



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

Explorando nanomateriais: Estudo experimental e
teórico das propriedades do NiO e propriedades óticas
de defeitos em h-BN

Susane Eterna Leite Medeiros

João Pessoa - PB

Março/2023

Susane Eterna Leite Medeiros

Explorando nanomateriais: Estudo experimental e teórico das propriedades do NiO e propriedades óticas de defeitos em h-BN

Tese de Doutorado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física (PPGF) da Universidade Federal da Paraíba (UFPB), como parte dos requisitos necessários para a obtenção do Título de Doutora em Física. Área de concentração: Física da Matéria Condensada
Linha de pesquisa: Física Experimental e Teórica

Orientador: Prof. Dr. Sérgio Azevedo

João Pessoa - PB

Março/2023

Catálogo na publicação
Seção de Catalogação e Classificação

M488e Medeiros, Susane Eterna Leite.

Explorando nanomateriais : estudo experimental e teórico das propriedades do NiO e propriedades óticas de defeitos em h-BN / Susane Eterna Leite Medeiros. - João Pessoa, 2023.

119 f. : il.

Orientação: Sérgio Azevedo.
Tese (Doutorado) - UFPB/CCEN.


1. Física - Nanomateriais. 2. Teoria do Funcional da Densidade (DFT). 3. Propriedades eletrônicas. 4. Propriedades óticas. 5. Emissão quântica de único fóton. I. Azevedo, Sérgio. II. Título.

UFPB/BC


CDU 53(043)

Ata da Sessão Pública da Defesa de tese de Doutorado da aluna Susane Eterna Leite Medeiros, candidata ao Título de Doutora em Física na Área de Concentração Física da Matéria Condensada.


Aos três dias do mês de março do ano de dois mil e vinte e três, às 14:00, nas dependências do Centro de Ciências Exatas e da Natureza da Universidade Federal da Paraíba, reuniram-se os membros da Banca Examinadora constituída para avaliar a tese de Doutorado, na área de Física da Matéria Condensada, de **Susane Eterna Leite Medeiros**. A banca foi composta pelos(as) professores(as) doutores(as): Sérgio Azevedo (PPGF/UFPB), orientador e presidente da banca examinadora, Thierry Marcelino Passerat de Silans (PPGF/UFPB), Jesús Pavón López (PPGF/UFPB), Suzana Nóbrega de Medeiros (UFRN) e Flávia de Medeiros Aquino (UFPB/CEAR). Dando início aos trabalhos, o Prof. Sérgio Azevedo comunicou aos presentes a finalidade da reunião. A seguir, passou a palavra para a candidata para que a mesma fizesse, oralmente, a exposição da pesquisa de tese intitulada “*Explorando semicondutores: estudo experimental e teórico das propriedades do NiO e propriedades óticas de defeitos em h-BN*”. Concluída a exposição, a candidata foi arguida pela Banca Examinadora, que emitiu o parecer “**aprovada**”. Assim sendo, deve a Universidade Federal da Paraíba expedir o respectivo diploma de Doutora em Física na forma da lei. E para constar, Danilo Wilson Lemos Menezes, Técnico em Assuntos Educacionais, redigiu a presente ata que vai assinada pelos membros da Banca Examinadora. João Pessoa, Paraíba, **03 de março de 2023**.

Documento assinado digitalmente
 SERGIO ANDRE FONTES AZEVEDO
Data: 06/03/2023 16:46:12-0300
Verifique em <https://verificador.iti.br>


Prof. Dr. Sérgio Azevedo
Orientador

Documento assinado digitalmente
 THIERRY MARCELINO PASSERAT DE SILANS
Data: 06/03/2023 14:27:36-0300
Verifique em <https://verificador.iti.br>

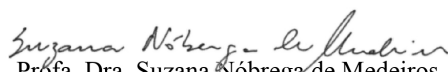
Prof. Dr. Thierry Marcelino Passerat de Silans
PPGF/UFPB

Documento assinado digitalmente
 JESUS PAVON LOPEZ
Data: 06/03/2023 13:43:37-0300
Verifique em <https://verificador.iti.br>

Prof. Dr. Jesús Pavón López
PPGF/UFPB

Documento assinado digitalmente
 FLAVIA DE MEDEIROS AQUINO
Data: 06/03/2023 12:38:10-0300
Verifique em <https://verificador.iti.br>

Profa. Dra. Flávia de Medeiros Aquino
UFPB/CEAR


Profa. Dra. Suzana Nóbrega de Medeiros
UFRN

Universidade Federal da Paraíba
Centro de Ciências Exatas e da Natureza
Programa de Pós-Graduação *Stricto Sensu* em Física

RETIFICAÇÃO DE ATA DE DEFESA

Na Ata da Sessão Pública da Defesa de tese de Doutorado da aluna Susane Eterna Leite Medeiros, candidata ao Título de Doutora em Física na Área de Concentração Física da Matéria Condensada, ocorrida em 03 de março de 2023:


ONDE SE LÊ:

(...) a exposição da pesquisa de tese intitulada “*Explorando semicondutores: estudo experimental e teórico das propriedades do NiO e propriedades óticas de defeitos em h-BN*” (...)


LEIA-SE:

(...) a exposição da pesquisa de tese intitulada “*Explorando nanomateriais: estudo experimental e teórico das propriedades do NiO e propriedades óticas de defeitos em h-BN*” (...)


João Pessoa, 16 de abril de 2024.

Documento assinado digitalmente
 **SERGIO ANDRE FONTES AZEVEDO**
Data: 18/04/2024 10:03:06-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>


Prof. Dr. Sérgio Azevedo
Orientador

Documento assinado digitalmente
 **THIERRY MARCELINO PASSERAT DE SILANS**
Data: 19/04/2024 07:59:53-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>


Prof. Dr. Thierry Marcelino Passerat de Silans
PPGF/UFPB

Documento assinado digitalmente
 **JESUS PAVON LOPEZ**
Data: 22/04/2024 10:47:09-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Prof. Dr. Jesús Pavón López
PPGF/UFPB

Documento assinado digitalmente
 **FLAVIA DE MEDEIROS AQUINO**
Data: 18/04/2024 20:26:05-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Profa. Dra. Flávia de Medeiros Aquino
UFPB/CEAR

Documento assinado digitalmente
 **SUZANA NOBREGA DE MEDEIROS**
Data: 22/04/2024 09:32:50-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Profa. Dra. Suzana Nóbrega de Medeiros
UFRN

Às minhas filhas, sempre.

Agradecimentos

Agradeço à Deus por tudo em minha vida.

Sou grata ao meu orientador, professor Sérgio Azevedo, pelos ensinamentos, por toda a dedicação, incentivo, paciência, apoio e amizade, que me levaram a novas conquistas e realizações.

Sou grata de forma especial aos professores Thierry de Silans, Jesús López, Suzana de Medeiros e Flávia Aquino por aceitarem participar desta banca.

Sou grata aos que participaram da elaboração deste trabalho: Kelly C. Gomes, Vinícius D. Silva, Juliana A. Gonçalves, Rodolfo B. da Silva, Daniel A. Macedo, Annaíres A. Lourenço e Fausthon F. da Silva. Todos contribuíram significativamente. Obrigada por mediarem a colaboração com os Departamentos de Física da Universidade Estadual do Rio Grande do Norte (UERN) e da Universidade Federal do Rio Grande do Norte (UFRN), Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais (CEFET-MG), Departamento de Engenharia de Energias Renováveis (DEER), Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais (PPCEM) e Departamento de Química da Universidade Federal da Paraíba (UFPB).

Reconheço o papel relevante do Grupo de Estrutura Eletrônica (GEE) pela troca de conhecimento e pelo ambiente de aprendizado fértil, além da estrutura computacional disponibilizada para a realização dos cálculos teóricos.

Sou grata à minha família pelo amor, carinho, incentivo, cooperação, abnegação, parceria e sentimento de pertencimento. E aos amigos que fazem parte de todas as esferas da minha vida, tanto acadêmica quanto profissional e pessoal.

Agradeço à UFPB, ao Programa de Pós-Graduação em Física (PPGF/UFPB), à Coordenação do PPGF, representada pelo professor Jorge Gabriel e aos professores do Departamento pela oportunidade e ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPQ) pelo apoio financeiro para realização deste trabalho de pesquisa.

“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...”

— Graciliano Ramos.

“Embora eu esteja muitas vezes nas profundezas da miséria, ainda há calma, pura harmonia e música dentro de mim.”

— Van Gogh.

Resumo

O estudo de nanomateriais tem se tornado cada vez mais fascinante, pois sua escala pode alterar suas propriedades, gerando comportamentos inusitados. Para este estudo, foram escolhidos dois materiais: o óxido de níquel (NiO) e o nitreto de boro hexagonal (h-BN). Pôde-se perceber que ambos possuem propriedades eletrônicas e óticas ajustáveis, tornando-os elegíveis para diversas aplicações, como por exemplo para dispositivos nanoeletrônicos. Em relação ao NiO, desenvolveu-se uma investigação sistemática teórica e experimental de suas propriedades. Nanopartículas de NiO foram sintetizadas pelo método de coprecipitação (Cp) e calcinadas a diferentes temperaturas (350°C - 650°C), propiciando a formação de amostras com diferentes tamanhos de cristalitos (8,73 nm - 32,40 nm). Para caracterizar as amostras, empregou-se análise termogravimétrica (TG/DTG), difração de raios X (XRD), microscopia eletrônica de transmissão (TEM), espectroscopia de absorção na região do infravermelho com transformada de Fourier (FITR), espectroscopia Raman, espectroscopia de absorção molecular nas regiões ultravioleta, visível e infravermelho próximo (UV-Vis-NIR) e desempenho eletrocatalítico para a reação de evolução do oxigênio (OER). Além disso, os resultados óticos obtidos pelas medidas de UV-Vis-NIR também foram simulados pela Teoria do Funcional da Densidade (DFT) para um melhor entendimento do comportamento observado experimentalmente. Em relação ao h-BN, foram inseridos diversos tipos de defeitos pontuais em sua estrutura cristalina, como vacâncias e/ou antisítios e impurezas substitucionais de um átomo de carbono e as propriedades eletrônicas e óticas foram investigadas teoricamente utilizando-se DFT. Ambos os materiais têm as suas propriedades fortemente relacionadas à sua estrutura. O NiO destacou-se por apresentar mudanças nos valores de energia de *bandgap* em função do tamanho do cristalito, excelentes condutividade ótica e atividade eletrocatalítica. No caso do h-BN, este passou a comportar-se como um semicondutor ou um condutor em função da presença de defeitos. Todos os defeitos inseridos no h-BN foram associados como fonte de emissão de fóton único, exibindo absorção extra de luz nas regiões do infravermelho e visível do espectro eletromagnético. A emissão de fóton por um material bidimensional abre espaço para novas aplicações, principalmente em engenharia quântica. Por fim, o estudo teórico mostrou ser uma poderosa ferramenta auxiliar para prever e/ou compreender melhor alguns comportamentos de nanomateriais. Apesar das limitações computacionais e da dificuldade de descrever efeitos de troca e correlação, como o apresentado pelos orbitais 3d do níquel, foi possível obter resultados satisfatórios, dentro da mesma ordem de grandeza.

Palavras-chave: Nanomateriais; Teoria do Funcional da Densidade (DFT); Propriedades eletrônicas; Propriedades óticas; Emissão quântica de único fóton; SIESTA.

Abstract

The study of nanomaterials has become increasingly fascinating, as their size can generate unusual behavior, altering their properties. For this study, nickel oxide (NiO) and hexagonal boron nitride (h-BN) were chosen and it could be seen that both have adjustable electronic and optical properties, making them eligible for various applications, such as for example nanoelectronic devices. Regarding NiO, a systematic theoretical and experimental investigation of its properties was developed. NiO nanoparticles were synthesized by the coprecipitation method (Cp) and calcined at different temperatures (350°C - 650°C), allowing the formation of samples with different crystallite sizes (8.73 - 32.40 nm). To characterize the samples, Thermogravimetric analysis (TG/DTG), X-ray diffraction (XRD), Transmission Electron Microscopy (TEM), Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FITR), Raman Spectroscopy, Visible-Ultraviolet and Near Infrared Spectroscopy (UV-Vis-NIR) and electrocatalytic performance for the Oxygen Evolution Reaction (OER). Furthermore, the optical results obtained by UV-Vis-NIR measurements were also simulated by Density Functional Theory (DFT) for a better understanding of the experimentally observed behavior. Regarding h-BN, several types of punctual defects were inserted in its crystalline structure, such as vacancies and/or antisites and substitutional impurities of a carbon atom and the electronic and optical properties were theoretically investigated using DFT. Both materials have their properties strongly related to their structure. NiO stood out for presenting changes in bandgap energy values as a function of crystallite size, excellent optical conductivity and electrocatalytic activity. In the case of h-BN, it started to behave like a semiconductor or a conductor depending on the presence of defects. All defects inserted in h-BN were associated with a source of single photon emission, exhibiting extra absorption of light in the infrared and visible regions. Photon emission by a two-dimensional material opens up new applications in quantum engineering. Finally, the theoretical study proved to be a powerful auxiliary tool to predict and/or better understand some behaviors of nanomaterials. Despite the computational limitations and the difficulty of describing exchange and correlation effects, such as that presented by nickel's 3d orbitals, it was possible to obtain satisfactory results, within the same order of magnitude.

Keywords: Nanomaterials; Density Functional Theory (DFT); Electronic properties; Optical properties; Single photon quantum emission; SIESTA.

Lista de figuras

Figura 2.1 – Estrutura cristalina do óxido de níquel (NiO) e sua célula unitária.	5
Figura 2.2 – Estrutura do nitreto de boro hexagonal (h-BN) e sua célula unitária.	6
Figura 2.3 – Esquema do equipamento experimental (Netzsch STA 449 F3), similar ao utilizado nesse trabalho para realizar a análise termogravimétrica.	8
Figura 2.4 – Representação do fenômeno de difração num cristal - Lei de Bragg.	9
Figura 2.5 – Esquema da geometria parafocal Bragg-Brentano encontrada em difratômetros comerciais e seus componentes.	11
Figura 2.6 – Imagens de (a) Knoll (à esquerda) e Ruska (à direita), pesquisadores alemães que desenvolveram um dos primeiros protótipos de um microscópio eletrônico; (b) representação esquemática dos componentes de microscópio eletrônico e (c) um microscópio eletrônico de transmissão da JEOL-2100, similar ao utilizado neste trabalho.	12
Figura 2.7 – Imagens de (a) Espectrômetro Bruker Vertex 70 FT-IR, similar ao utilizado neste trabalho e em (b) a representação esquemática dos seus componentes.	13
Figura 2.8 – Em (a) tem-se a representação dos componentes de um microscópio Raman, (b) elucida a interação entre luz e uma molécula, representando os espalhamentos Raman e Rayleigh, (c) diagrama de energias para os espalhamentos Raman Stokes ($\nu_0 > \nu$) e anti-Stokes ($\nu_0 < \nu$) e (d) espectrômetro similar ao utilizado neste trabalho.	14
Figura 2.9 – Ilustração do ciclo auto-consistente para a resolução das equações de Kohn-Sham, usado na Teoria do Funcional da Densidade.	22
Figura 2.10 – A interação da luz com um sólido e processos óticos decorrentes dessa interação.	25
Figura 3.1 – Esquema representativo da síntese de NiO pelo método coprecipitação (Cp).	31
Figura 3.2 – Aparato experimental utilizado para a caracterização eletroquímica (a) e as peças de Espuma-Ni (b).	34
Figura 3.3 – Análise térmica do material precursor para produção de Nanopartículas de NiO.	36
Figura 3.4 – Padrões de XRD para a amostra Cp-350. Os planos correspondentes para esta amostra estão em verde. A inserção mostra a estrutura cristalina para esta amostra obtida do <i>software</i> Vesta.	38
Figura 3.5 – Análise de gráficos W-H para amostras de NiO produzidas pelo método de coprecipitação e calcinadas em diferentes temperaturas.	39

Figura 3.6 – Imagens TEM para amostra Cp-350: aglomerado nanopartículas de NiO (a); TEM de alta resolução (HRTMEM)(b) e eletrônicos de padrão de difração selecionados (SAED) (c).	40
Figura 3.7 – Espectros infravermelhos para amostras Cp-350, Cp-450, Cp-550 e Cp-650 medidos em temperatura ambiente.	41
Figura 3.8 – Espectros Raman para as amostras Cp-350, Cp-450, Cp-550 e Cp-650 medidas em temperatura ambiente.	42
Figura 3.9 – Dependência do modo de fônon ótico longitudinal de primeira ordem (1LO) com o tamanho das nanopartículas de NiO.	43
Figura 3.10–Espectros experimentais de absorvância ($A(\omega)$), refletância ($R(\omega)$) e transmitância ($T(\omega)$) para amostras de NiO.	44
Figura 3.11–Coeficiente de absorção experimental para NiO.	45
Figura 3.12–Espectro de refletância transformado para amostras Cp-350, Cp-450, Cp-550 e Cp-650. A inserção mostra o método de linha de base para a obtenção do <i>bandgap</i> para a amostra Cp-350.	46
Figura 3.13–Coeficiente de extinção experimental (κ) para NiO.	48
Figura 3.14–Índice de refração experimental para NiO.	49
Figura 3.15–Condutividade ótica experimental para NiO.	50
Figura 3.16–Partes real (a) e imaginária (b) da função dielétrica complexa experimental para NiO.	51
Figura 3.17–Estrutura de bandas baseada nas linhas Γ -X-M-K- Γ na Zona de Brillouin (a) e densidade de estados (DOS), mostrando as contribuições referentes aos estados de spin up e spin down (b) e a densidade de estados projetados (PDOS) (c) do NiO.	53
Figura 3.18–Coeficientes de absorção teórico para a luz incidindo perpendicularmente nas direções \hat{x} [100] e \hat{y} [010] e <i>bandgaps</i> óticos calculados pelo método tradicional de Tauc, considerando uma transição indireta, para NiO.	54
Figura 3.19–Coeficiente de extinção teórico para NiO, considerando a luz incidindo perpendicularmente nas direções \hat{x} [100] e \hat{y} [010].	55
Figura 3.20–Índice de refração teórico para a luz incidindo perpendicularmente nas direções \hat{x} [100] e \hat{y} [010] para NiO.	55
Figura 3.21–Condutividade ótica teórica para a luz incidindo perpendicularmente nas direções \hat{x} [100] e \hat{y} [010] para NiO.	56
Figura 3.22–Parte real (a, b) da função dielétrica complexa teórica para a luz incidindo perpendicularmente nas direções \hat{x} [100] e \hat{y} [010] para NiO.	56
Figura 3.23–Parte imaginária (a, b) da função dielétrica complexa teórica para a luz incidindo perpendicularmente nas direções \hat{x} [100] e \hat{y} [010] para NiO.	57

Figura 3.24–Espectro de refletância teórico para a luz incidindo perpendicularmente nas direções \hat{x} [100] e \hat{y} [010] para NiO.	57
Figura 3.25–LSV coletado a $5 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ em KOH $1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ para os eletrodos Cp-350, Cp-450, Cp-550 e PC-650 (a), o sobrepotencial em $150 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ (b) e as encostas de Tafel correspondentes (c) e Log(TOF) vs. η , com os respectivos valores obtidos para uma densidade de corrente correspondente a $\eta = 400 \text{ mV}$ (d).	59
Figura 3.26–Corrente anódica (i_a) versus taxa de varredura para determinar C_{DL} (a); Valores de ECSA calculados (b); Gráficos de Nyquist em (c) e Gráficos de Bode no potencial de $1,5 \text{ V vs. RHE}$ em (d) e Cronopotenciometria conduzida por 15 h em $1,0 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ KOH a uma densidade de corrente constante de $J = 10 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ em (e) para Cp-350, Cp-450, Cp-550 e Cp-650. Inserido em (c) tem-se o modelo de circuito equivalente usado para ajustar os espectros EIS.	61
Figura 4.1 – Conjunto de monocamadas de h-BN relaxadas como segue: (a) Folha de h-BN, utilizada como referencial; (b) B_N : um antissítio onde um átomo de nitrogênio foi substituído por um átomo de boro; (c) N_B : um antissítio onde um átomo de boro foi substituído por um átomo de nitrogênio; (d) Vac_B: vacância de um boro; (e) Vac_N: vacância de um nitrogênio; (f) C_B : um átomo de carbono substitucional ocupando um sítio de boro; (g) C_N : substituição de um nitrogênio por um carbono; (h) Vac_B_ C_N : vacância de um boro e uma substituição de um átomo de nitrogênio por um carbono; (i) Vac_N_ C_B : vacância de um nitrogênio e substituição de um boro por um carbono; (j) Vac_B_ B_N : vacância de um boro e substituição de um nitrogênio por um boro; (k) Vac_N_ N_B : vacância de um nitrogênio e substituição de um boro por um nitrogênio; (l) Vac_3N_ B_N : vacância de três átomos de nitrogênio e uma substituição de um nitrogênio por um boro.	67
Figura 4.2 – Estrutura de bandas do conjunto de monocamadas de h-BN estudadas: (a) Folha de h-BN, utilizada como referencial; (b) B_N ; (c) N_B ; (d) Vac_B; (e) Vac_N; (f) C_B ; (g) C_N ; (h) Vac_B_ C_N ; (i) Vac_N_ C_B ; (j) Vac_B_ B_N ; (k) Vac_N_ N_B ; (l) Vac_3N_ B_N	69
Figura 4.3 – Coeficiente de absorção (α) de todas as estruturas estudadas em (a), picos a partir da região do ultravioleta em (b), do infravermelho em (c) e do visível em (d).	71
Figura 4.4 – Propriedades óticas das estruturas: (a) coeficiente de extinção (κ), (b) índice de refração (n), (c) condutividade ótica (σ), (d) parte imaginária da função dielétrica (ϵ_{img}), (e) parte real da função dielétrica (ϵ_{Real}) e (f) refletância (R).	72

Figura B.1 – Curvas de voltametria cíclica (CV) ((a) Cp-350, (b) Cp-450, (c) Cp-550 e (d) Cp-650) realizadas na região não faradáica para determinação da capacitância de dupla camada (C_{DL}). 93

Lista de tabelas

Tabela 3.1 – Parâmetros do refinamento Rietveld das amostras Cp-350, Cp-450, Cp-550 e Cp-650. Parâmetros de célula $a = b = c$ (Å), tamanho de partícula D (nm), tensão de rede (ϵ) e qualidade do ajuste χ^2	39
Tabela 3.2 – Valores experimentais do <i>bandgap</i> ótico (E_g) e energias da cauda de Urbach (U_E) das amostras de NiO preparadas pelo método de coprecipitação (Cp).	47
Tabela 3.3 – Valores singulares teóricos e experimentais referentes às propriedades do NiO: energia de <i>bandgap</i> ótico (E_g), coeficiente de absorção (α), coeficiente de extinção (κ), condutividade ótica (σ), índice de refração (n), parte real (ϵ_R) e imaginária (ϵ_{Img}) da função dielétrica, refletância (R), absorvância (A) e transmitância (T).	58
Tabela 3.4 – Resultados de ajuste obtidos analisando os espectros de impedância em potencial de 1,5 V vs RHE	62
Tabela 4.1 – Sumário dos valores calculados de energia de <i>bandgap</i> eletrônico (E_{gel}) e ótico (E_{opt}), borda de absorção, índice de refração (n), parte real da função dielétrica (ϵ_{Real}) e refletância (R)	70
Tabela B.1 – Comparação do desempenho de vários eletrodos de NiO para OER relatados na literatura. a – N/A (não se aplica); b – GCE (Eletrodo de Carbono Vítreo)	94

Lista de abreviaturas e siglas

1LO	Modo de fônon ótico longitudinal de primeira ordem
1TO	Modo de fônon ótico transversal de primeira ordem
2LO	Modo de fônon ótico longitudinal de segunda ordem
2M	Banda de dois magnons de segunda ordem (<i>Second-order two-magnon band</i>)
2TO	Modo de fônon ótico transversal de segunda ordem (<i>Second-order transverse optical phonon mode</i>)
AFM	Antiferromagnético
CV	Voltametria cíclica (<i>Cyclic Voltammetry</i>)
DFT	Teoria do Funcional de Densidade (<i>Density Functional Theory</i>)
DOS	Densidade de estados (<i>Density Of States</i>)
DZP	Função de base Polarizada dupla- ζ (<i>Double-polarized basis function-ζ</i>)
ECSA	Área eletroquimicamente ativa (<i>Electrochemically Active Area</i>)
EIS	Espectroscopia de impedância eletroquímica (<i>Electrochemical Impedance Spectroscopy</i>)
FTIR	Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier (<i>Fourier Transform Infrared Spectroscopy</i>)
FWHM	Largura a meia altura do pico máximo (<i>Width at half height of maximum peak</i>)
GGA	Aproximação de Gradiente Generalizado (<i>Generalized Gradient Approximation</i>)
HRTEM	Imagem de alta resolução da Microscopia eletrônica de transmissão (<i>High resolution image of transmission electron microscopy</i>)
LDA	Aproximação da densidade local (<i>Local Density Approximation</i>)
LDA+U	Aproximação da densidade local com a correção de Hubbard (+U)
LET	Transição eletrônica mais baixa (<i>Lowest Electronic Transition</i>)
LSDA+U	Aproximação da densidade local de <i>spin</i> com a correção de Hubbard

LSV	Voltametria de Varredura Linear (<i>Linear Sweep Voltammetry</i>)
NIR	Região correspondente ao infravermelho próximo do espectro eletromagnético (<i>Near infrared</i>)
OER	Reação de Evolução do Oxigênio (<i>Oxygen Evolution Reaction</i>)
PBE	Correção de Perdew Burke-Ernzerhof (<i>Perdew Burke-Ernzerhof's Correction</i>)
PDOS	Densidade projetada de estados (<i>Projected density of states</i>)
RHE	Eletrodo de Hidrogênio Reversível (<i>Reversible Hydrogen Electrode</i>)
SIESTA	Iniciativa Espanhola para Simulações Eletrônicas com Milhares de Átomos (<i>Spanish Initiative for Electronic Simulations with Thousand of Atom</i>)
TEM	Microscopia eletrônica de transmissão (<i>Transmission electron microscopy</i>)
TG/DTG	Análise Termogravimétrica (<i>Thermogravimetric Analysis</i>)
TN	Temperatura de Néel
TOF	Frequência de rotação (<i>Turnover frequency</i>)
UDM	Modelo de deformação uniforme (<i>Uniform deformation model</i>)
UV	Região correspondente ao ultravioleta no espectro eletromagnético
UV-Vis-NIR	Espectroscopia de absorção molecular na região Ultravioleta, Visível e Infravermelho Próximo (<i>Visible Ultraviolet and Near Infrared Spectroscopy</i>)
Vis	Região correspondente ao visível no espectro eletromagnético
XRD	Difração de raio-X (<i>X-ray diffraction</i>)

Sumário

1	Introdução Geral	1
1.1	Organização da tese	2
1.2	Objetivos	3
1.2.1	Objetivo Geral	3
1.2.2	Objetivos Específicos	3
2	Referencial Teórico	4
2.1	Materiais nanoestruturados	4
2.2	Parte experimental	6
2.2.1	Método de Síntese por Coprecipitação (Cp)	7
2.2.2	Técnicas de Caracterização	7
2.3	Parte Teórica - Introdução à Teoria do Funcional da Densidade	17
2.3.1	Sistemas multieletrônicos	17
2.3.2	Teoria do Funcional da Densidade	19
2.3.3	Funcional de troca e correlação	21
2.3.4	Aproximação DFT+U	23
2.3.5	Cálculo das Propriedades Óticas	24
3	Artigo 1: Influência do tamanho das nanopartículas de NiO na atividade eletrocatalítica e nas propriedades óticas	28
3.1	Introdução	30
3.2	Métodos - Parte Experimental	31
3.2.1	Síntese de NiO: Método Coprecipitação (Cp)	31
3.2.2	Técnicas de Caracterização	32
3.3	Métodos - Parte Teórica	35
3.3.1	Implementação no código computacional SIESTA	35
3.4	Resultados e discussão	36
3.4.1	Análise termogravimétrica (TG/DTG)	36
3.4.2	Difração de raios X (XRD)	37
3.4.3	Microscopia eletrônica de transmissão (TEM)	39
3.4.4	Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)	40
3.4.5	Espectroscopia Raman	41
3.4.6	Espectroscopia UV-Vis-NIR	43
3.4.7	Resultados teóricos - propriedades eletrônicas e óticas	51

3.4.8	Eletrocatalise - Reações de evolução de oxigênio (OER)	58
3.5	Conclusões	63
4	Artigo 2: Emissões quânticas e propriedades eletrônicas e óticas do h-BN induzidas por defeitos relacionados à impurezas substitucionais e/ou vacâncias	64
4.1	Introdução	66
4.2	Métodos - Detalhes computacionais	66
4.3	Resultados e discussão	68
4.4	Conclusões	74
5	Considerações Finais	75
	Referências	77
A	Teoremas de Hohenberg-Kohn	90
B	Material Suplementar - Artigo 1	93

CAPÍTULO 1

INTRODUÇÃO GERAL

Os materiais nanoestruturados têm recebido bastante atenção em função de suas propriedades e aplicações peculiares e fascinantes. Sua utilização está presente em vários domínios como biologia, biomedicina, física, química, cosméticos, dispositivos optoeletrônicos, indústrias farmacêutica e aeroespacial, engenharias, geração de energia, computação quântica, dentre muitos outros [1, 2, 3, 4, 5].

Diante dessa extensa gama de possibilidades, os nanomateriais, como os óxidos metálicos (incluindo o NiO) e os emissores bidimensionais (2D) de único fóton à temperatura ambiente (como o h-BN), têm atraído crescente interesse, devido, principalmente, às suas propriedades associadas às suas características. Em geral, essas propriedades podem ser moduladas, uma vez que são fortemente dependentes do tamanho/estrutura dos materiais [6]. Assim, o entendimento da relação entre as propriedades estruturais, morfológicas, eletrônicas e óticas é crucial para a concepção e aplicação de novas tecnologias.

A emissão de fótons tem sido relacionada à imperfeições na estrutura cristalina de sólidos, que atuam como centros de aprisionamento de portadores. Esses defeitos tendem a exibir estados de energia intermediários entre as bandas de valência e de condução. Com isso, a excitação ótica pode promover a emissão espontânea de único fóton. Portanto, a resposta ótica desses emissores está inerentemente ligada às suas propriedades estruturais [7, 8].

Estudos teóricos baseados na Teoria do Funcional da Densidade (DFT) têm emergido como uma ferramenta alternativa aos tradicionais métodos de cálculos *ab initio*, fornecendo importantes informações sobre diversos sistemas, corroborando com a interpretação de dados experimentais. Além disso, permitem o entendimento de sistemas promissores que não são facilmente acessíveis a nível experimental.

Portanto, alguns desafios deste trabalho são evidenciar a dependência das propriedades do NiO com o seu tamanho e comparar os resultados teóricos aos experimentais, bem como descrever o comportamento ótico do h-BN, considerando a inserção de diferentes tipos de defeitos pontuais, com o intuito de prever a emissão quântica de único fóton.

1.1 Organização da tese

Por questões didáticas, a presente tese segue o formato de compêndio de artigos, dividida em cinco capítulos e disposta de acordo com a seguinte estrutura:

- Capítulo 1: é destinado à introdução geral, incluindo a organização deste trabalho e objetivos geral e específicos.
- Capítulo 2: tem-se a fundamentação e revisão bibliográfica necessárias à construção deste estudo e para uma melhor interpretação e compreensão dos resultados obtidos. Nos capítulos subsequentes, cada artigo apresenta introdução e métodos específicos, destacando cada tema abordado;
- Capítulo 3: o artigo “Influência do tamanho das nanopartículas de NiO na atividade eletrocatalítica e nas propriedades óticas” é o estudo experimental e teórico e apresenta o método de síntese, a caracterização e análise das amostras de óxido de níquel (NiO), assim como os procedimentos computacionais empregados na simulação. Esse trabalho evidencia que as propriedades do NiO estão sujeitas ao seu tamanho e os resultados teóricos são compatíveis com os experimentais, mostrando que as simulações computacionais podem ser um recurso potencialmente significativo para ser integrado às práticas laboratoriais. Este trabalho deu origem ao artigo publicado no periódico *Materials Science & Engineering B* (<<https://doi.org/10.1016/j.mseb.2023.116266>>);
- Capítulo 4: este capítulo enfoca a emissão quântica de único fóton por um material bidimensional com o artigo “Emissões quânticas e propriedades eletrônicas e óticas do h-BN induzidas por defeitos relacionados com impurezas e/ou vacâncias”. Este artigo foi fundamentado pelo resumo apresentado no 8º Encontro do INCT Nanocarbono e 2º Encontro da Rede 2D, que se sucedeu em Novembro 2022, em Uberlândia (MG), sendo precedente do artigo publicado pelo periódico *Applied Physics A* (<<https://doi.org/10.1007/s00339-023-06920-7>>);
- Capítulo 5: este último capítulo concatena os resultados e traz as considerações finais dessa tese, juntamente com sugestão de trabalhos futuros, incentivando a anastomose entre os vieses experimental e teórico.

E por fim, são listadas as referências bibliográficas utilizadas neste trabalho.

1.2 **Objetivos**

1.2.1 **Objetivo Geral**

Este projeto teve como objetivo fundamental investigar o comportamento de materiais semicondutores em escala nanométrica tanto experimental quanto teoricamente. Para tanto, foram escolhidos o óxido de níquel e o nitreto de boro.

1.2.2 **Objetivos Específicos**

Óxido de Níquel

- Sintetizar o NiO empregando a técnica de coprecipitação, utilizando diferentes temperaturas de calcinação para obtermos tamanhos de cristalitos diferentes;
- Avaliar a influência do tamanho das nanopartículas de NiO sobre as suas propriedades estruturais, eletrocatalíticas e óticas através de Difração de raio-X (XRD), Microscopia eletrônica de transmissão (TEM), Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR), Espectroscopia Raman e Análise Termogravimétrica (TG/DTG), Espectroscopia de absorção molecular na região Ultravioleta, Visível e Infravermelho Próximo (UV-Vis-NIR) e Reação de Evolução de Oxigênio (OER);
- Simular as propriedades eletrônicas e óticas do NiO, usando a Teoria do Funcional de Densidade, a partir dos parâmetros de rede experimentais;
- Comparar os resultados teóricos e experimentais.

Nitreto de Boro

- Simular diferentes estruturas do nitreto de boro hexagonal bidimensional, usando DFT como ferramenta teórico-computacional, inserindo defeitos pontuais na rede cristalina relacionados a vacâncias e/ou antissítios e impurezas substitucionais por um carbono;
- Analisar as estruturas e propriedades eletrônicas e óticas;
- Por fim, verificar a ocorrência de emissão quântica de único fóton, gerada em função dos defeitos introduzidos nas estruturas.

CAPÍTULO 2

REFERENCIAL TEÓRICO

2.1 Materiais nanoestruturados

Nanomateriais são um atrativo no meio científico, pois possuem pelo menos uma de suas dimensões em escala nanométrica (< 100 nm) e possuem grande área superficial, permitindo uma maior superfície de contato com o meio reacional. E caminhando numa mesma direção, os nanomateriais semicondutores despertam colossal interesse devido às suas peculiares propriedades que os tornam úteis para diversas tecnologias, incluindo suas aplicações que vão desde a microeletrônica, detectores, sensores, lasers e dispositivos optoeletrônico e fotovoltaicos a biomedicina [9].

Essas propriedades estão intimamente relacionadas à estrutura cristalina [6]. Em geral, os semicondutores são sensíveis à temperatura, à exposição a um campo eletromagnético, à presença de defeitos e impurezas em sua estrutura [6]. Além disso, uma de suas particularidades mais relevantes é o valor da energia de *bandgap*, que pode ser ajustado convenientemente, a partir do controle de alguns parâmetros, como o tamanho das nanopartículas ou a inserção de defeitos [10, 7], como será apresentado nos capítulos seguintes para o óxido de níquel e nitreto de boro, respectivamente.

Óxido de Níquel

O óxido de níquel (NiO) é um considerado um semicondutor do tipo-p, com energia de *bandgap* acima de 3,0 eV [1] e semitransparente, com fracas bandas de absorção devido a transições d-d de $3d^8$ elétrons na região do visível [11, 12]. Entretanto, pode ocorrer absorção extra de luz nessa região em função da presença de defeitos em sua estrutura [13]. Para temperaturas acima da temperatura de Néel (523 K), a estrutura cristalina do NiO é cúbica de face centrada (grupo espacial Fm-3m) [14], com constante de rede $a \approx 4,18$ Å (Figura 2.1). Todavia, abaixo dessa temperatura, podem ocorrer pequenas distorções, passando a apresentar uma estrutura romboédrica, que acompanha o ordenamento antiferromagnético [2]. Em adicional, o NiO pode apresentar comportamento magnético, dependendo do tamanho das nanopartículas [10].

Os métodos de síntese são vastos. Podemos elencar, dentre outros, eletrodeposição, evaporação, sol-gel, pulverização catódica, deposição de banho químico, método hidrotérmico e decomposição térmica, pirólise de baixa pressão e coprecipitação [1, 2], que foi elegido para esta trabalho por ser uma técnica relativamente simples e de baixo custo [10],

quando comparada aos outros mencionados.

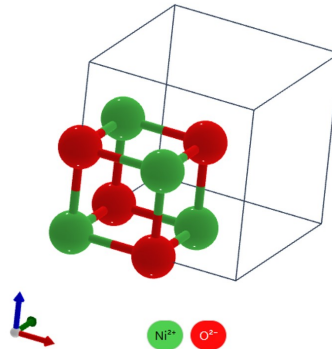


Figura 2.1 – Estrutura cristalina do óxido de níquel (NiO) e sua célula unitária.

Fonte: Imagem adaptada de Materials Project¹.

O NiO nanoestruturado tem sido utilizado como catalisador, eletrodo de baterias, sensor de gás e aditivo para gás e cerâmica, dispositivo fotoeletroquímico e optoeletrônico e até em janelas inteligentes [1, 2, 3, 4, 5]. Apesar dessa vasta gama de aplicações para o NiO, existe a necessidade de ampliar os estudos de nanomateriais semicondutores, para que se possa compreender melhor seu comportamento e propriedades, principalmente quando associados a estruturas amorfas ou com defeitos.

Nitreto de Boro

O nitreto de boro hexagonal (h-BN) é um sistema periódico bidimensional (2D), considerado um isolante com um *gap* largo, da ordem de 5 eV [15, 16, 17]. Forma-se a partir de ligações covalentes sp^2 entre átomos de boro e nitrogênio, como mostrado na Figura 2.2. Existem outras formas cristalinas para o nitreto de boro, como a romboédrica, cúbica e *wurtzita*, mas para este trabalho utilizou-se apenas o h-BN. A estrutura do h-BN é similar à do grafeno, sendo a constante de rede a $\approx 2,5 \text{ \AA}$ [15]. Apesar da semelhança estrutural entre o grafeno e o h-BN, o comportamento eletrônico é bem diferente em virtude da assimetria química em sua célula unitária, posto que é ocupada por duas espécies atômicas distintas [8].

O h-BN apresenta outras características relevantes como estabilidade térmica e química, resistência à corrosão e à oxidação. É essa alta estabilidade que torna possível a sua aplicação na nanotecnologia de dispositivos optoeletrônicos e de armazenamento de dados, nanofotônica e substrato para outros dispositivos 2D de alta mobilidade [17].

Para além de suas outras aplicações, a sua arquitetura como monocamada plana tem implicações exclusivas quando susceptível a defeitos gerados por vacâncias e/ou substituições, que serão abordadas posteriormente, como fruto deste trabalho. A emissão de um único fóton por materiais 2D, à temperatura ambiente, está associada à inserção

¹ Disponível em: <https://materialsproject.org/materials/mp-19009?_sort_fields=symmetry.crystal_system&chemsys=Ni-O#crystal_structure>. Acesso em: 14 set. 2022.

desses tipos de defeitos [8, 7]. Neste caso, o h-BN foi induzido a se comportar, inclusive, como um semicondutor ou até mesmo como condutor, de acordo com o defeito.

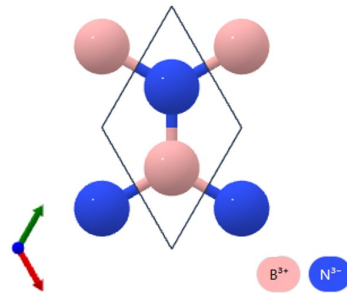


Figura 2.2 – Estrutura do nitreto de boro hexagonal (h-BN) e sua célula unitária.
Fonte: Imagem adaptada de Materials Project².

2.2 Parte experimental

A parte experimental deste trabalho teve como finalidade a realização de uma investigação sistemática das propriedades estruturais, morfológicas e químicas das nanopartículas de NiO. As amostras foram sintetizadas pelo método de coprecipitação (Cp) e foram abordados os efeitos das diferentes temperaturas de calcinação na formação das nanopartículas, explorando a possibilidade de adequar as propriedades físicas modificando os parâmetros de produção.

A técnica de síntese foi escolhida por ser relativamente simples, aplicável em larga escala e mais barata do que outras, como por exemplo a técnica de deposição à vapor ou Pechini, que necessita de materiais com elevada pureza para a sua realização.

Além disso, várias técnicas foram utilizadas para caracterizar as amostras obtidas. A Análise Termogravimétrica (TG/DTG - *Thermogravimetric analysis*), a Difração de raio-X (XRD - X-Ray Diffraction), Microscopia eletrônica de transmissão (TEM - Transmission Electron Microscopy), Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR - *Fourier transform infrared spectroscopy*), Espectroscopia Raman e foram realizadas em parceria com o Departamento de Física da Universidade Federal do Rio Grande do Norte (UFRN). A Espectroscopia de absorção molecular na região Ultravioleta, Visível e Infravermelho Próximo (UV-Vis-NIR - *Ultraviolet-Visible-Near Infrared Spectroscopy*) foi auferida no Laboratório de síntese e caracterização de filmes finos (LabFilm), pertencente ao Centro de Energias Alternativas e Renováveis (CEAR) da Universidade Federal da Paraíba (UFPB) e a Reação de Evolução de Oxigênio (OER - *Oxygen Evolution Reaction*) foi executada com o apoio técnico e laboratorial do Grupo

² Disponível em: <https://materialsproject.org/materials/mp-2653?_sort_fields=symmetry.crystal_system&chemsys=B-N>. Acesso em: 07 dez. 2022.

