



UNIVERSIDADE
ESTADUAL DE LONDRINA

GUILHERME AUGUSTO BARROS GOMES

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DO NIOBATO DE COBRE
VIA REAÇÃO EM ESTADO-SÓLIDO:
INVESTIGANDO SUAS PROPRIEDADES
FOTO(ELETRO)CATALÍTICA**

Londrina
2022

GUILHERME AUGUSTO BARROS GOMES

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DO NIOBATO DE COBRE
VIA REAÇÃO EM ESTADO-SÓLIDO:
INVESTIGANDO SUAS PROPRIEDADES
FOTO(ELETRO)CATALÍTICA**

Dissertação apresentado à Universidade Estadual de Londrina - UEL, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Química, Curso de Mestrado em Química, para a obtenção do título de Mestre.

Orientador: Prof. Dr. Luiz Henrique Dall'Antonia

Londrina
2022

Ficha de identificação da obra elaborada pelo autor, através do Programa de Geração Automática do Sistema de Bibliotecas da UEL

G585p Gomes, Guilherme Augusto Barros.

Síntese e caracterização do niobato de cobre via reação em estado-sólido: Investigando suas propriedades foto(eleto)catalítica / Guilherme Augusto Barros Gomes. - Londrina, 2022. 82 f.: il.

Orientador: Luiz Henrique Dall'Antonia. Coorientador: Felipe La Porta.
Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Estadual de Londrina, Centro de Ciências Exatas, Programa de Pós-Graduação em Química, 2022.
Inclui bibliografia

1. Desenvolvimento do semicondutor niobato de cobre via reação em estado-sólido - Tese. 2. Investigação das propriedades do semicondutor através das diversas técnicas de caracterização - Tese. 3. Estudo eletroquímico dos eletrodos confeccionados para reações de oxidação do ácido ascórbico e glicose - Tese. I. Dall'Antonia, Luiz Henrique. II. La Porta, Felipe. III. Universidade Estadual de Londrina. Centro de Ciências Exatas. Programa de Pós-Graduação em Química. IV. Título

CDU 54

GUILHERME AUGUSTO BARROS GOMES

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DO NIOBATO DE COBRE
VIA REAÇÃO EM ESTADO-SÓLIDO:
INVESTIGANDO SUAS PROPRIEDADES
FOTO(ELETRO)CATALÍTICA**

Dissertação apresentado à Universidade Estadual de Londrina - UEL, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Química, Curso de Mestrado em Química, para a obtenção do título de Mestre.

BANCA EXAMINADORA

Orientador: Prof. Dr. Luiz Henrique Dall'Antonia
Universidade Estadual de Londrina – UEL

Prof. Dr. Roberto de Matos
Universidade Estadual de Londrina – UEL

Prof. Dr. Andrelson Wellington Rinaldi
Universidade Estadual de Maringá – UEM

Londrina, 30 de março de 2022.

AGRADECIMENTOS

- Ao Professor Dr. Luiz Henrique Dall’Antonia pela orientação para a realização do presente trabalho, mas acima de tudo pelos conselhos, discussões, paciência, amizade e por contribuir muito para minha formação acadêmica;
- A todos os professores do programa de pós-graduação em Química, que contribuíram para a minha formação acadêmica;
- Ao Dr. Paulo Rogério C. da Silva, do Laboratório multiusuários de análises por Raios-X (LARX), pelas análises e colaboração neste trabalho;
- Ao técnico Osvaldo Capelo, do Laboratório de Microscopia Eletrônica e de Microanálise (LMEM), pelas análises e colaborações;
- Aos alunos de graduação de pós-graduação que compõem o laboratório de materiais e eletroquímica (LEMA), em especial o Luan, a Daina e a Júlia, que contribuíram com os conselhos e ensinamentos para a realização deste trabalho;
- A toda minha família;
- A minha namorada Fernanda, pelo amor, companheirismo, apoio e amizade em todos os momentos;
- A todas as pessoas que não foram citadas, mas de forma direta ou indireta, tornaram possível e menos complicado estes quatro anos de graduação;
- A CNPq pelo apoio financeiro;

RESUMO

GOMES, Guilherme Augusto Barros Gomes. **Síntese e caracterizado do niobato de cobre via reação em estado-sólido**: Investigando suas propriedades foto(eleto)catalítica. 2022. 82 f. Dissertação (Mestrado em Química) – Centro de Ciências Exatas, Universidade Estadual de Londrina, Londrina, 2022.

A busca e estudo de materiais que possuem propriedades fotoeletrocatalíticas tornou-se fundamental em dias atuais. Uma vez que a ação da luz sobre o material possibilita a geração do par elétron/buraco simultaneamente com a aplicação de um potencial, minimizando o efeito de recombinação e aumentando o tempo dos portadores de cargas. Este trabalho teve como objetivo sintetizar o niobato de cobre (CuNb_2O_6) empregando a síntese em estado-sólido sobre diferentes condições, caracterizar as amostras obtidas por meio das técnicas de físico-químicas e eletroquímicas bem como desenvolver estudos utilizando as propriedades (foto)eletroquímico do material para a reação de oxidação do ácido ascórbico e glicose. A técnica de difratometria de raios X confirmou a formação do semicondutor, as fases monoclinica e ortorrômbica, foram obtidas, em diferentes proporções a partir das condições impostas, além disso, a heterogeneidade dos precursores impediram que uma fase pura do CuNb_2O_6 fosse obtida. A presença da fase ortorrômbica nos eletrodos confeccionados proporcionou uma resposta fotoeletroquímica inferiores em relação ao eletrodo contendo apenas a fase monoclinica, além disso, para todos os eletrodos confeccionados foi observado uma resposta foto(eleto)química na presença do ácido ascórbico e glicose, possibilitando um estudo futuro para a detecção e quantificação. Este trabalho contribui como variações de síntese afetaram a fases formadas nas amostras e um estudo inicial para o entendimento de reações de oxidação de espécies orgânicas na superfície da mistura contendo o niobato de cobre.

Palavras-chave: CuNb_2O_6 ; semicondutor; monoclinica; ortorrômbica; ácido ascórbico, glicose.

ABSTRACT

GOMES, Guilherme Augusto Barros Gomes. **Synthesis and character of copper niobate via solid-state reaction:** Investigating its (electro)catalytic photos. 2022. 82 p. Dissertação (Mestrado em Química) – Centro de Ciências Exatas, Universidade Estadual de Londrina, Londrina, 2022.

The search and study of materials with photoelectrocatalytic properties have become fundamental nowadays. Since the action of light on the material allows the generation of the electron/hole pair simultaneously with the application of a potential, minimizing the recombination effect and increasing the time of charge carriers. This work aimed to synthesize copper niobate (CuNb_2O_6) using solid-state synthesis under different conditions, characterize the samples obtained through physical-chemical and electrochemical techniques, and develop studies using the (photo)electrochemical properties of the material for the oxidation reaction of ascorbic acid and glucose. The X-ray diffractometry technique confirmed the formation of the semiconductor. The Rietveld refinement showed the presence of the monoclinic and orthorhombic phases in different proportions depending on the imposed conditions. In addition, the heterogeneity of the precursors promoted the formation of impurities in the samples formed. The orthorhombic phase in the prepared electrodes provided lower photoelectrochemical responses concerning the electrode containing only the monoclinic phase. In addition, a photo(electro)chemical response in the presence of ascorbic acid and glucose for all electrodes made, provides a future study for detection and quantification. This work contributes to how synthesis variations affect the phases formed in the samples and initial analysis to understand oxidation reactions of organic species on the surface of the mixture containing copper niobate.

Keywords: CuNb_2O_6 ; semiconductor; monoclinic; orthorhombic; ascorbic acid, glucose.

LISTA DE FIGUAS

Figura 1 – Estrutura na molécula do ácido ascórbico.....	17
Figura 2 – Mecanismo de oxidação para a molécula do ácido ascórbico.....	18
Figura 3 – Estruturas cristalina do niobato de cobre (a) na fase monoclínica; (b) na fase ortorrômbica.....	20
Figura 4 – Ilustração da lei de Bragg. Os planos adjacentes da rede cristalina possuem espaçamento d . O feixe incidente é refletido com o mesmo ângulo θ	27
Figura 5 – Classificação das isotermas de sorção segundo a IUPAC.....	29
Figura 6 – Classificação dos tipos de histereses segundo a IUPAC.....	30
Figura 7 – Representação esquemática do efeito da luz incidente e espalhada por um ângulo θ na amostra utilizando a técnica de EDL (a); Intensidade da luz devido a flutuação do deslocamento das partículas em suspensão detectada em função do tempo (b)	31
Figura 8 – Representação dos dados de impedância eletroquímica para o (a) gráfico de Nyquist, (b) gráfico de Bode.	34
Figura 9 – Circuito de Randles	34
Figura 10 – Esquema do método de preparo dos eletrodos pela técnica de drop-casting, utilizando uma suspensão etanol Nafion © (1000:1).....	36
Figura 11 – Espectro de emissão para a lâmpada de xênon utilizada para as medidas eletroquímicas.	39
Figura 12 – Difratometria de raio-X das para amostras de CuNb_2O_6 obtidas por síntese em estado-sólido.....	40
Figura 13 – Isotermas de adsorção e dessorção de nitrogênio obtidas pelo método de fisissorção gasosa de N_2 e tratadas pelo modelo de Brunauer-Emmett-Teller para cada uma das amostras sintetizadas utilizando a síntese em estado-sólido; (a) CNO_A_3_700; (b) CNO_A_9_700; (a) CNO_B_3_700; (d) CNO_B_9_700; (e) CNO_B_9_900 e (f) NO.....	44
Figura 14 – Espectro eletrônico de refletância difusa realizado para cada uma das amostras sintetizadas utilizando a síntese em estado-sólido nas diferentes condições.....	46
Figura 15 – Imagens de microscopia eletrônica de varredura realizadas com um aumento de $40000 \times$ para cada uma das amostras sintetizadas utilizando	

- a síntese em estado-sólido nas diferentes condições; (a) CNO_A_3_700; (b) CNO_A_9_700; (a) CNO_B_3_700; (d) CNO_B_9_700; (e) CNO_B_9_900 e (f) NO. 48
- Figura 16** – Espalhamento dinâmico de luz realizado por meio de uma suspensão em etanol para cada uma das amostras sintetizadas utilizando a síntese em estado-sólido nas diferentes condições; (a) CNO_A_3_700; (b) CNO_A_9_700; (a) CNO_B_3_700; (d) CNO_B_9_700; (e) CNO_B_9_900 e (f) NO. 49
- Figura 17** – Resultados encontrados para eletrodos confeccionados em 5, 10 e 15 camadas utilizando a amostra CNO_A_3_700, (a) gráficos de Nyquist (EIS) realizados em solução $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ ($6,6 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$) e KCl ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$), sob luz UV / Visível, no intervalo de frequência entre $10 \times 10^5 \text{ Hz}$ a $0,05 \text{ Hz}$; (b) Voltametria de varredura cíclica realizada em solução $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ ($6,6 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$) e KCl ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$) em uma velocidade de varredura de 50 mV s^{-1} ; (c) cronoamperometria realizada na presença da luz e no escuro, na faixa de potencial igual a $+0,1 \text{ V}$ a $1,0 \text{ V}$ vs. Ag/AgCl em $0,1 \text{ mol L}^{-1} \text{ Na}_2\text{SO}_4$, com intervalos de 200 s para cada potencial (50 s – escuro, 100 s luz e 50 s – escuro). 51
- Figura 18** – Densidade de corrente (j_n) e área eletroativa realizadas no potencial de $+0,7 \text{ V}$ vs. Ag/AgCl em $0,1 \text{ mol L}^{-1} \text{ Na}_2\text{SO}_4$ e $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ ($6,6 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$) e KCl ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$), sob luz UV / Visível, respectivamente, para os eletrodos contendo as amostras, CNO_A_3_700, CNO_A_9_700, CNO_B_9_900 e NO. 54
- Figura 19** – Voltametria de varredura cíclica sobre as condições eletroquímica e fotoeletroquímica em uma velocidade de varredura de 20 mV s^{-1} na solução de $0,1 \text{ mol L}^{-1} \text{ Na}_2\text{SO}_4$ para os eletrodos contendo as amostras, CNO_A_3_700, CNO_A_9_700, CNO_B_9_900 e NO. 55
- Figura 20** – Gráficos de Mott–Schottky em condições escuras e frequência aplicada de 500 Hz , para uma faixa de potencial de $-0,2$ a $+1,2 \text{ V}$ vs. Ag/AgCl , em solução aquosa de Na_2SO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ para os eletrodos contendo as amostras, CNO_A_3_700, CNO_A_9_700, CNO_B_9_900 e NO. 56
- Figura 21** – Gráficos de Nyquist (EIS) realizados em solução $0,1 \text{ mol L}^{-1} \text{ Na}_2\text{SO}_4$ (SAA) e na solução $0,1 \text{ mol L}^{-1} \text{ Na}_2\text{SO}_4 + 0,1 \text{ mmol L}^{-1} \text{ AA}$ (CAA), sob

luz UV / Visível, no intervalo de frequência entre 10×10^5 Hz a 0,05 Hz;

(a) CNO_A_3_700; (b) CNO_A_9_700; (c) CNO_B_9_900 e (d) NO. 60

Figura 22 – Voltametria de varredura cíclica sobre as condições eletroquímica e fotoeletroquímica em uma velocidade de varredura de 20 mV s^{-1} na solução de $0,1 \text{ mol L}^{-1} \text{ Na}_2\text{SO}_4 + 0,1 \text{ mmol L}^{-1} \text{ AA}$, para os eletrodos contendo as amostras, (a) CNO_A_3_700; (b) CNO_A_9_700; (c) CNO_B_9_900 e (d) NO. 63

Figura 23 – Voltametria de varredura cíclica sobre a condição eletroquímica e nas velocidades de varreduras de 10, 25, 50, 75 e 100 mV s^{-1} na solução de $0,1 \text{ mol L}^{-1} \text{ Na}_2\text{SO}_4 + 0,1 \text{ mmol L}^{-1} \text{ AA}$, para os eletrodos contendo as amostras, (a) CNO_A_3_700; (b) CNO_A_9_700; (c) CNO_B_9_900 e (d) NO. 64

Figura 24 – Voltametria de varredura cíclica sobre a condição fotoeletroquímica e nas velocidades de varreduras de 10, 25, 50, 75 e 100 mV s^{-1} na solução de $0,1 \text{ mol L}^{-1} \text{ Na}_2\text{SO}_4 + 0,1 \text{ mmol L}^{-1} \text{ AA}$, para os eletrodos contendo as amostras, (a) CNO_A_3_700; (b) CNO_A_9_700; (c) CNO_B_9_900 e (d) NO. 65

Figura 25 – Resultado encontrado para o eletrodo contendo a amostra CNO_A_3_700; (a) Cronoamperometria realizada na presença da luz e no escuro, na faixa de potencial igual a +0,1 V a 1,0 V vs. Ag/AgCl em $0,1 \text{ mol L}^{-1} \text{ Na}_2\text{SO}_4 + 0,1 \text{ mol L}^{-1} \text{ D-glicose}$, com intervalos de 200 s para cada potencial (50 s – escuro, 100 s luz e 50 s – escuro); (b) Voltametria de varredura linear em uma velocidade de varredura de 20 mV s^{-1} na solução de $0,1 \text{ mol L}^{-1} \text{ Na}_2\text{SO}_4 + 0,1 \text{ mmol L}^{-1} \text{ D-glicose}$; (CG, com glicose). 66

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Tabela de apresentação contendo as diferentes condições de sínteses	36
Tabela 2 – Estrutura cristalina, grupo espacial, porcentagem de fase e tamanho do cristalito para cada uma das amostras sintetizadas utilizando a síntese em estado-sólido nas diferentes condições.	43
Tabela 3 – Área específica (S_{BET}), raio de poro (r_p), volume de poro (V_p) para cada uma das amostras sintetizados utilizando a síntese em estado-sólido nas diferentes condições.	45
Tabela 4 – Área eletroativa (EA), densidade de corrente (j_N) com e sem glicose no potencial de + 1,0 V vs. Ag/AgCl, resistência de transferência de carga (R_{ct}) realizada cada um eletrodo de 5, 10 e 15 camadas a partir da amostra de CNO_A_3_700.	52
Tabela 5 – Potenciais de banda plana (E_b) calculados referente ao Ag/AgCl e estimados para o eletrodo reversível de hidrogênio. Potenciais de banda de condução (E_{BC}) e valência (E_{BV}) estimados referente ao eletrodo reversível de hidrogênio no pH 6,8, para os eletrodos contendo as amostras, CNO_A_3_700, CNO_A_9_700, CNO_B_9_900 e NO	58
Tabela 6 – Resumo dos resultados da espectroscopia de impedância eletroquímica para os eletrodos contendo as amostras, CNO_A_3_700, CNO_A_9_700, CNO_B_9_900 e NO. Relatório de software Nova 2.1.4	61

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

IUPAC	International Union of Pure and Applied Chemistry (União Internacional de Química Pura e Aplicada)
AA	Ácido ascórbico
BV	Banda de valência
BC	Banda de condução
DRX	Difratometria de raios X
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
ELD	Espalhamento de luz dinâmica
BET	Brunauer, Emmet e Teller
EIE	Espectroscopia de Impedância Eletroquímica
AIDS	Síndrome da imunodeficiência adquirida
E_g	Energia de <i>band-gap</i>
E_{fb}	Potencial de banda plana
ITO	Indium doped Tin Oxide (óxido de estanho dopado com índio)
j_N	Densidade de corrente normalizada pela área eletroativa
AE	Área eletroativa
CAA	Com ácido ascórbico
SAA	Sem ácido ascórbico
GLI	Glicose
DGL	D-glucono- δ -lactona
UV-VIS	Ultravioleta-visível
R_{ct}	Resistência à transferência de carga
R_s	Resistência da solução
CPF	Capacitância da dupla camada elétrica
Zw	Warburgo

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	14
2	OBJETIVO	16
2.1	GERAL	16
2.2	ESPECÍFICO	16
3	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	17
3.1	ÁCIDO ASCÓRBICO	17
3.2	NIOBATO DE COBRE	19
3.3	SÍNTESE EM ESTADO-SÓLIDO	25
3.4	TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO	26
3.4.1	Difratometria de Raios-X	26
3.4.2	Microscopia Eletrônica de Varredura.....	27
3.4.3	Fisissorção de gás N ₂	28
3.4.4	Espectroscopia de Refletância Difusa	30
3.4.5	Espalhamento Dinâmico de Luz.....	31
3.5	CARACTERIZAÇÃO ELETROQUÍMICA	32
3.5.1	Voltametria Cíclica.....	32
3.5.2	Espectroscopia de Impedância Eletroquímica.....	33
4	MATERIAIS E MÉTODOS	35
4.1	MATERIAIS	35
4.2	PREPARAÇÃO DO NIOBATO DE COBRE	35
4.3	PREPARAÇÃO DOS ELETRODOS POR <i>DROP-CASTING</i>	35
4.4	CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DOS MATERIAIS	36
4.4.1	Difratometria de Raios-X	36
4.4.4	Espectroscopia de Refletância Difusa	37
4.4.2	Microscopia Eletrônica de Varredura.....	37
4.4.3	Fisissorção de gás N ₂	37
4.4.5	Espalhamento Dinâmico de Luz.....	38
4.5	MEDIDAS ELETROQUÍMICAS	38

5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	40
5.1	CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA.....	40
5.2	CARACTERIZAÇÃO ELETROQUÍMICA	50
5.2.1	Escolha do Número de Camadas dos Eletrodos	50
5.2.2	Caracterização Eletroquímica das Amostras	52
6	CONCLUSÃO.....	68
	REFERÊNCIAS	69

1 INTRODUÇÃO

Em décadas recentes materiais semicondutores nanoestruturados vêm ganhando atenção em diversas áreas, sendo uma delas a fotoeletroquímica (AFONSO et al., 2014; BACCARO; GUTZ, 2018; BETTAZZI et al., 2018; LUCILHA et al., 2022). Um semicondutor é baseado no efeito fotoelétrico, no qual, quando um fóton de energia $h\nu$ excede sua energia de band gap (E_g), ocorre excitação eletrônica. Nesse processo, o elétron da banda de valência, BV, é promovido à banda de condução, BC, dando origem aos portadores de carga fotogerados (e^-_{BC}/h^+_{BV}). Os portadores fotogerados estão relacionados à formação de radicais hidroxila ($\cdot\text{OH}$) e superóxido (O_2^-), responsáveis pelas reações envolvendo espécies químicas na superfície do semicondutor (BACCARO; GUTZ, 2018; YANG et al., 2013). Entretanto, para a maioria dos semicondutores o processo da fotoexcitação pode ser comprometido pelo fator de recombinação dos portadores majoritários de cargas, causando um perca considerável em seu desempenho envolvendo catalise (CHEN et al., 2019). Assim, diversos estudos têm sido desenvolvidos utilizando o método fotoeletrocatalise (BACCARO; GUTZ, 2018; BETTAZZI et al., 2018; GARCIA-SEGURA; BRILLAS, 2017; SIRIPALA et al., 2003; YANG et al., 2013; YAO et al., 2018). O processo de fotoeletrocatalise está baseado na aplicação de um potencial fixo no eletrodo/semicondutor, com o auxílio de uma fonte de radiação, que tem a função de minimizar o efeito de recombinação dos portadores de carga, viabilizando o processo e aumentando sua eficiência como por exemplo em processos oxidativos (BACCARO; GUTZ, 2018).

A fotoeletroquímica aplicada ao desenvolvimento de estudos baseados em detecção de espécies química tem se mostrado de grande interesse (ZHAO; XU; CHEN, 2015). Sua atuação como método de detecção possibilita sistemas altamente sensíveis, devido a presença da luz. Além disso, comparados aos outros métodos de detecção, como por exemplo os ópticos, separação e fluorescência, nos quais, necessitam de equipamentos caros, uma instalação dedicada e um grande espaço físico, o método de fotoeletroquímica, torna-se atrativo pela facilidade e custo de análise. Ao passo que, quantidades mínimas de reagentes são utilizadas para esse método (BETTAZZI et al., 2018; DOS SANTOS et al., 2018; KARIMI-MALEH; AROTIBA, 2020). Desta forma, os estudos e o desenvolvimento de semicondutores para este fim, tem se mostrado uma ótima escolha. Devido sua eficiência na transferência de elétrons e sua superfície com grandes números de sítios ativos. Assim, os metais nobres como Pd, Au, Pt e Ag, e seus respectivos óxidos tem sido amplamente utilizados (KARIMI-MALEH et al., 2020; LEE et al., 2019; PAK et al., 2021; WEREMFO et al., 2017; ZHAO et al., 2019).

No entanto, o desenvolvimento e aplicações de eletrodos baseados nestes metais, ocasionam um alto custo de pesquisa, inviabilizando a produção em larga escala. Desta forma, há um grande interesse no desenvolvimento de eletrodos não-enzimáticos baseados em metais de baixo custo, como Cu, Fe, cujo seu desempenho seja próximo ou até superior aos eletrodos fundamentados nos metais nobres (AHMAD; AHN; HAHN, 2017; CHEREVKO; CHUNG, 2010; LIU et al., 2017; RAZA; AHMAD, 2018).

