na Figura 7.1.2 estão apresentadas as superfícies calculadas para o c-In₂O₃ e a coordenação local dos átomos superficiais com as respectivas distâncias dos ânions O²⁻ mais próximos. De acordo com os

cálculos da DFT, a estabilidade das superfícies segue a seguinte ordem (100) <(211) <(110) <(111), com valor de E_{surf} de 3,62; 2,29; 1,40 e 1,02 J m⁻², respectivamente. A maior estabilidade, ou seja, menor valor de E_{surf} (111) é atribuída a esses dois fatores, maior densidade de átomos e à presença de clusters de [InO₆] na superfície exposta, enquanto nas demais superfícies, a condição de sub-coordenação dos cátions mais próximos à superfícies resulta em um aumento da energia da superfície, indicando uma maior instabilidade.

Figura 7.1.2. Superfícies calculados da estrutura c-In₂O₃ calculadas: (111), (110), (211), (100) reduzida e (100) oxidada e comprimento das ligação In–O dos átomos expostos.



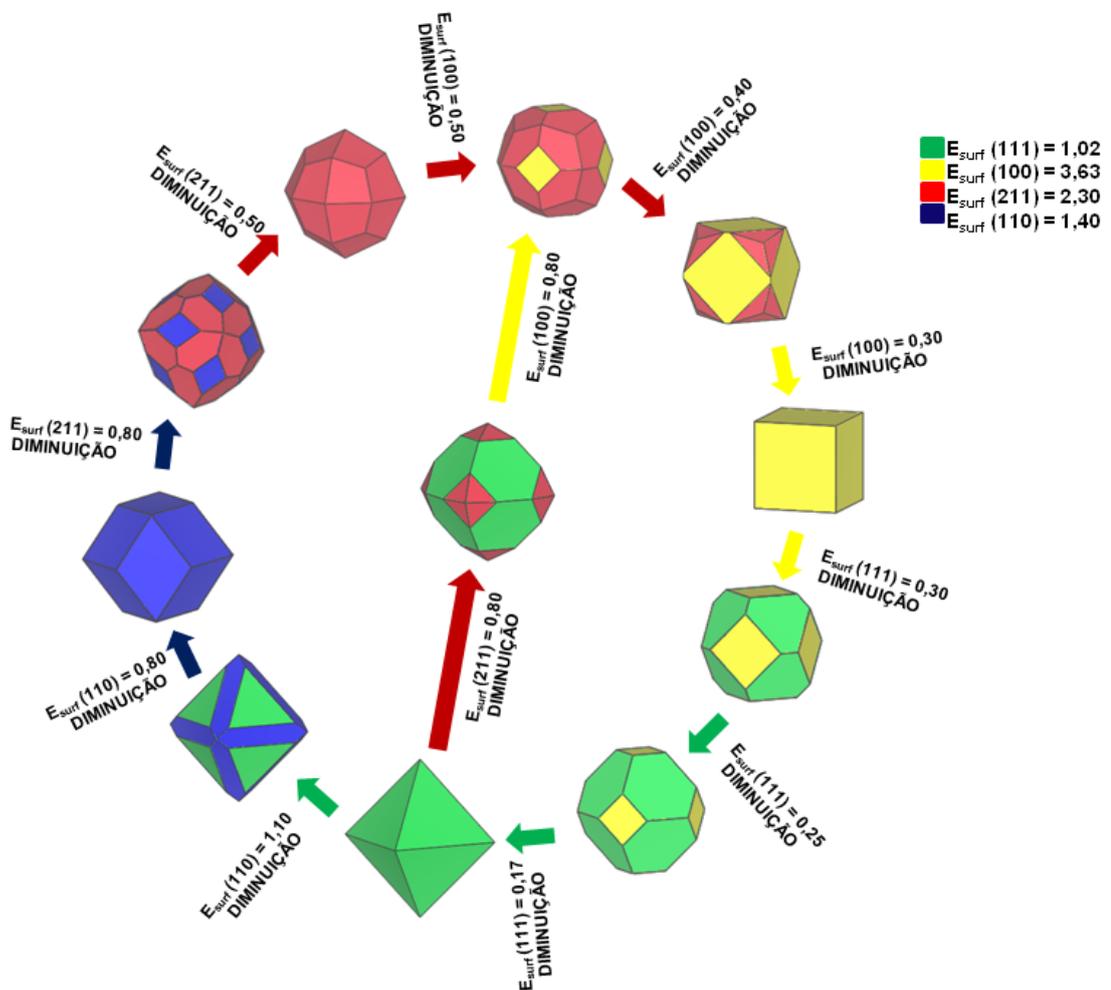
Fonte: A autora

A partir da energia obtida usando os modelos de *slabs*, é possível modular uma faixa de morfologias possíveis de serem obtidas experimentalmente, associando esses valores de E_{surf} à construção de Wulff. Essa estratégia é baseada no fato de que a morfologia deriva de energias superficiais calculadas, baseada na hipótese de que as faces do cristal com as energias superficiais mais baixas controlam a morfologia final do cristal.

A análise dos resultados teóricos revela que a morfologia mais estável é um octaedro, no qual apenas a superfície (111) aparece, estrutura apresentada em verde na Figura 7.1.3. Um

octaedro truncado pode ser obtido se o valor E_{surf} da superfície (110) for reduzida para $0,80 \text{ J m}^{-2}$, enquanto uma esfera truncada pode ser produzida quando o valor de E_{surf} da superfície (211) é reduzida para $0,50 \text{ J m}^{-2}$. A morfologia cúbica apresentada em amarelo, foi observada em diferentes trabalhos na literatura, pode ser obtida com a redução do valor E_{surf} da superfície (100). Dessa maneira, diferentes morfologias podem ser obtidas, aumentando ou diminuindo a estabilidade das diferentes faces.

Figura 7.1.3. Mapa das morfologias do c-In₂O₃, levando em consideração as superfícies (100), (110), (111) e (211) (com energia superficial expressa em J m^{-2}).

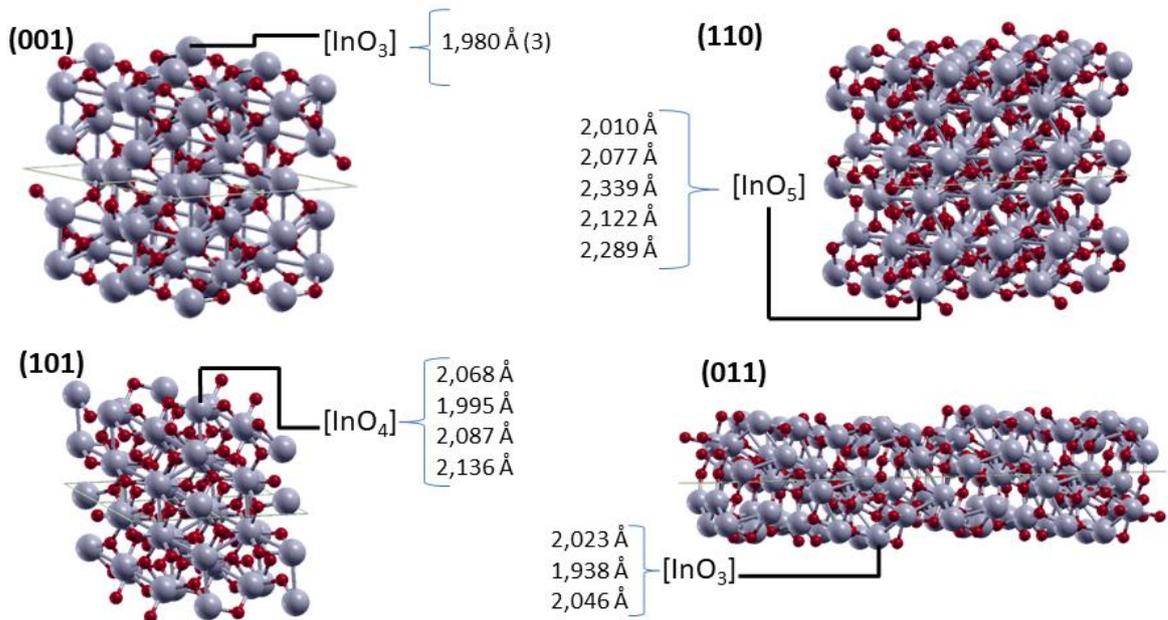


Fonte: A autora

Também foram modeladas as superfícies de baixo índice para o r-In₂O₃, que estão apresentadas na Figura 7.1.4 com indicação da coordenação local dos átomos superficiais com as respectivas distâncias In–O. Com relação à classificação de Tasker, tem-se que as superfícies (001), (011), (101) são classificadas como do tipo-1 de Tasker, possuindo camadas estequiométricas compostas de cátion e ânions. A superfície (110) é classificada como do tipo-

2 de Tasker, sendo composta por conjuntos estequiométricos a cada três camadas, apresentando momento dipolar líquido nulo. As superfícies calculadas para o $r\text{-In}_2\text{O}_3$ exibiram a seguinte ordem de estabilidade: $(110) < (011) < (001) < (101)$, com os seguintes valores de E_{surf} 1,97; 1,91; 1,46 e $0,32 \text{ J m}^{-2}$, respectivamente. As superfícies mais estáveis são as que apresentam a distribuição dos átomos em camadas neutras e apolares (Tipo-1 de Tasker), sendo que a superfície (101), a que apresenta menor valor de E_{surf} exibe clusters externos com coordenação maior quando comparada às superfícies (001) e (011).

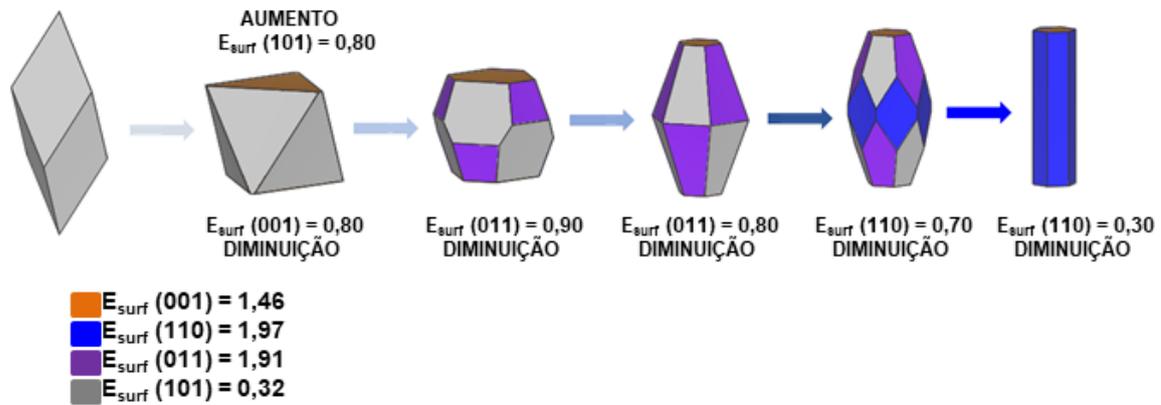
Figura 7.1.4. Superfícies calculadas da estrutura $r\text{-In}_2\text{O}_3$ calculadas: (001), (110), (011), (101), e comprimento das ligação In–O dos átomos expostos.



Fonte: A autora

Assim como foi realizado para estrutura cúbica, a Figura 7.1.5 mostra a árvore de morfologias acessíveis da estrutura romboédrica, que também foi contruída a partir da variação dos valores de E_{surf} . A morfologia do cristal de equilíbrio, calculado a partir da construção Wulff a partir dos valores de E_{surf} revela um losango prismático com faces da superfície (101). Um prisma multifacetado com as extremidades achatadas pode ser obtido a partir do losango prismático reduzindo a E_{surf} da superfície (001) para $0,80 \text{ J m}^{-2}$, enquanto que uma morfologia alongada e truncada, semelhante a uma bastonete, pode ser formada se a E_{surf} da superfície (110) for reduzida para $0,30 \text{ J m}^{-2}$.

Figura 7.1.5. Mapa das morfologias do r-In₂O₃, levando em consideração as superfícies (100), (001), (110), (111), (011) e (101) (com energia superficial expressa em J m⁻²).



Fonte: A autora

É importante resaltar que os valores das energias superficiais são obtidos no vácuo e a partir desses valores é possível prever morfologias disponíveis para um material cristalino. Esta estratégia permite controlar as morfologias dos cristais, bem como racionalizar os diferentes transformações a partir da morfologia ideal. Kim *et al.* (KIM et al., 2020) demonstrou a influência da concentração de cátions K⁺ e Na⁺ em solução no tamanho e forma de nanopartículas de c-In₂O₃, que podem atuar estabilizando a superfície dessas partículas, nesse trabalho as morfologias obtidas experimentalmente pelo autor podem ser encontradas no mapa de morfologias teóricas apresentado na Figura 7.1.3 construído na presente tese. Devido à maior dificuldade de obter a fase r-In₂O₃, poucos trabalhos exploraram as morfologias possíveis para essa fase, na literatura encontra-se a formação de partículas irregulares ou mais alongadas, com forma semelhantes a hastes ou bastonetes, no entanto muitas das imagens disponíveis não permitem a delimitação faces e a definição de morfologias (KIM et al., 2015; ZHOU et al., 2019).

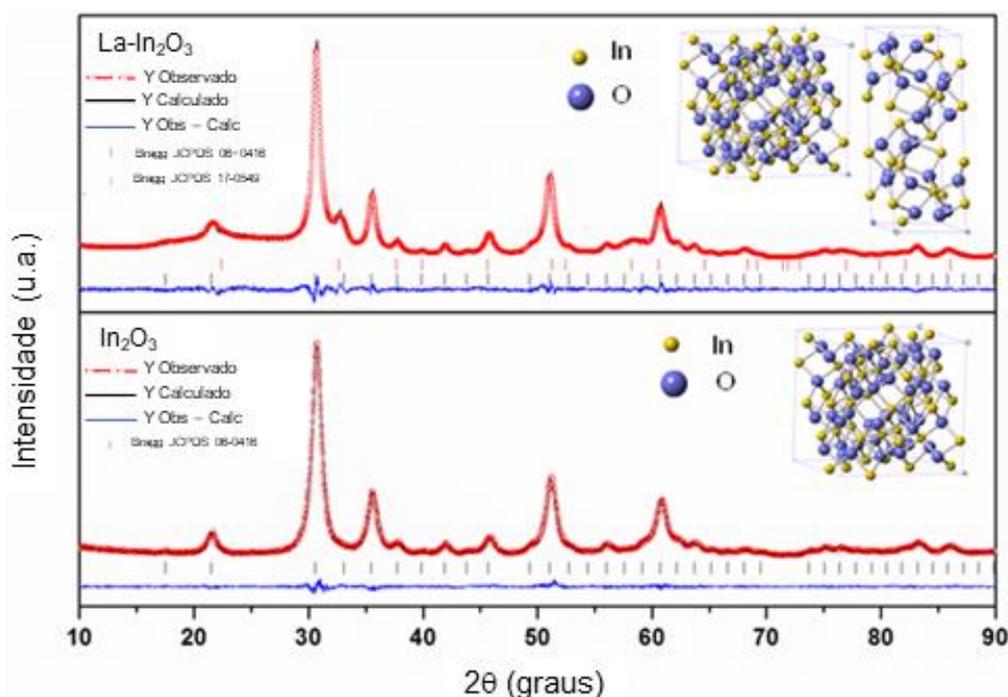
Dessa maneira, este conjunto de morfologias pode servir como um guia para os pesquisadores, ao analisar as imagens de microscopias eletrônicas, levando a uma maior entendimento com relação às rotas sintéticas e o controle da forma do cristal e de como o ajuste de cada parâmetro pode alterar a química da superfície, controlando os valores relativos das energias de superfície.

7.2. In₂O₃ dopado com íons La³⁺

7.2.1. Estudo estrutural, morfológico e eletrônico

Os refinamentos dos difratogramas de raios X das amostras de In₂O₃ puro e 4% La-In₂O₃ estão apresentados na Figura 7.2.1. Para a amostra de In₂O₃ observa-se a formação de uma única fase, correspondente à fase cúbica de corpo centrado do In₂O₃, em consonância com a ficha cristalográfica JCPDS 06-0416. Enquanto que, no padrão de difração da amostra 4% La-In₂O₃, além dos picos da estrutura c-In₂O₃, observa-se um pico a $2\theta = 32,63^\circ$ correspondente ao plano (110) da fase romboédrica do In₂O₃, ficha JCPDS 17-0549. Portanto, nota-se a formação de uma mistura de c-In₂O₃ e r-In₂O₃ para a amostra dopada com íons La³⁺.

Figura 7.2.1. Refinamento Rietveld dos difratogramas de DRX para as amostras In₂O₃ e La-In₂O₃. As respectivas estruturas cristalinas obtidas pelos refinamentos, compreendendo as fases cúbica e romboédrica, são mostrados no canto superior direito.



Fonte: A autora

A extensão do efeito resultante da dopagem com La³⁺ na rede do In₂O₃, foi verificada a partir do método de refinamento de Rietveld, utilizando o programa *General Structure Analysis System* (GSAS) com a interface gráfica EXPGUI (LARSON; VON DREELE, 2001). Na Tabela 7.2.1, são apresentados os valores dos parâmetros de rede para as amostras de In₂O₃ e os coeficientes de confiabilidade obtidos após o ciclo final de refinamento. Os valores de χ^2 e dos

coeficientes de confiabilidade (R_p , R_{wp} , R_{bragg}) indicam uma boa qualidade de refinamento (MCCUSKER et al., 1999). A partir da análise dos resultados do refinamento, confirma-se que a presença do íon dopante La^{3+} causa distorções na rede do In_2O_3 , indicado pelo aumento do parâmetro de rede, e atua na estabilização de fase r- In_2O_3 , inexistente na amostra de In_2O_3 sem dopagem. O refinamento dos difratogramas da amostra de In_2O_3 dopada com La^{3+} indica a presença de 80,3% de fase c- In_2O_3 e 19,7% de r- In_2O_3 . As estruturas cúbicas e romboédricas das amostras de In_2O_3 foram geradas utilizando o programa Crystal Maker (Versão 2.2.4.445) para Windows a partir dos dados de refinamento de Rietveld e estão representadas dentro da Figura 7.2.1.

Tabela 7.2.1. Parâmetros de rede para as amostras de In_2O_3 e coeficientes de confiabilidade obtidos pelo método de refinamento Rietveld.

	c- In_2O_3		r- In_2O_3					
	a=b=c (Å)	a=b (Å)	c (Å)	Fração (%)	R_{wp} (%)	R_p (%)	R_{bragg} (%)	χ^2
In_2O_3	10,1110(3)	-	-	-	6,23	4,65	1,09	1,191
La-In_2O_3	10,1202(5)	5,4842(11)	14,5053(10)	19,7	6,31	4,98	1,63	1,459

Fonte: A autora

O processo de dopagem com La^{3+} nas posições 8b e 24d é responsável por distorcer a coordenação octaédrica devido à grande diferença dos raios iônicos entre os cátions La^{3+} e In^{3+} , 1,03 e 0,80 Å, respectivamente (AHRENS, 1953). Para obter mais informações a cerca da estabilização relativa da fase r- In_2O_3 em relação à fase c- In_2O_3 induzida pelo processo de dopagem La^{3+} , foram realizados cálculos de primeiros princípios para estudar a estrutura cristalina de In_2O_3 dopada por La^{3+} em diferentes porcentagens de dopagem (3,1; 9,3 e 12,5 mol%) para ambas as fases (r- e c- In_2O_3) e para as duas posições de Wyckoff (8b e 24d). Primeiro, verificou-se que a substituição de In^{3+} por La^{3+} na estrutura c- In_2O_3 é mais energética na posição 24d, apresentando uma diferença de energia de $1,97 \times 10^{-4}$ Hartree. Portanto, inicialmente na dopagem da matriz do In_2O_3 , os íons dopante ocupa preferencialmente a posição 8b, que apresenta uma menor energia.

Uma análise dos resultados apresentados na Tabela 7.2.2 mostra que a fase c- In_2O_3 é mais estável que a fase r- In_2O_3 ; no entanto, à medida que a % da dopagem com La^{3+} aumenta, a fase romboédrica é estabilizada em relação à cúbica. A substituição dos cátions In^{3+} por La^{3+} nas posições 8b e 24d resulta em uma energia na qual a fase r- In_2O_3 é mais estável que a fase

c-In₂O₃ quando a porcentagem de dopagem atinge o valor de 12,5% nas posições 8b e 24d, indicado pelo valor positivo de E_c-E_r (diferença entre energia total do c-In₂O₃ (E_c) e a energia total do r-In₂O₃).

Tabela 7.2.2. Parâmetros celulares calculados, a e c (em Å), a diferença de energia (E_c - E_r, em Hartree) entre as estruturas cúbica e romboédrica das estruturas In₂O₃ sem dopagem e dopada com La³⁺ em diferentes porcentagens. 8b e 24d referem-se às posições Wyckoff do c-In₂O₃.

In ₂ O ₃	cúbico		Romboédrico	
	a	a	c	E _c - E _r
Sem dopagem	10,123	5,474	14,585	-0,0071
3,1% La ³⁺ (8b)	11,104	5,489	14,624	-0,0062
3,1% La ³⁺ (24d)	11,078	-	-	-0,0064
9,3% La ³⁺ (8b)	11,220	5,514	14,691	-0,0021
9,3% La ³⁺ (24d)	11,180	-	-	-0,0022
12,5% La ³⁺ (8b)	11,298	5,525	14,720	0,0010
12,5% La ³⁺ (24d)	11,298	-	-	0,0384

Parâmetros de célula referidos a uma única célula unitária. E_c = -229,73034 Hartree

Fonte: A autora

Uma análise dos valores das distâncias de ligação In–O e La–O nos *clusters* [InO₆] e [LaO₆], ou seja, a coordenação local de ambos In³⁺ e La³⁺ nas estruturas cúbica e romboédrica do In₂O₃ não dopadas e dopadas, apresentados nas Tabelas 7.2.3 e 7.2.4, indicam que a substituição de In³⁺ por La³⁺ provoca uma expansão dos *clusters* devido ao grande raio iônico de La³⁺ em relação a In³⁺, ou seja, as ligações La–O são maiores que In–O para as fases cúbica e romboédrica. No entanto, é interessante notar que os *clusters* [LaO₆] apresentaram uma distorção estrutural maior na fase r-In₂O₃, com dopagem de 12,5% de La, exibindo quatro distâncias diferentes de La–O.

Tabela 7.2.3. Distâncias de ligação La–O e In–O (em Å) na coordenação local dos cátions In³⁺ e La³⁺ nas estruturas cúbica do In₂O₃ dopada com La e sem dopagem. (8b) e (24d) referem-se às posições Wyckoff. Entre parênteses, o número de ânions O²⁻ coordenados.

	puro	3.1%	9.3%	9.3%	12.5%	12.5%
In-O (8b)	2,193 (x6)	2,171 (x4)	2,135 (x2)	2,124 (x2)	2,124 (x2)	2,105 (x2)
		2,175 (x2)	2,163 (x2)	2,135 (x2)	2,175 (x2)	2,152 (x4)
			2,185 (x2)	2,196 (x2)	2,202 (x2)	2,235 (x2)
In-O (24d)	2,122 (x2)	2,13 (x2)*	2,13 (x2)*	2,12 (x2)*	2,12 (x2)*	2,10(x2)*
	2,193 (x2)	2,19 (x2)*	2,19 (x2)*	2,17 (x2)*	2,15 (x2)*	2,16(x2)*
	2,211 (x2)	2,22 (x2)*	2,22 (x2)*	2,24 (x2)*	2,24 (x2)*	2,24(x2)*
La-O		2,401 (x4)	2,324 (x2)	2,365 (x4)	2,315 (x2)	2,356 (x4)
		2,405 (x2)	2,395(x2)	2,435 (x2)	2,389(x2)	2,435 (x2)
			2,441 (x2)		2,415 (x2)	2,505 (x2)

*distâncias médias In–O (24d)

Fonte: A autora

Tabela 7.2.4. Distâncias de ligação La–O e In–O (em Å) na coordenação local para cátions In³⁺ e La³⁺ nas estruturas romboédricas do In₂O₃ dopado com La³⁺ e sem dopagem. Entre parênteses, o número de ânions O coordenados.

	puro	3.1%	9.3%	12.5%
In-O	2,126 (x3)	2,12 (x3)*	2,11 (x3)*	2,11 (x3)*
	2,242 (x3)	2,24 (x3)*	2,23 (x3)*	2,19 (x2)*
				2,27 (x1)*
La-O		2,305 (x3)	2,296(x3)	2,295(x2)
		2,550 (x3)	2,531 (x2)	2,333 (x1)
			2,678 (x1)	2,530 (x1)
				2,680 (x2)

*distâncias médias In-O

Fonte: A autora

Analisando os ângulos de ligação, nota-se que o valor do ângulo O–In(8b)–O diminui de 87,5° para 80,6° na estrutura do c-In₂O₃ com 12,5% de La³⁺, enquanto o outro ângulo de ligação O–In(8b)–O aumenta de 93,3° a 98,8°; para o ângulo de ligação O–In(24d)–O, seus valores diminuem de 78,5° para 76,3° e aumentam de 98,3° para 104,0° ao dopar a estrutura do c-In₂O₃ com 12,5% de La³⁺, conforme dados da Tabela 7.2.5. Os valores dos ângulos de ligação O-La-O nas fases cúbica e romboédrica para a mesma porcentagem de dopagem são 77,0° e 102,0°, bem como 73,5° e 110,0°, respectivamente, conforme apresentado na Tabela 7.2.5. A comparação desses valores mostram um rearranjo dos ângulos e distâncias de ligação O–In–O

para estabilizar a inserção do La^{3+} . Além disso, a análise dos dados da Tabela 7.2.5 indicam que a geometria da fase romboédrica apresenta maior flexibilidade do que a fase cúbica para suportar o processo de dopagem com íons La^{3+} , uma vez que apresenta uma variação dos ângulos de ligação frente à dopagem relativamente menor do que a sofrida pela fase cúbica, demonstrando que o octaedro $[\text{LaO}_6]$ na estrutura $r\text{-In}_2\text{O}_3$ dopada possui maior liberdade para expandir e girar. Esse fato indica que a estrutura $r\text{-In}_2\text{O}_3$ é mais propensa a aceitar a substituição de La^{3+} , o que implica em uma distorção estrutural com menor custo energético.

Tabela 7.2.5. Ângulos médios de ligação O–In–O e O–La–O (em graus, °) de clusters nas estruturas cúbica e romboédrica do In_2O_3 dopadas com La e sem dopagem.

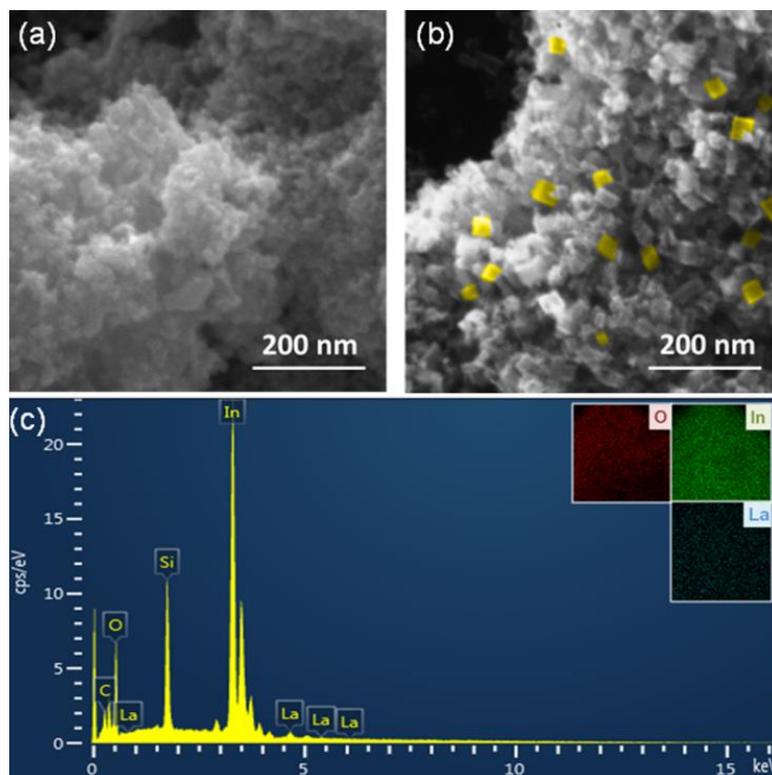
	c- In_2O_3		r- In_2O_3	
	puro	12.5% La^{3+}	puro	12.5% La^{3+}
O-In(8b)-O	87,5	80,6	77,7	76,3
	93,3	98,8	103,5	104,0
O-In(24d)-O	78,5	76,3	-	-
	98,3	104,0		
O-La-O	-	77,0	-	73,5
		102,0		110,0

Fonte: A autora

Os resultados teóricos obtidos são capazes de explicar os resultados experimentais, ou seja, a formação da fase $r\text{-In}_2\text{O}_3$ é promovida quando o In^{3+} é substituído pelos cátions La^{3+} . No geral, as deformações estruturais na rede do c- In_2O_3 e do r- In_2O_3 surgem devido a dois tipos de distorções: uma é devido à inclinação do octaedro de InO_6 e a outra resulta da assimetria do comprimento em seis ligações In–O em torno do In^{3+} no cluster $[\text{InO}_6]$. Considerando a observação acima, nota-se que essas modificações estruturais provocadas pelo processo de dopagem La^{3+} são mais favoráveis na fase romboédrica do que na fase cúbica do In_2O_3 . Esse comportamento também foi encontrado em um estudo baseado em NaYF_4 dopado com lantanídeos leves, onde a fase hexagonal é favorecida em comparação à cúbica (WANG et al., 2010).