Interdisciplinar de Materiais e Eletroquímica (GIME) do Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais (PPCEM) também da UFPB.

2.2.1 Método de Síntese por Coprecipitação (Cp)

Existe uma variada gama de métodos de síntese de materiais nanoestruturados, dentre elas tem-se o de coprecipitação [9, 18]. A técnica consiste na adição de soluções homogêneas contendo sais de cátions bivalentes ou trivalentes (como cloretos, acetatos ou nitratos) a uma base solúvel contendo o ânion a ser intercalado, sob condições controladas de pH e temperatura [19, 20].

Esse método ocorre em dois processos: a nucleação, em que há a formação de *clusters*, e a fase de crescimento das nanopartículas. Para a estabilidade termodinâmica da reação, tais *clusters* tendem a se agregar rapidamente até que não haja mais precipitação. O tamanho das nanopartículas depende da relação entre esses dois processos, isto é, predominando a nucleação, o resultado é a obtenção de partículas pequenas [21].

Para que se obtenha o óxido desejado, é necessário separar os produtos precipitados por lavagem, filtragem e subsequente calcinação. As características morfológicas do material são influenciadas pelo tempo de reação, temperatura, ordem e velocidade de adição de reagentes, concentração da base solúvel e pH da reação, agitação da solução, bem como pelo tratamento térmico posterior utilizado para a formação das fases. Sendo, portanto, necessário um controle dessas variáveis para a obtenção de pós com as peculiaridades desejadas [18, 19, 20].

As vantagens desse método são reprodutibilidade e produção em larga escala, assim como o seu baixo custo e curto tempo de realização, quando comparado à outras técnicas. Além disso, possibilita a preparação de pós com alto grau de homogeneidade química. As desvantagens são produção de pós com baixa cristalinidade, alta dispersão nos tamanhos das partículas e altas temperaturas de calcinação para obtenção da fase desejada [18, 19, 20].

2.2.2 Técnicas de Caracterização

2.2.2.1 Análise Termogravimétrica (TG/DTG)

As análises térmicas são compostas por uma série de técnicas analíticas que medem as propriedades físicas (como absorção, adsorção e dessorção) e químicas (decomposição

térmica, oxidação e redução) dos materiais em função da temperatura ou tempo e em atmosfera e fluxo de gás controlados aos quais estão submetidos. Dentre essas técnicas, tem-se a análise termogravimétrica (TG) e a análise térmica diferencial (DTG) [22, 23, 24].

A TG é uma excelente ferramenta para determinar a temperatura à qual os materiais se decompõem, seja por degradação térmica ou oxidante. Na TG, de uma forma geral, uma amostra é submetida a um gradiente de temperatura para que sejam verificadas as perdas (ou ganhos) de sua massa até que ocorra a sua degradação. Além disso, é possível visualizar a dessorção de solvente (água) e reações de oxidação. A DTG é a derivada em primeira ordem da curva da TG. Obtém-se informações tanto qualitativas quanto quantitativas sobre processos químicos e físicos envolvendo variação de energia, como reações e mudança de fase. Além disso, é possível encontrar os pontos de inflexão quando a variação de massa é pequena [22, 23].

Os principais componentes de um equipamento utilizado na TG/DTG são a termobalança, que permite a pesagem contínua de uma amostra em função da temperatura/tempo, um forno, termopares³ e um sistema de fluxo de gás [22]. A Figura 2.3 é uma representação ilustrativa desse dispositivo juntamente com a imagem de um aparato similar ao utilizado neste estudo.

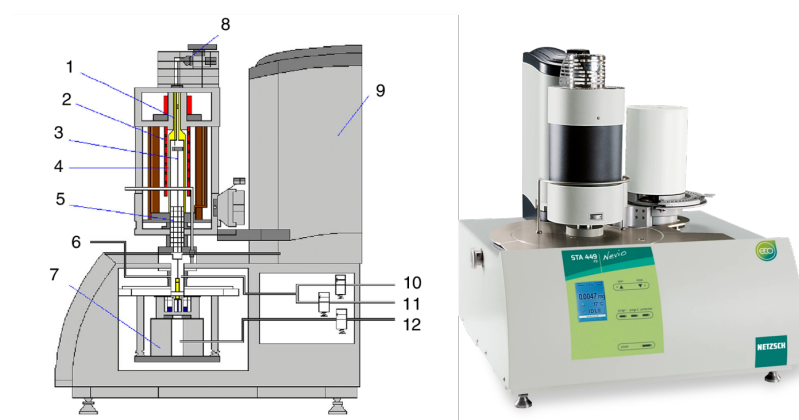


Figura 2.3 – Esquema do equipamento experimental (Netzsch STA 449 F3), similar ao utilizado nesse trabalho para realizar a análise termogravimétrica.

1. Termopar de forno; 2. Elementos de aquecimento; 3. Transportadores de amostra; 4. Tubos de proteção; 5. Escudos de radiação; 6. Entradas do sistema de evacuação; 7. Sistemas de equilíbrio; 8. Válvulas de saída de gás; 9. Dispositivos de elevação; 10. Entrada de gás; 11. Entrada de um segundo gás; 12. Entrada de gás de proteção.

Fonte: Imagem adaptada de Netzsch⁴ e de Azonano⁵.

³ O termopar é um dispositivo constituído por dois condutores elétricos, soldados nas extremidades. A temperatura entre as junções é determinada pelas características do material e do potencial elétrico medido.

⁴ Disponível em: <<https://analyzing-testing.netzsch.com/pt-BR/products/termogravimetria-calorimetria-exploratoria-diferencial-simultaneas-sta-tg-dsc/sta-449-f3-jupiter>>. Acesso em: 14 set. 2022.

⁵ Disponível em: <<https://www.azonano.com/equipment-details.aspx?EquipID=301>>. Acesso em: 14 set. 2022.

Dentre os principais fatores que interferem nas medidas da TG/DTG, tem-se os fatores instrumentais associados à atmosfera utilizada no forno, sensibilidade/precisão da balança, composição e geometria do suporte da amostra, taxa de aquecimento e velocidade de registro, dentre outros. E quanto aos fatores relacionados à amostra diretamente, destaca-se a natureza e quantidade de amostra, tamanho das partículas, calor de reação, condutividade térmica e a solubilidade dos gases envolvidos [22].

2.2.2.2 Difração de raio-X (XRD)

A difração é um fenômeno ondulatório que ocorre devido a interação entre onda e matéria, em função de sua capacidade de transpor obstáculos como barreiras ou pequenas aberturas cujo tamanho seja da mesma ordem de grandeza do seu comprimento de onda. É uma das suas principais aplicações se dá pela difratometria de raios-X. Esta é uma técnica de caracterização microestrutural, com a qual os perfis de difração fornecem informações referentes à distância interplanar, tamanho médio dos cristalitos, sua distribuição e densidade, bem como a densidade de defeitos planares e diferentes tipos de tensões internas [25].

Quando um feixe monocromático incide sobre um material sólido (cristal), esses raios podem ser difratados pelos planos dos átomos (ou íons) de sua rede cristalina. O ângulo de difração depende do comprimento de onda da onda incidente e das distâncias entre os planos cristalográficos paralelos e adjacentes, como pode ser observado pela Figura 2.4 [6, 26, 27].

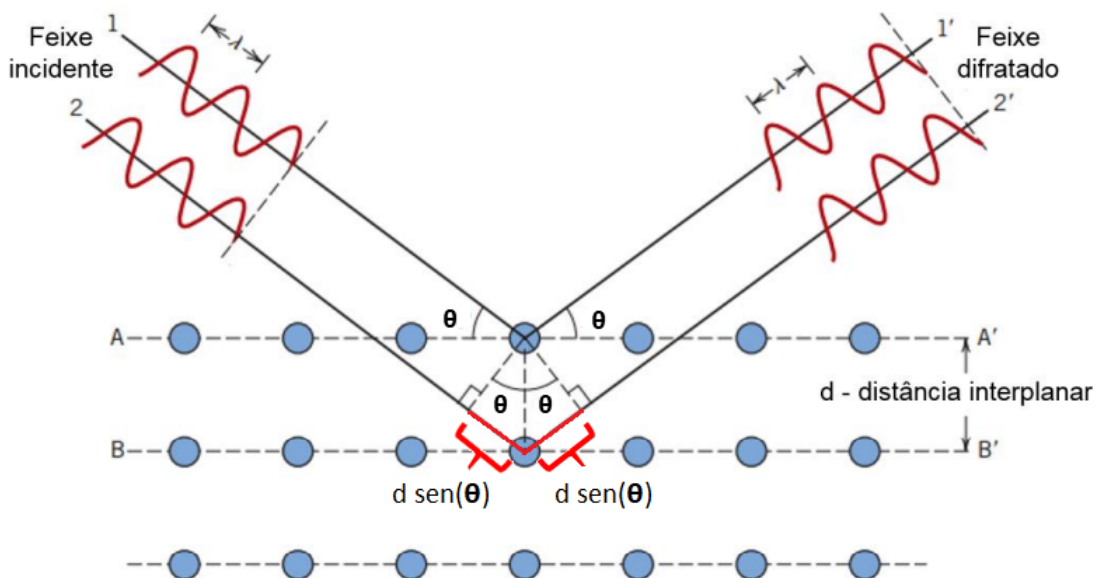


Figura 2.4 – Representação do fenômeno de difração num cristal - Lei de Bragg.
Fonte: Adaptado de Callister e Rethwisch (2018) [6].

O fenômeno da difração pode ser observado quando as distâncias interplanares e o comprimento de onda têm aproximadamente a mesma ordem de grandeza. Além disso, para que ocorra a difração, os raios espalhados pelos átomos dispersores devem apresentar relações de fase em que estes interagem mutuamente de forma construtiva e que o espalhamento ocorra de forma coerente. Sendo assim, a diferença entre o caminho médio percorrido entre as ondas deve ser proporcional ao seu comprimento de onda (Figura 2.4). Essa relação é expressa como a Lei de Bragg, dada por

$$n\lambda = 2d \operatorname{sen}(\theta) \quad (2.1)$$

onde λ é o comprimento de onda, d é a distância interplanar, θ é o ângulo formado entre o feixe difratado e os planos do cristal (ângulo de Bragg ou de espalhamento) e n , um número inteiro (ordem da reflexão) [6, 26, 27, 28].

Portanto, a Lei de Bragg é uma consequência da periodicidade da rede cristalina do material. Essa Lei não faz qualquer alusão sobre a base associada à rede cristalina. Contudo, a intensidade da onda difratada depende da densidade de elétrons presentes e o padrão de difração torna-se a impressão digital do material [6, 27].

Em geral, para materiais nanométricos, utiliza-se feixes de raios-x, posto que atendem ao critério de difração em que o comprimento de onda λ da radiação incidente é da mesma ordem de grandeza ou menor do a constante de rede dos materiais [6, 26].

O aparato instrumental é um difratômetro que consta de um contador de radiação para detectar o ângulo e a intensidade do feixe difratado, como pode ser visto na representação esquemática apresentada na Figura 2.5. Esse arranjo geométrico é conhecido como geometria parafocal Bragg-Brentano, que origina dois círculos (círculo focal e círculo do goniômetro).

Os feixes de raios-x gerados (em T) são difratados após incidirem sobre a amostra (em S) e detectados pelo contador (em C), que registra a intensidade e a posição angular em termos de 2θ , gerando um padrão difratométrico. Cada composto apresenta um padrão característico, permitindo a sua identificação a partir da comparação de seu difratograma com um banco de dados que contém os padrões difratométricos de fases individuais disponibilizados pelo Centro Internacional de Dados de Difração (ICDD - *International Centre for Diffraction Data*) [29].

A técnica de XRD está sujeita a fatores relacionados à preparação da amostra, tamanho das partículas, espessura da amostra, superfície da amostra, a sua transparência, orientação preferencial dos cristalitos e ocorrência de microabsorção. Contudo, é uma das ferramentas mais utilizadas para a caracterização microestrutural por ser relativamente mais rápida de executar e módica quando comparada a outras técnicas [27, 28].

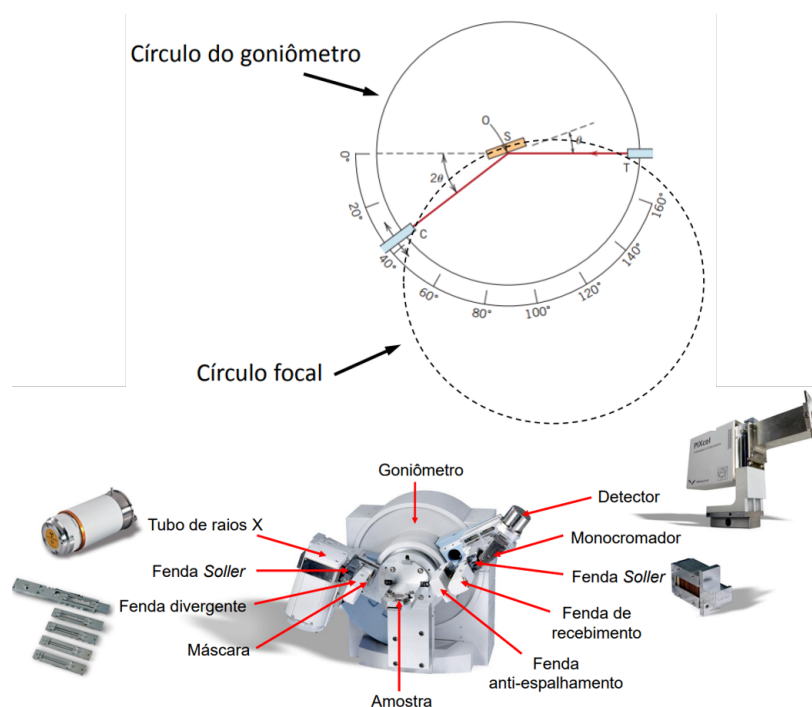


Figura 2.5 – Esquema da geometria parafocal Bragg-Brentano encontrada em difratômetros comerciais e seus componentes.

T: fonte de raios-x; S: Suporte da amostra; C: detector; O: eixo de rotação do detector.

Fonte: Adaptado de Callister e Rethwisch (2018) [6] e Gobbo⁶.

2.2.2.3 Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM)

Um dos primeiros microscópios eletrônicos foi construído na década de 1930, em Berlim, por Ernest Ruska e Max Knoll (Figura 2.6(a)) [30]. Nas Figuras 2.6(b) e (c), temos, respectivamente, a representação esquemática de um microscópio eletrônico de transmissão e seus componentes e a imagem de um aparato similar ao utilizado neste trabalho.

As técnicas de caracterização são complementares entre si. A imagem gerada por microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução (HRTEM) pode fornecer informações sobre morfologia, estrutura, micro texturas e defeitos, ou seja, detalhes da microestrutura interna do material podem ser observados, corroborando com os resultados da XRD. Cristais muito pequenos (< 100 nm) podem ser examinados usando um microscópio eletrônico e os elétrons podem ser focalizados gerando os padrões de imagem HRTEM [18].

De modo simplório, os microscópios eletrônicos de transmissão funcionam sob vácuo, a partir da incidência de um feixe de elétrons numa amostra para gerar uma imagem altamente ampliada. Esse feixe eletrônico pode ser gerado por aquecimento resistivo de um

⁶ Disponível em: <<https://teses.usp.br/teses/disponiveis/44/44137/tde-23072009-144653/publico/LAG.pdf>>. Acesso em: 06 out. 2022.

filamento de tungstênio (emissão termiônica) ou por emissão de campo, no qual aplica-se um forte campo elétrico a uma ponta fina de monocristal de tungstênio [18, 30, 31].

Sendo assim, a TEM é uma forte aliada no estudo de nanomateriais. Contudo, algumas desvantagens/limitações devem ser levadas em consideração, como por exemplo o alto custo dos equipamentos e a relação entre resolução e amostragem. Ou seja, quanto maior a resolução, menor é a capacidade de amostragem do equipamento, resumindo a observação à uma pequena parte da amostra. Além disso, a amostra deve ser preparada apropriadamente e deve ser fina e uma única imagem TEM não tem sensibilidade de profundidade, sendo necessárias outras imagens quando se está avaliando um material tridimensional. E um efeito indesejado é que a radiação ionizante pode danificar a amostra que estiver sendo estudada [18, 30, 31].

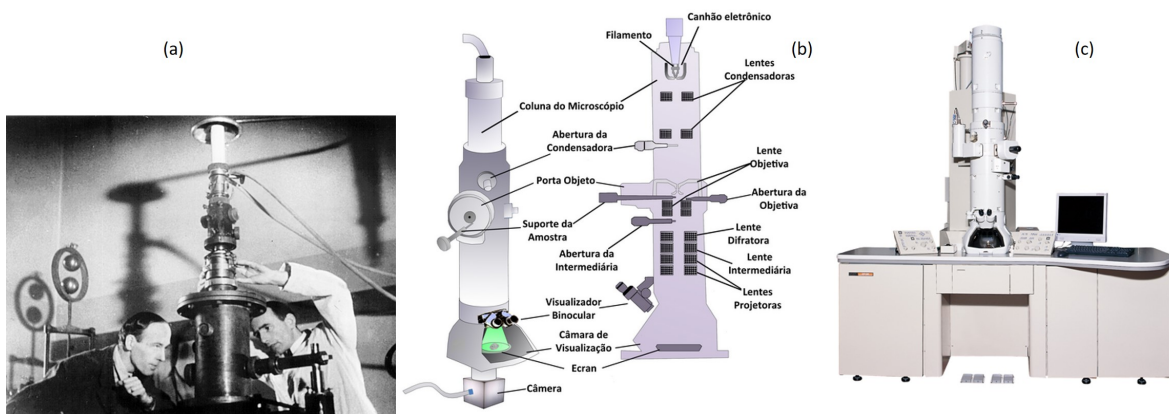


Figura 2.6 – Imagens de (a) Knoll (à esquerda) e Ruska (à direita), pesquisadores alemães que desenvolveram um dos primeiros protótipos de um microscópio eletrônico; (b) representação esquemática dos componentes de microscópio eletrônico e (c) um microscópio eletrônico de transmissão da JEOL-2100, similar ao utilizado neste trabalho.

Fonte: Adaptado de ICB/USP⁷ e JEOL⁸.

2.2.2.4 Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

As propriedades relacionadas à estrutura química de um determinado material podem ser avaliadas tanto por FTIR quanto por Raman, uma vez que relacionam-se com as variações nos modos de vibração ou modos de rotação da rede cristalina dos átomos (ou das moléculas). A espectroscopia no infravermelho tem seus fundamentos baseados na absorção seletiva da radiação infravermelha em comprimentos de onda específicos pelo material

⁷ ICB - Instituto de Ciências Biomédicas da Universidade de São Paulo (USP). Disponível em: <<https://atin.icb.usp.br/inicio/topicos/comosab/mic-eletr/>>. Acesso em: 05 jan. 2023.

⁸ Disponível em: <<https://www.jeol.com/products/scientific/tem/JEM-2100.php>>. Acesso em: 05 jan. 2023.

[32, 33, 34]. Com isso, a espectroscopia no infravermelho apresenta padrões de absorção únicos para cada material e as frequências das bandas de absorção ν são proporcionais à diferença de energia entre os estados vibracionais excitado e fundamental, sendo, desta forma, possível identificar os grupos funcionais existentes numa amostra, concentração de agentes químicos, arranjo atômico de nanopartículas e etc. Além disso, essa interação entre radiação e matéria pode influenciar nas condutividades elétrica e térmica do material [33]. A Figura 2.7 apresenta um espectrômetro e seus principais componentes.

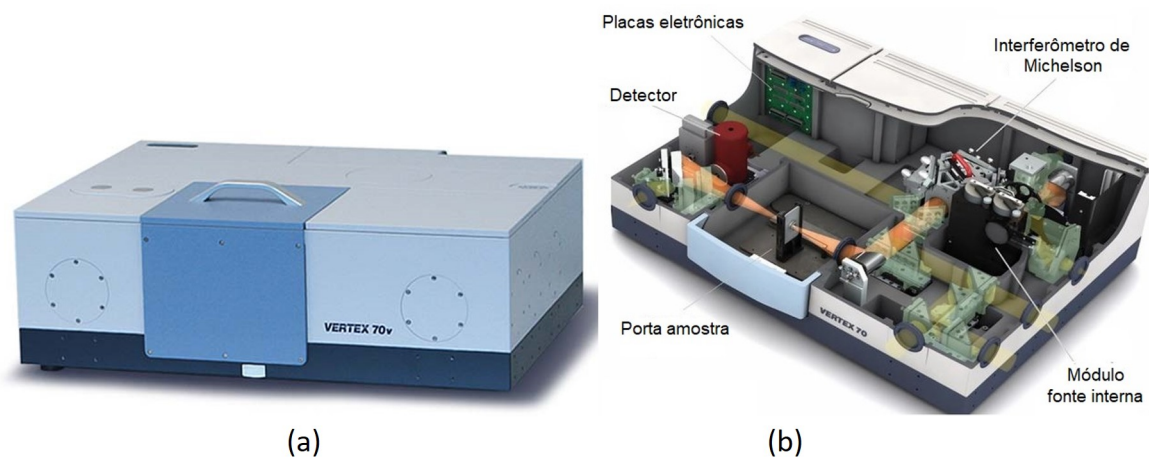


Figura 2.7 – Imagens de (a) Espectrômetro Bruker Vertex 70 FT-IR, similar ao utilizado neste trabalho e em (b) a representação esquemática dos seus componentes. Fonte: Adaptado de BRUKER⁹.

As técnicas de caracterização de materiais estão sendo aplicadas para investigar espécimes biológicos, e na triagem e diagnóstico de várias doenças. FTIR, por exemplo, tem sido usada para analisar amostras de sangue e tecido com o intuito de detectar precocemente e com bastante precisão alterações morfológicas, como uma ferramenta para auxiliar o diagnóstico do câncer [35].

A espectroscopia FTIR é uma técnica muito utilizada. Contudo, durante a instrumentação, podem ocorrer alguns erros, como por exemplo incertezas devido a sinais fracos, sobreposição de picos, erros na preparação das amostras que afetam as propriedades de transporte e alterações durante a aplicação de vácuo, além de erros mecânicos introduzidos devido ao mal alinhamento dos espelhos [33].

2.2.2.5 Espectroscopia Raman

A espectroscopia Raman baseia-se no efeito Raman, isto é, no espalhamento inelástico da luz por espécies químicas. Essa técnica pode fornecer informações qualitativas

⁹ Corporação Bruker. Disponível em: <http://bruker.poznan.pl/wp-content/uploads/2018/12/VERTEXseries_Brochure_EN.pdf>. Acesso em: 05 jan. 2023.

(identificação molecular), bem como quantitativas (concentração, por exemplo) sobre o sistema que estiver sendo investigado, posto que a energia da radiação espalhada carrega informações vibracionais que são únicas e a intensidade do espalhamento é proporcional à densidade numérica das moléculas [36]. Portanto, o efeito Raman caracteriza-se por uma alteração na frequência de uma fração da radiação incidente (luz monocromática) quando esta é espalhada por um meio material e a técnica consiste em medir os níveis de energia vibratória associados às ligações químicas na amostra através da interação da radiação eletromagnética com o movimento vibracional dos núcleos [37]. A Figura 2.8 representa esquematicamente um espectrômetro Raman, seus componentes, funcionamento e princípio.

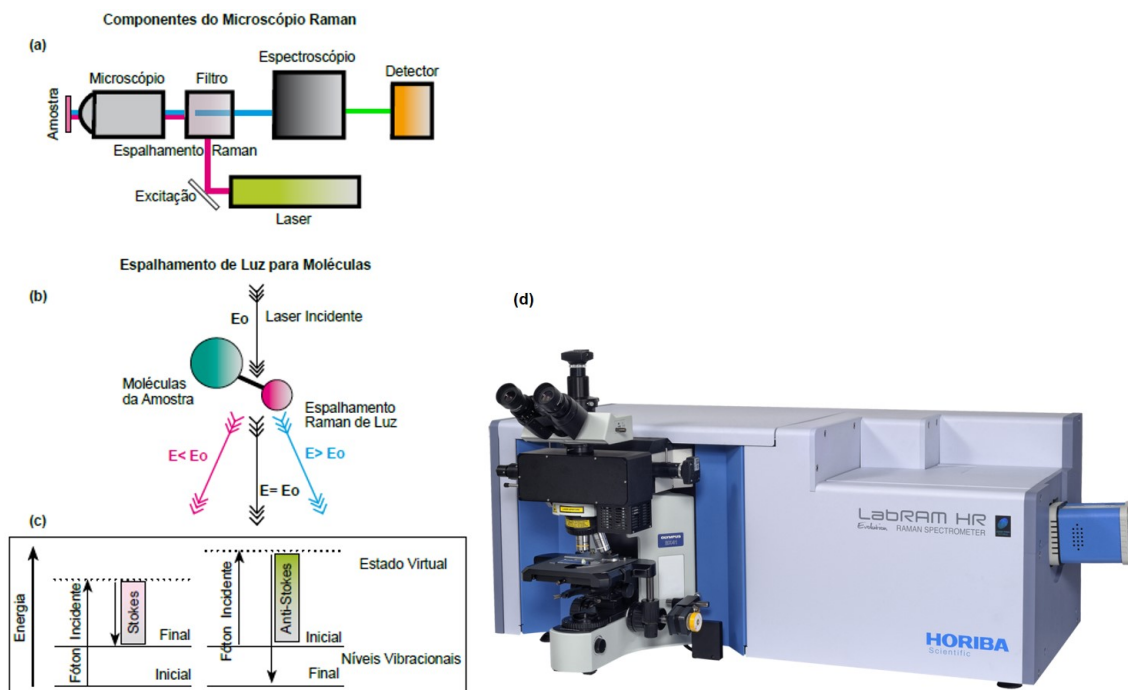


Figura 2.8 – Em (a) tem-se a representação dos componentes de um microscópio Raman, (b) elucida a interação entre luz e uma molécula, representando os espalhamentos Raman e Rayleigh, (c) diagrama de energias para os espalhamentos Raman Stokes ($\nu_0 > \nu$) e anti-Stokes ($\nu_0 < \nu$) e (d) espectrômetro similar ao utilizado neste trabalho.

Fonte: Adaptado de Nascimento *et al.* (2020) [38] e HORIBA¹⁰.

A técnica é não destrutiva e muito versátil por poder ser amplamente aplicada a diferentes tipos de materiais, sendo eficiente na investigação das propriedades de óxidos nanoestruturados [32]. Apesar dos avanços instrumentais, o sinal do espalhamento Raman é relativamente fraco, sendo esta uma de suas principais limitações, tendo sido superada com o advento do espalhamento Raman aprimorado por superfície (SERS) [37].

¹⁰ Grupo Global HORIBA. Disponível em: <<https://www.horiba.com/bra/scientific/products/detail/action/show/Product/labram-hr-evolution-1083/>>. Acesso em: 08 jan. 2023.

2.2.2.6 Espectroscopia de absorção molecular na região Ultravioleta, Visível e Infravermelho Próximo (UV-Vis-NIR)

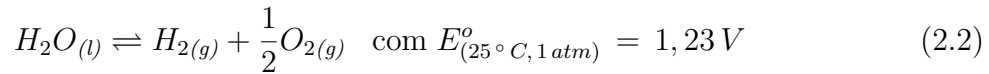
As técnicas espectroscópicas são ferramentas fundamentais para o avanço do desenvolvimento de novas tecnologias. A espectroscopia UV-Vis-NIR nos permite obter informações relevantes sobre as propriedades óticas dos materiais através de medidas de absorbância (A), transmitância (T) ou refletância (R). A absorbância e transmitância estão correlacionadas pela Lei de Beer-Lambert, na qual a quantidade de luz absorvida depende da concentração do analito [36, 39, 40].

A espectroscopia UV-Vis-NIR consiste em incidir um feixe de luz cujo comprimento de onda varie desde a região do NIR até o UV, com o intuito de se obter os espectros de absorção ótica das amostras. Quando esse feixe passa pelo meio material, certas frequências podem ser seletivamente absorvidas. As consequências da absorção de radiação por espécies químicas dependem da quantidade de energia absorvida e, portanto, do comprimento de onda da radiação incidente. Essa energia absorvida pode ser suficiente para promover transições eletrônicas, isto é, essa energia pode ser suficiente para que espécies passem de um estado de energia mais baixa (estado fundamental) para um estado de energia maior (estado excitado) [36]. Pode-se também utilizar as medidas de refletância difusa, obtidas em espectrofotômetros UV-Vis-Nir acoplados a uma esfera integradora, também conhecida como esfera de Ulbricht. Esse acessório é capaz de coletar o fluxo de luz refletido e foi utilizado neste trabalho.

A espectrometria é relativamente simples de medir, não destrutiva e a análise dos dados requer processamento mínimo. No entanto, exige alguns cuidados, como por exemplo traçar a curva de calibração, a concentração da amostra (ou a densidade ótica) não pode ser muito alta e deve ser cuidadosamente preparada para que não haja dispersão significativa e distorção do espectro medido. Além disso, podem ocorrer perturbações por luz difusa do ambiente ou do próprio equipamento, bem como interferência de várias espécies absorventes, como por exemplo pode ocorrer a grupo cromóforos, devido à possível sobreposição de bandas [36, 39, 40].

2.2.2.7 Reação de Evolução de Oxigênio (OER)

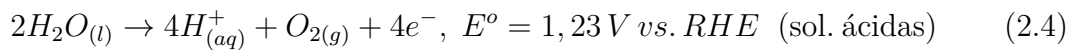
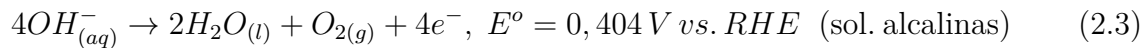
A OER é fundamental para diversas tecnologias eletroquímicas relacionadas à geração e armazenamento de energia, como por exemplo a produção de H_2 para células à combustão [41, 42]. Um dos principais mecanismos utilizados para a produção de H_2 é a eletrólise da água, cujo processo consiste na quebra da molécula da água (H_2O) e liberação dos gases H_2 e O_2 . A reação global da eletrólise da água é



sendo E° o valor do potencial de meia-célula no equilíbrio em função do eletrodo padrão de hidrogênio a temperatura ambiente (25 °C) e a 1 atm [43].

A eletrodecomposição da água pode ocorrer através de duas semi-reações: reação de evolução do hidrogênio (HER) ($4H_2O_{(l)} + 4e^- \rightarrow 2H_{2(g)} + 4OH^-_{(aq)}$), que é catódica e ocorre a redução da água e produção de H_2 , e a reação de evolução do oxigênio (OER) ($4OH^-_{(aq)} \rightarrow O_{2(g)} + 2H_2O_{(l)} + 4e^-$), que é anódica, na qual as espécies OH^- oxidam para formar água e gás oxigênio [44, 45].

A OER é uma reação multieletrônica, apresenta várias etapas elementares no mecanismo reacional e depende do pH da solução. Ou seja, em condições ácidas e neutras, moléculas de água (H_2O) devem ser oxidadas gerando prótons (H^+) e moléculas de oxigênio (O_2). Em condições alcalinas, os grupos hidroxila (OH^-) são oxidados e convertidos em H_2O e O_2 . Um sistema eletroquímico possui, pelo menos, dois condutores eletrônicos (chamados de eletrodos) imersos em um condutor eletrolítico (eletrólito) [41].



sendo E° os valores dos potenciais de meia-célula no equilíbrio em função do eletrodo padrão de hidrogênio a temperatura de 25 °C [43, 44].

Essa energia adicional se manifesta como uma energia de ativação para a reação prosseguir com um potencial, chamado de sobrepotencial (η). O sobrepotencial representa a tensão adicional que deve ser aplicada para obter uma determinada densidade de corrente. Assim, a função dos electrocatalisadores é então reduzir o sobrepotencial ao máximo possível [44].

O sobrepotencial é um dos principais indicadores para avaliar o desempenho dos electrocatalisadores. Em geral, os catalisadores para OER podem ser classificados em função da energia gasta no sobrepotencial (η (mV)) para gerar uma densidade de corrente por unidade geométrica ($J = 10 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$) durante o período de 10 h de operação [43]. De acordo com Tahir *et al.* (2017), os catalisadores ideais apresentam η entre 200–300 mV, os excelentes entre 300 e 400 mV, os bons estão entre 400–500 mV e os satisfatórios de 500 a 600 mV. Ou seja, de acordo com o princípio de Sabatier, o melhor catalisador é aquele que apresenta o menor η [43]. Sendo assim, os catalisadores são utilizados com a finalidade de melhorar o rendimento das reações, seja reduzindo o tempo de reação ou a quantidade de energia gasta.

Neste trabalho, as técnicas eletroquímicas voltametria de varredura linear (LSV), voltametria de varredura cíclica (CV), espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS) e cronopotenciometria fornecem o comportamento eletrocatalítico para a OER em solução alcalina do óxido de níquel.

2.3 Parte Teórica - Introdução à Teoria do Funcional da Densidade

Na parte teórica, as técnicas de primeiros princípios, que englobam a Teoria do Funcional da Densidade (DFT) na abordagem de *Kohn-Sham*, foram implementadas através do programa computacional SIESTA. O SIESTA é uma plataforma para cálculos e estudo de várias propriedades de materiais, dentre elas as eletrônicas e óticas, utilizando métodos aproximativos do momento de dipolo elétrico [46, 47].

2.3.1 Sistemas multieletrônicos

As propriedades de um sistema físico podem ser determinadas pela equação de Schrödinger [48]. Entretanto, encontrar a solução da referida equação pode ser uma tarefa bastante árdua ou é impossível obtê-la analiticamente, para o caso de um sistema multieletrônico. Destarte, faz-se necessário o uso de teorias aproximativas.

A equação de Schrödinger independente do tempo para um sistema composto por N elétrons e M núcleos pode ser dada por

$$\hat{H}\Psi(\{\vec{r}_i\}, \{\vec{R}_\alpha\}, \{\vec{S}_i\}) = E\Psi(\{\vec{r}_i\}, \{\vec{R}_\alpha\}, \{\vec{S}_i\}) \quad (2.5)$$

em que \vec{r}_i representa as posições eletrônicas dos elétrons com $\{\vec{r}_i\} = (\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N)$, $\{\vec{R}_\alpha\} = (\vec{R}_1, \vec{R}_2, \dots, \vec{R}_M)$ representa as posições de todos núcleos constituintes do sistema e $\{\vec{S}_i\} = (\vec{S}_1, \vec{S}_2, \dots, \vec{S}_N)$, as coordenadas de *spin*. \hat{H} , E e $\Psi(\{\vec{r}_i\}, \{\vec{R}_\alpha\}, \{\vec{S}_i\})$ são, respectivamente, o hamiltoniano, a energia total e a função de onda para este sistema [49, 50].

De uma forma geral, o operador Hamiltoniano (\hat{H}) pode ser escrito (usando unidades atômicas: $m_e = 1$, $e = 1$, $\hbar = 1$ e $4\pi\epsilon_0 = 1$) como

$$\hat{H} = \hat{T}_e + \hat{T}_n + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{ne} + \hat{V}_{nn} \quad (2.6)$$

em que \hat{T}_e e \hat{T}_n são, respectivamente, os operadores de energia cinética dos elétrons e dos núcleos. \hat{V}_{ee} é o operador de energia potencial de interação coulombiana repulsiva entre os elétrons, \hat{V}_{ne} é o operador de energia potencial de interação coulombiana atrativa

elétron-núcleo e \hat{V}_{nn} é o operador de energia potencial de interação coulombiana repulsiva entre os núcleos. Esse sistema é impossível de ser resolvido analiticamente, ao menos até a presente data, uma vez que temos $3(M+N)$ graus de liberdade em um problema de muitos corpos.

Uma aproximação que pode ser aplicada é conhecida como aproximação de *Born-Oppenheimer* ou *adiabática* [49, 51]. Essa aproximação consiste em considerar que os núcleos se movem mais lentamente do que os elétrons e, com isso, pode-se desprezar a energia cinética dos núcleos ($\hat{T}_n \approx 0$), numa tentativa de desacoplar as partes nuclear e eletrônica. Assim, o Hamiltoniano \hat{H} seria dado por

$$\hat{H} = \hat{H}_{ele} + \hat{V}_{nn} \quad (2.7)$$

onde \hat{H}_{ele} é denominado hamiltoniano eletrônico ($\hat{H}_{ele} = \hat{T}_e + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{ne}$). Além disso, o termo \hat{V}_{ne} , na eq. 2.6, poderia ser interpretado como um potencial externo fixo agindo sobre os elétrons.

Pode-se utilizar o método de separação de variáveis para obter a equação de Schrödinger independente do tempo. No formalismo de uma teoria quântica não relativística, as funções de onda dos elétrons devem ser anti-simétricas com respeito a trocas de coordenadas. Ou seja, como os elétrons são férmions, obedecem a estatística de Fermi-Dirac. Seguindo o *Princípio de Exclusão de Pauli*, tem-se que

$$\Psi(\{\vec{r}_i\}, \{\vec{R}_\alpha\}, \{\vec{S}_i\}) = -\Psi(\{\vec{r}_i\}, \{\vec{R}_\alpha\}, \{\vec{S}_i\}) \quad (2.8)$$

E as autofunções do Hamiltoniano devem ser normalizadas. Logo,

$$\langle \Psi(\{\vec{r}_i\}, \{\vec{R}_\alpha\}, \{\vec{S}_i\}) | \Psi(\{\vec{r}_i\}, \{\vec{R}_\alpha\}, \{\vec{S}_i\}) \rangle = 1 \quad (2.9)$$

Levando-se em conta todas essas considerações, com a aproximação de Born-Oppenheimer, tem-se que o hamiltoniano eletrônico que descreve o movimento de N elétrons no campo de M núcleos fixos

$$\hat{H}_{ele} \Psi_{ele} = E_{ele} \Psi_{ele} \quad (2.10)$$

sendo assim, a função de onda eletrônica depende explicitamente das coordenadas dos elétrons e parametricamente das coordenadas dos núcleos, assim como a energia eletrônica.

Resumidamente, dentro da aproximação de Born-Oppenheimer, o problema de muitos corpos é reduzido a resolução do hamiltoniano eletrônico (eq. 2.10). Sendo possível calcular a energia eletrônica, obtem-se a energia total do sistema após adicionar o termo de repulsão núcleo-núcleo

$$E = E_{ele} + V_{nn} \quad (2.11)$$

Mesmo com todas as ponderações mencionadas, estabelecer a solução deste problema é complicado, principalmente pela dificuldade de se descrever as interações eletrônicas para uma quantidade de $3N$ variáveis e o custo computacional seria enorme. Ademais, a aproximação de *Born-Oppenheimer* só é aplicável a situações em que a separação dos movimentos nuclear e eletrônico é possível.

Perante esses impasses, alguns métodos foram propostos como o de Hartree-Fock e Hohenberg-Kohn. No primeiro, os elétrons são considerados partículas independentes e que interagem com os outros na forma de um campo médio. Ou seja, cada elétron não reconhece os outros como entidades únicas, mas como um campo médio. Com este modelo simplificado, trata-se um elétron por vez e utiliza-se de uma aproximação do potencial de interação eletrônico por um campo médio de $(N-1)$ elétrons para cada partícula (método de campo auto-consistente). Contudo, esse método não descreve bem o efeito de correlação eletrônica, uma vez que o potencial coulombiano percebido por um elétron varia quando os outros se movem. No segundo (Hohenberg-Kohn), a densidade eletrônica ($\rho(\vec{r})$) é utilizada para descrever as propriedades de um sistema com N elétrons ao invés da função de onda. Esse método consolidou a Teoria do Funcional da Densidade a partir de dois teoremas.

2.3.2 Teoria do Funcional da Densidade

A Teoria do Funcional da Densidade (DFT) é utilizada para descrever as propriedades de um sistema, alternativamente à aplicação da equação de Schrödinger. Nesta teoria, a grandeza fundamental do sistema é a densidade eletrônica ($\rho(\vec{r})$). A ideia foi inicialmente proposta por Thomas e Fermi, em 1927. Posteriormente, a DFT foi sustentada por dois teoremas propostos por Hohenberg e Kohn [52, 53].

O primeiro teorema diz que a densidade eletrônica do estado fundamental $\rho_0(\vec{r})$ determina univocamente o potencial eletrônico externo, $v_{ext}(\vec{r})$, exato e também determina a função de onda do estado fundamental, Ψ_0 , do sistema. Com isso, conhecendo $\rho_0(\vec{r})$, todas as propriedades do sistema podem ser determinadas. O segundo teorema torna possível o uso do princípio variacional para encontrar a densidade do estado fundamental. Ou seja, a densidade para a qual a energia é mínima, é a densidade do estado fundamental $\rho_0(\vec{r})$. As provas desses teoremas encontram-se no Apêndice A.

Os teoremas de Hohenberg-Kohn garantem que a densidade eletrônica é suficiente para descrever um sistema, porém não mostram como calcular a energia deste sistema. O procedimento que calcula a energia foi descrito por Kohn e Sham, em 1965 [12], e consiste

num conjunto de equações tratadas numericamente de modo auto-consistente, no qual leva-se em conta as contribuições de troca e correlação eletrônica, que são as responsáveis por incorporar os efeitos de interação em sistemas multieletrônicos [52].

2.3.2.1 As Equações de Kohn-Sham

A abordagem de Kohn-Sham [54] permitiu que os teoremas de Hohenberg-Kohn [52] fossem utilizados para o uso prático da Teoria do Funcional da Densidade implementada em pacotes computacionais. Nessa abordagem, um sistema de partículas interagentes é substituído por um sistema de elétrons não-interagentes como referência submetidas a um potencial efetivo (v_{eff}), de forma que a densidade eletrônica desse sistema referencial seja igual a densidade do sistema investigado, no estado fundamental. Este potencial é obtido através do método autoconsciente, devido a função de onda de cada elétron conter o potencial efetivo de todos os elétrons [54].

Logo, para um sistema com N elétrons independentes, o estado fundamental é obtido pela solução de N equações de Schrödinger de um elétron

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 - v_{eff}(\vec{r}) \right] \Phi_i(\vec{r}) = \epsilon_i \Phi_i(\vec{r}), \quad (2.12)$$

em que existe um elétron em cada um dos N orbitais $\Phi_i(\vec{r})$ com autovalor ϵ_i .