Assim, a busca e o estudos de novos materiais que possuem propriedades elétricas, tendo como base metais de baixo custo, torna-se fundamental. Além disso, busca-se explorar nestes materiais propriedades fotoeletrocatalíticas. Uma vez que a ação da luz sobre o material possibilita a geração do par elétron/buraco e simultaneamente com a aplicação de um potencial, minimiza o efeito de recombinação, aumentando o tempo dos portadores de cargas e consequentemente um processo fotoeletroquímico mais eficiente (BACCARO; GUTZ, 2017; ZAREI; OJANI, 2017). Em sua natureza o niobato de cobre contendo íons cobre divalente (Cu^{2+}) (CuNb_2O_6) pode ser sintetizado em duas fases diferentes, monoclinica (entre 680 e 740 °C) e ortorrômbica (acima de 800 °C) (KRATZHELLER; GRUEHN, 1992; WAHLSTRÖM; MARINDER, 1977). O CuNb_2O_6 pode ser classificado tanto como um semicondutor do tipo-p como tipo-n (BELMOKHTAR et al., 2015; KORMÁNYOS et al., 2016; PRIYADARSHANI; VINITHA; SABARI GIRISUN, 2018) e assumir diferentes energias de *band-gap* dentro do espectro visível, a partir do método de síntese (KORMÁNYOS et al., 2016; PRIYADARSHANI; VENUGOPAL RAO; SABARI GIRISUN, 2016; TANG et al., 2019). O niobato de cobre, pode apresentar propriedades magnéticas (DREW; HOBSON; PADAYATCHY, 1995; KATO; YOSHI; SATO, 1999; NISHIKAWA et al., 1998), ópticas (PRIYADARSHANI; SABARI GIRISUN; VENUGOPAL RAO, 2017; PRIYADARSHANI; VENUGOPAL RAO; SABARI GIRISUN, 2016; PRIYADARSHANI; VINITHA; SABARI GIRISUN, 2018) e elétricas (PRIYADARSHANI; SABARI GIRISUN; RAVIDHAS, 2016). Sendo aplicado em diversas finalidades como dispositivos ultrassônicos (TALANOV; SHILKINA; REZNICHENKO, 2016), ânodos de bateria íon Li^+ (ZHANG et al., 2021), sensores de gás (BISWAS; PRAMANIK, 2008) e em processos fotocatalíticos na mineralização de corantes (SABARI GIRISUN et al., 2021).

Diante destas informações, mesmo apresentando grande diversidade em aplicações, na literatura suas propriedades elétricas e fotoelétricas para o CuNb_2O_6 são pouco exploradas (KAMIMURA et al., 2018; KORMÁNYOS et al., 2016). Ainda, não há relatos da sua utilização para reações oxidativas de espécies orgânicas em solução bem como a influência ocasionada pelas fases monoclinica e ortorrômbica para estes processos.

2 OBJETIVO

2.1 GERAL

O presente trabalho tem como objetivo sintetizar o niobato de cobre por meio da síntese em estado-sólido, construir eletrodos a partir da técnica de *drop-casting* e desenvolver estudos para investigar as propriedades foto(eleto)químico do niobato de cobre.

2.2 ESPECÍFICO

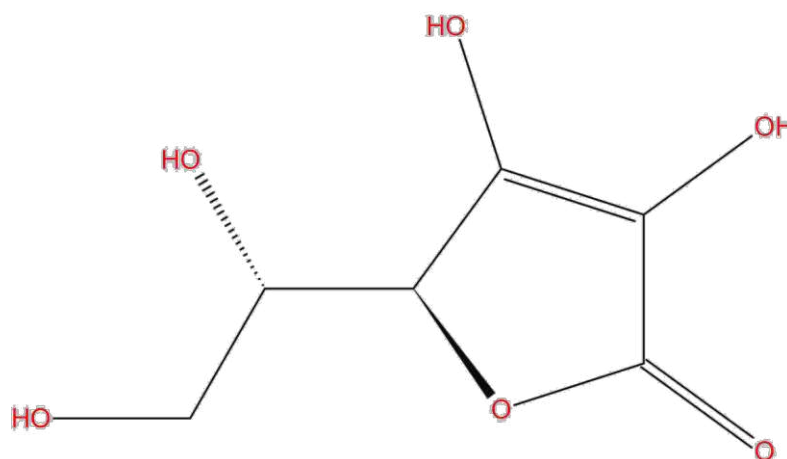
- Investigar a influência das proporções dos reagentes, temperatura e tempo na reação em estado-sólido para a formação do niobato de cobre;
- Caracterizar estruturalmente, opticamente e morfológicamente os materiais obtidos por técnicas como, difratometria de raios X (DRX), espectroscopia de refletância difusa, microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espalhamento de luz dinâmica (ELD);
- Investigar o desempenho (foto)eletoquímico dos eletrodos confeccionados com relação ao número de camadas do niobato de cobre;
- Estudar o comportamento (foto)eletoquímico dos eletrodos preparados pela técnica de *drop-casting*, em termos de densidade de (foto)corrente, para reação de oxidação da molécula de ácido ascórbico e da glicose;

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 ÁCIDO ASCÓRBICO

O ácido ascórbico (AA) mais conhecido como vitamina C, possui estrutura $C_6H_8O_6$, assume a característica de uma vitamina antioxidante hidrossolúvel representada pela estrutura γ -lactona (Figura 1) (CHI; HU; YANG, 2019). O AA é uma vitamina essencial para o corpo humano e é encontrada em vegetais, frutas, plantas ração animal e fluidos corporais. O AA é encontrado no plasma, é excretado na urina e possui um papel importante nas reações redox no corpo humano. Sua propriedade antioxidante é uma das mais importante que se encontra no fluido extracelular. Além disso, o AA é utilizado para prevenção e tratamento de infecção do trato respiratório superior, escorbuto, doença mental, infertilidade, câncer, síndrome da imunodeficiência adquirida (AIDS) e queimaduras. Além disso, em crianças o progresso ósseo é prejudicado na deficiência de AA (KAYA; KURBANOGLU; OZKAN, 2019; TALEB et al., 2017).

Figura 1 – Estrutura na molécula do ácido ascórbico

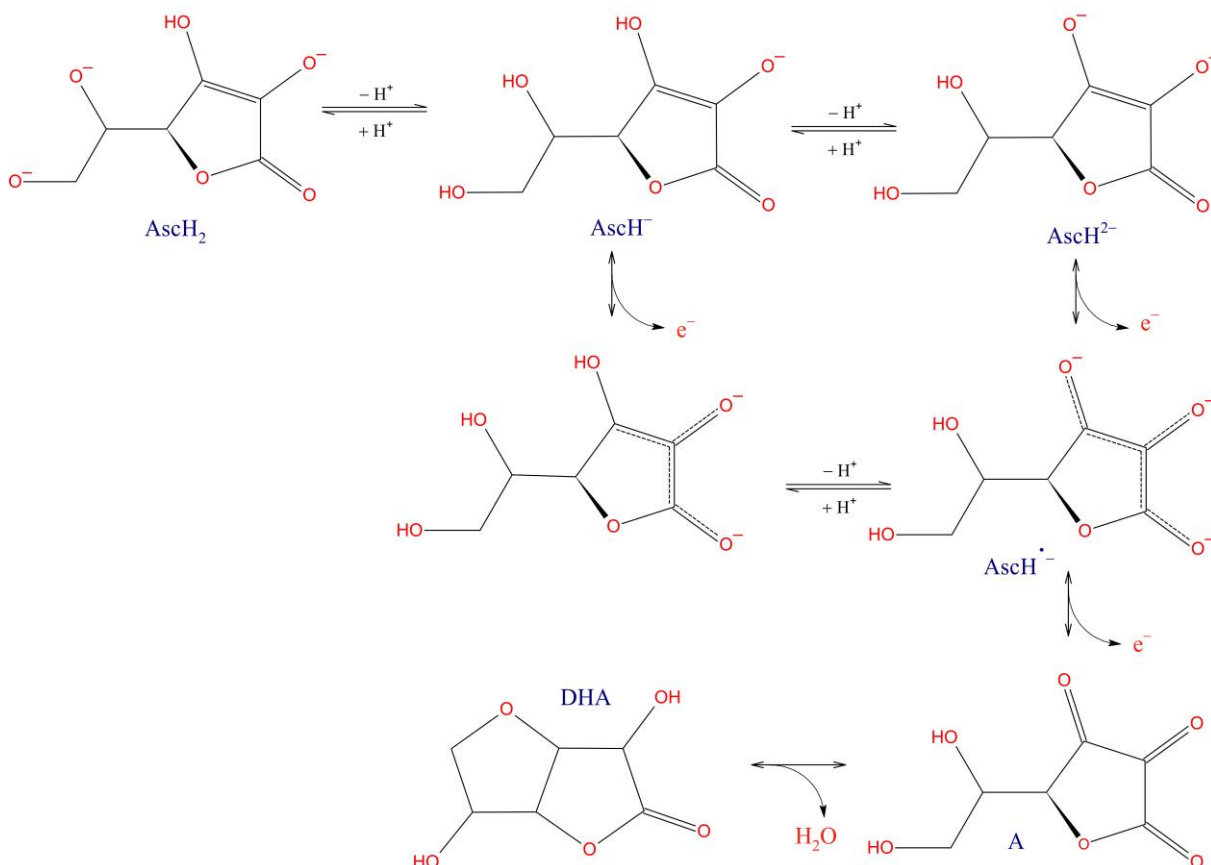


Fonte: Adaptado de (NJUS et al., 2020).

Sua estrutura é conhecida por possuir propriedades redutoras, atuando principalmente em doenças induzidas por radicais livres. Durante o processo de oxidação a molécula de AA promove a liberação de elétrons neutralizando os radicais livre e consequentemente originando a molécula ácido desidroascórbico (DHA) (Figura 2). O processo de oxidação acontece devido a presença de duas hidroxilas ionizáveis, referente aos pKas, 4,2 e 11,8 respectivamente, de forma que no pH fisiológico a forma mais estável é composta pelo

monoânion ascorbato (AscH^-) (Figura 2). Posteriormente o AscH^- sofre duas oxidações consecutivas para a formação do radical ascorbato ($\text{Asc}^{\cdot-}$), seguido do ácido desidroascórbico (DHA) (CHI; HU; YANG, 2019; DU; CULLEN; BUETTNER, 2012; PISOSCHI et al., 2014).

Figura 2 – Mecanismo de oxidação para a molécula do ácido ascórbico



Fonte: Adaptado de (NJUS et al., 2020).

A oxidação do AscH^- ocorre pela união de duas espécies Asc^{2-} , no entanto esta reação possui uma velocidade muito lenta, pois em pH 7,0 a espécie AscH^- representa cerca de 99,9% de todas as espécies no meio, seguido da espécie AscH_2 (0,1 %) e a Asc^{2-} (0,0005 %). Assim em solução, a oxidação do AscH^- pode ser potencializado através do pH e de metais catalíticos, como por exemplo o cobre e o ferro, atuando como geradores de radicais, nos quais auxiliaram a oxidação do AscH^- (BUETTNER, 1988; DU; CULLEN; BUETTNER, 2012; SONG; BUETTNER, 2010).

Desta forma, para facilitar a oxidação do ácido ascórbico e consequentemente sua detecção, na literatura são explorados inúmeros métodos, como por exemplo, cromatografia (DE OLIVEIRA; GODOY; PRADO, 2012), eletroforese capilar (ASCORBIC et al., 2010), eletroquímica (BAGHERI et al., 2017) e espectrofotometria (HU et al., 2014).

Para o caso do método eletroquímico, a oxidação electrocatalítica possibilita a formação de um par redox entre o ácido ascórbico e o ácido desidroascórbico (AA/DHA) irreversível. A reação se procede pela liberação de dois elétrons e dois prótons da molécula do AA, para a formação do DHA, a irreversibilidade está na reação seguinte do processo, no qual a molécula DHA faz a abertura do seu anel produzindo a molécula 2,3-ácidodicetogulônico inativa (HU; KUWANA, 1986; PRIETO; COLES; COMPTON, 1998; RUIZ; ALDAZ; DOMINGUEZ, 1978). Além disso, a molécula de 2,3-ácidodicetogulônico pode ser facilmente adsorvida na superfície do eletrodo e ocasionar uma diminuição na área eletroativo do eletrodo (PISOSCHI et al., 2014; RAJ; OHSAKA, 2001).

3.2 NIOBATO DE COBRE

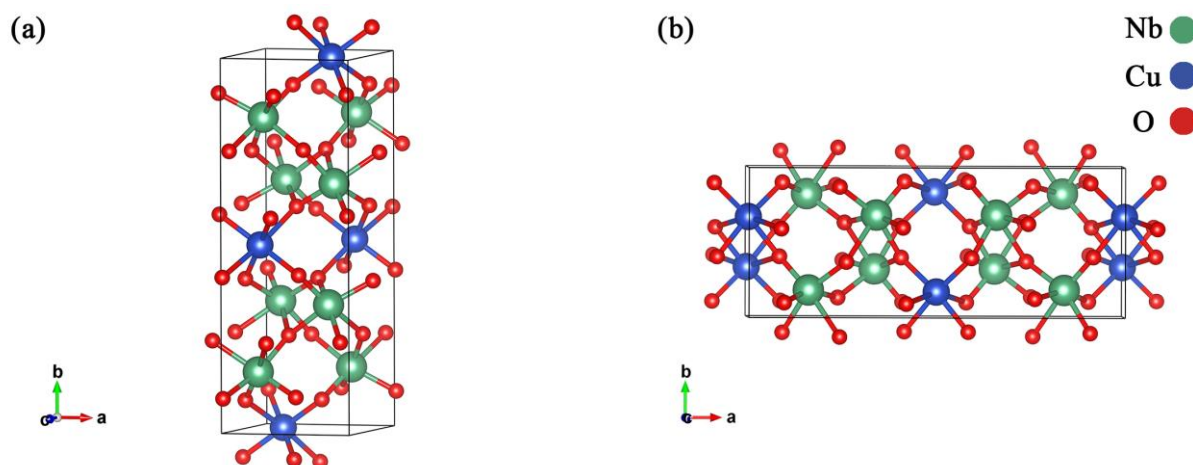
A natureza do niobato de cobre com a fórmula química $Cu_xNb_yO_z$ pode assumir duas categorias diferentes em função da oxidação do cobre no composto, sendo monovalente (Cu^+) ou divalente (Cu^{2+}). Para o composto contendo o cobre monovalente, a configuração eletrônica possui os orbitais d completamente preenchidos (d^{10}) para o cobre e para o nióbio (Nb^{5+}) totalmente vazio (d^0) fazendo com que a transferência de carga ocorra do cobre para o nióbio, exemplos de compostos são $CuNbO_3$, $CuNb_3O_8$ e $Cu_2Nb_8O_{21}$ (JOSHI; MAGGARD, 2012; JOSHI; PALASYUK; MAGGARD, 2011; SLEIGHT; PREWITT, 1970; SULLIVAN; ZOELLNER; MAGGARD, 2016). Em contrapartida, os compostos formados pelo cobre divalente possuem os orbitais d semipreenchidos (d^9), implicando em informações extremamente importante para o entendimento de propriedades ópticas, devido ao efeito Jahn-Teller que será discutido posteriormente.

Os primeiros relatos do niobato de cobre ($CuNb_2O_6$), foram descritos nas décadas de 30 e 40 por Sturdivant e Brandt, respectivamente (BRANDT, 1943; STURDIVANT, 1930), em seus estudos, foram catalogados diversos compostos cuja a fórmula molecular é descrita como AM_2O_6 a partir do mineral natural columbita-tantalito, sendo $A = Mg, Mn, Fe, Co, Cu, Ni, Zn$ e $M = Nb, Ta$. No entanto, foi apenas na década de 60, através dos estudos experimentais de Felten e Bazuev, que foi avaliada a estrutura do $CuNb_2O_6$ obtido pela primeira vez em laboratório, através da síntese em estado-sólido entre CuO e Nb_2O_6 , utilizando temperatura de 1200 °C por 24 horas, com uma atmosfera controlada de O_2 (300 mmHg), para inibir qualquer ação redutora do ar. O composto obtido, classificado como um sistema ortorrômbico, a partir de análises de difratometria de raios-X e espectroscopia no infravermelho (BAZUEV; KRYLOV, 1971; FELTEN, 1967).

Em sua natureza o CuNb_2O_6 pode ser sintetizado em duas fases diferentes, monoclinica (entre 680 e 740 °C) e ortorrômbica (acima de 740 °C) (KRATZHELLER; GRUEHN, 1992; WAHLSTRÖM; MARINDER, 1977). A fase monoclinica foi observado pela primeira vez por Wahlström e Marinder (WAHLSTRÖM; MARINDER, 1977), descrevendo um sistema ternário entre cobre-nióbio-oxigênio. No entanto, mesmo obtendo sua fase pura, variações nas condições de síntese, possibilitaram que as duas fases fossem geradas simultaneamente, assumindo uma coloração verde amarelada, para fase monoclinica, ou preto para fase ortorrômbica. Ao mesmo tempo, Hosson et al, publicaram uma series de trabalhos mostrando um estudo vibracional aprofundado de diversos niobatos, incluindo o CuNb_2O_6 , na sua forma ortorrômbica (HUSSON et al., 1977a, 1977b, 1977c). Porém, a coloração da fase ortorrômbica pode conter variações passando de cinza-esverdeado (FELTEN, 1967), para preto (HUSSON et al., 1977a, 1977b, 1977c).

A Figura 3, ilustra as duas fases do niobato de cobre, ambas são compostas de octaedros de CuO_6 e NbO_6 . Cada CuO_6 , compartilha quatro ligações com quatro NbO_6 , cada um em um plano diferente, ainda o NbO_6 , compartilha quatro ligações com dois CuO_6 e dois com NbO_6 . Entretanto, a partir da análise de difratometria de raios-X, é nítida a diferença das fases na região entre 25 a 30°, através do aparecimento de dois picos com planos (131) para a fase monoclinica e, apenas um pico com plano (311) para a fase ortorrômbica (KAMIMURA et al., 2018; PRIYADARSHANI; VINITHA; SABARI GIRISUN, 2018).

Figura 3 – Estruturas cristalina do niobato de cobre (a) na fase monoclinica; (b) na fase ortorrômbica



Fonte: o próprio autor.

No entanto, apenas na década de 90, os estudo sobre o niobato de cobre

tomaram continuidade com as propriedades da fase ortorrômbica explorada por Kratzheller e Gruehn (KRATZHELLER; GRUEHN, 1992), cujo estudo foi dirigido ao efeito Jahn-Teller, causado pela disposição dos íons Cu^{2+} na estrutura do material.

O efeito Jahn-Teller está relacionado com uma assimetria no centro do cristal do octaedro CuO_6 , fazendo com que as ligações oxigênio – cobre sejam enfraquecidas no eixo z. Para o composto CuNb_2O_6 , o efeito Jahn-Teller é visto apenas na fase ortorrômbica, o aumento da distância de ligação axial (Cu-O) possibilitando que os orbitais d do cobre com a componente z (d_{z^2} , d_{xz} e d_{yz}) atinjam um estado de energia mais baixos que os orbitais d com a componente x e y (d_{xz} e $d_{x^2-y^2}$). Assim, através do efeito Jahn-Teller, os orbitais passam a ser degenerados que posteriormente possibilitam uma transição eletrônica d-d, classificada como transição proibida. Para a fase monoclinica este tipo de transição é proibido a partir da regra de Laporte. Para fase ortorrômbica, essa transição proibida só é permitida se ocorrer uma assimetria no centro do cristal, como causado pelo efeito Jahn-Teller.

Em 1993 e 1995, os primeiros trabalhos sobre o estudo das propriedades magnéticas foram desenvolvidos por Drew et al, investigando a propriedade das fases ortorrômbica e monoclinica do CuNb_2O_6 , respectivamente (DREW; HOBSON; PADAYATCHY, 1993, 1995). Em seguida, uma série de trabalhos foram desenvolvidos para explorar com mais detalhes as propriedades magnética e calorimétricas do material (FUKAMACHI et al., 1998; KATO; YOSIHI; SATO, 1999; KODAMA et al., 1998, 1999; KOO; WHANGBO, 2001; KRISHNAMURTHY et al., 2003; NISHIKAWA et al., 1998; YAMAGUCHI; FURUTA; ISHIKAWA, 1996). Em suma, o niobato de cobre, apresenta um comportamento de paramagnético acima de 7,3 K. Além disso, Kodama et al, relataram uma distribuição de cadeias de ligações ferromagnéticas-antimagnéticas interessante para a fase monoclinica do material. Ainda, foi avaliado uma característica em relação aos íons Cu^{2+} localizados nos defeitos da estrutura, podendo ocasionar impureza de ligação spin-1/2, apresentando um comportamento aleatório de troca de spin (KRISHNAMURTHY et al., 2003). Entretanto, as duas fases do niobato de cobre, assumem uma leve diferença em sua propriedade magnética, causada pela diferença na disposição dos átomos Cu e O na célula unitária.

Neste mesmo contexto, uma series de trabalhos descritos por Priyadarshani et al, mostraram as propriedades ópticas do CuNb_2O_6 na sua fase monoclinica e ortorrômbica. Nos estudos, foram demonstrados que ambas as fases possuem propriedades ópticas, mais precisamente, propriedades de óptica não linear (NLO) de terceira-ordem. Nos trabalhos, os autores atribuíram um maior coeficiente NLO, devido a diminuição na ligação Nb-O e

encurtamento da ligação Cu-Cu na fase ortorrômbica. De forma que, a partir da técnica de varredura Z, utilizando o infravermelho próximo, foi observado que ambas as fases do CuNb_2O_6 , assumem um comportamento de limitação óptica e altos coeficientes NLO. De modo a serem utilizados para aplicações em limitadores ópticos em dispositivos de lasers NIR, citado pelos autores (PRIYADARSHANI; SABARI GIRISUN; VENUGOPAL RAO, 2017; PRIYADARSHANI; VENUGOPAL RAO; SABARI GIRISUN, 2016; PRIYADARSHANI; VINITHA; SABARI GIRISUN, 2018). Ainda o grupo, desenvolveu uma pesquisa para explorar, também, a propriedade elétrica do niobato de cobre na fase monoclinica. No estudo, observou-se que, o tempo de calcinação do material está diretamente ligada a resistência do material final, resultando em um maior tempo com uma menor resistência (PRIYADARSHANI; SABARI GIRISUN; RAVIDHAS, 2016).