As imagens obtidas por MEV-FEG das amostras de In_2O_3 puro e dopado com La^{3+} são exibidas na Figura 7.2.2, consistindo a amostra sem dopagem em uma formação aglomerada de nanopartículas de morfologia indefinida e para a amostra 4% $\text{La-In}_2\text{O}_3$ são observadas nanopartículas de maior tamanho de formato predominantemente cúbico.

Figura 7.2.2. Imagens MEV-FEG das amostras de In_2O_3 (a), 4% $\text{La-In}_2\text{O}_3$ (b) e EDX da amostra 4% $\text{La-In}_2\text{O}_3$ (c). A inserção em (c) representa o mapeamento elemental da amostra de 4% $\text{La-In}_2\text{O}_3$.



Fonte: a Autora

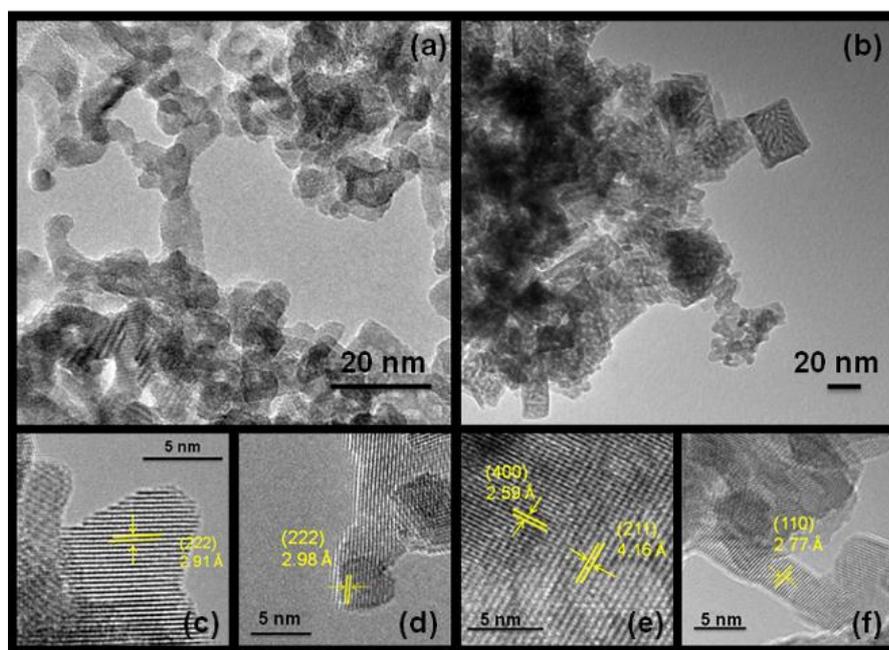
Essa morfologia obtida experimentalmente da amostra 4% $\text{La-In}_2\text{O}_3$ corresponde à morfologia obtida teoricamente, na qual os valores da energia superficial para (100) diminuem para $0,30 \text{ J}\cdot\text{m}^{-2}$ (ver Figura 7.1.3 da seção 7.1), indicando que a presença de cátions La^{3+} na matriz In_2O_3 diminui a E_{surf} da superfície (100) e, portanto, a forma cúbica é capaz de aparecer. Esse comportamento foi enfatizado por Cho *et al.* (CHO et al., 2019), que obtiveram uma morfologia cúbica bem definida com a dopagem com flúor, mostrando que a presença de íons dopantes no ambiente de reação é capaz de conduzir a E_{surf} em direção à formação de uma morfologia específica, o referido autor ainda estudou as energias de substituição do átomo de F na superfície do In_2O_3 , mostrando que a formação da ligação com os átomos de F na superfície, direciona a estabilização das faces (100).

O processo de crescimento e a morfologia das nanopartículas finais dependem do grau de saturação do meio de reação, da taxa de difusão das espécies presentes na superfície dos cristais e, conseqüentemente, das energias interfaciais envolvidas no processo (TANG et al., 2005). Dos resultados obtidos, fica claro que a presença de La^{3+} afeta a morfologia e o tamanho das partículas sintetizadas.

A presença de La^{3+} na amostra dopada é confirmada pelo espectro EDX . O mapeamento elementar da amostra de In_2O_3 dopada com La^{3+} é apresentado no detalhe da Figura 7.2.2 (c), mostrando distribuições uniformes dos elementos In, O e La na superfície das nanoestruturas.

A Figura 7.2.3 mostra as imagens obtidas por MET das nanoestruturas de In_2O_3 e 4% $\text{La-In}_2\text{O}_3$. A amostra de In_2O_3 apresenta partículas menores, com um tamanho em torno de 8 nm e formas irregulares (Figura 7.2.3(a)), enquanto que a amostra de 4% $\text{La-In}_2\text{O}_3$ é formada por nanopartículas de maior tamanho, sendo verificadas partículas com formato de cubos e algumas formas mais alongadas semelhantes a paralelepípedos (Figura 7.2.3(b)).

Figura 7.2.3. Imagens obtidas por MET das nanoestruturas de In_2O_3 (a) e 4% $\text{La-In}_2\text{O}_3$ (b). Imagens de alta resolução das amostras de In_2O_3 (c, d) e de 4% $\text{La-In}_2\text{O}_3$ (e, f).



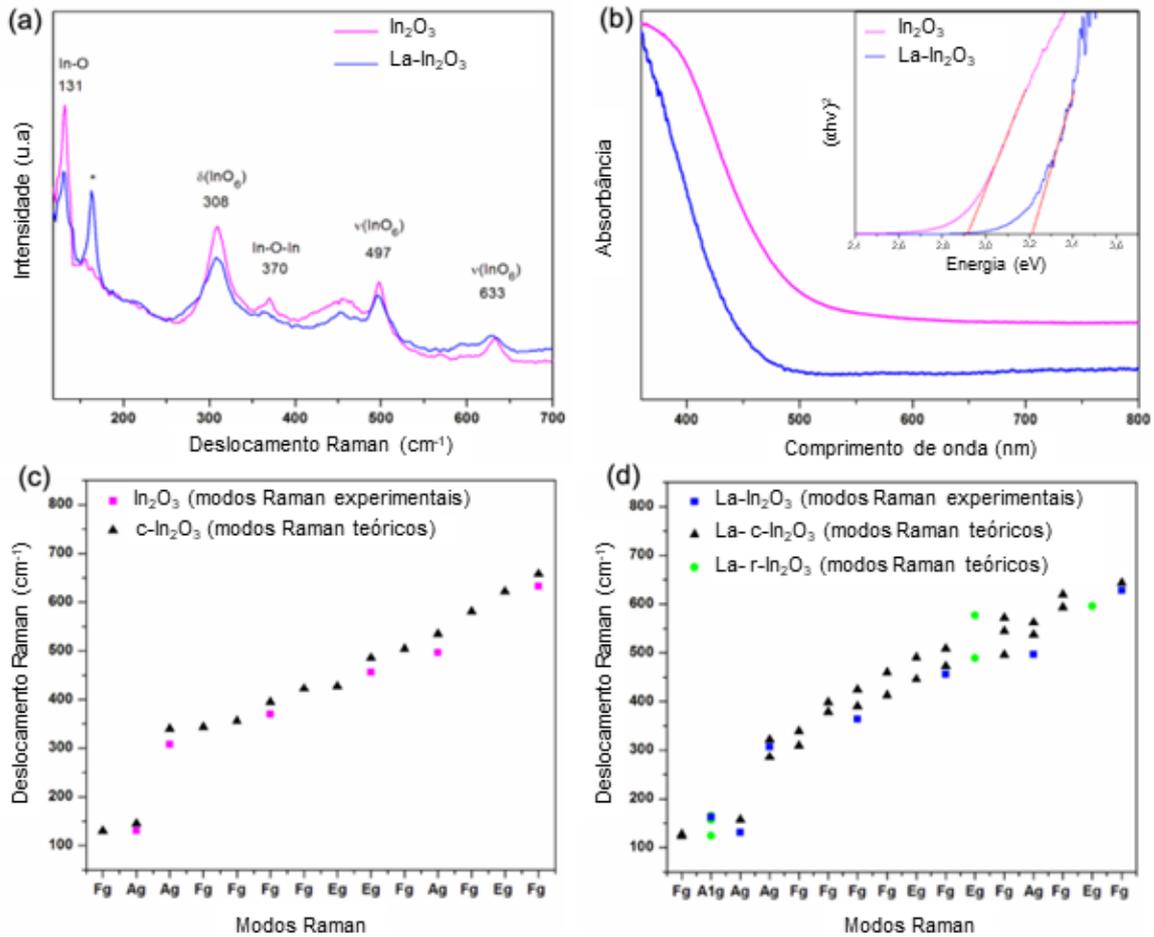
Fonte: A autora

Como pode ser visto na Figura 7.2.3 (c) e na Figura 7.2.3 (d), as imagens obtidas por alta resolução para a amostra de In_2O_3 sem dopagem indicam os planos (222) com espaçamento de rede de 2,91 e 2,98 Å. Para amostra 4% $\text{La-In}_2\text{O}_3$, o plano (400), com espaçamento de 2,59 Å e o plano (211) com espaçamento de 4,16 Å, todos correspondentes à fase cúbica, e o plano (110) com espaçamento (2,77 Å) relativo à fase romboédrica, também pode ser observado (Figura 7.2.3 (e) e (f)).

O espectro Raman das amostras sintetizadas estão apresentados na Figura 7.2.4 (a). A estrutura cúbica de corpo centrado do In_2O_3 pertence ao grupo espacial $\text{Ia}\bar{3}$, T_h^7 . Para esta

estrutura, entre os seguintes modos previstos ($4A_g + 4E_g + 14F_g + 5A_u + 5E_u + 16T_u$), apenas A_g , E_g e F_g são ativos no Raman (WHITE; KERAMIDAS, 1972).

Figura 7.2.4. Espectros Raman das amostras de In_2O_3 e $La-In_2O_3$ (a). Espectros de absorbância das amostras de In_2O_3 e $La-In_2O_3$, no detalhe um gráfico de $(\alpha h\nu)^2$ versus a energia de cada amostra (b). Comparação entre as posições teóricas e experimental dos modos ativos no Raman das amostras In_2O_3 (c) e $La-In_2O_3$ (d).



Fonte: A autora

Os espectros Raman das amostras In_2O_3 e 4% $La-In_2O_3$ exibem bandas características dos modos de vibração da estrutura cúbica do In_2O_3 , em concordância com o relatado na literatura (KLANERT; SCHMIDT-GRUND; GRUNDMANN, 2014; WANG et al., 2008). Os principais sinais para as amostras sintetizadas foram observados em 131 cm^{-1} (A_g^1), que está relacionado à vibração do In–O nas estruturas de $[InO_6]$, a 308 cm^{-1} , atribuídas à vibração de flexão do $[InO_6]$ (superposição dos modos F_{2g}^4 e A_g^3) e um sinal a 370 cm^{-1} , devido ao alongamento das vibrações de In–O–In (F_{2g}^5). As bandas em 497 e 633 cm^{-1} também são atribuídas às vibrações de alongamento dos clusters $[InO_6]$.

A estrutura romboédrica do In_2O_3 pertence ao grupo espacial $R3c$, $D3d^6$. A representação irreduzível dos modos ópticos são $2A_{1g} + 2A_{1u} + 3A_{2g} + 2A_{2u} + 5E_g + 4E_u$, dos quais apenas as vibrações com simetria A_{1g} e E_g são ativas na espectroscopia Raman (WANG et al., 2008). Os espectros Raman do In_2O_3 dopado com La^{3+} apresentam um pico intenso a 162 cm^{-1} , atribuído à simetria A_{1g} do $r\text{-In}_2\text{O}_3$, indicando a coexistência das fases cúbica e romboédrica do In_2O_3 , corroborando com os resultados obtidos pela caracterização da estrutura por DRX.

Além disso, a vibração da ligação In–O–In é afetada pela presença de vacâncias de oxigênio (GAN et al., 2013). A intensidade relativa e a mudança da posição da banda Raman podem refletir a densidade dos estados de defeito do oxigênio (ANAND et al., 2016; CAO et al., 2017; KHAN et al., 2015). O deslocamento observado do modo In–O–In de 370 cm^{-1} para 363 cm^{-1} para a amostra dopada com La^{3+} pode ser atribuído ao enfraquecimento das forças de ligação devido à inserção de La^{3+} .

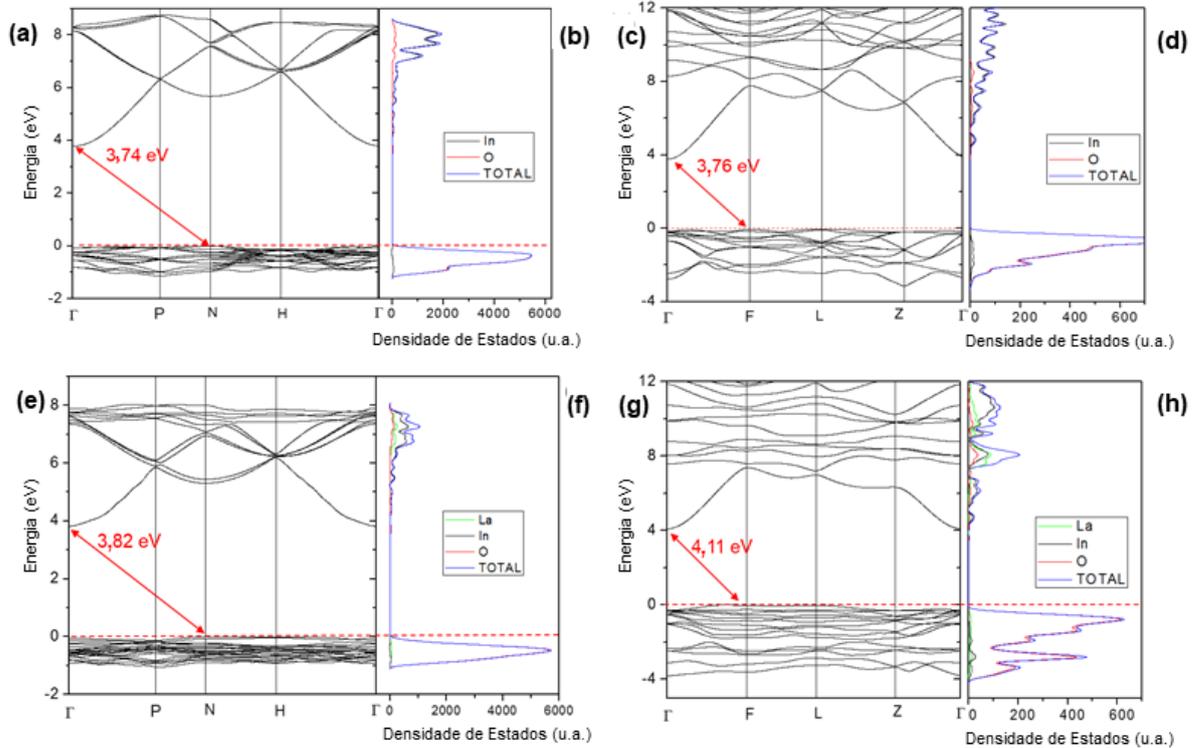
Uma comparação das posições experimentais e teóricas dos modos ativos Raman é apresentada na Figura 7.2.4 (c) e (d). Uma análise dos resultados revelou uma boa concordância entre os deslocamentos Raman (cm^{-1}) dos modos experimentais em comparação com os modos teóricos da estrutura $c\text{-In}_2\text{O}_3$. A inserção dos cátions La^{3+} gera alterações na estrutura cristalina com conseqüentes variações na posição dos modos Raman, como pode ser observado na Figura 7.2.4 (d). Portanto, nota-se que as bandas apresentadas no espectro do In_2O_3 sem dopagem são afetadas quando se insere o dopante na rede do óxido, de maneira que as bandas Raman decorrentes de modos vibracionais que envolvem uma contribuição significativa do átomo dopante, podem exibir uma maior alteração das posições dos sinais. Além disso, uma vez que a distorção estrutural dentro da matriz do In_2O_3 sem dopagem e dopado com La^{3+} podem resultar em perda de simetria translacional, a espectroscopia Raman pode ser usada para investigar as alterações de curto alcance nessas estruturas. Observe que a desordem permite que mais fônons contribuam para os espectros ópticos, causando assim uma ampliação geral de todos os modos ativos no Raman.

Os valores de energia de *gap* foram calculados por extrapolação linear da curva usando o método proposto por Kubelka e Munk a partir de espectros de absorção na região visível (Figura 7.2.4 (b)). Os valores estimados de energia de *gap* são de 2,9 eV para a amostra de In_2O_3 , que apresenta apenas a fase cúbica, e 3,2 eV para a amostra 4% $\text{La-In}_2\text{O}_3$, apresentando a mistura das fases cúbica e romboédrica.

A estrutura de bandas calculada ao longo das linhas de alta simetria é mostrada na Figura 7.2.5 (a),(c),(e) e (g), enquanto a DOS projetada em átomos para as estruturas c-In₂O₃ e r-In₂O₃ sem dopagem, e c-In₂O₃ e r-In₂O₃ dopadas com 12,5% La³⁺ são apresentados na Figura 7.2.5 (b),(d),(f) e (h). A análise das estruturas de banda indica que as estruturas c-In₂O₃ e r-In₂O₃ sem dopagem apresentam energia de *gap* indireto semelhantes (3,74 e 3,76 eV, respectivamente). A dopagem com cátions La³⁺ na matriz In₂O₃ acarreta um aumento na energia de *gap*, comportamento que também foi verificado experimentalmente. Esse aumento pode ser detectado nas estruturas c-In₂O₃ e r-In₂O₃ dopadas com 12,5% La³⁺, que apresentaram valores de 3,82 e 4,12 eV, respectivamente.

A DOS das estruturas c-In₂O₃ e r-In₂O₃ sem dopagem (Figura 7.2.5 (b) e (d), respectivamente) parte superior da banda de valência (BV) consiste principalmente em orbitais de 2p O, enquanto a banda de condução (BC) é composta principalmente por orbitais 5p In. A dopagem da matriz In₂O₃ com La³⁺ resultou em bandas de valências semelhantes para c-In₂O₃ e r-In₂O₃. No entanto, a BC na Figura 7.2.5 (h) tem um caráter La-5d predominante, mais perceptível que na Figura 7.2.5 (f), mostrando uma hibridação eficaz com orbitais 2p O para gerar os *clusters* [LaO₆] distorcidos. A inserção dos íons La³⁺ na estrutura romboédrica mostra uma intensa força coulômbica entre cátions La³⁺ e ânions O²⁻, esse fato pode aumentar o comprimento da ligação La–O com um incremento concomitante da rotação do octaedro [LaO₆], sendo esse efeito mais intenso na estrutura r-In₂O₃ do que na c-In₂O₃, o que gera uma desordem estrutural de longo alcance. Este resultado explica as observações experimentais, nas quais uma quantidade específica de La³⁺ (12,5%) gera níveis na BC da estrutura r-In₂O₃, levando a uma mudança na absorção de energias mais altas, resultado conhecido como efeito Moss-Burstein (FENEBERG et al., 2016). Outros autores também atribuíram o aumento da energia de *gap* entre as bandas ao efeito Moss-Burstein, relatando uma mudança para maiores energias na absorção do In₂O₃ dopado com íons Fe (JIANG et al., 2018), e também nesse sentido, He *et al.* (HE et al., 2014) notaram um aumento na energia de *gap* com o aumento da concentração de La na rede do ZnO.

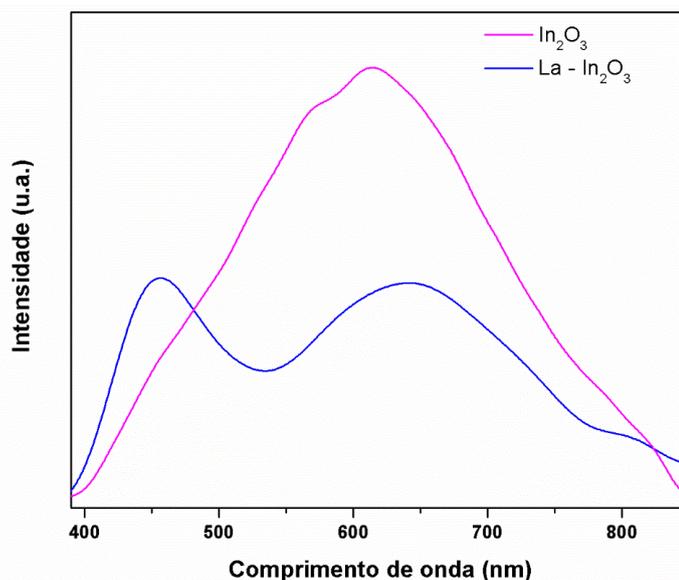
Figura 7.2.5. Estrutura de bandas das estruturas sem dopagem c-In₂O₃ (a), r-In₂O₃ (c), c-In₂O₃ dopado com 12,5% de La³⁺ (e), r-In₂O₃ dopado com 12,5% de La³⁺ (g). Densidade de estados projetados em átomos para estruturas sem dopagem c-In₂O₃ (b), r-In₂O₃ (d), c-In₂O₃ dopado com 12,5% de La³⁺ (f) e r-In₂O₃ dopado com 12,5% de La³⁺ (h).



Fonte: A autora

O estudo das emissões fotoluminescentes nos materiais fornece informações valiosas sobre aspectos que envolvem níveis intermediários de energia e mecanismos de transferência de energia. As emissões de FL obtidas à temperatura ambiente com $\lambda = 350$ nm são mostradas na Figura 7.2.6. A FL das nanoestruturas In₂O₃ está principalmente relacionada a defeitos de oxigênio, como vacâncias de oxigênio e oxigênio intersticial, bem como a vacâncias de índio.

Figura 7.2.6. Espectros de fotoluminescência das amostras In_2O_3 e $\text{La-In}_2\text{O}_3$.



Fonte: A autora

A FL é fortemente dependente das modificações geradas na estrutura a partir de defeitos intrínsecos do material ou pela inserção de íons dopantes. Zhang *et al.* (ZHANG; WANG; ZHANG, 2013) observaram um aumento da intensidade de emissão fotoluminescente em nanopartículas de $\text{r-In}_2\text{O}_3$ dopadas com Gd^{3+} , atribuindo à formação de defeitos em níveis mais profundos ou estados armadilhados. Estudos relatam que a inserção de íons La^{3+} na matriz pode produzir uma supressão da intensidade fotoluminescente, atribuindo aos La^{3+} a capacidade de impedir a recombinação do par elétron-buraco (TAHIR, 2019). Os diferentes aspectos observados nos espectros fotoluminescentes das amostras de In_2O_3 sem dopagem e para a amostra de $\text{La-In}_2\text{O}_3$ evidenciam a existência de um mecanismo alternativo de recombinação quando o dopante é introduzido.

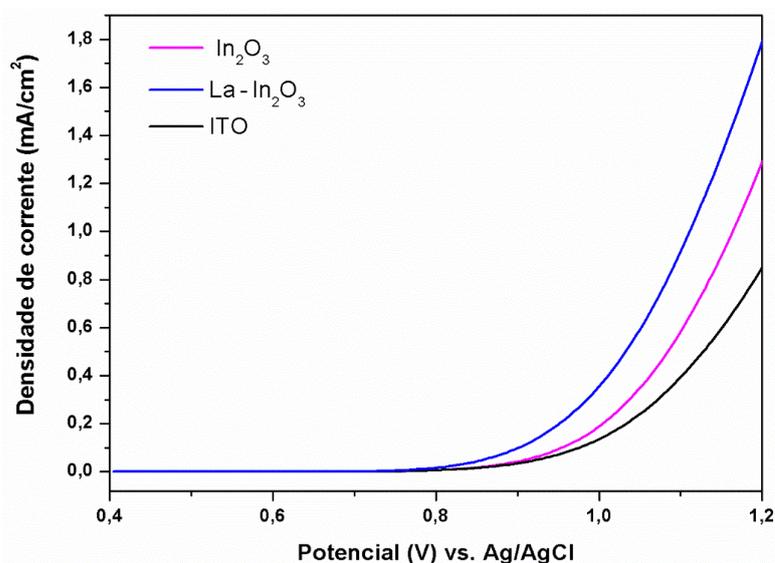
7.2.2. Reação de evolução de O_2

A atividade eletroquímica da amostra de In_2O_3 sem dopagem e da amostra dopada com 4% em mol de La^{3+} para oxidação da água foi investigado por voltametria cíclica (CV) em tampão fosfato $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, com a adição de KOH até pH 13. Estudos de CV obtidos para o substrato de ITO também foram realizados para fins de comparação.

A Figura 7.2.7 exibe a reação de evolução eletrocatalítica de oxigênio dos filmes de In_2O_3 , com potencial de início de $0,80 \text{ V}$ (vs Ag / AgCl) para a filme da amostra de In_2O_3 sem dopagem, enquanto para o filme de $\text{La-In}_2\text{O}_3$, esse processo ocorre em um potencial menor, em torno de $0,74 \text{ V}$, indicando melhor cinética de transferência de carga (BERTOLUZZI *et al.*,

2016). Além disso, o filme de $\text{La-In}_2\text{O}_3$ apresentou maior densidade de corrente quando comparado ao filme de In_2O_3 sem dopagem.

Figura 7.2.7. Voltamograma do substrato ITO sem filme depositado, e dos filmes In_2O_3 e $\text{La-In}_2\text{O}_3$ em tampão fosfato, pH 13.

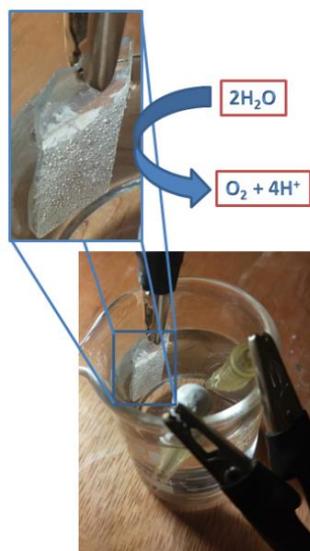


Fonte: A autora.

Durante o processo eletroquímico, o potencial aplicado nos filmes das amostras de In_2O_3 promove a formação de sítios ativos, que são responsáveis pela oxidação da água (HUANG et al., 2019). Dessa maneira, o oxigênio é produzido a partir da decomposição da água na superfície do filme de In_2O_3 e a performance é dependente da capacidade de reação das espécies intermediárias formadas na superfície do eletrocatalisador. A interação eletrônica com elementos constituintes do catalisador é dependente do caráter ácido base da superfície do óxido (YANG; HETTERSCHEID, 2020). A dopagem com íons La^{3+} leva a um processo de quebra de simetria (LE MOS et al., 2017; LIMA et al., 2008), induzindo à formação de uma maior quantidade de defeitos, como por exemplo vacâncias de oxigênio, tais defeitos podem levar à criação de excesso de elétrons, gerando mudanças significativas na reatividade de superfície do óxido, afetando assim, a cinética da reação de evolução de oxigênio, uma vez que essa é intrinsecamente dominada pela quimissorção das moléculas precursoras (H_2O , OH^-) e da energia de ligação da superfície com os intermediários de reação (HUANG et al., 2019; YANG; HETTERSCHEID, 2020). A diferença nas energias de ligação a respeito dos intermediários de reação não são independentes, estão relacionados entre si pelos chamados relacionamentos de escala, sendo dependentes das propriedades de adsorção vinculadas às características eletrônicas e estruturais do catalisador (KOPER, 2013).

Os fatores acima citados permitiram uma maior eficiência eletrocatalítica na evolução do O_2 para o filme de $La-In_2O_3$ em comparação ao filme da amostra In_2O_3 sem dopagem. A Figura 7.2.8 mostra bolhas de evolução de O_2 na superfície do filme da amostra de $La-In_2O_3$ durante a aplicação de 1,2 V. As vacâncias de oxigênio são defeitos tidos como dominantes no In_2O_3 , esses defeitos são considerados sítios ativos para processos eletroquímicos (LV et al., 2018). Zhang *et al.* (ZHANG et al., 2018a) forneceram evidências de que as vacâncias de oxigênio reduzem a energia de ativação da formação da ligação O–O, que consiste em uma etapa determinante na reação de oxidação da água. Portanto o desempenho eletroquímico do filme da amostra de $La-In_2O_3$ está relacionado às propriedades estruturais e de superfície resultantes da presença e concentração do íon La^{3+} dopante.

Figura 7.2.8. Bolhas de gás O_2 formadas no filme de In_2O_3 dopado com La^{3+} durante a aplicação de 1,2 V.