O teorema de Hohenberg-Kohn garante que há uma relação bi-unívoca entre o potencial externo atuando em um sistema (v_{eff}) e sua distribuição de densidade eletrônica ρ [52]. Esta última, num sistema com N elétrons, sujeita ao vínculo

$$\rho(\vec{r}) = \sum_i n_i |\Phi_i(\vec{r})|^2, \quad (2.13)$$

sendo n_i o número de ocupação do orbital do i -ésimo estado.

Tem-se que a energia cinética do sistema não-interagente é dada por

$$T_s[\rho(\vec{r})] = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \int \Phi_i^*(\vec{r}) \nabla^2 \Phi_i(\vec{r}) d\vec{r} \quad (2.14)$$

Portanto, o funcional universal $F[\rho(\vec{r})]$ pode ser escrito como

$$F[\rho(\vec{r})] = T_s[\rho(\vec{r})] + U_H[\rho(\vec{r})] + E_{xc}[\rho(\vec{r})] \quad (2.15)$$

sendo a energia de Hartree dos elétrons dada por

$$U_H[\rho(\vec{r})] = \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r} d\vec{r}' \quad (2.16)$$

A energia de troca e correlação, $E_{xc}[\rho(\vec{r})]$, contém a diferença entre a energia cinética exata e a do sistema não-interagente e também a contribuição não clássica da interação elétron-elétron. Uma vez que a energia do estado fundamental do sistema de muitos elétrons pode ser obtida pela minimização do funcional $E[\rho(\vec{r})] = F[\rho(\vec{r})] + \int \rho(\vec{r})v_{ext}(\vec{r}) d(\vec{r})$, sujeito ao vínculo em que o número N de elétrons é conservado,

$$\delta \left\{ F[\rho(\vec{r})] + \int \rho(\vec{r})v_{ext}(\vec{r}) d\vec{r} - \mu \left(\int \rho(\vec{r}) d\vec{r} - N \right) \right\} = 0 \quad (2.17)$$

A equação resultante pode ser reescrita como

$$\mu = \frac{\delta F[\rho(\vec{r})]}{\delta \rho(\vec{r})} + v_{ext}(\vec{r}) = \frac{\delta T_s[\rho(\vec{r})]}{\delta \rho(\vec{r})} + v_{KS}(\vec{r}) \quad (2.18)$$

onde μ é o potencial químico

Tem-se que $v_{KS}[\rho]$ é o potencial de Kohn-Sham:

$$v_{KS}(\vec{r}) = v_{ext}(\vec{r}) + \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' + v_{xc}[\rho] \quad (2.19)$$

As equações 2.12, 2.13 e 2.19 juntas formam o conjunto de equações de Kohn-Sham que é resolvido de maneira auto-consistente, uma vez que os potenciais v_{KS} que dependem da densidade e do potencial de troca e correlação. Recapitulando, inicialmente atribuí-se um valor arbitrário para a densidade eletrônica, com o qual determina-se o potencial de Kohn-Sham. Assim, obtém-se um autovalor de energia e o seu correspondente autoestado, a partir do qual gera-se uma nova densidade eletrônica. Segue-se esses passos sucessivamente até que, após um determinado número de interações, os autovalores de energia e de densidade eletrônica converjam para seus respectivos valores estacionários, como ilustrado na Figura 2.9.

2.3.3 Funcional de troca e correlação

A solução das equações de Kohn-Sham dependem do cálculo do potencial a partir de uma densidade de carga. Todavia, para calcular o potencial é preciso determinar o termo de troca e correlação. Essa abordagem de Kohn-Sham permite encontrar a densidade eletrônica do estado fundamental. Entretanto, a precisão dos resultados depende do potencial $v_{xc}(\vec{r})$ utilizado. Existem vários métodos que utilizam diversos funcionais para a obtenção desse potencial de troca e correlação.

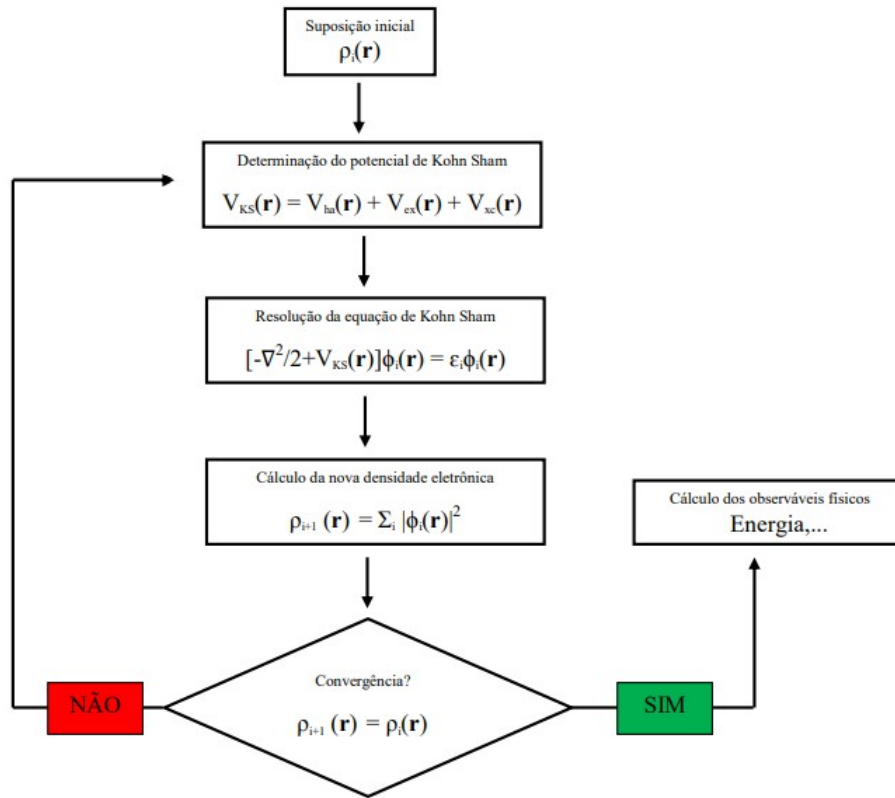


Figura 2.9 – Ilustração do ciclo auto-consistente para a resolução das equações de Kohn-Sham, usado na Teoria do Funcional da Densidade.

As aproximações mais simples são a Aproximação da Densidade Local (LDA) e Aproximação do Gradiente Generalizado (GGA). A LDA é indicada para sistemas em que a densidade eletrônica do sistema varie muito pouco ou lentamente. Nesta aproximação, assume-se que o funcional de troca e correlação dependerá apenas da densidade local, como se o sistema fosse homogêneo, como um gás de elétrons. Isto é, o funcional de troca e correlação para o elétron em um ponto \vec{r} é considerado sendo o mesmo para um gás de elétrons homogêneo que tem a mesma densidade eletrônica em um ponto \vec{r} [55]. Essa aproximação é descrita da seguinte maneira

$$E_{xc}^{LDA}[\rho(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r}) \epsilon_{xc}^{LDA}[\rho(\vec{r})] d\vec{r}, \quad (2.20)$$

em que ϵ_{xc}^{LDA} é a energia de troca e correlação por partícula de um sistema homogêneo gás de elétrons interagentes e $\rho(\vec{r})$ é a densidade eletrônica.

Como nessa aproximação, as variações na densidade eletrônica são negligenciadas, isto tende a levar a erros na previsão de *gap* de energia, principalmente para semicondutores. Sendo assim, foram propostas correções para expressar o funcional $E_{xc}[\rho]$ em termos do gradiente da densidade da carga total. Essa aproximação é conhecida como Aproximação do Gradiente Generalizado (GGA) e o funcional é chamado de semi-local e pode ser expressa por

$$E_{xc}^{GGA}[\rho(\vec{r})] = \int f(\rho(\vec{r}), \nabla[\rho(\vec{r})]) d\vec{r}. \quad (2.21)$$

Existem vários parâmetros para a construção do funcional $E_{xc}^{GGA}[\rho(\vec{r})]$ no formalismo GGA. Neste trabalho, utilizou-se os desenvolvidos por Perdew-Burke-Erzenhoh [56] (PBE), balizando a relação com o custo computacional. Em geral, os funcionais GGA são eficientes para descrever ligações químicas covalentes, metálicas, iônicas e pontes de hidrogênio. No entanto, falham no cálculo de forças mais fracas, como as interações de Van der Waals.

Além dos funcionais mencionados, existem outros, como os híbridos e os funcionais (híbridos) de longo alcance que são mais adequados para descrever algumas propriedades, tais como, as geometrias de equilíbrio, potenciais de ionização, frequências vibracionais, polarizabilidades em moléculas maiores e transferência de carga [57, 58].

Para descrever sistemas de elétrons fortemente correlacionados, especialmente em metais de transição e óxidos de metais de transição (como é o caso do NiO), faz-se necessário um outro funcional, dentro de uma abordagem denominada DFT+U, sendo U o termo de Hubbard. Isto é, U é o potencial de forte repulsão coulombiana entre os elétrons localizados nos orbitais 3d ou 4f em íons metálicos [59].

2.3.4 Aproximação DFT+U

Mott foi um dos primeiros a perceber que as interações eletrônicas não eram adequadamente descritas e essa deficiência foi reduzida por Hubbard ao inserir as interações eletrostáticas no hamiltoniano. O método DFT+U introduz correções para os estados localizados para melhor descrever as estruturas eletrônicas de metais de transição como NiO, MnO, FeO, reduzindo as divergências entre os resultados teóricos e os observados experimentalmente, em relação aos valor de energia de *bandgap* e momento magnético [60].

Esse funcional pode ser escrito ao adicionar um termo de correção ao funcional LDA/GGA. Logo $E = E_{LDA}(\rho) + E_{Hubbard}(n_i)$, sendo n_i o número de ocupação ou elétrons presentes no sítio i . Esse termo aditivo é um funcional em função de n_i , de forma a melhorar o método DFT para esses sistemas. O termo de correção DFT+U é geralmente pensado para ser um tratamento de campo médio explícito da energia de troca e correlação gerada pelos sítios correlacionados, dentro do modelo de Hubbard. O termo Hubbard U é o parâmetro de interação efetivo que caracteriza a repulsão de Coulomb no local entre os elétrons no orbital 3d [61, 62]. O funcional LSDA+U pode ser expresso em termos de matriz de densidade como

$$E_{xc}^{LSDA+U} = E_{xc}^{LSDA} + \frac{U - J}{2} \sum_{\sigma} \left[\sum_m n_{mm}^{\sigma} - \sum_{mm'} n_{mm'}^{\sigma} n_{m'm}^{\sigma} \right] \quad (2.22)$$

sendo J o parâmetro de interação de troca spin-spin, $n_{mm'}^\sigma$ é o elemento (mm') da matriz de densidade de d elétrons com a configuração de *spin* σ e os números quânticos magnético m e m' .

Portanto, o elemento de matriz mm' do potencial de troca e correlação LSDA+U pode ser obtido da eq. (2.22)

$$V_{mm'}^\sigma = \frac{\delta E^{LSDA+U}}{\delta n_{m'm}^\sigma} = \frac{\delta E^{LSDA}}{\delta n_{m'm}^\sigma} + (U - J) \left[\frac{1}{2} \delta_{mm'} - n_{mm'}^\sigma \right] \quad (2.23)$$

Em 1998, uma importante contribuição foi dada por Pickett *et al.* que, embora refinando ligeiramente os funcionais, introduziu uma técnica de resposta linear para calcular os parâmetros de Hubbard [63]. U e J são determinados a partir das relações

$$U = \epsilon_{3d}^\uparrow \left(\frac{\bar{n}}{2} + \frac{1}{2}, \frac{\bar{n}}{2} \right) - \epsilon_{3d}^\uparrow \left(\frac{\bar{n}}{2} + \frac{1}{2}, \frac{\bar{n}}{2} - 1 \right) \quad (2.24)$$

em que a ocupação d difere por unidade em torno de uma polarização média de unidade, e

$$U = \epsilon_{3d}^\uparrow \left(\frac{\bar{n}}{2} + \frac{1}{2}, \frac{\bar{n}}{2} - \frac{1}{2} \right) - \epsilon_{3d}^\downarrow \left(\frac{\bar{n}}{2} + \frac{1}{2}, \frac{\bar{n}}{2} - \frac{1}{2} \right) \quad (2.25)$$

que é uma diferença entre os autovalores para a polarização de spin para cima e para baixo. O termo \bar{n} é o valor da densidade de carga LDA, $\epsilon_{3d}^\uparrow(n^\uparrow, n^\downarrow)$ e $\epsilon_{3d}^\downarrow(n^\uparrow, n^\downarrow)$ são os autovalores 3d *spin-up* e *spin-down*, respectivamente, para as ocupações n^\uparrow e n^\downarrow .

Na prática, os termos U e J são frequentemente combinados redefinindo U como um valor efetivo (U_{eff}), em que $U_{eff} = U - J$ e definindo $J = 0$, como foi tratado neste trabalho, no Capítulo 3.

2.3.5 Cálculo das Propriedades Óticas

As propriedades óticas descrevem a interação entre a luz e a matéria. Quando a luz incide sobre um sólido, podem ocorrer três fenômenos básicos: absorção, reflexão e transmissão. Isso significa que a luz, ao passar pelo meio material, pode ter seu vetor de propagação e/ou intensidade modificados. A absorção, geralmente, envolve considerável troca de energia com os centros de absorção, podendo levar a matéria (moléculas, íons, etc.) à estados de excitação eletrônica. Uma fração da radiação absorvida é emitida em frequência menor que a radiação incidente e outras frações são perdidas por processos não radioativos (calor). O processo de reflexão acontece quando parte da radiação incidente reflete das superfícies externa e interna. E, por fim, a transmitância ocorre quando parte da radiação atravessa o material [64, 65, 66].

Na Figura 2.10, tem-se um feixe de luz incidente no meio ótico. Parte dessa luz pode sofrer reflexão difusa ou especular, parte pode penetrar o material e ser absorvida ou espalhada e parte pode ser transmitida. Os fenômenos de fluorescência e luminescência também podem ocorrer.

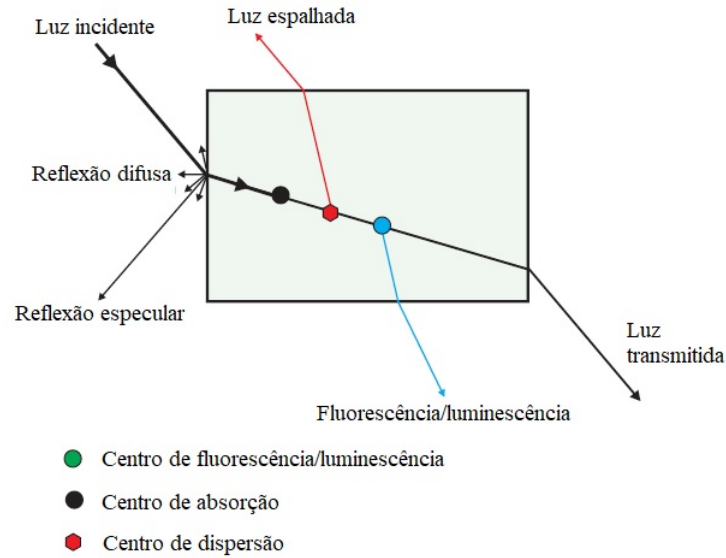


Figura 2.10 – A interação da luz com um sólido e processos óticos decorrentes dessa interação.

Fonte: Adaptado de Tilley (2013) [64].

Coefficiente de absorção

A absorção de luz é uma propriedade fundamental dos materiais semicondutores. A absorção de luz pode ser expressa em termos do coeficiente α , definido como sendo a taxa relativa de diminuição da intensidade da luz, I , ao longo de seu caminho de propagação (z). Considerando um feixe inicialmente se propagando na direção z , com intensidade $I(z)$ na posição z , o decrescimento de sua intensidade infinitesimal é dada por

$$dI = -\alpha I(z) dz. \quad (2.26)$$

Integrando a equação acima em $[0, z]$ e reorganizando-a, obtém-se a **Lei de Beer**

$$I(z) = I_0 e^{-\alpha z}, \quad (2.27)$$

em que I_0 é a intensidade ótica em $z = 0$. Podemos ver que com essa equação a intensidade do feixe de luz diminui exponencialmente, à medida que ela vai sendo absorvida pelo meio [67, 68].

Índice de Refração Complexo e a Função Dielétrica

Uma das constantes óticas mais importantes de um material é seu índice de refração, que em geral depende do comprimento de onda da onda eletromagnética (EM), por meio de uma relação chamada dispersão. Em materiais onde uma onda EM perde sua energia durante sua propagação, o índice de refração torna-se complexo (\tilde{n}) e pode ser definido por

$$\tilde{n} = n + ik. \quad (2.28)$$

sendo a parte real, n , o índice refrativo padrão ($n = c/v$), para o qual c é a velocidade da luz no vácuo e v é a velocidade da luz no meio. A parte imaginária (κ) é chamada de *coeficiente de extinção* [65, 67].

Ao se propagar através do material, a radiação perde energia de modo que é possível definir uma propriedade denominada coeficiente de absorção que indica a fração de energia perdida por unidade de espessura do material. O coeficiente de absorção está relacionado com a parte imaginária do índice de refração através da expressão

$$\alpha = \frac{2k\omega}{c} = \frac{4\pi k}{\lambda}, \quad (2.29)$$

onde ω é a frequência angular ($\omega = 2\pi c/\lambda$) e λ é o comprimento de onda no espaço. Essa expressão pode ser encontrada considerando-se as relações da ótica linear para a propagação de uma onda EM plana através de um meio com índice de refração complexo, na direção z [66].

Pode-se explicitar as relações entre a função dielétrica ($\epsilon(\omega)$) e as constantes óticas [67], sendo escrita como

$$\tilde{\epsilon}(\omega) = \epsilon_{Real}(\omega) + i\epsilon_{Img}(\omega) = \tilde{n}^2 = (n + ik)^2 \quad (2.30)$$

então,

$$\epsilon_{Real}(\omega) = n^2 - k^2 \quad e \quad \epsilon_{Img}(\omega) = 2nk. \quad (2.31)$$

Em contrapartida, pode-se reescrever

$$n = \left[\frac{\epsilon_{Real} + (\epsilon_{Real}^2 + \epsilon_{Img}^2)^{1/2}}{2} \right]^{1/2} \quad (2.32)$$

$$\kappa = \left[\frac{-\epsilon_{Real} + (\epsilon_{Real}^2 + \epsilon_{Img}^2)^{1/2}}{2} \right]^{1/2} \quad (2.33)$$

e

$$\alpha(\omega) = \frac{2\omega}{c} \left[\frac{-\epsilon_{Real} + (\epsilon_{Real}^2 + \epsilon_{Img}^2)^{1/2}}{2} \right]^{1/2}. \quad (2.34)$$

Condutividade ótica

Outra grandeza empregada na caracterização de materiais é a condutividade ótica, definida por

$$\tilde{\sigma}(\omega) = \sigma_{Real} + i\sigma_{Img} = -i\frac{\omega}{4\pi}(\epsilon - 1). \quad (2.35)$$

onde

$$\sigma_{Real} = \frac{\omega\epsilon_{Img}}{4\pi} \quad (2.36)$$

e

$$\sigma_{Img} = (1 - \epsilon_{Real})\frac{\omega}{4\pi} \quad (2.37)$$

Refletância

A função dielétrica de um material é uma quantidade fundamental para determinar várias propriedades óticas, incluindo a refletância (R). A refletância pode ser determinada a partir da função dielétrica ($\tilde{\epsilon}(\omega)$) usando as equações de Fresnel, que descrevem a reflexão da luz em uma interface entre dois meios. Sendo assim, as constantes óticas n e κ relacionam-se com a refletância do material [66]. Para uma interface entre o vácuo (ou ar) e um material, pode-se expressá-la por

$$R = \left| \frac{\sqrt{\epsilon} - 1}{\sqrt{\epsilon} + 1} \right| \quad (2.38)$$

Os cálculos da parte teórica deste trabalho foram realizados usando o *software* SIESTA, com o objetivo de prever propriedades eletrônicas, estruturais, energéticas, magnéticas e óticas dos sistemas escolhidos (NiO e h-BN).

CAPÍTULO 3

ARTIGO 1: Influência do tamanho das nanopartículas de NiO na atividade eletrocatalítica e nas propriedades óticas

Resumo

Devido às suas características, principalmente sua estabilidade química, o óxido de níquel (NiO) tem sido aplicado em diversas áreas de pesquisa, como catálise, supercapacitores eletroquímicos, sensores funcionais, filmes finos, base em células a combustível, materiais magnéticos, fotovoltaicos e optoeletrônicos, dentre outras. Neste trabalho, investigou-se a forte influência do tamanho das nanopartículas de NiO em suas propriedades estruturais, óticas e catalíticas. As amostras de NiO foram sintetizadas pela técnica de coprecipitação (Cp) e calcinadas em diferentes temperaturas, o que resultou em 4 amostras com diferentes tamanhos de cristalitos. As medições da análise termogravimétrica (TG/DTG) revelam que a decomposição total dos precursores ocorre a aproximadamente 545 °C. As medidas de difração de raios X (XRD) mostraram que foi possível a formação de apenas uma fase de NiO a partir de 350 °C. O refinamento de Rietveld indicou um aumento no tamanho do cristalito com o aumento da temperatura e valores negativos de deformação associados ao encolhimento da rede cristalina. Os dados de espectroscopia vibracional (infravermelho e Raman) mostraram quebra de simetria e imperfeições/defeitos nas nanopartículas de NiO sintetizadas. As propriedades óticas dessas amostras foram estudadas por espectrofotometria na região do ultravioleta, visível e infravermelho próximo (UV-Vis-NIR). Os valores de energia do *bandgap* foram influenciados pelo tamanho das nanopartículas, bem como pela existência de deformações/vacâncias na rede cristalina. Esses valores diminuíram com o aumento do tamanho das nanopartículas. Além disso, as deformações na rede podem ter proporcionado a absorção extra de luz na região do visível. Foi observado através das curvas de condutividade ótica que as amostras apresentaram excelente fotoresposta. Os resultados experimentais das propriedades óticas foram comparados com os resultados teóricos obtidos através da Teoria do Funcional da Densidade (DFT). Apesar das limitações computacionais e da dificuldade de descrever o efeito dinâmico apresentado pelos orbitais 3d do níquel (Ni), foi possível obter resultados satisfatórios, dentro da mesma ordem de grandeza. Em relação ao desempenho eletrocatalítico, todas as amostras se comportaram como excelentes catalisadores (sobrepotencial de 312-335 mV para uma densidade de corrente de 10 mA/cm²) para Reação de Evolução de Oxigênio (OER) em meio alcalino.

Palavras-Chave: Nanopartículas de NiO; Propriedades Óticas; Atividade Eletrocatalítica; Reação de Evolução de Oxigênio (OER); Teoria do Funcional de Densidade (DFT); Siesta.

Abstract

The study of nanomaterials has become increasingly fascinating, as their size can generate unusual behaviours, changing their properties. Due to its characteristics, mainly its chemical stability, nickel oxide (NiO) has been applied in several research areas, such as catalysis, electrochemical supercapacitors, functional sensors, thin films, fuel cell base, magnetic, photovoltaic and optoelectronic materials, among others. In this work, the strong influence of the size of NiO nanoparticles on their structural, optical and catalytic properties was investigated. The NiO samples were synthesized by the coprecipitation technique (Cp) and calcined at different temperatures, which resulted in 4 samples with different crystallite sizes. Thermogravimetric analysis (TG/DTG) measurements reveal that total precursor decomposition occurs at approximately 545 °C. X-ray diffraction (XRD) measurements showed that it was possible to form only one NiO phase from 350 °C. Rietveld refinement indicated an increase in crystallite size with increasing temperature and negative strain values, associated with crystal lattice shrinkage. Vibrational spectroscopy data (infrared and Raman) showed symmetry breaking and imperfections/defects in the synthesized NiO nanoparticles. The optical properties of these samples were studied by spectrophotometry in the ultraviolet-visible and near-infrared (UV-Vis-NIR) region. The bandgap energy values were influenced by the size of the nanoparticles, as well as by the existence of deformations/vacancies in the crystal lattice. These values decreased with the increasing size of the nanoparticles. Furthermore, the deformations in the lattice provided extra light absorption in the visible region. It was observed through the optical conductivity curves that the samples showed excellent photoresponse. The experimental results of the optical properties were compared with the theoretical results obtained through the Density Functional Theory (DFT). Despite the computational limitations and the difficulty of describing the dynamic effect presented by the 3d nickel (Ni) orbitals, it was possible to obtain satisfactory results, within the same order of magnitude. Regarding the electrocatalytic performance, all samples behaved as excellent catalysts (overpotential of 312-335 mV for a current density of 10 mA/cm²) for Oxygen Evolution Reaction (OER) in an alkaline medium.

Keywords: NiO nanoparticles; Optical Properties; Electrocatalytic Activity; Oxygen Evolution Reaction (OER); Density Functional Theory (DFT); Siesta.

3.1 Introdução

As nanopartículas de óxido de níquel (NiO) têm atraído grande atenção, nos últimos anos, em função das suas propriedades físicas. Devido à sua excelente estabilidade química, este óxido tem aplicações promissoras em diversas áreas do conhecimento. Assim, as nanopartículas de NiO são frequentemente utilizadas como material base em células a combustível, filmes finos, supercapacitores eletroquímicos e materiais magnéticos [3]. Outras aplicações tecnológicas são células solares, materiais fotovoltaicos e optoeletrônicos e camadas de sensores funcionais em sensores químicos [2, 4, 5].

Materiais à base de NiO têm sido utilizados como eletrocatalisadores para a reação de evolução de oxigênio (OER). Portanto, é necessário o desenvolvimento de eletrocatalisadores de alto desempenho para essas reações, dada a relevância deste processo na eletrólise da água e produção de H₂ em células a combustível [69]. Muitos óxidos metálicos têm sido estudados como catalisadores para OER, podemos destacar o RuO₂ e o IrO₂, devido à alta atividade. No entanto, estes não são economicamente viáveis para a produção em larga escala em função de sua escassez e, conseqüentemente, do alto custo. Sendo assim, nos últimos anos, a busca por novos materiais que apresentem uma boa atividade eletrocatalítica e com baixo custo tem ganhado grande destaque no meio científico [70]. Em particular, nanopartículas de NiO mostraram desempenho eficiente como catalisadores para OER e também como sensores, janelas eletrocromáticas inteligentes e aplicações em energia [71, 72, 73].

O NiO é um semicondutor do tipo p, que possui bandas proibidas diretas entre 3,5 e 3,8 eV, com fracas bandas de absorção devido a transições d-d de 3d⁸ elétrons na região do visível [11, 12]. As nanopartículas de NiO se cristalizam com simetria cúbica (grupo espacial Fm-3m), similar a estrutura do NaCl [74]. Possui comportamento antiferromagnético (AFM) com temperatura Néel (TN) de aproximadamente 523 K [14].

Considerando que as propriedades dos materiais dependem de sua escala e que a morfologia e o tamanho de seus cristalitos podem ser gerenciados pela síntese, o valor do *bandgap* pode ser controlado, entre outras características [75]. No presente trabalho, relatamos a influência do tamanho das partículas nas propriedades elétricas, óticas e catalíticas das nanopartículas de NiO produzidas pelo método de coprecipitação (Cp). As propriedades foram obtidas por análise termogravimétrica (TG/DTG), difração de raios X (XRD), microscopia eletrônica de transmissão (TEM), espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FITR), espectroscopia Raman e espectroscopia de absorção molecular na região ultravioleta, visível e infravermelho Próximo (UV-vis-NIR). Além disso, o desempenho eletrocatalítico das nanopartículas de NiO para a OER foi investigado por meio de medidas eletroquímicas.

Os resultados óticos obtidos pelas medidas de UV-vis-NIR também foram simulados pela Teoria do Funcional da Densidade (DFT) para um melhor entendimento das propriedades observadas experimentalmente.

3.2 Métodos - Parte Experimental

3.2.1 Síntese de NiO: Método Coprecipitação (Cp)

Para este estudo, um conjunto de nanopartículas de NiO foi produzido usando o método de coprecipitação (Cp), conforme relatado por Silva *et al.* (2019) [10]. A síntese foi realizada a partir de duas soluções, denominadas A e B. A primeira consistia em ácido acético 2% ($C_2H_4O_2$), na qual se incluiu uma quantidade estequiométrica de níquel (Ni), seguida da adição de quitosana ($C_{56}H_{103}N_9O_{39}$). Esta solução A foi mantida em agitação por 24h. A segunda solução, por sua vez, era composta por glutaraldeído ($C_5H_8O_2$) e NaOH $5,0 \text{ mol.L}^{-1}$. Assim que a solução B atingiu temperatura de 70°C , ambas as soluções (A e B) foram misturadas. A Figura 3.1 é um esquema representativo de como a síntese pelo método de coprecipitação foi realizada.

Uma vez obtido o precipitado, este foi lavado com água deionizada até que o pH atingisse valores entre 8 e 9. Por fim, o precipitado foi seco e calcinado nas temperaturas de 350, 450, 550 e 650°C por 2h em atmosfera de O_2 . Dessa forma, foram obtidas 4 amostras, denominadas por Cp-350, Cp-450, Cp-550 e Cp-650, devido a temperatura de calcinação de cada uma.

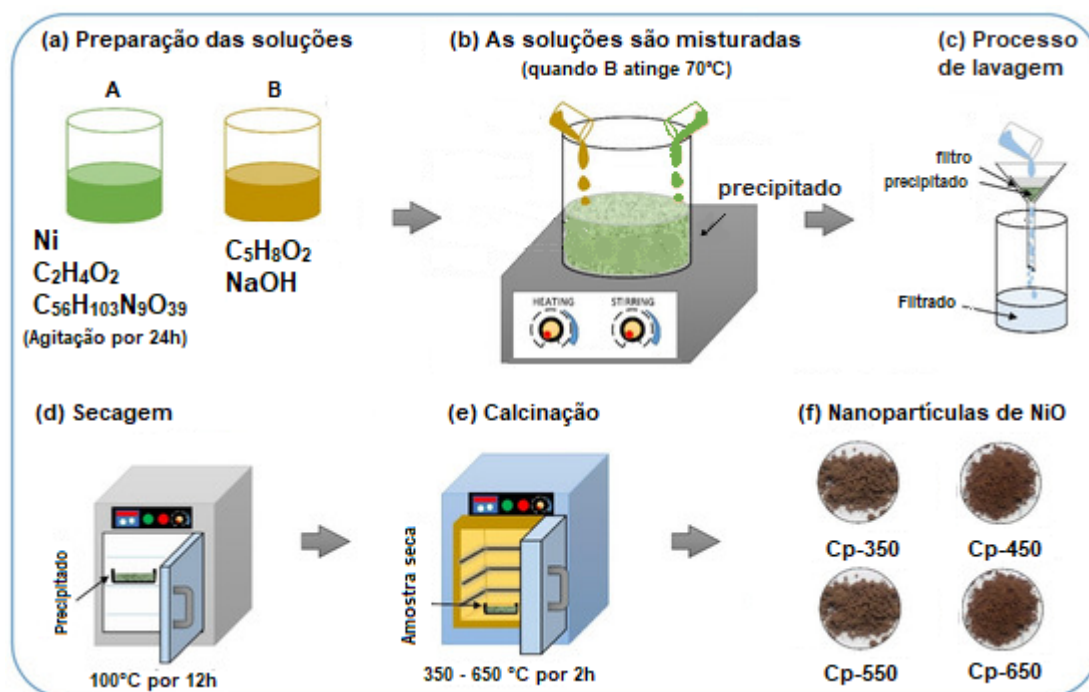


Figura 3.1 – Esquema representativo da síntese de NiO pelo método coprecipitação (Cp).
Fonte: Autoria própria.

3.2.2 Técnicas de Caracterização

3.2.2.1 Análise Termogravimétrica (TG/DTG)

A TG foi conduzida em um instrumento da Netzsch, modelo STA 449 F3. Aproximadamente 5,0 mg de cada amostra foi prensada em um cadinho de alumínio e aquecido até 900 °C, com taxa de aquecimento de 10 °C.min⁻¹ em um fluxo de 60 mL.min⁻¹ de nitrogênio (N₂). Para avaliar a curva do gráfico de TG, utilizou-se a derivada termogravimétrica (DTG), na qual os picos presentes nos gráficos mostraram a temperatura em que a velocidade da reação foi máxima.

3.2.2.2 Difração de raio-X (XRD)

Os experimentos de difração de raios-X foram gerados em um difratômetro de pó da Rigaku miniflex II, usando a geometria de Bragg-Bretano em modo contínuo com uma velocidade de varredura de 1°/min em 2(θ) na faixa de 30° a 90° com passo de 0,02°. Utilizou-se radiação $C_u - K\alpha$ com comprimento de onda $\lambda = 1,54 \text{ \AA}$. Os refinamentos de Rietveld foram realizados usando o *software* Fullprof [76].

3.2.2.3 Microscopia eletrônica de transmissão (TEM)

A informação estrutural e a morfológica das nanopartículas foram obtidas por microscopia eletrônica de transmissão (TEM) usando um microscópio da JEOL-2100 com tensão de aceleração de 200 kV.

3.2.2.4 Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

A espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) foi realizada com um espectrômetro Bruker Vertex 70 FTIR. As amostras foram avaliadas entre 100 e 4000 cm⁻¹, com resolução de 4 cm⁻¹ e 32 acumulações.

3.2.2.5 Espectroscopia Raman

A espectroscopia Raman, por sua vez, foi realizada a temperatura ambiente, usando um espectrômetro Horiba LabRAM HR Evolution Raman, com fonte de excitação de 532 nm

(100 mW), na região de 250 a 1750 cm^{-1} , com tempo de aquisição de 40 s, com 2 acumulações.

3.2.2.6 Espectroscopia de absorção molecular na região Ultravioleta, Visível e Infravermelho Próximo (UV-Vis-NIR)

A espectrofotometria de absorção molecular nas regiões do ultravioleta, visível e infravermelho próximo foi realizada utilizando-se um espectrofotômetro da Shimadzu, modelo UV-2600, em $2(\theta)$ com passo de $0,1^\circ$. Utilizou-se radiação $C_u - K\alpha$ com comprimento de onda $\lambda = 1,54 \text{ \AA}$. Foram coletadas medidas de refletância e absorbância nos comprimentos de onda (λ) compreendidos entre 220 e 1400 nm. Essa técnica nos permitiu interpretar o comportamento ótico e calcular a energia entre as bandas de valência e de condução (*bandgap*) do NiO.

Com as medidas de absorbância, refletância do NiO, foram calculados o coeficiente de absorção, coeficiente de extinção, índice de refração, condutividade ótica, as partes real e imaginária da função dielétrica e a transmitância.

3.2.2.7 Eletrocatalise - Reação de evolução de oxigênio (OER)

Em geral, as técnicas eletroquímicas possibilitam o estabelecimento de relações diretas entre propriedades elétricas mensuráveis como corrente, potencial, condutividade, resistência ou carga, com algum parâmetro químico intrínseco do analito. Dentre as diversas técnicas classificadas como eletroquímicas, destacam-se pela grande aplicabilidade as técnicas voltamétricas, das quais utilizou-se a voltametria cíclica (CV - *Cyclic Voltammetry*) e a Voltametria de Varredura Linear (LSV - *Linear Sweep Voltammetry*), bem como a espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS - *Electrochemical Impedance Spectroscopy*).

Todos os ensaios ocorreram à temperatura ambiente (25°C) usando solução alcalina (1 M de KOH) como eletrólito. As medidas foram realizadas utilizando um potenciostato/galvanostato Metrohm Autolab PGSTAT204 com um módulo de impedância FRA32M acoplado. Foram utilizados três eletrodos: um de referência de Ag/AgCl, o contraeletrodo de platina e o eletrodo de trabalho, como pode ser visto na Figura 3.2(a). Ao todo foram 8 (oito) eletrodos de trabalho, preparados usando os catalisadores (as amostras de nanopartículas de NiO) depositados sobre um coletor de corrente (espuma de níquel, Espuma-Ni). As peças de Espuma-Ni (Ni 99,8%, porosidade $\geq 95\%$) foram inicialmente sonificadas durante 10 min em HCl 6 M, acetona e água deionizada, respectivamente, para remoção das impurezas de sua superfície, cuja área útil era de 1 cm^2 (Figura 3.2(b)).

Além disso, para a fabricação dos eletrodos de trabalho, foram preparadas tintas catalíticas misturando aproximadamente 5 mg de cada catalisador em uma solução contendo $20 \mu\text{L}$ de

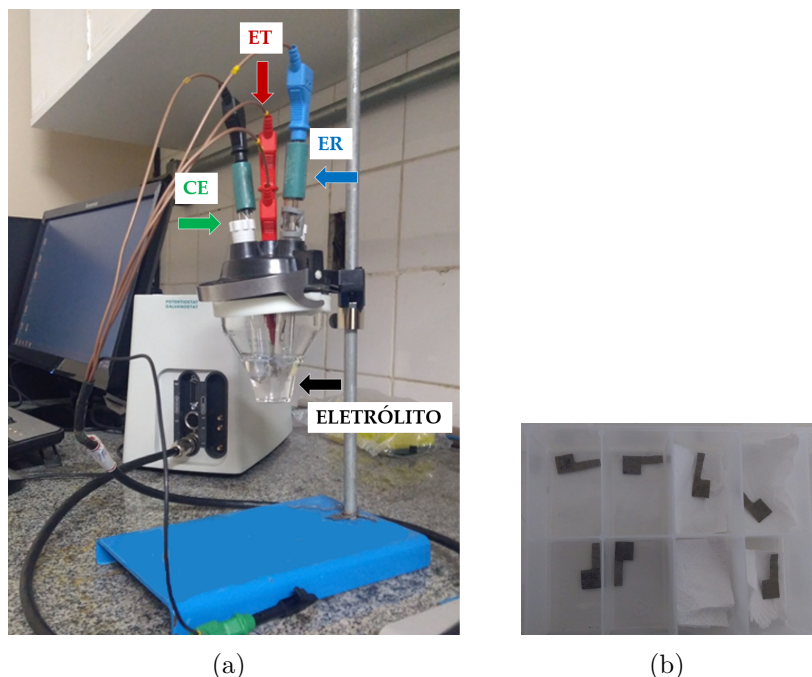


Figura 3.2 – Aparato experimental utilizado para a caracterização electroquímica (a) e as peças de Espuma-Ni (b).

ET: eletrodo de trabalho; CE: contra eletrodo de platina; ER: eletrodo de referência (Ag/AgCl).

Nafion¹¹ (5 % em peso) e 500 μL de isopropanol ($\text{C}_3\text{H}_8\text{O}(\text{H}_3\text{C}-\text{HCOH}-\text{CH}_3)$). O peso do substrato de espuma de Ni foi medido antes da deposição e após a secagem da tinta catalítica para determinar a carga de massa ativa.

O desempenho electroquímico das nanopartículas de NiO foi primeiramente investigado por testes de voltametria cíclica (CV). Essa técnica foi utilizada para investigar o mecanismo de armazenamento de carga e calcular a capacitância da dupla camada eléctrica (CDL), que foi aplicada no cálculo da área electroquimicamente ativa (ECSA - *Electrochemically Active Area*), de acordo com McCrory e colaboradores (2013) e Sagu, Mehta e Wijayantha (2018) [77, 78]. A análise foi realizada entre 1,2 e 1,3 V vs. Ag/AgCl, com taxas de varredura de 5 a 200 $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$. As medidas de polarização anódica para efeitos da avaliação da reação de evolução do oxigênio (OER) foram produzidas através da voltametria de varredura linear (LSV), realizada a 5 $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$. A cinética catalítica foi investigada por meio de análises de gráficos de Tafel, isto é, da curva de polarização, obtidos da equação de Tafel:

$$\eta = a + b \log(j), \quad (3.1)$$

onde η é o sobrepotencial (em mV), j é a densidade de corrente (em $\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$) e os parâmetros a e b são, respectivamente o intercepto relativo à densidade de corrente de troca e a inclinação da

¹¹ O Nafion é um polímero que apresenta domínios hidrofílicos e hidrofóbicos, na qual a cadeia principal possui organização parcialmente cristalina, responsável pela estabilidade morfológica do polímero. À cadeia principal, encontram-se ligados cadeias laterais de perfluoroeter terminadas com um grupo ácido sulfônico, responsáveis pela característica hidrofílica e, conseqüentemente, pela hidratação e mobilidade protônica na membrana. <<https://doi.org/10.1590/S0104-14282008000400005>>

reta de Tafel (*Tafel's slope*) [79]. Os valores de sobrepotencial são calculados a partir de:

$$\eta = E_{RHE} - 1,23V \quad (3.2)$$

sendo E_{RHE} a conversão dos potenciais medidos (corrigidos) para o Eletrodo de Hidrogênio Reversível (RHE) usando a equação de Nernst:

$$E_{RHE} = E_{Ag/AgCl} + 0,59pH + 0,1976 \quad (3.3)$$

com $pH = 13,6$ para 1M de KOH [80].

A frequência de rotação (TOF - *Turnover frequency*) foi calculada de acordo com

$$TOF = \frac{jA}{4Fm} \quad (3.4)$$

onde j representa a densidade de corrente (em $A.cm^{-2}$) obtida em um determinado sobrepotencial, A é a área de superfície do eletrodo ($1 cm^{-2}$), F é a constante de Faraday ($96485 C.mol^{-1}$) e m é o número de moles de Ni, assumindo que todos os átomos metálicos estão envolvidos nas reações [77].

Com o objetivo de investigar as características de transporte dos portadores de carga dentro do eletrodo capacitivo, empregou-se a espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS). Esta técnica mede a impedância dos dispositivos em função da frequência, aplicando uma tensão alternativa de baixa amplitude (0,5 V vs. RHE) sobreposta a um potencial de estado estacionário, usando a faixa de frequência de 10^{-2} a 10^4 Hz e amplitude de tensão de 10 mV. Os espectros de impedância foram analisados usando modelo de circuito equivalente e um procedimento de ajuste de mínimos quadrados não linear implementado no *software* Z View. Com isso, foram gerados os gráficos de Nyquist e Bode.

O teste de cronopotenciometria é realizado para avaliar a estabilidade química/mecânica do eletrodo, como também a resistência à degradação sob condições de operação ininterruptas. Neste ensaio foi aplicada uma densidade de corrente constante ($j = 10 mA.cm^{-2}$) enquanto o potencial era registrado ao longo do tempo por um período de 15h [81].