Com relação a obtenção propriamente dita do CuNb_2O_6 na literatura, relata-se inúmeros procedimentos de sínteses (CHOI; KING; MAGGARD, 2013; KAMIMURA et al., 2018; LI et al., 2021; PRIYADARSHANI; SABARI GIRISUN; RAVIDHAS, 2016; UEKAWA et al., 2003). A síntese em estado-sólido procedida na maioria dos procedimentos, parte dos óxidos CuO e Nb_2O_5 como precursores. Porém, para cada estudo existe uma variação de proporção entre os óxidos, um tempo de homogeneização e calcinação e a temperatura utilizada. Como relata Li et al, utilizado uma variação de temperatura entre 800 a 1000 °C durante 6 horas de homogeneização e calcinação, na relação molar de 1:1 entre os óxidos precursores (LI et al., 2021). Tang et al, utilizaram os precursores, Nb_2O_5 e $\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$, para a obtenção do CuNb_2O_5 na temperatura de 800 °C por 5 horas (TANG et al., 2019). Priyadarshani et al, realizaram a síntese em diferentes razões dos precursores Nb_2O_5 e CuO , para duas temperaturas específicas, 700 e 900 °C, em seus estudos avaliaram as propriedades do niobato de cobre, frente a variações no tempo de calcinação entre 3 e 12 horas (PRIYADARSHANI; SABARI GIRISUN; RAVIDHAS, 2016; PRIYADARSHANI; SABARI GIRISUN; VENUGOPAL RAO, 2017; PRIYADARSHANI; VENUGOPAL RAO; SABARI GIRISUN, 2016; PRIYADARSHANI; VINITHA; SABARI GIRISUN, 2018). No entanto, outras sínteses também são exploradas, com a síntese solvotérmica, descrita por Lee et al, utilizando os sais de cloreto, CuCl_2 e NbCl_5 , como precursores e um reator de Teflon[®] em 200 °C por 24 horas, antes da etapa de calcinação a 700 °C (LEE et al., 2020). Recentemente, o niobato de cobre foi obtido por meio da técnica de eletrofiação, relatada pela primeira vez por Zhang et al, utilizando uma tensão de 25 kV para o processo e os precursores, oxalato de nióbio e acetato de cobre, seguido de uma calcinação a 900 °C (ZHANG et al., 2021). Ainda, a obtenção do CuNb_2O_6 foi alcançada empregando a síntese de combustão, descrita por

Kormányos et al, partindo de uma relação molar específica de nitrato de cobre, oxalato de amônio e nióbio e como combustível a ureia, seguido de uma calcinação rápida de 3 a 5 minutos a 350 °C e um recozimento a 600 °C por 30 minutos (KORMÁNYOS et al., 2016). De forma geral, na grande maioria dos estudos, a principal síntese na qual o niobato de cobre é obtido refere-se à reação em estado-sólido. No entanto, foi observado nos últimos 10 anos variações de técnicas e métodos de síntese para a obtenção do mesmo (KORMÁNYOS et al., 2016; LEE et al., 2020; ZHANG et al., 2021).

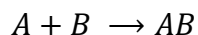
O niobato de cobre, tem sido explorado como precursor e a incorporação em diversos óxidos para promovendo propriedades específicas a eles. O primeiro relato como precursor, foi descrito por Kumada et al, cujo estudo foi dirigido utilizando o CuNb_2O_6 para a síntese do composto $\text{Li}_{1-x}\text{Cu}_x\text{NbO}_3$ (KUMADA; KINOMURA, 1990). Dhak et al, relatam um estudo em cerâmicas dielétricas com a incorporação do CuNb_2O_6 em BaTiO_3 . Em seus experimentos, a incorporação do niobato ocasionou uma substituição nos sites da cerâmica entre o Ti e os íons Cu^{2+} e Nb^{5+} , resultando em um crescimento descontínuo dos grãos do composto $\text{BaTi}_{1-3x}\text{Cu}_x\text{Nb}_{2x}\text{O}_3$, apresentando como máximo valor da constante dielétrica em $x = 0,1$ (DHAK et al., 2007). Neste mesmo contexto, o desenvolvimento de novos materiais para a substituição dos principais dispositivos piezoelétrico devido à grande proporção de chumbo em sua matriz vem sendo estudado, uma saída são os niobatos alcalinos, entretanto as grandes temperaturas necessárias para a síntese, ocasiona a decomposição dos íons metálicos antes mesmo da formação dos compostos. Desta forma, Yang et al. Desenvolveram uma série de trabalho objetivando o estudo de cerâmicas piezoelétricas com o material $\text{Na}_{0,5}\text{K}_{0,5}\text{NbO}_3$ (NKN) dopado com diferentes quantidades em mol de CuNb_2O_6 (CN). A adição do niobato de cobre, favoreceu a diminuição de temperatura da cerâmica, obtendo como melhor resposta para as propriedades de acoplamento eletromecânico, ferroelétrica e estabilidade térmica, a dopagem com 1,0 mol% de CuNb_2O_6 , tendo como aplicação bem sucedida do material para transdutores eletromecânico e transformadores piezoelétrico (YANG et al., 2010, 2011, 2012; YANG; CHU; TSAI, 2010). Sadykov et al, também investigaram para o mesmo sistema ($\text{NaNbO}_3\text{-CuNb}_2\text{O}_6$), propriedades dielétricas para o material. Constatando uma constante dielétrica baixa, sendo associados a construções de dispositivos aplicados a micro-ondas (SADYKOV et al., 2018). Ainda com a mesma ideia, Talanov et al, investigaram um sistema ternário contendo $\text{NaNbO}_3\text{-KNbO}_3\text{-CuNb}_2\text{O}_6$ pela primeira vez. As respostas frente as principais propriedades físicas e elétrica sugeriram aplicações para dispositivos ultrassônicos (TALANOV; SHILKINA; REZNICHENKO, 2016). Mais recentemente, a incorporação do niobato de cobre em um óxido ternário contendo prata e óxido de cobre e ferro (CuFe_2O_4) estudado por Tang et al, resultou em

um excelente material aplicado a fotocatalise, possibilitando uma regeneração magnética e uma diminuição na recombinação de portadores de cargas, ocasionando uma maior eficiência e reprodutibilidade (TANG et al., 2019). Também, Zhang et al, utilizaram o niobato de cobre na sua fase monoclinica simultaneamente com o óxido de grafeno reduzido para a aplicação em anodos de baterias de íon lítio. Tal heteroestrutura foi construída a partir da técnica de eletrofiação, gerando nanofio em 1 dimensão (CuNb_2O_6) e nanofolhas em duas dimensões (óxido de grafeno reduzido), fornecendo alta estabilidade estrutural e conseqüentemente, um alto desempenho em relação a taxa de retenção de capacitância (ZHANG et al., 2021).

O niobato de cobre como principal material de estudo, tem sido o foco de diversas pesquisas, além disso, nota-se que a prática e a utilização do material para aplicações no geral são na grande maioria muito recente. A primeira aplicação foi promovida por Biswas e Panchanan, em seu trabalho o CuNb_2O_6 na fase monoclinica foi obtido por uma rota de precursores polimérico. Devidos as alterações de resistência do material frente aos gases H_2 , NH_3 e GLP, foi possível, segundo os autores desenvolver um sensor de gás, obtendo-se como melhor resposta o gás H_2 (BISWAS; PRAMANIK, 2008). Posteriormente, Kamimura et al, desenvolveram um trabalho relacionado a geração de H_2 frente a redução da água na presença das duas fases do niobato de cobre, possibilitada pelas diferenças de energias entre a banda de valência (+1,19 V vs. NHE) e a banda de condução (-1,51 V vs. NHE). Uma eficiência considera foi promovida devido ao efeito JanhTeller, causada pela adsorção d-d do íon Cu^{2+} na rede cristalina (KAMIMURA et al., 2018). Ainda, Girisun et al, estudaram as duas fases do niobato de cobre aplicado ao desenvolvimento de células solares sensibilizadas com corante (DSSC). Os eletrodos foram confeccionados a partir da técnica de laser pulsado, na qual, promoveu eletrodos sem defeito na camada do óxido depositado e com uma ótima adesão, conseqüentemente, foi gerada uma eficiência faradaica de 0,21 %, se mostrando superior a outros materiais aplicados ao desenvolvimento de DSSC, como o óxido de níquel ou também óxido de cromo (SABARI GIRISUN et al., 2021). Por fim, a partir dos estudos de Li et al, foi constatado que o niobato de cobre na sua fase ortorrômbica, também pode ser utilizado como anodo de bateria de íon lítio, cuja resposta do material, resultou em uma perda da capacidade de armazenamento de 9,7 % apenas, após 1000 ciclos (LI et al., 2021).

3.3 SÍNTESE EM ESTADO-SÓLIDO

Uma reação em estado-sólido pode ser expressa de uma forma simples e direta, como:



Sendo A e B um elemento ou um composto. As reações entre sólidos se diferenciam das demais reações principalmente pela natureza, no qual a reação ocorre propriamente dita. De certa forma, nos outros tipos de reações convencionais os reagentes estão em um padrão de fluxo, em sistemas sólido-sólido ambos os reagentes estão estagnados. Deste modo, o progresso de uma reação ocorre exclusivamente do contato entre os reagentes (COHN, 1948). Além disso, os fatores de proporcionalidade em massa entre os precursores, tamanho de partícula, distribuição de tamanhos de partículas, formas de partículas e processo sinterização, uma vez que, ocorre o fornecimento de energia, as estruturas cristalinas dos precursores podem se reordenar e causa uma diminuição na superfície de contato entre os reagentes (COBLE, 1961; TAMHANKAR; DORAISWAMY, 1979). Mais precisamente, para evitar que haja uma diferença no tamanho de partículas entre os reagentes, deve-se obter uma mistura mais próxima da homogeneidade, uma vez que, diferentes tamanhos de partículas afetam diretamente a taxa de reação por unidade de volume, fazendo com que em sítios contendo partículas menores podem atingir o final da reação mais rapidamente em relação a sítios com partículas maiores (TAMHANKAR; DORAISWAMY, 1979). A síntese em estado-sólido é considerada lenta, pois, um fenômeno muito importante a ser considerado é o processo de difusão, no qual muitas vezes determina a taxa de velocidade da reação (TAMHANKAR; DORAISWAMY, 1979). O processo de difusão pode ocorrer em diversas etapas sendo algumas delas; a autodifusão da própria espécie do reagente, a difusão na camada de interface entre os reagentes e por fim, a difusão nas camadas do produto. Entretanto trata-se de um sistema complexo e existe inúmeros modelos que descrevem este tipo de fenômeno durante a reação em estado-sólido. Em materiais policristalinos outros modos de difusão também podem contribuir para a reação ocorrer, como difusão superficial e/ou no contorno de grão, sinterização de partículas no aquecimento e a condição de eletroneutralidade para difusão iônica de forma que as cargas devem ser sempre equilibradas. Assim, o íon positivo ao difundir na direção de um íon negativo (COBLE, 1961; TAMHANKAR; DORAISWAMY, 1979). Entretanto a síntese em estado-sólido, possui como principais vantagens, não utilizar solventes orgânicos, ocasionar a formação de grandes tamanhos de cristalitos e promover a reação direta entre os reagentes (TAMHANKAR; DORAISWAMY, 1979).

De maneira geral, a síntese em estado-sólido pode ser extremamente complexa, mesmo sendo representada por uma simples reação de $A + B \rightarrow AB$. Pois, além do

que retratado anteriormente, os compostos A e B, pode se modificar durante a síntese e sofrer transições de fases e ocasionar produtos indesejáveis no final da reação.

3.4 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO

3.4.1 Difratomia de Raios-X

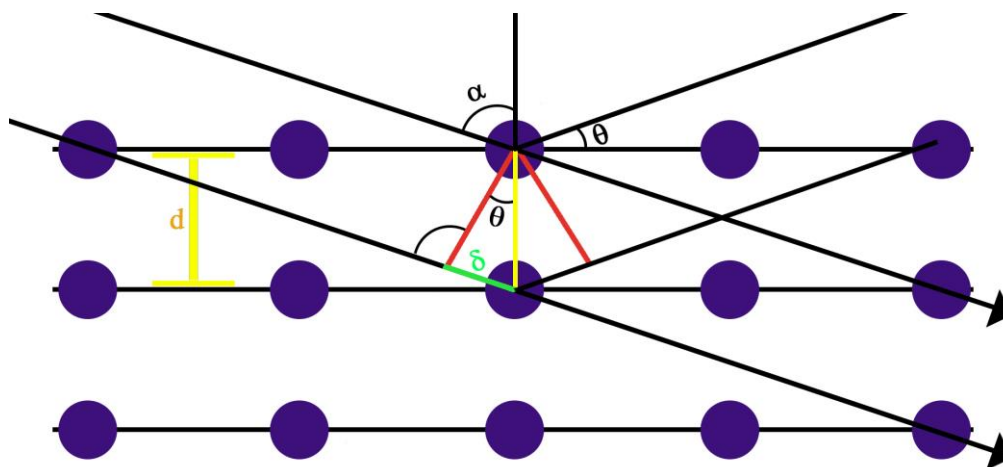
A Difratomia de Raios-X (DRX) é uma das técnicas mais utilizadas atualmente no âmbito de caracterização estrutural em materiais, além de ser empregada em diversas áreas como: indústria aeronáutica e espacial, automobilística metalomecânica, exploração e produção de petróleo e mineração (CALLISTER, 2007; SKOOG; HOLLER; CROUCH, 2017).

O desenvolvimento da DRX se iniciou no século XX, na Alemanha com Wilhelm C. Röntgen, fazendo a descoberta dos raios-X, observando que uma radiação poderia atravessar diferentes sólidos e escurecer uma chapa fotográfica de halogeneto de prata. A geração desta radiação, tem como princípio a emissão de elétrons de um cátodo acelerados por um campo eletromagnético em direção a um ânodo, no qual, colidem e são desacelerados, produzindo uma radiação contida em comprimento de onda na faixa dos raios-X (CALLISTER, 2007; SKOOG; HOLLER; CROUCH, 2017).

A difração de raios-X em uma estrutura cristalina baseia-se no processo de dispersão de fótons difratados após a colisão com o retículo cristalino, no qual consiste em um arranjo ordenado de átomos de maneira periódica, dispostos sobre distâncias interplanares d , Figura 4. Entretanto o fenômeno da difração dos feixes de radiação só é visualizado se duas ondas incididas sobre o arranjo cristalino em um ângulo θ , favorecerem uma diferença de trajetórias entre ela igual ao número inteiro (n) de comprimento de onda (λ), caracterizando uma interferência construtiva, no qual é expressa pela lei de Bragg, Equação 3.1 (CALLISTER, 2007; CHUNG; SMITH, 2000; SKOOG; HOLLER; CROUCH, 2017).

$$n\lambda = 2 d \sin \theta \quad (\text{Eq. 3.1})$$

Figura 4 – Ilustração da lei de Bragg. Os planos adjacentes da rede cristalina possuem espaçamento d . O feixe incidente é refletido com o mesmo ângulo θ



Fonte: o próprio autor.

O refinamento de Rietveld é um método clássico que utiliza de artifícios matemáticos para análises de estruturas cristalinas. O processo do refinamento se baseia no uso do método dos mínimos quadrados a partir do perfil das intensidades de cada pico, possibilitando extrair o máximo de informações de difratogramas experimentais, no qual é aproximado a difratogramas teóricos calculados obtidos por meio de vários parâmetros, dentre eles, a intensidade de picos e suas reflexões, garantido uma análise quantitativa dos padrões experimentais, além de suas fases de composição e suas porcentagens (CALLISTER, 2007).

3.4.2 Microscopia Eletrônica de Varredura

A microscopia eletrônica de varredura (MEV) é umas das técnicas mais utilizadas para estudos de superfícies, uma vez que pode fornecer rapidamente informações de elementos químicos e a morfologia da amostra analisada. Sua maior vantagem em relação a microscopia óptica é referente a sua resolução, devido a utilização de um feixe de elétrons, que não causam efeito de difração do comprimento de onda da radiação incidente, que é gerado em um microscópio ótico convencional (SKOOG; HOLLER; CROUCH, 2017).

Assim, está técnica proporciona uma varredura de elétrons na superfície da amostra, por meio de um feixe de elétrons finamente deslocado em linha reta nas direções x e y , até varrer toda a área a ser analisada (SKOOG; HOLLER; CROUCH, 2017).

Durante este processo alguns sinais são produzidos, incluindo os elétrons espalhados, secundários e Auger, fótons de fluorescência de raio X e alguns outros fótons de

diferentes energias. No entanto, os elétrons considerados para a construção das imagens são os elétrons secundários que fornecem informações da topografia da superfície e, os elétrons espalhados são responsáveis por caracterizar a variação de composição química (SKOOG; HOLLER; CROUCH, 2017).

Desta forma, para que os elétrons sejam acelerados em direção a amostra os equipamentos convencionais possuem um filamento de tungstênio (W) aquecido, sobre tensões de 1 a 50 kV. Para garantir que a grande maioria dos elétrons cheguem à superfície da amostra, a câmara da mesma é mantida a vácuo, 10 torr ou menos. Ainda para amostras que não possuem condutividade, é depositado sobre sua superfície filme fino metálico produzido por bombardeio ou evaporação em vácuo, geralmente utilizando ouro (SKOOG; HOLLER; CROUCH, 2017) (SKOOG; HOLLER; NIEMAN, 2002; MACHADO, 2007).

3.4.3 Fisissorção de gás N₂ a 77 Kelvin

A técnica de Fisissorção de gás é uma das principais técnica relacionas a superfícies de materiais. Seu princípio está baseado no processo de adsorção e dessorção de um gás, N₂, Ar, CO₂ entre outros, na superfície dos materiais em uma temperatura constante, um processo de adsorção consiste no acúmulo de uma molécula ou átomo em uma superfície sólida. Além disso, o processo pode ocorrer de duas formas, a adsorção física é favorecida quando há uma interação de van der Waals entre o adsorvato, molécula ou átomo que será adsorvida e o adsorvente, superfície que acomodará as moléculas ou átomos, porém, são interações de longo alcance e muito fracas. Neste mesmo contexto, a adsorção química ocorre quando uma ligação química, geralmente covalente, é formada na superfície do sólido, conseqüentemente a molécula ou átomo fica acomodada mais fortemente em relação a adsorção física. O segundo processo, a dessorção, é caracterizado pela liberação de qualquer tipo de molécula ou átomo da superfície do sólido (ATKINS; JONES, 2012; CASTELLAN, 1995).

Existem inúmeros modelos que são utilizados para representar o processo de adsorção e dessorção, um dos principais é o de BET, Brunauer, Emmet e Teller, descrito pela Equação 3.2.

$$\frac{p/p^\circ}{n(1 - p/p^\circ)} = \frac{1}{n_m C} + \frac{C - 1}{n_m C} (p/p^\circ) \quad (\text{Eq. 3.2})$$

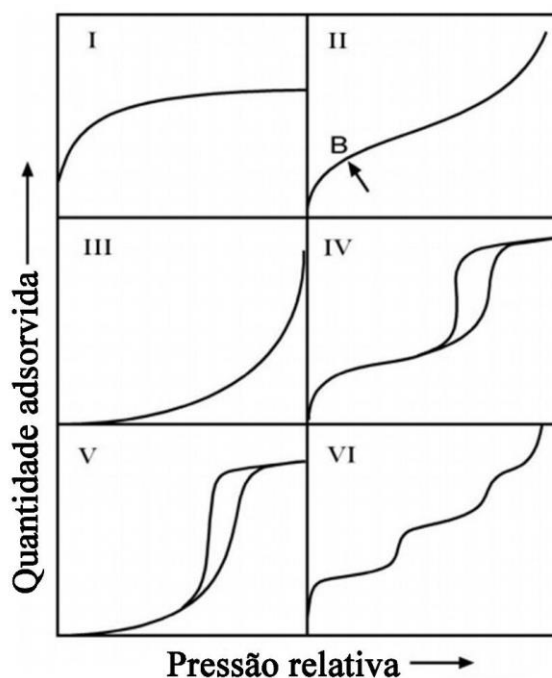
Sendo p a pressão medida em um estado de equilíbrio, p^o a pressão inicial do

sistema n é a quantidade específica adsorvida na pressão relativa p/p° , n_m é a capacidade específica da monocamada e C uma constante exponencial relacionada a energia de adsorção da monocamada (THOMMES et al., 2015).

Seu princípio leva em consideração a adsorção de multicamadas na superfície dos materiais, sendo desenvolvida como um refinamento do modelo de Langmuir, que considerava três tipos de hipóteses, a adsorção não podendo ir além do recobrimento da primeira camada, todos os sítios de adsorção são equivalentes uns aos outros e a superfície é uniforme e a capacidade de uma molécula ser adsorvida num certo sítio, é independente da ocupação dos sítios vizinhos. Além disso, antes do procedimento de adsorção e dessorção o material deve passar por uma etapa de pré-tratamento, que também pode ser considerada como um processo de ativação, no qual a amostra é aquecida a uma dada temperatura, sem que ela sofra qualquer tipo de modificação estrutural, para que toda água na superfície do material seja evaporada desobstruindo a área superficial do material (ATKINS; JONES, 2012; CASTELLAN, 1995).

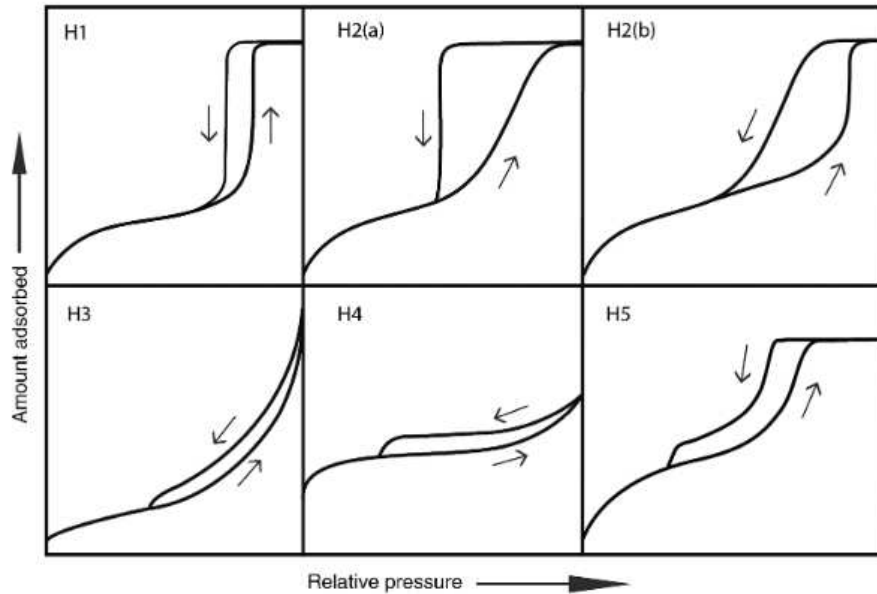
As isotermas de BET, podem ser classificadas por seis tipos diferentes, I, II, III, IV, V e VI, segundo a IUPAC, Figura 5, além disso, as isotermas também podem apresentar de forma qualitativa da geometria dos poros dos materiais, por meio das histereses apresentadas na Figura 6 (BRUNAUER et al., 1940; THOMMES et al., 2015).

Figura 5 – Classificação das isotermas de sorção segundo a IUPAC



Fonte: (THOMMES et al., 2015).

Figura 6 – Classificação dos tipos de histereses segundo a IUPAC



Fonte: (THOMMES et al., 2015).

3.4.4 Espectroscopia de Refletância Difusa (ERD)

A técnica da espectroscopia de refletância difusa na região de UV-VIS baseia-se no fenômeno de refletância da luz quando é incidida sobre uma superfície. Uma energia em um dado comprimento de onda é incidida em um sólido, parte pode ser absorvida ou refletida internamente, no entanto, uma outra fração desta radiação pode ser refletida no mesmo ângulo da radiação incidente, conhecida como reflexão especular, ou refletida em diferentes ângulos, recebendo o nome de reflexão difusa. Desta forma para que os efeitos de reflexão difusa nas amostras sejam atenuados, o equipamento contém uma esfera de integração, cujo revestimento se dá na maioria dos casos com BaSO₄ ou MgO (LUCILHA, 2015; TUBINO, 1997).