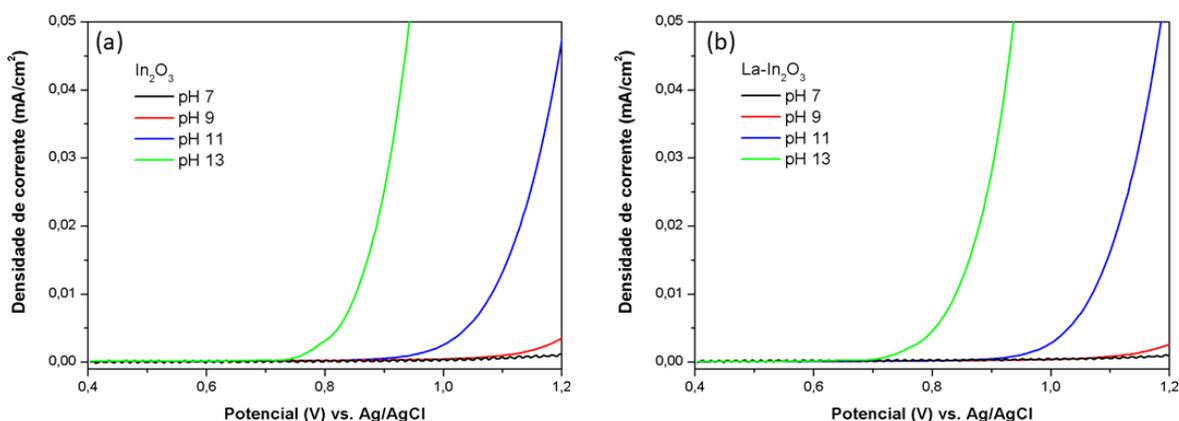


Fonte: A autora

A influência do valor do pH na atividade eletrocatalítica para a oxidação da água dos filmes de In_2O_3 preparados foi avaliada a fim de sugerir o possível mecanismo de reação. Sabe-se que o início da reação não mudaria com o pH se o potencial do eletrodo de referência muda da mesma forma, como na escala NHE, mas os potenciais neste trabalho são relatados versus o eletrodo de $Ag/AgCl_{(sat. KCl)}$, tem-se, portanto, que o potencial OER (Reação de evolução de oxigênio) muda 0,059 V por pH (DIAZ-MORALES; FERRUS-SUSPEDRA; KOPER, 2016; GONÇALVES et al., 2020; KOPER, 2013). Tanto a amostra de In_2O_3 sem dopagem como a amostra de $La-In_2O_3$ exibiram um comportamento semelhante na faixa de pH 7,0 a 13,0, apresentando uma forte diminuição do potencial de início da oxidação da água para valores

crescentes de pH (Figura 7.2.9). Essa dependência do potencial de OER com o pH, para além do 0,059 V por pH, pode ser um indicativo de uma reação de transferência de elétrons acoplada a prótons (PCET). Um mecanismo de reação predominante proposto para óxidos em um meio alcalino é a adsorção direta de moléculas de OH^- a superfície, formando um intermediário carregado. A remoção de um elétron e um próton do intermediário $[(\text{SUPERFÍCIE}) - \text{OH}]^-$, forma o intermediário $[(\text{SUPERFÍCIE}) - \text{O}]^-$, que pode interagir com outra molécula de H_2O gerando $[(\text{SUPERFÍCIE}) - \text{OOH}]^-$. Outro estágio de desprotonação e transferência de elétron forma o intermediário $[(\text{SUPERFÍCIE}) - \text{OO}]^-$, depois disso, a perda de um elétron forma o $\text{In}_2\text{O}_3(\text{SUPERFÍCIE})-\text{OO}$ e libera a molécula de O_2 com conseqüente reconstituição da superfície do óxido (GIORDANO et al., 2016; HUYNH; MEYER, 2007; ROMEIRO et al., 2017).

Figura 7.2.9. Voltamogramas em tampão fosfato $0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ em diferentes valores de pH (7, 9, 11 e 13) para os filmes de In_2O_3 (a) e $\text{La-In}_2\text{O}_3$ (b).



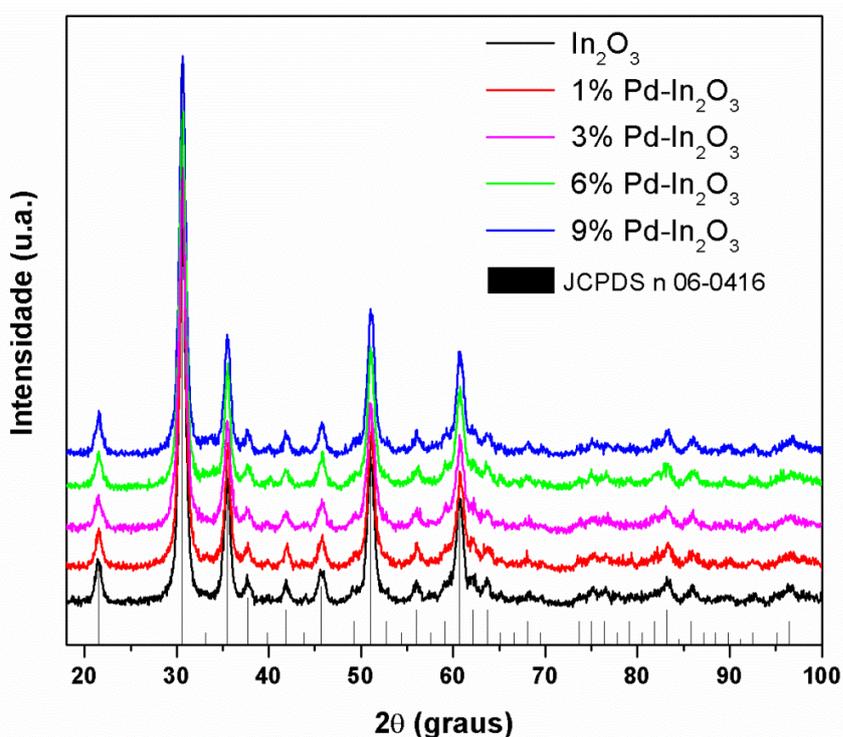
Fonte: A autora

7.3. In₂O₃ dopado com íons Pd²⁺

7.3.1. Estudo estrutural, morfológico e eletrônico

As amostras de In₂O₃ puro e dopado com Pd²⁺ foram sintetizadas pelo método assistido por micro-ondas, seguido de calcinação em forno convencional. A Figura 7.3.1 mostra os difratogramas obtidos por DRX dos pós de In₂O₃ puro e dopados com Pd²⁺ nas proporções de 1, 3, 6 e 9 %.

Figura 7.3.1. Difratogramas de raios X das amostras de In₂O₃ puro e dopado com 1, 3, 6 e 9% Pd.

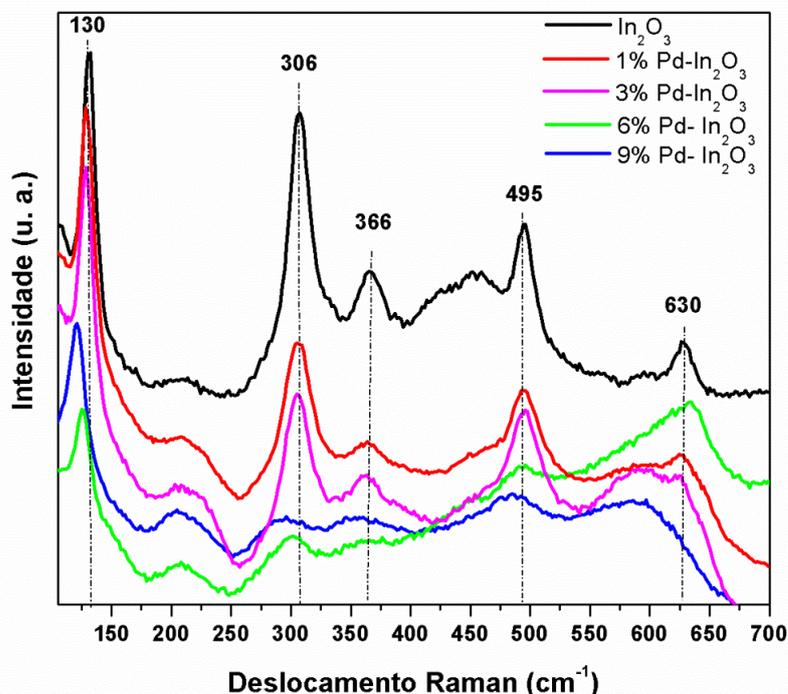


Fonte: A autora

A técnica de DRX fornece informações sobre a ordem à longa distância na estrutura, a partir da análise da Figura 7.3.1 observa-se que todas as amostras preparadas apresentam picos de difração bem definidos, indicando a alta cristalinidade dos materiais. Todos os picos foram indexados à ficha JCPDS (*Joint Committee on Powder Diffraction Standards*) no. 06-0416, referente à estrutura In₂O₃ cúbica de corpo centrado que pertence ao grupo espacial Ia $\bar{3}$, com constantes de rede $a = b = c = 10.118 \text{ \AA}$. Nos materiais sintetizados, a porcentagem de dopagem com íons Pd²⁺ variou de 0 a 9%, em relação ao In³⁺, não sendo observados picos referentes a fases secundárias, indicando que o método sintético empregado foi eficiente para a inserção dos íons Pd²⁺ na matriz In₂O₃, sem a formação de outros compostos de paládio.

Os espectros de Raman no intervalo de 120 a 700 cm^{-1} para os pós preparados de In_2O_3 puro e dopados com Pd^{2+} são mostrados na Figura 7.3.2

Figura 7.3.2. Espectros Raman de amostras de In_2O_3 puro e dopado com 1, 3, 6 e 9% Pd.



Fonte: A autora

Os modos de vibração observados em 130, 306, 366, 495 e 630 cm^{-1} são característicos do In_2O_3 na estrutura cúbica e estão presentes em todas as amostras de In_2O_3 sintetizadas. O pico em 306 cm^{-1} é atribuído à flexão das unidades da estrutura $[\text{InO}_6]$ e está relacionado à presença de vacâncias de oxigênio na estrutura In_2O_3 . A partir da dopagem de 6% de Pd, as amostras de In_2O_3 apresentam um acentuado deslocamento dos picos para menores valores (menor energia), que é ainda mais acentuado para a amostra de 9% de Pd, ademais observa-se um alargamento das bandas, esses fenômenos são atribuídos às distorções na rede dos óxidos devido à elevada concentração de dopagem. Não foi observado sinal referente à presença de óxido de paládio (PdO) nas amostras dopadas com Pd^{2+} , sabe-se que esse óxido apresenta um pico intenso em 647 cm^{-1} atribuído ao modo B_{1g} , considerado a assinatura do PdO no espectro Raman, sendo esta técnica, portanto, altamente sensível à presença desse óxido. O espectro Raman fornece uma análise local, sendo sensível à presença de defeitos e impurezas e, corroborando com os resultados do DRX, nenhum pico adicional está presente no espectro Raman, denotando a formação de fase única.

Para analisar o efeito da inserção dos íons Pd^{2+} na estrutura da matriz In_2O_3 , os valores de largura a meia altura (FWHM) para o pico de 100% no difratograma (Figura 7.3.1) e para a banda localizada a 306 cm^{-1} nos espectros de Raman (Figura 7.3.2) foram calculados para cada amostra (Tabela 7.3.1). A partir dos valores obtidos, é possível observar um aumento nos valores de largura à meia altura com a dopagem com Pd^{2+} , tanto para o pico DRX quanto para a banda Raman, indicando que a presença de íons Pd^{2+} na estrutura afeta tanto a periodicidade a longa distância quanto a organização local. O alargamento da banda Raman pode ser atribuída ao enfraquecimento da ligação In-O devido à formação de vacâncias de oxigênio. A inserção de um íon com carga diferente no local de cátion substitucional, substituição de In^{3+} por Pd^{2+} , afeta intensamente a estrutura local, diminuindo a cristalinidade e causando distorções locais na rede de óxidos (FENG et al., 2020).

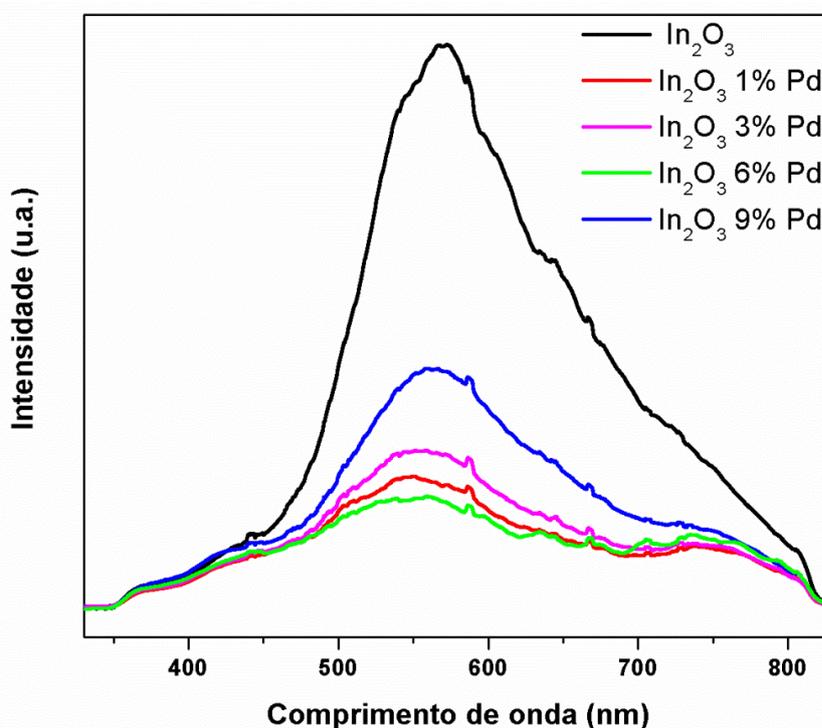
Tabela 7.3.1. Os valores de FWHM para o pico (222) nos padrões de DRX e para a banda localizada em 306 cm^{-1} no espectro Raman. Tamanhos estimados de cristalitos obtidos pelo método de Debye-Scherrer.

In_2O_3	FWHM	
	306 cm^{-1} Raman	(222) DRX
undoped	14.7	0.68
1% Pd-doped	19.2	0.77
3% Pd-doped	17.8	0.84
6% Pd-doped	22.7	0.77
9% Pd-doped	38.1	0.77

Fonte: A autora.

A fotoluminescência fornece informações sobre os níveis intermediários de energia, que são cruciais para entender as modificações geradas a partir da inserção de íons dopantes na matriz de óxidos. As emissões de fotoluminescência resultam da recombinação elétron- buraco associada a defeitos inerentes ao In_2O_3 ; os espectros de fotoluminescência mostrados na Figura 7.3.3 foram obtidos à temperatura ambiente com $\lambda = 325\text{ nm}$. A fotoluminescência das nanoestruturas de In_2O_3 exibe uma ampla faixa de emissão centrada em aproximadamente 570 nm , atribuída principalmente à presença de vacâncias de oxigênio.

Figura 7.3.3. Espectros de fotoluminescência de amostras de In_2O_3 puro e dopado com com 1, 3,6 e 9% Pd.

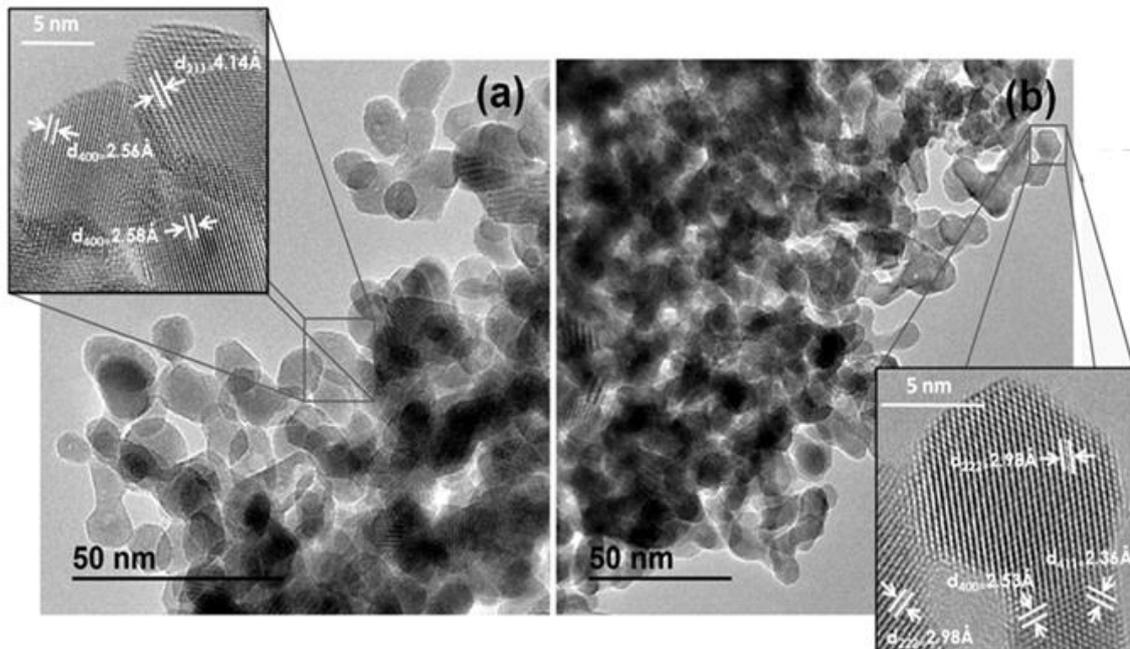


Fonte: A autora

A substituição dos cátions In^{3+} por Pd^{2+} na matriz do In_2O_3 resulta num aumento da densidade de defeitos, decorrente principalmente à formação de vacâncias de oxigênio, como forma de compensar a diferença de carga. Esse tipo de defeito de oxigênio pode atuar como sítios armadilhados, reduzindo a taxa de recombinação de elétron-buraco e, conseqüentemente, diminuindo a intensidade fotoluminescente, como observado nos espectros das amostras de Pd- In_2O_3 . Nota-se que as amostras de In_2O_3 dopadas com Pd, apresentam menor intensidade fotoluminescente em comparação com amostra de In_2O_3 puro. O aumento da intensidade fotoluminescente da amostra de 9% Pd- In_2O_3 em relação às outras amostras dopadas, deve estar relacionada à formação de outros defeitos, como In e Pd intersticiais, que podem ser energeticamente favorecidos pela presença de excesso de vacâncias de oxigênio.

A Figura 7.3.4 mostra as imagens obtidas por (TEM). Os pós de In_2O_3 puro e 9%Pd- In_2O_3 exibem nanoestruturas de tamanho variando entre 5 a 20 nm e morfologia esférica. A análise TEM de alta resolução confirma a alta cristalinidade dos materiais, sendo possível visualizar planos associados à estrutura cúbica do In_2O_3 (detalhe da Figura 7.3.4 (a) e (b)).

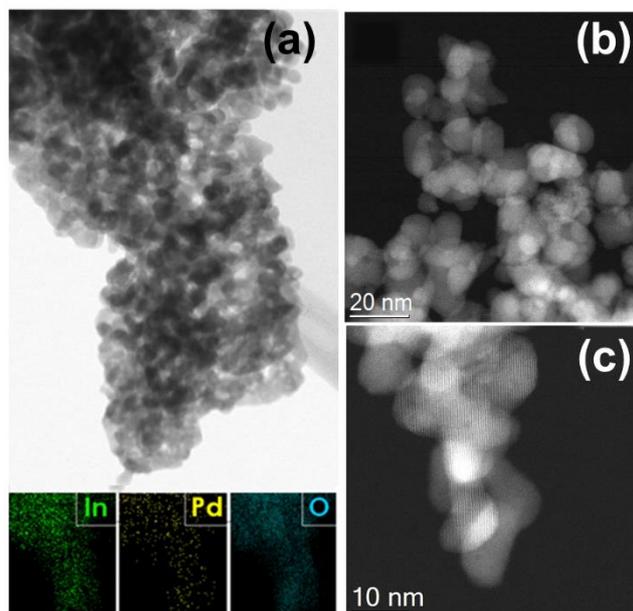
Figura 7.3.4. Imagens de TEM da amostra de In_2O_3 puro (a) e 9% Pd - In_2O_3 (b). As imagens de alta resolução são mostradas no interior.



Fonte: A autora

Como esperado, não se detectou a formação de nanopartículas de Pd metálico nas superfícies da amostra 9% Pd - In_2O_3 , mesmo com a análise por HAADF-STEM com correção por aberração esférica (Cs) (Figura 7.3.5 (b) e (c)). O mapeamento elementar obtido por EDX apresenta uma distribuição uniforme de Pd na superfície das nanopartículas de In_2O_3 ((Figura 7.3.5 (a)).

Figura 7.3.5. Imagem da amostra 9% Pd-In₂O₃ obtida por STEM e na parte inferior o mapeamento elementar de In, Pd e O (a). Imagens de baixa (b) e alta (c) ampliação para amostra 9% Pd-In₂O₃ obtida por HAADF-STEM corrigido por Cs.



Fonte: A autora

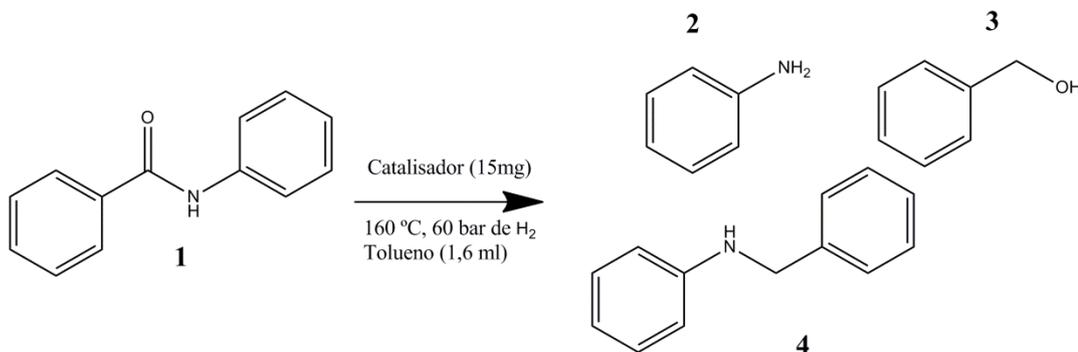
7.3.3. Aplicação como catalisador em reação de hidrogenação

A aplicação do In₂O₃ em reações catalíticas de hidrogenação, como a conversão de CO₂ para metanol, para CO ou para hidrocarbonetos tem sido reportada e apresentada como um sistema eficiente de conversão (MARTIN et al., 2016; YE; LIU; GE, 2012b). Além de resultados experimentais, simulações da DFT indicam o In₂O₃ como um catalisador heterogêneo promissor para a utilização em reações de hidrogenação, a ser aplicado como, por exemplo, na hidrogenação do ácido acético em etanol (CHEN et al., 2019; LYU et al., 2018).

Para avaliação da atividade catalítica dos materiais sintetizados, as amostras de In₂O₃ puro e dopadas com Pd foram aplicadas como catalisadores frente à hidrogenação de amidas primárias, secundárias e terciárias a álcoois e aminas, estabelecendo assim, o primeiro protocolo catalítico heterogêneo geral e seletivo para essa reação, sem emprego de aditivos e compatível com a presença de sistemas com anéis aromáticos.

Os experimentos iniciais de hidrogenação foram realizados utilizando tolueno como solvente, a temperatura de 160 °C, sob pressão de 60 bar de H₂ e usando benzilida (1) como substrato modelo. Sob estas condições, verificou-se a formação dos produtos anilina (2) e álcool benzílico (3) e apenas traços de N-benzilanilina (4) como subproduto (Figura 7.3.6).

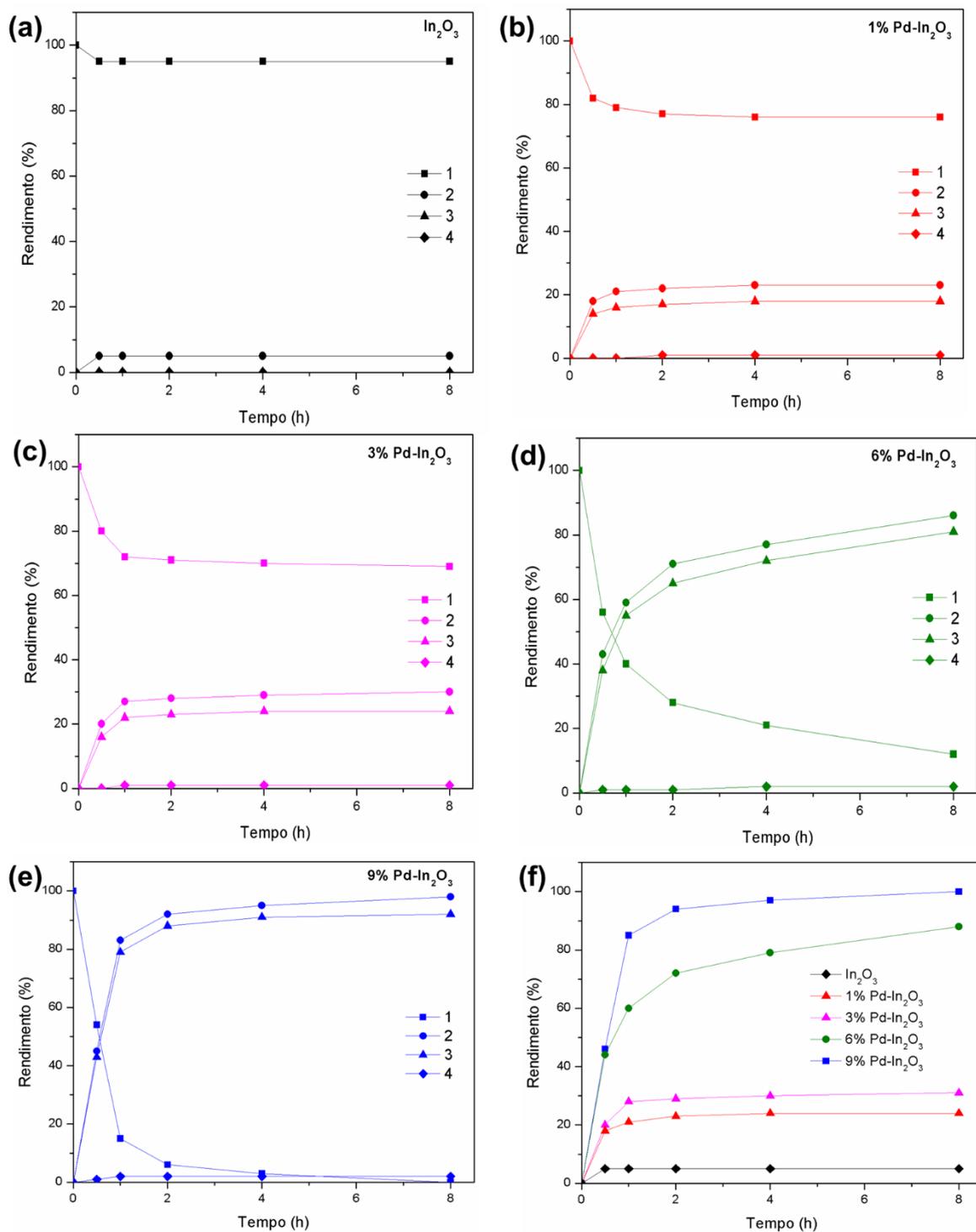
Figura 7.3.6. Representação da reação de hidrogenação da benzanilida (1) com formação dos possíveis produtos anilina (2) e álcool benzílico (3), e do subproduto N-benzinalina (4) sob as condições indicadas.



Fonte: A autora

A avaliação de catalisadores In₂O₃ dopados com Pd mostra que a taxa de reação inicial para a hidrogenação da benzanilida (1) aumenta linearmente com o aumento da concentração de Pd na amostra. A reação empregando In₂O₃ puro como catalisador, resultou em uma conversão muito baixa, de acordo com os gráficos apresentados na Figura 7.3.7, e com os valores apresentados na Tabela 7.3.2

Figura 7.3.7. Conversão de benzanilida (1) e rendimento de anilina (2), álcool benzílico (3) e N-benzilanilina (4) por tempo de reação na presença dos catalisadores In_2O_3 (a), 1% Pd- In_2O_3 (b), 3% Pd- In_2O_3 (c), 6% Pd- In_2O_3 (d), 9% Pd- In_2O_3 (e) e taxa de conversão de benzanilida em função da % de dopante (f).



Fonte: A autora

Tabela 7.3.2. Valores de conversão de benzanilida (1) por catalisador e rendimento (%) de anilina (2), álcool benzílico (3) e N-benzilanilina (4).