3.3 Métodos - Parte Teórica

3.3.1 Implementação no código computacional SIESTA

Os cálculos teóricos de estrutura eletrônica e propriedades óticas foram baseados na Teoria do Funcional de Densidade (DFT), implementados através do código *Spanish Initiative for Electronic Simulations with Thousand of Atom* (SIESTA) [46]. Foram utilizados pseudopotenciais de norma conservada. A polarização de *spin* foi incluída em todos os cálculos e uma combinação linear de orbitais atômicos numéricos foi usada para representar uma base dupla- ζ definida com funções polarizadas de *spin* (DZP). Foi empregada a Aproximação de Gradiente Generalizado (GGA)

com a correção de Perdew Burke-Ernzerhof (PBE) dentro do formalismo pseudopotencial de onda plana, foi utilizado para calcular o funcional de troca e correlação [59].

Além disso, foi assumida uma grade, no espaço real, obtida usando um corte de malha de 150 Ry. Utilizou-se o método LDA+U de Anisimov e colaboradores, que combina DFT com o modelo de Hubbard para explicar sistemas cujos os estados eletrônicos estejam fortemente correlacionados [59, 82], assim como ocorre para o NiO. O potencial de interação de Hubbard, $U=4,6$ eV, e potencial de Hund de correlação, $J=0,0$ eV, foram escolhidos para os cálculos [59, 83].

3.4 Resultados e discussão

3.4.1 Análise termogravimétrica (TG/DTG)

Nanopartículas de óxido de níquel foram obtidas pela dispersão de $Ni(NO_3)_2$ em géis de quitosana ($C_{56}H_{103}N_9O_{39}$) reticulada com glutaraldeído ($C_5H_8O_2$), seguida de tratamento térmico. A dissolução da quitosana em meio aquoso ocorreu via protonação e/ou acetilação dos grupos amina, na presença de ácido acético. Na presença de solução alcalina de glutaraldeído, ocorreu a desprotonação dos grupos amina, seguida da formação de ligações de imina entre as cadeias poliméricas formando um gel, com os íons nitrato e níquel homogeneamente dispersos nesta matriz [84, 85].

A Figura 3.3 mostra um processo endotérmico entre 25 – 125°C com 7% de perda de massa, relacionado à liberação de moléculas de água adsorvidas.

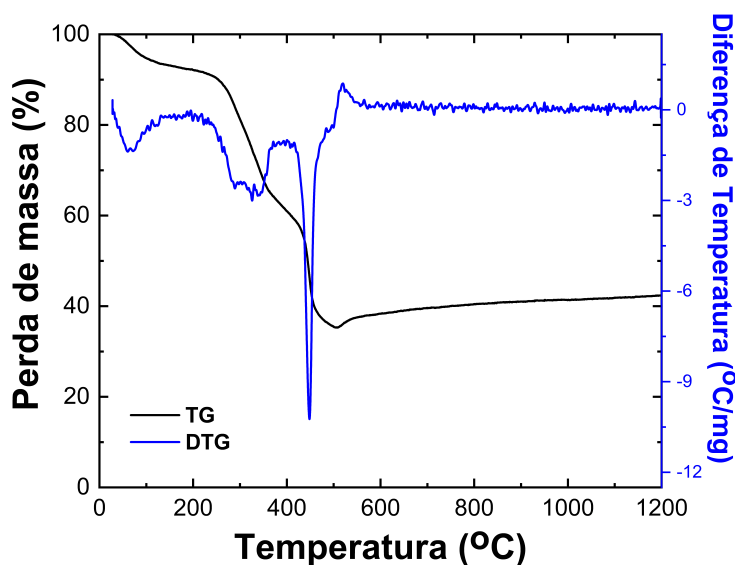


Figura 3.3 – Análise térmica do material precursor para produção de Nanopartículas de NiO.

Observou-se uma baixa quantidade de moléculas de H_2O retidas no material em comparação com a literatura [86], o que indica um alto grau de impedimento nos grupos polares da quitosana. Isso pode ser devido à presença de ligações químicas cruzadas com glutaraldeído e reações de acetilação¹², o que diminui o número de grupos amino disponíveis para ligações de hidrogênio intermoleculares. Destarte, íons de níquel dispersos na rede polimérica também podem interagir com grupos polares, como hidroxilas e amino, por meio de interações íon-dipolo, que também contribuem para a redução da adsorção de água.

A decomposição da rede polimérica ocorre acima de 200°C com processos de desacetilação¹³, quebra das ligações cruzadas e consequente degradação do polímero. Esta temperatura de decomposição é inferior à da quitosana pura e da quitosana reticulada com glutaraldeído na ausência de íons metálicos dispersos na rede polimérica [86].

Em comparação com a quitosana pura, isso se deve à diminuição dos grupos polares amina com a inserção da ligação com as moléculas de glutaraldeído, causando a redução das ligações de hidrogênio intermoleculares e diminuindo a estabilidade térmica. Além disso, a presença de íons de níquel e nitrato diminui drasticamente a temperatura de decomposição. Essa observação pode estar relacionada a processos redox¹⁴ envolvendo esses íons, que podem contribuir para aumentar a taxa de degradação do polímero. A decomposição total do precursor ocorre acima de 545°C, com um evento exotérmico com aumento de massa, provavelmente relacionado à reoxidação de íons de níquel e formação de NiO.

3.4.2 Difração de raios X (XRD)

A Figura 3.4 mostra o refinamento de Rietveld para o padrão de XRD para a amostra Cp-350. A análise das posições e intensidades relativas dos sinais direcionados confirma a presença de fase única com estrutura cúbica de NiO e grupo espacial Fm_3m (ICSD-9866). Os picos de difração situam-se em $2(\theta) \approx 37, 16; 43, 17; 62, 70; 75, 19$ e $79, 17^\circ$ correspondendo a (111), (200), (220), (311) e (222), respectivamente. Os resultados do refinamento de Rietveld para as amostras trabalhadas aqui mostram uma qualidade de ajuste (χ^2) entre 1,33 e 1,76, indicando uma boa concordância entre os padrões experimentais e os calculados.

O tamanho médio das partículas para estas amostras foi calculado a partir da equação de Sherrer, dada por

$$D = \frac{k\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (3.5)$$

em que D é o tamanho do cristalito, k é o fator de forma assumido aqui como 0,90, λ é o

¹² A acetilação (ou etanoilação) é uma reação que introduz um grupo funcional acetila ($CH_3 CO$) em um composto orgânico. <https://doi.org/10.1590/0366-69132018643722406>

¹³ Desacetilação é a remoção do grupo acetila. <https://doi.org/10.1590/0366-69132018643722406>

¹⁴ processos redox são processos químicos que envolvem transferência (troca) de elétrons de uma molécula, átomo ou íon para outro reagente.

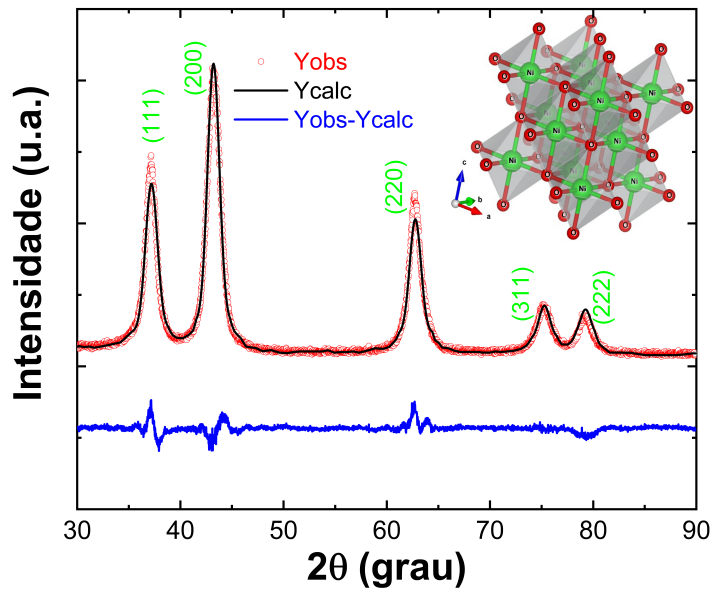


Figura 3.4 – Padrões de XRD para a amostra Cp-350. Os planos correspondentes para esta amostra estão em verde. A inserção mostra a estrutura cristalina para esta amostra obtida do *software* Vesta.

comprimento de onda dos raios-X, β é a largura a meia altura do pico máximo (FWHM) e θ é o ângulo de Bragg [87]. A partir da análise, o tamanho do cristalito da amostra Cp-350 foi de 8,7 nm, enquanto que para a amostra Cp-650 o valor obtido foi de 42,1 nm. Já os parâmetros da célula obtidos foram $a = b = c = 4,1871$ e $4,1777 \text{ \AA}$ para as amostras Cp-350 e Cp-650, respectivamente (Tabela 3.1). A tensão de rede para as amostras trabalhadas aqui foi obtida usando a relação Williamson-Hall (W-H). A equação W-H é definida como:

$$\beta \cos \theta = \frac{k\lambda}{D} + 4\epsilon \sin \theta \quad (3.6)$$

onde: ϵ é a tensão. O suporte da eq.(3.6) foi tomado como um modelo de deformação uniforme (UDM) onde é assumido que a mancha é uniforme em todas as direções cristalográficas, considerando a natureza isotrópica do cristal, onde todas as propriedades do material são independentes da direção ao longo da qual são medidas [88].

A Fig.3.5 mostra $\beta \cos \theta$ versus $4 \sin(\theta)$ para as amostras Cp-350, Cp-450, Cp-550 e Cp-650. As parcelas apresentaram deformação negativa para todas as amostras, esse comportamento pode ser devido à retração da rede que foi observada no cálculo dos parâmetros da rede.

Comportamento semelhante também observado por A. Khorsand Zak *et al.* em amostras de ZnO produzidas pelo método sol-gel [88]. A Tabela 3.1 mostra os parâmetros obtidos a partir do refinamento de Rietveld para essas amostras. Os parâmetros celulares variaram pouco, enquanto percebe-se que a temperatura de calcinação influencia fortemente o tamanho das nanopartículas de NiO.

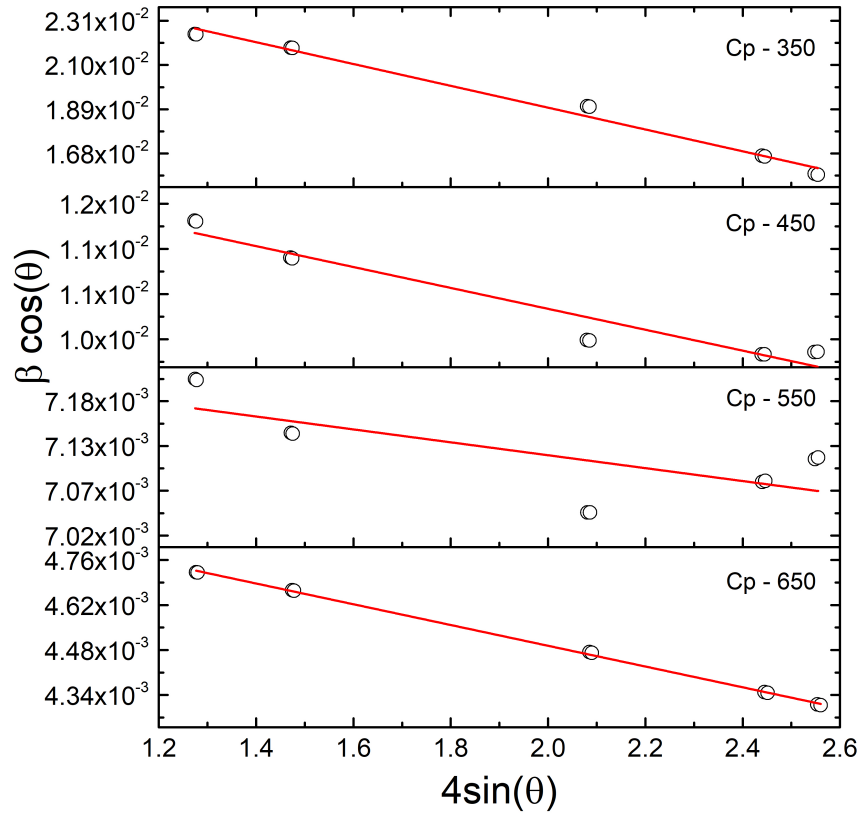


Figura 3.5 – Análise de gráficos W-H para amostras de NiO produzidas pelo método de coprecipitação e calcinadas em diferentes temperaturas.

Tabela 3.1 – Parâmetros do refinamento Rietveld das amostras Cp-350, Cp-450, Cp-550 e Cp-650. Parâmetros de célula $a = b = c$ (Å), tamanho de partícula D (nm), tensão de rede (ϵ) e qualidade do ajuste χ^2 .

Amostras	Parâmetros celulares (Å)	D (nm)	ϵ (10^{-3})	χ^2
Cp-350	4,1871	8,73	-5,18	1,33
Cp-450	4,1868	14,00	-1,16	1,70
Cp-550	4,1855	20,40	-0,73	1,76
Cp-650	4,1777	32,40	-0,32	1,37

3.4.3 Microscopia eletrônica de transmissão (TEM)

As imagens TEM para a amostra Cp-350 são mostradas a seguir (Figura 3.6). Os *clusters* de NiO são claramente observados na Figura 3.6(a). As franjas da rede podem ser observadas na imagem de alta resolução da TEM (HRTEM) exibida na Figura 3.6(b) e indica que para esta amostra a distância interplanar é de quase 0,23 nm, o que é consistente com o espaçamento do plano (200) em um cristal de NiO. Os padrões de difração de elétrons para a área selecionada (SEAD), mostrados na Figura 3.6(c), mostram os anéis de difração dos planos (111), (200) e

(220) que correspondem aos planos de NiO.

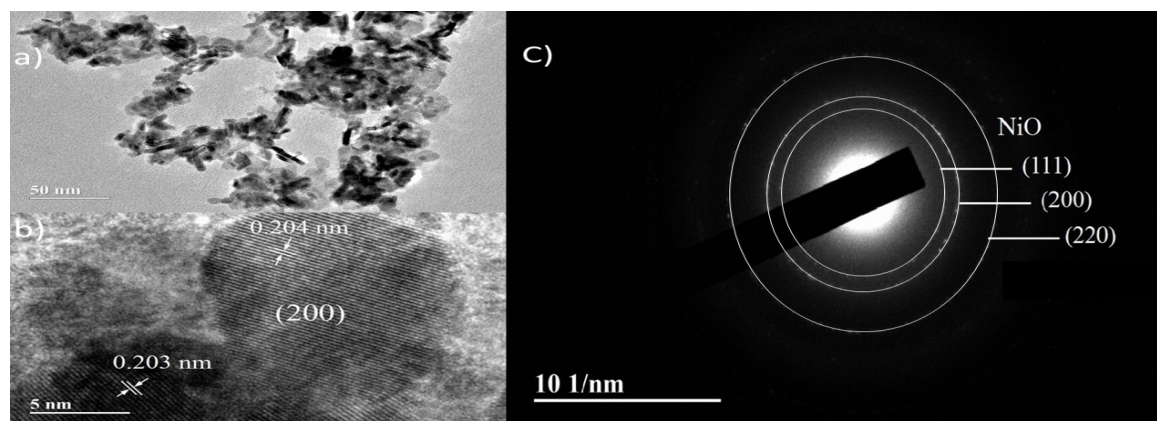


Figura 3.6 – Imagens TEM para amostra Cp-350: aglomerado nanopartículas de NiO (a); TEM de alta resolução (HRTMEM)(b) e eletrônicos de padrão de difração selecionados (SAED) (c).

3.4.4 Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

Os espectros de infravermelho das nanopartículas de NiO obtidas em diferentes temperaturas de calcinação estão na Figura 3.7 e mostram sinais relacionados ao óxido metálico e aos grupos orgânicos na superfície do material. Para a amostra calcinada a 350 °C, observou-se a banda larga centrada em 3570 cm^{-1} e o sinal em 1346 cm^{-1} , relacionados aos modos de vibração de alongamento assimétrico e flexão do grupo O-H, respectivamente. Sinais de alongamento assimétrico, simétrico e deformação angular das ligações C-H são notados em 2927 cm^{-1} , 2847 cm^{-1} , 1487 cm^{-1} , relacionados aos grupos metileno¹⁵ presentes na superfície da amostra. Além disso, foi observada a banda em 1632 cm^{-1} , referente ao alongamento simétrico das ligações C = C. O aumento da temperatura de calcinação levou a uma diminuição pronunciada da intensidade desses sinais. Esta observação está de acordo com os dados da TG/DTG, uma vez que temperaturas mais altas promovem uma maior degradação da quitosana, como apresentado na seção sobre análise termogravimétrica.

Em menor frequência, observamos os sinais referentes aos modos óticos longitudinal (ω_L), transversal (ω_T) e superficial (ω_S) dos fônons óticos [89, 90, 91], confirmando também a formação de NiO em todas as temperaturas de calcinação. Esses sinais são desviados para o vermelho quando comparados ao material a granel, uma vez que os materiais são nanométricos [89], de acordo com os resultados de XRD e TEM.

Para todas as amostras, o sinal mais intenso está relacionado ao fônion ótico transversal (ω_T) próximo a 370 cm^{-1} . Este sinal está relacionado ao movimento da sub-rede de íons Ni^{+2} em

¹⁵ O metileno (também chamado de carbeno) é um radical orgânico ($-\text{CH}_2-$) ou $(:\text{CH}_2)$ que possui carbono divalente altamente reativo.

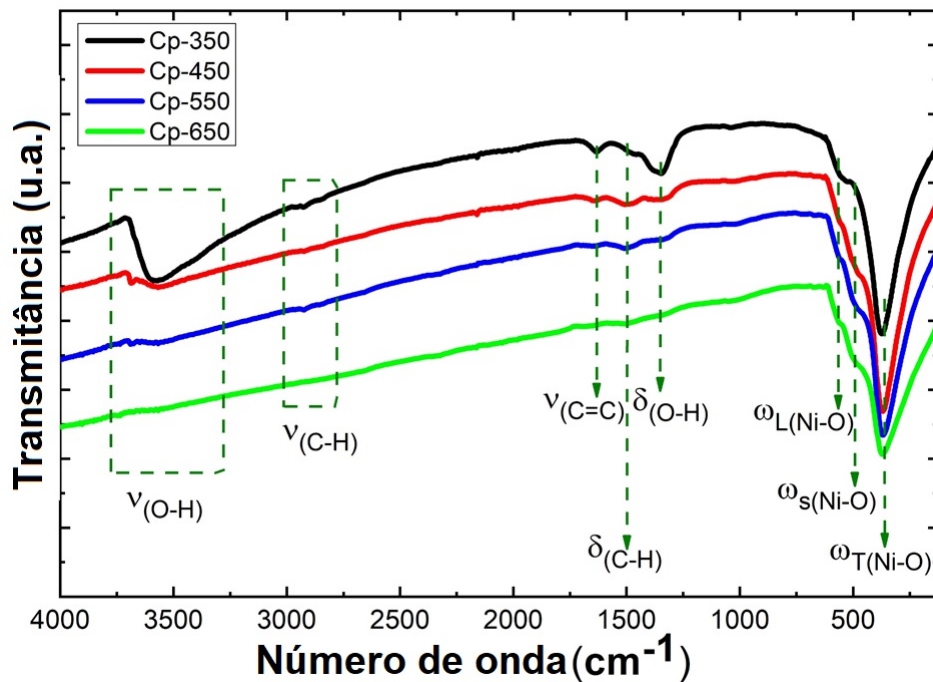


Figura 3.7 – Espectros infravermelhos para amostras Cp-350, Cp-450, Cp-550 e Cp-650 medidos em temperatura ambiente.

um ângulo de 180° oposto à sub-rede de íons O^{2-} [21]. Para a amostra Cp-350, foi observada a ausência do sinal correspondente ao fônon ótico de superfície. Porém, o aumento do tamanho das partículas devido ao aumento da temperatura do tratamento térmico faz com que apareça este sinal. Isso está de acordo com outras nanopartículas e filmes finos de NiO já relatados na literatura [89, 90, 91].

3.4.5 Espectroscopia Raman

A Figura 3.8 mostra os espectros Raman para as amostras Cp-350, Cp-450, Cp-550 e Cp-650 medidas em temperatura ambiente. Os resultados indicam um primeiro pico na faixa de 370 a 430 cm^{-1} que corresponde ao fônon ótico transversal (1TO) [5, 75]. O segundo pico observado na faixa de 510 a 525 cm^{-1} corresponde a um modo de fônon ótico longitudinal de primeira ordem (1LO). Finalmente, uma última banda na faixa de 1080 a 1093 cm^{-1} corresponde ao modo de fônon ótico longitudinal de segunda ordem (2LO). No entanto, as amostras com partículas de menor tamanho (Cp-350 e Cp-450) mostraram um pico adicional na faixa entre 696 a 700 cm^{-1} , que estão relacionados ao modo de fônon ótico transversal de segunda ordem (2TO) [5].

Um destaque nestas amostras é a ausência do pico relacionado à banda de dois magnons (2M), que deveria aparecer aproximadamente em 1500 cm^{-1} , relacionado com a interação de supertroca entre Ni^{2+} e o O ($Ni^{2+} - O - Ni^{2+}$), responsável pelas propriedades de antiferromagnetismo (AFM) nestas amostras. Sabe-se que a supressão da energia das bandas 2 M no espectro Raman

tem sido um assunto recentemente investigado [92, 93, 94]. Em geral, tal comportamento está associado a diminuição no tamanho das nanopartículas [93] e relacionado aos efeitos de excitação ressonante [92]. No caso do resultado obtido por nós, a ausência do pico 2 M pode estar associada ao efeito do tamanho das nanopartículas, conforme mostrado em [93, 94].

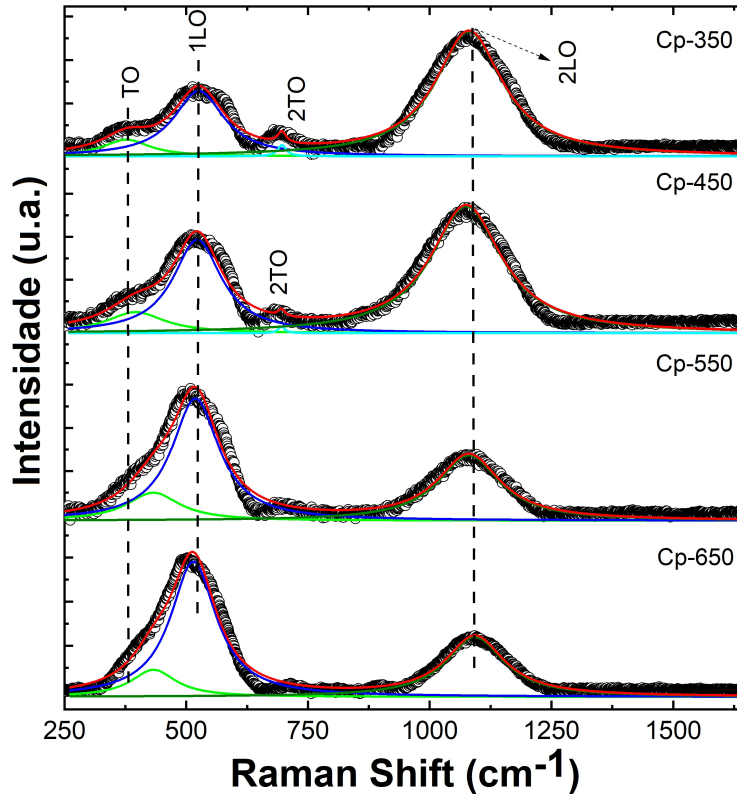


Figura 3.8 – Espectros Raman para as amostras Cp-350, Cp-450, Cp-550 e Cp-650 medidas em temperatura ambiente.

Sabe-se que o surgimento da banda Raman de primeira ordem ocorre devido a imperfeições de quebra de simetria, como defeitos, ou seja, vacâncias de NiO ou desordem na estrutura cristalina. D. Wang *et al.* observaram uma não estequiometria em nanopartículas de NiO com partículas de tamanhos diferentes produzidas pelo método de coprecipitação [95]. Nesse trabalho, foi observado o surgimento de 1TO e 1LO e uma diminuição da razão 1LO/1TO com o aumento do tamanho do grão de NiO. Esse comportamento está associado a efeitos de desordem nas amostras de NiO. Duan *et al.* observaram uma mudança do modo 1LO com o tamanho da partícula, sendo essa mudança do modo 1LO atribuída a defeitos e/ou vacâncias nas nanopartículas [75].

Em nossas amostras também foi observado um deslocamento do modo 1LO com o tamanho da partícula, conforme Figura 3.9. O mesmo comportamento foi observado por Ascencio *et al.* em nanopartículas de NiO com diferentes tamanhos de cristalito [5]. Esses autores observaram um deslocamento do modo 1LO em função do tamanho da partícula (decaimento exponencial). Tal decaimento está associado à formação de defeitos nas nanopartículas de NiO.

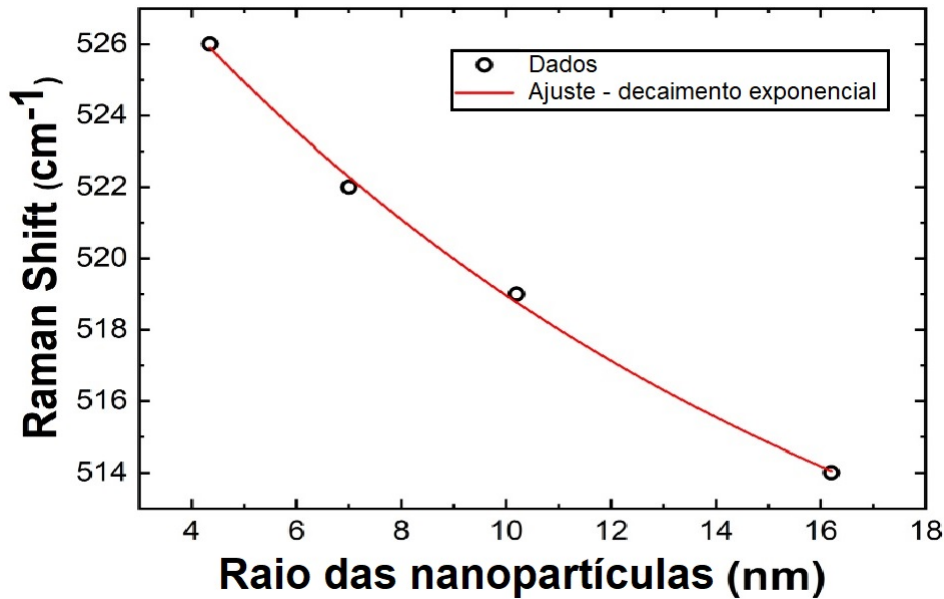


Figura 3.9 – Dependência do modo de fônon óptico longitudinal de primeira ordem (1LO) com o tamanho das nanopartículas de NiO.

3.4.6 Espectroscopia UV-Vis-NIR

As propriedades óticas experimentais de nanopartículas de NiO com diferentes tamanhos produzidas pelo método de coprecipitação foram medidas por espectroscopia UV-VIS-NIR. A partir dos espectros de absorvância, $A(\omega)$, refletância, $R(\omega)$, e transmitância, $T(\omega)=1-[A(\omega)+R(\omega)]$, foi possível obter, além dos valores de *bandgap* ótico, os coeficientes de absorção ($\alpha(\omega)$) e de extinção ($\kappa(\omega)$), condutividade ótica ($\sigma(\omega)$), índice de refração ($n(\omega)$) e as partes real ($\epsilon_R(\omega)$) e imaginária ($\epsilon_{Img}(\omega)$) da função dielétrica ($\epsilon(\omega)$). Esses resultados experimentais foram comparados com os coeficientes óticos obtidos teoricamente via DFT.

Os espectros óticos para as amostras de NiO são mostrados na Figura 3.10. Verificou-se que existem picos de transmitância e de refletância para energias que são próximas às energias de *bandgap* ótico para todas as amostras.

De acordo com Bonomo (2018), Siddique, Ahmed e Tripathi (2019) e Sun *et al.* (2021), o NiO pode apresentar diferentes propriedades, dependendo do método de síntese, bem como das características alcançadas para este material, como por exemplo o seu tamanho ou seu grau de cristalinidade [1, 13, 96]. Sendo assim, destaca-se os heterogêneos espectros de absorção apresentados neste trabalho. Enquanto o espectro da amostra Cp-350 indica uma absorção característica de NiO cristalino, os das amostras Cp-450, Cp 550 e Cp-650 se assemelham aos aludidos por Lin *et al.* (2018) e Sun *et al.* (2021), nos quais a natureza amorfa do NiO leva a absorção de luz nas regiões do visível e infravermelho próximo [13, 97]. Enquanto Sun *et al.* relacionaram esse comportamento à natureza amorfa de sua amostra e à transição da cauda de Urbach, Lin *et al.* associaram com a quantidade de dopagem H e que isso interferiria na concentração de elétrons livres. Além disso, eles observaram que isso poderia ser controlado pelo tempo de calcinação:

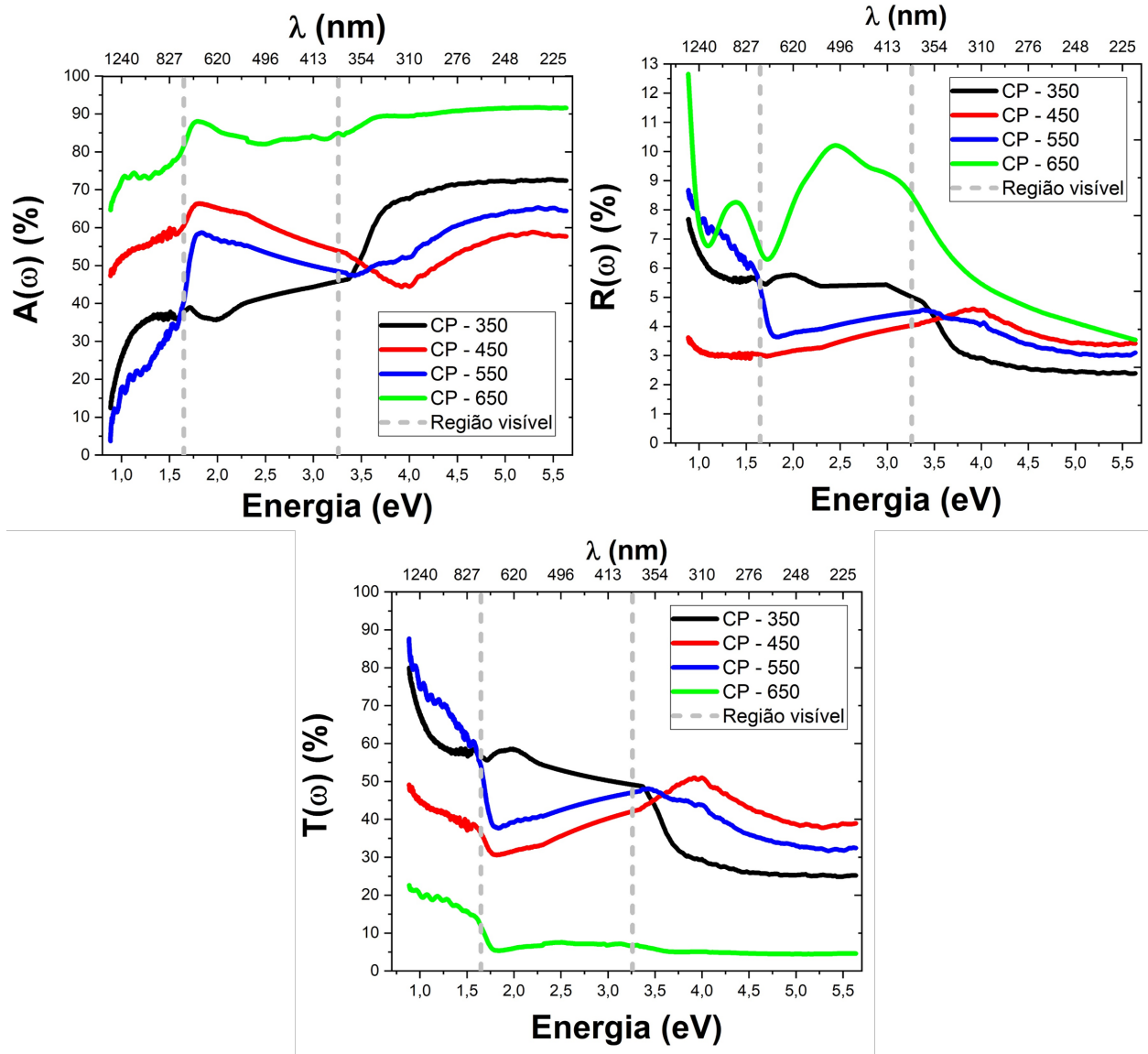


Figura 3.10 – Espectros experimentais de absorvância ($A(\omega)$), refletância ($R(\omega)$) e transmitância ($T(\omega)$) para amostras de NiO.

aumentar esse tempo reduz a quantidade de dopagem de H e, conseqüentemente, a massa de elétrons livres. Com isso, o comportamento observado em nossas amostras pode estar relacionado à defeitos/imperfeições e à transição da cauda de Urbach, favorecendo o transporte de elétrons e a absorção extra de luz nas regiões Vis e NIR.

Coefficiente de absorção, *bandgap* de energia e energia de Urbach

Os valores do coeficiente de absorção experimental (α) do NiO variaram dentro do intervalo de 10^5 - 10^6 cm^{-1} entre as regiões ultravioleta (UV) e visível (VIS) do espectro de radiação (Figura 3.11). As bordas de absorção experimentais foram observadas na região UV, entre 361 nm (Cp-450) e 369 nm (Cp-650), conforme consta na Tabela 3.3. Contudo, a curva do coeficiente de absorção pode estar associada à existência de campo elétrico no cristal, ao espalhamento inelástico

de fótons por portadores de carga ou à própria deformação da rede, ou seja, à imperfeições e desordem no material [98].

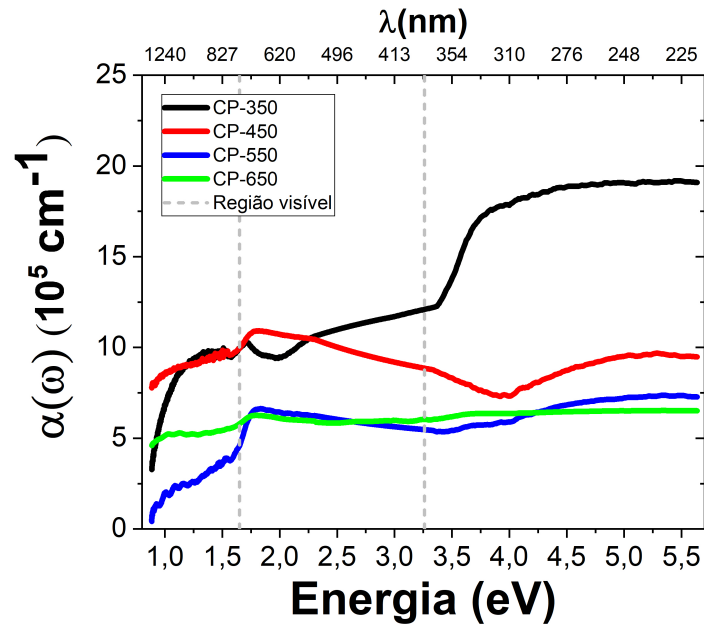


Figura 3.11 – Coeficiente de absorção experimental para NiO.

Foi observada absorção extra de luz na região do visível do espectro eletromagnético para as amostras Cp-450, Cp-550 e Cp-650. Resultados semelhantes foram observados por Sun *et al.* e Lin *et al.* em amostras de NiO [13, 97]. O aumento da faixa de absorção abre possibilidades para novas aplicações, como na fotocatalise artificial, uma vez que tal aumento pode ser em decorrência de um grande número de sítios ativos e configuração eletrônica adaptável, devido a flexibilidade da rede [97].

Para provar a existência de defeitos na rede cristalográfica das nanopartículas aqui trabalhadas, calculamos a energia de Urbach (U_E - Urbach's energy), da qual podemos obter a relação entre o coeficiente de absorção, bem como entre o espectro de absorção e a estrutura das nossas amostras. Como é bem conhecido, a energia da cauda de Urbach é a energia do fóton abaixo dos valores da energia de *bandgap* ótico (E_g), para a qual é possível observar transições óticas devido a deformações não homogêneas, limites de grão, desordem, níveis de defeito e estados deslocalizados nas amostras preparadas [13, 96, 98, 99].

A largura da cauda de Urbach pode ser calculada usando a relação

$$\alpha = \alpha_0 \exp \frac{h\nu}{U_E} \quad (3.7)$$

onde α_0 é uma constante intrínseca ao material e $h\nu$ é a energia do fóton [100]. Os valores de U_E foram calculados para todas as amostras, considerando o inverso do coeficiente angular obtido a partir do ajuste linear ao gráfico de $\ln \alpha$ em função de $h\nu$ (Tabela 3.2).

Os valores de U_E foram calculados considerando o inverso do coeficiente angular obtido a partir do ajuste linear de $\ln(\alpha)$ em função de $h\nu$ [13, 96, 101], ver Tabela 3.3. Neste trabalho,

os valores de U_E podem explicar os diferenciados comportamentos das amostras e justificar a captura extra de luz para os comprimentos de ondas acima da borda de absorção, como observado para as amostras Cp-450, Cp-550 e Cp-650. Espectros de absorção similares foram observados para outras amostras de NiO [13, 96, 97, 98].

No entanto, a amostra Cp-350 mostra um valor de $U_E \approx 0,28$ eV. Valores baixos de U_E refletem uma boa estabilidade estrutural. A espectroscopia de refletância é sensível ao tamanho das partículas, então podemos estimar o *bandgap* dessas amostras. A Figura 3.12 mostra os espectros de refletância transformados para amostras Cp-350, Cp-450, Cp-550 e Cp-650 usando a função Kubelka-Munk ou função de remissão $F(R_\infty)$, dado por:

$$[F(R_\infty).h\nu]^{1/\gamma} = B(h\nu - E_g) \quad (3.8)$$

onde R_∞ é a refletância da amostra com espessura infinita, pois a contribuição do porta-amostra é desprezível, h é a constante de Planck, ν é a frequência do fóton, E_g é a energia do *bandgap* ótico e B é uma constante. O fator $1/\gamma$ depende da natureza da transição eletrônica. Para amostras com transição indireta, $1/\gamma$ assume o valor 1/2 [102, 103].

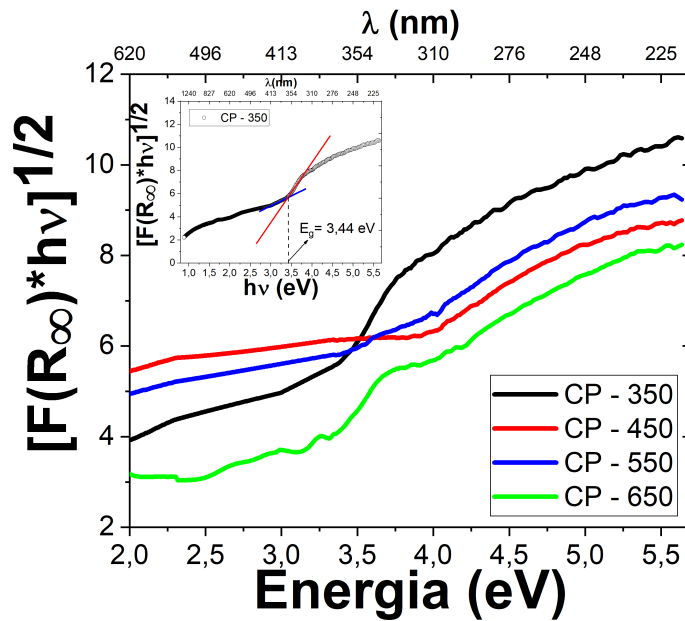


Figura 3.12 – Espectro de refletância transformado para amostras Cp-350, Cp-450, Cp-550 e Cp-650. A inserção mostra o método de linha de base para a obtenção do *bandgap* para a amostra Cp-350.

Para estimar os valores de *bandgap* dessas amostras trabalhadas aqui, usou-se o gráfico de Tauc modificado com o método da linha de base [103], que é mostrado na inserção da Figura 3.12 para a amostra Cp-350. Este procedimento produz $E_g = 3,44$ eV para a amostra Cp-350 (Tabela 3.2). A redução de E_g com o aumento do tamanho das nanopartículas foi observada por medidas de espectroscopia Raman (ver Figura 3.8), onde relatamos que tal desvio dos modos 1LO em relação ao diâmetro das partículas pode estar associado à formação de defeitos e/ou não estequiométricos em NiO nanopartículas.

Tabela 3.2 – Valores experimentais do *bandgap* ótico (E_g) e energias da cauda de Urbach (U_E) das amostras de NiO preparadas pelo método de coprecipitação (Cp).

Amostras	E_g (eV)	U_E (eV)
Cp-350	3,44	0,28
Cp-450	3,40	0,36
Cp-550	3,38	0,31
Cp-650	3,35	0,40

Uma diminuição nos valores de E_g também foi observada por Thota *et al.* (2013) em nanopartículas de NiO com diferentes tamanhos de cristalitos [104]. Neste trabalho, os autores associaram a diminuição dos valores de E_g com a não estequiometria das nanopartículas e presença de excesso de oxigênio ou formação de defeitos. Resultados semelhantes também foram observados em óxidos como TiO₂, ZnO₂ e CeO₂ [105, 106, 107].

A diminuição da energia do *bandgap* ótico mostra que a redução do tamanho das nanopartículas proporciona também uma melhoria na propriedade elétrica. Entretanto, isso depende, dentre outros fatores, do grau de desordem de sua rede cristalina [100]. Ou seja, quanto maior o valor de U_E , menor é a estabilidade estrutural da amostra e maior a concentração de defeitos, como pôde ser inferido principalmente pelas amostras Cp-450 e Cp-650.

Coefficiente de extinção (ou índice de absorção)

Na Figura 3.13 tem-se as curvas do coeficiente de extinção (ou índice de absorção) em função da energia. Essa grandeza está diretamente relacionada com o coeficiente de absorção (α) do meio e pode ser calculada por

$$\kappa(\omega) = \frac{\alpha\lambda}{4\pi} \quad (3.9)$$

onde λ é o comprimento de onda do fóton incidente [98].