A ERD pode ser utilizada para diversas aplicações, uma delas é para o cálculo da energia de *band-gap* em semicondutores, utilizando o método proposto por Wood e Tauc (WOOD; TAUC, 1972), que relaciona a energia necessária para que um elétron seja transferido da BV para BC com a absorvância e com a energia dos fótons, Equação 3.3.

$$\alpha h\nu = C(h\nu - E_g)^n \quad (\text{Eq. 3.3})$$

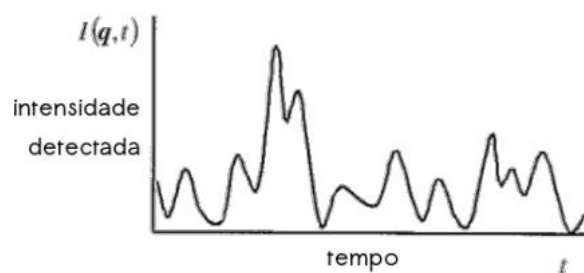
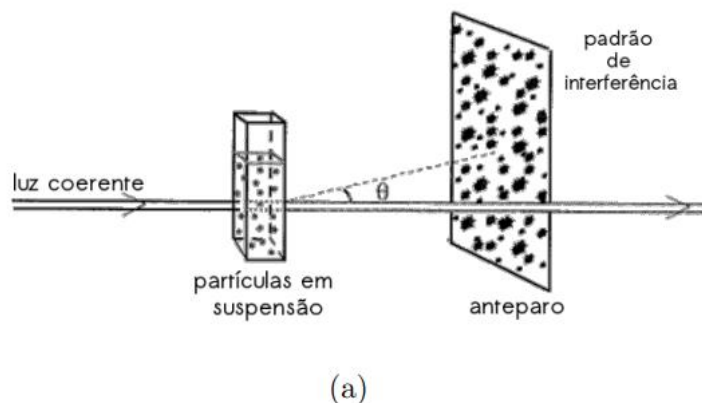
Sendo α o coeficiente de absorção, h a constante de Planck, ν a frequência do fóton incidente, C a constante para a transição e n , uma constante associada ao tipo de transição

eletrônica podendo ser atribuída aos seguintes valores, $1/2$, $3/2$, 2 e 3 , que correspondem a transições do tipo permitida direta, proibida direta, permitida indireta e proibida indireta, respectivamente.

3.4.5 Espalhamento Dinâmico de Luz

O espalhamento dinâmico de luz, consiste na caracterização do tamanho de nanopartículas em uma determinada solução. Basicamente o procedimento de análise ocorre quando uma luz incide sobre a amostra de uma solução coloidal e em seguida, uma fração espalhada em um ângulo θ é detectada, devido ao fenômeno do movimento Browniano. Devido a diferença fusional entre o tamanho das partículas, pode-se obter uma relação entre a dependência do tempo em que a luz espalhada e uma função matemática relacionando com o tamanho das partículas, Figura 7 (a). Assim, para partículas menores como um coeficiente de difusão maior, entendem-se que o tempo da luz espalhada será menor em relação ao tempo de espalhamento da luz em partículas maiores, Figura 7 (b).

Figura 7 – Representação esquemática do efeito da luz incidente e espalhada por um ângulo θ na amostra utilizando a técnica de EDL (a); Intensidade da luz devido a flutuação do deslocamento das partículas em suspensão detectada em função do tempo (b)



3.5 CARACTERIZAÇÃO ELETROQUÍMICA

3.5.1 Voltametria Cíclica

A voltametria é uma das principais técnicas da eletroquímica e uma das mais utilizadas para o entendimento de sistemas eletroquímicos. A voltametria foi desenvolvida no início do século XIX, pelo pesquisador Heyrovsky (HEVROVSKÝ, 1922; WEST; SKOOG; JAMES, 2006). Para seu estudo foi utilizado um eletrodo gotejante de mercúrio como eletrodos de trabalho, originando a primeira técnica de voltametria chamada de polarografia, para este eletrodo específico.

A técnica de voltametria no geral, se baseia em medidas de corrente em função do potencial aplicado em uma pequena região do eletrodo de trabalho, para fornecer um gráfico chamado de voltamograma. No entanto, a corrente gerada é uma contribuição de duas correntes, a faradaica, na qual é a corrente associada as reações químicas na superfície do eletrodo, havendo uma transferência de carga e a outra, a corrente não-faradaica ou capacitiva, relacionada a carga/descarga da capacitância da dupla camada elétrica, sem estar associada a nenhum tipo de reação química.

Existe inúmeros métodos baseados nesta técnica que utilizam estes conceitos, se destaca a voltametria de onda quadrada, de redissolução e a voltametria cíclica e linear (SKOOG; HOLLER; CROUCH, 2017). Para o foco deste trabalho a voltametria cíclica, baseia-se em uma faixa de potencial programado variando linearmente com o tempo, com o registro da corrente, ao final da primeira varredura o potencial tem sua direção invertida.

Para a voltametria cíclica, durante varredura de potencial, pode-se observar variações na corrente referente aos processos de oxidação (corrente anódica) ou processo de redução (corrente catódica). Além disso, a partir da formação de picos é possível obter importantes informações de cinética e termodinâmica sobre o analito. Como por exemplo, o potencial formal dos pares redox, determinar processos químicos que precedem ou sucedem reações eletroquímicas, investigar a reversibilidade de reações, avaliar a cinética de transferência eletrônica, investigar a reatividade química das mais diferentes espécies, dentre outras aplicações.

3.5.2 Espectroscopia de Impedância Eletroquímica

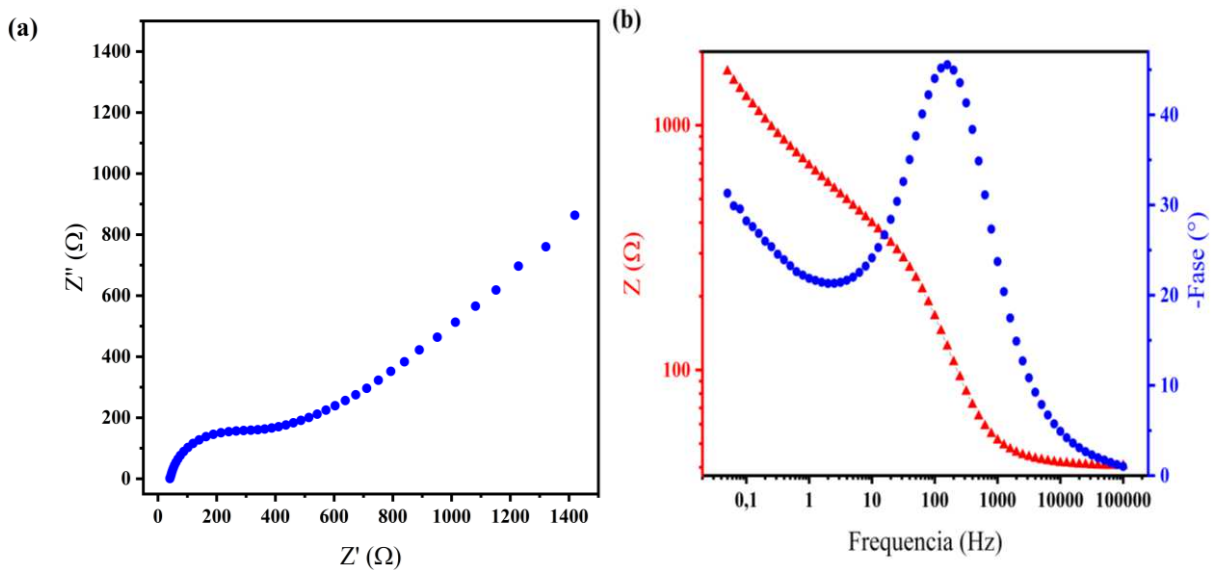
A espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE), assim como técnica de voltametria cíclica é uma técnica de extrema importância para a eletroquímica. Diferentemente das técnicas mais clássicas que utilizando parâmetros como unidades de corrente, potenciais em função do tempo etc. A EIE é fundamentada em uma perturbação mínima de um valor de potencial DC fixo, aplicado por meio de frequência específica, mantendo uma amplitude fixa, com o monitoramento de uma corrente senoidal. De forma que isso se repete para cada ponto de frequência em uma determinada faixa. Matematicamente a impedância eletroquímica (Z) tem sua representação relacionada com seu domínio nos números complexos, sendo apresentada através da Equação 3.4:

$$Z = Z_{re} + iZ_{im} \quad (\text{Eq.3.4})$$

sendo Z_{re} a parte reação e iZ_{im} a parte imaginária, na qual ambas são representadas pela unidade de $\Omega \text{ cm}^{-2}$. Assim, uma análise de rotina exibe um plano complexo imaginário em função da parte real para uma determinada faixa de frequência.

A impedância aplicada a eletroquímica resulta em muitas informações importantes de um sistema eletroquímico. A aquisição destas informações está relacionada com a modelagem do sistema eletroquímico de interesse por meio de um circuito elétrico. No qual pode ser utilizado em processos cinéticos, resistências e capacitâncias envolvidas, estudo de reações redox em eletrodos, adsorção, eletrossorção e ainda, informações relacionadas ao transporte de massa na solução. Uma representação da técnica de impedância pode ser visualizada a partir de dois gráficos, o de Nyquist e Bode, Figura 8. Assim para cada região de frequência, existe um processo físico ocorrendo. Em altas frequência é observado o fenômeno de transferência de elétrons que está associado a dupla camada elétrica. Em contraste, em frequências mais baixas o fenômeno dominante é o de transferência de massa, com o movimento de difusão do analito da solução.

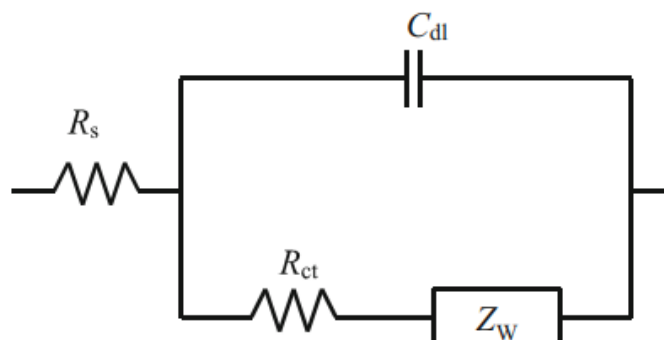
Figura 8 – Representação dos dados de impedância eletroquímica para o (a) gráfico de Nyquist, (b) gráfico de Bode.



Fonte: o autor.

Para cada sistema eletroquímico existe um circuito elétrico equivalente que o descreve, no geral, para uma espécie eletroquímico o circuito mais utilizado é chamado de Randles, Figura 9. Neste circuito, o elemento R_s é referente a resistência da solução, que está em serie com o elemento capacitivo, C_{dl} da dupla camada elétrica e em paralelo o elemento R_{ct} , chamada de resistência a transferência de carga e por fim, o elemento Z_w , chamado de Warburgo, associado ao processo de difusão da espécie eletroquímica na solução.

Figura 9 – Circuito de Randles



Fonte: o próprio autor.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 MATERIAIS

Os reagentes óxido de nióbio (Nb_2O_5 , CBMM), óxido de cobre (CuO , Synth, 99,0 %), álcool etílico absoluto ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$, Synth, 99,5 %), Nafion® ($\text{C}_7\text{HF}_{13}\text{O}_5\text{S}$, Sigma-Aldrich), sulfato de sódio anidro (Na_2SO_4 , Fmaia, 99,0 %), potássio ferricianeto P.A ($\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$, Fmaia, 99,0 %), cloreto de potássio P.A (KCl , Fmaia, 99,0 – 100,5 %), D-Glicose anidra (Dextrose) P.A ($\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$, Synth), L-ácido ascórbico P.A ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$, Synth, 99,0 %), foram usados sem purificação prévia. As soluções foram preparadas com água ultrapura, com resistividade superior a 18,00 $\text{M}\Omega\text{cm}$, obtida por meio do ultrapurificador Elga, modelo USF CE. As massas dos reagentes foram determinadas com uma balança analítica Shimadzu AY220. Para a calcinação da amostra foi utilizada mufla (equipamento EDG EDGCON 1P).

4.2 PREPARAÇÃO DO NIOBATO DE COBRE

Para obter o material de estudo, CuNb_2O_6 , no presente trabalho foi emposta a síntese em estado-sólido. A fim de estudar as diferentes fases de formação do niobato de cobre, a síntese em estado-sólido foi procedida em 5 condições distintas, Tabela 1. A síntese teve como seus precursores o CuO e Nb_2O_5 , sendo misturados inicialmente em quantidades de 3 mmol ou 2,5 mmol de CuO para 5 mmol de Nb_2O_5 . Em seguida, os dois óxidos foram macerados manualmente de forma a obter uma boa homogeneidade na mistura, posteriormente as misturas foram transferidas para uma mufla á 700 °C ou 900 °C, durante 3 ou 9 horas. Para a nomenclatura das amostras foi definida da seguinte forma, CNO_(A ou B)_(3 ou 9)_(700 ou 900), sendo A para a razão de 3 mmol de CuO para 5 mmol de Nb_2O_5 e B para 2,5 mmol CuO para 5 mmol de Nb_2O_5 , 3 ou 9 referentes a quantidade de horas de calcinação e 700 ou 900 a temperatura utilizada para cada condição.

Tabela 1 – Tabela de apresentação contendo as diferentes condições de sínteses

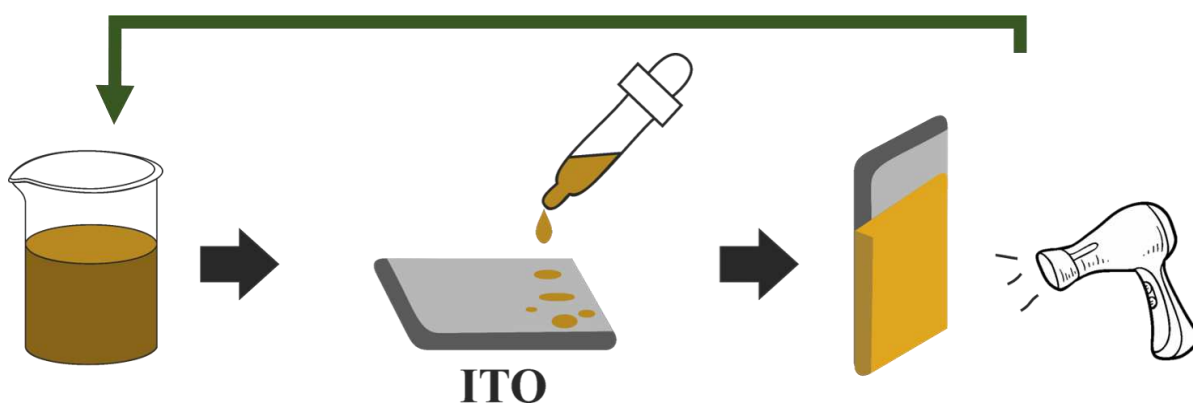
Amostra	Proporção dos reagentes	Tempo (horas)	Temperatura (°C)
CNO_A_3_700	A	3	700
CNO_A_9_700	A	9	700
CNO_B_3_700	B	3	700
CNO_B_9_700	B	9	700
CNO_B_9_700	B	9	900

Fonte: o autor.

4.3 PREPARAÇÃO DOS FOTOELETRODOS POR *DROP-CASTING*

Os fotoeletrodos foram confeccionados a partir da técnica de *drop-casting*, procedida preparando uma suspensão contendo 4 g L^{-1} do CuNb_2O_6 em etanol/Nafion[®], para auxiliar a fixação do material na superfície do substrato, foi adicionado a suspensão $5 \mu\text{L}$ de nafion. A técnica de *drop-casting* se baseia no método de gota, no qual é gotejado $20 \mu\text{L}$ da suspensão no substrato de ITO, em seguida a suspensão foi seca, completando 1 camada, Figura 10. Para o estudo do desempenho em relação ao número de camadas, foram construídos para uma única amostra eletrodos de 5, 10 e 15 camadas.

Figura 10 – Esquema do método de preparo dos eletrodos pela técnica de *drop-casting*, utilizando uma suspensão etanol Nafion © (1000:1).



Fonte: o autor.

4.4 CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DOS MATERIAIS

4.4.1 Difractometria de Raios-X

Os padrões de difração de raios-X foram obtidos no presente trabalho empregando um difratômetro da marca PANalytical modelo X'Pert PRO MPD, com radiação Cu-K α , na técnica conhecida como θ -2 θ . A tensão e a corrente usadas foram, respectivamente, 40 kV e 30 mA. O intervalo de varredura 2 θ utilizado foi de 5 a 80 ° com passo angular de 0,04 °. O tempo de contagem por ponto foi de 6,0 s. Para poder desprezar possíveis orientações preferenciais no processo de preparação das amostras e homogeneizar a medida na superfície das amostras, estas foram giradas ciclicamente durante o processo de medida com um período de 1 segundo. Os ajustes nos difratogramas das amostras foram realizados pelo refinamento de Rietveld, usando o software GSAS-EXPGUI. A qualidade dos refinamentos foi aferida utilizando dois parâmetros de controle χ^2 e o R_p , Equações 4.1 e 4.2, respectivamente, os quais são testes estatísticos que mostram quão próximos os parâmetros cristalinos estão do real.

$$\chi^2 = \sum_i w_{oi} (y_{oi} - y_{ci})^2 \quad (\text{Eq. 4.1})$$

$$R_p = \frac{\sum |y_{io} - y_{ic}|}{y_{io}} \quad (\text{Eq. 4.1})$$

Sendo, $w_i = I/y_i$, y_i é a intensidade medida no i -ésimo ponto e y_{ci} é a intensidade calculada (teórica) no i -ésimo ponto. Os índices “o” e “c” indicam observado e calculado, respectivamente.

4.4.2 Espectroscopia de Refletância Difusa

Neste trabalho, o equipamento utilizado para obtenção do espectro de refletância difusa foi o UV-Vis Shimadzu UV-2600 com tela de cristal líquido no intervalo de 200 a 900 nm, no laboratório multiusuários de espectroscopia (LABESPEC) da Universidade Estadual de Londrina, em Londrina, PR.

4.4.3 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As imagens de microscopia eletrônica de varredura foram obtidas com auxílio de um equipamento Philips Quanta 200, avaliando-se os elétrons secundários e utilizando uma tensão de 25 kV para geração de elétrons. As amostras foram dispersas sobre uma fita de carbono, em *stubs* de alumínio, e, em seguida, passaram por um processo de recobrimento (metalização) com ouro. As medidas foram realizadas no Laboratório Multiusuários de Microscopia Eletrônica e de Microanálise (LMEM) da Universidade Estadual de Londrina, em Londrina, PR.

4.4.4 Fisissorção de Gás N₂

A caracterização da área específica e o volume de poros foram realizados pelo método de Brunauer-Emmett-Teller (BET), usando uma versão 10.01 Quantachrome NovaWin. Todas as amostras foram pré-tratadas a 120 °C em vácuo durante 4 horas, no laboratório multiusuários de Pós-graduação em Química da Universidade Estadual de Londrina, em Londrina, PR.

4.4.5 Espalhamento Dinâmico de Luz

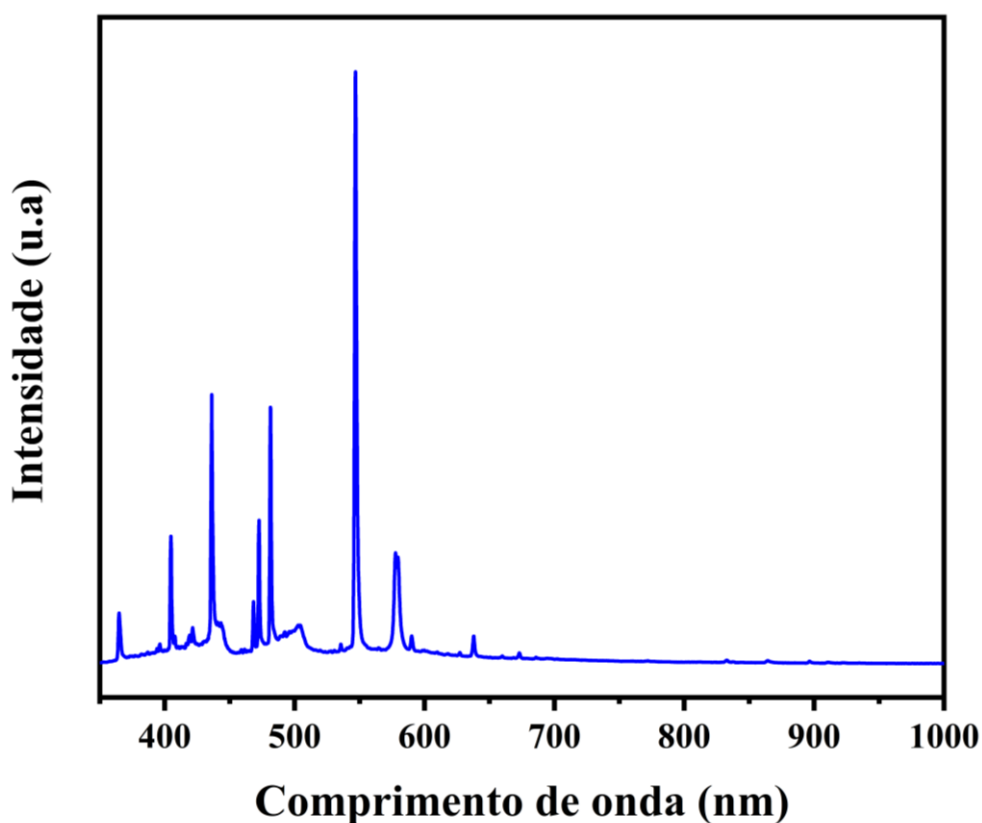
A caracterização referente aos tamanhos das partículas de cada amostra foi realizada utilizando o equipamento NANOTRAC Wave II, no qual foi preparado uma suspensão contendo 2 g L⁻¹ em etanol para todas as amostras. As medidas foram realizadas no laboratório multiusuários de Pós-graduação em Química da Universidade Estadual de Londrina, em Londrina, PR.

4.5 MEDIDAS ELETROQUÍMICAS

As medidas fotoeletroquímicas foram realizadas em uma célula eletroquímica clássica de um compartimento (célula de quartzo - 20 mL) e três eletrodos. O eletrodo Ag/AgCl (3,0 mol L⁻¹ KCl) foi utilizado como eletrodo de referência, um fio de platina (10 cm de comprimento × 0,5 mm de diâmetro) como eletrodo auxiliar e o material niobato de cobre depositado no substrato ITO como o eletrodo de trabalho. Como fonte de radiação, foi utilizada uma lâmpada de xênon de 35 W (lâmpada ultravioleta e visível, Figura 11, posicionada horizontalmente atrás à 15 cm da célula eletroquímica, para garantir o máximo de eficiência da

radiação, a célula eletroquímica foi revestida com uma folha de alumínio ao lado contrário da lâmpada. Sulfato de sódio $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ foi usado como solução eletrolítica para todas as medições eletroquímicas e, um potenciostato/galvanostato AUTOLAB 204, versão 7691. Os gráficos de Nyquist foram obtidos na faixa de frequência de 0,05 Hz a 10 kHz, sobre o potencial de 0,7 V. Além disso, as curvas de Mott-Schottky foram realizadas nas frequências de 1000, 750, 500 e 250 Hz, no intervalo de potencial igual a $-0,2$ a $1,2$ V, ambas com uma amplitude do potencial igual a $0,01$ V por meio de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS). As medidas de voltametria cíclica foram realizadas no intervalo de 0 a $+1,1$ V, sobre a taxa de varredura igual a 20 mV s^{-1} . As medidas cronoamperometria foram impostas por um intervalo de 150 s, com a técnicas de luz transiente (5s).

Figura 11 – Espectro de emissão para a lâmpada de xênon utilizada para as medidas eletroquímicas.