Catalisador	Conversão (%)		Rendimento (%)	
	(1)	(2)	(3)	(4)
In₂O₃ puro	5	5	0	0
1% Pd-In₂O₃	24	23	18	1
3% Pd-In₂O₃	31	30	24	1
6% Pd-In₂O₃	88	86	81	2
9% Pd-In₂O₃	100	98	92	2

Fonte: A autora

Esses resultados demonstram que o íon dopante Pd²⁺ desempenha um papel crucial não somente na geração de vacâncias de oxigênio em maior grau (de acordo com a caracterização de Raman), mas também na ativação do hidrogênio, essencial para alcançar a hidrogenação da benzanilida (1). Essa reação de hidrogenação ocorre com alta seletividade para a formação dos produtos anilina (2) e álcool benzílico (3) com rendimentos variando de moderado a bom, dependendo da pressão de hidrogênio usada (Tabela 7.3.3. entradas 1-3).

A temperatura também afeta o resultado da hidrogenação, uma vez que uma atividade mais baixa foi obtida a 130 ° C (Tabela 7.3.3. entradas 4). A triagem de diferentes solventes foi realizada a esta temperatura (130 °C), a fim de observar seu possível efeito positivo na reação. No entanto, enquanto solventes à base de éter, como THF e 1,4-dioxano, forneceram conversões consideravelmente mais baixas, quase nenhuma reação levou a presença de álcoois, provavelmente como resultado do bloqueio parcial ou total das vacâncias de oxigênio, evitando assim, a interação substrato-catalisador (Tabela 7.3.3. entradas 5 a 9). De fato, resultados semelhantes aos do tolueno foram proporcionados pelo uso de solventes não oxigenados (Tabela 7.3.3., entradas 10 e 11). No entanto, o tolueno permaneceu o melhor entre os solventes testados e, portanto, foi o solvente de escolha para mais estudos catalíticos.

Tabela 7.3.3. Hidrogenação da benzanilida (1) catalisada pelo catalisador 9% Pd-In₂O₃ ^a.

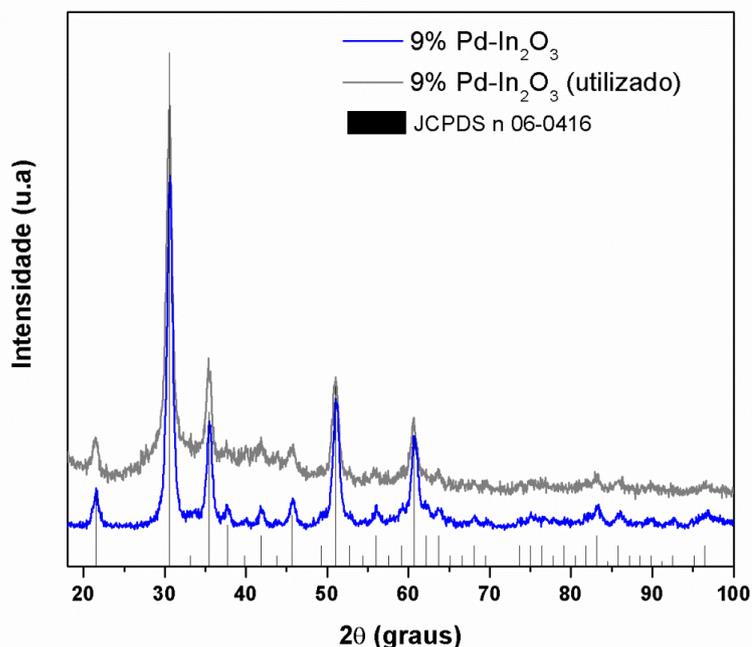
Entrada	Solvente	Conversão ^b (%)	Rendimento ^{b,c} (%)		
			(2)	(3)	(4)
1	Tolueno	>99	98	92	2
2^d	Tolueno	82	81	76	1
3^e	Tolueno	62	56	52	1
4^f	Tolueno	66	64	62	2
5^f	THF	18	18	16	-
6^f	1,4-Dioxano	20	17	16	-
7^f	Metanol	2	2	1	-
8^f	Etanol	2	2	2	-
9^f	Isopropanol	12	11	10	-
10^f	metil-Ciclohexano	59	55	51	4
11^f	n-Hexano	58	55	52	3

^a Condições de reação: 1 (0,1 mmol), catalisador 9% Pd-In₂O₃ (15 mg), solvente (1,6 mL), pressão: 60 bar H₂, 160 °C, 15 h. ^b Determinação por Cromatografia Gasosa usando n-Hexadecano como padrão interno. ^c Rendimento do produto isolado a partir de 5 mmol de 1 mostrado entre parênteses. ^d 30 bar de H₂. ^e 15 bar de H₂. ^f 130 °C.

Fonte: A autora

Para avaliação do catalisador após a reação de hidrogenação do substrato modelo (benzanilida) nas condições de reação estabelecidas (Tabela 7.3.3, Entrada 1), procedeu-se à caracterização da amostra 9% Pd-In₂O₃, coletada ao final da reação. A análise por DRX apresentada na Figura 7.3.8 atesta a preservação da estrutura cúbica do In₂O₃, todos os picos presentes na amostra preparada são observados na amostra que foi submetida à reação de hidrogenação catalítica, sem a presença de picos adicionais.

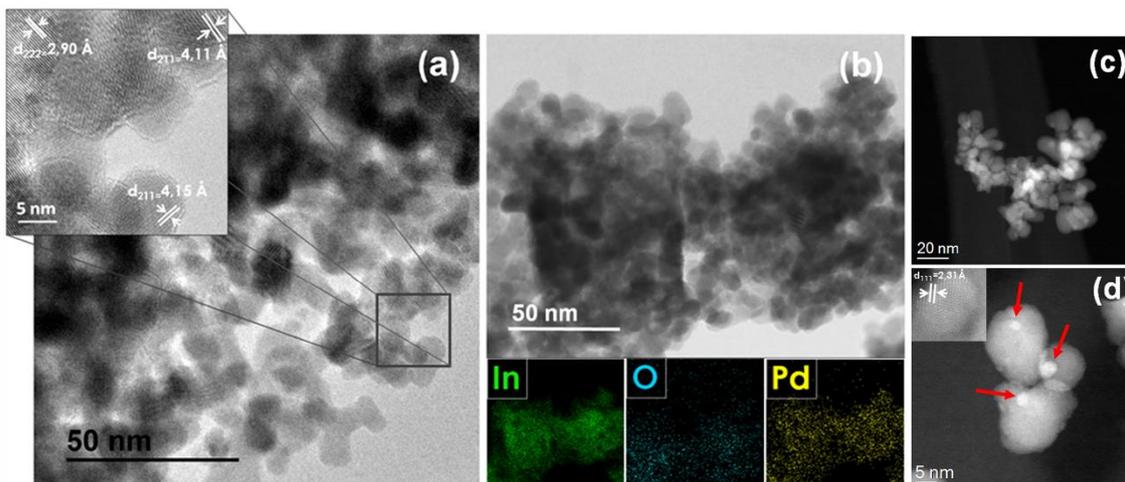
Figura 7.3.8. Difratomogramas da amostra de 9,0% Pd- In₂O₃ antes e após a reação catalítica.



Fonte: A autora

A amostra 9% Pd-In₂O₃ após a reação catalítica também foi analisada por microscopia eletrônica de transmissão (TEM), as imagens obtidas mostram uma preservação da morfologia em relação à amostra inicial, a análise por alta resolução permitiu a identificação dos planos (222), (211) referentes à estrutura cúbica do In₂O₃. O mapeamento elementar obtido por EDX revela que a dispersão homogênea das espécies de Pd se mantém após a reação catalítica (Figura 7.3.9 (a) e (b)). No entanto, uma análise completa por HAADF-STEM corrigida por Cs (aberração esférica) indicou a formação inicial de algumas nanopartículas de Pd isoladas (menores que 5 nm) com um espaçamento d entre camadas de 2,31 Å associado com o plano (111) de Pd (0), indicando uma dessorção das espécies de Pd inseridas na estrutura do In₂O₃ durante a catálise (Figura 7.3.9 (c) e (d)). A análise por ICP-AES do filtrado da reação, após a separação do catalisador, confirmou que o conteúdo de Pd e In em solução estava abaixo do limite de detecção, o que sugere que, após a dessorção, o Pd se aglomera formando nanopartículas metálicas na superfície do óxido.

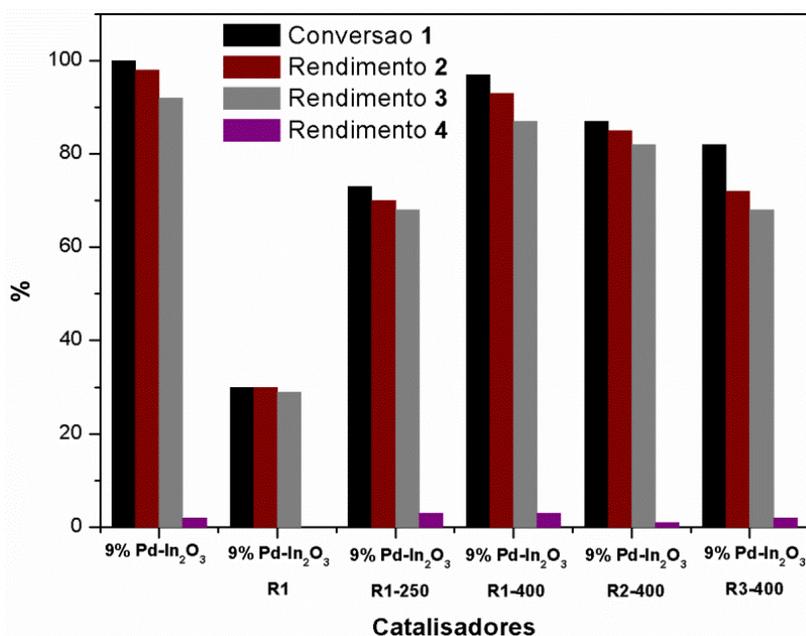
Figura 7.3.9. Imagens obtidas por MET do catalisador 9% Pd-In₂O₃ (R1) recuperado após a reação catalítica (a). A imagem HRTEM é mostrada no interior. Imagem STEM e mapeamento por EDX dos elementos In, O e Pd para o catalisador 9% Pd-In₂O₃ (R1) (b). Imagens de baixa (c) e alta (d) ampliação para a análise HAADF-STEM corrigida por Cs (aberração esférica) do catalisador 9% Pd-In₂O₃ (R1). As setas vermelhas apontam para as nanopartículas de Pd formadas e os planos correspondentes são mostradas no detalhe.



Fonte: A autora

O catalisador 9% Pd-In₂O₃ (R1), recuperado após a primeira reação catalítica, foi novamente aplicado à um segundo ciclo de reação alcançando uma baixa conversão de benzanilida (30%) na formação de anilina (30%) e álcool benzílico (29%), indicando uma acentuada perda da atividade catalítica do material frente às condições de reação, no entanto, afortunadamente, a atividade catalítica pode ser eficientemente recuperada após uma rápida calcinação (2 min) a 400 °C, que possibilitou a reutilização do catalisador para sucessivos ciclos de reação sem perda significativa de atividade (Figura 7.3.10).

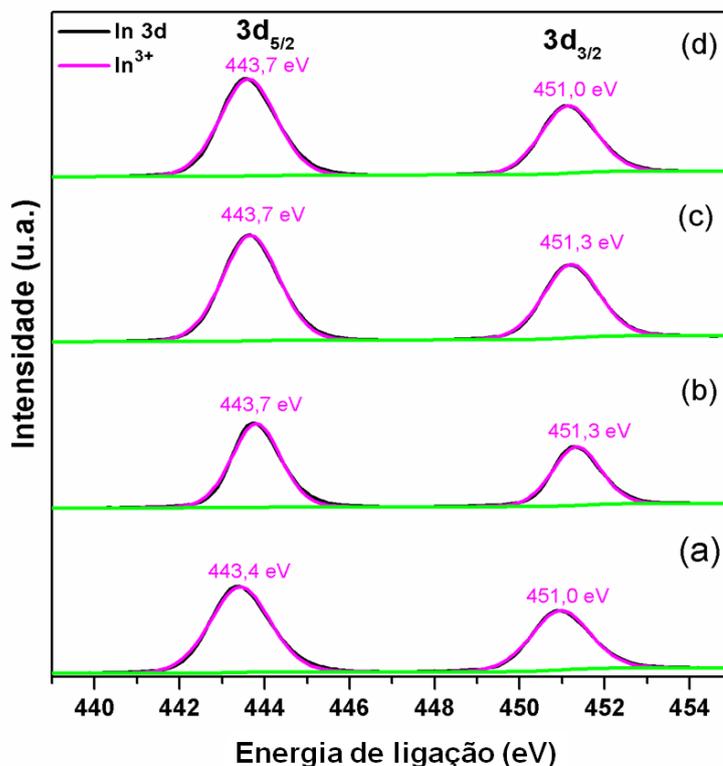
Figura 7.3.10. Experimentos de reutilização do catalisador na hidrogenação da benznilida (1). Condições de reação: 1 (0,2 mmol), catalisador (30 mg), tolueno (3,2 mL), 60 bar H₂, 160 °C, 15 h.



Fonte: A autora

Para esclarecer o processo de desativação/ativação do catalisador e, portanto, as espécies envolvidas e responsáveis pela atividade catalítica, análise por XPS do catalisador 9% Pd-In₂O₃ antes da reação, após a reação (R1) e do catalisador reativado à 250 °C, indicado como 9% Pd-In₂O₃ (R1-250) e à 400 °C, indicado como 9% Pd-In₂O₃ (R1-400) foram realizadas. Conforme mostrado na Figura 7.3.11, o espectro da camada nuclear In 3d do catalisador 9% Pd-In₂O₃ exibe dois picos com valores de energia de ligação eletrônica de 443,4 e 451,0 eV, que estão associados à característica divisão de spin-órbita de 3d_{5/2} e 3d_{3/2}, respectivamente, e denotam a presença de In³⁺ e a integridade dessas espécies após a reação catalítica e após os processos de reativação.

Figura 7.3.11. Espectros fotoeletrônicos de raios X de In 3d dos catalisadores 9%Pd- In₂O₃ (a), 9%Pd- In₂O₃ - R1 (b), 9% Pd- In₂O₃ - R1-250 (c) e 9% Pd- In₂O₃ R1-400 (d).

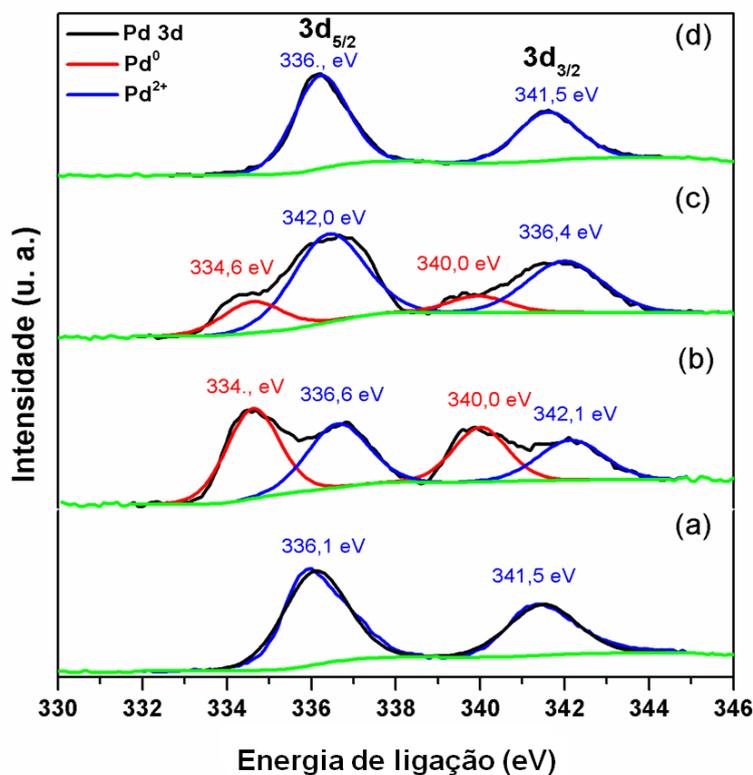


Fonte: A autora

O espectro Pd 3d também evidencia um duplete, ou seja, os picos 3d_{5/2} e 3d_{3/2} localizados em 336,1 e 341,5 eV, respectivamente (Figura 7.3.12). Esses picos com uma separação de 5,4 eV e uma razão de área de 1,7 (63,1 e 36,9%, respectivamente) estão associados à presença de Pd²⁺. Uma vez que outras fases contendo Pd²⁺ não foram detectadas pelas análises de DRX e Raman (Figura 7.3.1 e 7.3.2) esses resultados também confirmam a inserção de Pd²⁺ na matriz do In₂O₃.

Por outro lado, o espectro do catalisador após a reação, indicado como 9% Pd-In₂O₃ (R1), mostra para o núcleo de Pd quatro picos após a deconvolução (Figura 7.3.12 (b)). Dois picos estão localizados praticamente com as mesmas energias de ligação (336,6 e 342,1 eV), proporção de área (28,1 e 17,4%, respectivamente) e separação de picos (5,5 eV) como os observados para o catalisador 9% Pd- In₂O₃ antes da reação (Figura 7.3.12 (a)). Além disso, um novo pico duplete atribuído a Pd⁰ em 334,6 e 340,0 eV, com uma razão de área de 1,6 (33,7 e 20,9%, respectivamente) e com uma separação de 5,4 eV, também está presente (Figura 7.3.12 (b)), esses resultados confirmam a redução parcial das espécies de Pd²⁺ para Pd⁰ sob as condições de reação.

Figura 7.3.12. Espectros fotoeletrônicos de raios X de Pd 3d catalisadores 9%Pd- In₂O₃ (a), 9%Pd- In₂O₃ - R1 (b), 9% Pd- In₂O₃ - R1-250 (c) e 9% Pd- In₂O₃ R1-400 (d).



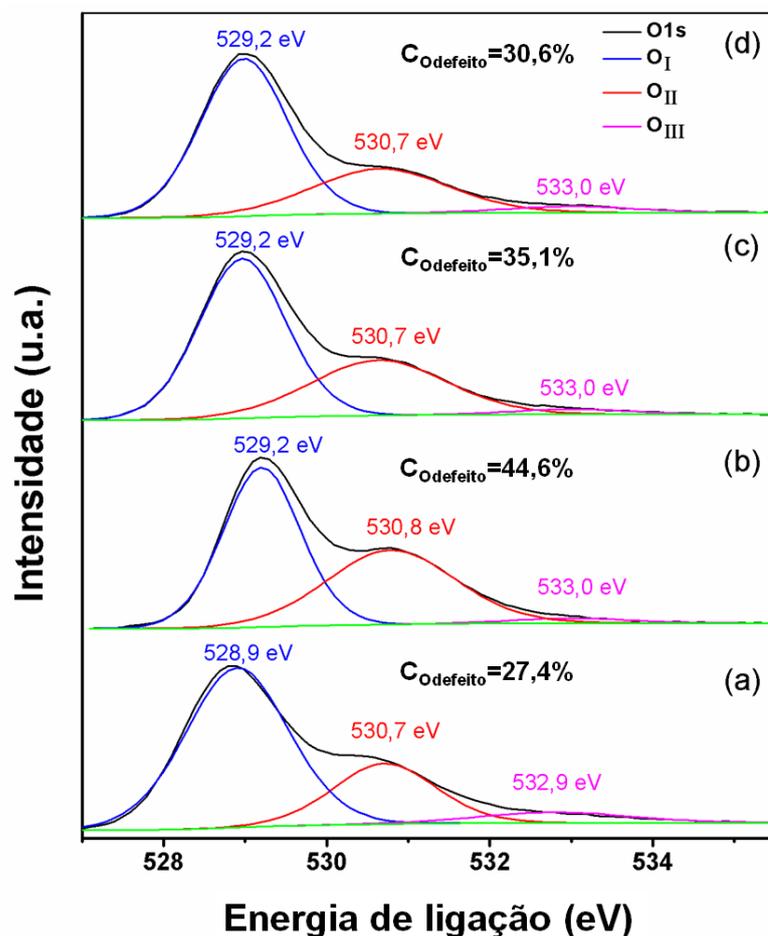
Fonte: A autora

No processo de calcinação a 400 ° C, por meio do qual o catalisador recupera sua atividade catalítica, as espécies Pd⁰ são completamente oxidadas a Pd²⁺, conforme confirmado no espectro do Pd 3d para o catalisador 9% Pd-In₂O₃- R1-400 (Figura 7.3.12 (b)). Pela presença de apenas dois picos com as mesmas energias de ligação (336,1 e 341,5 eV), mesma separação de pico (5,4 eV) e razão de área (1,7) como as observadas para o catalisador 9% Pd-In₂O₃ antes da reação. Esses resultados sugerem que a redução espécies de Pd²⁺ a Pd⁰ pode ser a principal razão da desativação do catalisador. O catalisador após a reação catalítica, 9% Pd-In₂O₃- R1, também foi submetido a calcinação a 250 °C, sendo obtido um catalisador parcialmente oxidado, 9% Pd-In₂O₃- R1-250. Como mostrado na (Figura 7.3.12 (c)), a intensidade dos picos associados ao Pd⁰ no espectro XPS para a região Pd 3d deste catalisador é consideravelmente menor do que a verificada para catalisador logo após a reação catalítica, 9% Pd-In₂O₃-R1 ((Figura 7.3.12 (a)). Portanto, uma melhor atividade catalítica foi obtida para o catalisador 9% Pd-In₂O₃-R1-250, que alcançou uma boa conversão de benzanilida (73%) com excelente seletividade em relação à clivagem da ligação C-N proporcionando anilina e álcool benzílico com rendimentos de 70 e 68%, respectivamente (Figura 7.3.10). No entanto, sua atividade

catalítica ainda é inferior à do catalisador totalmente oxidado 9% Pd-In₂O₃-R1-400, demonstrando, assim, que o desempenho catalítico desses catalisadores é desfavorecido quando o conteúdo de Pd⁰ é aumentado em relação às espécies de Pd²⁺ na superfície do In₂O₃.

O espectro do núcleo de O1s do catalisador 9% Pd-In₂O₃ exibe três picos em 528,9, 530,7 e 532,9 eV após a deconvolução, atribuídos ao oxigênio na rede do In₂O₃, a defeitos de oxigênio (ou seja, vacâncias de oxigênio, em boa concordância com a caracterização de Raman) e oxigênio adsorvido (O²⁻, O⁻, OH⁻, etc.), respectivamente (Figura 7.3.13). Após a reação catalítica, um aumento da concentração de vacância (C_{Odefeito}) é observada no catalisador 9% Pd-In₂O₃ - R1, revelando assim, que a redução das espécies de Pd²⁺ a Pd⁰ também implica a criação de um excesso de vacâncias de oxigênio na superfície do óxido como uma maneira de compensar a diferença de carga (Figura 7.3.13(b)). Com o processo de ativação, o catalisador 9% Pd-In₂O₃-R1-250 exibe uma diminuição C_{Odefeito} comparado ao catalisador usado 9% Pd-In₂O₃-R1 (Figura 7.3.13(b) e (c)), enquanto o catalisador obtido sob o tratamento a 400 °C (9% Pd-In₂O₃-R1-400) apresenta quase a mesma densidade de defeitos que o catalisador recém preparado (Figura 7.3.13(a) e (d)), que também evidencia uma recuperação bem-sucedida da superfície do catalisador após o primeiro processo de ativação. Contudo, uma discreta diminuição da atividade catalítica é observada nas sucessivas reações (Figura 7.3.10), indicando que uma recuperação total da superfície original do catalisador não esteja ocorrendo após consecutivos processos de desativação/ativação, provavelmente como resultado da dessorção, em maior extensão, das espécies de Pd na superfície do In₂O₃.

Figura 7.3.13. Espectros fotoeletrônicos de raios X de O1s dos catalisadores 9% Pd- In₂O₃ (a), 9% Pd- In₂O₃ - R1 (b), 9% Pd-In₂O₃ - R1-250 (c) e 9% Pd-In₂O₃ R1-400 (d) e análise dos defeitos de oxigênio (C_{Odefeito}).



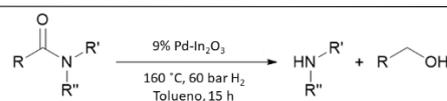
Fonte: A autora

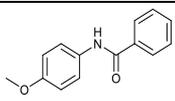
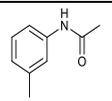
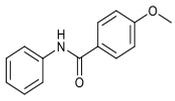
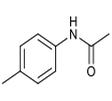
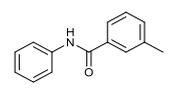
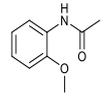
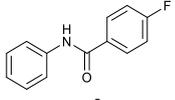
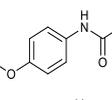
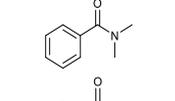
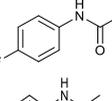
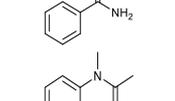
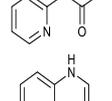
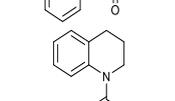
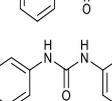
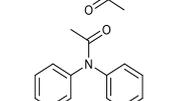
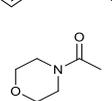
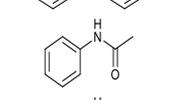
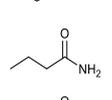
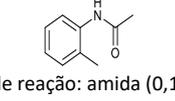
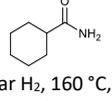
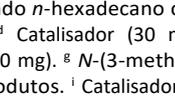
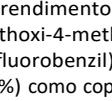
A aplicabilidade geral do catalisador 9% Pd-In₂O₃ foi investigada testando uma ampla gama de amidas secundárias e terciárias, incluindo tanto estruturas aromáticas como alifáticas. A investigação do escopo do substrato foi realizada a 160 °C e 60 bar de H₂ usando tolueno como solvente por um tempo de reação padrão de 15 h, de maneira que maiores cargas de catalisador foram usadas para melhorar a conversão dos substratos menos reativos (Tabela 7.3.4). Inicialmente, benzanilidas substituídas foram hidrogenadas, gerando os derivados anilina e álcool benzílico correspondentes com rendimentos de bom a excelente (Tabela 7.3.4, entradas 1 a 4). Benzanilidas funcionalizadas no grupo N-aril parecem ser hidrogenadas mais facilmente do que suas contrapartes substituídas por benzoílo. A reação de hidrogenação pode ser realizada com eficiência na presença de grupos doadores de elétrons, como metoxi ou metil, bem como quanto às benzanilidas fluoro-substituídas. Por exemplo, 4-fluoro-N-fenilbenzamida foi hidrogenada com sucesso, obtendo a anilina e álcool 4-fluorobenzílico com rendimentos de

85 e 72%, respectivamente (Tabela 7.3.4, entrada 4). No entanto, a hidrogenação de benzanilidas contendo outros grupos funcionais retiradores de elétrons, como a 4-cloro-N-fenilbenzamida, não se mostrou favorecida, revelando assim que as propriedades eletrônicas dos substituintes têm um importante impacto no desempenho catalítico do catalisador 9% Pd-In₂O₃. A capacidade de hidrogenação deste catalisador não está limitada a benzamidas N-aril-substituídas. De fato, a N,N-dimetilbenzamida foi suavemente hidrogenada, resultando rendimento de 95% de álcool benzílico (Tabela 7.3.4, entrada 5), e é interessante notar que a hidrogenação da benzamida primária mais desafiadora também pode ser alcançada em conversão moderada e com alta seletividade (Tabela 7.3.4, entrada 6).

Uma família de acetanilidas secundárias e terciárias também foi testada. N-metil-N-fenilacetamida, N-acetil-1,2,3,4-tetra-hidroquinolina e a N,N-difenilacetamida mais estereoquimicamente impedida foram hidrogenadas à suas correspondente aminas secundárias com bons rendimentos quantitativos (Tabela 7.3.4, entradas 7 a 9). Acetanilida e seus derivados funcionalizados também foram totalmente convertidos com excelente seletividade para a clivagem da ligação C–N na presença de uma carga maior de catalisador (Tabela 7.3.4, entradas 10–16). Ademais, o catalisador 9% Pd-In₂O₃ também é compatível com a presença de anéis redutores de piridina, que normalmente estão presentes em importantes amidas bioativas (Tabela 7.3.4, entrada 17).