Para as amostras Cp-450 e Cp-650, os valores de κ foram mais elevados na região do infravermelho ou do visível e diminuem na região do ultravioleta, ou seja, diminuem juntamente com o comprimento de onda, assim como observado por Usha *et al.* (2018) para nanopartículas de NiO sintetizadas pelo método de sol-gel [108]. Outro fato relevante a ser mencionado é que na região do visível a curva do coeficiente de extinção declina monotonamente. Este resultado é um indicativo de perdas óticas causadas por ondas de absorção e espalhamento [108]. Os valores médios de κ na região do visível foram da ordem de 10^{-1} . E esses valores médios diminuíram com o aumento da temperatura de calcinação, isto é, com o aumento do tamanho das nanopartículas, indo de 0.47 (Cp-350) a 0.27 (Cp-650). Valores foram listados na Tabela 3.3.

Além disso, os valores de κ foram diferentes de zero para energias menores que a energia correspondente a borda de absorção fundamental. Este é um indicativo da influência de imperfeições na rede e de aglomeração de nanopartículas, o que corrobora as medidas de XRD, Raman e TEM apresentadas neste trabalho.

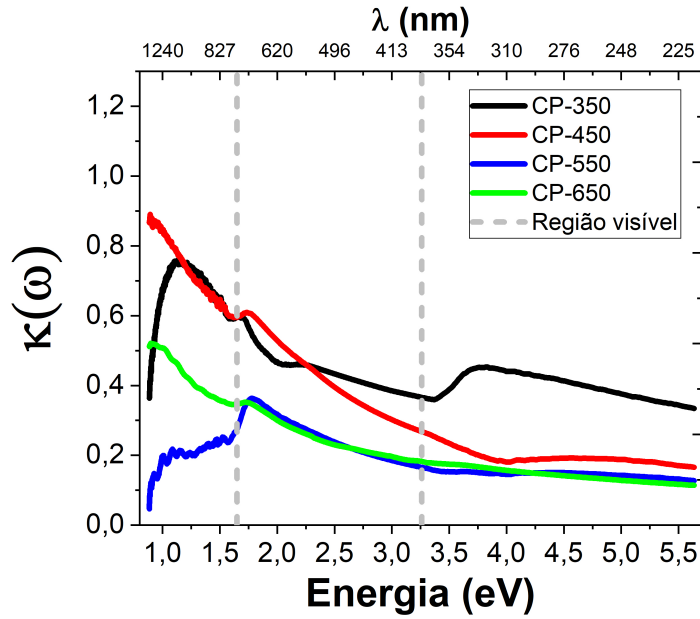


Figura 3.13 – Coeficiente de extinção experimental (κ) para NiO.

Índice de refração

O índice de refração (n) retrata a interação entre a radiação e o material, evidenciando campos locais, velocidade de fase da luz e polarização eletrônica dentro do material. Neste trabalho, para traçar a curva experimental do índice de refração (n) em função da energia do fóton (Figura 3.14), utilizamos a relação dada por

$$n = \frac{1}{T_s} + \left(\frac{1}{T_s - 1}\right)^{\frac{1}{2}} \quad (3.10)$$

onde T_s é o coeficiente de transmissão (em %) [109].

Em função das deformações de rede, inferidas pela cauda de Urbach, ocorreu uma redução no valor do índice de refração estático, sendo as amostras Cp-450 e Cp-650 as que apresentaram os menores valores (Tabela 3.2). Em geral, os valores de índice de refração mais altos ocorrem para os menores valores de *bandgap*, evidenciando a forte relação entre n e E_g [99]. Para as amostras Cp-350 e Cp-650, os valores obtidos foram 2,09 e 1,55, respectivamente (Tabela 3.3). Valores semelhantes foram relatados por Gomaa *et al.* (2017) em filmes finos de NiO [110].

Conforme mostrado na Figura 3.14, observa-se que os valores de $n(\omega)$ diminuíram, formando um ligeiro vale na faixa de comprimento de onda entre 300 e 450 nm, conhecida como região de dispersão normal. Esse comportamento pode ser entendido devido à alta transmissão e ao baixo valor do coeficiente de absorção (Figuras 3.11 e 3.10, respectivamente) nesta região de comprimento de onda (300-450nm). Percebe-se que todas as amostras, exceto a Cp-350, exibiram dispersão anômala na região do visível. Ou seja, o índice de refração aumentou com o aumento do comprimento de onda. Já na região do IR encontram-se os valores de mínimo para $n(\omega)$. O comportamento observado para as amostras Cp-450, Cp-550 e Cp-650 pode ser elucidado devido

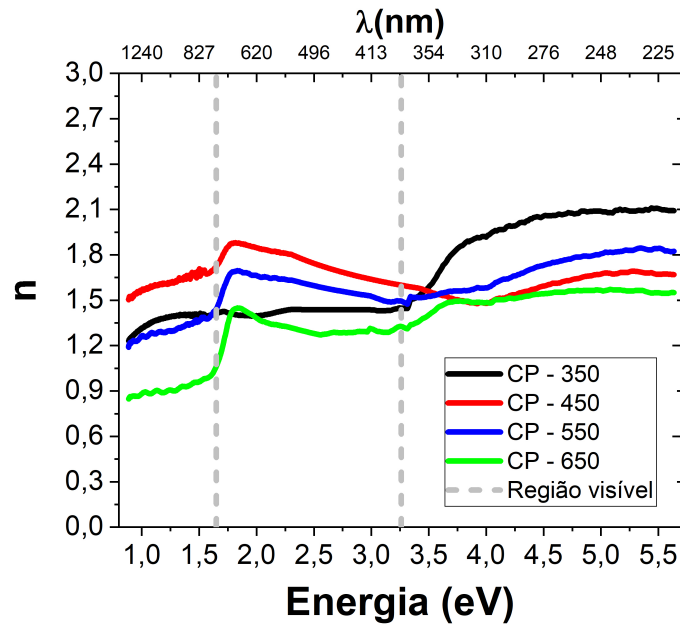


Figura 3.14 – Índice de refração experimental para NiO.

às deformações da rede, em consonância com os valores observados para a energia da cauda de Urbach [99].

Para amostras de NiO sintetizadas por outras rotas, os valores de $n(\omega)$ variaram entre 1,79 e 2,60, dependendo de como foram calculados. Existem várias relações empíricas entre o índice de refração e a energia de *bandgap* ótico, dadas como correlações generalizadas, aplicáveis de acordo com o tipo de material. Ainda assim, os resultados experimentais apontados neste trabalho são coerentes com a literatura [96, 99, 108, 110, 111].

Condutividade ótica

A condutividade ótica, $\sigma(\omega)$, descreve a condutividade elétrica devido à excitação ótica, obtida por

$$\sigma(\omega) = \frac{\alpha n c}{4\pi} \quad (3.11)$$

onde α é o coeficiente de absorção, n é o índice de refração e c é a velocidade da luz no vácuo [98].

Em geral, na Figura 3.15, pôde ser notado um aumento relativo nos valores da condutividade ótica, na região posterior à borda de absorção, em consequência do aumento da absorbância nesta faixa devido a possíveis deformações na rede mencionadas anteriormente. Além disso, mecanismos como orifícios gerados pelas vacâncias de níquel ou átomos intersticiais de oxigênio também podem melhorar a condutividade do NiO [2], o que justifica os valores altos, da ordem de 10^{15} s^{-1} . Aftab *et al.* (2021) e Shkir *et al.* (2018) também verificaram essa boa fotoresposta em seus filmes (entre 10^{14} e 10^{15} s^{-1}) [99, 112].

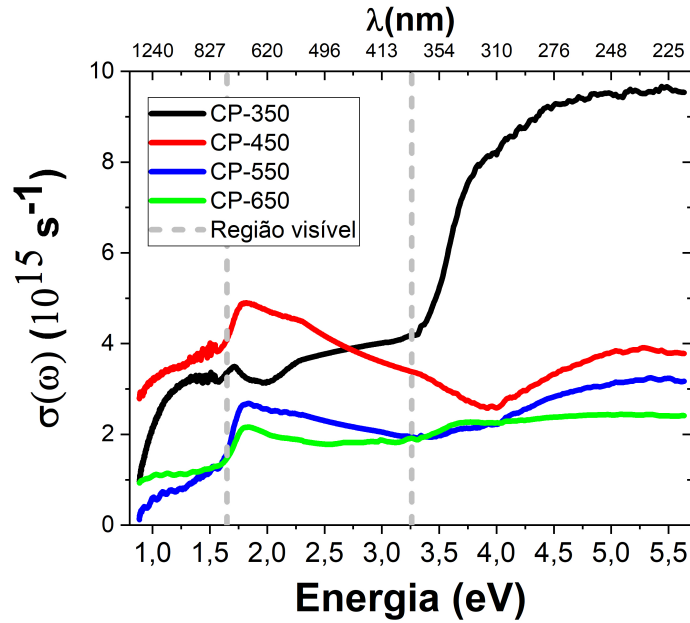


Figura 3.15 – Condutividade ótica experimental para NiO.

Regiões do espectro de radiação na Figura 3.15 com valores mais altos de condutividade ótica indicam uma maior disponibilidade de portadores livres de energia. Como a condutividade elétrica é diretamente proporcional a condutividade ótica ($\sigma_e = 2\lambda\sigma/\alpha$), espera-se bom desempenho [98]. Além disso, os valores de máximo, dentro do intervalo de 0,89 e 5,64 eV, diminuíram em função do aumento do tamanho do cristalito, isto é, de acordo com a temperatura de calcinação (Tabela 3.3).

Função dielétrica

A função dielétrica ($\epsilon(\omega)$) refere-se a polarizabilidade e permissividade dos materiais, caracterizando as propriedades óticas. A função dielétrica complexa é escrita em termos do índice de refração e do coeficiente de extinção:

$$\epsilon^*(\omega) = \epsilon_R + i\epsilon_{Img} = (n^*)^2 = (n + i\kappa)^2 \quad (3.12)$$

$$\epsilon_R = n^2 - \kappa^2 \quad (3.13)$$

$$\epsilon_{Img} = 2n\kappa \quad (3.14)$$

A parte real da constante dielétrica (ϵ_R) relaciona-se com a dispersão, dada pela eq. 3.13, enquanto a parte imaginária fornece uma medida da taxa dissipativa da onda no meio e pode ser expressa pela eq. 3.14 [98]. Os gráficos das partes real e imaginária são mostrados na Figura 3.16.

A intensidade espectral da parte imaginária da função dielétrica complexa, $\epsilon_{Img}(\omega)$, está relacionada às transições eletrônicas que ocorrem da banda de valência para a banda de condução, induzidas pela excitação ótica. Os valores experimentais variaram de 0,11 a 2,71, dentro do

intervalo de energia deste estudo (0,89 a 5,64 eV), conforme Tabela 3.3. Em geral, esperaria-se que essa intensidade permanecesse igual a zero até uma perda de energia igual à energia de *bandgap* do material. Entretanto, podem ocorrer picos devido à transições para estados excitados abaixo da banda de condução [113], como observado neste trabalho.

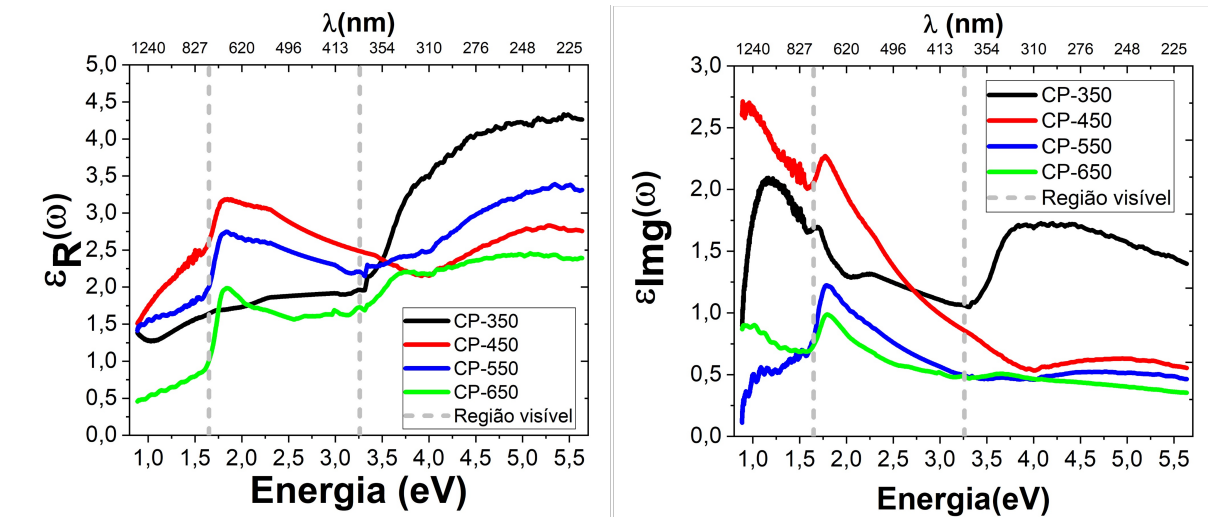


Figura 3.16 – Partes real (a) e imaginária (b) da função dielétrica complexa experimental para NiO.

O valor estável da constante dielétrica ϵ_R para a amostra Cp-350 ocorre para comprimentos de onda acima de 373 nm. Contudo, para as outras amostras, percebe-se que o comportamento das constantes dielétricas depende das interações entre fótons e elétrons em função da energia (ou comprimento de onda) e de sua rede cristalina, apresentando picos na região do visível. Enquanto a curva da parte imaginária se assemelha a curva do coeficiente de extinção, a curva da parte real é parecida com a curva do índice de refração.

Sendo assim, percebe-se que as propriedades óticas desse material estão fortemente relacionadas com a sua estrutura, sendo influenciadas pelo tamanho e pelo grau de cristalinidade, os quais são afetados pela temperatura de calcinação utilizada no preparo das amostras.

3.4.7 Resultados teóricos - propriedades eletrônicas e óticas

A estrutura de bandas eletrônica e a densidade de estados do NiO foram investigadas a partir da abordagem *ab initio* implementadas através do SIESTA, usando o método LDA+U, devido à natureza fortemente correlacionada das interações eletrônicas entre os elétrons da camada 3d do Ni [59].

Para realizarmos os cálculos teóricos, consideramos a média dos parâmetros de rede experimentais, de acordo com o XRD. A estrutura cristalina do NiO é do tipo FCC e a constante de rede (a) foi $a = 4,18 \text{ \AA}$. A Figura 3.17(a) apresenta a estrutura de bandas com a energia de Fermi ($E_F = -4,37 \text{ eV}$), deslocada para o zero. É possível verificar que a estrutura de bandas

indica um *bandgap* eletrônico indireto igual a $E_g = 2,28$ eV. Apesar da sua banda larga, o óxido de níquel tem sido considerado um semicondutor do tipo-p [113, 114, 115].

Na Figura 3.17(b), a densidade de estados (DOS) nos mostra o número de estados por unidade de energia, sendo determinada pela natureza eletrônica, química ou pela estrutura cristalina do sólido, tornando possível observar a degenerescência de cada estado do sistema estudado. A DOS está intimamente ligada às características óticas, eletrônicas, térmicas, mecânicas e magnéticas do material [98]. Sendo assim, percebe-se que ocorre sobreposição de diferentes estados eletrônicos do NiO, indicando a interação entre os átomos. Além disso, as bandas de valência e de condução possuem quantidades de elétrons com *spin up* e *spin down* diferentes, dando um valor de $2,0 \mu\text{B}$, o que é evidenciado pela assimetria da DOS.

Com o intuito de melhorar o entendimento da contribuição dos estados do níquel (Ni) e do oxigênio (O), foi calculada a densidade de estados projetos (PDOS). Na Figura 3.17(c) foi possível notar que os orbitais 2p do oxigênio tem uma forte hibridização com os orbitais 3d do níquel em alguns intervalos de energia, como era de se esperar devido à forte correlação eletrônica existente [94, 116].

A contribuição do Ni domina tanto a banda de valência quanto a de condução. E, em geral, há apenas uma pequena contribuição do orbital 2p do átomo de O na banda de condução. Deve-se notar que os estados de *spin-up* se comportam de forma diferente da contraparte de estados de *spin-down*. Esta diferença leva ao surgimento de um pequeno momento magnético (μ) nestas amostras, o que é consistente com o comportamento magnético observado por Silva *et al.* (2019) [10]. Resultados similares foram encontrados também por Li *et al.* (2018) [117].

Ressalta-se que devido aos métodos aproximativos utilizados, o valor do potencial efetivo de Hubbard ($U_{eff} = U - J$) escolhido interfere significativamente nos resultados. Li *et al.* (2018) realizaram cálculos de estrutura eletrônica para o NiO usando DFT e diversos tipos de funcionais e valores de U_{eff} . Os resultados deles foram condizentes com os dados experimentais para densidade de estados, *bandgap*, parâmetro de rede e propriedades magnéticas para valores de U_{eff} abaixo de 7 eV. Valores acima de 7 eV podem trazer resultados não físicos [117].

No presente trabalho, o valor do *bandgap* é adequado, considerando que o funcional LDA subestima seu valor para óxidos metálicos. No entanto, o ajuste do valor U_{eff} acarreta perdas com relação às propriedades óticas, uma vez que as aproximações DFT negligenciam o efeito da temperatura, em particular a interação de energia cinética eletrônica, interação coulombiana local e acoplamento spin-órbita em sistemas moderadamente e fortemente correlacionados [47, 60].

As propriedades óticas teóricas (TOP) foram obtidas utilizando cálculos de primeiros princípios, incluindo polarização de spin. Os resultados foram apresentados na faixa de energia de 0,8 a 5,8 eV (mesma faixa de energia das medições UV-Vis-NIR). Além disso, considerou-se a incidência de luz não polarizada de forma perpendicular em cada uma das direções \hat{x} , \hat{y} e \hat{z} no material. Essas direções foram denotadas pelos índices de Miller [100], [010] e [001], respectivamente. Foram omitidos os resultados para a direção [001], uma vez que são idênticos aos resultados para a direção [010], indicando um forte caráter isotrópico entre essas direções. Os picos das propriedades óticas teóricas analisadas neste trabalho ocorreram sempre na região do ultravioleta

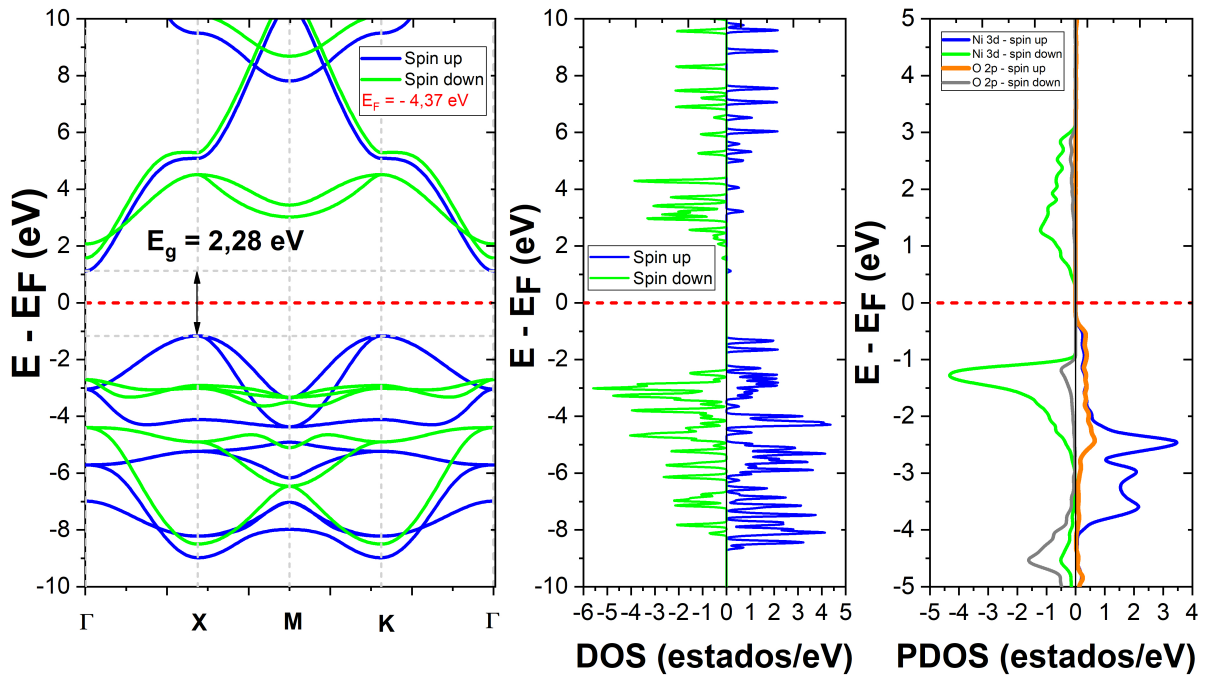


Figura 3.17 – Estrutura de bandas baseada nas linhas Γ -X-M-K- Γ na Zona de Brillouin (a) e densidade de estados (DOS), mostrando as contribuições referentes aos estados de spin up e spin down (b) e a densidade de estados projetados (PDOS) (c) do NiO.

(UV) e as contribuições mais significativas referem-se ao estado de *spin down* e com picos bem definidos.

Foi utilizado o método baseado na relação de Tauc e Davis-Mott para determinar a energia do *bandgap* ótico teórico, a qual é dada por $[\alpha h\nu]^{1/2} = B(h\nu - E_g)$, considerando que a transição é indireta [103], como observado através do gráfico de bandas na Figura 3.17(a). Na Tabela 3.3 reunimos os valores de energia de *bandgap* óticos teóricos (E_{gT}), considerando os estados de *spin up* e *spin down*. Esses valores foram estimados entre 3,88 e 4,20 eV (Tabela 3.3).

Os resultados teóricos mostraram que os menores valores do *bandgap* ótico correspondem aos estados de *spin up*. Isto sugere que a transição eletrônica de mais baixa energia (LET) acessível via absorção de um único fóton é devida ao estado de *spin up*. Além disso, os valores dos *bandgaps* óticos teórico e experimental diferem no máximo em 20,2%. Essa diferença se deve ao método aproximativo utilizado para a estimativa, em função da dificuldade de capturar o efeito dinâmico apresentado pelos orbitais 3d do Ni [48].

A estrutura eletrônica do material, especificamente, a estrutura de bandas de energia, o tipo e as transições eletrônicas mais prováveis podem ser exploradas a partir dos espectros de absorção dos materiais [98]. Na Figura 3.18 tem-se o coeficiente de absorção teórico, bem como $(\alpha h\nu)^{1/2}$ em função da energia do fóton ($h\nu$), que utilizamos para calcular o *bandgap* ótico, usando o método gráfico tradicional de Tauc.

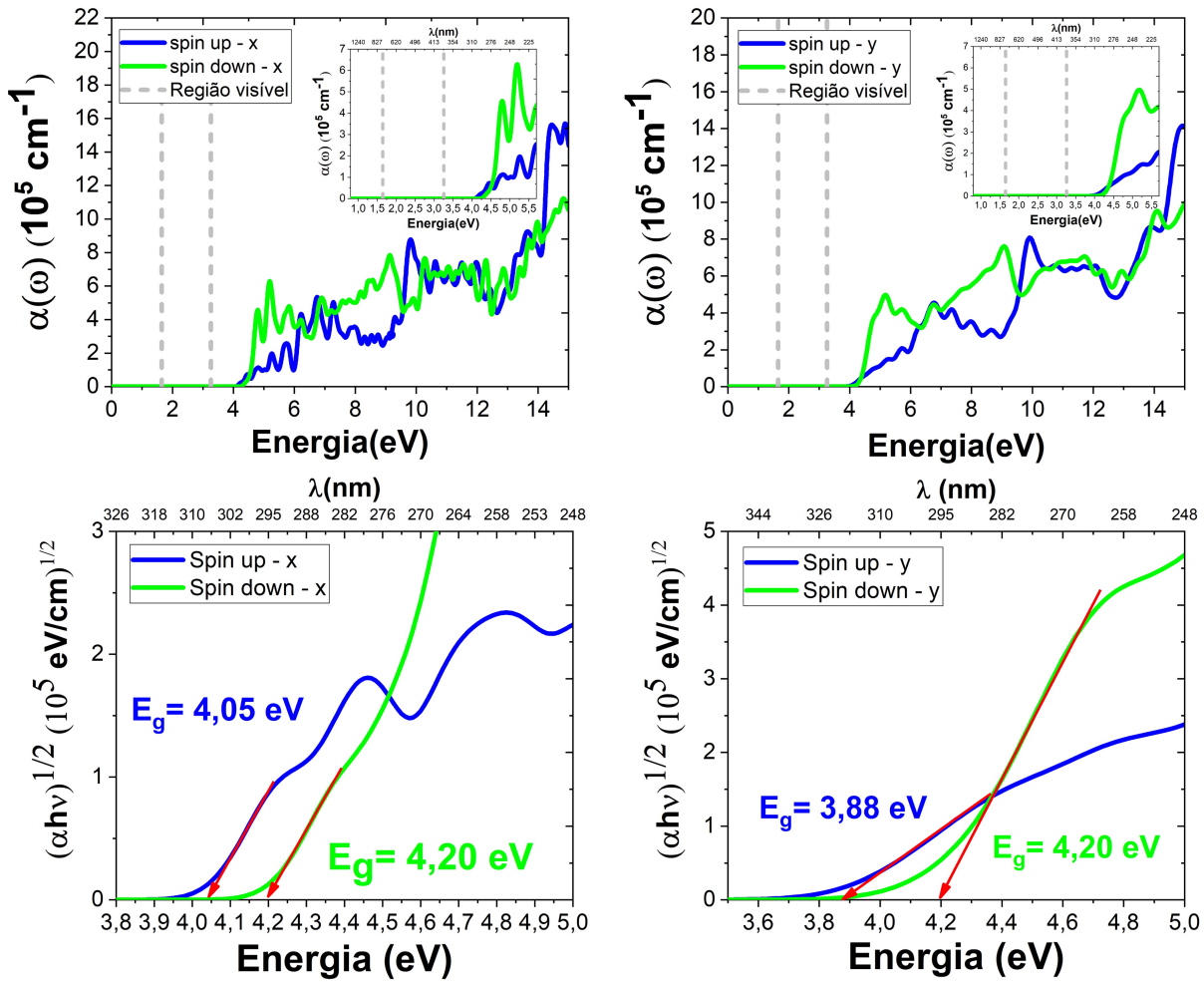


Figura 3.18 – Coeficientes de absorção teórico para a luz incidindo perpendicularmente nas direções \hat{x} [100] e \hat{y} [010] e *bandgaps* óticos calculados pelo método tradicional de Tauc, considerando uma transição indireta, para NiO.

Os valores teóricos do coeficiente de absorção do NiO estão dentro do intervalo de $10^5 - 10^6 \text{ cm}^{-1}$ na região UV. Devido a diferença dos valores do *bandgap* ótico, só foi possível comparar o comportamento teórico com o experimental nessa região (Figuras 3.11 e 3.18). A borda de absorção teórica foram encontradas entre 295 e 320 nm e os valores dos *bandgaps* óticos entre 3,88 e 4,20 eV, listados na Tabela 3.3. Qualitativamente, esses espectros são compatíveis com os observados em Twagirayezu *et al.* (2019) e Mandal *et al.* (2019) [60, 118].

Na Figura 3.19 temos as curvas do coeficiente de extinção teórico (ou índice de absorção) em função da energia. Os picos ocorrem apenas na região UV para os cálculos teóricos, como era de se esperar, uma vez que o coeficiente de extinção é diretamente proporcional ao coeficiente de absorção. Os valores experimentais de $\kappa(\omega)$ para a região UV foram ligeiramente mais baixos do que os teóricos (Figuras 3.13 e 3.19). Contudo ambos são condizentes com os observados na literatura [60, 111].

Na Figura 3.20 temos as curvas referentes ao índice de refração teórico. Os valores do índice de refração estático foram exibidos na Tabela 3.3 e variaram de 1,55 a 1,66. É possível perceber

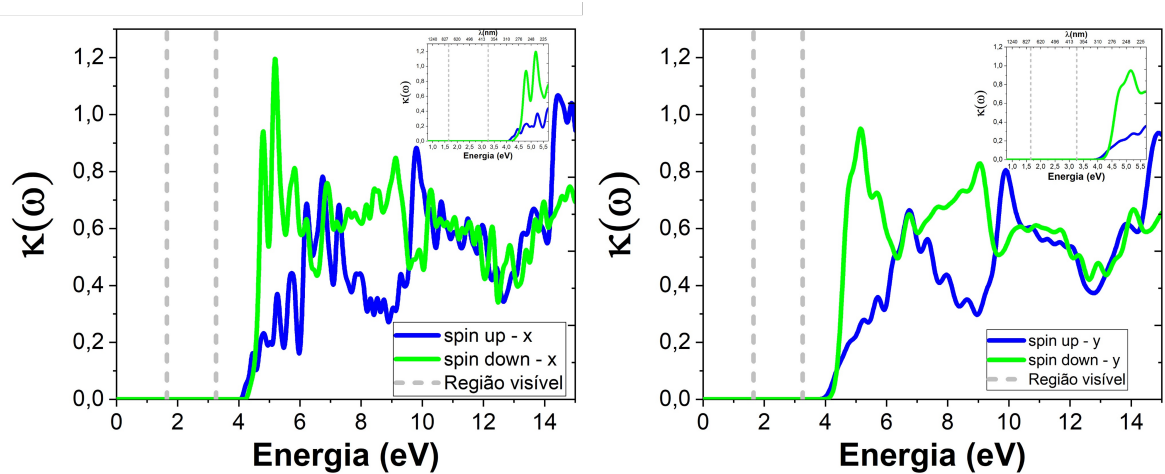


Figura 3.19 – Coeficiente de extinção teórico para NiO, considerando a luz incidindo perpendicularmente nas direções \hat{x} [100] e \hat{y} [010].

que o índice de refração teórico e experimental apresentaram um comportamento similar na região do UV, sobretudo para a amostra Cp-350 (Figuras 3.14 e 3.20). Contudo, era esperado que esses valores fossem um pouco maiores, comparando-os os do trabalho de Twagirayezu (2019) [60]. No entanto, este autor observou que o índice de refração estático depende do valor do potencial coulombiano U_{eff} escolhido para os cálculos e que aumentando os valores de U_{eff} , pode-se melhorar os valores de *bandgap*. Entretanto, $n(\omega)$ diminui [60].

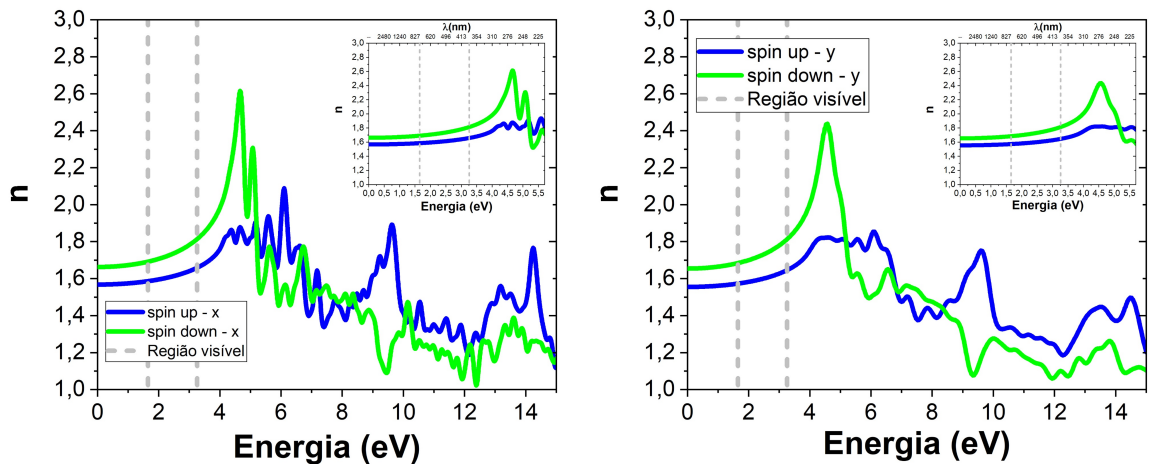


Figura 3.20 – Índice de refração teórico para a luz incidindo perpendicularmente nas direções \hat{x} [100] e \hat{y} [010] para NiO.

Em relação a condutividade ótica, $\sigma(\omega)$, os valores teóricos aumentaram em função da energia do fóton na região do UV e as principais contribuições são devidas aos estados de *spin down*. Em geral, pôde ser notado um aumento relativo nos valores da condutividade ótica na região posterior à borda de absorção devido ao aumento da absorbância nesta faixa. Constatou-se também uma concordância razoável entre os comportamentos teórico e experimental, sobretudo

com a amostra Cp-350 na região do UV (Figuras 3.15 e 3.21).

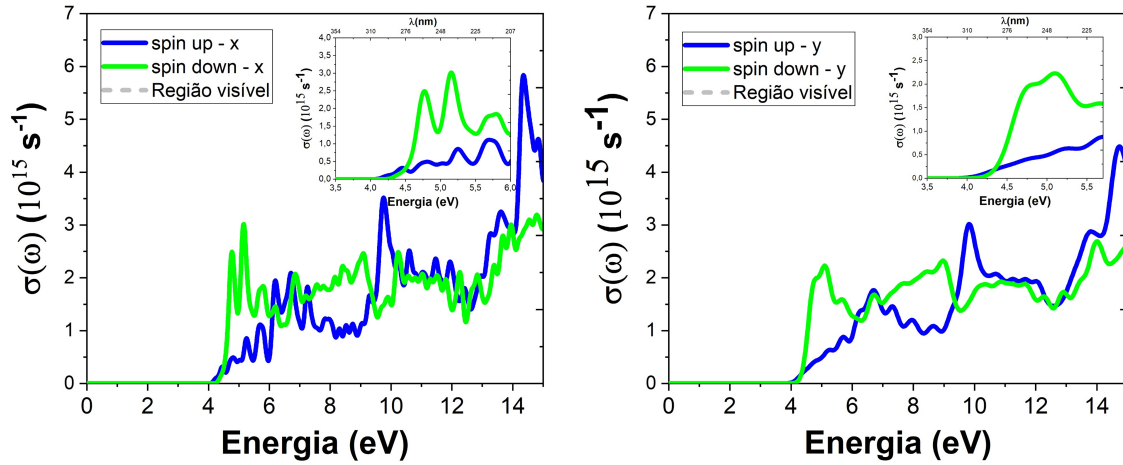


Figura 3.21 – Condutividade ótica teórica para a luz incidindo perpendicularmente nas direções \hat{x} [100] e \hat{y} [010] para NiO.

As propriedades óticas de cristais podem ser determinadas pela função dielétrica, a partir de informações espectrais e da estrutura de bandas de energia. Os valores teóricos encontrados para a função dielétrica em torno da borda de absorção são menores que os experimentais apresentados neste trabalho por motivos já abordados anteriormente (absorção extra de luz possivelmente em função de defeitos ou lacunas). Os maiores valores para as constantes dielétricas estáticas calculadas teoricamente, $\epsilon_r \equiv \epsilon_R(h\nu \rightarrow 0)$, correspondem aos estados de *spin down*, dados na Tabela 3.3 (Figura 3.22).

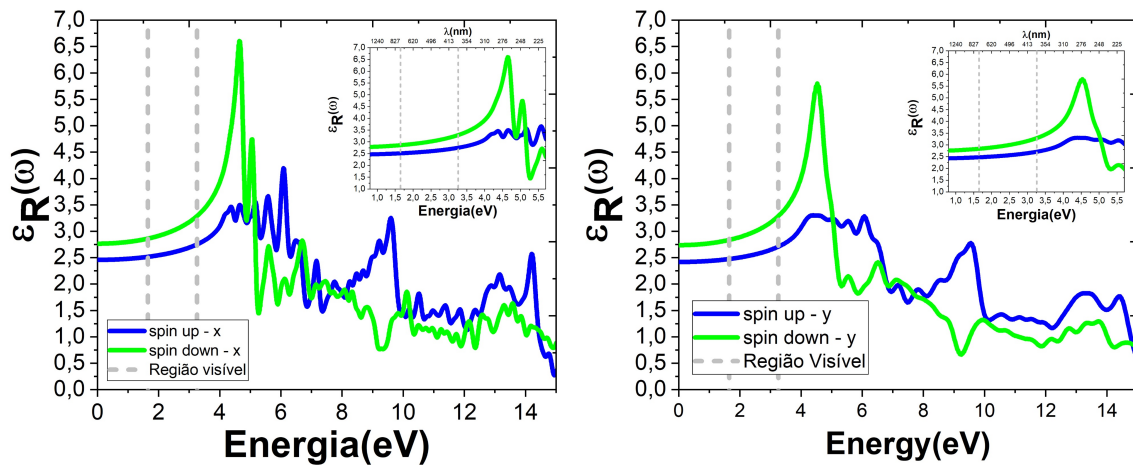


Figura 3.22 – Parte real (a, b) da função dielétrica complexa teórica para a luz incidindo perpendicularmente nas direções \hat{x} [100] e \hat{y} [010] para NiO.

Comparando os resultados teóricos para as diferentes direções de incidência da luz não polarizada ([100] e [010]), ocorre um leve deslocamento do primeiro pico, como esperado em função do decrescimento do *gap* de banda ótico para o estado de *spin up*. Além disso, a LET, que corresponde ao primeiro pico em $\epsilon_{Img}(\omega)$, também se deve ao estado de *spin up* (Figura 3.23).

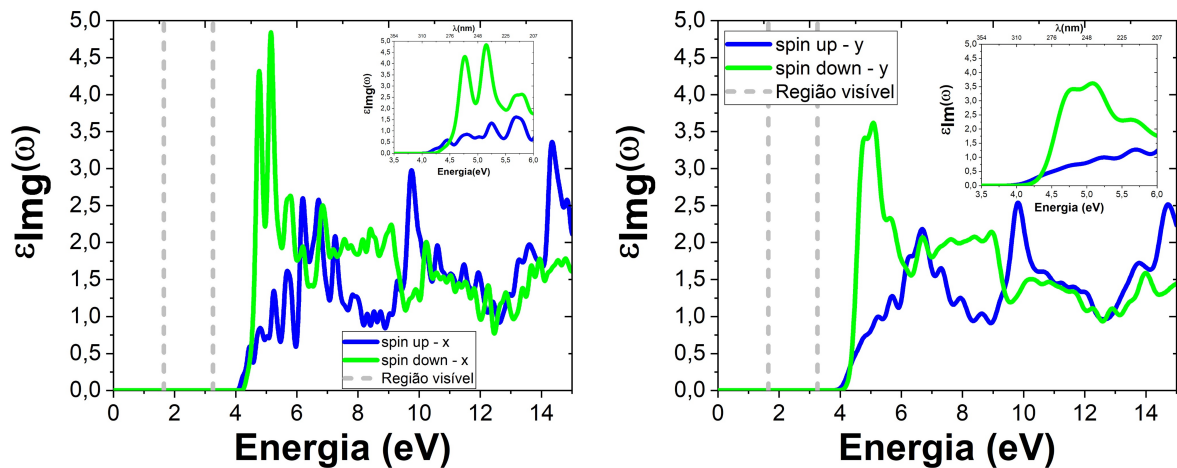


Figura 3.23 – Parte imaginária (a, b) da função dielétrica complexa teórica para a luz incidindo perpendicularmente nas direções \hat{x} [100] e \hat{y} [010] para NiO.

Por fim, os espectros de refletância, $R(\omega)$, mostram que o máximo observado na faixa de energia de 0,89 a 5,64 eV foi acima de 23% para a luz incidida na direção [100] e um pouco abaixo de 20% para a luz incidida na direção [010]. Ambos ocorrem na região UV e para o estado de *spin down* (Figura 3.24a e 3.24b). Esses resultados são razoáveis em comparação com os experimentais.

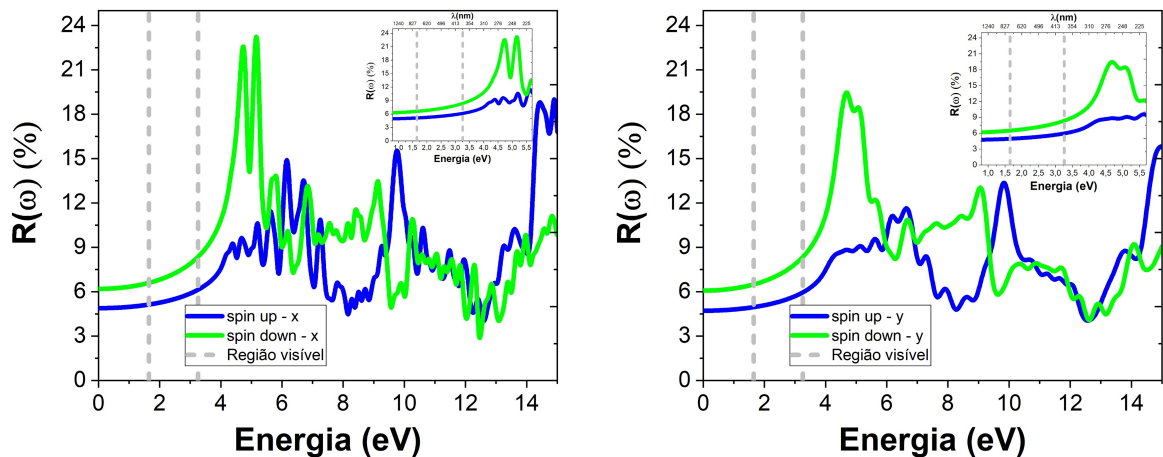


Figura 3.24 – Espectro de refletância teórica para a luz incidindo perpendicularmente nas direções \hat{x} [100] e \hat{y} [010] para NiO.

O espectro de refletância tem picos nas energias que são próximas às energias de *bandgap*, teórico e experimentalmente. E depois a refletância diminui na faixa de energia do fóton que é maior do que o *bandgap* de energia.

É possível perceber uma certa semelhança entre o espectro de refletância e as curvas referentes a componente imaginária da função dielétrica, sendo os picos ligeiramente deslocados. O mesmo se observa entre a parte real da função dielétrica e o índice de refração (parte real). Ressalta-se

também a semelhança entre coeficiente de absorção (α) e a parte imaginária da função dielétrica (ϵ_{Img}).

Os resultados teóricos obtidos são razoáveis em comparação com os resultados experimentais apresentados neste trabalho. O espectro de refletância tem picos em energias próximas às energias de *bandgap*. Além disso, a refletância diminui para a energia do fóton em uma faixa maior que a energia do *bandgap*.