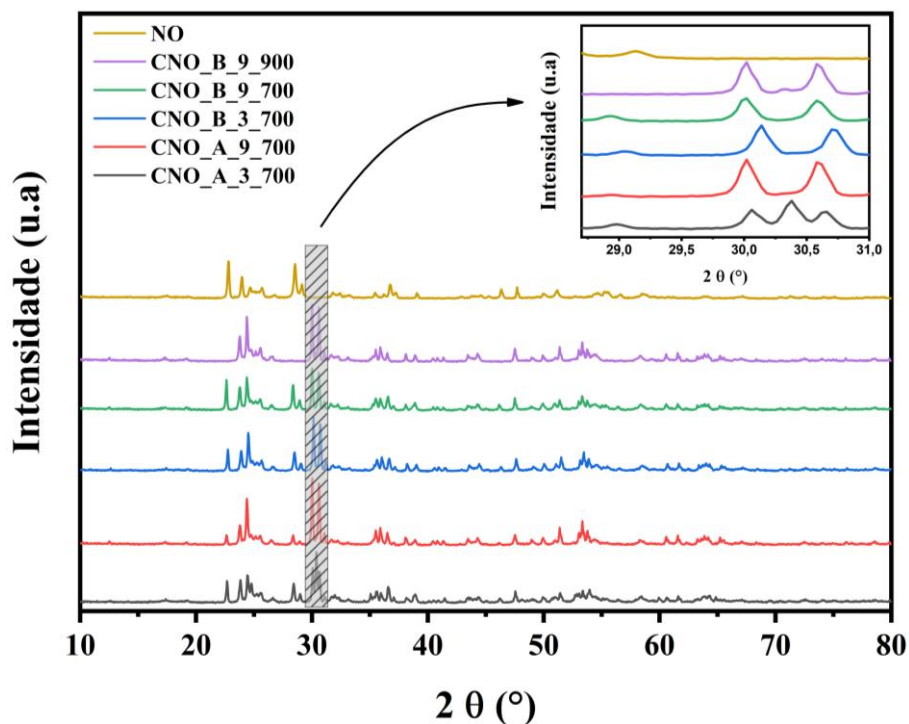
Fonte: o autor.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA

A difratometria de raios- X (DRX) do pó da amostra é apresentada na Figura 12, sendo apresentada a nomenclatura NO para o óxido de nióbio precursor e CNO para as amostras de niobato de cobre formado. De uma forma geral, as amostras apresentaram uma boa cristalinidade associada ao tamanho do cristalito, Tabela 2. A síntese realizada proporcionou uma variação de fases obtida referentes a monoclinica e ortorrômbica. Esta diferença pode ser observada nos padrões do difratogramas entre região $2\theta = 29,7$ e $31,0$ °. Para a fase monoclinica, os picos são referentes a $2\theta = 30,0$ e $31,0$ ° nos planos (131), enquanto para a fase ortorrômbica, refere-se ao pico em $2\theta = 30,0$ ° no plano (311) (PRIYADARSHANI; VINITHA; SABARI GIRISUN, 2018). Todos os picos identificados são referentes ao código JCPDS 01-086-0348, para a fase monoclinica, e 01-081-0269 para a fase ortorrômbica.

Figura 12 – Difratogramas de raio-X das para amostras de CuNb_2O_6 obtidas por síntese em estado-sólido.



Fonte: o autor.

A partir do método de refinamento de Rietveld as estruturas cristalinas foram identificadas com constantes de redes referentes $a = 5,003491 \text{ \AA}$, $b = 14,171410 \text{ \AA}$ e $c = 5,758380 \text{ \AA}$ para a fase monoclinica e $a = 14,105280 \text{ \AA}$, $b = 5,607185 \text{ \AA}$ e $c = 5,124135 \text{ \AA}$ relativo a ortorrômbica. Como evidenciado na Tabela 2, todas as amostras apresentaram uma mistura de fases entre o niobato de cobre e o óxido de nióbio. Com relação a formação do material CuNb_2O_6 apenas, a influência na quantidade de cobre a ser reagida não se mostrou significativa para a formação composto. Por outro lado, o tempo e a temperatura se mostram determinantes para formação das fases cristalina em todas as amostras. A ação do tempo e temperatura de calcinação, resultaram nos maiores tamanhos de cristalitos para as fases $\text{CuNb}_2\text{O}_6_{\text{mono}}$ (monoclinica) e $\text{CuNb}_2\text{O}_6_{\text{orto}}$ (ortorrômbica) entre todas as amostras. Estando relacionada com o fornecimento de energia e tempo necessário para a organização dos átomos nas estruturas cristalinas das fases (COHN, 1948; TAMHANKAR; DORAISWAMY, 1979). De uma forma geral, comparando com outros estudos que utilizaram a mesma síntese para a obtenção do niobato de cobre. Como Priyadarshani et al. (PRIYADARSHANI; SABARI GIRISUN; RAVIDHAS, 2016), apresentaram a obtenção apenas da fase monoclinica na temperatura $700 \text{ }^\circ\text{C}$. Ainda na mesma temperatura, Biswas e Pramank (BISWAS; PRAMANIK, 2008) obtivera exclusivamente a fase monoclinica. Drew et al. (DREW; HOBSON; PADAYATCHY, 1995), obtiveram o CuNb_2O_6 na sua fase monoclinica, na proporção 1:1 dos precursores, também na temperatura de $700 \text{ }^\circ\text{C}$. Outros estudos, mostraram que a mistura entre as fases monoclinica e ortorrômbica, pode ocorrer naturalmente em temperatura acima de $800 \text{ }^\circ\text{C}$, como descreve Priyadarshani et al (PRIYADARSHANI; VINITHA; SABARI GIRISUN, 2018). Além disso, com tempo superior a 12 horas de calcinação, o desaparecimento da fase monoclinica indica uma transição de fase da monoclinica para ortorrômbica, descritos por Kamimura e Priyadarshani (KAMIMURA et al., 2018; PRIYADARSHANI; SABARI GIRISUN; VENUGOPAL RAO, 2017). Isto pode indicar que a formação das duas fases do CuNb_2O_6 no presente trabalho pode estar relacionada com a pureza dos óxidos precursores, CuO e Nb_2O_5 . Como é indicado na Tabela 2, após o refinamento de Rietveld foi observado a presença de algumas fases do óxido de nióbio em todas as amostras. Para uma melhor compreensão da síntese, foi realizado uma análise de DRX para o precursor Nb_2O_5 (comercial). A análise do refinamento indicou a presença de três fases do óxido de nióbio $\text{Nb}_2\text{O}_5_{\text{orto}}$ (ortorrômbica), $\text{Nb}_{12}\text{O}_{29}$ e $\text{Nb}_2\text{O}_5_{\text{mono}}$ (monoclinica). No entanto, após a síntese das amostras foi observado um maior consumo das fases $\text{Nb}_2\text{O}_5_{\text{orto}}$ (ortorrômbica) e $\text{Nb}_{12}\text{O}_{29}$. Segundo Bryner e Bozon-Verduraz (BRAYNER; BOZON-VERDURAZ, 2003), em seu estudo mostraram que a partir da difratometria de raio-X, análise termogravimétrica e espectroscopia

Raman existiu uma série de transições de fases para o Nb_2O_5 , passando de pseudo-hexagonal, ortorrômbica, tetragonal e por fim a fase monoclinica. Rani et al. (RANI et al., 2014), relataram em seu trabalho que a transição de fase de ortorrômbica para monoclinica ocorre acima de $1000\text{ }^\circ\text{C}$. A partir destas informações, entende-se que há possibilidade de existir reações simultâneas acontecendo durante o processo de formação do niobato de cobre. Uma vez que, as fases $\text{Nb}_2\text{O}_5_{\text{orto}}$ e $\text{Nb}_{12}\text{O}_{29}$ são consumidas para formação do niobato de cobre e/ou consumidas para formação de outra fase cristalina do óxido do nióbio. Assim como observado para a amostra CNO_B_9_700, há uma diminuição na porcentagem da fase $\text{Nb}_2\text{O}_5_{\text{orto}}$, mas também há um aumento na fase $\text{Nb}_2\text{O}_5_{\text{mono}}$. Em outro caso, para a amostra CNO_B_9_900 foi observado apenas a presença da fase $\text{Nb}_2\text{O}_5_{\text{mono}}$ com uma porcentagem de 40 %. Assim, entende-se que as fases $\text{Nb}_2\text{O}_5_{\text{orto}}$ e $\text{Nb}_{12}\text{O}_{29}$ são consideradas como fases metaestáveis em relação a fase $\text{Nb}_2\text{O}_5_{\text{mono}}$ e mais suscetíveis as reações (RANI et al., 2014).

No entanto, para uma reação de formação do niobato de cobre ocorrer de forma completa, sem ocorrer reações paralelas durante a síntese, deve-se reagir exclusivamente a fase monoclinica do óxido de nióbio, como descrevem os autores Kamimura et al. (KAMIMURA et al., 2018). Assim, dispostas de todas as informações, uma possível condição para que se tenha única e exclusivamente o composto de niobato de cobre, deve-se primeiro realizar um tratamento térmico no precursor óxido de nióbio acima de $1000\text{ }^\circ\text{C}$, para que se obtenha apenas a fase monoclinica. Posteriormente, esta mesma fase deve ser misturada com o composto de CuO e em seguida, submetida a temperatura de 700 ou $900\text{ }^\circ\text{C}$ por um tempo de pelo menos 12 horas.

A fim de verificar a influência das condições de síntese nas características texturais das amostras, foi realizada a fisiossorção de gás N_2 a 77 Kelvins e tratadas a partir do modelo de BET e BJH, Figura 13 e Tabela 3, no qual, estão baseadas em isotermas de adsorção e dessorção de nitrogênio na superfície da amostra (BRUNAUER et al., 1940). Conforme indicado, Figura 13, as misturas de fases apresentaram uma classificação de isoterma do tipo II, segundo o modelo da IUPAC, ainda, a distribuição do raio dos poros, evidencia que todas as amostras apresentam uma característica mesoporosa. De forma geral, possivelmente a quantidade de cobre na amostra teve uma pequena contribuição das áreas específicas das amostras, sendo a área específica ligeiramente maior para as amostras com uma quantidade maior de cobre. Assim uma maior quantidade de cobre resultaria em maiores quantidades de superfícies de contato entre os precursores, conseqüentemente mais pontos de formação do niobato de cobre distribuídos na amostra. Em contrapartida, a menor quantidade de cobre proporcionaria menos pontos de formação do material. No entanto como será discutido

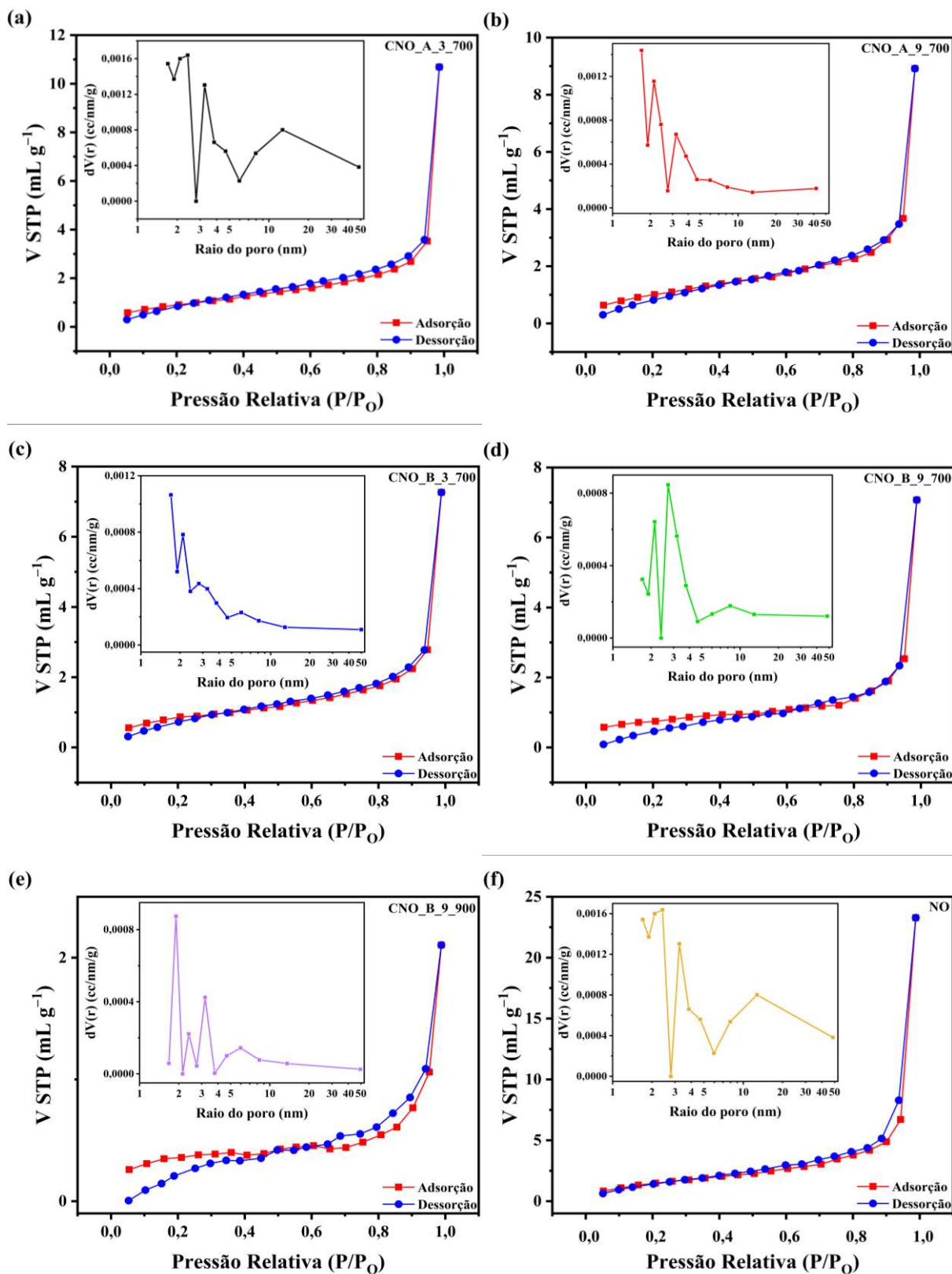
posteriormente, as quantidades de cobre não afetaram no tamanho e nas distribuições dos tamanhos de partículas das amostras.

Tabela 2 – Estrutura cristalina, grupo espacial, porcentagem de fase e tamanho do cristalito para cada uma das amostras sintetizadas utilizando a síntese em estado-sólido nas diferentes condições.

Amostras	Composto formado	Grupo espacial	Porcentagem (%)	Tamanho do cristalito (Å)
CNO_A_3_700	CuNb ₂ O ₆ _mono	P121/c1	32,0	849,1
	CuNb ₂ O ₆ _orto	Pbcn	23,0	905,9
	Nb ₂ O ₅ _mono	P12/m1	29,1	317,3
	Nb _{16,8} O ₄₂ _orto	Pbam	16,0	1003,6
CNO_A_9_700	CuNb ₂ O ₆ _mono	P121/c1	66,0	944,0
	Nb _{16,8} O ₄₂ _orto	Pbam	6,9	993,0
	Nb ₂ O ₅ _mono	P121	26,6	284,0
CNO_B_3_700	CuNb ₂ O ₆ _mono	P121/c1	54,0	852,3
	Nb _{16,8} O ₄₂ _orto	Pbam	15,4	712,7
	Nb ₂ O ₅ _mono	P121	20,0	461,0
	Nb ₁₂ O ₂₉	Cmcm	10,0	146,2
CNO_B_9_700	CuNb ₂ O ₆ _mono	P121/c1	46,0	819,0
	Nb ₂ O ₅ _orto	Pbam	22,0	1028,0
	Nb ₂ O ₅ _mono	P12/m1	32,3	326,0
CNO_B_9_900	CuNb ₂ O ₆ _mono	P121/c1	55,0	1442,0
	CuNb ₂ O ₆ _orto	Pbcn	4,8	1704,0
	Nb ₂ O ₅ _mono	P12/m1	40,6	285,0
Nb ₂ O ₅ _comercial	Nb ₂ O ₅ _mono	P121	29,0	491,4
	Nb ₂ O ₅ _orto	Pbam	54,0	920,7
	Nb ₁₂ O ₂₉	Cmcm	17,0	134,5

Fonte: o autor.

Figura 13 – Isotermas de adsorção e dessorção de nitrogênio obtidas pelo método de fisissorção de N_2 a 77 Kelvins e tratadas pelo modelo de Brunauer-Emmett-Teller para cada uma das amostras sintetizadas utilizando a síntese em estado-sólido; (a) CNO_A_3_700; (b) CNO_A_9_700; (c) CNO_B_3_700; (d) CNO_B_9_700; (e) CNO_B_9_900 e (f) NO.



Fonte: o autor.

O tempo e temperatura de calcinação como observado por Kamimura et al. e Li et al. (KAMIMURA et al., 2018; LI et al., 2016), também foram fundamental para o tamanho da área específica das amostras, como pode ser observado para as amostras presentes nesta trabalho (exceto CNO_A_9_700), CNO_B_3_700, CNO_B_9_700 e CNO_B_9_900, um maior tempo e temperatura de calcinação está diretamente relacionado com o crescimento das partículas, uma vez que para uma ordem decrescente da área específica é encontrada para um maior tempo e maior temperatura. No entanto, para as amostras de CNO_A_3_700 e CNO_A_9_700 existe uma relação contrária a descrita acima. Porém pode ser explicada por meio das fases formadas na Tabela 2, como descrito por Kamimura et al. (KAMIMURA et al., 2018), a fase ortorrômbica possui uma menor área específica em relação a fase monoclinica. Desta forma, como revelada pelo refinamento, a amostra CNO_A_9_700 não apresenta nenhuma formação da fase ortorrômbica, o que pode explicar o pequeno aumento da S_{BET} .

Na sequência, a técnica de espectroscopia de refletância difusa foi usada para avaliar a energia necessária para excitação eletrônica do elétron da banda de valência para a banda de condução (energia de *band-gap*, E_g). Os valores de energia de band gap das amostras obtidas foram calculados usando o método proposto por Wood e Tauc, Figura 14 e a E_g é exibida na Tabela 3.

Tabela 3 – Área específica (S_{BET}), raio de poro (r_p), volume de poro (V_p) para cada uma das amostras sintetizados utilizando a síntese em estado-sólido nas diferentes condições.

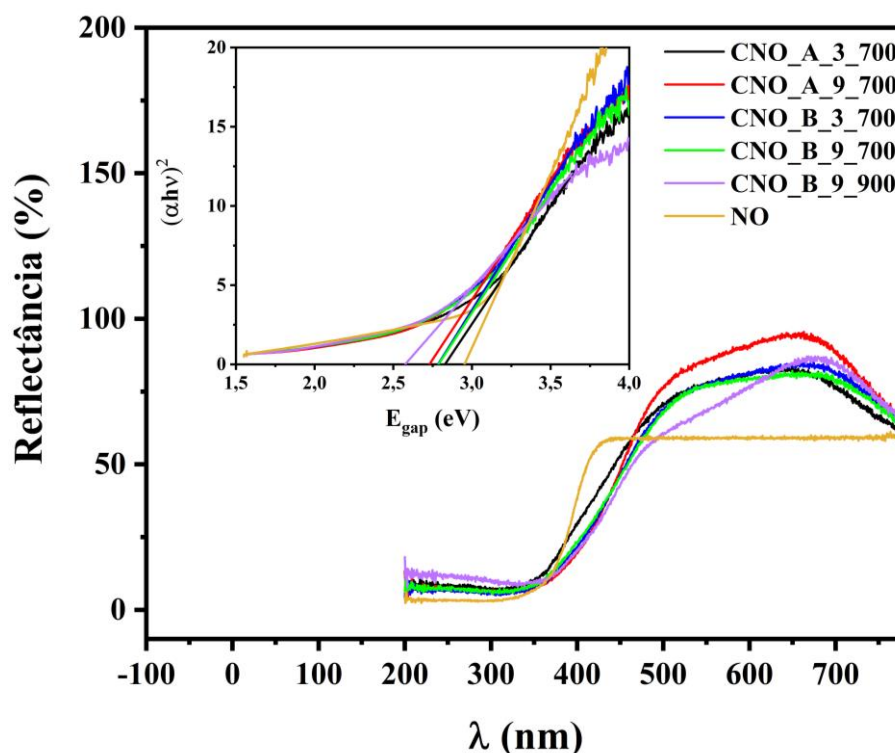
Amostra	S_{BET} ($m^2 g^{-1}$)	r_p (nm)	V_p ($10^{-2} cm^3 g^{-1}$)	E_g (eV)
CNO_A_3_700	3,42	1,70	1,57	2,8
CNO_A_9_700	3,84	1,70	1,30	2,7
CNO_B_3_700	3,00	1,70	1,05	2,8
CNO_B_9_700	2,63	2,71	1,05	2,8
CNO_B_9_900	1,20	1,90	0,31	2,6
NO	5,81	2,41	3,53	3,0

Fonte: o autor.

Os valores de E_g não mostraram diferenças significativas à medida que a condição de síntese foi alterada, exceto para amostra CNO_B_9_900. A energia estimada das amostras corresponde a uma excitação eletrônica na região do visível (aproximadamente 450 nm). Cabe ressaltar que esta energia E_g representa as misturas de fases como todo, não

apenas o material niobato de cobre, porém como pode ser observado na Tabela 3, a amostra precursora NO apresentou a maior E_g . Na literatura foi observado que os óxido de nióbio apresentam um intervalo de energia de *band-gap* entre 3,1 a 5,3 eV (RANI et al., 2014). Como Le Viet et al. (LE VIET et al., 2010) descreveram em seu trabalho, a E_g para as fases hexagonal ortorrômbica e monoclinica do Nb_2O_5 foi igual a 3,85, 3,77 e 3,79 eV, respectivamente. Ou como Abe (ABE, 2012) comenta em seu trabalho uma energia de *band gap* igual a 3,1 eV para a fase monoclinica. O autor ainda comenta que há uma diferença mínima de energia entre a fase monoclinica e ortorrômbica, sendo maior para a fase ortorrômbica. Desta forma, pode-se considerar a que a presença das fases do niobato de cobre resultou em uma diminuição da E_g nas amostras. Além disso, mesmo os valores obtidos para a energia de *band gap* serem referentes as misturas de fases, os resultados comparados com a literatura se encontram próximos dos valores encontrados neste trabalho. Tang et al. (TANG et al., 2019) utilizou a síntese em estado-sólido para obter o material com uma energia de *band gap* igual a 2,7 eV. Ainda Priyadarshani (PRIYADARSHANI; SABARI GIRISUN; RAVIDHAS, 2016) obtiveram uma energia de E_g com um valor de 3,5 eV para o CuNb_2O_6 fazendo o uso da síntese em estado-sólido.

Figura 14 – Espectro eletrônico de refletância difusa realizado para cada uma das amostras sintetizadas utilizando a síntese em estado-sólido nas diferentes condições.