Tabela 7.3.4. Hidrogenação de amidas para aminas e álcoois catalisada por 9% Pd-In₂O₃.^a



Entrada	Amida	Conv. [%] ^b	Rendimento [%]		Entrada	Amida	Conv. [%] ^b	Rendimento [%]	
			Amina ^{b,c}	Alcool ^{b,c}				Amina ^{b,c}	Alcool ^{b,c}
1		>99	>99 (90)	89 (82)	12 ^{d,n}		>99	97 (85)	88
2 ^{d,e}		>99	95 (87)	86 (73)	13 ^{l,o}		>99	95 (88)	86
3 ^{f,g}		>99	97 (90)	90 (79)	14 ^{l,p}		>99	98 (90)	90
4 ^{f,h}		>99	85	71	15 ^{d,q}		>99	87 (79)	76
5 ⁱ		>99	n.d.	95 (85)	16 ^{l,r}		>99	93 (84)	83
6 ^j		70	n.d.	62 (51)	17 ^{l,s}		84	83 (72)	75
7		>99	>99 (91)	91	18		>99	36 ^t 64 ^v	-
8		>99	>99 (93)	93	19		>99	67 ^t 33 ^v	-
9		>99	>99 (95)	91	20		>99	>99	90
10 ^{d,k}		>99	97 (88)	86	21 ^w		>99	n.d.	89
11 ^{l,m}		>99	98 (88)	88	22 ^w		>99	n.d.	85 (76)

^a Condições de reação: amida (0,1 mmol), catalisador (15 mg), tolueno (1,6 mL), 60 bar H₂, 160 °C, 15 h. ^b Determinada por Cromatografia Gasosa usando *n*-hexadecano como padrão interno. ^c Entre parênteses está o rendimento do produto isolado partir de 0,5 mmol de amida. ^d Catalisador (30 mg). ^e *N*-(4-methoxybenzil)anilina(4%) e 1-methoxi-4-methylbenzeno (3%) como coprodutos. ^f Catalisador(40 mg). ^g *N*-(3-methylbenzil)anilina (3 %) como co-produto. ^h *N*-(4-fluorobenzil)anilina (14%) e álcool benzílico (10 %) como co-produtos. ⁱ Catalisador (20 mg). ^j Catalisador (60 mg). ^k *N*-ethylanilina (2 %) como coproduto. ^l Catalisador (35 mg). ^m *N*-ethyl-2-methilanilina (2 %) como coproduto. ⁿ *N*-ethyl-3-methilanilina (2%) como coproduto. ^o *N*-ethyl-4-methilanilina (4%) como coproduto. ^p *N*-ethyl-2-methoxianilina (2%) como coproduto. ^q *N*-ethyl-4-methoxianilina (12 %) como coproduto. ^r *N*-ethyl-4-fluoroanilina (6%) como coproduto. ^s *N*-ethylpiridina-2-amina (<1 %) como coproduto. ^t Rendimento de anilina. ^v Rendimento de *N*-methilanilina. ^w Catalisador (50 mg).

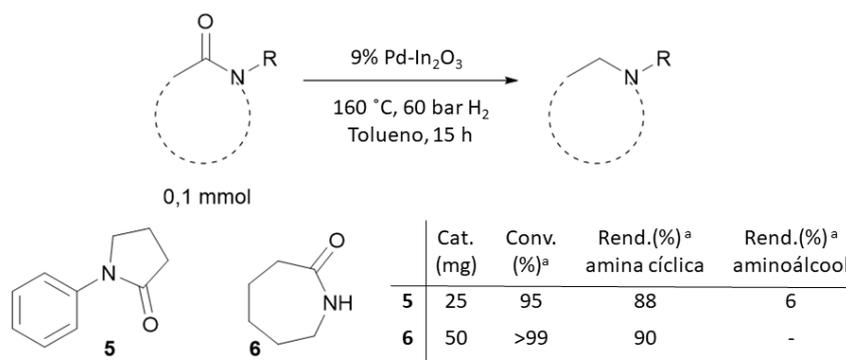
Fonte: A autora

No geral, esses resultados demonstram que esse protocolo de catálise heterogênea de hidrogenação utilizando o catalisador 9% Pd-In₂O₃ oferece uma alternativa ambientalmente amigável em relação aos métodos estequiométrica tradicionalmente usados para liberação de aminas aromáticas protegidas como acetamidas (GREENE; WUTS, 1999). Uma mistura dos compostos metilados e a anilina primária foi obtida usando *N*-fenilformamida e *N*, *N*'-difetilureia como reagentes (Tabela 7.3.4, entradas 18 e 19). Além disso, as amidas alifáticas

também se mostraram substratos adequados—com uma clivagem da ligação C–N eficiente. Morfolina foi obtido com um rendimento quantitativo por hidrogenação de 4-acetilmorfolina (Tabela 7.3.4, entrada 20) e amidas primárias, alquil e ramificadas, como butiramida e ciclohexanocarboxamida, foram hidrogenadas para gerar seus álcoois alifáticos correspondentes com rendimentos de 89 e 85%, respectivamente (Tabela 7.3.4, entradas 21 e 22).

Surpreendentemente, a hidrogenação das amidas cíclicas 1-fenil-2-pirrolidinona e ϵ -caprolactama processam suas amins cíclicas correspondentes com excelentes rendimentos conforme indicado na Figura 7.3.14. Resultados mostrados na Tabela 7.3.4 e a detecção de 2-(fenilamino) etan-1-ol como intermediário durante o curso da hidrogenação da 1-fenil-2-pirrolidinona sugere que o mecanismo de reação para a formação de amins cíclicas também procede através da clivagem da ligação C–N para formar, em primeiro lugar, os aminoálcoois correspondentes, seguidos por ciclização que é provavelmente impulsionada pela energia de estabilização do anel. De fato, a reação do 6-amino-1-hexanol sob as mesmas condições que as utilizadas para a hidrogenação de ϵ -caprolactama alcançou uma boa produção da hexametilenoimina cíclica.

Figura 7.3.14. Esquema indicativo da hidrogenação de amidas cíclicas utilizando o catalisador 9% Pd-In₂O₃. ^a Determinação por Cromatografia Gasosa usando n-hexadecano como padrão interno.



Fonte: A autora

7.3.4. Estudo de adsorção de hidrogênio

Em geral, os estudos experimentais e teóricos revelam que as vacâncias de oxigênio, comumente formadas sob atmosfera de hidrogênio, desempenham um papel crucial na adsorção e ativação das moléculas dos reagentes, bem como na estabilização dos principais intermediários durante a reação (DOU et al., 2018; LORENZ et al., 2010; YE et al., 2013; YE; LIU; GE, 2012b). Mais especificamente, sua atividade de hidrogenação pode ser aumentada por dopagem com Pd, que pode atuar facilitando a dissociação de hidrogênio e favorecendo o surgimento de vacâncias de oxigênio. Além disso, a presença de Pd na estrutura permite a geração de sítios interfaciais que foram propostos como locais ativos capazes de ativar reagentes, facilitando a reação de hidrogenação (FREI et al., 2019; SHLYAPIN; SMIRNOVA, 2013).

Estudos teóricos utilizando o método DFT foram realizados visando analisar as possibilidades de sítios disponíveis para a hidrogenação na superfície do In_2O_3 dopado com Pd. A partir da célula unitária já calculada para estrutura cúbica do In_2O_3 , foram construídas as estruturas dopadas com Pd. Verificou-se que a inserção de dois átomos de Pd na estrutura cúbica do In_2O_3 era estabilizada pela formação de uma vacância de oxigênio, provocando distorções nas ligações interatômicas. A dopagem teórica de Pd^{2+} na estrutura c- In_2O_3 considerou três situações, a substituição na posição In (8b), na (24d) e nas duas posições concomitantemente. A substituição na posição 8b resulta um pouco mais energeticamente favorável do que na 24d, como mostrado na Tabela 7.3.5., devido ao aumento da distorção causada pela inserção do Pd^{2+} na posição 24d, refletida no incremento do volume da célula. No entanto, a substituição concomitante nas posições 8b e 24d apresenta menor energia, indicando esse arranjo como o mais favorável.

Tabela 7.3.5. Parâmetro de rede calculados, a (em Å) e V(em Å³) e a energia E (em Hartree) para as estruturas cúbicas do In_2O_3 sem dopagem e dopadas com Pd a 12,5 %. 8b e 24d referem-se às posições Wyckoff do c- In_2O_3 .

In_2O_3	a (Å)	V(Å ³)	E (Hartree)
bulk	10,123	1037,47	-1837,840
12,5 % Pd²⁺ (8b)	10,127*	1038,30	-2011,874
12,5 % Pd²⁺ (24d)	10,135*	1040,87	-2011,871
12,5 % Pd²⁺ (8b e 24d)	10,111*	1033,47	-2011,926

*Valor médio

Fonte: A autora

A estrutura otimizada de 40 átomos de In_2O_3 apresenta as seguintes distâncias interatômicas, seis ligações In-O equidistantes de 2,175 Å para o In (8b) e três pares de ligações In-O com comprimentos 2,133, 2,199 e 2,211 Å para o In (24d). As Tabelas 7.3.6 e 7.3.7 mostram que os valores de ligação In-O sofrem alterações resultantes da distorção causada pela inserção do Pd^{2+} na rede do In_2O_3 .

Tabela 7.3.6. Distâncias das ligações Pd-O e In-O (em Å) na coordenação local dos cátions In^{3+} and Pd^{2+} para as estruturas (*bulk*) 12,5 % Pd^{2+} (8b) e 12,5 % Pd^{2+} (24d) calculadas. (8b) e (24d) se referem às posições de Wyckoff. Dentro dos parênteses está o número de O coordenados.

	puro	12,5 % Pd^{2+} (8b)			12,5 % Pd^{2+} (24d)			
In-O (8b)	2,19	2,17	2,10 (x2)*	2,06	2,05	2,09	2,13	
	(x6)	(x3)*	2,18 (x2)*	2,08	2,15	2,11	2,16	
		2,20	2,21 (x2)*	2,20	2,19(x2)*	2,12	2,18(x2)*	
		(x3)*		2,21	2,24	2,13	2,19	
				2,24	2,27	2,16	2,21	
				2,40				
In-O (24d)	2,12	2,08	2,14	2,12	2,13	2,07	2,01	2,10
	(x2)	2,13	2,17	2,19(x3)*	2,16	2,16	2,09	2,13
	2,19	2,18	2,19(x2)*	2,22	2,18(x2)*	2,21	2,11	2,18(x2)*
	(x2)	2,22	2,21	2,31	2,19	2,23	2,13	2,22
	2,21	2,24	2,24		2,21	2,24	2,22	2,27
	(x2)	2,28				2,25		
Pd-O		2,11	2,10 (x2)		2,03 (x2)			
		(x2)*	2,11		2,20			
		2,16 (x2)	2,12		2,22			
		*	2,42		2,65			
		2,55			2,81			
		2,82						

*Distâncias médias

Fonte: A autora

Tabela 7.3.7. Distâncias das ligações Pd–O e In–O (em Å) na coordenação local dos cátions In³⁺ and Pd²⁺ para a estrutura (*bulk*) 12,5 % Pd²⁺ (8b e 24d). Dentro dos parênteses está o número de oxigênios coordenados.

12,5 % Pd ²⁺ (8b e 24d)					
In–O (8b)	2,17 (x5)*	2,14	2,08		
	2,19	2,16 (x2)*	2,16		
			2,19	2,17	
			2,20	2,19	
			2,25	2,20	
				2,21	
Pd–O (8b)	2,10 (x4)*				
	2,57				
In–O (24d)	2,13	2,12	2,12	2,04	
	2,15	2,15	2,15	2,17	
	2,18	2,16	2,18	2,18	
	2,19	2,21	2,18	2,20	
	2,22	2,22	2,23	2,21	
	2,23	2,25	2,26	2,30	
Pd–O (24d)	2,02 (x2)*				
	2,11				
	2,16				
	2,61				

*Distâncias médias

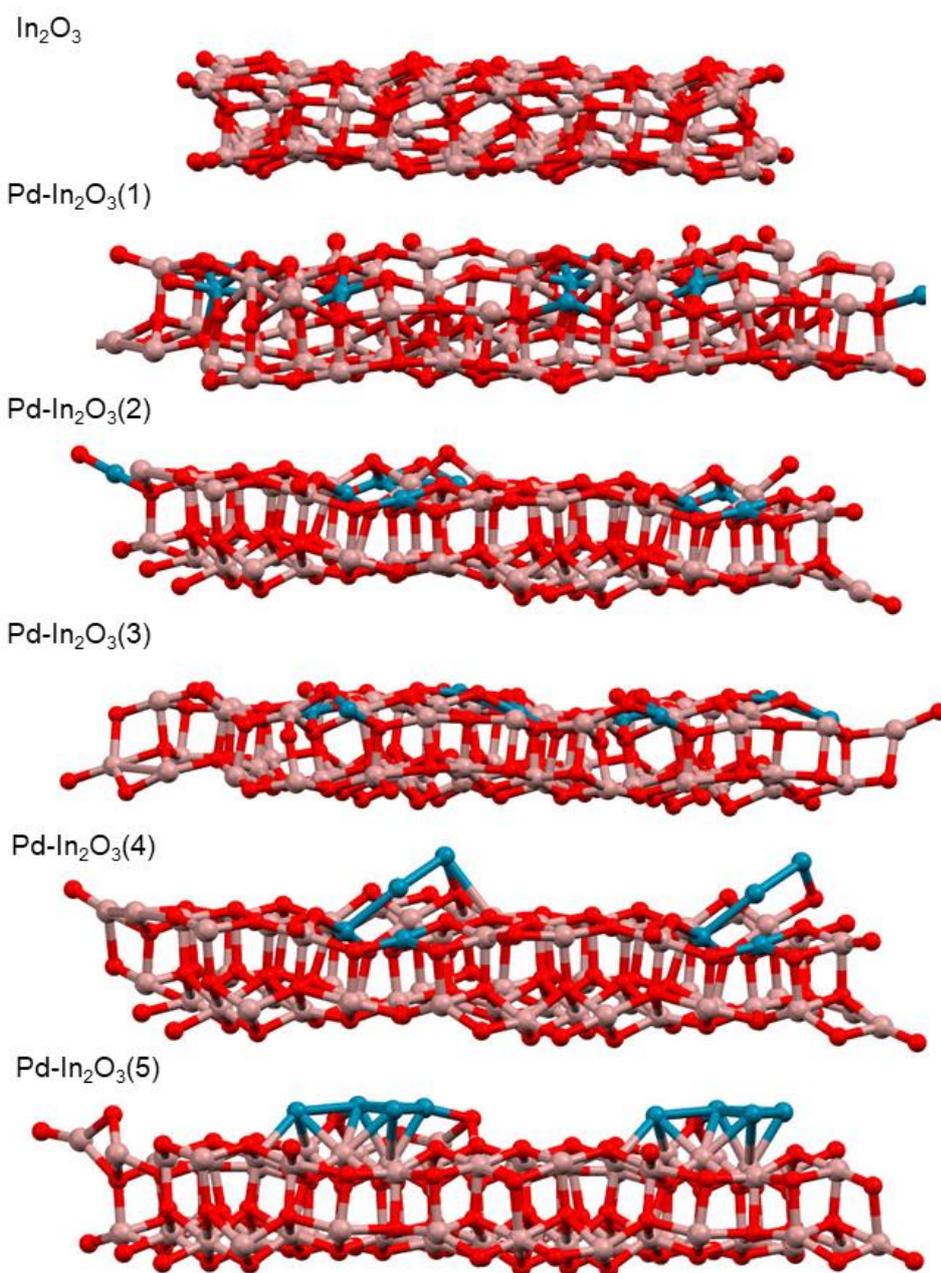
Fonte: A autora

A superfície mais estável (111) foi escolhida para modelagem estrutural. A partir da célula unitária In₂O₃ otimizada, o *slab* da superfície (111), com 80 átomos, terminado em oxigênio e com uma espessura de 5 Å foi construído.

Os cálculos da DFT foram realizados para avaliar principalmente a influência do arranjo em que se encontra os íons Pd²⁺ na estrutura In₂O₃ frente a adsorção de H₂. Para melhor representar os materiais experimentais, em relação aos locais de substituição de Pd na superfície do In₂O₃, cinco possibilidades de *slab* foram explorados, Pd-In₂O₃ (1) – com substituição de 4 átomos de In posicionados internamente por Pd; Pd-In₂O₃ (2) – com substituição de 2 átomos de In posicionados internamente e 2 átomos de In posicionados externamente por Pd, e Pd-In₂O₃ (3) – com substituição de 4 átomos de In posicionados externamente por Pd. Experimentalmente, a formação de Pd metálico na superfície do óxido foi encontrada após a exposição das nanopartículas de Pd-In₂O₃ às condições da reação (60 bar H₂, 160 ° C). Para avaliar o papel da formação metálica de Pd na superfície de In₂O₃ (111) para o desempenho

catalítico, foram construídas os seguintes *slabs*: no Pd-In₂O₃ (4) considerou-se uma redução parcial dos íons Pd²⁺ localizados na superfície e no Pd-In₂O₃ (5), todos os íons Pd²⁺ foram reduzidos para Pd⁰, os *slabs* estão apresentados na Figura 7.3.15.

Figura 7.3.15. *Slabs* das superfícies (111) de In₂O₃ sem dopagem e dopados com Pd. As esferas rosas representam átomos de índio, esferas vermelhas, átomos de oxigênio e as azuis, átomos de paládio.



Fonte: A autora

Na superfície (111) do In_2O_3 cúbico, os átomos de In mais superficiais estão penta e hexa coordenados aos átomos de oxigênio. No *slab* Pd- In_2O_3 (1), no qual os íons Pd^{2+} inseridos ocupam posições internas, esses átomos também se encontram penta e hexacoordenados a átomos de oxigênio. Já no *slab* Pd- In_2O_3 (3), no qual os átomos de Pd inseridos ocupam posições externas, esses se encontram tetra e penta coordenados, e finalmente, no *slab* Pd- In_2O_3 (2), que possui átomos de Pd inseridos em posições internas e externas, os átomos de Pd também apresentam essas mesmas coordenações, sendo a pentacoordenação predominante. Todos esses arranjos envolvendo a posição dos átomos de Pd dentro da estrutura do In_2O_3 afetam a energia de cada superfície, sendo mais favoráveis os *slabs* nos quais os átomos de Pd apresentam menor coordenação, como pode ser visto na Tabela 7.3.8, que apresenta a energia de formação dos *slabs* dopados com Pd (E_f) e as energias superficiais (E_{surf}) de cada *slab*. A E_f dos *slabs* dopados com Pd é definida como a diferença de energia total entre o sistema investigado e os componentes em seus estados de referência, sendo esse valor obtido a partir da Equação 7.3.1.

$$E_f = E_{slab-pd} - (E_{slab} + \sum n Pd - \sum n In - \sum n O) \quad (7.3.1)$$

Onde $E_{slab-pd}$ é a energia total do *slab* dopado com Pd, E_{slab} é a energia total do *slab* sem dopagem com Pd, e nX é a energia referente à n átomos do elemento X , adicionados ou subtraídos (considera-se a energia total por átomo do *bulk* de Pd metálico para o elemento Pd adicionado de forma substitutiva, que foi substituído, além disso considera-se a energia total da molécula de O_2 para computar a retirada dos átomos de O devido à formação das vacâncias de oxigênio nos *slabs* dopados). (ALBUQUERQUE et al., 2015; ZHANG, S. B. AND NORTHRUP, 1991).

Tabela 7.3.8. Energias de formação (E_f) e energias superficiais (E_{surf}) dos *slabs* indicados.

Superfície (111)	E_f (Hartree)	E_{surf} (Jm^{-2})
In_2O_3	-	1,022
Pd- In_2O_3 (1)	-2,310	1,048
Pd- In_2O_3 (2)	-0,254	0,846
Pd- In_2O_3 (3)	-0,325	0,759
Pd- In_2O_3 (4)	0,0503	1,214
Pd- In_2O_3 (5)	0,453	1,703

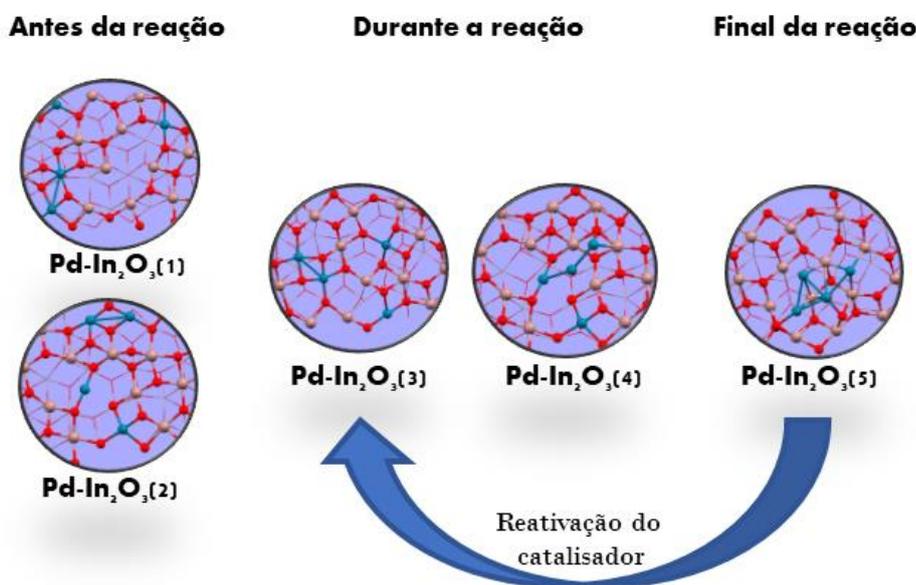
Fonte: A autora

Diferentemente, os *slabs* Pd- In_2O_3 (4) e Pd- In_2O_3 (5) apresentam a formação de Pd metálico na superfície, o *slab* Pd- In_2O_3 (4) constitui uma situação intermediária, contendo Pd substituindo átomos e Pd metálico superficial. Os valores de E_{surf} de cada *slab* é apresentada

na Tabela 7.3.8 e a sequência de estabilidade encontrada é: Pd-In₂O₃ (3) > Pd-In₂O₃ (2) > Pd-In₂O₃ (1) > Pd-In₂O₃ (4) > Pd-In₂O₃ (5). Assim, a formação de uma superfície com átomos de Pd substituindo átomos de In externos é mais estabilizada e a formação de Pd metálico sobre a superfície resulta em aumento da E_{surf} .

De acordo com os resultados obtidos a partir das caracterizações realizadas (STEM, XPS), propõe-se que inicialmente temos uma superfície onde os cátions Pd²⁺ estão substituindo os cátions de In³⁺ na estrutura e, durante a reação, tem-se a migração dos cátions Pd²⁺ para a superfície com conseqüente formação de nanopartículas de paládio metálico e finalmente, ao fim da reação, considera-se todos os cátions Pd²⁺ se converteram em um aglomerado de átomos de Pd⁰ na superfície. No esquema apresentado na Figura 7.3.16, a distribuição dos cátions Pd²⁺ na superfície (111) do In₂O₃ observada nos *slabs* Pd-In₂O₃ (1) e (2) representam a situação esperada para as nanopartículas de In₂O₃ dopadas com paládio após a síntese.

Figura 7.3.16. Esquema representativo das superfícies (111) de In₂O₃ dopadas com Pd submetidas à reação catalítica. As esferas rosa representam átomos de índio, esferas vermelhas, átomos de oxigênio e as azuis, átomos de paládio.



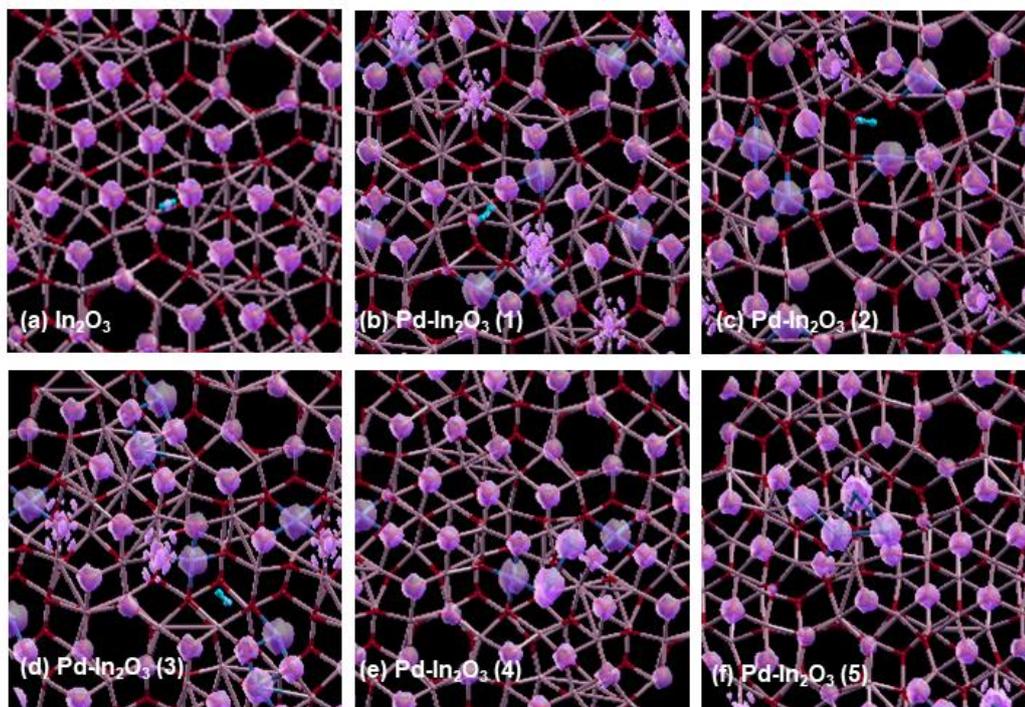
Fonte: A autora

Conforme indicam os valores de E_{surf} apresentadas na Tabela 7.3.8, a migração dos cátions Pd²⁺ para a superfície é favorecida, uma vez que o arranjo apresentado pelo *slab* Pd-In₂O₃ (3) possui menor valor de E_{surf} , ocorrendo dessa maneira, a migração dos cátions Pd²⁺ para a superfície do *slab* durante a reação, ocasionando a exposição desses à atmosfera redutora

do meio reacional com conseqüente formação de átomos Pd metálico sobre a superfície Pd-In₂O₃ (4). No final da reação tem-se o catalisador desativado, supostamente, pela formação dos aglomerados de Pd⁰ sobre a superfície, indicada no *slab* Pd-In₂O₃ (5). Com o processo de reativação do catalisador, tem-se a oxidação desses aglomerados, com restauração dos cátions Pd²⁺ e reestruturação da superfície dopada.

O mapa 3D de densidade total de carga fornece uma representação da distribuição eletrônica total na superfície do *slab* (Figura 7.3.17). As superfícies (apresentadas em roxo) nas figuras representam a concentração da densidade de carga, relativamente à estrutura geral, permitindo a análise da distribuição desses locais específicos. Nota-se que nesta abordagem, a aproximação da molécula de H₂ ocorre sobre locais que não apresentam carga pronunciada, uma vez que, a aproximação sobre os locais de maior densidade, onde é esperada a dissociação da molécula de H₂, gera um aumento de energia, correspondente à barreira energética de dissociação.

Figura 7.3.17. Construção representativa em 3D das superfícies de densidade de carga para os *slabs* de In₂O₃ e Pd-In₂O₃. A aproximação da molécula de H₂ é apresentada para os *slabs* In₂O₃, Pd-In₂O₃ (1), (2) and (3).



Fonte: A autora

Para o *slab* In₂O₃, observamos que a densidade eletrônica é encontrada distribuída de maneira mais homogênea sobre os ânions oxigênio. Com a inserção dos cátions Pd²⁺

substituindo os cátions In^{3+} , essas posições atraem carga significativamente, modificando também a densidade de carga de alguns átomos de oxigênio conectados a esses cátions Pd^{2+} . A variação das posições dos cátions Pd^{2+} entre os *slabs* $\text{Pd-In}_2\text{O}_3$ (1), (2) e (3) gera diferentes padrões de distribuição de carga sobre a superfície do óxido. O *slab* $\text{Pd-In}_2\text{O}_3$ (2), com Pd^{2+} ocupando posições externas e internas, traz uma distribuição de carga que se aproxima do *slab* não dopado, enquanto os *slabs* $\text{Pd-In}_2\text{O}_3$ (1) e (3) exibem algum grau de concentração de carga, o que pode acentuar o caráter ácido ou básico dos locais potenciais de dissociação de H_2 .

Para os *slabs* $\text{Pd-In}_2\text{O}_3$ (4) e $\text{Pd-In}_2\text{O}_3$ (5), a densidade de carga é concentrada na estrutura metálica formada por Pd^0 , conforme indicado na Figura 7.3.17. Esses locais de maior densidade de carga, em comparação com as características gerais de densidade do restante do *slab*, podem atuar como locais preferenciais para hidrogenação da estrutura.

As diferentes posições dos átomos de Pd dentro da matriz In_2O_3 sugerem diferentes distribuições de carga, resultando em diferentes locais de adsorção preferenciais e, conseqüentemente, em diferentes energias. Para explorar a adsorção e clivagem da molécula de H_2 , os oxigênios superficiais foram selecionados como referência para sondar os potenciais sítios pra hidrogenação da estrutura.

Na superfície de óxidos metálicos, o hidrogênio molecular pode se dissociar através dos caminhos homolítico ou heterolítico. Na dissociação homolítica (radicalar) os dois átomos de hidrogênio se combinam com dois átomos de oxigênio, levando à formação de dois grupos O–H, podendo levar à redução de íons metálicos da superfície. Alternativamente, a dissociação heterolítica (polar) implica a formação de um hidreto, H^- e um próton, H^+ , produzindo espécies M–H e O–H, respectivamente, esse tipo de dissociação é favorecida quando o campo elétrico da superfície é suficiente para causar uma polarização da ligação H–H (GARCÍA-MELCHOR; LÓPEZ, 2014; POSADA-BORBON; GRÖNBECK, 2020). Nesse intuito, a inserção de elementos dopantes à matriz de óxidos constitui um modo de gerar distorções na rede e de manipular as propriedades ácido-base de Lewis do sistema.