Neste trabalho estudou-se o semicondutor NiO experimental e teoricamente, evidenciando que apesar de algumas limitações da DFT, obtivemos resultados satisfatórios em relação as propriedades óticas desse nanomaterial, principalmente para a amostra Cp-350, cujo comportamento assemelhou-se a de um NiO cristalino. Considerando todas essas diferenças entre as condições experimentais e teóricas, a concordância obtida entre os resultados é satisfatória. Mas evidenciam a necessidade de mais estudos relacionados às propriedades óticas de óxidos metálicos.

Tabela 3.3 – Valores singulares teóricos e experimentais referentes às propriedades do NiO: energia de *bandgap* ótico (E_g), coeficiente de absorção (α), coeficiente de extinção (κ), condutividade ótica (σ), índice de refração (n), parte real (ϵ_R) e imaginária (ϵ_{Img}) da função dielétrica, refletância (R), absorbância (A) e transmitância (T).

	Teórico				Experimental			
	Direção [100]		Direção [010]		Amostras			
	<i>Spin up</i>	<i>Spin down</i>	<i>Spin up</i>	<i>Spin down</i>	Cp-350	Cp-450	Cp-550	Cp-650
E_g (eV)	4,05	4,20	3,88	4,20	3,44	3,40	3,38	3,35
<i>Borda de</i>								
absorção (nm)	306	295	320	295	361	365	367	369
α^* (10^5 cm^{-1})	2,30	6,29	2,07	4,97	19,19	10,92	7,37	6,52
$\kappa^*(\omega)$	0,40	1,20	0,35	0,95	0,76	0,89	0,36	0,52
$\sigma^*(10^{15} \text{ s}^{-1})$	1,05	3,02	0,84	2,23	9,67	4,90	3,25	2,44
$n(\omega)$	1,57	1,66	1,56	1,66	2,09	1,67	1,82	1,55
$\epsilon_R(h\nu \rightarrow 0)$	2,46	2,76	2,43	2,76	4,37	2,79	3,33	2,41
ϵ_{Img}^*	1,53	4,84	1,24	3,62	2,09	2,71	1,22	0,99
R^* (%)	11,45	23,24	9,57	19,46	7,68	4,60	8,68	12,77
A (%)	-	-	-	-	72,76	66,36	65,31	91,75
T (%)	-	-	-	-	79,96	51,03	87,66	22,59

*: valor mais alto no intervalo de energia entre 0,89 - 5,64 eV.

3.4.8 Eletrocatalise - Reações de evolução de oxigênio (OER)

Desempenho eletrocatalítico

O desempenho da Reação de Evolução do Oxigênio (OER) de eletrocatalisadores foi inicial-

mente investigado sob polarização anódica por análise de LSV, coletado a $5 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ em $1,0 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ KOH. A Figura 3.25 mostra as curvas para NiO com diferentes tamanhos de partículas. Os eletrodos Cp-350, Cp-450, Cp-550 e Cp-650 exigiram valores de sobrepotencial, (η), de 312, 332, 326 e 335 mV vs. RHE, respectivamente, para registrar a densidade de corrente de $J=10 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ (Figura 3.25(a)).

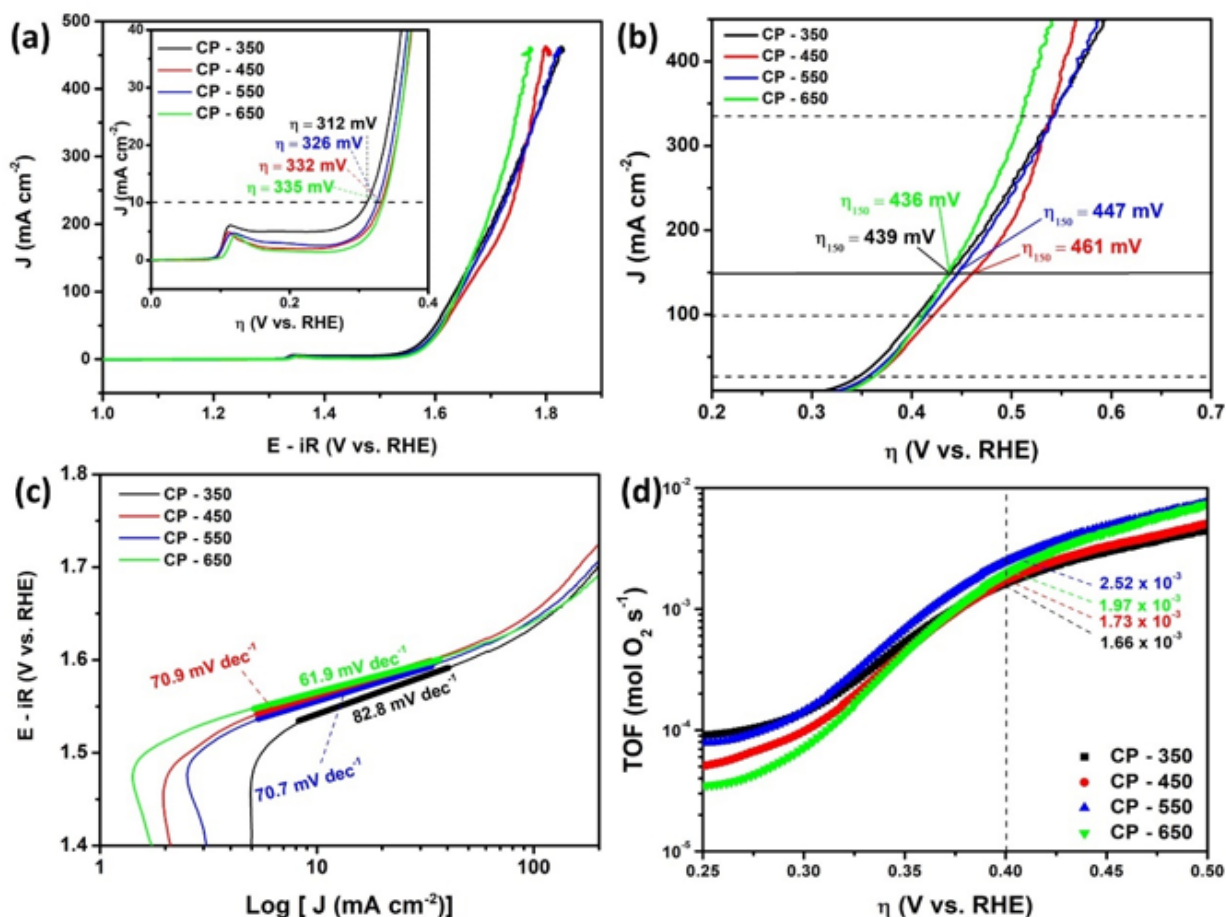


Figura 3.25 – LSV coletado a $5 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ em KOH $1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ para os eletrodos Cp-350, Cp-450, Cp-550 e PC-650 (a), o sobrepotencial em $150 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ (b) e as encostas de Tafel correspondentes (c) e $\text{Log}(\text{TOF})$ vs. η , com os respectivos valores obtidos para uma densidade de corrente correspondente a $\eta = 400 \text{ mV}$ (d).

Todos os eletrocatalisadores utilizados no trabalho são classificados como excelentes catalisadores, segundo Tahir *et al.* (2017) [43], com sobrepotencial na faixa de 300 – 400 mV vs. RHE. O pico redox no gráfico LSV em $\approx 1,36 \text{ V}$ vs. RHE pode ser atribuído à transição de Ni^{2+} para Ni^{3+} . Além disso, observa-se que a mudança na temperatura de calcinação e, conseqüentemente, no tamanho das partículas, influenciou nos resultados eletroquímicos. Essa diminuição do desempenho eletrocatalítico para o OER com o aumento da temperatura de calcinação também foi observada em outros trabalhos envolvendo eletrocatalisadores à base de NiO [119, 120].

No entanto, com o aumento da densidade de corrente, a ordem de eficiência dos eletrocatalisadores varia. O Cp-650 mostra um aumento significativo em seu desempenho eletrocatalítico (Figura 3.25(b)). Embora em $J = 10 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ tenha o maior valor de sobrepotencial, em $J = 25 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$

o desempenho de Cp-650 é superior ao da amostra Cp-450 e em $J = 100 \text{ mA.cm}^{-2}$ excede o da Cp-550. Considerando a densidade de corrente acima de $J = 150 \text{ mA.cm}^{-2}$, a amostra Cp-650 é o eletrocatalisador com o menor valor de sobrepotencial.

As análises dos gráficos de Tafel foram realizadas para avaliar a cinética eletrocatalítica na OER (Figura 3.25(c)), usando a eq. 3.1, onde η é o sobrepotencial, (a) é o intercepto relativo à densidade de corrente de troca (j_0) e (b) é a inclinação de Tafel [121]. A Cp-650 teve o menor valor de *slop* de $61,9 \text{ mF.dec}^{-1}$, portanto, a melhor cinética para eletrocatalise, seguida por Cp-550 ($70,72 \text{ mF.dec}^{-1}$), Cp-450 ($70,93 \text{ mF.dec}^{-1}$) e Cp-350 ($82,84 \text{ mF.dec}^{-1}$). O limite de taxa para OER é determinado a partir da inclinação de Tafel. Em todos os casos deste trabalho, a adsorção de espécies intermediárias é a etapa determinante da reação, de acordo com o modelo de reação proposto por Krasil'shchikov para OER em meio alcalino [122, 123].

A Tabela B.1, no Apêndice B, lista alguns dados da literatura para mostrar o melhor desempenho dos eletrocatalisadores neste trabalho em relação aos já relatados para a mesma composição. Essa superioridade na atividade catalítica dos eletrocatalisadores deste trabalho em relação aos demais pode ser atribuída a um conjunto de características como ser um material nanoparticulado, por poder apresentar defeitos (vacâncias), uma superfície franjada, além de grupos hidroxila e espécies carbonáceas. Todos esses fatores atuam positivamente na atividade catalítica em OER [124, 125].

Outro parâmetro para avaliar o desempenho dos eletrocatalisadores é a frequência de *turnover* (TOF). Os resultados desta análise representam a taxa de espécies produzidas em moles por átomo de metal de superfície por segundo [77]. No caso da OER, a formação de $\text{mol O}_2 \text{ s}^{-1}$ é observada através da relação linear entre $\text{Log TOF vs. } \eta$ durante a OER (Figura 3.25(d)). No sobrepotencial de 400 mV vs. RHE o valor TOF calculado foi $2,52 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ (Cp-550) $> 1,97 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ (Cp-650) $> 1,73 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ (Cp-450) $> 1,66 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ (Cp-350). Esse resultado pode ser atribuído à vacâncias, que ampliam a área superficial, aumentando o acesso de intermediários (*O, *OH ou *OOH) aos sítios ativos, possibilitando a atividade catalítica [126].

Para estimar a área da superfície eletroquimicamente ativa (ECSA, Figura 3.26(b)), a voltametria cíclica (CV, Figura B.1) foi realizada em uma região não faradáica em taxas de varredura de 5 a 200 mV.s^{-1} , a fim de determinar a capacitância de dupla camada (C_{DL}). A Figura 3.26(a) mostra os valores de C_{DL} obtidos através da relação ($i_a = v \times C_{DL}$), onde i_a é a densidade de corrente anódica, v é a taxa de varredura e C_{DL} é a inclinação. A ECSA é, então, calculada a partir da equação $\text{ECSA} = C_{DL}/C_S$ em que a capacitância específica (C_S) é $0,040 \text{ mF por segundo}$ [77]. O maior valor de C_{DL} e conseqüentemente o maior ECSA (relação diretamente proporcional) foi para o eletrodo Cp-550 ($410,0 \text{ cm}^2$), seguido de Cp-650 ($342,5 \text{ cm}^2$), Cp-350 ($297,5 \text{ cm}^2$) e Cp-450 ($265,0 \text{ cm}^2$). Esses valores concordam com a TOF, uma vez que uma área eletroquimicamente ativa maior leva a uma maior conversão catalítica.

Fatores como espécies químicas absorvidas e, principalmente, fatores morfológicos como tamanho de partícula podem afetar a ECSA. Isso foi observado neste trabalho, pois a amostra de menor tamanho foi a que apresentou o menor sobrepotencial em $J = 10 \text{ mA.cm}^{-2}$ (Cp-350). Sendo assim, uma estratégia simples para controlar a ECSA pode ser através da temperatura de

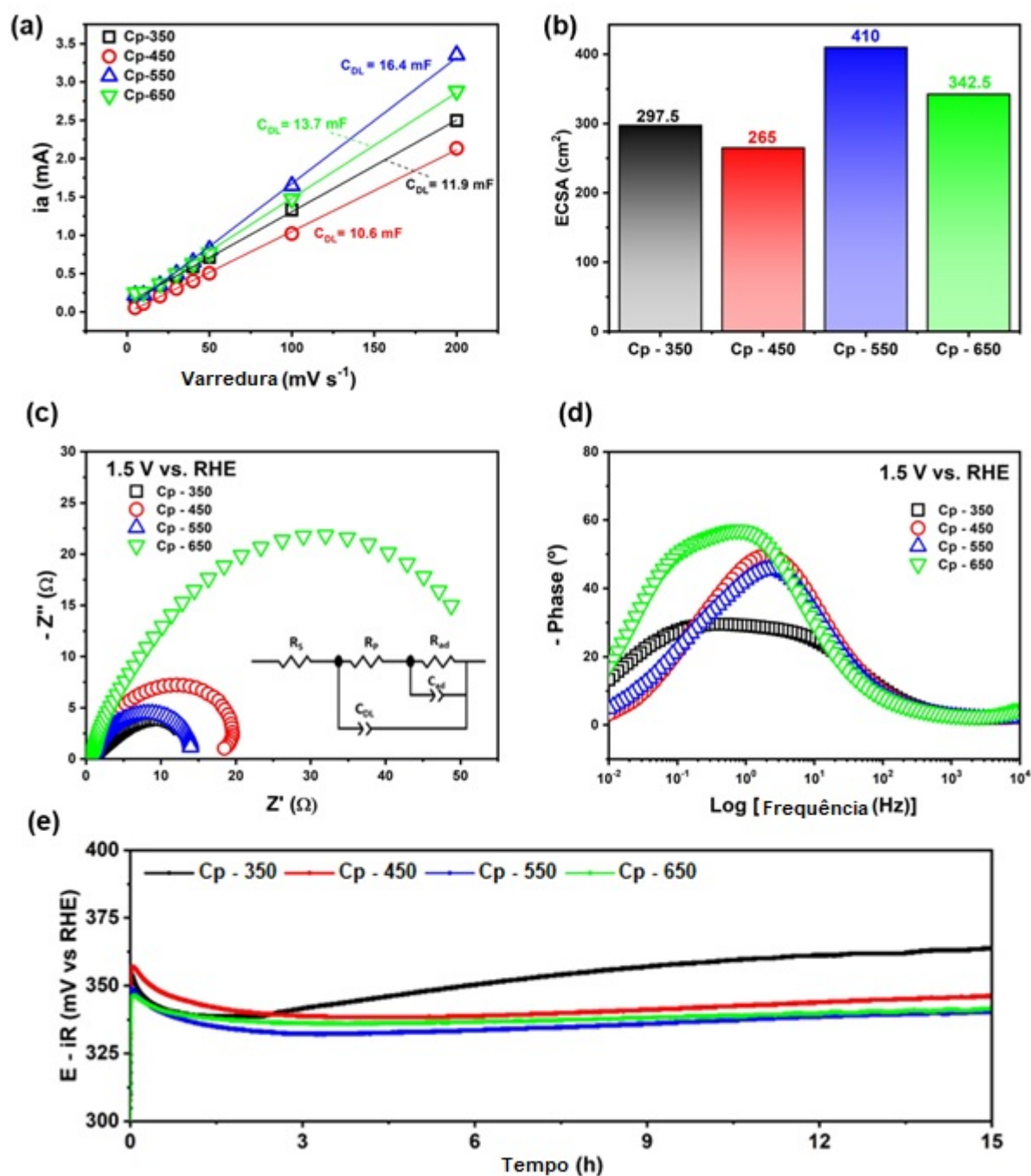


Figura 3.26 – Corrente anódica (i_a) versus taxa de varredura para determinar C_{DL} (a); Valores de ECSA calculados (b); Gráficos de Nyquist em (c) e Gráficos de Bode no potencial de 1,5 V vs. RHE em (d) e Cronopotenciometria conduzida por 15 h em $1,0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ KOH}$ a uma densidade de corrente constante de $J = 10 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ em (e) para Cp-350, Cp-450, Cp-550 e Cp-650. Inserido em (c) tem-se o modelo de circuito equivalente usado para ajustar os espectros EIS.

calcinação, onde temperaturas mais baixas são mais adequadas para a obtenção de partículas menores.

A cinética eletrocatalítica também foi avaliada por espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS) no potencial de 1,5 V vs. RHE, ou seja, durante o regime de OER [127]. Os resultados, gráficos de Nyquist (Fig.3.26(c)) e Bode (Fig.3.26(d)), são mostrados na Figura 3.26. De acordo com o gráfico de Bode, observa-se que todo o processo eletrocatalítico da OER é dominado por duas constantes de tempo ($\tau = RC$). Isso sugere que mais de um processo está ocorrendo simultaneamente, ou seja, uma etapa de transferência de carga e outra de eventos mais complexos, como a adsorção de espécies intermediárias.

Assim, o modelo de circuito equivalente (Figura 3.26(c)) proposto por Harrington e Conway: $R_S(C_{DL}[R_P(R_{ad}C_{ad})])$ foi o que melhor se ajustou ao processo [128]. R_S é a resistência ôhmica, C_{DL} é a capacitância de dupla camada, R_P é a resistência de polarização e representa a taxa da OER, R_{ad} representa a resistência das espécies intermediárias que são absorvidas na superfície do eletrodo e C_{ad} é a capacitância dessas espécies adsorvidas. A impedância do elemento de fase constante (CPE), o parâmetro de pseudocapacitância foram usados para o cálculo das capacitâncias verdadeiras (C_{DL} e C_{ad}) de acordo com $C = R^{(1-n)/n}CPE^{1/n}$, em que R é R_P ou R_{ad} , CPE pode ser CPE_{DL} ou CPE_{ad} e n é o expoente que descreve a depressão do semicírculo ($0 < n \leq 1$). Além disso, a frequência de relaxamento também foi calculada usando $f = (2\pi RC)^{-1}$, em que R é R_P ou R_{ad} e C é C_{DL} ou C_{ad} , que corresponde à frequência de relaxamento do semicírculo [127, 129, 130, 131]. Todos os resultados foram listados na Tabela 3.4.

Tabela 3.4 – Resultados de ajuste obtidos analisando os espectros de impedância em potencial de 1,5 V vs RHE

	Cp-350	Cp-450	Cp-550	Cp-650
$R_S(\Omega)$	0,88	0,98	0,79	0,85
$R_P(\Omega)$	3,47	0,25	0,81	27,64
$C_{DL}(mF)$	26,58	1,21	32,84	53,04
$f_{P/CDL}(Hz)$	1,73	0,75	0,55	0,11
$R_{ad}(\Omega)$	11,86	11,90	5,53	29,20
$C_{ad}(\Omega)$	228,14	5,60	171,76	71,87
$f_{ad}(Hz)$	0,06	0,41	0,18	0,08

Para todos os eletrocatalisadores desenvolvidos neste trabalho, os valores de resistência ôhmica são baixos ($R_S < 1 \Omega$), refletindo o excelente contato elétrico entre os eletrocatalisadores/espuma de Ni e o eletrólito alcalino [132]. O diâmetro do semicírculo, que é equivalente ao R_P , foi usado para a avaliação da cinética catalítica, pois se relaciona com a taxa global da OER [133]. O eletrodo Cp-350 possui o menor valor de R_P o que justifica sua melhor atividade no início da OER. Por outro lado, o eletrodo Cp-650 teve um desempenho um pouco melhor do que o esperado devido ao seu valor de R_P relativamente alto. No entanto, isso pode ser consequência de seu alto C_{DL} que melhora a adsorção de íons de OH^- favorecendo a OER [127, 130]. É importante ressaltar que os valores de C_{DL} para todas as amostras foram muito superiores aos obtidos na Figura 3.26(a) devido à pseudocapacitância adquirida pela eletro-oxidação da espécie Ni^{2+} a Ni^{3+} . Finalmente, o maior valor de frequência de relaxamento para o eletrodo Cp-350 (dado por $t = f^{-1}$, onde o tempo t medido em segundos) confirma a melhor cinética para processos de transferência de carga em OER.

Para o ciclo ($R_{ad}C_{ad}$) que modela a adsorção de intermediários, observa-se que em geral todos os eletrodos apresentam valores de capacitância elevados (exceto o catalisador Cp-450), associados a frequências de relaxação abaixo de 1 Hz, o que reflete imediatamente que a impedância passa a ser dominada por processos mais lentos, como adsorção ou limitação de difusão [42]. Além da adsorção de espécies intermediárias, os valores de capacitância também são influenciados pela corrente OER. Como observado, o efeito capacitivo neste contexto foi bastante pronunciado no eletrocatalisador Cp-350, reduzindo seu desempenho em altas correntes (acima de $j = 150 \text{ mA.cm}^{-2}$). Embora o eletrocatalisador Cp-650 tenha apresentado o maior valor de R_{ad} , ele apresenta valores reduzidos de C_{ad} e f_{ad} , portanto essa combinação tem favorecido o desempenho deste eletrodo nas altas correntes de OER.

A cronopotenciometria foi realizada para oferecer informações sobre a estabilidade dos eletrocatalisadores. Os testes foram conduzidos por 15h em $1,0 \text{ mol.L}^{-1}$ de KOH a uma densidade de corrente constante de $J = 10 \text{ mA.cm}^{-2}$. Conforme mostrado na Figura 3.26(e), não há evidência de degradação mecânica ou química. No entanto, ao final da análise foi observado um aumento no sobrepotencial para os eletrodos Cp-450, Cp-550 e Cp-650, passando a ser 345, 339 e 341 mV vs. RHE, respectivamente. Esses valores são ligeiramente superiores aos obtidos pela curva LSV. A principal razão é o acúmulo de bolhas de O_2 na superfície do eletrodo bloqueando os sítios ativos [134]. No entanto, esse efeito foi mais pronunciado no eletrodo Cp-350 (agora 363 mV vs. RHE), que além do aprisionamento de bolhas também pode ter sido prejudicado pela adsorção de espécies não reativas [41], como evidenciado pela alta capacitância (C_{ad}) revelada pela análise de EIS.

3.5 Conclusões

Em resumo, foram produzidas nanopartículas de NiO com diferentes tamanhos de cristalito pelo método de coprecipitação. Uma investigação sistemática das propriedades estruturais, morfológicas, óticas e eletrocatalíticas foi realizada. As análises XRD e TEM revelaram uma fase única para amostras tratadas termicamente a partir de $350 \text{ }^\circ\text{C}$. As informações de imperfeições/defeitos dessas nanopartículas foram obtidas por espectroscopia FTIR e Raman. Medições UV-Vis-NIR mostraram que as propriedades óticas têm uma dependência direta com o tamanho do cristalito e imperfeições/defeitos da rede. As características óticas foram melhor compreendidas com cálculo de primeiros princípios baseado em DFT. As simulações confirmaram a dependência com o tamanho do cristalito e imperfeições/defeitos da rede. A avaliação eletroquímica mostra que as amostras aqui estudadas são eletrocatalisadores promissores para a reação de evolução de oxigênio em meio alcalino.

CAPÍTULO 4

ARTIGO 2: Emissões quânticas e propriedades eletrônicas e óticas do h-BN induzidas por defeitos relacionados à impurezas substitucionais e/ou vacâncias

Resumo

O estudo de materiais nanométricos bidimensionais tem gerado descobertas de novas propriedades, como a emissão de um único fóton à temperatura ambiente em estruturas hexagonais de nitreto de boro (h-BN) devido à existência de defeitos relacionados a vacâncias e impurezas ou substituições por carbono (C). Utilizou-se a Teoria do Funcional da Densidade (DFT) para estudar as propriedades eletrônicas e óticas da monocamada de h-BN, comparando-a com outras estruturas nas quais foram inseridos diferentes tipos de defeitos na rede cristalina causados por vacâncias e/ou antisítios e impurezas substitucionais de carbono. Os valores de *bandgap* eletrônico e ótico foram menores que os da monocamada de referência. As estruturas de bandas mostraram novos estados de energia, a faixa de comprimento de onda em que a absorção de radiação é amplificada e picos bem definidos entre 1,2–2,2 eV apareceram. O índice de refração foi de aproximadamente 1,8. Além disso, a refletância ficou abaixo de 38%. Portanto, a existência desses defeitos é capaz de modificar a resposta do material, como sua interação com a luz e o surgimento de novos níveis de energia nas estruturas das bandas.

Palavras-Chave: Nanomateriais bidimensionais; nitreto de boro; Teoria do Funcional de Densidade (DFT); Siesta.

Abstract

The study of two-dimensional nanometric materials has generated discoveries of new properties, such as the emission of a single photon at room temperature in structures of hexagonal boron nitride (h-BN) due to the existence of defects related to vacancies and impurities or replacements by carbon (C). We used Density Functional Theory (DFT) to study the electronic and optical properties of the h-BN monolayer, comparing it with other structures in which different types of defects in the crystal lattice caused by vacancies and/or antisites and substitutional carbon impurities were inserted. Electronic and optical bandgap values were lower than those of the reference monolayer. The band structures showed new energy states, the wavelength range in which radiation absorption is amplified, and well-defined peaks between 1.2 – 2.2 eV appeared. The refractive index was approximately 1.8. Furthermore, the reflectance was below 38%. Therefore, the existence of these defects is capable of modifying the response of the material, such as its interaction with light and the appearance of new energy levels in the band structures.

Keywords: Two-dimensional nanomaterials; boron nitride; Density Functional Theory (DFT); Siesta.

4.1 Introdução

O nitreto de boro hexagonal (h-BN) é um material cerâmico que vem sendo amplamente estudado devido à combinação de suas propriedades, que o torna atraente para aplicações em diversos setores, desde cosméticos à eletrônicos [15, 16, 17]. A sua estrutura cristalina consiste numa camada bidimensional (2D) em que átomos de boro (B) e nitrogênio (N) se unem alternadamente através de ligações sp^2 , formando uma colmeia (ou favo de mel), similar à do grafeno (Figura 4.1(a)).

O h-BN é considerado um isolante com um *gap* de energia largo, entre 5 e 6 eV [15, 16, 17]. Contudo, estudos mostraram que com a incorporação de defeitos pontuais à materiais isolantes, como por exemplo por *doping* substitucional ou indução de vacâncias, pode-se incitá-los a se comportar como semicondutores [7, 8, 135, 136, 137]. Além disso, também associa-se esses defeitos à possibilidade de materiais se comportarem como emissores de único fóton (SPEs), à temperatura ambiente, como observou se com o h-BN, tornando-o conveniente para a engenharia quântica [136, 138, 139].

Pioneiramente, foi demonstrada teoricamente por TRAN *et al.* (2016) a emissão de único fóton pelo h-BN (em 2D) à temperatura ambiente, associada à defeito relacionado à substituição de um átomo de boro por um átomo de nitrogênio e à vacância de um átomo de nitrogênio (Vac_N_N_B) [140]. Experimentalmente, TRAN *et al.* (2016) também relataram a emissão de único fóton por cristais de h-BN nas regiões do visível e infravermelho próximo, que continham uma alta concentração de defeitos. Esses cristais foram produzidos por processos a altas temperatura e pressão [135]. Contudo, a origem fotofísica desta emissão continua estimulando o desenvolvimento de novas investigações [138].

Sendo assim, um dos objetivos desse estudo é averiguar a influência de diferentes tipos de defeitos na rede cristalina provocados por vacâncias e/ou antissítios e impurezas substitucionais por um carbono em relação às propriedades eletrônicas e óticas de estruturas de h-BN e verificar a ocorrência dessa emissão quântica de um único fóton.

4.2 Métodos - Detalhes computacionais

Os cálculos foram realizados utilizando a teoria funcional da densidade (DFT) [46], considerando a aproximação de gradiente generalizado (GGA) para o funcional de troca e correlação, usando a parametrização de Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE), implementados pelo código computacional *Spanish Initiative for Electronic Simulations with Thousands of Atoms* (SIESTA) [46, 56]. A interação entre os elétrons e o núcleo iônico foi obtida assumindo pseudopotenciais de norma conservada, conforme proposto por Troullier-Martins. Foi empregada uma combinação linear de orbitais atômicos numéricos compostos por funções de onda expandidas em termos de base double- ζ , incluindo orbitais de polarização (DZP) [56, 141]. Além disso, assumiu-se uma

grade no espaço real, obtida utilizando um ponto de corte de malha de 350 Ry.

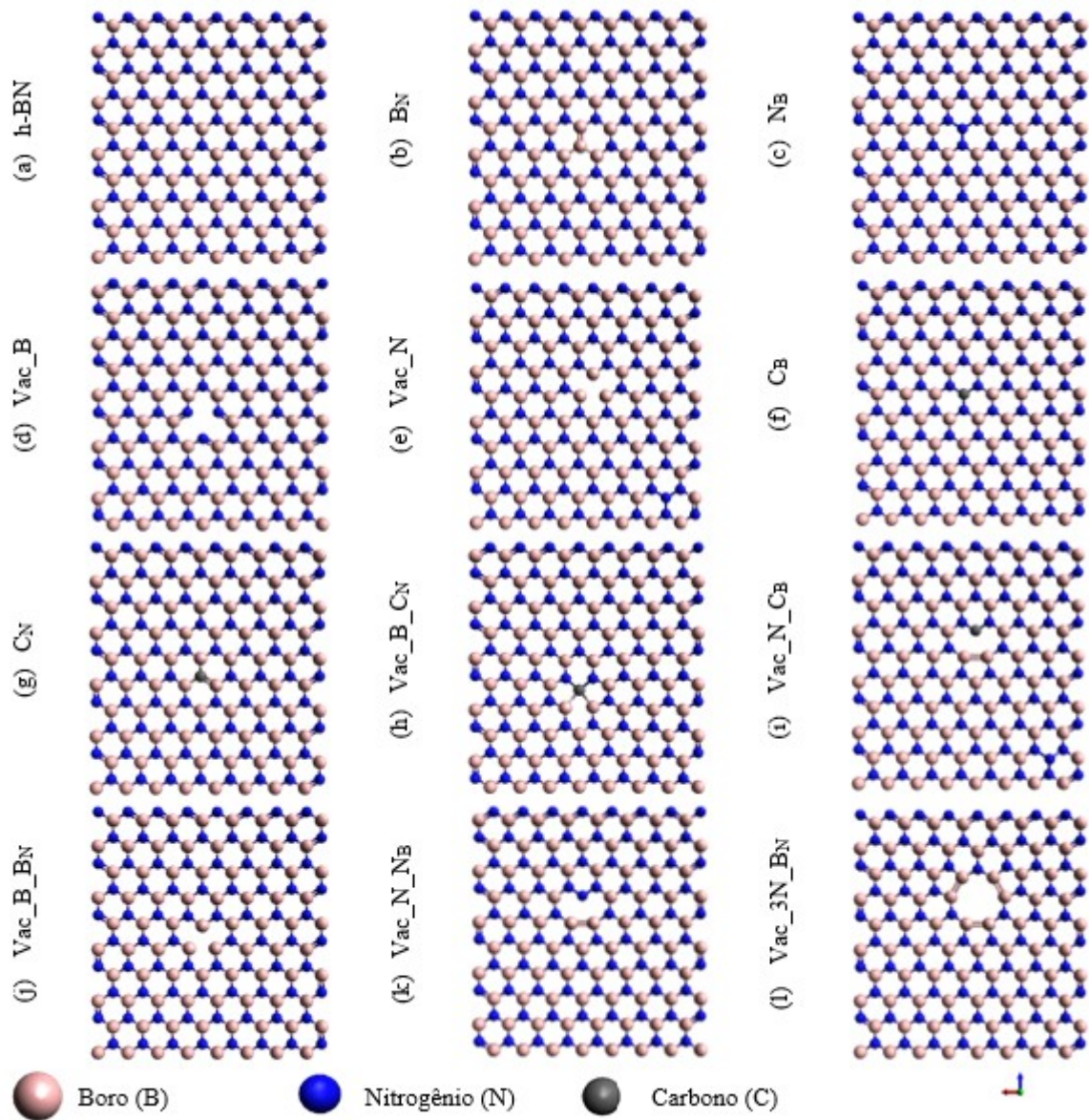


Figura 4.1 – Conjunto de monocamadas de h-BN relaxadas como segue: (a) Folha de h-BN, utilizada como referencial; (b) B_N : um antissítio onde um átomo de nitrogênio foi substituído por um átomo de boro; (c) N_B : um antissítio onde um átomo de boro foi substituído por um átomo de nitrogênio; (d) Vac_B : vacância de um boro; (e) Vac_N : vacância de um nitrogênio; (f) C_B : um átomo de carbono substitucional ocupando um sítio de boro; (g) C_N : substituição de um nitrogênio por um carbono; (h) $Vac_B_C_N$: vacância de um boro e uma substituição de um átomo de nitrogênio por um carbono; (i) $Vac_N_C_B$: vacância de um nitrogênio e substituição de um boro por um carbono; (j) $Vac_B_B_N$: vacância de um boro e substituição de um nitrogênio por um boro; (k) $Vac_N_N_B$: vacância de um nitrogênio e substituição de um boro por um nitrogênio; (l) $Vac_3N_B_N$: vacância de três átomos de nitrogênio e uma substituição de um nitrogênio por um boro.

Em primeiro lugar, foi construída uma monocamada de h-BN original, com 160 átomos

(Figura 4.1(a)), que foi utilizada como referencial. Em seguida, elaborou-se 11 novas estruturas com diferentes tipos de defeitos, sendo elas: B_N : um antissítio onde um átomo de nitrogênio foi substituído por um átomo de boro; N_B : um antissítio onde um átomo de boro foi substituído por um átomo de nitrogênio; Vac_B : vacância de um boro; Vac_N : vacância de um nitrogênio; C_B : um átomo de carbono substitucional ocupando um sítio de boro; C_N : substituição de um nitrogênio por um carbono; $Vac_B_C_N$: vacância de um boro e uma substituição de um átomo de nitrogênio por um carbono; $Vac_N_C_B$: vacância de um nitrogênio e substituição de um boro por um carbono; $Vac_B_N_B$: vacância de um boro e substituição de um nitrogênio por um boro; $Vac_N_N_B$: vacância de um nitrogênio e substituição de um boro por um nitrogênio; $Vac_3N_N_B$: vacância de três átomos de nitrogênio e uma substituição de um nitrogênio por um boro, como mostrado na Figura 4.1.

Todas as estruturas foram relaxadas e o critério de convergência adotado foi que a diferença entre os valores de cada elemento da matriz de densidade entre sucessivos ciclos auto-consistentes deveria ser igual ou inferior a 10^{-4} .

4.3 Resultados e discussão

As estruturas de bandas calculadas para todas as monocamadas construídas são apresentadas na Figura 4.2. Pôde-se observar que as estruturas de bandas passaram a apresentar novos estados de energia, os quais estão associados aos diferentes tipos de defeitos. Ou seja, surgem novos níveis na região do *gap*, para os quais é possível observar novas transições eletrônicas, quando comparados a estrutura original sem defeito.

O valor do *bandgap* eletrônico, indireto, para a monocamada de referência h-BN foi de 4.66 eV. Entretanto, devido a incorporação dos defeitos em monocamada de h-BN, foi encontrado que estas estruturas apresentam comportamentos diversos, que vão, a depender do defeito, de semicondutores a condutores. Para mostrar tal comportamento, os valores dos *gap* de energia para as diversas estruturas com defeito são mostrados na Tabela 4.1. Sendo assim, como um primeiro resultado, é possível observar que as vacâncias e impurezas de carbono são as que apresentam o mais forte efeito sobre as propriedades eletrônicas, quando comparado ao h-BN original.

Foram reunidas, na Tabela 4.1, as principais informações sobre as propriedades eletrônicas e óticas das folhas de h-BN, com e sem defeitos.

Pôde-se perceber o surgimento de níveis localizados, na região do *gap* de energia, os quais estão relacionados aos defeitos, como pode ser verificado nas Figura 4.2(b)-(l). O número de estados localizados, assim como a posição em energia dos estados localizados estão associados ao tipo de defeito, no nosso caso, impureza substitucional e vacância.

Attacalite *et al.* (2011) estudaram estruturas do tipo C_N , Vac_B , Vac_N e uma divacância de boro e nitrogênio (Vac_BN), usando teoria da perturbação de muitos corpos. Constataram

que efeitos de quasipartícula modificam fortemente as posições dos níveis de defeitos dentro do intervalo de banda e aumentam a divisão de troca entre os níveis ocupados e desocupados [142].

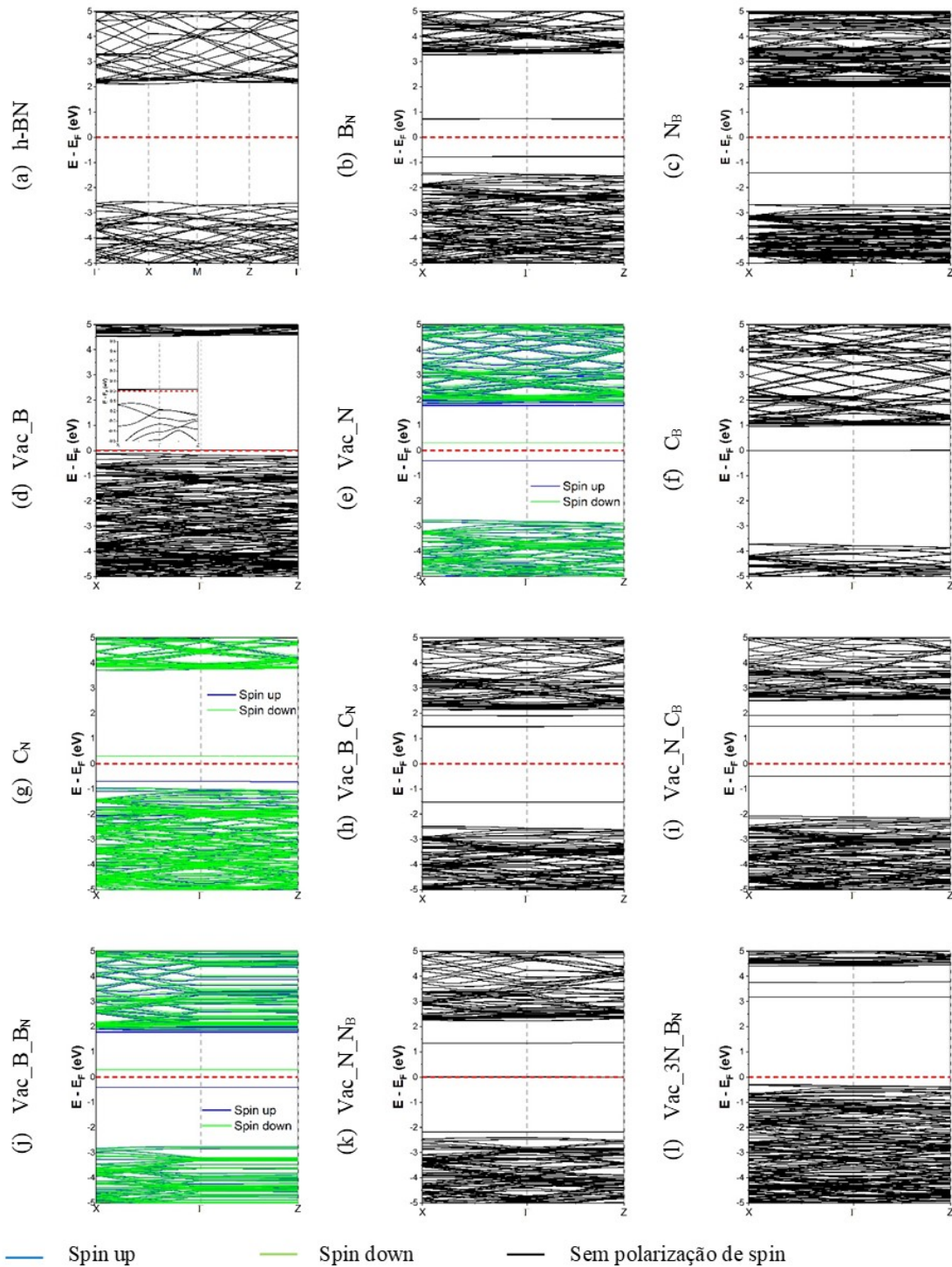


Figura 4.2 – Estrutura de bandas do conjunto de monocamadas de h-BN estudadas: (a) Folha de h-BN, utilizada como referencial; (b) B_N ; (c) N_B ; (d) Vac_B ; (e) Vac_N ; (f) C_B ; (g) C_N ; (h) $Vac_B_C_N$; (i) $Vac_N_C_B$; (j) $Vac_B_B_N$; (k) $Vac_N_N_B$; (l) $Vac_3N_B_N$.

Huang e Lee (2012) compararam resultados obtidos para Vac_B , Vac_N , C_B , C_N , Vac_B em

bicamada e h-BN em massa, usando cálculos de primeiros princípios com GGA e com funcionais híbridos. As estruturas de bandas do presente trabalho são semelhantes às obtidas por Huang e Lee, para os casos comparáveis [7].

Tabela 4.1 – Sumário dos valores calculados de energia de *bandgap* eletrônico (E_{gel}) e ótico (E_{opt}), borda de absorção, índice de refração (n), parte real da função dielétrica (ϵ_{Real}) e refletância (R)

Estruturas	E_{gel} (eV)	E_{opt} (eV)	Borda de absorção (nm)	n	ϵ_{real} ($h\nu \rightarrow 0$)	R^* (%)
h-BN	4,66	4,67	266	1,28	1,64	18,47
B_N	1,50	1,92	646	1,29	1,67	17,52
N_B	3,41	3,42	363	1,29	1,67	17,44
Vac_B	0,13	-	790	1,32	1,74	17,39
Vac_N	0,71	1,80	689	1,31	1,71	17,25
C_B	0,00	-	1477	1,32	1,74	17,38
C_N	1,00	0,78	1591	1,32	1,74	18,01
Vac_B_ C_N	2,99	2,93	423	1,30	1,68	16,02
Vac_N_ C_B	1,98	1,91	650	1,66	2,76	37,14
Vac_B_ B_N	0,71	1,88	660	1,31	1,71	18,53
Vac_N_ N_B	0,00	-	1149	1,29	1,67	15,57
Vac_3N_ B_N	3,47	3,75	331	1,29	1,67	16,81

*: valor mais alto no intervalo de energia entre 0,0 e 10,0 eV.