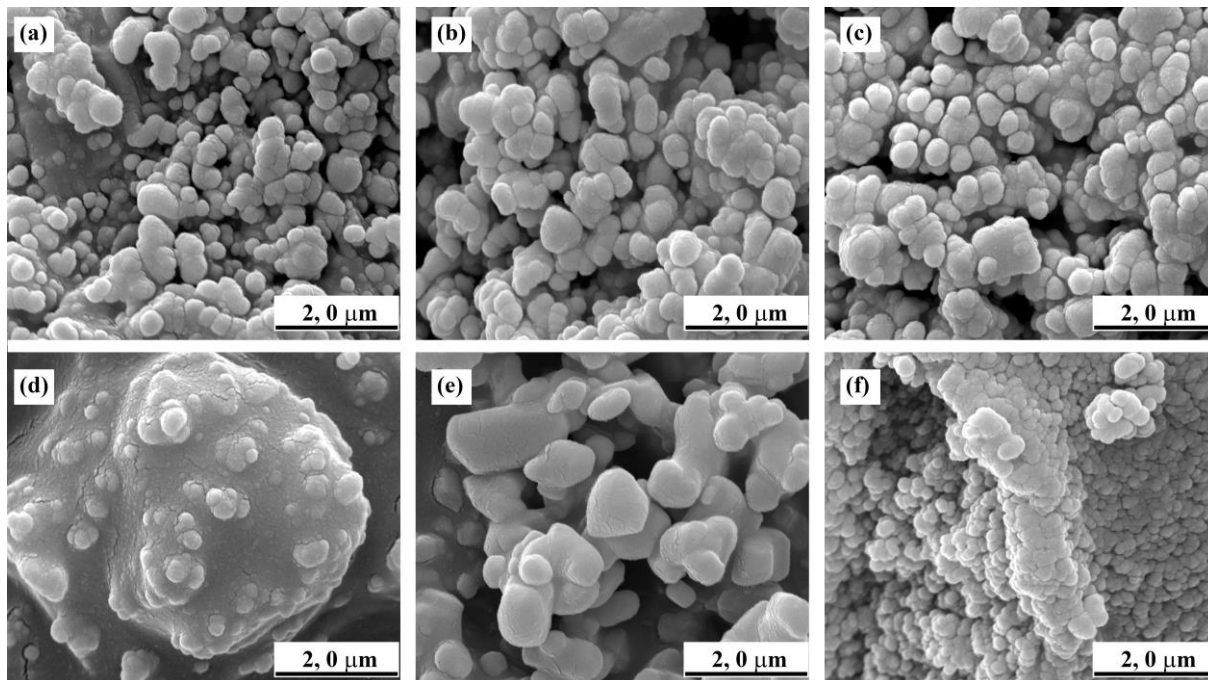


Fonte: o autor.

Em seguida, a técnica de microscopia eletrônica de varredura (MEV), foi utilizada para a caracterização morfológica da amostra, Figura 15. A ampliação da imagem foi de 40000 vezes. Nas imagens é possível evidenciar, uma morfologia esférica para todas as amostras da mistura, como diâmetros médios entre 0,2 e 1 μm . Como pode ser observado a alteração de cobre na síntese não proporcionou alteração nos tamanhos de partículas, Figura 15 (a) e (b). Entretanto, à medida que o tempo de síntese aumenta, proporciona um pequeno acréscimo no tamanho das partículas observado na Figura 15 (b). Além disso, para a amostra CNO_B_9_700, Figura 15 (d), foi observado com uma maior taxa de aglomeração entre todas as amostras. Esta evidência por ser considerada com um processo de coalescência, uma vez que para maiores tempos de sínteses, haja uma aproximação cada vez maior entre as partículas sintetizadas devido ao crescimento dos grãos, favorecendo a formação de aglomerados (MESSING; STEVENSON, 2008; PRIYADARSHANI; SABARI GIRISUN; VENUGOPAL RAO, 2017; PRIYADARSHANI; VINITHA; SABARI GIRISUN, 2018). Ainda, para a amostra CNO_B_9_900, Figura 15 (e), a maior temperatura favoreceu um maior tamanho de partículas. Isto se deve ao fornecimento de calor durante a reação, de uma maneira geral, o transporte massa ao logo da reação ocorre de duas formas, nas fronteiras e dentro dos grãos. A velocidade deste transporte no limite é superior em relação ao transporte dentro do grão, ocasionando um aprisionamento dos poros (MESSING; STEVENSON, 2008; PRIYADARSHANI; SABARI GIRISUN; VENUGOPAL RAO, 2017), como é observado na Tabela 3, o menor volume de poros para a amostra CNO_B_9_900. Este efeito possibilita que as partículas maiores e menos porosas sejam formadas, Figura 15 (c).

Na literatura são encontrados trabalhos cujas caracterizações do semicondutor CuNb_2O_6 apresentam a mesma morfologia presente neste trabalho. No estudo realizado por Priyadarshani et al. (PRIYADARSHANI; SABARI GIRISUN; VENUGOPAL RAO, 2017), uma morfologia semelhante foi encontrada, entretanto, no estudo foi identificado apenas a formação da fase ortorrômbica. Em outro estudo apresentado por Tang et al. (TANG et al., 2019), a mesma morfologia foi encontrada com um diâmetro de 0,5 a 1 μm . Ainda, para o estudo realizado por Priyadarshani et al. (PRIYADARSHANI; VINITHA; SABARI GIRISUN, 2018) em condições semelhantes a descrita neste trabalho, a morfologia se mostrou indefinida em menores tempos de síntese e para maiores, ocorreu a formação de micro bastões. A síntese na temperatura em 900°C , apresentou além de uma mistura de fases (monoclínica e ortorrômbica) também encontrada neste trabalho uma morfologia semelhante. Assim, a morfologias encontradas no presente trabalho se assemelham as morfologias relatadas na literatura, mesmo as amostras apresentando impurezas referente ao óxido de nióbio.

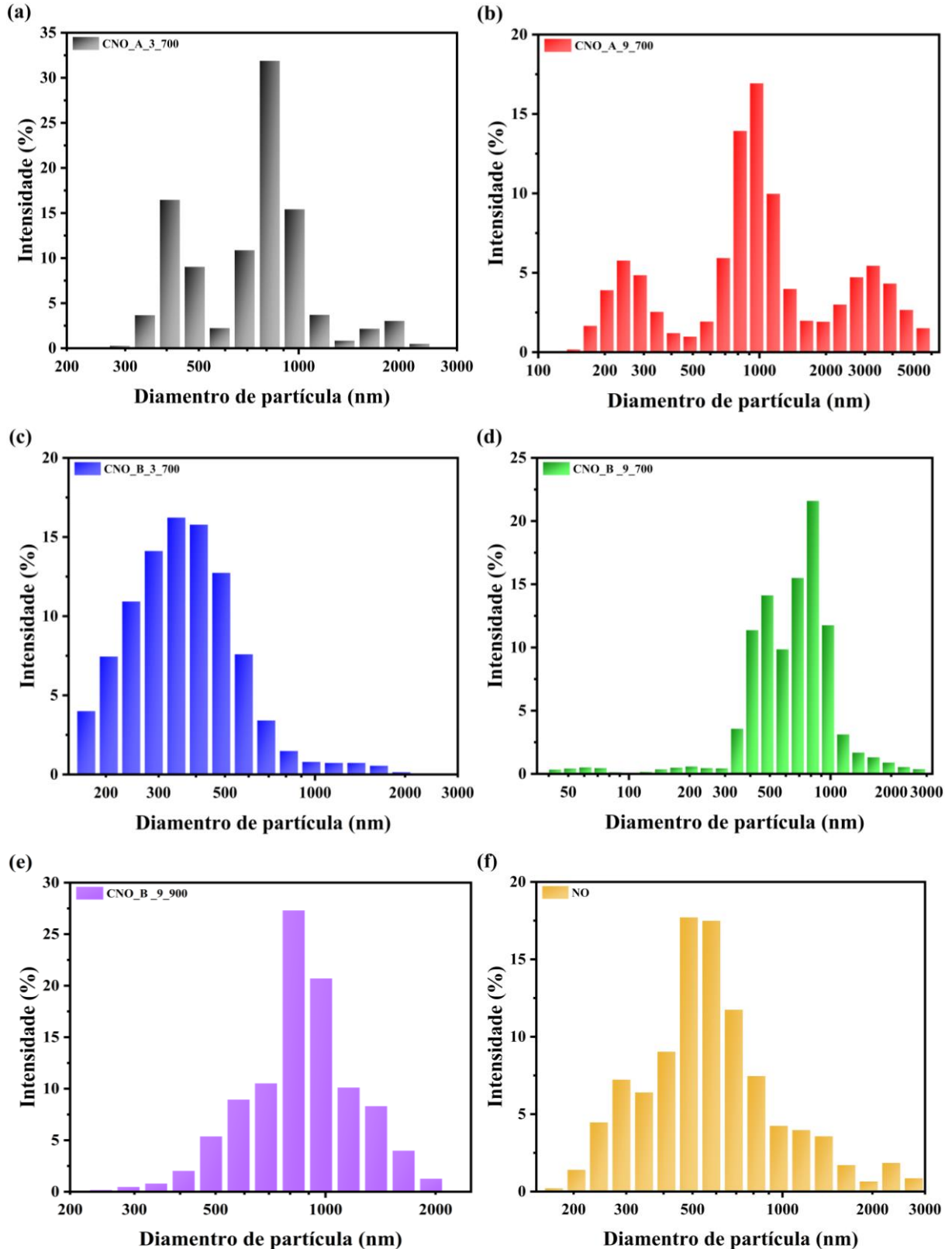
Figura 15 – Imagens de microscopia eletrônica de varredura realizadas com um aumento de 40000x para cada uma das amostras sintetizadas utilizando a síntese em estado-sólido nas diferentes condições; (a) CNO_A_3_700; (b) CNO_A_9_700; (c) CNO_B_3_700; (d) CNO_B_9_700; (e) CNO_B_9_900 e (f) NO.



Fonte: o autor.

A fim de entender melhor a natureza das partículas do material em estudo, Figura 16, exibe a distribuição do tamanho das partículas, a partir da técnica de espalhamento dinâmico de luz (EDL). De uma maneira geral, para todas as amostras foi evidenciado uma maior distribuição do tamanho de partículas na região de 500 a 1000 nm. Observa-se que a proporção de reagentes e a temperatura não proporcionaram mudanças significativas no tamanho das partículas. Entretanto o fator tempo de reação foi evidenciado. Nota-se que as amostras CNO_A_9_700, CNO_B_9_700 e CNO_B_9_900 sintetizadas em um tempo de 9 horas, proporcionaram uma faixa maior de distribuição, o tempo maior de síntese ocasionaram o efeito de sinterização e coalescência favoreceram com que agregados de partículas fossem formados, corroboradas pelas imagens de microscopia eletrônica de varredura, Figura 15.

Figura 16 – Espalhamento dinâmico de luz realizado por meio de uma suspensão em etanol para cada uma das amostras sintetizadas utilizando a síntese em estado-sólido nas diferentes condições; (a) CNO_A_3_700; (b) CNO_A_9_700; (a) CNO_B_3_700; (d) CNO_B_9_700; (e) CNO_B_9_900 e (f) NO.



Fonte: o autor.

5.2 CARACTERIZAÇÃO ELETROQUÍMICA

5.2.1 Escolha do Número de Camadas dos Eletrodos

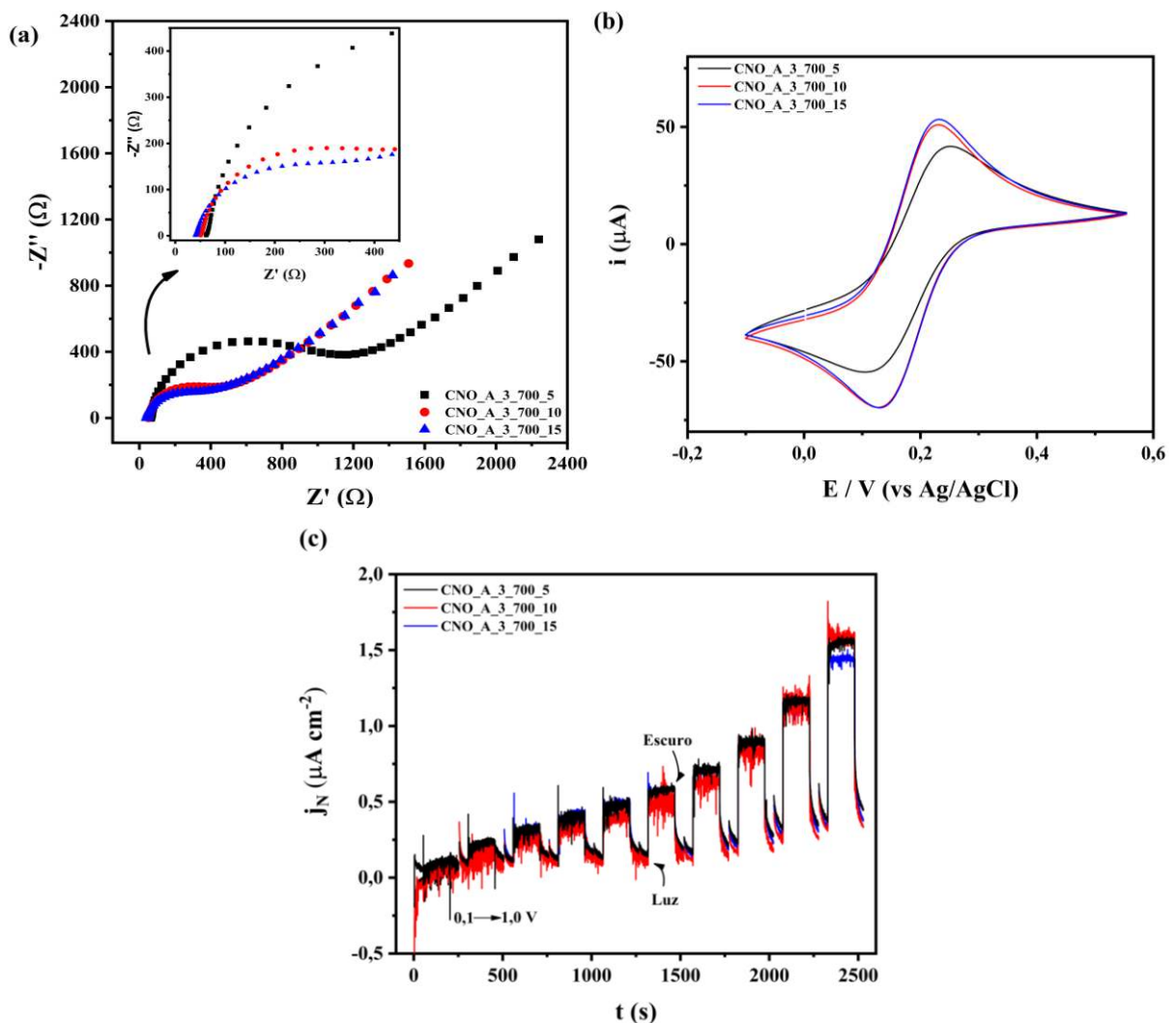
A fim de determinar o melhor desempenho eletroquímico em relação de material depositado no substrato de ITO, foi realizado inicialmente um estudo prévio com 3 eletrodos contendo 5, 10 e 15 camadas do material para uma única amostra apenas, de forma arbitrária a amostra CNO_A_3_700 foi escolhida para este fim. Para este estudo as técnicas de voltametria de varredura cíclica, cronoamperometria e espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS) foram utilizadas. Para a identificação dos eletrodos foi utilizado a classificação: CNO_A_3_700_x, sendo x o número respectivo de cada camada depositada.

Para avaliar a resistência de transferência de carga na superfície dos eletrodos, foi realizada a técnica de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE), cujo resultados são apresentados na Figura 17, utilizando como espécie química o ferricianeto de potássio ($6,6 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$, $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$) em $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de KCl. Como pode ser observado, Figura 17 (a) e Tabela 4, à medida que se aumenta a quantidade de camadas depositadas, a resistência diminui. Os eletrodos CNO_A_3_700_10 e CNO_A_3_700_15 por conterem mais material, possivelmente na presença da luz facilitaram a transferência eletrônica na superfície, observado pelo baixo valor de resistência à transferência de carga (R_{ct}), Tabela 4, no qual foi cerca de 2,4 vezes menor que a resistência do eletrodo CNO_A_3_700_5. Evidenciado pela formação de um menor semicírculo no gráfico de Nyquist, Figura 17 (a). A técnica de voltametria cíclica também foi realizada utilizando o mesmo sistema, Figura 17 (b), e seu resultados corroboram com a técnica de impedância eletroquímica. Uma vez que a resistência de transferência carga foi menor para os eletrodos com 10 e 15 camadas, suas respostas de correntes se mostram superiores ao eletrodo de 5 camadas. Durante a incidência da luz, se uma energia for fornecida e for superior a energia de *band-gap* (E_g) o processo de fotoexcitação ocorre permitindo que os elétrons sejam promovidos da banda de valência para a banda de condução, resultando na formação do par elétron/buraco (e^-/h^+) e consequentemente um aumento de corrente (BACCARO; GUTZ, 2018; CAMARGO et al., 2020). Diante destas informações, pode-se afirmar que a espessura do material depositado nos eletrodos contendo 10 e 15 camadas não ocasionou um aumento da R_{ct} , como apresentado por Pellisari et al. (PELLISSARI et al., 2021), no qual relatou, um acréscimo na R_{ct} conforme o número de camadas, utilizado o processo SILAR. Assim, considerando as fases constituintes da amostra obtida, o aumento da quantidade

de material depositado proporcionou um maior número de sítios ativos na superfície do eletrodo, fazendo com que o processo de transferência de carga ocorresse mais facilmente e possibilitando a formação de um maior número de par (e^-/h^+). Quando comparado a outra técnica de deposição resultados semelhantes foram obtidos (BI et al., 2019).

A áreas eletroativas (AE) dos eletrodos confeccionados foram calculadas a partir da equação de Randle-Sevcik, utilizando o mesmo sistema das técnicas anteriores, Tabela 4.

Figura 17 – Resultados encontrados para eletrodos confeccionados em 5, 10 e 15 camadas utilizando a amostra CNO_A_3_700, (a) gráficos de Nyquist (EIS) realizados em solução $K_3Fe(CN)_6$ ($6,6 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$) e KCl ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$), sob luz UV / Visível, no intervalo de frequência entre $10 \times 10^5 \text{ Hz}$ a $0,05 \text{ Hz}$; (b) Voltametria de varredura cíclica realizada em solução $K_3Fe(CN)_6$ ($6,6 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$) e KCl ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$) em uma velocidade de varredura de 50 mV s^{-1} ; (c) cronoamperometria realizada na presença da luz e no escuro, na faixa de potencial igual a $+0,1 \text{ V}$ a $1,0 \text{ V}$ vs. $Ag/AgCl$ em $0,1 \text{ mol L}^{-1} Na_2SO_4$, com intervalos de 200 s para cada potencial (50 s – escuro, 100 s luz e 50 s – escuro).



Fonte: o autor.

Os resultados obtidos indicaram uma área de 0,40, 0,56 e 0,58 cm⁻² para os eletrodos de 5, 10 e 15 camadas, respectivamente. Nota-se que para os eletrodos de 10 e 15 camadas não houve diferença significativa, apenas para o eletrodo de 5 camadas. No entanto, devido à baixa área eletroativa o eletrodo CNO_A_3_700_5 apresentou a maior densidade de corrente normalizada (j_N), 1,63 $\mu\text{A cm}^{-2}$, estimada no potencial limite de 1,0 V vs. Ag/AgCl da curva de cronoamperometria realizada em diferentes potenciais, Figura 17 (c). Porém, considerando a escala de μA alcançada, a variação da densidade de corrente para os eletrodos se mostrou relativamente pequena, assumindo nenhuma diferença significativa.

Tabela 4 – Área eletroativa (EA), densidade de corrente (j_N) com e sem glicose no potencial de + 1,0 V vs. Ag/AgCl, resistência de transferência de carga (R_{ct}) realizada cada um eletrodo de 5, 10 e 15 camadas a partir da amostra de CNO_A_3_700.

Eletrodo	R_{ct} (Ω)	AE (cm²)	j_N ($\mu\text{A cm}^{-2}$)
CNO_A_3_700_5	1010	0,40	1,63
CNO_A_3_700_10	430	0,56	1,55
CNO_A_3_700_15	402	0,58	1,44

Fonte: o autor.

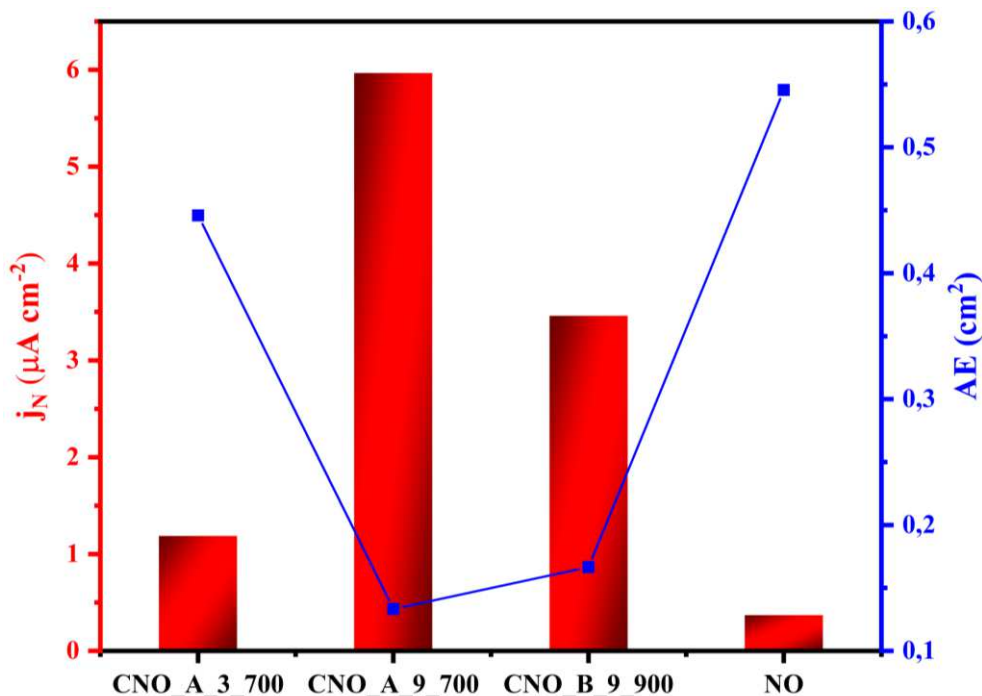
5.2.2 Caracterização Eletroquímica das Amostras

Como discutido anteriormente, para todas as amostras sintetizadas empregando a síntese em estado-sólido nas diferentes condições, ocorreu a formação de uma mistura de fases durante o processo de síntese, observadas de acordo com a técnica de DRX, Figura 12 e Tabela 2. Assim, para investigar a contribuição das fases formadas referentes aos seus desempenhos fotoeletroquímicos, foram selecionadas 3 amostras, CNO_A_3_700, CNO_A_9_700 e CNO_B_9_900. Infelizmente como as amostras apresentam porcentagens de fases pertencentes ao óxido de nióbio, uma quarta amostra será adicionada aos experimentos fotoeletroquímicos. Além disso, será avaliado apenas a contribuição da fase monoclinica na presença e ausência da fase ortorrômbica, uma que para amostras CNO_A_3_700, CNO_A_9_700 e CNO_B_9_900, a fase ortorrômbica apresentou uma porcentagem de 23, 0 e 4,8 % em massa, respectivamente.