A energia de adsorção (E_{ads}) de todas as espécies nas superfícies contruídas estão apresentadas na Tabela 7.3.9. (E_{ads}) e foi calculada usando a seguinte equação:

$$E_{\text{ads}} = E_{\text{slab-adsorbato}} - E_{\text{slab}} - E_{\text{adsorbato}}$$

Onde $E_{\text{slab-adsorbato}}$, E_{slab} e $E_{\text{adsorbato}}$ são as energias totais da superfície de In_2O_3 em questão com o adsorbato (H_2 ou 2H), a superfície de In_2O_3 e o adsorbato livre (H_2), respectivamente. De acordo com a definição acima, valores negativos para (E_{ads}) indicam que o processo é exotérmico enquanto valores positivos indicam um processo endotérmico.

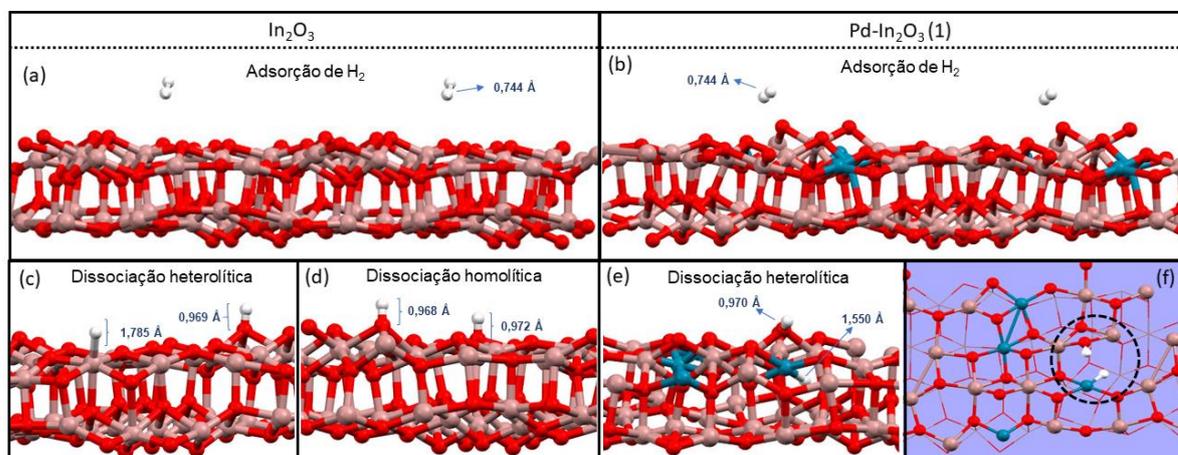
Tabela 7.3.9. Energias de adsorção E_{ads} em (eV) para a molécula de H_2 , e para as dissociações homolítica e heterolítica nos respectivos *slabs*.

Superfície (111)	H_2 E_{ads} (eV)	Dissociação homolítica E_{ads} (eV)	Dissociação heterolítica E_{ads} (eV)
In_2O_3	-0,126	-0,168	0,368
$Pd-In_2O_3$ (1)	-0,045	-	-1,595
$Pd-In_2O_3$ (2)	-0,062	-5,626	-
$Pd-In_2O_3$ (3)	-0,073	-	-0,196

Fonte: A autora

A adsorção da molécula de H_2 na superfície do catalisador é o primeiro passo para a reação de hidrogenação. O menor valor de E_{ads} calculado para o H_2 não dissociado para o *slab* In_2O_3 , indica uma maior estabilidade do hidrogênio sob a forma molecular nessa superfície. Como mostrado na Figura 7.3.18 (a), verifica-se que a molécula de H_2 pode ser adsorvido na superfície de In_2O_3 sem dopagem via modo terminal, apresentando uma distância de 2.725 Å do átomo mais próximo, que no caso, é um oxigênio. O comprimento da ligação para H_2 na fase gasosa é calculado em 0,746 Å, de acordo com o valor experimental de 0,74 Å (H_2). A Figura 7.3.18 (c e d) mostra as configurações de dissociação homolítica e heterolítica da molécula H_2 na superfície do In_2O_3 . Nesta superfície, a dissociação heterolítica de H_2 resultou na formação da ligação In–H e O–H com 1,784 e 0,969 Å, respectivamente. A dissociação homolítica forma duas ligações H–O de 0,968 e 0,972 Å, sendo ~0,04 eV mais estável que para o H_2 não dissociado.

Figura 7.3.18. Adsorção da molécula de H_2 sobre os *slabs* In_2O_3 (a) e $Pd-In_2O_3$ (1) (b). Dissociação heterolítica (c) e homolítica (d) da molécula de H_2 no In_2O_3 . Dissociação heterolítica $Pd-In_2O_3$ (1) (e) e vista superior (f).



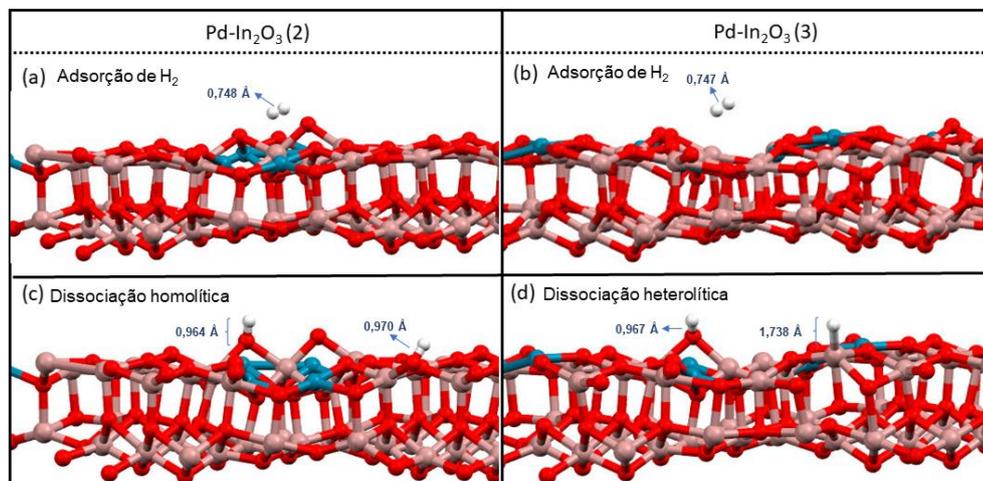
Fonte: A autora

A análise das ligações da estrutura In_2O_3 antes e após a dissociação homolítica mostram que um dos oxigênios envolvidos estava conectados a três átomos de In pentacoordenados e assim se mantém e no outro oxigênio, que estava ligado a dois átomos de In pentacoordenados e um hexacoordenado, para formação da ligação O–H um dos índios pentacoordenados se liga ao oxigênio hidrogenado, se tornando hexacoordenado. Além disso os oxigênios, conectados ao átomo H são deslocados 0,790 e 0,150 Å da posição inicial, respectivamente, aumentando as distâncias O–In.

Para o *slab* $\text{Pd-In}_2\text{O}_3$ (1), a aproximação da molécula de H_2 ocorre acima de um átomo de oxigênio localizado a 2,736 Å de distância. Para esta estrutura, ocorre uma dissociação heterolítica da molécula de H_2 apresentada na Figura 7.3.18 (e), resultando na formação de um arranjo bastante estável com ligações Pd–H e O–H com 1,550 e 0,970 Å de comprimento. Nessa configuração, o átomo de hidrogênio está posicionado para o interior da superfície e, conforme exibido na Figura 7.3.18 (f), posicionado em uma grande vacância existente na superfície dessa estrutura. A hidrogenação desse *slab* resulta no rompimento da ligação existente entre os átomos O e Pd, que sofrem a hidrogenação. Os comprimentos de ligação no *slab* de $\text{Pd-In}_2\text{O}_3$ (3) mostram um deslocamento significativo dos átomos de sua posição no slab após a hidrogenação. O átomo Pd conectado ao H, que antes formava um cluster $[\text{PdO}_5]$, com a hidrogenação, duas ligações Pd–O são rompidas e um deslocamento de 0,140 Å da posição original é verificado. Com relação ao oxigênio hidrogenado, ocorre um significativo deslocamento de 1,460 Å, indicando uma alta flexibilidade estrutural do oxigênio nesse arranjo.

No *slab* $\text{Pd-In}_2\text{O}_3$ (2), a adsorção da molécula de H_2 ocorre acima de um átomo de oxigênio e de outro de índio, com as respectivas distâncias de 2,7599 Å e 3,053 Å (Figura 7.3.19 (a)), com alongamento da ligação H–H para 0,748 Å.

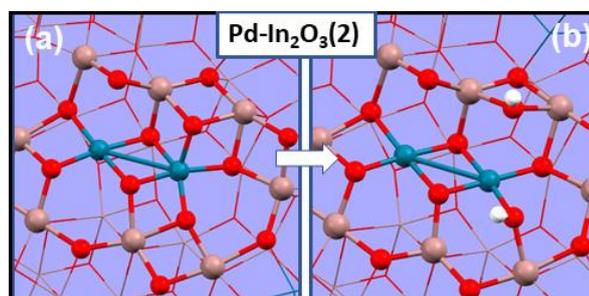
Figura 7.3.19. Adsorção da molécula de H₂ sobre os *slabs* Pd-In₂O₃(2) (a) e Pd-In₂O₃(3) (b). Dissociação homolítica no Pd-In₂O₃(2) (c) e heterolítica no Pd-In₂O₃(3) (d) da molécula de H₂.



Fonte: A autora

A clivagem da molécula de H₂ sobre essa superfície gera uma configuração de dissociação homolítica altamente estabilizada, com ligações O–H de 0,964 e 0,969 Å. Nessa conformação, antes da dissociação homolítica, os oxigênios envolvidos experimentavam um ambiente muito similar, no qual estavam conectados a dois átomos de In e um átomo de Pd, todos pentacoordenados a átomos de oxigênio, de maneira que o mesmo átomo de Pd era comum aos dois oxigênios. Com a hidrogenação tem-se rompimento de uma ligação do O–Pd e de uma O–In formando a configuração apresentada na Figura 7.3.20.

Figura 7.3.20. Vista superior da configuração do *slab* Pd-In₂O₃(2) antes (a) e depois da dissociação homolítica do H₂ (b).



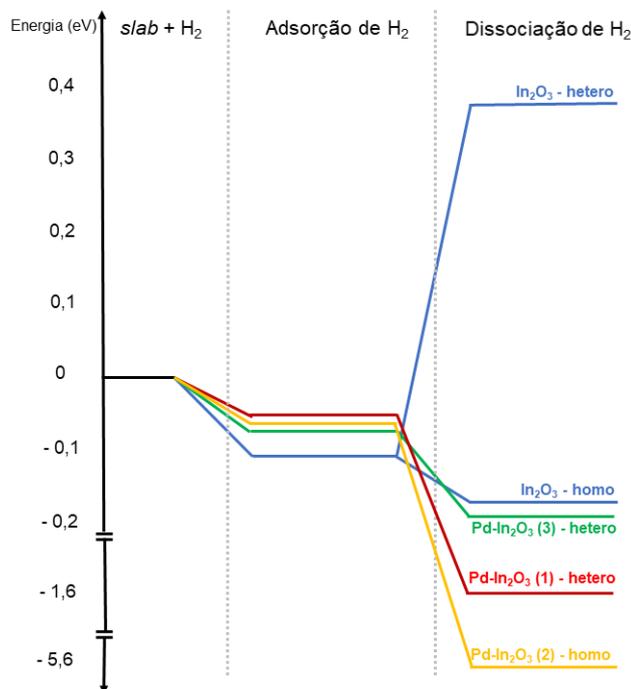
Fonte: A autora

Após a adsorção de H₂ no *slab* Pd-In₂O₃ (3), a aproximação ocorre acima dos átomos In e Pd com distâncias de 3,15 e 3,13 Å, respectivamente. No *slab* Pd-In₂O₃ (3), a dissociação heterolítica do H₂ resultou na formação de ligações In–H e O–H com 1,738 e 0,967 Å, nessa ordem. Para esta configuração, as ligações In–O e O–Pd são rompidas para permitir a

dissociação da molécula de H₂. A análise da variação dos comprimentos de ligação no *slab* de Pd-In₂O₃ (3) mostra um deslocamento significativo dos átomos de sua posição no slab após a hidrogenação. O átomo In conectado ao H (formando um cluster [InO₅]) é deslocado 0,84 Å de sua posição original, e a ligação In-O que sofreu maior variação, mudou de 2,486 Å para 2,705 Å no HIn-O. Além disso, o oxigênio conectado ao átomo H é deslocado 1,21 Å, alterando sua distância In-O-In de 2,047 e 2,167 Å para In-OH-In: 2,0928 e 2,311 Å.

Um perfil energético comparativo da adsorção e dissociação da molécula de H₂ sobre os *slabs* In₂O₃ e Pd-In₂O₃ é apresentado na Figura 7.3.21. A superfície não dopada de In₂O₃ possui E_{ads} significativamente mais negativo para a molécula H₂ do que as superfícies de In₂O₃ dopadas com Pd, com a seguinte ordem de estabilidade: In₂O₃ > Pd-In₂O₃ (3) > Pd-In₂O₃ (2) > In₂O₃ (1). Isso pode indicar que a superfície não dopada possui maior capacidade de estabilizar o H₂ na forma de molécula do que as superfícies dopadas com Pd. A inserção de íons Pd na rede de In₂O₃ favoreceu a dissociação de H₂ e, entre as superfícies dopadas com Pd, observa-se que a posição desse átomo na estrutura afeta a adsorção da molécula de H₂.

Figura 7.3.21. Perfil energético comparativo para adsorção e dissociação da molécula de H₂ nos slabs In₂O₃, Pd-In₂O₃ (1), (2) e (3).



Fonte: A autora

Para a superfície de In₂O₃, a E_{ads} para a dissociação homolítica é -0,168 eV, muito mais favorável que a clivagem heterolítica (E_{ads} = 0,367 eV), que possui um valor positivo, indicando um processo endotérmico. Posada-Borboón e Gronbeck (POSADA-BORBON; GRÖNBECK,

2020) relataram uma dissociação homolítica mais estável (OH/OH) do que a dissociação heterolítica (OH/InH) tanto na superfície (111), como na superfície (110) do In_2O_3 e atribuíram a grande diferença na energia de adsorção entre adsorção heterolítica e homolítica como indicativa de uma fraca tendência a formar hidreto metálico (POSADA-BORBÓN; GRÖNBECK, 2019). Para o *slab* $\text{Pd-In}_2\text{O}_3$ (2), na qual os átomos de Pd dopantes substituem dois átomos internos e dois externos, também é preferida a dissociação homolítica (OH/OH), $E_{\text{ads}} = -5,626$ eV. No entanto, para os *slabs* $\text{Pd-In}_2\text{O}_3$ (1) e (3), a clivagem heterolítica é estabilizada, o $\text{Pd-In}_2\text{O}_3$ (1) apresenta um $E_{\text{ads}} = -1,595$ e o $\text{Pd-In}_2\text{O}_3$ (3) mostra um $E_{\text{ads}} = -0,196$ eV, a interação In–H formada nesse *slab* resulta na formação de uma vacância de oxigênio no cluster envolvido.

Com a inserção do dopante e a consequente formação de vacâncias de oxigênio, as superfícies podem ser estabilizadas através de uma redistribuição de carga. A diferença com relação ao tipo de dissociação que é mais estabilizada nas superfícies de In_2O_3 sem dopagem e dopada com Pd, pode estar relacionada à distribuição de carga mais homogênea nos *slabs* In_2O_3 sem dopagem e $\text{Pd-In}_2\text{O}_3$ (2), sendo favorecida a dissociação homolítica. Enquanto que, a distribuição de cargas na superfície dos *slabs* $\text{Pd-In}_2\text{O}_3$ (1) e $\text{Pd-In}_2\text{O}_3$ (3) é capaz de criar uma diferença maior de dipolo, podendo acentuar o caráter de determinados sítios como ácido de Lewis, favorecendo assim a dissociação heterolítica.

A análise das populações de Mulliken, esquema arbitrário de partição da carga total de elétrons nas contribuições de átomos e ligações (MULLIKEN, 1955), pode ser usada para caracterizar a distribuição de carga eletrônica em determinado sistema (MAUL et al., 2018; PINHAL et al., 2019). Na Tabela 7.3.10 estão reportadas as cargas atômicas de Mulliken dos hidrogênios durante a adsorção (Q_{ads}) e a dissociação (Q_{diss}), e populações de sobreposição ($n_{\text{H-E}}$) entre o hidrogênio e os seis átomos vizinhos mais próximos (em pares).

Tabela 7.3.10. Carga de Mulliken dos hidrogênios no processo de adsorção (Q_{ads}) e dissociação (Q_{diss}) e a população de sobreposição entre o hidrogênios e os átomos vizinhos (n_{H-E}).

slab	In ₂ O ₃		Pd-In ₂ O ₃ (1)		Pd-In ₂ O ₃ (2)		Pd-In ₂ O ₃ (3)		Pd-In ₂ O ₃ (4)		Pd-In ₂ O ₃ (5)	
	H'	H''	H'	H''	H'	H''	H'	H''				
Q_{ads}	0,965	1,033	0,966	1,022	1,016	0,959	0,990	0,987	hidreto		Hidreto	
diss.	homo		hetero		homo		hetero					
	H'	H''	H'	H''	H'	H''	H'	H''	H'	H''	H'	H''
Q_{diss}	0,700	0,690	0,714	1,197	0,709	0,682	0,698	1,269	0,944	0,981	1,054	1,085
H-E	O	O	O	Pd	O	O	O	In	H''	H'	Pd	Pd
n_{H-E}	0,260	0,285	0,257	0,187	0,279	0,283	0,273	0,342	0,153	0,153	0,172	0,206
H-E	In	In	Pd	O	In	Pd	In	O	Pd	Pd	Pd	In
n_{H-E}	0,009	0,005	0,022	-0,009	0,008	-0,003	0,005	-0,01	0,106	0,144	0,090	0,133
H-E	In	In	In	In	In	O	In	O	Pd	Pd	Pd	O
n_{H-E}	0,005	0,002	0,004	0,026	0,003	0,004	0,003	-0,006	0,069	-0,005	0,043	-0,011
H-E	In	In	In	O	O	In	O	O	O	O	Pd	O
n_{H-E}	0,007	0,003	0,006	0,008	0,001	0,001	0,002	-0,01	-0,002	-0,003	0,001	-0,008
H-E	O	O	H''	In	O	O	O	O	In	In	Pd	O
n_{H-E}	0,004	0,001	0,001	0,037	0,002	0,002	0,002	-0,007	0,002	0,001	-0,000	-0,009
H-E	O	O	O	O	Pd	In	Pd	Pd	O	O	O	In
n_{H-E}	0,001	0,002	0,001	-0,008	0	0,002	0,003	0,004	0	0	-0,003	-0,003

Fonte: A autora

Os valores de carga atômica de Mulliken (Q_{ads}) para cada hidrogênio adsorvido e dissociado (Q_{diss}) indicam a natureza do átomo de hidrogênio frente à dissociação homolítica ou heterolítica, conforme apresentado na Tabela. Na dissociação heterolítica tem-se a polarização da molécula de H₂, indicada pelo aumento da diferença de carga entre os hidrogênios dissociados. A modificação por dopagem com elementos de baixa valência constitui uma estratégia utilizada no intuito de aumentar o caráter ácido de Lewis de sítios na superfícies de óxidos, podendo levar à polarização da molécula de H₂, favorecendo a dissociação heterolítica (GARCÍA-MELCHOR; LÓPEZ, 2014; METIU et al., 2012). Verificou-se a estabilização desse tipo de dissociação nos *slabs* Pd-In₂O₃ (1) e Pd-In₂O₃ (3). Na tabela também estão apresentadas as contribuições dos átomos vizinhos (população de sobreposição) ao hidrogênio em cada arranjo, onde tem-se que valores positivos para orbital molecular de ligação, negativos para orbital molecular anti-ligante e 0 indica orbital molecular não-ligante. Pode-se inferir que a estabilização da dissociação heterolítica do H₂ sobre a superfície Pd-In₂O₃ (1) seja devido às contribuições do átomo de Pd, que além de estar ligado ao H'', também exerce influência sobre o H', que está conectado ao oxigênio.

Considerando uma definição mais geral no conceito ácido-base de Lewis, temos que a espécie na qual ocorre um aumento de carga eletrônica durante uma reação é um ácido de Lewis e aquela que perde elétrons é uma base de Lewis, sendo esse comportamento dependente do parceiro de reação (METIU et al., 2012). Para quantificar a variação de carga resultante nos átomos diretamente ligados ao hidrogênio durante a dissociação, a diferença de carga atômica depois e antes da adsorção (ΔQ) foi calculada, de maneira que o sinal negativo indica perda de elétrons (Tabela 7.3.11).

Tabela 7.3.11. Variação de carga de Mulliken ΔQ ($Q_f - Q_i$) da molécula de H_2 para os átomos aos quais o hidrogênio se conecta e para os átomos vizinhos que sofreram significava variação de carga, e somatório em módulo da diferença de cargas $\sum|\Delta Q|$ resultado da dissociação do H_2 em cada *slab*.

<i>Slabs</i>	In₂O₃		Pd-In₂O₃ (1)		Pd-In₂O₃ (2)		Pd-In₂O₃ (3)	
átomos	O	O	Pd	O	O	O	In	O
ΔQ	-0,240	-0,272	0,276	-0,144	0,075	-0,215	0,335	-0,165
$\sum \Delta Q $	0,512		0,420		0,290		0,500	
Átomos vizinhos	In	In	In		Pd		Pd	Pd
ΔQ	-0,092	0,063	0,291		0,297		0,040	0,022

Fonte: A autora

A partir dos resultados apresentados na Tabela 7.3.11, nota-se o comportamento de ácido de lewis para os metais e de base de lewis para os oxigênios, exceto para um dos oxigênios do slab Pd-In₂O₃ (2), que demonstra possuir um discreto caráter ácido. O valor $\sum|\Delta Q|$ indica variação de carga total com relação ao par de átomos da superfície diretamente envolvidos na dissociação do H_2 . É interessante notar que para os slabs que contém o cátion Pd²⁺, esse íon atua como acceptor da carga eletrônica transferida para a superfície, mesmo quando não está diretamente envolvido na ligação, como pode ser observado nos valores de ΔQ para os átomos de paládio indicados na Tabela 7.3.11.

Uma maior variação de carga ($\sum|\Delta Q|$), em módulo, é observada para a dissociação homolítica para o *slab* In₂O₃ sem dopagem, onde tem-se dois centros atuando como bases de lewis na superfície. O sistema que apresentou o menor valor para $\sum|\Delta Q|$ foi o *slab* Pd-In₂O₃ (2), no qual também ocorre uma dissociação homolítica, que nesse caso foi altamente estabilizada devido à presença de um cátion Pd²⁺, ao qual foi transferida grande parte da variação de carga eletrônica.

No caso das dissociações heterolítica, tem-se a coadsorção dos pares ácido-base de Lewis, o slab Pd-In₂O₃ (1) a ligação com o hidrogênio ocorre diretamente no cátion Pd²⁺, que possui grande capacidade de estabilizar a densidade de carga decorrente dessa ligação. Já no *slab* Pd-In₂O₃ (3) temos o átomo de hidrogênio diretamente ligado ao cátion In³⁺, nesse arranjo, tem-se uma pequena contribuição de dois cátion Pd²⁺ da estrutura que recebem uma parte da densidade eletrônica, estabilizando essa dissociação.

Portanto, nota-se que os slabs nos quais a densidade eletrônica foi transferida para o átomo de Pd, um menor valor E_{ads} é obtido, de maneira que observa-se que quanto maior o valor ΔQ para os cátions Pd²⁺ no slab, mais estável é a dissociação, uma vez que isso implica em uma menor variação de carga para os átomos de In e O da estrutura, que, do contrário, resultaria em uma maior desestabilização do sistema.

A formação de Pd metálico na superfície do óxido é representada nos slabs Pd-In₂O₃ (4) e Pd-In₂O₃ (5). As E_{ads} (eV) para formação de hidreto nessas superfícies são mostrados na Tabela 7.3.12, os valores negativos indicam a tendência de dissociação de H₂ sobre essas superfícies.

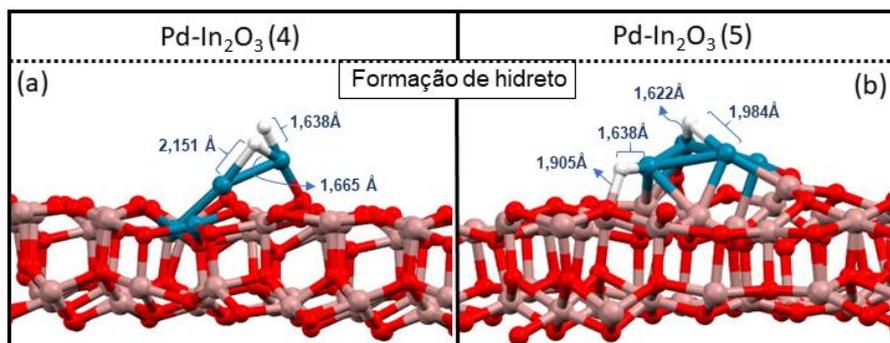
Tabela 7.3.12. Energias referente à formação de hidreto nos slabs Pd-In₂O₃ (4) e (5).

Superfície (111)	Formação de hidreto E_{ads} (eV)
Pd-In₂O₃ (4)	-2,342
Pd-In₂O₃ (5)	-0,583

Fonte: A autora

A formação de Pd metálico na superfície do In₂O₃ favorece a clivagem da molécula de H₂ formando um hidreto intersticial, conforme a Figura 7.3.22. Os átomos de hidrogênio dissociados assumem posição intersticial entre os átomos metálicos de Pd e mostram uma energia de adsorção estável de -2,342 eV para o Pd-In₂O₃ (4) e -0,662 eV para o Pd-In₂O₃ (5), indicando que a primeira estrutura, que fornece um aglomerado metálico de Pd com menor molecularidade, resulta na formação de uma estrutura muito estável.

Figura 7.3.22. Formação de hidreto resultante da clivagem de H₂ nos *slabs* Pd-In₂O₃ (4) (a) e Pd-In₂O₃ (5) (b).



Fonte: A autora

Em consonância com as observações de Frei et al. (FREI et al., 2019), que discute em seu trabalho que um aglomerado de poucos átomos pode resultar num sítio ativo para a reação, porém o excesso de átomos de Pd metálico sobre a superfície é responsável por gerar uma redução da eficiência catalítica. No presente trabalho, verificou-se que o aumento do número de átomos de Pd no aglomerado, levou a um aumento de energia para formação do hidreto. A análise de carga de Mulliken da estrutura hydrogenada Pd-In₂O₃ (4) indica que existe interação entre os hidrogênios, sendo essa contribuição com o valor de 0,153 (Tabela 7.3.9). O átomo de hidrogênio conectado a dois átomos de Pd exibe contribuições de carga de ligação de 0,106 e 0,069 e o outro hidrogênio ligado a um átomo de paládio apresenta uma contribuição de carga de ligação de 0,144. No Pd-In₂O₃(5), o átomo de hidrogênio conectado aos átomos de Pd apresenta cargas de 0,172 e 0,090, e o átomo de hidrogênio conectado a Pd e In apresenta cargas de 0,206 e 0,133, respectivamente. Nesse arranjo, diferentemente do que foi observado para o Pd-In₂O₃ (4), não há interação entre os hidrogênios.

Portanto, a inserção de Pd na matriz In₂O₃ melhora a ativação da molécula de H₂, facilitando a clivagem da ligação H-H e, conseqüentemente, a reação de hidrogenação. Teoricamente, a atividade da superfície é dependente da densidade eletrônica local, conforme verificado pela manipulação da posição dos átomos de Pd na superfície, sendo obtidos arranjos que apresentaram uma estabilidade bastante alta para a dissociação da molécula de H₂. Além disso, analisou-se a formação de aglomerados de Pd sobre a superfície de In₂O₃ (111), que se mostrou como um sítio ativo e disponível para promover a dissociação de H₂, no entanto aumentando o tamanho do aglomerado de átomos de Pd⁰, verificou-se que ocorre diminuição na ativação de H₂, indicada pelo aumento do valor E_{ads} calculado.

8. Conclusões

Nanoestruturas In_2O_3 sem dopagem e dopadas com íons La^{3+} foram sintetizadas pelo método hidrotérmico assistido por micro-ondas seguido de calcinação por micro-ondas. As estruturas dos materiais sintetizados foram elucidadas por difração de raios X, que indicou a formação da fase c- In_2O_3 para a amostra não dopada e uma mistura de estruturas c- In_2O_3 e r- In_2O_3 para a amostra dopada com La^{3+} . A partir do refinamento Rietveld determinou-se a proporção das fases cúbica e romboédrica na amostra La- In_2O_3 . Os cubos observados na imagem de MEV para a amostra La- In_2O_3 se adequam à uma das morfologias teóricas obtidas pela Construção de Wulff. As imagens obtidas por MET mostraram que o processo de dopagem com íons La^{3+} induz à formação de partículas semelhantes a cubos com um tamanho maior quando comparadas para a amostra de In_2O_3 não dopado. O espectro Raman confirmou a existência das fases cúbica e romboédrica para a amostra La- In_2O_3 , corroborando com os resultados de DRX e, além disso, indicou a presença de defeitos relacionados ao oxigênio nos materiais.