Em nossa contribuição é investigado o comportamento ótico das 11 estruturas com defeito. Com esse objetivo, foi usado um feixe de luz incidente não-polarizada perpendicularmente ao plano XZ nas estruturas. Na Figura 4.3 é apresentada o coeficiente de absorção (α). A partir da Figura 4.3(b) podemos perceber que ocorre absorção, basicamente, na região do ultravioleta (UV) para a monocamada de referência de h-BN, além das estruturas N_B e Vac_3N_ B_N . Sendo assim, essas estruturas podem ser consideradas transparentes na região do visível.

Contudo, outras estruturas apresentaram, também, absorção ainda na região do infravermelho (IR), como foi o caso de C_B , C_N e Vac_N_ N_B (Figura 4.3(c)). E pode-se elencar as estruturas B_N , Vac_B, Vac_N, Vac_B_ C_N , Vac_N_ C_B e Vac_B_ B_N , que exibiram absorção na região visível e com picos acentuados para a maioria (Figura 4.3(d)). Salienta-se que o máximo de absorção ocorre em torno de 5,7 eV para todas as estruturas (Figura 4.3(a)). Em resumo, podemos afirmar que a inclusão de defeitos, em monocamadas de h-BN, alteram significativamente as propriedades óticas dessas estruturas, tornando-as mais adequadas para aplicações em dispositivos eletrônicos, assim como em células fotovoltaicas.

É importante observar que no caso aqui estudado, usando uma abordagem teórica, o surgimento de novos níveis de energia observados nas estruturas de bandas está associado à presença dos defeitos inseridos na rede cristalina das estruturas estudadas, sendo responsáveis pela absorção extra de luz. Ainda assim, faz-se necessário compreender a natureza química dos centros de cor no h-BN, do ponto de vista experimental, para entender a emissão quântica de um único fóton [136, 137, 143].

Contudo, ligações pendentes de boro, no caso de vacância de N, têm sido associadas como fonte de emissão de fóton único em torno de 2 eV [137]. Defeitos relacionados à inserção de um átomo carbono também originam emissores com energias de transição também em torno de 2 eV [137].

Em nosso trabalho foi encontrada a emissão de um fóton nas monocamadas com defeitos substitucionais C_N e C_B , com energia de transição em torno de 1,2 e 1,4 eV, respectivamente. Similarmente, a estrutura $Vac_N_N_B$ também apresenta energia de transição em torno de 1,4 eV. As monocamadas com vacâncias de nitrogênio e de boro exibem emissão de um fóton para energia em torno de 2,1 e 2,2 eV, respectivamente. Analogamente, os valores observados para as estruturas $Vac_N_C_B$ e $Vac_B_B_N$ foram aproximadamente 2,0 eV e 2,1 eV. A partir desses resultados, foi possível verificar que para a emissão de um fóton é mais adequado dopar as monocamadas com impurezas substitucionais, tipo-p, C_N , ou tipo-n, C_B , do que a inserção de vacâncias nessas estruturas, exceto para o caso da estrutura $Vac_N_N_B$.

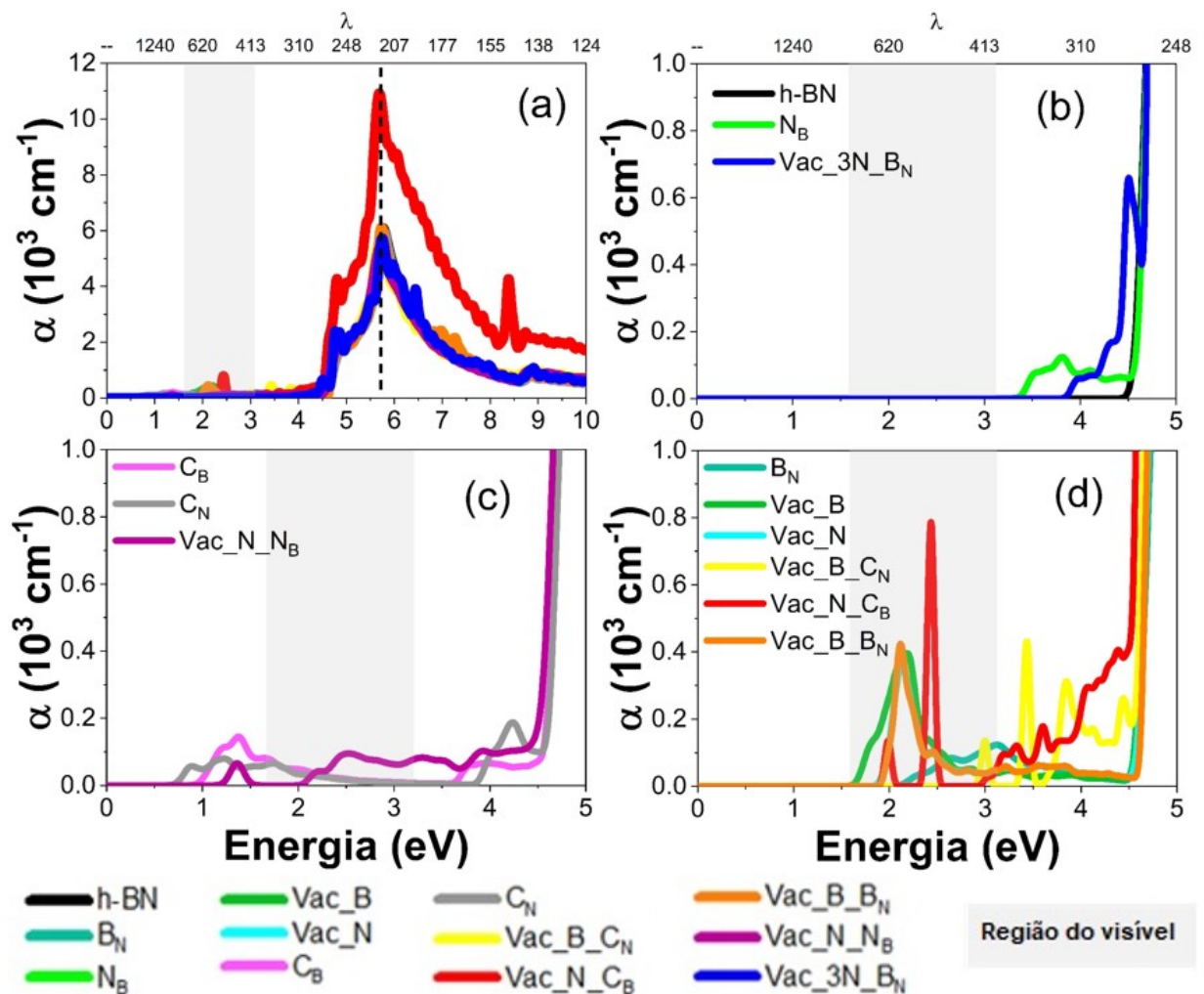


Figura 4.3 – Coeficiente de absorção (α) de todas as estruturas estudadas em (a), picos a partir da região do ultravioleta em (b), do infravermelho em (c) e do visível em (d).

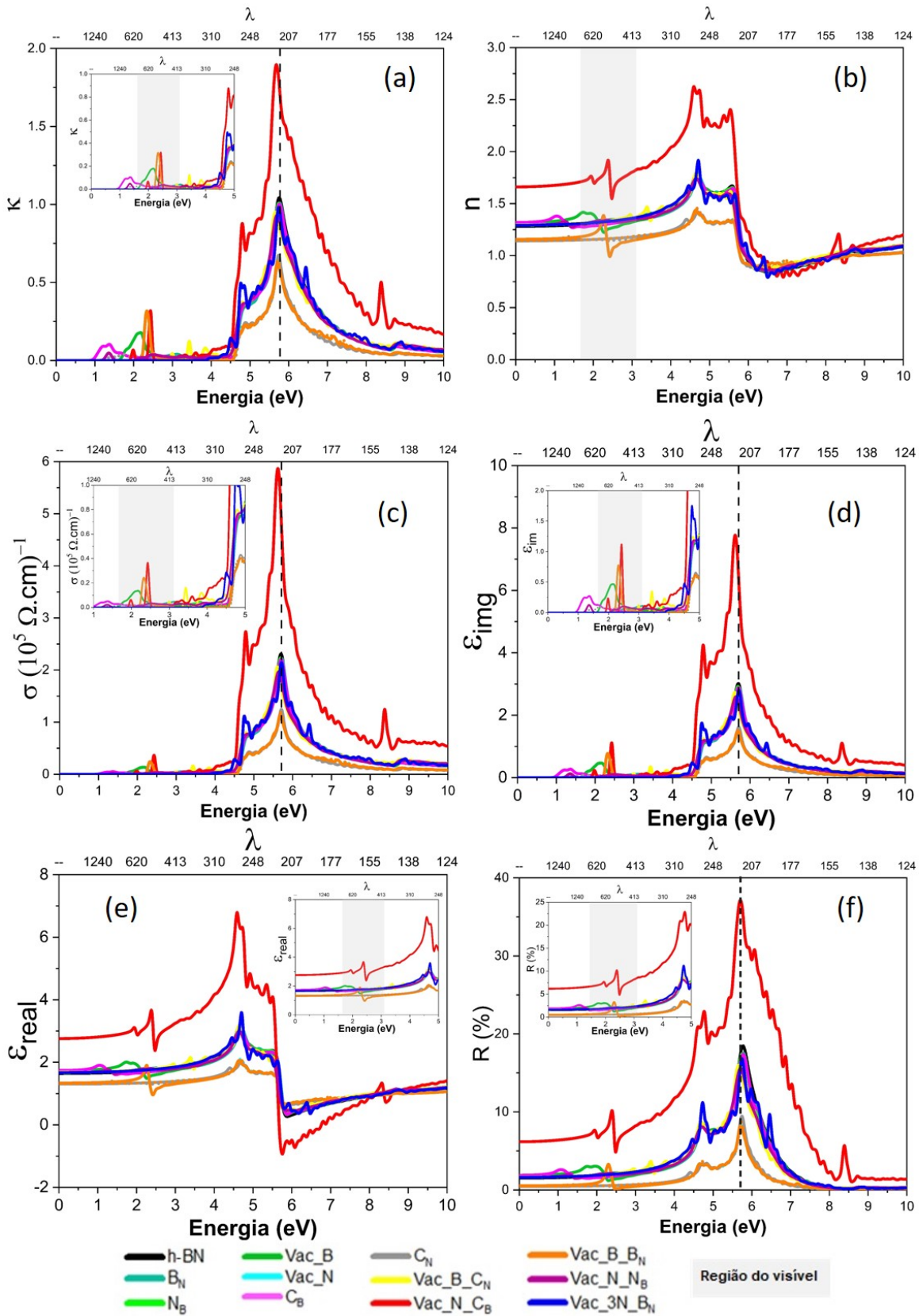


Figura 4.4 – Propriedades óticas das estruturas: (a) coeficiente de extinção (κ), (b) índice de refração (n), (c) condutividade ótica (σ), (d) parte imaginária da função dielétrica (ϵ_{img}), (e) parte real da função dielétrica (ϵ_{Real}) e (f) refletância (R).

Além do *gap* eletrônico, uma grandeza importante que pode ser comparada a resultados experimentais é o *gap* ótico. Os valores de energia de *bandgap* ótico também constam na Tabela 4.1 e foram calculados utilizando-se o método gráfico tradicional de Tauc, baseado na relação de Tauc e Davis-Mott, dada por $[\alpha h\nu]^{(1/2)} = B(h\nu - E_{opt})$, considerando que a transição é indireta [144]. Tem-se que α é o coeficiente de absorção, $h\nu$ é a energia do fóton, B é uma constante e E_{opt} é a energia de *bandgap* ótico. Todos os valores de *bandgap* ótico das estruturas com defeito reduziram, comparando-os com o valor do h-BN de referência ($E_{opt} = 4,67$ eV). Com isso o comprimento de onda referente à borda de absorção aumentou de 266 nm para o h-BN a 1591 nm para a C_N .

A Figura 4.4(a) mostra o coeficiente de extinção (κ) em função da energia, relacionando a perda ótica no material em função de processos que podem ser desencadeados por espalhamento, absorção, entre outros [98]. A Figura 4.4(b) mostra o índice de refração, $n(\omega)$, das estruturas de h-BN. O índice de refração estático $n(0)$ variou de 1,28 (para a monocamada de h-BN de referência) a 1,66 (para a estrutura Vac_N_ C_B) na região do IR. Ou seja, a inclusão de defeitos substitucionais, assim como vacâncias em monocamadas de h-BN, aumentam o índice de refração quando comparada a monocamada de h-BN original.

A condutividade ótica é máxima na região do UV, com picos entre 5,6 e 5,7 eV, para todas as estruturas. A folha h-BN de referência apresentou valor máximo para a condutividade ótica de $2,3 \cdot 10^5$ ($\Omega \cdot \text{cm}$)⁻¹. Ressalta-se que apenas as estruturas Vac_N_ C_B ($5,9 \cdot 10^5$ ($\Omega \cdot \text{cm}$)⁻¹ e Vac_B_ B_N ($2,4 \cdot 10^5$ ($\Omega \cdot \text{cm}$)⁻¹) apresentaram valores superiores ao do h-BN. Na faixa do visível, nota-se que o h-BN, N_B e Vac_3N_ B_N não conduzem. Verificou-se que a condutividade ótica pode atingir valores da ordem de 10^4 ($\Omega \cdot \text{cm}$)⁻¹ para as estruturas Vac_B, Vac_N, Vac_B_ B_N e Vac_N_ C_B , sendo esta última a que melhor conduz nessa região (Figura 4.4c).

As Figuras 4.4(d) e (e) representam, respectivamente, as partes imaginária e real da função dielétrica complexa. Sendo que ϵ_{img} indica a polarizabilidade eletrônica da folha 2D de h-BN através da relação Clausius-Mossotti. Enquanto ϵ_{real} se relaciona com as transições interbandas correspondentes à absorção de radiação por elétrons em bandas de valência ocupadas abaixo do Nível de Fermi [145].

O valor da constante dielétrica, no limite de energia zero, $\epsilon_{real}(0)$, variou de 1,64 (h-BN) a 2,76 (Vac_N_ C_B), atingindo seu máximo na região do UV. Aqui, podemos constatar que a inclusão de um único defeito substitucional, ou uma única vacância tem pouco efeito sobre a polarização das monocamadas. A exceção é o caso da vacância Vac_N_ C_B , pois além da vacância, temos a inclusão de um átomo de carbono no lugar do átomo de boro. Isso modifica o momento de dipolo elétrico da monocamada, o que será útil para dispositivos emissores de campo elétrico. A parte imaginária ϵ_{img} assume valores diferentes de zero ainda na região do IR com as estruturas C_N , C_B e Vac_N_ N_B . Também apresentou pico máximo na região do UV.

Na Figura 4.4(f), a refletância, $R(\omega)$, das estruturas de h-BN no limite de energia zero variaram de 1,53% (h-BN) a 6,17% (Vac_N_ C_B), na região do IR. A refletividade ótica máxima para todas as estruturas ocorre em torno de 5,7 eV e foi abaixo de 20%, exceto para a Vac_N_ C_B , para a qual foi inferior a 38%. Na região do visível, o valor máximo foi um pouco acima de 10%

(para a Vac_N_C_B). Contudo, ressalta-se que para todas as outras estruturas, a refletância é muito baixa, inferior a 4%. Ressalta-se que para todas as outras estruturas, a refletância foi baixa, inferior a 4%, nessa mesma região do espectro de radiação. Nesse sentido, entende-se que uma onda eletromagnética pode se propagar pelas monocamadas experimentando as perdas descritas pela absorção, permitindo o uso das monocamadas de h-BN em espelhos UV seletivos [145]. Com esses resultados, infere-se que os defeitos alteram pouco a refletância das estruturas, exceto para o caso da Vac_N_C_B.

4.4 Conclusões

Em resumo, as propriedades elétricas e óticas do h-BN foram investigadas usando cálculos de primeiros princípios, baseados na teoria do funcional da densidade (DFT), inserindo diversos tipos de defeitos em sua estrutura. A estrutura de bandas revela que o h-BN tem um *gap* largo de aproximadamente 4,66 eV e que dependendo do tipo de defeito pontual inserido, pode comportar-se como um material condutor ou semicondutor. Além disso, foi observado o surgimento de novos níveis de energia nas estruturas de bandas associados à presença dos defeitos na rede cristalina das estruturas estudadas. Além disso, essas estruturas de h-BN absorvem bem na região UV do espectro de radiação eletromagnética. Contudo, picos foram observados nas regiões do IR e Vis. Os defeitos também são responsáveis por essa absorção extra de luz e pela emissão de único fóton.

Sendo assim, os defeitos pontuais apresentados neste trabalho estão associados como fonte de emissão de fóton único, abrindo espaço para novas aplicações em engenharia quântica.

CAPÍTULO 5

Considerações Finais

Neste trabalho foi possível obter nanopartículas de óxido de níquel com estrutura cúbica e tamanho médio de cristalito entre 8,73 e 32,40 nm, por meio da técnica de coprecipitação, seguida de calcinação a diferentes temperaturas (de 350°C a 650°C). Essa técnica é amplamente empregada por ser de fácil processamento e por utilizar reagentes relativamente mais baratos do que em outras. A calcinação foi um mecanismo auxiliar com o objetivo de controlar o tamanho das nanopartículas produzidas.

Foram empregadas várias técnicas de caracterização. Com o XRD, percebeu-se o aumento no tamanho das nanopartículas com o aumento da temperatura do tratamento térmico. As medições de TG/DTG revelaram que a decomposição total dos precursores ocorre a aproximadamente 545°C. Os dados de espectroscopia vibracional (infravermelho e Raman) mostraram quebra de simetria e deram indícios indiretos de imperfeições/defeitos nas nanopartículas de NiO sintetizadas. As propriedades óticas dessas amostras foram estudadas por UV-Vis-NIR. Os valores de energia do *bandgap* foram influenciados pelo tamanho das nanopartículas, bem como pela possível existência de deformações/vacâncias na rede cristalina. Os valores de *bandgap* diminuíram com o aumento do tamanho das nanopartículas. Possivelmente, as deformações na rede podem ter proporcionado a absorção extra de luz na região do visível. Foi observado através das curvas de condutividade ótica que as amostras apresentaram excelente fotoresposta. Os resultados experimentais das propriedades óticas foram comparados com os resultados teóricos obtidos através da Teoria do Funcional da Densidade (DFT). Apesar das limitações computacionais e da dificuldade de descrever o efeito dinâmico apresentado pelos orbitais 3d do níquel, foi possível obter resultados satisfatórios, dentro da mesma ordem de grandeza. As maiores semelhanças foram observadas para a amostra Cp-350 (a de menor tamanho e a que possivelmente apresenta menores deformações em sua rede). Em relação ao desempenho eletrocatalítico, todas as amostras se comportaram como excelentes catalisadores (sobrepotencial de 312-335 mV para uma densidade de corrente de 10 mA/cm²) para Reação de Evolução de Oxigênio (OER) em meio alcalino.

Experimentalmente, os processos de preparação e síntese das nanopartículas, assim como o tamanho de seu cristalito foram os principais parâmetros que interferiram nas propriedades eletrônicas e óticas. Sugere-se, como continuidade deste estudo, investigar experimentalmente a ocorrência de defeitos no NiO, através de medidas de XPS, EPR e XAFS.

Em relação ao h-BN, as propriedades eletrônicas e óticas foram investigadas teoricamente, utilizando-se cálculos de primeiros princípios, baseados em DFT. Foram inseridos diversos tipos de defeitos pontuais na estrutura do h-BN, como vacâncias e/ou antisítios e impurezas substitucionais de um átomo de carbono.

Foi observado o surgimento de novos níveis de energia nas estruturas de bandas associados à presença dos defeitos na rede cristalina. O h-BN usado como referência apresentou um *gap* largo de aproximadamente 4,66 eV. Entretanto, dependendo do tipo de defeito inserido, o h-BN passou a se comportar como um material semiconductor ou condutor. Além disso, essas estruturas de h-BN absorvem bem na região UV do espectro de radiação eletromagnética. Contudo, devido a presença de defeitos, picos bem definidos foram observados nas regiões do infravermelho e visível.

Os defeitos também são responsáveis pela emissão de único fóton. Sendo assim, os defeitos pontuais apresentados neste trabalho estão associados como fonte de emissão de fóton único, abrindo espaço para novas aplicações em engenharia quântica para materiais bidimensionais.

Para ambos os materiais explorados, foi possível evidenciar a forte correlação entre as propriedades dos nanomateriais e a sua estrutura. Essa relação abre espaço para estabelecer mecanismos de controle para adaptar as propriedades físicas e químicas de um material convenientemente, controlando alguns parâmetros. Por fim, o estudo teórico mostrou ser uma poderosa ferramenta auxiliar para prever e/ou compreender melhor alguns comportamentos de nanomateriais.

Referências

- 1 BONOMO, M. Synthesis and characterization of NiO nanostructures: a review. *Journal of Nanoparticle Research*, Journal of Nanoparticle Research, v. 20, n. 8, p. 222, aug 2018. ISSN 1388-0764. Disponível em: <<https://doi.org/10.1007/s11051-018-4327-y>>. Citado 4 vezes nas páginas 1, 4, 5 e 43.
- 2 DIAO, C. C. *et al.* Morphological, optical, and electrical properties of p-type nickel oxide thin films by nonvacuum deposition. *Nanomaterials*, Multidisciplinary Digital Publishing Institute, n. 4, p. 636, mar 2020. ISSN 20794991. Disponível em: <<https://doi.org/10.3390/nano10040636>>. Citado 5 vezes nas páginas 1, 4, 5, 30 e 49.
- 3 ZHAO, B. *et al.* Synthesis of flower-like NiO and effects of morphology on its catalytic properties. *Journal of Physical Chemistry C*, v. 113, n. 32, p. 14440–14447, 2009. ISSN 19327447. Disponível em: <<https://doi.org/10.1021/jp904186k>>. Citado 3 vezes nas páginas 1, 5 e 30.
- 4 LIU, Z. *et al.* Nickel oxide nanoparticles for efficient hole transport in p-i-n and n-i-p perovskite solar cells. *Journal of Materials Chemistry A*, v. 5, n. 14, p. 6597–6605, 2017. ISSN 20507496. Disponível em: <<https://doi.org/10.1039/c7ta01593c>>. Citado 3 vezes nas páginas 1, 5 e 30.
- 5 ASCENCIO, F. *et al.* Study of NiO nanoparticles, structural and magnetic characteristics. *Applied Physics A: Materials Science and Processing*, Springer Berlin Heidelberg, v. 125, n. 4, p. 1–7, 2019. ISSN 14320630. Disponível em: <<https://doi.org/10.1007/s00339-019-2579-8>>. Citado 5 vezes nas páginas 1, 5, 30, 41 e 42.
- 6 CALLISTER, W. D. *Ciência E Engenharia de Materiais: Uma Introdução*. 8. ed. Rio de Janeiro: LTC - Livros Técnicos e Científicos Editora SA, 2020. ISBN 978-85-216-2124-9. Citado 5 vezes nas páginas 1, 4, 9, 10 e 11.
- 7 HUANG, B.; LEE, H. Defect and impurity properties of hexagonal boron nitride: A first-principles calculation. *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics*, v. 86, n. 24, p. 1–8, 2012. ISSN 10980121. Disponível em: <<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.86.245406>>. Citado 5 vezes nas páginas 1, 4, 6, 66 e 70.
- 8 SATAWARA, A. M. *et al.* Structural, electronic and optical properties of hexagonal boron-nitride (h-BN) monolayer: An Ab-initio study. *Materials Today: Proceedings*, Elsevier Ltd., v. 47, n. December, p. 529–532, 2020. ISSN 22147853. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.matpr.2020.10.589>>. Citado 4 vezes nas páginas 1, 5, 6 e 66.
- 9 FECHINE, P. B. A. *Avanços no desenvolvimento de nanomateriais*. [s.n.], 2020. ISBN 9786599149375. Disponível em: <https://repositorio.ufc.br/bitstream/riufc/55633/1/2020_liv_pbafachine.pdf>. Citado 2 vezes nas páginas 4 e 7.
- 10 SILVA, R. B. da *et al.* Effect of the synthesis method and calcination temperature on the formation of ni–nio nanocomposites. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, Springer US, v. 91, n. 2, p. 286–294, 2019. ISSN 15734846. Disponível em: <<http://doi.org/10.1007/s10971-019-05038-8>>. Citado 3 vezes nas páginas 4, 31 e 52.
- 11 HASHEM, M. *et al.* Fabrication and characterization of semiconductor nickel oxide (NiO) nanoparticles manufactured using a facile thermal treatment. *Results in Physics*, The Authors, v. 6, p. 1024–1030, 2016. ISSN 22113797. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.rinp.2016.11.031>>. Citado 2 vezes nas páginas 4 e 30.

- 12 AI, L. *et al.* Influence of substrate temperature on electrical and optical properties of p-type semitransparent conductive nickel oxide thin films deposited by radio frequency sputtering. *Applied Surface Science*, v. 254, n. 8, p. 2401–2405, 2008. ISSN 01694332. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2007.09.051>>. Citado 2 vezes nas páginas 4 e 30.
- 13 SUN, S. *et al.* Harvesting urbach tail energy of ultrathin amorphous nickel oxide for solar-driven overall water splitting up to 680 nm. *Applied Catalysis B: Environmental*, Elsevier B.V., v. 285, n. December 2020, p. 119798, 2021. ISSN 09263373. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2020.119798>>. Citado 4 vezes nas páginas 4, 43, 45 e 46.
- 14 HUTCHINGS, M. T.; SAMUELSEN, E. J. Measurement of spin-wave dispersion in NiO by inelastic neutron scattering and its relation to magnetic properties. *Physical Review B*, v. 6, n. 9, p. 3447–3461, 1972. ISSN 01631829. Disponível em: <<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.6.3447>>. Citado 2 vezes nas páginas 4 e 30.
- 15 ZHANG, K. *et al.* Two dimensional hexagonal boron nitride (2D-hBN): Synthesis, properties and applications. *Journal of Materials Chemistry C*, Royal Society of Chemistry, v. 5, n. 46, p. 11992–12022, 2017. ISSN 20507526. Disponível em: <<https://doi.org/10.1039/c7tc04300g>>. Citado 2 vezes nas páginas 5 e 66.
- 16 FERRARI, A. G. M. *et al.* Recent advances in 2D hexagonal boron nitride (2D-hBN) applied as the basis of electrochemical sensing platforms. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, Analytical and Bioanalytical Chemistry, v. 413, n. 3, p. 663–672, 2021. ISSN 16182650. Disponível em: <<https://doi.org/10.1007/s00216-020-03068-8>>. Citado 2 vezes nas páginas 5 e 66.
- 17 YANG, Y. *et al.* Hexagonal Boron Nitride on III–V Compounds: A Review of the Synthesis and Applications. *Materials*, v. 15, n. 13, 2022. ISSN 19961944. Disponível em: <<https://doi.org/10.3390/ma15134396>>. Citado 2 vezes nas páginas 5 e 66.
- 18 AHMAD, W. *et al.* A review on current trends in the green synthesis of nickel oxide nanoparticles, characterizations, and their applications. *Environmental Nanotechnology, Monitoring and Management*, Elsevier B.V., v. 18, n. December 2021, p. 100674, 2022. ISSN 22151532. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.enmm.2022.100674>>. Citado 3 vezes nas páginas 7, 11 e 12.
- 19 MOKOENA, T. P. *et al.* A review on recent progress of p-type nickel oxide based gas sensors: Future perspectives. *Journal of Alloys and Compounds*, Elsevier B.V, v. 805, p. 267–294, 2019. ISSN 09258388. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2019.06.329>>. Citado na página 7.
- 20 ABSI, E. *et al.* *A review on preparation and characterization of silver/nickel oxide nanostructures and their applications*. Springer Berlin Heidelberg, 2021. v. 127. ISSN 14320630. ISBN 0123456789. Disponível em: <<https://doi.org/10.1007/s00339-021-04979-8>>. Citado na página 7.
- 21 RAHMAN, M. A. *et al.* Structural, optical, magnetic and antibacterial properties of Nd doped NiO nanoparticles prepared by co-precipitation method. *Journal of Alloys and Compounds*, Elsevier B.V, v. 742, p. 421–429, 2018. ISSN 09258388. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.01.298>>. Citado na página 7.
- 22 ESCALANTE, J. *et al.* Pyrolysis of lignocellulosic, algal, plastic, and other biomass wastes for biofuel production and circular bioeconomy: A review of thermogravimetric analysis (TGA) approach. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, Elsevier Ltd, v. 169, n. May, p. 112914, 2022. ISSN 18790690. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.rser.2022.112914>>. Citado 2 vezes nas páginas 8 e 9.

- 23 RAJ, A. *et al.* Thermal analysis of hydrothermally synthesized nanostructured bismuth telluride semiconductor. *Materials Today: Proceedings*, Elsevier Ltd., v. 44, p. 473–481, 2021. ISSN 22147853. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.matpr.2020.10.183>>. Citado na página 8.
- 24 MORTEZAEIKIA, V. *et al.* A review on kinetic study approach for pyrolysis of plastic wastes using thermogravimetric analysis. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, Elsevier B.V., v. 160, n. May, p. 105340, 2021. ISSN 01652370. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.jaap.2021.105340>>. Citado na página 8.
- 25 SILVA, R. F. da. A Difração de Raios X: uma Técnica de Investigação da Estrutura Cristalina de Materiais. *Revista Processos Químicos*, v. 14, n. 27, p. 73–82, 2020. ISSN 1981-8521. Disponível em: <<https://doi.org/10.19142/rpq.v14i27.577>>. Citado na página 9.
- 26 AGUILAR-MARÍN, P. *et al.* Understanding the phenomenon of x-ray diffraction by crystals and related concepts. *European Journal of Physics*, IOP Publishing, v. 41, n. 4, p. 1–22, 2020. ISSN 13616404. Disponível em: <<https://doi.org/10.1088/1361-6404/ab8e53>>. Citado 2 vezes nas páginas 9 e 10.
- 27 KHAN, H. *et al.* Experimental methods in chemical engineering: X-ray diffraction spectroscopy—XRD. *Canadian Journal of Chemical Engineering*, v. 98, n. 6, p. 1255–1266, 2020. ISSN 1939019X. Disponível em: <<https://doi.org/10.1002/cjce.23747>>. Citado 2 vezes nas páginas 9 e 10.
- 28 GANESH, E. N. A Complete study and review of Characterization Techniques of Nano materials. *Global Journal of Research in Engineering Computer Sciences*, v. 02, n. 02, p. 7–31, 2022. ISSN 2583-2727. Disponível em: <<https://doi.org/10.5281/zenodo.6394943>>. Citado na página 10.
- 29 ICDD, P. D. F. International centre for diffraction data. *Powder Diffraction File, Newtown Square, Pennsylvania, USA*, 1997. Disponível em: <<https://www.icdd.com/pdfsearch/>>. Citado na página 10.
- 30 WILLIAMS, D. B.; CARTER, C. B. *Transmission Electron Microscopy - A Textbook for Materials Science*. New York: Springer Science and Business Media, 2016. ISBN 978-0-387-76500-6. Citado 2 vezes nas páginas 11 e 12.
- 31 WINEY, M. *et al.* Conventional transmission electron microscopy. *Molecular Biology of the Cell*, v. 25, n. 3, p. 319–323, 2014. ISSN 10591524. Disponível em: <<https://doi.org/10.1091/mbc.E12-12-0863>>. Citado na página 12.
- 32 RODRIGUES, A. D. G.; GALZERANI, J. C. Espectroscopias de infravermelho, Raman e de fotoluminescência: potencialidades e complementaridades. *Revista Brasileira de Ensino de Física*, v. 34, n. 4, p. 4309, 2012. Disponível em: <<https://www.scielo.br/j/rbef/a/LvkPfCR4Xgw7TyJt6BWWHyx/?lang=pt&format=pdf>>. Citado 2 vezes nas páginas 13 e 14.
- 33 KHAN, S. A. *et al.* Fourier transform infrared spectroscopy: Fundamentals and application in functional groups and nanomaterials characterization. In: _____. *Handbook of Materials Characterization*. Cham: Springer International Publishing, 2018. p. 317–344. ISBN 978-3-319-92955-2. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/978-3-319-92955-2_9>. Citado na página 13.
- 34 GUERRERO-PÉREZ, M. O.; PATIENCE, G. S. Experimental methods in chemical engineering: Fourier transform infrared spectroscopy—FTIR. *Canadian Journal of Chemical Engineering*, v. 98, n. 1, p. 25–33, 2020. ISSN 1939019X. Disponível em: <<https://doi.org/10.1002/cjce.23664>>. Citado na página 13.

- 35 SU, K. Y.; LEE, W. L. Fourier transform infrared spectroscopy as a cancer screening and diagnostic tool: A review and prospects. *Cancers*, v. 12, n. 1, 2020. ISSN 20726694. Disponível em: <<https://doi.org/10.3390/cancers12010115>>. Citado na página 13.
- 36 LEONG, S. S. *et al.* *Dynamic light scattering: Effective sizing technique for characterization of magnetic nanoparticles*. [s.n.], 2018. 77–111 p. ISBN 9783319929552. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/978-3-319-92955-2_3>. Citado 2 vezes nas páginas 14 e 15.
- 37 FAN, M. *et al.* A review on recent advances in the applications of surface-enhanced Raman scattering in analytical chemistry. *Analytica Chimica Acta*, Elsevier Ltd, v. 1097, p. 1–29, 2020. ISSN 18734324. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.aca.2019.11.049>>. Citado na página 14.
- 38 NASCIMENTO, R. F. do *et al.* *Adsorção - Aspectos teóricos e ap.* 2^a. ed. Fortaleza: Imprensa Universitária da Universidade Federal do Ceará, 2020. v. 21. ISBN 978-65-990722-7-7. Disponível em: <<http://journal.um-surabaya.ac.id/index.php/JKM/article/view/2203>>. Citado na página 14.
- 39 POH, A. H. *et al.* The past, present, and prospective on UV–VIS–NIR skin photonics and spectroscopy—a wavelength guide. *Medical and Biological Engineering and Computing*, Medical Biological Engineering Computing, v. 58, n. 6, p. 1159–1175, 2020. ISSN 17410444. Citado na página 15.
- 40 RAYPAH, M. E. *et al.* Near-Infrared Spectroscopy as a Potential COVID-19 Early Detection Method: A Review and Future Perspective. *Sensors*, v. 22, n. 12, 2022. ISSN 14248220. Citado na página 15.
- 41 SILVA, V. D. *et al.* 1D hollow MFe₂O₄ (M=Cu, Co, Ni) fibers by Solution Blow Spinning for oxygen evolution reaction. *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 540, p. 59–65, 2019. ISSN 10957103. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.jcis.2019.01.003>>. Citado 3 vezes nas páginas 15, 16 e 63.
- 42 SILVA, V. D. *et al.* Solution blow spun nickel oxide/carbon nanocomposite hollow fibres as an efficient oxygen evolution reaction electrocatalyst. *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 44, n. 29, p. 14877–14888, 2019. ISSN 03603199. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.04.073>>. Citado 2 vezes nas páginas 15 e 63.
- 43 TAHIR, M. *et al.* Electrocatalytic oxygen evolution reaction for energy conversion and storage: A comprehensive review. *Nano Energy*, Elsevier Ltd, v. 37, n. May, p. 136–157, 2017. ISSN 22112855. Disponível em: <<http://doi.org/10.1016/j.nanoen.2017.05.022>>. Citado 2 vezes nas páginas 16 e 59.
- 44 SUEN, N. T. *et al.* Electrocatalysis for the oxygen evolution reaction: Recent development and future perspectives. *Chemical Society Reviews*, Royal Society of Chemistry, v. 46, n. 2, p. 337–365, 2017. ISSN 14604744. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1039/C6CS00328A>>. Citado na página 16.
- 45 LI, L. *et al.* Recent Progress in Advanced Electrocatalyst Design for Acidic Oxygen Evolution Reaction. *Advanced Materials*, v. 33, n. 50, p. 1–24, 2021. ISSN 15214095. Disponível em: <<https://doi.org/10.1002/adma.202004243>>. Citado na página 16.
- 46 SOLER, J. M. *et al.* The SIESTA method for ab initio order-N materials simulation. *Journal of Physics Condensed Matter*, v. 14, n. 11, p. 2745–2779, 2002. ISSN 09538984. Disponível em: <<https://doi.org/10.1088/0953-8984/14/11/302>>. Citado 3 vezes nas páginas 17, 35 e 66.

- 47 GARCÍA, A. *et al.* Siesta: Recent developments and applications. *The Journal of chemical physics*, AIP Publishing LLC/AIP Publishing, v. 152, n. 20, p. 204108, may 2020. ISSN 10897690. Disponível em: <<https://doi.org/10.1063/5.0005077>>. Citado 2 vezes nas páginas 17 e 52.
- 48 VERMA, P.; TRUHLAR, D. G. Status and Challenges of Density Functional Theory. *Trends in Chemistry*, v. 2, n. 4, p. 302–318, 2020. ISSN 25895974. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.trechm.2020.02.005>>. Citado 2 vezes nas páginas 17 e 53.
- 49 MARTIN, R. M. *Electronic structure: basic theory and practical methods*. [S.l.]: Cambridge university press, 2020. Citado 2 vezes nas páginas 17 e 18.
- 50 PARR, R. G. Density functional theory of atoms and molecules. In: FUKUI, K.; PULLMAN, B. (Ed.). *Horizons of Quantum Chemistry*. Dordrecht: Springer Netherlands, 1980. p. 5–15. ISBN 978-94-009-9027-2. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/978-94-009-9027-2_2>. Citado 2 vezes nas páginas 17 e 92.
- 51 SZABO, A.; OSTLUND, N. S. *Modern quantum chemistry: introduction to advanced electronic structure theory*. [S.l.]: Courier Corporation, 2012. Citado na página 18.
- 52 HOHENBERG, P.; KOHN, W. Inhomogeneous electron gas. *Physical review*, APS, v. 136, n. 3B, p. B864, 1964. Disponível em: <<https://journals.aps.org/pr/pdf/10.1103/PhysRev.136.B864>>. Citado 4 vezes nas páginas 19, 20, 90 e 91.
- 53 KOHN, W.; SHAM, L. J. Self-consistent equations including exchange and correlation effects. *Physical review*, APS, v. 140, n. 4A, p. A1133, 1965. Disponível em: <<https://journals.aps.org/pr/pdf/10.1103/PhysRev.140.A1133>>. Citado na página 19.
- 54 KOHN, W.; SHAM, L. J. Self-consistent equations including exchange and correlation effects. *Phys. Rev.*, American Physical Society, v. 140, p. A1133–A1138, Nov 1965. Disponível em: <<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRev.140.A1133>>. Citado na página 20.
- 55 PAYNE, M. C. *et al.* Iterative minimization techniques for ab initio total-energy calculations: molecular dynamics and conjugate gradients. *Reviews of modern physics*, APS, v. 64, n. 4, p. 1045, 1992. Disponível em: <<https://journals.aps.org/rmp/pdf/10.1103/RevModPhys.64.1045>>. Citado na página 22.
- 56 PERDEW, J. P. *et al.* Generalized gradient approximation made simple. *Physical Review Letters*, v. 77, n. 18, p. 3865–3868, 1996. ISSN 10797114. Disponível em: <<https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.77.3865>>. Citado 2 vezes nas páginas 23 e 66.
- 57 BECKE, A. D. A new mixing of hartree–fock and local density-functional theories. *The Journal of chemical physics*, American Institute of Physics, v. 98, n. 2, p. 1372–1377, 1993. Disponível em: <[https://doi.org/10.1016/0010-4655\(87\)90053-1](https://doi.org/10.1016/0010-4655(87)90053-1)>. Citado na página 23.
- 58 TIRADO-RIVES, J.; JORGENSEN, W. L. Performance of b3lyp density functional methods for a large set of organic molecules. *Journal of chemical theory and computation*, ACS Publications, v. 4, n. 2, p. 297–306, 2008. Disponível em: <<https://doi.org/10.1002/poc.548>>. Citado na página 23.
- 59 ANISIMOV, V. I. *et al.* Band theory and Mott insulators: Hubbard U instead of Stoner I. *Physical Review B*, v. 44, n. 3, p. 943–954, 1991. ISSN 01631829. Disponível em: <<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.44.943>>. Citado 3 vezes nas páginas 23, 36 e 51.
- 60 TWAGIRAYEZU, F. J. Density functional theory study of the effect of Vanadium doping on electronic and optical properties of NiO. *International Journal of Computational Materials Science and Engineering*, World Scientific Publishing Company, v. 8, n. 2, p. 1950007, jul 2019.