Após a deposição da amostra na superfície do ITO pelo método de *drop-casting*, as técnicas de voltametria de varredura cíclica, cronoamperometria e

espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS) foram utilizadas para investigar as propriedades eletroquímicas do material sintetizado. Para a identificação dos eletrodos foi utilizado a mesma classificação das técnicas de caracterização físico-química. Primeiramente, para a caracterização de cada eletrodo, a partir da técnica de cronoamperometria realizada em um potencial de + 0,7 V vs. Ag/AgCl em 0,1 mol L⁻¹ Na₂SO₄ foi realizado um estudo da densidade de corrente (j_N) normalizada pela área eletroativa (AE), Figura 18. Os resultados de j_N indicaram uma variação expressiva entre as amostras, sendo a maior para a amostra CNO_A_9_700, no qual exibiu uma densidade de corrente igual 5,97 $\mu\text{A cm}^{-2}$. Seguido do eletrodo CNO_B_9_900, 3,46 $\mu\text{A cm}^{-2}$ e por fim o eletrodo CNO_A_3_700, 1,19 $\mu\text{A cm}^{-2}$. Cabe ressaltar que o eletrodo contendo apenas as fases no óxido de nióbio (NO) mostrou a menor densidade de corrente entre as amostras, 0,37 $\mu\text{A cm}^{-2}$. Além disso, desconsiderando as fases do óxido de nióbio na amostra, o eletrodo sem a presença da fase ortorrômbica (CNO_A_9_700) apresentou a maior densidade de corrente, seguido do eletrodo com apenas 4,8 % (CNO_B_9_900) e por fim, o eletrodo com 23 % da fase ortorrômbica (CNO_A3_700). Esta diferença observada na densidade de corrente alcançada, pode estar relacionada com a estrutura cristalina de cada fase do niobato de cobre. Como apresentado na seção de fundamentos (Niobato de cobre), existe uma diferença de estrutura entre a fase monoclina e ortorrômbica ocasionada pelo efeito Jahn-Teller. Associado com uma assimetria no centro do cristal do octaedro CuO₆, ocasionando a distorção no cristal e posteriormente possibilita uma transição eletrônica d-d, classificada como transição proibida, permitida pela regra de Laporte. Desta forma, ao ocorrer a excitação eletrônica da camada de valência do cobre (Cu²⁺) a degenerescência dos orbitais possibilita que ocorra um aprisionamento para o elétron excitado se recombinar. Promovendo uma menor corrente alcançada. Este efeito se mostrou semelhante ao encontrado para o óxido de titânio dopado com cromo (RAHMAN et al., 2018; SHI et al., 2006). O mecanismo e o experimento que afirma este efeito para a fase ortorrômbica do niobato de cobre é proposto por Kamimura et al. (KAMIMURA et al., 2018).

Figura 18 – Densidade de corrente (j_N) e área eletroativa realizadas no potencial de + 0,7 V vs .Ag/AgCl em 0,1 mol L⁻¹ Na₂SO₄ e K₃Fe(CN)₆ ($6,6 \times 10^{-4}$ mol L⁻¹) e KCl (0,1 mol L⁻¹), sob luz UV / Visível, respectivamente, para os eletrodos contendo as amostras, CNO_A_3_700, CNO_A_9_700, CNO_B_9_900 e NO.



Fonte: o autor.

Em seguida as propriedades fotoeletroquímicas dos eletrodos foram estudadas pela técnica de voltametria cíclica, com o intervalo de 0 a + 1,1 V vs. Ag/AgCl em 0,1 mol L⁻¹ Na₂SO₄, Figura 19. À medida que a varredura em função do potencial anódico avança, observa-se um aumento gradativo na densidade de corrente, sendo maior na presença da luz UV / Visível, indicando a fotoatividade dos eletrodos preparados, relacionado com o processo de excitação eletrônica. Na presença da luz UV / Visível o elétron ao adquirir uma energia igual ou superior a energia de *band-gap*, é promovido da banda de valência para a banda de condução. Além disso, conforme o aumento do potencial o semiconductor passa a inibir o efeito de recombinação, consequentemente ocorre um aumento na densidade de corrente, devido a maior formação do par elétron/buraco (e^-_{BC}/h^+_{BV}) (BACCARO; GUTZ, 2018; CAMARGO et al., 2020; DA SILVA et al., 2015; LUCILHA et al., 2022). Foi observado a partir do potencial de 1,0 V vs. Ag/AgCl, um acréscimo da densidade de corrente para ambas as situações (fotoeletroquímico e eletroquímico), possivelmente a partir deste potencial pode acontecer uma pequena contribuição da reação de oxidação da água (GERMSCHEIDT et al., 2021; KAMIMURA et al., 2018):

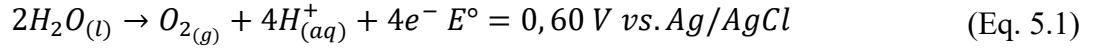
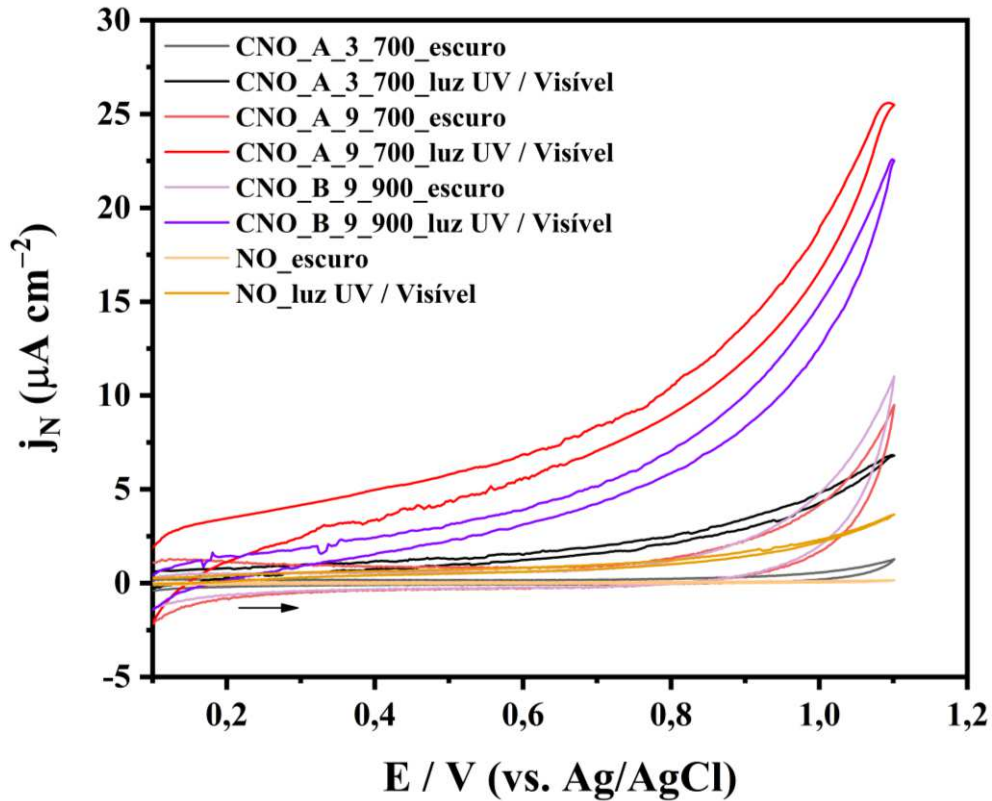


Figura 19 – Voltametria de varredura cíclica sobre as condições eletroquímica e fotoeletroquímica em uma velocidade de varredura de 20 mV s^{-1} na solução de $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ Na_2SO_4 para os eletrodos contendo as amostras, CNO_A_3_700, CNO_A_9_700, CNO_B_9_900 e NO.



Fonte: o autor.

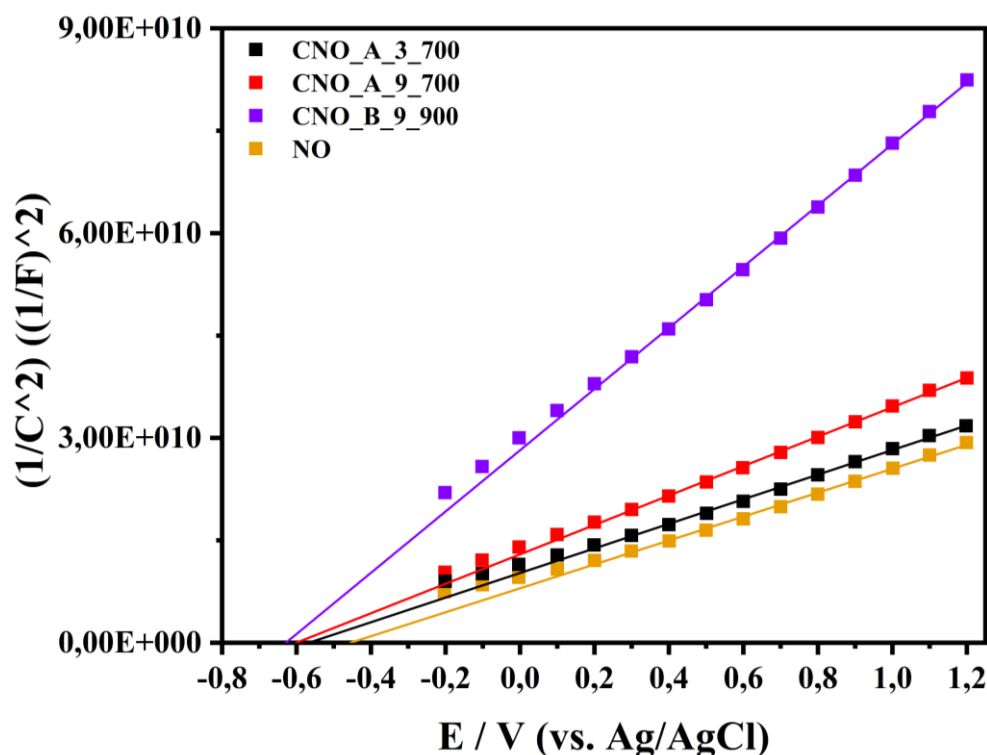
A técnica de espectroscopia de impedância eletroquímica também foi aplicada para a caracterização das propriedades dos materiais referentes aos processos de transferência de carga. A fim de obter informações do potencial de banda plana (E_{fb}), foi utilizado o método de Mott-Schottky, no qual pode ser descrito pela Equação (5.2).

$$\frac{1}{C^2} = \frac{2}{\epsilon\epsilon_0 A^2 e N_D} \left(E - E_{fb} - \frac{k_b T}{e} \right) \quad (\text{Eq. 5.2})$$

Sendo que ϵ a constante dielétrica do semicondutor, A a área específica do semicondutor, ϵ_0 a permissividade no vácuo, N_D o número de portadores de carga, e a carga de um elétron, k_b é a constante de Boltzmann, T a temperatura absoluta, C a capacitância interfacial, E o potencial aplicado e E_{fb} o potencial de banda plana. Como a equação 5.2 pode

ser simplesmente apresentada como uma equação de primeiro grau, o E_{fb} pode ser determinado pela extrapolação no eixo x da reta $1/C^2$ vs o potencial aplicado, Figura 20.

Figura 20 – Gráficos de Mott–Schottky em condições escuras e frequência aplicada de 500 Hz, para uma faixa de potencial de $-0,2$ a $+1,2$ V vs. Ag/AgCl, em solução aquosa de Na_2SO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ para os eletrodos contendo as amostras, CNO_A_3_700, CNO_A_9_700, CNO_B_9_900 e NO.



Fonte: o autor.

Para todos os eletrodos, foram realizadas as curvas Mott-Schottky em diferentes frequências, 1000, 750, 500 e 250 Hz, entretanto como todas as frequências apresentaram o mesmo perfil e valor de E_{fb} , na Figura 20 é considerada apenas a frequência de 500 Hz. Como pode ser visualizado, todas as amostras apresentaram uma inclinação positiva, demonstrando um comportamento do semiconductor do tipo-n. Este comportamento implica que os principais portadores de cargas são os elétrons (HANKIN et al., 2019; PELISSARI et al., 2021). Os valores de E_{fb} encontrados para os eletrodos são descritos na Tabela 5. Pode-se notar que o potencial de banda plana não teve nenhuma mudança significativa entre os eletrodos contendo a amostra sintetizada. Além disso, o potencial medido a partir do eletrodo Ag/AgCl, pode ser facilmente convertido ao potencial no eletrodo reversível de hidrogênio (RHE), por meio da Equação de Nernst (5.3).

$$E_{RHE} = E_{Ag/AgCl} + 0,05916 pH + E_{Ag/AgCl}^{\circ} \quad \text{Eq. 5.3}$$

Sendo $E_{Ag/AgCl}^{\circ}$ o potencial padrão do eletrodo Ag/AgCl (3,0 mol L⁻¹ KCl) em 25 °C. Desta forma, os valores convertidos são observados na Tabela 5. No entanto, quando os valores são comparados aos resultados encontrados na literatura para o niobato de cobre, há uma grande diferença entre os valores e nos perfis das curvas de Mott-Schottky. Kamimura et al. (KAMIMURA et al., 2018), avaliaram um E_{fb} igual a + 053 V vs. Ag/AgCl, para a fase monoclinica. Tang et al. (TANG et al., 2019) também avaliando a fase monoclinica, no qual, estimaram um valor de + 0,73 V vs. Ag/AgCl. Neste mesmo contexto, para a fases de óxidos de nióbio, Aperador et al. (APERADOR et al., 2018) encontraram um valor igual a – 2,09 V vs. Ag/AgCl para a fase ortorrômbica do Nb₂O₅. Ainda estudando a fase ortorrômbica, Khan et al. (KHAN; BAIG; QURASHI, 2019) avaliaram um E_{fb} igual a + 0,207 V vs. RHE, aproximando-se do valor encontrado neste trabalho para o eletrodo NO (amostra comercial). Infelizmente, como todos os eletrodos estudados apresentam uma mistura de fases, Tabela 2, não foi possível encontrar nenhuma relação com a literatura das fases contribuintes para o valor do potencial de banda plana estimado no presente trabalho. Ainda, por conter uma mistura de fases, houve dificuldade de encontrar valores para as constantes dielétricas das amostras, para o cálculo do número de portadores de cargas.

Além disso foi possível estimar o potencial da banda de condução (E_{BC}) a partir do E_{fb} . Sabe-se que para semicondutores do tipo-n o valor da E_{BC} é cerca de – 0,1 ou – 0,2 V vs. Ag/AgCl menor que o E_{fb} (LI et al., 2015). De acordo com Tang et al. (TANG et al., 2019), uma vez que foi determinado o valor da E_{BC} , o valor do potencial da valência (E_{VB}) pode ser encontrado a partir da energia de *band-gap* (E_g) do material (Eq. G) desta forma, utilizando as E_g , Tabela 3, todos os valores estimados são apresentados na Tabela 5.

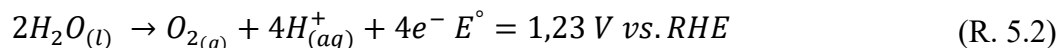
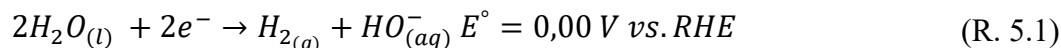
$$E_{VB} = E_{CB} + E_g \quad \text{(Eq. 5.4)}$$

Tabela 5 – Potenciais de banda plana (E_{fb}) calculados referente ao Ag/AgCl e estimados para o eletrodo reversível de hidrogênio. Potenciais de banda de condução (E_{BC}) e valência (E_{BV}) estimados referente ao eletrodo reversível de hidrogênio no pH 6,8, para os eletrodos contendo as amostras, CNO_A_3_700, CNO_A_9_700, CNO_B_9_900 e NO

Eletrodos	E_{fb} (V vs. Ag/AgCl)	E_{fb} (V vs. RHE)	E_{BC} (V vs. RHE)	E_{BV} (V vs. RHE)
CNO_A_3_700	- 0,57	0,030	- 0,070	2,73
CNO_A_9_700	- 0,60	- 0,000	- 0,100	2,60
CNO_B_9_900	- 0,63	- 0,030	- 0,130	2,47
NO	- 0,46	0,140	0,040	3,04

Fonte: o autor.

Como pode ser observado na Tabela 5, os potenciais de E_{BC} e E_{BV} , para todos os eletrodos contendo as amostras sintetizadas ficaram acima e abaixo do potencial de redução e oxidação da água, respectivamente (R. 5.1 e 5.2). Diante destas informações, mesmo os eletrodos confeccionados apresentando uma mistura de fases, possivelmente reações de oxidação e redução da água podem ser exploradas.



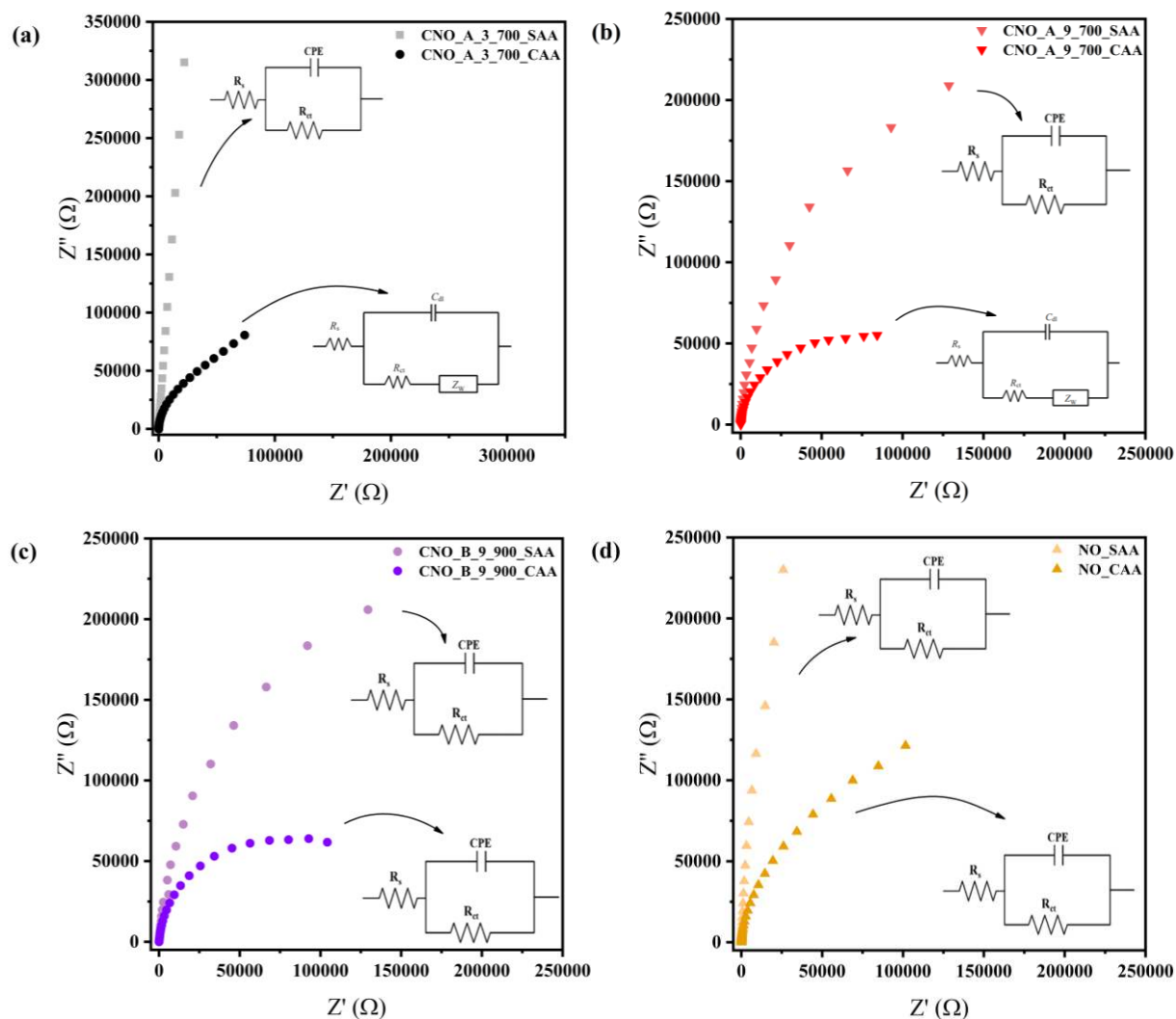
Na Tabela 5 é observado a variação entre os potenciais da banda de valência dos eletrodos, sendo maior para o eletrodo NO. Sabe-se que para a maioria dos óxidos metálicos a banda de valência é composta pelo orbital 2p do oxigênio e possui uma energia em torno de + 3,0 V vs. RHE (HISATOMI; KUBOTA; DOMEN, 2014; KAMIMURA et al., 2018). No qual é observado muito próximo para o eletrodo NO. Entretanto, como proposto por Kamimura et al. (KAMIMURA et al., 2018) e evidenciado por Sullivan et al (SULLIVAN; ZOELLNER; MAGGARD, 2016) para uma serie de óxidos de Cu^{2+} e Cu^+ , no qual a banda de valência é composta pelo orbital 3d do cobre, promovendo uma diminuição da energia do E_{BV} (KAMIMURA et al., 2018). Para a banda de condução de diversos niobatos, relata-se que é composta pelo orbital 4d do nióbio (JOSHI; MAGGARD, 2012; KAMIMURA et al., 2018; SULLIVAN; ZOELLNER; MAGGARD, 2016). Ocorrendo uma transição eletrônica do orbital $3d^9$ do cobre (Cu^{2+}), para o orbital vazio do nióbio 4d (Nb^{5+}) (JOSHI; MAGGARD, 2012; KAMIMURA et al., 2018). Assim, possivelmente uma pequena contribuição deste efeito pode

ser observada nos eletrodos estudados no presente trabalho, uma vez que, observado uma pequena diminuição da energia do E_{BV} em relação ao eletrodo NO.

A técnica de EIE também foi utilizada para caracterizar os eletrodos a partir de interface superfície/solução. Para auxiliar no entendimento das propriedades fotoeletroquímicas das amostras, um sistema contendo a espécie de ácidos ascórbico (AA) também foi utilizada Figura 21. Nos gráficos de Nyquist são apresentados dois semicírculos para cada eletrodo estudado, o semicírculo intitulado como ELETRODO_SAA (sem ácido ascórbico), descreve o experimento sem a presença do ácido ascórbico no meio, desta forma o sistema foi constituído com apenas o eletrólito $0,1 \text{ mol L}^{-1} \text{ Na}_2\text{SO}_4$, além disso, por não conter nenhuma espécie os resultados coletados foram ajustados utilizando o circuito presente na. Para o semicírculo intitulado como ELETRODO_CAA (com ácido ascórbico), descreve o comportamento do ácido ascórbico na superfície dos eletrodos confeccionados, no sistema $0,1 \text{ mmol L}^{-1} \text{ AA} + 0,1 \text{ mol L}^{-1} \text{ Na}_2\text{SO}_4$. Todos os valores calculados são apresentados na Tabela 6.

De modo geral foi observado uma expressiva diferença entre os gráficos de Nyquist na presença do ácido ascórbico em relação aos gráficos contendo apenas o eletrólito, isto era esperado, uma vez que a reação de oxidação do ácido ascórbico ocorre na superfície dos eletrodos facilitando a transferência de carga superfície/eletrólito. Além disso, é observado que o maior valor da resistência de transferência de carga (R_{ct}) ocorreu para o eletrodo NO, $298 \text{ k}\Omega$, Tabela 6, indicando uma menor eficiência para o processo de oxidação, quando comparado aos outros eletrodos contendo as fases do CuNb_2O_6 . Deixando evidente que as fases do niobato de cobre favoreceram uma melhor transferência de carga na superfície. Além disso, com relação aos valores de R_s , CPE estimados na presença e ausência do ácido ascórbica, não houve nenhuma variação significativa.

Figura 21 – Gráficos de Nyquist (EIS) realizados em solução $0,1 \text{ mol L}^{-1} \text{ Na}_2\text{SO}_4$ (SAA) e na solução $0,1 \text{ mol L}^{-1} \text{ Na}_2\text{SO}_4 + 0,1 \text{ mmol L}^{-1} \text{ AA}$ (CAA), sob luz UV / Visível, no intervalo de frequência entre $10 \times 10^5 \text{ Hz}$ a $0,05 \text{ Hz}$; (a) CNO_A_3_700; (b) CNO_A_9_700; (c) CNO_B_9_900 e (d) NO.