Cálculos de primeiros princípios, no nível DFT, foram realizadas para obter as energias de formação dos polimorfos do In_2O_3 sem dopagem e dopado com lantânio, sua geometria e suas propriedades eletrônicas. Os resultados teóricos indicam que, para uma substituição de La^{3+} de 12,5%, a fase r- In_2O_3 é mais estável que a fase c- In_2O_3 . A transformação estrutural foi atribuída às mudanças nos comprimentos de ligação In–O, ângulos de ligação O–In–O e decorrentes da redistribuição induzida pelo processo de dopagem com La^{3+} . A intensidade fotoluminescente diminuiu com a inserção dos cátions La^{3+} na matriz, embora possa ser observado um aumento da contribuição na emissão azul para a amostra dopada. Isso indica que a dopagem pode alterar a superfície, gerando estados armadilhados que podem reduzir as taxas de recombinação elétron/buraco, melhorando os processos de transferência de carga e, conseqüentemente, levando a um superior desempenho eletroquímico.

Uma série de amostras de In_2O_3 dopadas com Pd^{2+} , com porcentagem variando de 1 a 9%, foram sintetizadas pelo método hidrotérmico assistido por micro-ondas combinado com um tratamento de calcinação. A caracterização estrutural revelou a formação da estrutura cúbica do In_2O_3 , indicando uma inserção bem sucedida do dopante Pd na matriz de In_2O_3 . A caracterização por Raman confirmou a fase única do In_2O_3 obtida, sem formação de outros compostos, e a fotoluminescência indicou aspectos envolvendo novos níveis formados entre as bandas decorrente da dopagem, que resultou em uma diminuição da intensidade fotoluminescente para as amostras dopadas. As imagens obtidas por MET mostraram a

formação de nanopartículas de tamanho aproximado de 10 nm. As amostras sintetizadas se mostraram eficientes catalisadores para a reação de hidrogenação seletiva de amidas aos seus correspondentes álcoois e aminas. Os estudos indicaram que o desempenho catalítico depende do grau de dopagem por Pd e do teor relativo de espécies catiônicas de Pd²⁺ presentes na superfície, que sofrem redução a Pd⁰ durante a reação, de acordo com os resultados obtidos por XPS. Para complementar a compreensão dos resultados experimentais, a dopagem com Pd²⁺ na superfície 111 do In₂O₃ foi investigada, a adsorção e dissociação de H₂ foram avaliadas, empregando cálculos de primeiros princípios, que indicaram a influência do arranjo estrutural da superfície dopada com Pd com relação à da ativação da molécula de H₂. Demonstrou-se que inserção de Pd na superfície do óxido favorece a ativação da molécula de H₂, pela diminuição da energia de adsorção, e que as diferentes conformações afetam a geometria, o caráter de acidez e basicidade e conseqüentemente, a polaridade das superfícies, favorecendo determinado tipo de dissociação. Observa-se que dissociações da molécula de H₂ altamente estabilizadas são obtidas quando o cátion Pd²⁺ atua como forte receptor da densidade eletrônica. Com a formação do paládio metálico sobre a superfície, ainda se alcança uma boa atividade com relação à ativação do hidrogênio, no entanto, com o aumento do aglomerado de Pd⁰ sobre a superfície, tem-se uma diminuição dessa atividade, conforme verificado experimentalmente.

9. Perspectivas Futuras

Na presente tese, por associação de empenhos experimentais e teóricos, foi possível aprofundar o entendimento com relação à estrutura cristalina, eletrônica, morfológica e do papel dos defeitos na atividade do In_2O_3 . A partir desse trabalho espera-se o desenvolvimento de metodologias de preparação de nanopartículas de In_2O_3 e de outros óxidos semicondutores, com utilização do processo de dopagem da rede, tendo em vista o controle de fases, o ajuste das propriedades eletrônicas e variação das morfologias. Dessa maneira, indicando caminhos para a elucidação da interação das superfícies expostas com analitos de interesse e, assim, propiciando a obtenção de materiais com alto desempenho para aplicação em diversas frentes, como reações eletroquímicas, catálise heterogênea ou como sensores, com uma modulação da atividade apoiada em um preciso processo de controle de defeitos.

10. Referências

AGOSTON, P.; ALBE, K. Thermodynamic stability, stoichiometry, and electronic structure of bcc-In₂O₃ surfaces. **Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics**, v. 84, n. 4, p. 1–20, 2011.

AHRENS, L. H. The use of ionization potentials Part 2. Anion affinity and geochemistry. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 3, n. 1, p. 1–29, 1953.

ALBANI, D.; CAPDEVILA-CORTADA, M.; VILÉ, G.; MITCHELL, S.; MARTIN, O.; LÓPEZ, N.; PÉREZ-RAMÍREZ, J. Semihydrogenation of Acetylene on Indium Oxide: Proposed Single-Ensemble Catalysis. **Angewandte Chemie - International Edition**, v. 56, n. 36, p. 10755–10760, 2017.

ALBUQUERQUE, A. R.; BRUIX, A.; SAMBRANO, J. R.; ILLAS, F. Theoretical study of the stoichiometric and reduced Ce-doped TiO₂ anatase (001) surfaces. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 119, n. 9, p. 4805–4816, 2015.

ANAND, K.; KAUR, J.; SINGH, R. C.; THANGARAJ, R. Structural, optical and gas sensing properties of pure and Mn-doped In₂O₃ nanoparticles. **Ceramics International**, v. 42, n. 9, p. 10957–10966, 2016.

ANDRES, J.; BELTRÁN, J. **Química teórica y computacional**. Castelló de la Plana: Universitat Jaume I, 2001.

ANDRES, J.; GRACIA, L.; GOUVEIA, A. F.; FERRER, M. M.; LONGO, E. Effects of surface stability on the morphological transformation of metals and metal oxides as investigated by first- principles calculations. **Nanotechnology**, n. 0, p. 1–11, 2015.

APOSTOLOV, A. T.; APOSTOLOVA, I. N.; WESSELINOWA, J. M. Theoretical study of room temperature ferromagnetism and band gap energy of pure and ion doped In₂O₃ nanoparticles. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 456, p. 263–268, 2018.

ASHCROFT, N. W.; MERMIN, N. D. **Solid State Physics**. [s.l.] Harcourt Inc., 1976.

AYERS, P. W.; MORRISON, R. C.; PARR, R. G. Fermi-Amaldi model for exchange-correlation: Atomic excitation energies from orbital energy differences. **Molecular Physics**, v. 103, n. 15–16, p. 2061–2072, 2005.

BAND, Y. B.; AVISHAI, Y. Electronic Properties of Solids. In: **Quantum Mechanics with Applications to Nanotechnology and Information Science**. [s.l.] Academic Press, 2013. p. 381–544.

BARRY CARTER, C.; GRANT NORTON, M. **Ceramic materials: Science and engineering**. [s.l.] Springer, 2007.

BECKE, A. D. Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior. **Physical Review B**, v. 38, n. 4, p. 3098–4000, 1988.

BECKE, A. D. A new mixing of Hartree-Fock and local density-functional theories. **The Journal of Chemical Physics**, v. 98, n. 2, p. 1372–1377, 1993.

BECKE, A. D. Perspective: Fifty years of density-functional theory in chemical physics. **Journal of Chemical Physics**, v. 140, n. 18, p. 0–18, 2014.

BERTOLUZZI, L.; LOPEZ-VARO, P.; JIMÉNEZ TEJADA, J. A.; BISQUERT, J. Charge transfer processes at the semiconductor/electrolyte interface for solar fuel production: Insight from impedance spectroscopy. **Journal of Materials Chemistry A**, v. 4, n. 8, p. 2873–2879, 2016.

BIERWAGEN, O. Indium oxide - A transparent, wide-band gap semiconductor for (opto)electronic applications. **Semiconductor Science and Technology**, v. 30, n. 2, p. 24001, 2015.

BIERWAGEN, O.; ROMBACH, J.; SPECK, J. S. Faceting control by the stoichiometry influence on the surface free energy of low-index bcc-In₂O₃ surfaces. **Journal of Physics Condensed Matter**, v. 28, n. 22, 2016.

BOMIO, M. R. D.; TRANQUILIN, R. L.; MOTTA, F. V.; PASKOCIMAS, C. A.; NASCIMENTO, R. M.; GRACIA, L.; ANDRES, J.; LONGO, E. Toward understanding the photocatalytic activity of PbMoO₄ powders with predominant (111), (100), (011), and (110) facets. A combined experimental and theoretical study. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 117, n. 41, p. 21382–21395, 2013.

BOTELHO, G.; ANDRES, J.; GRACIA, L.; MATOS, L. S.; LONGO, E. Photoluminescence and Photocatalytic Properties of Ag₃PO₄ Microcrystals: An Experimental and Theoretical Investigation. **ChemPlusChem**, v. 81, n. 2, p. 202–212, 2016.

- BREDOW, T.; JUG, K.; EVARESTOV, R. A. Electronic and magnetic structure of ScMnO₃. **Physica Status Solidi (B) Basic Research**, v. 243, n. 2, p. 10–12, 2006.
- BRENNAN, T. P.; TANSKANEN, J. T.; ROELOFS, K. E.; TO, J. W. F.; NGUYEN, W. H.; BAKKE, J. R.; DING, I. K.; HARDIN, B. E.; SELLINGER, A.; MCGEHEE, M. D.; BENT, S. F. TiO₂ conduction band modulation with In₂O₃ recombination barrier layers in solid-state dye-sensitized solar cells. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 117, n. 46, p. 24138–24149, 2013.
- BURKE, K. Perspective on density functional theory. **Journal of Chemical Physics**, v. 136, n. 15, 2012.
- CAO, H.; XING, P.; YAO, D.; WU, P. Annealing temperature dependent non-monotonic d₀ ferromagnetism in pristine In₂O₃ nanoparticles. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 429, n. December 2016, p. 69–73, 2017.
- CAUSA, M. Pseudopotential Hartree-Fock study of seventeen III-V and IV-IV semiconductors. **Physical Review B**, v. 43, n. 14, p. 11937–11943, 1991.
- CHAVA, R. K.; CHO, H. Y.; YOON, J. M.; YU, Y. T. Fabrication of aggregated In₂O₃ nanospheres for highly sensitive acetaldehyde gas sensors. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 772, p. 834–842, 2019.
- CHEN, P.; YIN, X.; QUE, M.; YANG, Y.; LIU, X.; QUE, W. Bilayer photoanode approach for efficient In₂O₃ based planar heterojunction perovskite solar cells. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 735, p. 938–944, 2018.
- CHEN, Y.; ZHAI, Z.; LIU, J.; ZHANG, J.; GENG, Z.; LYU, H. The synergistic effects of Cu clusters and In₂O₃ on ethanol synthesis from acetic acid hydrogenation. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 21, n. 43, p. 23906–23915, 2019.
- CHO, S. H.; GHOSH, S.; BERKSON, Z. J.; HACHTEL, J. A.; SHI, J.; ZHAO, X.; REIMNITZ, L. C.; DAHLMAN, C. J.; HO, Y.; YANG, A.; LIU, Y.; IDROBO, J. C.; CHMELKA, B. F.; MILLIRON, D. J. Syntheses of Colloidal F:In₂O₃ Cubes: Fluorine-Induced Faceting and Infrared Plasmonic Response. **Chemistry of Materials**, v. 31, n. 7, p. 2661–2676, 2019.
- COHEN, A. J.; MORI-SÁNCHEZ, P.; YANG, W. Fractional charge perspective on the band gap in density-functional theory. **Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics**, v. 77, n. 11, p. 1–6, 2008.

CORÀ, F.; ALFREDSSON, M.; MALLIA, G.; MIDDLEMISS, D. S.; MACKRODT, W. C.; DOVESI, R.; ORLANDO, R. The Performance of Hybrid Density Functionals in Solid State Chemistry. p. 171–232, 2012.

DAVIES, D. W.; WALSH, A.; MUDD, J. J.; MCCONVILLE, C. F.; REGOUTZ, A.; KAHK, J. M.; PAYNE, D. J.; DHANAK, V. R.; HESP, D.; PUSSI, K.; LEE, T. L.; EGDELL, R. G.; ZHANG, K. H. L. Identification of Lone-Pair Surface States on Indium Oxide. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 123, n. 3, p. 1700–1709, 2019.

DE BOER, T.; BEKHEET, M. F.; GURLO, A.; RIEDEL, R.; MOEWES, A. Band gap and electronic structure of cubic, rhombohedral, and orthorhombic In_2O_3 polymorphs: Experiment and theory. **Physical Review B**, v. 93, n. 15, p. 1–7, 2016.

DE LA PIERRE, M.; ORLANDO, R.; FERRABONE, M.; ZICOVICH-WILSON, C. M.; DOVESI, R. Exploitation of symmetry in periodic Self-Consistent-Field ab initio calculations: Application to large three-dimensional compounds. **Science China Chemistry**, v. 57, n. 10, p. 1418–1426, 2014.

DEEKSHITHA, M.; SRIVASTAVA, A.; CHANDIRAMOULI, R. Investigation on transport property of In_2O_3 molecular device - A first-principles study. **Microelectronic Engineering**, v. 151, p. 1–6, 2016.

DEMICHELIS, R.; BRUNO, M.; MASSARO, F. R.; PRENCIPE, M.; DE LA PIERRE, M.; NESTOLA, F. First-principle modelling of forsterite surface properties: Accuracy of methods and basis sets. **Journal of Computational Chemistry**, v. 36, n. 19, p. 1439–1445, 2015.

DIAZ-MORALES, O.; FERRUS-SUSPEDRA, D.; KOPER, M. T. M. The importance of nickel oxyhydroxide deprotonation on its activity towards electrochemical water oxidation. **Chemical Science**, v. 7, n. 4, p. 2639–2645, 2016.

DOBROTVORSKII, A. M.; EVAEESTOV, E. A. The Quasi-Molecular Large Unit Cell Model in the Theory of Deep Levels in Imperfect Crystals: Point Defects in Graphitic Boron Nitride. **Physica Status Solidi (B)**, v. 66, n. 1, p. 83–91, 1974.

DOBRUSHIN, R. L.; KOTECKÝ, R.; SHLOSMAN, S. B. Wulff construction: A global shape from local interaction. **Translations of Mathematical Monographs**, v. 104, n. January 1992, p. 189, 1992.

DOU, M.; ZHANG, M.; CHEN, Y.; YU, Y. Theoretical insights into the surface structure of In_2O_3 (1 1 0) surface and its effect on methanol synthesis from CO_2 hydrogenation. **Computational and Theoretical Chemistry**, v. 1126, p. 7–15, 2018.

DOVESI, R.; SAUNDERS, V. R.; ROETTI, C.; ORLANDO, R.; ZICOVICH-WILSON, C. M.; PASCALE, F.; CIVALLERI, B.; DOLL, K.; HARRISON, N. M.; BUSH, I. J.; D'ARCO, P.; LLUNEL, M.; CAUSÀ, M.; NOËL, Y.; MASCHIO, L.; ERBA, A.; RÉRAT, M.; CASASSA, S. CRYSTAL17. User's Manual. **CRYSTAL17 User's Manual**, p. 211, 2018a.

DOVESI, R.; ERBA, A.; ORLANDO, R.; ZICOVICH-WILSON, C. M.; CIVALLERI, B.; MASCHIO, L.; RÉRAT, M.; CASASSA, S.; BAIMA, J.; SALUSTRO, S.; KIRTMAN, B. Quantum-mechanical condensed matter simulations with CRYSTAL. **Wiley Interdisciplinary Reviews: Computational Molecular Science**, v. 8, n. 4, p. 1–36, 2018b.

DOVESI, R.; ORLANDO, R.; CIVALLERI, B.; ROETTI, C.; SAUNDERS, V. R.; ZICOVICH-WILSON, C. M. CRYSTAL: A computational tool for the ab initio study of the electronic properties of crystals. **Zeitschrift für Kristallographie**, v. 220, n. 5–6, p. 571–573, 2005.

DUARTE, H. A. Chemical reactivity indexes from density functional theory: Formalism and perspectives. **Quimica Nova**, v. 24, n. 4, p. 501–508, 2001.

EGLITIS, R. I.; VANDERBILT, D. Ab initio calculations of BaTiO_3 and PbTiO_3 (001) and (011) surface structures. **Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics**, v. 76, n. 15, 2007.

EINSTEIN, T. L. Equilibrium Shape of Crystals. In: **Handbook of Crystal Growth: Second Edition**. [s.l.: s.n.]. v. 1p. 215–264.

ERBA, A.; RUGGIERO, M. T.; KORTER, T. M.; DOVESI, R. Piezo-optic tensor of crystals from quantum-mechanical calculations. **Journal of Chemical Physics**, v. 143, n. 14, 2015.

FABBRO, M. T.; SALIBY, C.; RIOS, L. R.; LA PORTA, F. A.; GRACIA, L.; LI, M. S.; ANDRÉS, J.; SANTOS, L. P. S.; LONGO, E. Identifying and rationalizing the morphological, structural, and optical properties of $\beta\text{-Ag}_2\text{MoO}_4$ microcrystals, and the formation process of Ag nanoparticles on their surfaces: Combining experimental data and first-principles calculations. **Science and Technology of Advanced Materials**, v. 16, n. 6, p. 65002, 2015.

FARVID, S. S.; DAVE, N.; RADOVANOVIC, P. V. Phase-controlled synthesis of colloidal In_2O_3 nanocrystals via size-structure correlation. **Chemistry of Materials**, v. 22, n. 1, p. 9–11, 2010.

FARVID, S. S.; HEGDE, M.; RADOVANOVIC, P. V. Influence of the host lattice electronic structure on dilute magnetic interactions in polymorphic Cr(III)-doped In_2O_3 Nanocrystals. **Chemistry of Materials**, v. 25, n. 2, p. 233–244, 2013.

FENEBERG, M.; NIXDORF, J.; LIDIG, C.; GOLDHAHN, R.; GALAZKA, Z.; BIERWAGEN, O.; SPECK, J. S. Many-electron effects on the dielectric function of cubic In_2O_3 : Effective electron mass, band nonparabolicity, band gap renormalization, and Burstein-Moss shift. **Physical Review B**, v. 93, n. 4, 2016.

FENG, Y.; WU, J.; CHI, Q.; LI, W.; YU, Y.; FEI, W. Defects and Aliovalent Doping Engineering in Electroceramics. **Chemical Reviews**, 2020.

FERMI, E. A statistical method for determining some properties of the atom. I. **Atti della Accademia Nazionale dei Lincei, Classe di Scienze Fisiche, Matematiche e Naturali, Rendiconti**, v. 6, n. December, p. 602–607, 1927.

FRANCHINI, C. Hybrid functionals applied to perovskites. **Journal of Physics Condensed Matter**, v. 26, n. 25, 2014.

FREI, M. S.; MONDELLI, C.; GARCÍA-MUELAS, R.; KLEY, K. S.; PUÉRTOLAS, B.; LÓPEZ, N.; SAFONOVA, O. V.; STEWART, J. A.; CURULLA FERRÉ, D.; PÉREZ-RAMÍREZ, J. Atomic-scale engineering of indium oxide promotion by palladium for methanol production via CO_2 hydrogenation. **Nature Communications**, v. 10, n. 1, p. 1–11, 2019.

FUKS, D.; SHAPIRO, D.; KIV, A.; GOLOVANOV, V.; LIU, C.-C. Ab Initio Calculations of Surface Electronic States in Indium Oxide. **International Journal of Quantum Chemistry**, v. 111, p. 1902–1906, 2011.

GALSIN, J. S. Crystal Structure in Reciprocal Space. In: **Solid State Physics**. [s.l.] Elsevier Inc., 2019a. p. 37–60.

GALSIN, J. S. Crystal Structure of Solids. In: **Solid State Physics**. [s.l.] Elsevier Inc., 2019b. p. 1–36.

GAN, J.; LU, X.; WU, J.; XIE, S.; ZHAI, T.; YU, M.; ZHANG, Z.; MAO, Y.; WANG, S. C.

I.; SHEN, Y.; TONG, Y. Oxygen vacancies promoting photoelectrochemical performance of in 2 O 3 nanocubes. **Scientific Reports**, v. 3, p. 1–7, 2013.

GARCÍA-FERNÁNDEZ, J.; TORRES-PARDO, A.; BARTOLOMÉ, J.; MARTÍNEZ-CASADO, R.; ZHANG, Q.; RAMÍREZ-CASTELLANOS, J.; TERASAKI, O.; CREMADES, A.; GONZÁLEZ-CALBET, J. M. Influence of Cation Substitution on the Complex Structure and Luminescent Properties of the ZnIn₂O₄ System. **Chemistry of Materials**, v. 32, n. 14, p. 6176–6185, 2020.

GARCÍA-MELCHOR, M.; LÓPEZ, N. Homolytic products from heterolytic paths in H₂ dissociation on metal oxides: The example of CeO₂. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 118, n. 20, p. 10921–10926, 2014.

GASPARI, F. Solid State Physics: An Introduction to Theory. **Solid State Physics**, v. 2–5, p. 299–302, 2019.

GEERLINGS, P.; DE PROFT, F.; LANGENAEKER, W. Density Functional Theory: A Source of Chemical Concepts and a Cost - Effective Methodology for Their Calculation. **Advances in Quantum Chemistry**, v. 33, n. C, p. 303–328, 1998.

GIORDANO, L.; HAN, B.; RISCH, M.; HONG, W. T.; RAO, R. R.; STOERZINGER, K. A.; SHAO-HORN, Y. PH dependence of OER activity of oxides: Current and future perspectives. **Catalysis Today**, v. 262, p. 2–10, 2016.

GONÇALVES, J. M.; IRENO DA SILVA, M.; ANGNES, L.; ARAKI, K. Vanadium-containing electro and photocatalysts for the oxygen evolution reaction: A review. **Journal of Materials Chemistry A**, v. 8, n. 5, p. 2171–2206, 2020.

GRACIA, L.; BELTRÁN, A.; ERRANDONEA, D.; ANDRÉS, J. CaSO₄ and its pressure-induced phase transitions. A density functional theory study. **Inorganic Chemistry**, v. 51, n. 3, p. 1751–1759, 2012.

GREENE, T. W.; WUTS, P. G. M. **Protective Groups in Organic Synthesis**. Third Edit ed. New York: John Wiley & Sons, 1999.

GRUNDMANN, M. **The Physics of Semiconductors**. Third ed. [s.l.] Springer, 1993.

GU, F.; LI, C.; HAN, D.; WANG, Z. Manipulating the Defect Structure (VO) of In₂O₃ Nanoparticles for Enhancement of Formaldehyde Detection. **ACS Applied Materials and**

Interfaces, v. 10, n. 1, p. 933–942, 2018.

GUIZZARDI, M.; BONFADINI, S.; MOSCARDI, L.; KRIEGEL, I.; SCOTOGNELLA, F.; CRIANTE, L. Large scale indium tin oxide (ITO) one dimensional gratings for ultrafast signal modulation in the visible spectral region. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 22, n. 13, p. 6881–6887, 2020a.

GUIZZARDI, M.; BONFADINI, S.; MOSCARDI, L.; KRIEGEL, I.; SCOTOGNELLA, F.; CRIANTE, L. Large scale indium tin oxide (ITO) one dimensional gratings for ultrafast signal modulation in the visible spectral region. **Physical Chemistry Chemical Physics**, p. 6881–6887, 2020b.

GUPTA, V. P. Density Functional Theory (DFT) and Time Dependent DFT (TDDFT). In: **Principles and Applications of Quantum Chemistry**. [s.l.] Elsevier Inc., 2016. p. 155–194.

HAMANN, D. R. Generalized norm-conserving pseudopotentials. **Physical Review B**, v. 40, n. 5, p. 2980–2987, 1989.

HAMPRECHT, F. A.; COHEN, A. J.; TOZER, D. J.; HANDY, N. C. Development and assessment of new exchange-correlation functionals. **Journal of Chemical Physics**, v. 109, n. 15, p. 6264–6271, 1998.

HE, H. Metal oxide semiconductors and conductors. In: **Solution Processed Metal Oxide Thin Films for Electronic Applications**. [s.l.] Elsevier Inc., 2020. p. 7–30.

HE, H. Y.; HUANG, J. F.; FEI, J.; LU, J. La-doping content effect on the optical and electrical properties of La-doped ZnO thin films. **Journal of Materials Science: Materials in Electronics**, v. 26, n. 2, p. 1205–1211, 2014.

HEIFETS, E.; GODDARD, W. A.; KOTOMIN, E. A.; EGLITIS, R. I.; BORSTEL, G. Ab initio calculations of the SrTiO₃(110) polar surface. **Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics**, v. 69, n. 3, p. 1–7, 2004.

HOHENBERG, P.; KOHN, W. Inhomogeneous Electron Gas. **Physical Review**, v. 136, n. 3B, p. 864–871, 1964.

HUANG, X.; WANG, J.; TAO, H. B.; TIAN, H.; XU, H. An essential descriptor for the oxygen evolution reaction on reducible metal oxide surfaces. **Chemical Science**, v. 10, n. 11, p. 3340–3345, 2019.

HUYNH, M. H. V.; MEYER, T. J. Proton-coupled electron transfer. **Chemical Reviews**, v. 107, n. 11, p. 5004–5064, 2007.

I., B.; V., O.; ORTIZ, U. Microwave Hydrothermal and Solvothermal Processing of Materials and Compounds. **The Development and Application of Microwave Heating**, 2012.

IBRAHIM, H.; TEMERK, Y. Novel sensor for sensitive electrochemical determination of luteolin based on In₂O₃ nanoparticles modified glassy carbon paste electrode. **Sensors and Actuators, B: Chemical**, v. 206, p. 744–752, 2015.

JAIN, D.; CHAUBE, S.; KHULLAR, P.; GOVERAPET SRINIVASAN, S.; RAI, B. Bulk and surface DFT investigations of inorganic halide perovskites screened using machine learning and materials property databases. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 21, n. 35, p. 19423–19436, 2019.

JANESKO, B. G.; HENDERSON, T. M.; SCUSERIA, G. E. Screened hybrid density functionals for solid-state chemistry and physics. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 11, n. 3, p. 443–454, 2009.

JIANG, F. X.; CHEN, D.; ZHOU, G. W.; WANG, Y. N.; XU, X. H. The dramatic enhancement of ferromagnetism and band gap in Fe-doped in 2 O 3 nanodot arrays. **Scientific Reports**, v. 8, n. 1, p. 3–8, 2018.

KERITI, Y.; KEFFOUS, A.; DIB, K.; DJELLAB, S.; TRARI, M. application to Rhodamine B degradation under solar light. **Research on Chemical Intermediates**, p. 1537–1550, 2018.

KERITI, Y.; KEFFOUS, A.; GABOUZE, N.; TRARI, M. Concentration-dependent visible photoluminescence of In₂O₃:Er³⁺ under 532 nm excitation. **Optik**, v. 176, n. September 2018, p. 419–424, 2019.

KHAN, G. G.; GHOSH, S.; SARKAR, A.; MANDAL, G.; MUKHERJEE, G. D.; MANJU, U.; BANU, N.; DEV, B. N. Defect engineered d 0 ferromagnetism in tin-doped indium oxide nanostructures and nanocrystalline thin-films. **Journal of Applied Physics**, v. 118, n. 7, p. 0–8, 2015.

KIM, K.; REIMNITZ, L. C.; CHO, S. H.; NOH, J.; DONG, Z.; GIBBS, S. L.; KORGEL, B. A.; MILLIRON, D. J. Effect of Nonincorporative Cations on the Size and Shape of Indium Oxide Nanocrystals. **Chemistry of Materials**, 2020.

KIM, W. J.; MIN, B. K.; PRADHAN, D.; SOHN, Y. Crystal phase transformation and doping-induced blue emission of Eu-doped InOOH and cubic/corundum-type rhombohedral In₂O₃ nanowires. **CrystEngComm**, v. 17, n. 5, p. 1189–1200, 2015.

KITCHEN, H. J.; VALLANCE, S. R.; KENNEDY, J. L.; TAPIA-RUIZ, N.; CARASSITI, L.; HARRISON, A.; WHITTAKER, A. G.; DRYSDALE, T. D.; KINGMAN, S. W.; GREGORY, D. H. Modern microwave methods in solid-state inorganic materials chemistry: From fundamentals to manufacturing. **Chemical Reviews**, v. 114, n. 2, p. 1170–1206, 2014.

KÖCK, E. M.; KOGLER, M.; ZHUO, C.; SCHLICKER, L.; BEKHEET, M. F.; DORAN, A.; GURLO, A.; PENNER, S. Surface chemistry and stability of metastable corundum-type In₂O₃. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 19, n. 29, p. 19407–19419, 2017.

KOHN, W.; SHAM, L. J. Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects. **Physical Review**, v. 140, p. 1133–1138, 1965.

KOKALJ, A. XCrySDen-a new program for displaying crystalline structures and electron densities. **Journal of Molecular Graphics and Modelling**, v. 17, n. 3–4, p. 176–179, 1999.