- ISSN 2047685X. Disponível em: <<https://doi.org/10.1142/S2047684119500076>>. Citado 4 vezes nas páginas 23, 52, 54 e 55.
- 61 DUDAREV, S. L. *et al.* Electron-energy-loss spectra and the structural stability of nickel oxide: An lsd+ u study. *Physical Review B*, APS, v. 57, n. 3, p. 1505, 1998. Disponível em: <<https://journals.aps.org/prb/pdf/10.1103/PhysRevB.57.1505>>. Citado na página 23.
- 62 WANG, L. *et al.* Oxidation energies of transition metal oxides within the gga+ u framework. *Physical Review B*, APS, v. 73, n. 19, p. 195107, 2006. Disponível em: <<https://doi.org/http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.73.195107>>. Citado na página 23.
- 63 PICKETT, W. *et al.* Reformulation of the lda+ u method for a local-orbital basis. *Physical Review B*, APS, v. 58, n. 3, p. 1201, 1998. Disponível em: <<https://journals.aps.org/prb/pdf/10.1103/PhysRevB.58.1201>>. Citado na página 24.
- 64 TILLEY, R. J. D. *Understanding solids : the science of materials*. 2ed. ed. Sussex: John Wiley and Sons Ltd, 2013. ISBN 9781118423288. Disponível em: <<https://www.wiley.com>>. Citado 2 vezes nas páginas 24 e 25.
- 65 WAHAD, M. A. *Solid State - Structure and Properties of Materials*. 3. ed. Nova Deli: Narosa Publishing house Pvt. Ltd., 2021. ISBN 978-81-8487-493-8. Disponível em: <<https://narosa.com>>. Citado 2 vezes nas páginas 24 e 26.
- 66 JAIN, V. K. *Solid State Physics Third Edition*. 3. ed. Rohtak: ANE Books Pvt. Ltd., 2022. ISBN 9783030960162. Disponível em: <<https://doi.org/10.1007/978-3-030-96017-9>>. Citado 3 vezes nas páginas 24, 26 e 27.
- 67 FOX, M. *Optical properties of solids*. American Association of Physics Teachers, 2002. Disponível em: <<https://doi.org/10.1119/1.1691372>>. Citado 2 vezes nas páginas 25 e 26.
- 68 BASU, P. K.; DHASMANA, H. *Solid State Engineering Physics*. 2. ed. Faridabad: ANE Books India Pvt. Ltd., 2022. ISBN 9783031109393. Disponível em: <<https://doi.org/10.1007/978-3-031-10940-9>>. Citado na página 25.
- 69 LI, C. F. *et al.* The key role of carboxylate ligands in Ru@Ni-MOFs/NF in promoting water dissociation kinetics for effective hydrogen evolution in alkaline media. *Chemical Engineering Journal*, Elsevier B.V., v. 451, n. P2, p. 138618, 2022. ISSN 13858947. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.cej.2022.138618>>. Citado na página 30.
- 70 LI, C. F. *et al.* Interfacial electronic modulation by Fe₂O₃/NiFe-LDHs heterostructures for efficient oxygen evolution at high current density. *Applied Catalysis B: Environmental*, Elsevier B.V., v. 306, n. December 2021, p. 121097, 2022. ISSN 09263373. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2022.121097>>. Citado na página 30.
- 71 WAN, X. *et al.* Effects of catalyst characters on the photocatalytic activity and process of NiO nanoparticles in the degradation of methylene blue. *Applied Surface Science*, Elsevier B.V., v. 277, n. 3, p. 40–46, 2013. ISSN 01694332. Disponível em: <<http://doi.org/10.1016/j.apsusc.2013.03.126>>. Citado na página 30.
- 72 ZHANG, Z. *et al.* Electrospun nanofibers of p-type NiO/ n-type ZnO heterojunctions with enhanced photocatalytic activity. *ACS Applied Materials and Interfaces*, v. 2, n. 10, p. 2915–2923, 2010. ISSN 19448244. Disponível em: <<https://doi.org/10.1021/am100618h>>. Citado na página 30.

- 73 COSENTINO, S. *et al.* High intrinsic activity of the oxygen evolution reaction in low-cost nio nanowall electrocatalysts. *Materials Advances*, Royal Society of Chemistry, v. 1, n. 6, p. 1971–1979, 2020. ISSN 26335409. Disponível em: <<https://doi.org/10.1039/d0ma00467g>>. Citado na página 30.
- 74 CHATTERJI, T. *et al.* Antiferromagnetic phase transition and spin correlations in NiO. *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics*, v. 79, n. 17, p. 1–4, 2009. ISSN 10980121. Disponível em: <<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.79.172403>>. Citado na página 30.
- 75 DUAN, W. J. *et al.* Size effects on properties of NiO nanoparticles grown in alkalisalts. *Journal of Physical Chemistry C*, v. 116, n. 49, p. 26043–26051, 2012. ISSN 19327447. Disponível em: <<https://doi.org/10.1021/jp308073c>>. Citado 3 vezes nas páginas 30, 41 e 42.
- 76 RODRÍGUEZ-CARVAJAL, J. Recent advances in magnetic structure determination by neutron powder diffraction. *Physica B: Physics of Condensed Matter*, v. 192, n. 1-2, p. 55–69, 1993. ISSN 09214526. Disponível em: <[https://doi.org/10.1016/0921-4526\(93\)90108-I](https://doi.org/10.1016/0921-4526(93)90108-I)>. Citado na página 32.
- 77 MCCRORY, C. C. *et al.* Benchmarking heterogeneous electrocatalysts for the oxygen evolution reaction. *Journal of the American Chemical Society*, v. 135, n. 45, p. 16977–16987, 2013. ISSN 00027863. Disponível em: <<https://doi.org/10.1021/ja407115p>>. Citado 3 vezes nas páginas 34, 35 e 60.
- 78 SAGU, J. S. *et al.* Electrocatalytic activity of CoFe₂O₄ thin films prepared by AACVD towards the oxygen evolution reaction in alkaline media. *Electrochemistry Communications*, Elsevier, v. 87, n. December 2017, p. 1–4, 2018. ISSN 13882481. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.elecom.2017.12.017>>. Citado na página 34.
- 79 KWAK, I. *et al.* IrO₂-ZnO Hybrid Nanoparticles as Highly Efficient Trifunctional Electrocatalysts. *Journal of Physical Chemistry C*, v. 121, n. 27, p. 14899–14906, 2017. ISSN 19327455. Disponível em: <<https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.7b03844>>. Citado na página 35.
- 80 CHAUHAN, M. *et al.* Copper Cobalt Sulfide Nanosheets Realizing a Promising Electrocatalytic Oxygen Evolution Reaction. *ACS Catalysis*, v. 7, n. 9, p. 5871–5879, 2017. ISSN 21555435. Disponível em: <<https://doi.org/10.1021/acscatal.7b01831>>. Citado na página 35.
- 81 MEIER, J. C. *et al.* Design criteria for stable Pt/C fuel cell catalysts. *Beilstein Journal of Nanotechnology*, v. 5, n. 1, p. 44–67, 2014. ISSN 21904286. Disponível em: <<https://doi.org/10.3762/bjnano.5.5>>. Citado na página 35.
- 82 LICHTENSTEIN, A. I. *et al.* Density-functional theory and strong interactions: Orbital ordering in Mott-Hubbard insulators. *Physical Review B*, v. 52, n. 8, p. 5467–5471, 1995. Citado na página 36.
- 83 COCOCCIONI, M.; De Gironcoli, S. Linear response approach to the calculation of the effective interaction parameters in the LDA+U method. *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics*, v. 71, n. 3, p. 1–16, 2005. ISSN 10980121. Disponível em: <<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.71.035105>>. Citado na página 36.
- 84 DINI, E. *et al.* Synthesis and characterization of cross-linked chitosan microspheres for drug delivery applications. *Journal of Microencapsulation*, v. 20, n. 3, p. 375–385, 2003. ISSN 02652048. Disponível em: <<https://doi.org/10.1080/0265204031000093078>>. Citado na página 36.
- 85 ROBERTS, G. A. F.; TAYLOR, K. E. The formation of gels by reaction of chitosan with glutaraldehyde. *Makromol. Chem.*, v. 190, p. 951–960, 1989. ISSN 0025-116X. Disponível em: <<https://doi.org/10.1002/macp.1989.021900504>>. Citado na página 36.

- 86 NETO, C. G. *et al.* Thermal analysis of chitosan based networks. *Carbohydrate Polymers*, v. 62, n. 2, p. 97–103, 2005. ISSN 01448617. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2005.02.022>>. Citado na página 37.
- 87 BIRKS, L. S.; FRIEDMAN, H. Particle size determination from x-ray line broadening. *Journal of Applied Physics*, v. 17, n. 8, p. 687–692, 1946. ISSN 00218979. Disponível em: <<https://doi.org/10.1063/1.1707771>>. Citado na página 38.
- 88 KHORSAND ZAK, A. *et al.* X-ray analysis of ZnO nanoparticles by Williamson-Hall and size-strain plot methods. *Solid State Sciences*, v. 13, n. 1, p. 251–256, 2011. ISSN 12932558. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.solidstatesciences.2010.11.024>>. Citado na página 38.
- 89 WANG, Y. *et al.* Preparation of NiO nanoparticles and their catalytic activity in the thermal decomposition of ammonium perchlorate. *Thermochimica Acta*, v. 437, n. 1-2, p. 106–109, 2005. ISSN 00406031. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.tca.2005.06.027>>. Citado 2 vezes nas páginas 40 e 41.
- 90 WRUCK, D. A.; RUBIN, M. Structure and Electronic Properties of Electrochromic NiO Films. *Journal of The Electrochemical Society*, v. 140, n. 4, p. 1097–1104, 1993. ISSN 0013-4651. Disponível em: <<https://doi.org/10.1149/1.2056205>>. Citado 2 vezes nas páginas 40 e 41.
- 91 BIJU, V.; ABDUL KHADAR, M. Fourier transform infrared spectroscopy study of nanostructured nickel oxide. *Spectrochimica Acta - Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, v. 59, n. 1, p. 121–134, 2003. ISSN 13861425. Disponível em: <[https://doi.org/10.1016/S1386-1425\(02\)00120-8](https://doi.org/10.1016/S1386-1425(02)00120-8)>. Citado 2 vezes nas páginas 40 e 41.
- 92 AYTAN, E. *et al.* Spin-phonon coupling in antiferromagnetic nickel oxide. *Applied Physics Letters*, v. 111, n. 25, 2017. ISSN 00036951. Disponível em: <<https://doi.org/10.1063/1.5009598>>. Citado na página 42.
- 93 BALA, N. *et al.* Magnetic-order induced effects in nanocrystalline NiO probed by Raman spectroscopy. *Physical Review B*, American Physical Society, v. 102, n. 2, p. 1–7, 2020. ISSN 24699969. Disponível em: <<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.102.024423>>. Citado na página 42.
- 94 SUNNY, A.; BALASUBRAMANIAN, K. Raman Spectral Probe on Size-Dependent Surface Optical Phonon Modes and Magnon Properties of NiO Nanoparticles. *Journal of Physical Chemistry C*, American Chemical Society, v. 124, n. 23, p. 12636–12644, jun 2020. ISSN 19327455. Disponível em: <<https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acs.jpcc.0c02638>>. Citado 2 vezes nas páginas 42 e 52.
- 95 WANG, D. *et al.* Spin-phonon coupling in NiO nanoparticle. *Journal of Applied Physics*, AIP Publishing LLC, v. 128, n. 13, 2020. ISSN 10897550. Disponível em: <<https://doi.org/10.1063/5.0022668>>. Citado na página 42.
- 96 SIDDIQUE, M. N. *et al.* Enhanced optical properties of pure and Sr doped NiO nanostructures: A comprehensive study. *Optik*, Elsevier, v. 185, n. March, p. 599–608, 2019. ISSN 00304026. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.ijleo.2019.03.150>>. Citado 4 vezes nas páginas 43, 45, 46 e 49.
- 97 LIN, Z. *et al.* Two-dimensional amorphous NiO as a plasmonic photocatalyst for solar H₂ evolution. *Nature Communications*, Springer US, v. 9, n. 1, p. 1–11, 2018. ISSN 20411723. Disponível em: <<https://doi.org/10.1038/s41467-018-06456-y>>. Citado 3 vezes nas páginas 43, 45 e 46.

- 98 KNEISSL, M. *et al.* *Semiconductor Nanophotonics - Materials, Models, Devices*. [s.n.], 2020. v. 194. 390 p. ISBN 978-3-030-35655-2. Disponível em: <<https://www.springer.com/de/book/9783030356552#aboutAuthors>>. Citado 8 vezes nas páginas 45, 46, 47, 49, 50, 52, 53 e 73.
- 99 AFTAB, M. *et al.* Optical and electrical properties of NiO and Cu-doped NiO thin films synthesized by spray pyrolysis. *Optical Materials*, Elsevier B.V., v. 119, n. June, p. 111369, 2021. ISSN 09253467. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.optmat.2021.111369>>. Citado 3 vezes nas páginas 45, 48 e 49.
- 100 MOTT, N. F. *et al.* Electronic Processes in Non-Crystalline Materials. *Physics Today*, v. 25, n. 12, p. 55–55, 1972. ISSN 0031-9228. Disponível em: <<https://doi.org/10.1063/1.3071145>>. Citado 2 vezes nas páginas 45 e 47.
- 101 KOSTADINOV, I. Z. The Urbach tail in amorphous semiconductors. *Journal of Physics C: Solid State Physics*, v. 10, n. 9, p. 3–7, 1977. ISSN 00223719. Disponível em: <<https://doi.org/10.1088/0022-3719/10/9/008>>. Citado na página 45.
- 102 LÓPEZ, R.; GÓMEZ, R. Band-gap energy estimation from diffuse reflectance measurements on sol-gel and commercial TiO₂: A comparative study. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, v. 61, n. 1, p. 1–7, 2012. ISSN 09280707. Disponível em: <<https://doi.org/10.1007/s10971-011-2582-9>>. Citado na página 46.
- 103 MAKUŁA, P. *et al.* How To Correctly Determine the Band Gap Energy of Modified Semiconductor Photocatalysts Based on UV-Vis Spectra. *Journal of Physical Chemistry Letters*, v. 9, n. 23, p. 6814–6817, 2018. ISSN 19487185. Disponível em: <<https://doi.org/10.1021/acs.jpcclett.8b02892>>. Citado 2 vezes nas páginas 46 e 53.
- 104 THOTA, S. *et al.* Size-dependent shifts of the Néel temperature and optical band-gap in NiO nanoparticles. *Journal of Applied Physics*, v. 114, n. 21, p. 1–5, 2013. ISSN 00218979. Disponível em: <<https://doi.org/10.1063/1.4838915>>. Citado na página 47.
- 105 TSUNEKAWA, S. *et al.* Blue shift in ultraviolet absorption spectra of monodisperse CeO_{2-x} nanoparticles. *Journal of Applied Physics*, v. 87, n. 3, p. 1318–1321, 2000. ISSN 00218979. Disponível em: <<https://doi.org/10.1063/1.372016>>. Citado na página 47.
- 106 LIN, H. *et al.* Size dependency of nanocrystalline TiO₂ on its optical property and photocatalytic reactivity exemplified by 2-chlorophenol. *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 68, n. 1-2, p. 1–11, 2006. ISSN 09263373. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2006.07.018>>. Citado na página 47.
- 107 LIN, K. F. *et al.* Band gap variation of size-controlled ZnO quantum dots synthesized by sol-gel method. *Chemical Physics Letters*, v. 409, n. 4-6, p. 208–211, 2005. ISSN 00092614. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.cplett.2005.05.027>>. Citado na página 47.
- 108 USHA, V. *et al.* Analysis of linear and nonlinear optical properties of NiO nanoparticles by sol-gel method. *International Journal of Nanoscience*, v. 17, n. 5, p. 1–9, 2018. ISSN 0219581X. Disponível em: <<https://doi.org/10.1142/S0219581X18500035>>. Citado 2 vezes nas páginas 47 e 49.
- 109 DITTA, M. A. *et al.* X-ray peak profiling, optical parameters and catalytic properties of pure and CdS doped ZnO–NiO nanocomposites. *Russian Journal of Applied Chemistry*, v. 90, n. 1, p. 151–159, 2017. ISSN 10704272. Disponível em: <<https://doi.org/10.1134/S1070427217010220>>. Citado na página 48.

- 110 GOMAA, M. M. *et al.* Effect of precursor solutions on the structural and optical properties of sprayed NiO thin films. *Materials Science in Semiconductor Processing*, Elsevier Ltd, v. 64, n. March, p. 32–38, 2017. ISSN 13698001. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.mssp.2017.03.009>>. Citado 2 vezes nas páginas 48 e 49.
- 111 IJEH, R. O. *et al.* Magnetic and optical properties of electrodeposited nanospherical copper doped nickel oxide thin films. *Physica E: Low-Dimensional Systems and Nanostructures*, Elsevier B.V., v. 113, n. December 2018, p. 233–239, 2019. ISSN 13869477. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.physe.2019.05.013>>. Citado 2 vezes nas páginas 49 e 54.
- 112 SHKIR, M. *et al.* Tailoring the linear and nonlinear optical properties of NiO thin films through Cr³⁺ doping. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, Springer US, v. 29, n. 8, p. 6446–6457, 2018. ISSN 1573482X. Disponível em: <<http://doi.org/10.1007/s10854-018-8626-y>>. Citado na página 49.
- 113 EGERTON, R. F. Electron Energy-Loss Spectroscopy in the Electron Microscope. *Micron*, v. 37, n. 4, p. 289, 2006. ISSN 09684328. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.micron.2006.01.004>>. Citado 2 vezes nas páginas 51 e 52.
- 114 KAYA, D. *et al.* Investigation of optical, electronic, and magnetic properties of p-type NiO thin film on different substrates. *Thin Solid Films*, v. 732, n. February, p. 138800, 2021. ISSN 00406090. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.tsf.2021.138800>>. Citado na página 52.
- 115 SUMANTHA, H. S. *et al.* Facile and eco-friendly combustion synthesis of NiO particles for photodegradation studies. *Chemical Physics Letters*, Elsevier B.V., v. 779, n. March, p. 138837, 2021. ISSN 00092614. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.cplett.2021.138837>>. Citado na página 52.
- 116 PARIDA, P. *et al.* Universality in the electronic structure of 3d transition metal oxides. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, Elsevier Ltd, v. 123, n. March, p. 133–149, 2018. ISSN 00223697. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.jpcs.2018.04.009>>. Citado na página 52.
- 117 LI, R. S. *et al.* A full potential all-electron calculation on electronic structure of NiO. *Chinese Journal of Physics*, v. 56, n. 6, p. 2829–2836, 2018. ISSN 05779073. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.cjph.2018.08.022>>. Citado na página 52.
- 118 MANDAL, S. *et al.* Systematic beyond-DFT study of binary transition metal oxides. *npj Computational Materials*, v. 5, n. 1, 2019. ISSN 20573960. Disponível em: <<https://doi.org/10.1038/s41524-019-0251-7>>. Citado na página 54.
- 119 BABAR, P. T. *et al.* Thermally oxidized porous NiO as an efficient oxygen evolution reaction (OER) electrocatalyst for electrochemical water splitting application. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, The Korean Society of Industrial and Engineering Chemistry, v. 60, p. 493–497, 2018. ISSN 22345957. Disponível em: <<http://doi.org/10.1016/j.jiec.2017.11.037>>. Citado na página 59.
- 120 BERNICKE, M. *et al.* Synthesis and OER activity of NiO coatings with micelle-templated mesopore structure. *ChemistrySelect*, v. 1, n. 3, p. 482–489, 2016. ISSN 23656549. Disponível em: <<https://doi.org/10.1002/slct.201600110>>. Citado na página 59.
- 121 SHINAGAWA, T. *et al.* Insight on Tafel slopes from a microkinetic analysis of aqueous electrocatalysis for energy conversion. *Scientific Reports*, Nature Publishing Group, v. 5, n. May, p. 1–21, 2015. ISSN 20452322. Disponível em: <<https://doi.org/10.1038/srep13801>>. Citado na página 60.

- 122 LI, G. *et al.* New insights into evaluating catalyst activity and stability for oxygen evolution reactions in alkaline media. *Sustainable Energy and Fuels*, v. 2, n. 1, p. 237–251, 2018. ISSN 23984902. Disponível em: <<https://doi.org/10.1039/c7se00337d>>. Citado na página 60.
- 123 ZHOU, J. *et al.* Improving the oxygen evolution activity of Co₃O₄ by introducing Ce species derived from Ce-substituted ZIF-67. *Sustainable Energy and Fuels*, v. 3, n. 11, p. 3201–3207, 2019. ISSN 23984902. Disponível em: <<https://doi.org/10.1039/c9se00541b>>. Citado na página 60.
- 124 YUE, Q. *et al.* Defect engineering of mesoporous nickel ferrite and its application for highly enhanced water oxidation catalysis. *Journal of Catalysis*, Elsevier Inc., v. 358, p. 1–7, 2018. ISSN 10902694. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.jcat.2017.10.027>>. Citado na página 60.
- 125 DONG, D. *et al.* Co₃O₄ Hollow Polyhedrons as Bifunctional Electrocatalysts for Reduction and Evolution Reactions of Oxygen. *Particle and Particle Systems Characterization*, v. 33, n. 12, p. 887–895, 2016. ISSN 15214117. Disponível em: <<https://doi.org/10.1002/ppsc.201600191>>. Citado na página 60.
- 126 ZHOU, M. *et al.* Effects of calcination temperatures on photocatalytic activity of SnO₂/TiO₂ composite films prepared by an EPD method. *Journal of Hazardous Materials*, v. 154, n. 1-3, p. 1141–1148, 2008. ISSN 03043894. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2007.11.021>>. Citado na página 60.
- 127 RAIMUNDO, R. A. *et al.* Multifunctional solution blow spun NiFe–NiFe₂O₄ composite nanofibers: Structure, magnetic properties and OER activity. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, v. 139, n. October 2019, 2020. ISSN 00223697. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.jpcs.2019.109325>>. Citado na página 62.
- 128 HARRINGTON, D. A.; CONWAY, B. E. ac Impedance of Faradaic reactions involving electrosorbed intermediates-I. Kinetic theory. *Electrochimica Acta*, v. 32, n. 12, p. 1703–1712, 1987. ISSN 00134686. Disponível em: <[https://doi.org/10.1016/0013-4686\(87\)80005-1](https://doi.org/10.1016/0013-4686(87)80005-1)>. Citado na página 62.
- 129 LYONS, M. E.; BRANDON, M. P. The significance of electrochemical impedance spectra recorded during active oxygen evolution for oxide covered Ni, Co and Fe electrodes in alkaline solution. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, Elsevier B.V., v. 631, n. 1-2, p. 62–70, 2009. ISSN 15726657. Disponível em: <<http://doi.org/10.1016/j.jelechem.2009.03.019>>. Citado na página 62.
- 130 SWIERK, J. R. *et al.* Electrochemical Study of the Energetics of the Oxygen Evolution Reaction at Nickel Iron (Oxy)Hydroxide Catalysts. *Journal of Physical Chemistry C*, v. 119, n. 33, p. 19022–19029, 2015. ISSN 19327455. Disponível em: <<https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.5b05861>>. Citado na página 62.
- 131 DOYLE, R. L.; LYONS, M. E. G. Kinetics and Mechanistic Aspects of the Oxygen Evolution Reaction at Hydrous Iron Oxide Films in Base. *Journal of The Electrochemical Society*, v. 160, n. 2, p. H142–H154, 2013. ISSN 0013-4651. Disponível em: <<https://doi.org/10.1149/2.015303jes>>. Citado na página 62.
- 132 WU, Y. *et al.* Electrodeposition of self-supported Ni–Fe–Sn film on Ni foam: An efficient electrocatalyst for oxygen evolution reaction. *Electrochimica Acta*, v. 301, p. 39–46, 2019. ISSN 00134686. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.electacta.2019.01.151>>. Citado na página 62.

- 133 LIANG, J. *et al.* In situ formation of NiO on Ni foam prepared with a novel leaven dough method as an outstanding electrocatalyst for oxygen evolution reactions. *Journal of Materials Chemistry A*, v. 4, n. 25, p. 9797–9806, 2016. ISSN 20507496. Disponível em: <<https://doi.org/10.1039/c6ta03729a>>. Citado na página 62.
- 134 ANGULO, A. *et al.* Influence of Bubbles on the Energy Conversion Efficiency of Electrochemical Reactors. *Joule*, v. 4, n. 3, p. 555–579, 2020. ISSN 25424351. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.joule.2020.01.005>>. Citado na página 63.
- 135 TRAN, T. T. *et al.* Quantum emission from hexagonal boron nitride monolayers. *Nature Nanotechnology*, Nature Publishing Group, v. 11, n. 1, p. 37–41, 2016. ISSN 17483395. Disponível em: <<https://doi.org/10.1038/nnano.2015.242>>. Citado na página 66.
- 136 SHAIK, A. B. D. al jalali wal ikram; PALLA, P. Optical quantum technologies with hexagonal boron nitride single photon sources. *Scientific Reports*, Nature Publishing Group UK, v. 11, n. 1, p. 1–27, 2021. ISSN 20452322. Disponível em: <<https://doi.org/10.1038/s41598-021-90804-4>>. Citado 2 vezes nas páginas 66 e 70.
- 137 KUBANEK, A. Coherent Quantum Emitters in Hexagonal Boron Nitride. *Advanced Quantum Technologies*, v. 5, n. 9, p. 1–19, 2022. ISSN 25119044. Disponível em: <<https://doi.org/10.1002/qute.202200009>>. Citado 3 vezes nas páginas 66, 70 e 71.
- 138 SAJID, A. *et al.* Single-photon emitters in hexagonal boron nitride: a review of progress. *Reports on Progress in Physics*, IOP Publishing, v. 83, n. 4, 2020. ISSN 00344885. Disponível em: <<https://doi.org/10.1088/1361-6633/ab6310>>. Citado na página 66.
- 139 SAJID, A.; THYGESEN, K. S. V N C B defect as source of single photon emission from hexagonal boron nitride Introduction :. v. 7, n. 1, 2020. Disponível em: <<https://doi.org/10.1088/2053-1583/ab8f61>>. Citado na página 66.
- 140 TRAN, T. T. *et al.* Quantum Emission from Defects in Single-Crystalline Hexagonal Boron Nitride. *Physical Review Applied*, v. 5, n. 3, p. 2–6, 2016. ISSN 23317019. Disponível em: <<https://doi.org/10.1103/PhysRevApplied.5.034005>>. Citado na página 66.
- 141 TROULLIER, N.; MARTINS, J. L. Efficient pseudopotentials for plane-wave calculations. *Physical Review B*, v. 43, n. 3, p. 1993–2006, 1991. ISSN 01631829. Disponível em: <<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.43.1993>>. Citado na página 66.
- 142 ATTACCALITE, C. *et al.* Coupling of excitons and defect states in boron-nitride nanostructures. *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics*, v. 83, n. 14, p. 1–7, 2011. ISSN 10980121. Disponível em: <<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.83.144115>>. Citado na página 69.
- 143 AKBARI, H. *et al.* Temperature-dependent Spectral Emission of Hexagonal Boron Nitride Quantum Emitters on Conductive and Dielectric Substrates. *Physical Review Applied*, American Physical Society, v. 15, n. 1, p. 1, 2021. ISSN 23317019. Disponível em: <<https://doi.org/10.1103/PhysRevApplied.15.014036>>. Citado na página 70.
- 144 IBRAHIM, A.; AL-ANI, S. Models of optical absorption in amorphous semiconductors at the absorption edge – a review and re-evaluation. *Czechoslovak Journal of Physics*, v. 44, n. 8, p. 785–797, 1994. Disponível em: <<https://doi.org/>>. Citado na página 73.
- 145 SINGH, D. *et al.* Antimonene: A monolayer material for ultraviolet optical nanodevices. *Journal of Materials Chemistry C*, v. 4, n. 26, p. 6386–6390, 2016. ISSN 20507526. Disponível em: <<https://doi.org/10.1039/c6tc01913g>>. Citado 2 vezes nas páginas 73 e 74.

146 FISCHER, C. F. General hartree-fock program. *Computer physics communications*, Elsevier, v. 43, n. 3, p. 355–365, 1987. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/978-1-4757-9975-0_1>. Citado na página 90.

APÊNDICE A

Teoremas de Hohenberg-Kohn

A Teoria do Funcional da Densidade (DFT) propõe a utilização da densidade eletrônica ($\rho(\vec{r})$) como variável básica e é fundamentada por dois teoremas formulados por Hohenberg e Kohn [52].

Teorema 1: O potencial externo, $v_{ext}(\vec{r})$, percebido pelos elétrons é um funcional único da densidade eletrônica $\rho(\vec{r})$.

Em outras palavras, a densidade eletrônica do sistema é responsável por determinar o potencial externo, o número total de elétrons e , conseqüentemente, o hamiltoniano do sistema. Ademais, a densidade do estado fundamental deve conter toda a informação do sistema, tal como a função de onda. Desta forma, a função de onda do estado fundamental é um funcional único da densidade $\Phi_0 = \Phi[\rho_0]$ [146].

Prova do Teorema 1:

A dedução do Teorema 1, pode ser feita por redução ao absurdo, supondo-se que existam dois potenciais v e v' , de tal forma que levam a mesma densidade eletrônica $\rho(\vec{r})$.

Considere Φ o estado fundamental do sistema, caracterizado pelo potencial externo $v(\vec{r})$ e o hamiltoniano \hat{H} para um sistema não degenerado. O hamiltoniano pode ser escrito como $\hat{H} = \hat{T} + \hat{U} + \hat{V}$, onde \hat{T} , \hat{U} e \hat{V} são, respectivamente, o operador energia cinética, de interação elétron-elétron e de energia potencial. Agora considere que há um outro potencial externo $v'(\vec{r})$, com Φ' e um hamiltoniano \hat{H}' e que esses dois potenciais resultem na mesma densidade eletrônica $\rho(\vec{r})$.

Através do princípio variacional, tem-se que

$$E = \langle \Phi | \hat{T} + \hat{U} + \hat{V} | \Phi \rangle < \langle \Phi' | \hat{T} + \hat{U} + \hat{V} | \Phi' \rangle, \quad (\text{A.1})$$

$$E' = \langle \Phi' | \hat{T} + \hat{U} + \hat{V}' | \Phi' \rangle < \langle \Phi | \hat{T} + \hat{U} + \hat{V} | \Phi \rangle, \quad (\text{A.2})$$

Ou,

$$\langle \Phi | \hat{H} | \Phi \rangle < \langle \Phi' | \hat{H} | \Phi' \rangle = \langle \Phi' | \hat{H}' | \Phi' \rangle + \langle \Phi' | \hat{V} - \hat{V}' | \Phi' \rangle. \quad (\text{A.3})$$

Considerando um sistema de N elétrons, onde o vetor posição do i -ésimo termo $\vec{r}_i = (x_i, y_i, z_i)$, a densidade $\rho(\vec{r})$ e o operador de energia potencial \hat{V} podem ser expressos como:

$$\rho(\vec{r}) = \left\langle \Phi \left| \sum_{i=1}^N \delta(\vec{r} - \vec{r}_i) \right| \Phi \right\rangle \quad e \quad \hat{V} = \sum_{i=1}^N v(\vec{r}_i). \quad (\text{A.4})$$

Logo:

$$\begin{aligned} \langle \Phi | \hat{V} | \Phi \rangle &= \sum_{i=1}^N \int d^3 r_1 \dots \int d^3 r_N \Phi^*(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N) v(\vec{r}_i) \Phi(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N) \\ &= \sum_{i=1}^N \int d^3 r \int d^3 r_1 \dots \int d^3 r_i v(\vec{r}) \delta(\vec{r} - \vec{r}_i) \int d^3 r_{i+1} \dots \int d^3 r_N \Phi^* \Phi \\ &= \int \rho(\vec{r}) v(\vec{r}) d^3 r. \end{aligned} \quad (\text{A.5})$$

Substituindo o valor obtido na equação anterior na equação A.2, obtemos:

$$E < E' + \int [v(\vec{r}) - v'(\vec{r})] \rho(\vec{r}) d^3 r, \quad (\text{A.6})$$

e repetindo o mesmo procedimento para $\langle \Phi' | \hat{H} | \Phi' \rangle$:

$$E' < E + \int [v'(\vec{r}) - v(\vec{r})] \rho(\vec{r}) d^3 r, \quad (\text{A.7})$$

e somando as duas equações acima:

$$E + E' < E' + E. \quad (\text{A.8})$$

Portanto, ao atribuir a mesma densidade $\rho(\vec{r})$ para $v \neq v'$, obtemos um problema, onde $\Phi \neq \Phi'$. Para contornar isso, temos que considerar, que devido a unicidade de $\rho(\vec{r})$, $v = v'$. Com isso, confirmamos o primeiro teorema onde diz que a densidade do estado fundamental deve conter as mesmas informações que a função de onda do estado estudado. Assim, se considerar um observável físico qualquer \hat{O} , ele pode ser determinado da seguinte maneira:

$$\mathcal{O} = \langle \Phi | \hat{O} | \Phi \rangle = \mathcal{O}[\rho(\vec{r})]. \quad (\text{A.9})$$

Portanto, este será um funcional único da densidade. Esse Teorema diz que a densidade eletrônica determina o potencial externo, que por sua vez fixa o hamiltoniano eletrônico, a partir do qual obtem-se as autofunções e seus correspondentes autovalores de energia, bem como todas as outras propriedades do sistema de muitos corpos.

Teorema 2: A energia do estado fundamental $E_0[\rho]$ é mínima para a densidade $\rho(\vec{r})$ exata,

$$E_0[\rho] = \langle \Phi | \hat{T} + \hat{U} + \hat{V} | \Phi \rangle. \quad (\text{A.10})$$

Como visto no Teorema 1, qualquer observável de um sistema é um funcional único da densidade. Logo, o Teorema 2 mostra que o valor mínimo para a energia é obtido através da densidade eletrônica do estado fundamental [52]. Assim, pode-se expressar a energia como

$$\begin{aligned}
E[\rho] &= \langle \Phi | \hat{T} + \hat{U} | \Phi \rangle + \langle \Phi | \hat{V} | \Phi \rangle \\
&= F[\rho] + \langle \Phi | \hat{V} | \Phi \rangle.
\end{aligned} \tag{A.11}$$

Na equação A.11, $F[\rho]$ é um *funcional universal* aplicável para qualquer sistema coulombiano de N elétrons e o $\langle \Phi | \hat{V} | \Phi \rangle$ irá depender do sistema.

A energia do estado fundamental pode ser expressa de forma análoga a equação A.11. Assim faz-se

$$E[\rho_0] = F[\rho_0] + \langle \Phi_0 | \hat{V} | \Phi_0 \rangle, \tag{A.12}$$

em que Φ_0 é a função de onda do estado fundamental.

Sabe-se que ρ_0 determina Φ_0 e ρ determina Φ . Considerando que tanto ρ_0 e todos os ρ são obtidos por algum potencial externo, os quais são v -representáveis, logo o princípio variacional [50] pode ser aplicado

$$\begin{aligned}
E[\Phi_0] &< E[\Phi] \\
\langle \Phi_0 | \hat{T} + \hat{U} | \Phi_0 \rangle + \langle \Phi_0 | \hat{V} | \Phi_0 \rangle &< \langle \Phi | \hat{T} + \hat{U} | \Phi \rangle + \langle \Phi | \hat{V} | \Phi \rangle \\
F[\rho_0] + \langle \Phi_0 | \hat{V} | \Phi_0 \rangle &< F[\rho] + \langle \Phi | \hat{V} | \Phi \rangle \\
E[\rho_0] &< E[\rho].
\end{aligned} \tag{A.13}$$

Assim, minimizando a energia em relação à densidade, tem-se a energia do estado fundamental. Ou seja, a energia dada por $E[\rho_0]$ é, de fato, o menor valor correspondente a qualquer outra densidade ρ .

APÊNDICE B

Material Suplementar - Artigo 1

Neste apêndice, foram incluídas algumas figuras e tabelas relacionadas à parte dos resultados da OER, do primeiro artigo.

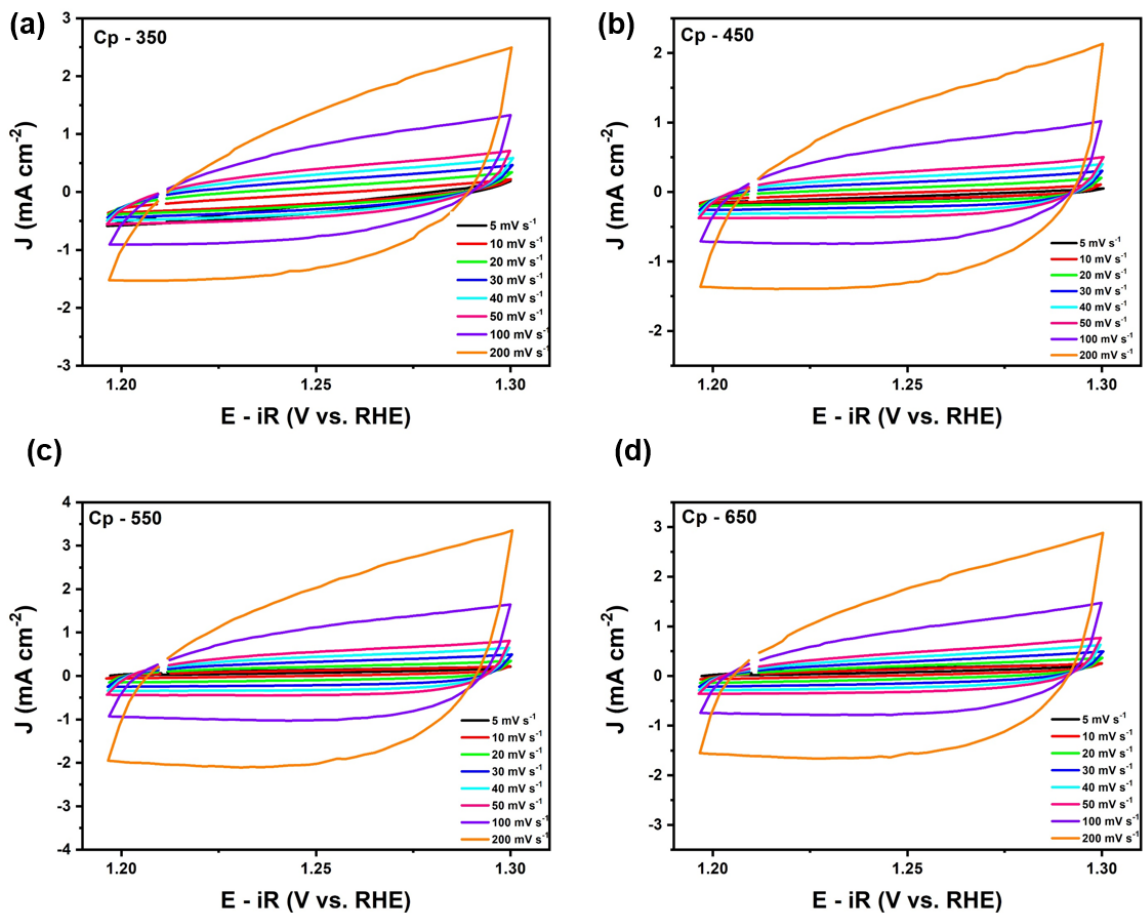


Figura B.1 – Curvas de voltametria cíclica (CV) ((a) Cp-350, (b) Cp-450, (c) Cp-550 e (d) Cp-650) realizadas na região não faradáica para determinação da capacitância de dupla camada (C_{DL}).

Fonte: Autoria própria.

Tabela B.1 – Comparação do desempenho de vários eletrodos de NiO para OER relatados na literatura. a – N/A (não se aplica); b – GCE (Eletrodo de Carbono Vítreo)

Eletrocatalisador	η (10 mA.cm ⁻²) (mV vs. RHE)	Inclinação de Tafel (mV.dec ⁻¹)	Eletrólito	Referência
Cp-350	312	82,84		
Cp-450	332	70,93	1,0 M KOH	Este trabalho
Cp-550	326	70,72		
Cp-650	335	61,90		
Nanofibra/espuma Ni	340	84	1 M KOH	
Nanopartícula/espuma Ni	450	111		
NiO/NF-400	310	54		
NiO/NF-500	330	70		
NiO/NF-600	370	73	1 M KOH	[2]
NiO/NF-700	375	81		
3D NiOx/espuma Ni	390	80	1 M KOH	[3]
Nanopartícula NiO/GCE ^b	430	62,4	1 M NaOH	[4]
NiOx/GCE ^b	420	N/A	1 M NaOH	[5]
Nanofibra oca NiO/NF	322	78,8	1 M KOH	[6]
Nanopartícula NiO/NF	455	113,6		
NiO/espuma Ni (350 °C)	345	53	1 M KOH	[7]
NiO/espuma Ni (450 °C)	488	60		
Nanofolhas de NiO cultivadas/pano de carbono	422	116	1 M KOH	[8]
IrO ₂	398	97,7	1 M KOH	[9]
RuO ₂	372	85,8		

Referências deste Apêndice:

1 SILVA, V. D. *et al.* Solution blow spun nickel oxide/carbon nanocomposite hollow fibres as an efficient oxygen evolution reaction electrocatalyst. *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 44, n. 29, p. 14877–14888, 2019. ISSN 03603199. Disponível em <<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.04.073>>.

2 BABAR, P. T. *et al.* Thermally oxidized porous NiO as an efficient oxygen evolution reaction (OER) electrocatalyst for electrochemical water splitting application. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry, The Korean Society of Industrial and Engineering Chemistry*, v. 60, p. 493–497, 2018. ISSN 22345957. Disponível em: <<http://doi.org/10.1016/j.jiec.2017.11.037>>.

3 HAN, G. Q. *et al.* Three dimensional nickel oxides/nickel structure by in situ electro-oxidation of nickel foam as robust electrocatalyst for oxygen evolution reaction. *Applied Surface Science*, Elsevier B.V., v. 359, p. 172–176, 2015. ISSN 01694332. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2015.07.088>>.

1016/j.apsusc.2015.10.097>.

4 JUNG, S. *et al.* Benchmarking nanoparticulate metal oxide electrocatalysts for the alkaline water oxidation reaction. *Journal of Materials Chemistry A, Royal Society of Chemistry*, v. 4, n. 8, p. 3068–3076, 2016. ISSN 20507496. Disponível em: <<https://doi.org/10.1039/c5ta07586f>>.

5 MCCRORY, C. C. *et al.* Benchmarking heterogeneous electrocatalysts for the oxygen evolution reaction. *Journal of the American Chemical Society*, v. 135, n. 45, p. 16977–16987, 2013. ISSN 00027863. Disponível em: <<https://doi.org/10.1021/ja407115p>>.

6 SILVA, V. D. *et al.* Impact of the NiO nanostructure morphology on the oxygen evolution reaction catalysis. *Journal of Materials Science*, v. 55, n. 15, p. 6648–6659, 2020. ISSN 15734803. Disponível em: <<https://doi.org/10.1007/s10853-020-04481-1>>.

7 LIANG, J. *et al.* In situ formation of NiO on Ni foam prepared with a novel leaven dough method as an outstanding electrocatalyst for oxygen evolution reactions. *Journal of Materials Chemistry A*, v. 4, n. 25, p. 9797–9806, 2016. ISSN 20507496. Disponível em: <<https://doi.org/10.1039/c6ta03729a>>.

8 CHENG, N. *et al.* Nickel oxide nanosheets array grown on carbon cloth as a high-performance three-dimensional oxygen evolution electrode. *International Journal of Hydrogen Energy*, Elsevier Ltd, v. 40, n. 32, p. 9866–9871, 2015. ISSN 03603199. Disponível em: <<http://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2015.06.105>>.

9 JIA, H. *et al.* Facile synthesis of Fe, Co bimetal embedded nanoporous carbon polyhedron composites for an efficient oxygen evolution reaction. *Journal of Colloid and Interface Science*, Elsevier Inc., v. 563, p. 189–196, 2020. ISSN 10957103. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.jcis.2019.12.075>>.