KOMARNENI, S.; ROY, R.; LI, Q. H. Microwave-hydrothermal synthesis of ceramic powders. **Materials Research Bulletin**, v. 27, n. 12, p. 1393–1405, 1992.

KOPER, M. T. M. Theory of multiple proton-electron transfer reactions and its implications for electrocatalysis. **Chemical Science**, v. 4, n. 7, p. 2710–2723, 2013.

KRANERT, C.; SCHMIDT-GRUND, R.; GRUNDMANN, M. Raman active phonon modes of cubic In₂O₃. **Physica Status Solidi - Rapid Research Letters**, v. 8, n. 6, p. 554–559, 2014.

KUBELKA, P.; MUNK, F. Ein Beitrag Zur Optik Der Farbanstriche. **Z. Techn. Phys.**, v. 12, p. 593–601, 1931.

KÜMMEL, S.; KRONIK, L. Orbital-dependent density functionals: Theory and applications. **Reviews of Modern Physics**, v. 80, n. 1, p. 3–60, 2008.

LANDAU, L. D.; AKHIEZER, A. I.; LIFSHITZ, E. M. the Theory of Symmetry. **General Physics**, p. 115–143, 1967.

LANGRETH, D. C.; PERDEW, J. P. D.C.Langreth_Phys.Rev.B_1980.pdf. v. 21, n. 12, 1980.

LARSON, A. C.; VON DREELE, R. B. **General Structure Analysis System (GSAS)**. Los

Alamos National Laboratory Report, EUA: [s.n.].

LEE, C.; YANG, W.; PARR, R. G. Development of the Colic-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density. **Physical Review B**, v. 37, p. 785–789, 1988.

LEMOS, S. C. S.; ROMEIRO, F. C.; DE PAULA, L. F.; GONÇALVES, R. F.; DE MOURA, A. P.; FERRER, M. M.; LONGO, E.; PATROCINIO, A. O. T.; LIMA, R. C. Effect of Er³⁺ ions on the phase formation and properties of In₂O₃ nanostructures crystallized upon microwave heating. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 249, n. October 2016, p. 58–63, 2017.

LI, P.; FAN, H.; CAI, Y.; XU, M.; LONG, C.; LI, M.; LEI, S.; ZOU, X. Phase transformation (cubic to rhombohedral): The effect on the NO₂ sensing performance of Zn-doped flower-like In₂O₃ structures. **RSC Advances**, v. 4, n. 29, p. 15161–15170, 2014.

LIMA, R. C.; MACARIO, L. R.; ESPINOSA, J. W. M.; LONGO, V. M.; ERLO, R.; MARANA, N. L.; SAMBRANO, J. R.; DOS SANTOS, M. L.; MOURA, A. P.; PIZANI, P. S.; ANDRÉS, J.; LONGO, E.; VARELA, J. A. Toward an understanding of intermediate- and short-range defects in ZnO single crystals. A combined experimental and theoretical study. **Journal of Physical Chemistry A**, v. 112, n. 38, p. 8970–8978, 2008.

LONGO, V. M.; GRACIA, L.; STROPPA, D. G.; CAVALCANTE, L. S.; ORLANDI, M.; RAMIREZ, A. J.; LEITE, E. R.; ANDRÉS, J.; BELTRÁN, A.; VARELA, J. A.; LONGO, E. A joint experimental and theoretical study on the nanomorphology of CaWO₄ crystals. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 115, n. 41, p. 20113–20119, 2011.

LORENZ, H.; TURNER, S.; LEBEDEV, O. I.; VAN TENDELOO, G.; KLÖTZER, B.; RAMESHAN, C.; PFALLER, K.; PENNER, S. Pd-In₂O₃ interaction due to reduction in hydrogen: Consequences for methanol steam reforming. **Applied Catalysis A: General**, v. 374, n. 1–2, p. 180–188, 2010.

LU, B.; CHEN, P.; ZOU, J.; YAO, B.; CHEN, H. Morphology-Controllable Synthesis of Cubic-Structured In₂O₃ Particles with Enhanced NO₂ Gas Sensitivity. **Physica Status Solidi (A) Applications and Materials Science**, v. 215, n. 21, p. 1–7, 2018.

LV, X.; TAO, L.; CAO, M.; XIAO, X.; WANG, M.; SHEN, Y. Enhancing photoelectrochemical water oxidation efficiency via self-catalyzed oxygen evolution: A case study on TiO₂. **Nano Energy**, v. 44, n. September 2017, p. 411–418, 2018.

- LYU, H.; LIU, J.; CHEN, Y.; LI, G.; JIANG, H.; ZHANG, M. Effect of surface oxygen vacancy sites on ethanol synthesis from acetic acid hydrogenation on a defective In₂O₃ (110) surface. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 20, n. 10, p. 7156–7166, 2018.
- MA, S. K.; BRUECKNER, K. A. Correlation energy of an electron gas with a slowly varying high density. **Physical Review**, v. 165, n. 1, p. 18–31, 1968.
- MARINHO, J. Z.; SANTOS, L. M.; MACARIO, L. R.; LONGO, E.; MACHADO, A. E. H.; PATROCINIO, A. O. T.; LIMA, R. C. Rapid preparation of (BiO)₂CO₃ nanosheets by microwave-assisted hydrothermal method with promising photocatalytic activity under UV-Vis light. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 26, n. 3, p. 498–505, 2015.
- MARTIN, O.; MARTÍN, A. J.; MONDELLI, C.; MITCHELL, S.; SEGAWA, T. F.; HAUERT, R.; DROUILLY, C.; CURULLA-FERRÉ, D.; PÉREZ-RAMÍREZ, J. Indium oxide as a superior catalyst for methanol synthesis by CO₂ hydrogenation. **Angewandte Chemie - International Edition**, v. 55, n. 21, p. 6261–6265, 2016.
- MAUL, J.; DOS SANTOS, I. M. G.; SAMBRANO, J. R.; CASASSA, S.; ERBA, A. A quantum-mechanical investigation of oxygen vacancies and copper doping in the orthorhombic CaSnO₃ perovskite. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 20, n. 32, p. 20970–20980, 2018.
- MCCUSKER, L. B.; VON DREELE, R. B.; COX, D. E.; LOUËR, D.; SCARDI, P. Rietveld refinement guidelines. **Journal of Applied Crystallography**, v. 32, n. 1, p. 36–50, 1999.
- METIU, H.; CHRÉTIEN, S.; HU, Z.; LI, B.; SUN, X. Chemistry of lewis acid-base pairs on oxide surfaces. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 116, n. 19, p. 10439–10450, 2012.
- MISRA, P. K. Basic Properties of Crystals. In: **Physics of Condensed Matter**. [s.l.] Elsevier Inc., 2012. p. 1–35.
- MOMMA, K.; IZUMI, F. VESTA 3 for three-dimensional visualization of crystal, volumetric and morphology data. **Journal of Applied Crystallography**, v. 44, n. 6, p. 1272–1276, 2011.
- MORGON, N. H.; CUSTÓDIO, R. Teoria do Funcional de Densidade. **Química Nova**, v. 18, p. 44–55, 1995.
- MULLIKEN, R. S. Electronic population analysis on LCAO-MO molecular wave functions. I. **The Journal of Chemical Physics**, v. 23, n. 10, p. 1833–1840, 1955.

MUÑOZ, A. G.; HEINE, C.; HANNAPPEL, T.; LEWERENZ, H. J. Solar tandem water splitting from efficient III-V photovoltaics: Implications of electrochemical surface activation. **Electrochimica Acta**, v. 260, p. 861–871, 2018.

NAGATA, T. Indium oxide. In: **Single Crystals of Electronic Materials**. [s.l.] Elsevier Ltd, 2019. p. 523–546.

NAVARRO-RUIZ, J.; UGLIENGO, P.; RIMOLA, A.; SODUPE, M. B3LYP periodic study of the physicochemical properties of the nonpolar (010) Mg-pure and Fe-containing olivine surfaces. **Journal of Physical Chemistry A**, v. 118, n. 31, p. 5866–5875, 2014.

NEIVA, E. G. C.; OLIVEIRA, M. M.; BERGAMINI, M. F.; MARCOLINO, L. H.; ZARBIN, A. J. G. One material, multiple functions: Graphene/Ni(OH)₂ thin films applied in batteries, electrochromism and sensors. **Scientific Reports**, v. 6, n. July, p. 1–14, 2016.

NOBBS, J. H. Kubelka—Munk Theory and the Prediction of Reflectance. **Review of Progress in Coloration and Related Topics**, v. 15, n. 1, p. 66–75, 1985.

ÖKTE, A. N. Characterization and photocatalytic activity of Ln (La, Eu, Gd, Dy and Ho) loaded ZnO nanocatalysts. **Applied Catalysis A: General**, v. 475, p. 27–39, 2014.

OLIVEIRA, M. C.; GRACIA, L.; NOGUEIRA, I. C.; GURGEL, M. F. C.; MERCURY, J. M. R.; LONGO, E.; ANDRÉS, J. On the morphology of BaMoO₄ crystals: A theoretical and experimental approach. **Crystal Research and Technology**, v. 51, n. 10, p. 634–644, 2016a.

OLIVEIRA, M. C.; GRACIA, L.; NOGUEIRA, I. C.; DO CARMO GURGEL, M. F.; MERCURY, J. M. R.; LONGO, E.; ANDRÉS, J. Synthesis and morphological transformation of BaWO₄ crystals: Experimental and theoretical insights. **Ceramics International**, v. 42, n. 9, p. 10913–10921, 2016b.

OPPONG, S. O. B.; ANKU, W. W.; OPOKU, F.; SHUKLA, S. K.; GOVENDER, P. P. Photodegradation of eosin yellow dye in water under simulated solar light irradiation using La-doped ZnO nanostructure decorated on graphene oxide as an advanced photocatalyst. **ChemistrySelect**, v. 3, n. 4, p. 1180–1188, 2018.

ORLANDO, R.; DE LA PIERRE, M.; ZICOVICH-WILSON, C. M.; ERBA, A.; DOVESI, R. On the full exploitation of symmetry in periodic (as well as molecular) self-consistent-field ab initio calculations. **Journal of Chemical Physics**, v. 141, n. 10, 2014.

OUACHA, H.; KLEINEBERG, U.; ALBRITEN, H. Morphology control, electronic properties and evolution of light emission in faceted indium oxide structures. **Journal of Physics D: Applied Physics**, v. 50, n. 45, 2017.

PAIER, J.; MARSMAN, M.; KRESSE, G. Why does the B3LYP hybrid functional fail for metals? **Journal of Chemical Physics**, v. 127, n. 2, 2007.

PALOMARES-SANCHEZ, S. A.; WATTS, B. E.; KLIMM, D.; BARALDI, A.; PARISINI, A.; VANTAGGIO, S.; FORNARI, R. Sol-gel growth and characterization of In₂O₃ thin films. **Thin Solid Films**, v. 645, n. October 2017, p. 383–390, 2018.

PATTERSON, E. M.; SHELDEN, C. E.; STOCKTON, B. H. Kubelka-Munk optical properties of a barium sulfate white reflectance standard: a comment. **Applied Optics**, v. 16, n. 10, p. 2627_1, 1977.

PAWAR, K. K.; PATIL, V. L.; TARWAL, N. L.; HARALE, N. S.; KIM, J. H.; PATIL, P. S. Facile green synthesis of In₂O₃ bricks and its NO₂ gas sensing properties. **Journal of Materials Science: Materials in Electronics**, v. 29, n. 17, p. 14508–14518, 2018.

PAZOKI, M.; EDVINSSON, T. Time resolved photo-induced optical spectroscopy. In: **Characterization Techniques for Perovskite Solar Cell Materials**. [s.l.] Elsevier Inc., 2019. p. 139–160.

PERDEW, J. P.; KURTH, S. Density Functionals for Non-relativistic Coulomb Systems in the New Century. In: **A Primer in Density Functional Theory**. [s.l.] Springer Berlin Heidelberg, 2003. p. 1–55.

PERDEW, J. P.; ZUNGER, A. Self-interaction correction to density-functional approximations for many-electron systems. **Physical Review B**, v. 23, n. 10, p. 5048–5079, 1981.

PEREA SOLANO, B. Appendix : Semiconductor physics. In: **InGaAs Avalanche Photodiodes for Ranging and Lidar**. [s.l.] Elsevier Ltd, 2004. p. 111–114.

PEREIRA, P. F. S.; GOUVEIA, A. F.; ASSIS, M.; DE OLIVEIRA, R. C.; PINATTI, I. M.; PENHA, M.; GONÇALVES, R. F.; GRACIA, L.; ANDRÉS, J.; LONGO, E. ZnWO₄ nanocrystals: Synthesis, morphology, photoluminescence and photocatalytic properties. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 20, n. 3, p. 1923–1937, 2018.

PERTSOVA, A.; CANALI, C. M.; PEDERSON, M. R.; RUNGGER, I.; SANVITO, S.

Electronic Transport as a Driver for Self-Interaction-Corrected Methods. 1. ed. [s.l.] Elsevier Inc., 2015. v. 64

PINHAL, G. B.; MARANA, N. L.; FABRIS, G. S. L.; SAMBRANO, J. R. Structural, electronic and mechanical properties of single-walled AlN and GaN nanotubes via DFT/B3LYP. **Theoretical Chemistry Accounts**, v. 138, n. 2, p. 1–11, 2019.

POSADA-BORBON, A.; GRÖNBECK, H. Hydrogen adsorption on In₂O₃ (111) and In₂O₃ (110). **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 22, p. 16193–16202, 2020.

POSADA-BORBÓN, A.; GRÖNBECK, H. CO₂ adsorption on hydroxylated In₂O₃ (110). **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 21, n. 39, p. 21698–21708, 2019.

PRIYANKA, K. P.; REVATHY, V. R.; ROSMIN, P.; THRIVEDU, B.; ELSA, K. M.; NIMMYMOL, J.; BALAKRISHNA, K. M.; VARGHESE, T. Influence of la doping on structural and optical properties of TiO₂ nanocrystals. **Materials Characterization**, v. 113, n. 3, p. 144–151, 2016.

QURASHI, A.; RATHER, J. A.; YAMAZAKI, T.; SOHAIL, M.; DE WAEL, K.; MERZOUGUI, B.; HAKEEM, A. S. Swift electrochemical detection of paraben an endocrine disruptor by In₂O₃ nanobricks. **Sensors and Actuators, B: Chemical**, v. 221, n. 2015, p. 167–171, 2015.

RIETVELD, H. M. A profile refinement method for nuclear and magnetic structures. **Journal of Applied Crystallography**, v. 2, p. 65–71, 1969.

ROMEIRO, F. C.; MARINHO, J. Z.; LEMOS, S. C. S.; DE MOURA, A. P.; FREIRE, P. G.; DA SILVA, L. F.; LONGO, E.; MUNOZ, R. A. A.; LIMA, R. C. Rapid synthesis of Co, Ni co-doped ZnO nanoparticles: Optical and electrochemical properties. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 230, p. 343–349, 2015.

ROMEIRO, F. C.; RODRIGUES, M. A.; SILVA, L. A. J.; CATTO, A. C.; DA SILVA, L. F.; LONGO, E.; NOSSOL, E.; LIMA, R. C. rGO-ZnO nanocomposites for high electrocatalytic effect on water oxidation obtained by microwave-hydrothermal method. **Applied Surface Science**, v. 423, p. 743–751, 2017.

SAHNI V. New Perspectives on Hohenberg – Kohn – Sham. In: **Quantal Density Functional Theory II**. [s.l.] Springer, Berlin, Heidelberg, 2009.

SAHNI, V. **Quantal density functional theory, Second edition.** [s.l.: s.n.].

SALVATIERRA, R. V.; OLIVEIRA, M. M.; ZARBIN, A. J. G. One-pot synthesis and processing of transparent, conducting, and freestanding carbon nanotubes/polyaniline composite films. **Chemistry of Materials**, v. 22, n. 18, p. 5222–5234, 2010.

SANSEVERINO, A. M. *Divulgação*. v. 25, n. 4, p. 660–667, 2002.

SENSATO, F. R.; CUSTODIO, R.; LONGO, E.; BELTRÁN, A.; ANDRÉS, J. Electronic and structural properties of $\text{Sn}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_2$ solid solutions: A periodic DFT study. **Catalysis Today**, v. 85, n. 2–4, p. 145–152, 2003.

SETYAWAN, W.; CURTAROLO, S. High-throughput electronic band structure calculations: Challenges and tools. **Computational Materials Science**, v. 49, n. 2, p. 299–312, 2010.

SHI, C.; ZHU, Y.; XU, Q.; ZHANG, N.; XIE, T.; WANG, Z.; FAN, H. Morphology modulation and gas sensitivity improvement of indium oxide semiconductor nanomaterials. **Journal of Materials Science: Materials in Electronics**, v. 31, n. 7, p. 5047–5053, 2020.

SHI, S.; HWANG, J.-Y. Microwave-assisted wet chemical synthesis: advantages, significance, and steps to industrialization. **Journal of Minerals and Materials Characterization and Engineering**, v. 02, n. 02, p. 101–110, 2003.

SHLYAPIN, D.; SMIRNOVA, N. Investigation of active component state in Pd/Ga₂O₃ and Pd/In₂O₃ catalysts for liquid-phase hydrogenation of acetylene to ethylene. **11th European Congress on Catalysis**, v. 21, p. 5–6, 2013.

SHOKOHMANESH, A.; JAMALI-SHEINI, F. Synthesis and transient photocurrent behavior of Zn-doped In₂O₃ nanorods. **Sensors and Actuators, A: Physical**, v. 265, p. 246–252, 2017.

SHOLL, D. S.; STECKEL, J. A. What is Density Functional Theory? **Density Functional Theory**, p. 1–33, 2009.

SILVA, G. S.; GRACIA, L.; FABBRO, M. T.; SEREJO DOS SANTOS, L. P.; BELTRÁN-MIR, H.; CORDONCILLO, E.; LONGO, E.; ANDRÉS, J. Theoretical and Experimental Insight on Ag₂CrO₄ Microcrystals: Synthesis, Characterization, and Photoluminescence Properties. **Inorganic Chemistry**, v. 55, n. 17, p. 8961–8970, 2016.

SLATER, J. C. A simplification of the Hartree-Fock method. **Physical Review**, v. 81, n. 3, p.

385–390, 1951.

SMART, L. E.; MOORE, E. A. **Solid State Chemistry: An Introduction**. 3rd. ed. [s.l.] Taylor & Francis, 2005.

STEPHENS, P. J.; DEVLIN, F. J.; CHABALOWSKI, C. F.; FRISCH, M. J. Ab Initio calculation of vibrational absorption and circular dichroism spectra using density functional force fields. **Journal of Physical Chemistry®**, v. 98, n. 45, p. 11623–11627, 1994.

SUN, L.; YUAN, Y.; LI, R.; ZHAN, W.; WANG, X. J.; ZHAO, Y.; HAN, X. Significantly enhanced photocatalytic performance of In₂O₃ hollow spheres: via the coating effect of an N,S-codoped carbon layer. **Journal of Materials Chemistry A**, v. 7, n. 44, p. 25423–25432, 2019.

SUN, W.; CEDER, G. Efficient creation and convergence of surface slabs. **Surface Science**, v. 617, p. 53–59, 2013.

TAHIR, M. La-modified TiO₂/carbon nanotubes assembly nanocomposite for efficient photocatalytic hydrogen evolution from glycerol-water mixture. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 44, n. 7, p. 3711–3725, 2019.

TANG, Q.; ZHOU, W.; ZHANG, W.; OU, S.; JIANG, K.; YU, W.; QIAN, Y. Size-controllable growth of single crystal In(OH)₃ and In₂O₃ nanocubes. **Crystal Growth and Design**, v. 5, n. 1, p. 147–150, 2005.

TASKER, P. W. The stability of ionic crystal surfaces. **Journal of Physics C: Solid State Physics**, v. 12, n. 22, p. 4977–4984, 1979.

TEMERK, Y.; IBRAHIM, H. Fabrication of a novel electrochemical sensor based on Zn–In₂O₃ nanorods coated glassy carbon microspheres paste electrode for square wave voltammetric determination of neuroprotective hibifolin in biological fluids and in the flowers of hibiscus vitifoli. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 782, p. 9–18, 2016.

THOMAS, L. H. The calculation of atomic fields. **Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society**, v. 23, n. 5, p. 542–548, 1927.

TOBY, B. H. EXPGUI, a graphical user interface for GSAS. **Journal of Applied Crystallography**, v. 34, p. 210–213, 2001.

TOBY, B. H. R factors in Rietveld analysis: How good is good enough? . **Powder Diffraction**,

v. 21, n. 1, p. 67–70, 2006.

VANDERBILT, D. Rapid Communication. **Physical Review B**, v. 41, p. 7892–7895, 1990.

VELA, J.; PRALL, B. S.; RASTOGI, P.; WERDER, D. J.; CASSON, J. L.; WILLIAMS, D. J.; KLIMOV, V. I.; HOLLINGSWORTH, J. A. Sensitization and protection of lanthanide ion emission in $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Eu}$ nanocrystal quantum dots. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 112, n. 51, p. 20246–20250, 2008.

VOSKO, S. H.; WILK, L. Influence of an improved local-spin-density correlation-energy functional on the cohesive energy of alkali metals. **Physical Review B**, v. 22, n. 8, p. 3812–3815, 1980.

WALSH, A.; BUCKERIDGE, J.; CATLOW, C. R. A.; JACKSON, A. J.; KEAL, T. W.; MISKUFOVA, M.; SHERWOOD, P.; SHEVLIN, S. A.; WATKINS, M. B.; WOODLEY, S. M.; SOKOL, A. A. Limits to doping of wide band gap semiconductors. **Chemistry of Materials**, v. 25, n. 15, p. 2924–2926, 2013.

WANG, C. Y.; CIMALLA, V.; ROMANUS, H.; KUPS, T.; ECKE, G.; STAUDEN, T.; ALI, M.; LEBEDEV, V.; PEZOLDT, J.; AMBACHER, O. Phase selective growth and properties of rhombohedral and cubic indium oxide. **Applied Physics Letters**, v. 89, n. 1, p. 1–4, 2006.

WANG, C. Y.; DAI, Y.; PEZOLDT, J.; LU, B.; KUPS, T.; CIMALLA, V.; AMBACHER, O. Phase stabilization and phonon properties of single crystalline rhombohedral indium oxide. **Crystal Growth and Design**, v. 8, n. 4, p. 1257–1260, 2008.

WANG, F.; HAN, Y.; LIM, C. S.; LU, Y.; WANG, J.; XU, J.; CHEN, H.; ZHANG, C.; HONG, M.; LIU, X. Simultaneous phase and size control of upconversion nanocrystals through lanthanide doping. **Nature**, v. 463, n. 7284, p. 1061–1065, 2010.

WASSERMAN, A. L. Effective Mass ☆. In: **Reference Module in Materials Science and Materials Engineering**. [s.l.] Elsevier Inc., 2017. p. 1–6.

WEI, D.; JIANG, W.; GAO, H.; CHUAI, X.; LIU, F.; LIU, F.; SUN, P.; LIANG, X.; GAO, Y.; YAN, X.; LU, G. Facile synthesis of La-doped In_2O_3 hollow microspheres and enhanced hydrogen sulfide sensing characteristics. **Sensors and Actuators, B: Chemical**, v. 276, n. July, p. 413–420, 2018.

WHITE, W. B.; KERAMIDAS, V. G. Vibrational spectra of oxides with C-type rare earth oxide structure. **Spectrochimica Acta**, v. 28A, p. 501–509, 1972.

WU, M.; WANG, C.; ZHAO, Y.; XIAO, L.; ZHANG, C.; YU, X.; LUO, B.; HU, B.; FAN, W.; SHI, W. Hydrothermal synthesis of porous rh-In₂O₃ nanostructures with visible-light-driven photocatalytic degradation of tetracycline. **CrystEngComm**, v. 17, n. 11, p. 2336–2345, 2015.

WULFF, G. XXY . Zur Frage der Geschwindigkeit des Wachstums. **Zeitschrift Für Kristallographie - Crystalline Materials**, p. 449–530, 1901.

XU, J.; LIU, J. B.; LIU, B. X.; LI, S. N.; WEI, S. H.; HUANG, B. Design of n-Type Transparent Conducting Oxides: The Case of Transition Metal Doping in In₂O₃. **Advanced Electronic Materials**, v. 4, n. 3, p. 1–7, 2018.

YANG, J.; LIN, C.; WANG, Z.; LIN, J. In(OH)₃ and In₂O₃ nanorod bundles and spheres: Microemulsion-mediated hydrothermal synthesis and luminescence properties. **Inorganic Chemistry**, v. 45, n. 22, p. 8973–8979, 2006.

YANG, L.; KRUSE, B. Revised Kubelka–Munk theory I Theory and application. **Journal of the Optical Society of America A**, v. 21, n. 10, p. 1933, 2004.

YANG, S.; HETTERSCHEID, D. G. H. Redefinition of the Active Species and the Mechanism of the Oxygen Evolution Reaction on Gold Oxide. **ACS Catalysis**, p. 12582–12589, 2020.

YANG, W.; FENG, L.; HE, S.; LIU, L.; LIU, S. Density Gradient Strategy for Preparation of Broken In₂O₃ Microtubes with Remarkably Selective Detection of Triethylamine Vapor. **ACS Applied Materials and Interfaces**, v. 10, n. 32, p. 27131–27140, 2018.

YE, J.; LIU, C.; MEI, D.; GE, Q. Active oxygen vacancy site for methanol synthesis from CO₂ hydrogenation on In₂O₃ (110): A DFT study. **ACS Catalysis**, v. 3, n. 6, p. 1296–1306, 2013.

YE, J.; LIU, C. J.; MEI, D.; GE, Q. Methanol synthesis from CO₂ hydrogenation over a Pd₄/In₂O₃ model catalyst: A combined DFT and kinetic study. **Journal of Catalysis**, v. 317, p. 44–53, 2014.

YE, J.; LIU, C.; GE, Q. A DFT study of methanol dehydrogenation on the PdIn (110) surface. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 14, n. 48, p. 16660–16667, 2012a.

YE, J.; LIU, C.; GE, Q. DFT study of CO₂ adsorption and hydrogenation on the In₂O₃ surface.

Journal of Physical Chemistry C, v. 116, n. 14, p. 7817–7825, 2012b.

YIN, J.; CAO, H. Synthesis and photocatalytic activity of single-crystalline hollow rh-In₂O₃ nanocrystals. **Inorganic Chemistry**, v. 51, n. 12, p. 6529–6536, 2012.

YU, H. S.; LI, S. L.; TRUHLAR, D. G. Perspective: Kohn-Sham density functional theory descending a staircase. **Journal of Chemical Physics**, v. 145, n. 13, 2016.

YUE, L.; PAN, X.; CHEN, S.; SONG, J.; LIU, C.; LUO, G.; GUAN, R.; ZHANG, W. High lithium storage capacity achieved by regulating monodisperse C/In₂O₃ nanosheet composite with double phases. **Materials Chemistry and Physics**, v. 193, p. 89–98, 2017.

ZHANG, S. B. AND NORTHRUP, J. E. Chemical Potential Dependence of Defect Formation Energies in GaAs: Application to Ga Self-Diffusion. **Physical Review Letters**, v. 67, n. 17, p. 2339–2342, 1991.

ZHANG, W. H.; WANG, F.; ZHANG, W. DE. Phase transformation of ultrathin nanowires through lanthanide doping: From InOOH to rh-In₂O₃. **Dalton Transactions**, v. 42, n. 13, p. 4361–4364, 2013.

ZHANG, Y. C.; LIU, Y. K.; ZHANG, L.; E, X. TIAN FENG; PAN, L.; ZHANG, X.; FAZAL-E-ALEEM; ZOU, D. R.; LIU, S. H.; ZOU, J. J. DFT study on water oxidation on nitrogen-doped ceria oxide. **Applied Surface Science**, v. 452, p. 423–428, 2018a.

ZHANG, Z. G.; WANG, X. X.; ZHANG, J.; YU, M.; ZHANG, J. C.; ZHANG, H. DI; LONG, Y. Z. Recent advances in 1D micro- and nanoscale indium oxide structures. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 752, p. 359–375, 2018b.

ZHAO, Y.; XIE, R. J.; DIERRE, B.; TAKEDA, T.; SEKIGUCHI, T.; HIROSAKI, N.; WANG, L. Enhanced cathodoluminescence of green β -sialon:Eu²⁺ phosphor by In₂O₃ coating. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 727, p. 1110–1114, 2017.

ZHOU, B.; LI, Y.; BAI, J.; LI, X.; LI, F.; LIU, L. Controlled synthesis of rh-In₂O₃ nanostructures with different morphologies for efficient photocatalytic degradation of oxytetracycline. **Applied Surface Science**, v. 464, n. April 2018, p. 115–124, 2019.

ZICOVICH-WILSON, C. M.; DOVESI, R. On the Use of Symmetry-Adapted Crystalline Orbitals in SCF-LCAO Orbitals. **International Journal of Quantum Chemistry**, v. 67, p. 299–309, 1998.