Fonte: o autor.

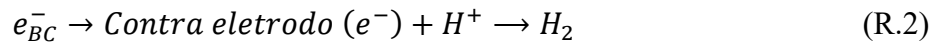
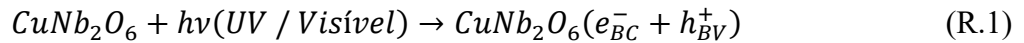
Desta forma, a técnica de voltametria cíclica foi aplicada para avaliar a corrente gerada no processo de oxidação do ácido ascórbico, Figura 22. Como era esperado a presença do AA ocasionou um processo de oxidação na região de aproximadamente $+0,7 \text{ V}$ vs. Ag/AgCl para todos os eletrodos na presença e na ausência de luz.

Tabela 6 – Resumo dos resultados da espectroscopia de impedância eletroquímica para os eletrodos contendo as amostras, CNO_A_3_700, CNO_A_9_700, CNO_B_9_900 e NO. Relatório de software Nova 2.1.4

	CNO_A_3_700	CNO_A_9_700	CNO_B_9_900	NO
R _s _SAA (Ω)	32,8	28,3	40,2	31,4
R _{ct} _SAA (kΩ)	-	635	655	3230
CPF_SAA (μF)	9,57	11,2	11,4	10,9
R _{ct} _CAA (kΩ)	75,4	103,0	150,0	231
R _s _CAA (Ω)	43,0	29,1	29,3	32,2
CPF_CAA (μF)	9,46	12,7	11,5	11,5
Z _w _CAA	54,9	77,6	-	-

Fonte: o autor.

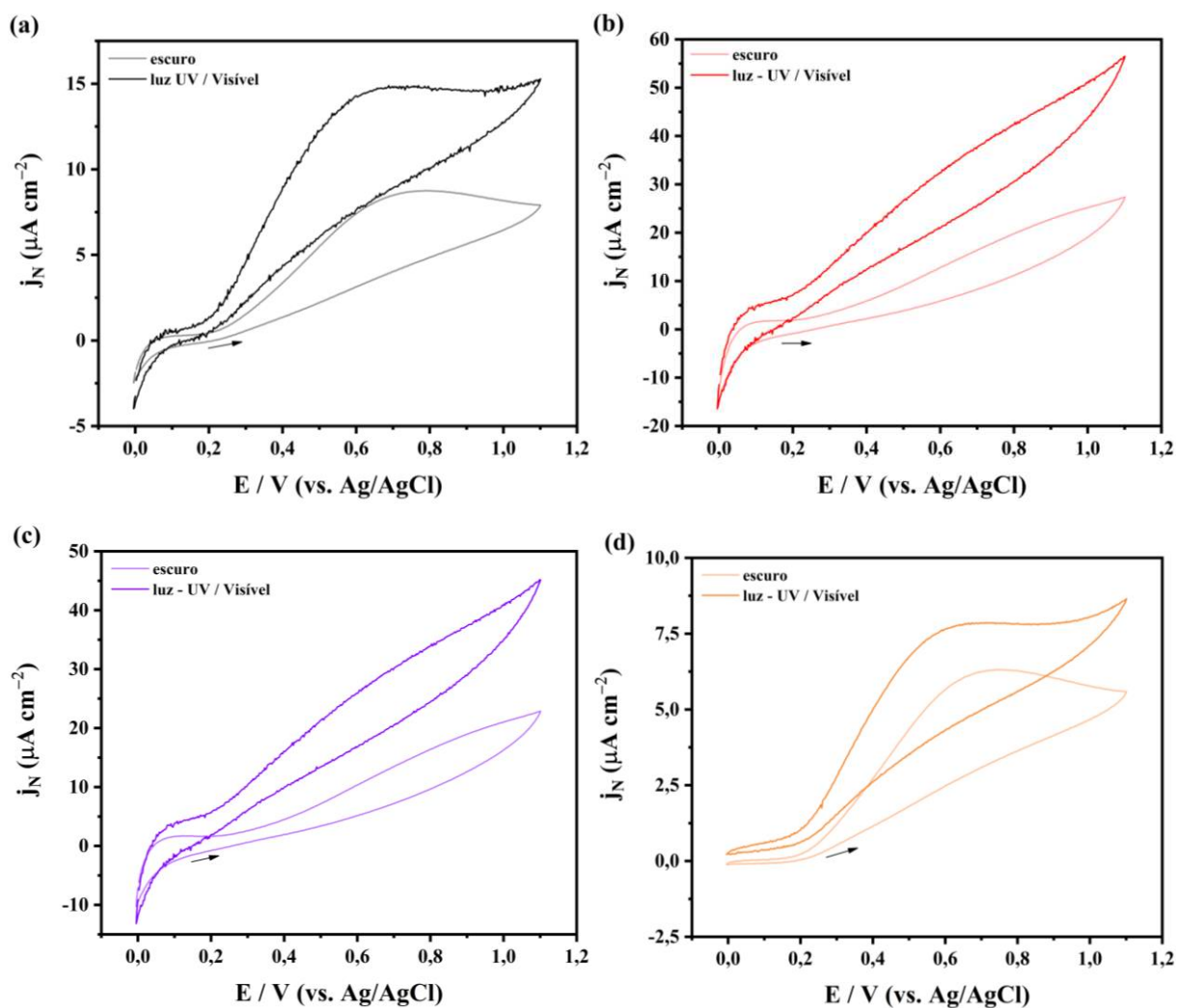
A reação de oxidação do AA, foi classificada como uma reação irreversível, como também era esperado (DOS SANTOS et al., 2018; PISOSCHI et al., 2014). A reação de oxidação do ácido ascórbico, ainda é constantemente estudada como descreve Njus et al. (NJUS et al., 2020), no qual promoveram um estudo termodinâmico das principais reações de oxidação do AA, se opondo a formação de uma pseudoestrutura oxidada, desidroascórbico (A), Figura 2, relatada constantemente na literatura. No estudo, foi apresentado um alto valor para o potencial de redução da reação $A \rightarrow Asc^{\cdot-}$ em comparação ao potencial da redução $DHA \rightarrow Asc^{\cdot-}$. Os autores relatam que a reação de oxidação, $Asc^{\cdot-} \rightarrow DHA$, seja realizada de forma direta e termodinamicamente mais favorável a ocorrer, em relação aos mecanismos amplamente encontrados na literatura (AVDEEVA; GVOZDEV, 2020; BAGHERI et al., 2017; DOS SANTOS et al., 2018; HABIBI; JAHANBAKHSHI; POURNAGHI-AZAR, 2011; PISOSCHI et al., 2014). No entanto Njus et al. (NJUS et al., 2020), ainda não conseguiram determinar e descrever experimental, como essa reação direta ocorre. Além disso, a presença dos radicais $O_2^{\cdot-}$ e HO^{\cdot} podem auxiliar na oxidação do ácido ascórbico, como descreve Tu et al. (TU; NJUS; SCHLEGEL, 2017). Diante destas informações, um possível mecanismo na presença da luz pode ser descrito para o presente trabalho, para facilitar o entendimento a mistura de fases foi representada apenas pelo composto do niobato de cobre.



Assim, devido ao processo de fotoexcitação eletrônico do semicondutor, a presença dos portadores de cargas e dos radicais foto gerados (BACCARO; GUTZ, 2017; TU; NJUS; SCHLEGEL, 2017), auxiliaram para um aumento da j_N na presença da luz em relação ao escuro. Entretanto pode-se observar que os perfis dos eletrodos CNO_A_9_700 e CNO_B_9_900, apresentaram um pico oxidação de baixa intensidade, em contrapartida, ambos exibiram, as maiores j_N entre os eletrodos estudados, possivelmente foi ocasionado um alto valor da corrente de fundo durante o experimento, ocasionando um encobrimento em parte da presença do pico de oxidação do AA.

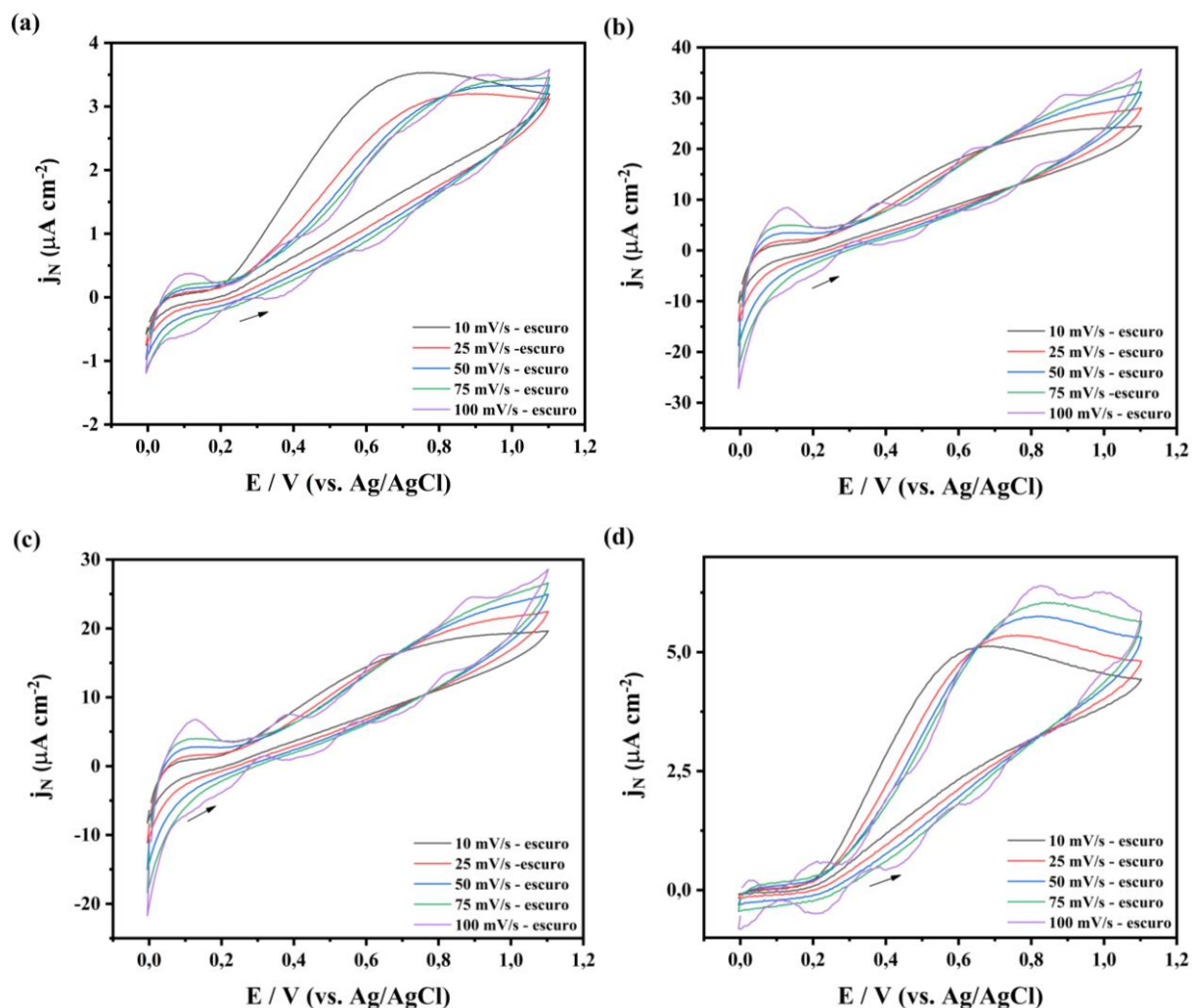
Para um maior entendimento da reação de oxidação do AA na superfície dos eletrodos, um estudo de velocidade de varredura foi aplicado no escuro Figura 23 e na luz UV/Visível, Figura 24, utilizando a voltametria cíclica nas velocidades de 10, 25 50 75 e 100 mV s^{-1} . Considerando que a o pico de oxidação para o AA no sistema em estudo, ocorre em torno do potencial de +0,7 V vs. Ag/Ag Cl, Figura 22, o aumento da velocidade de varredura proporcionou um deslocamento para do pico de oxidação para a reação no escuro, essa característica demonstra que a reação necessitou de uma maior energia de ativação para ocorrer. No entanto, a reação fotoelequímica proporcionou uma característica contraria, na Figura 24 é observado um aumento do pico e um deslocamento do potencial de oxidação para valores inferiores. Como em ambos os processos a densidade de corrente aumentou diretamente com a velocidade de varredura, as reações são caracterizadas com comportamento cinético (KARIMI-MALEH; AROTIBA, 2020; PISOSCHI et al., 2014).

Figura 22 – Voltametria de varredura cíclica sobre as condições eletroquímica e fotoeletroquímica em uma velocidade de varredura de 20 mV s^{-1} na solução de $0,1 \text{ mol L}^{-1} \text{ Na}_2\text{SO}_4 + 0,1 \text{ mmol L}^{-1} \text{ AA}$, para os eletrodos contendo as amostras, (a) CNO_A_3_700; (b) CNO_A_9_700; (c) CNO_B_9_900 e (d) NO.



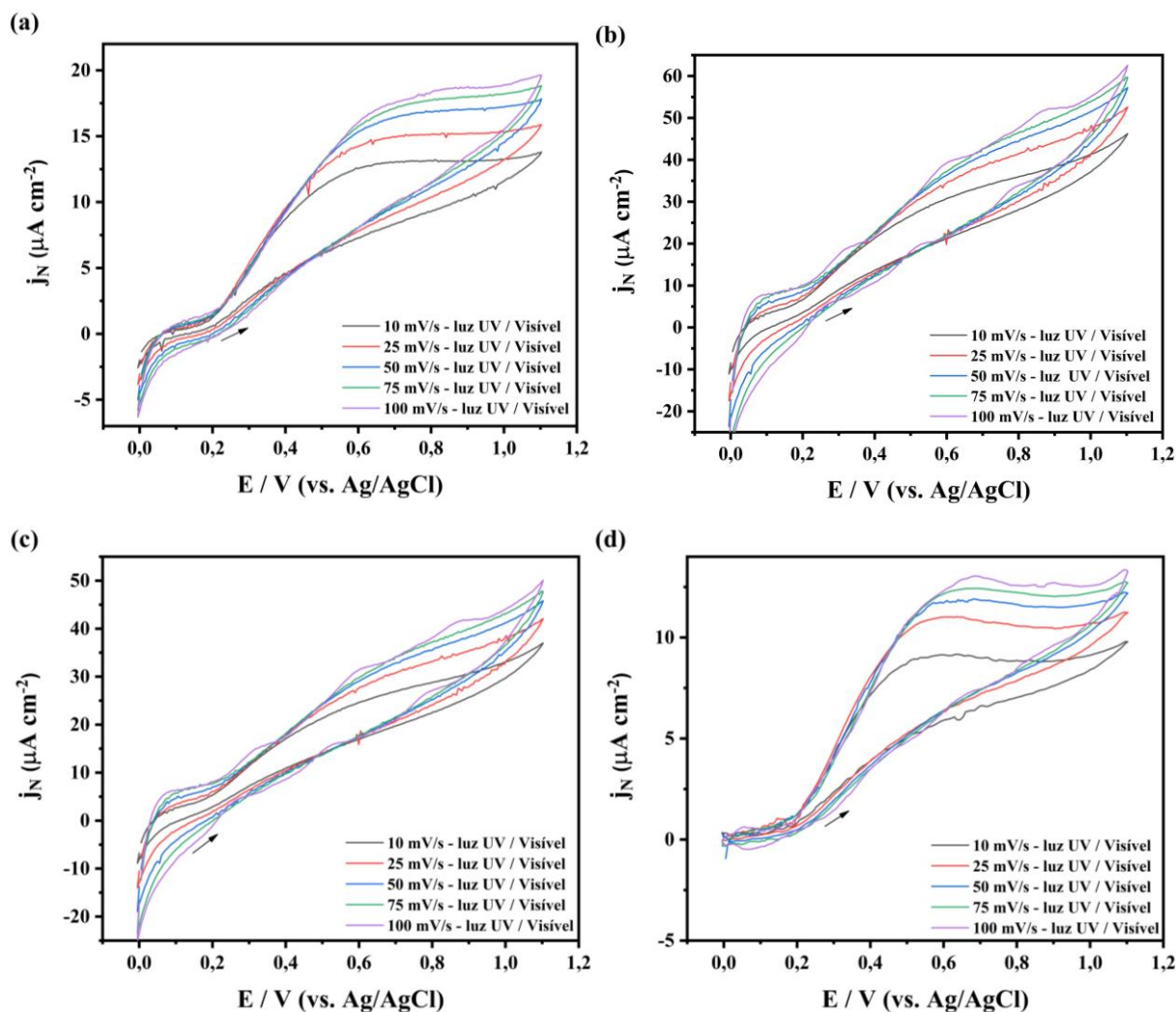
Fonte: o autor.

Figura 23 – Voltametria de varredura cíclica sobre a condição eletroquímica e nas velocidades de varreduras de 10, 25, 50, 75 e 100 mV s^{-1} na solução de $0,1 \text{ mol L}^{-1} \text{ Na}_2\text{SO}_4 + 0,1 \text{ mmol L}^{-1} \text{ AA}$, para os eletrodos contendo as amostras, (a) CNO_A_3_700; (b) CNO_A_9_700; (c) CNO_B_9_900 e (d) NO.



Fonte: o autor.

Figura 24 – Voltametria de varredura cíclica sobre a condição fotoeletroquímica e nas velocidades de varreduras de 10, 25, 50, 75 e 100 mV s^{-1} na solução de $0,1 \text{ mol L}^{-1} \text{ Na}_2\text{SO}_4 + 0,1 \text{ mmol L}^{-1} \text{ AA}$, para os eletrodos contendo as amostras, (a) CNO_A_3_700; (b) CNO_A_9_700; (c) CNO_B_9_900 e (d) NO.



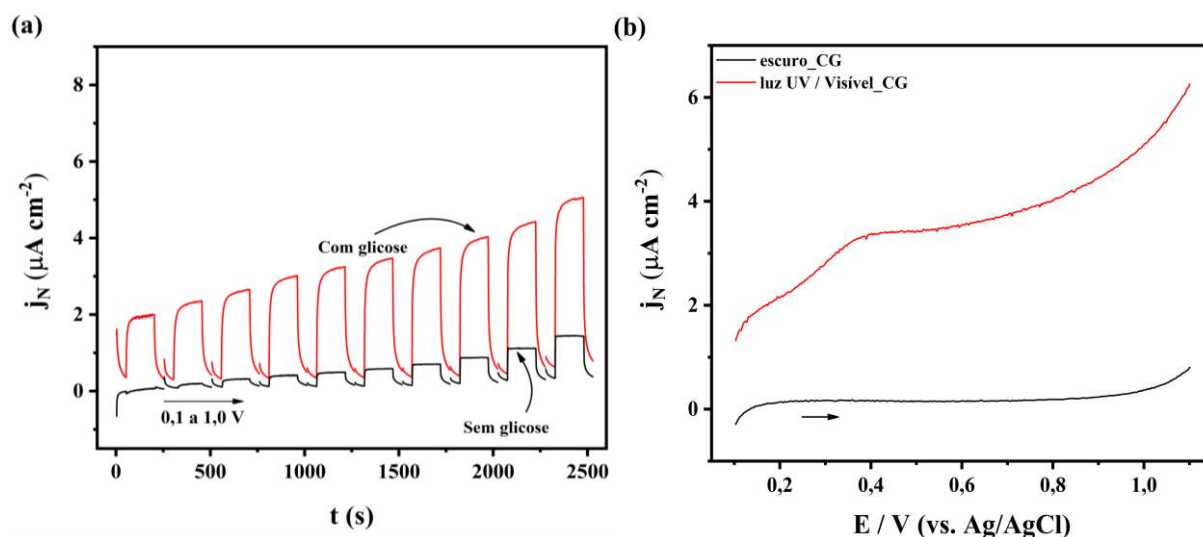
Fonte: o autor.

Diante de todas as informações descritas anteriormente para reação de oxidação do AA, os eletrodos confeccionados mostraram resposta foto(eleto)química na presença do ácido ascórbico, deixando evidente um estudo em potencial para detecção e quantificação do ácido ascórbico utilizando um método eletroquímico.

Neste mesmo contexto, um segundo estudo foi direcionado para a resposta da espécie de glicose no meio. Visto que para a reação de oxidação do ácido ascórbico o eletrodo CNO_A_3_700 apresentou o menor valor de R_{ct} , Tabela 6, foi escolhido para a reação de oxidação da glicose. Para o estudo foram selecionadas as técnicas de cronoamperometria e a

voltametria linear, Figura 25.

Figura 25 – Resultado encontrado para o eletrodo contendo a amostra CNO_A_3_700; (a) Cronoamperometria realizada na presença da luz e no escuro, na faixa de potencial igual a +0,1 V a 1,0 V vs. Ag/AgCl em 0,1 mol L⁻¹ Na₂SO₄ + 0,1 mol L⁻¹ D-glicose, com intervalos de 200 s para cada potencial (50 s – escuro, 100 s luz e 50 s – escuro); (b) Voltametria de varredura linear em uma velocidade de varredura de 20 mV s⁻¹ na solução de 0,1 mol L⁻¹ Na₂SO₄ + 0,1 mmol L⁻¹ D-glicose; (CG, com glicose).

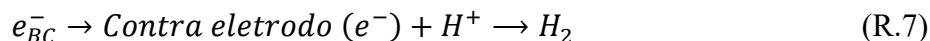
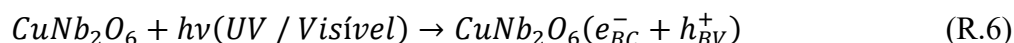


Fonte: o autor.

Na cronoamperometria, Figura 25 (a) o cronoamperograma realizado na presença da glicose apresentou um ganho acentuado em todos os potenciais da densidade de corrente em relação sem a presença da glicose, indicando que o processo de oxidação da glicose foi realizado. Além disso, foi observado um ganho acima de 70 % para todos os potenciais. A análise de voltametria linear na presença de 0,1 mol L⁻¹ de glicose a 20 mVs⁻¹, Figura 25 (b). Exibe um pico de oxidação claro na faixa de potencial entre + 0,3 e 0,5 V vs. Ag/AgCl. No entanto, diferente para a reação de oxidação do ácido ascórbico, a reação de oxidação da glicose ocorreu apenas na presença da luz, de forma que a corrente no escuro pode ser negligenciada. O processo da excitação eletrônica discutida anteriormente, possibilitou a formação dos portadores de cargas (e^-_{BC}/h^+_{BV}), ocasionando a diminuição da energia de ativação e posteriormente ocorrência da oxidação da glicose.

A reação de oxidação da glicose (GLI) teoricamente pode ser representada por meio da quimissorção do carbono C-1, ocasionando a desidrogenação e consequentemente a oxidação da molécula, levando a produção da D-glucono- δ -lactona (DGL) (BAG et al., 2020; HWANG et al., 2018b). Assim, diante de todas as informações discutidas para o presente

sistema o seguinte mecanismo pode ser proposto:



O processo de oxidação via reações fotoeletroquímicas pode gerar uma series de reações paralelas que auxiliam ou inibem a reação de oxidação da glicose acontecer (HWANG et al., 2018a; LIU et al., 2014). O portador de carga que é gerado na banda de condução do semiconductor participa diretamente da reação (R.7), tendo a função de indicar a corrente gerada durante o processo de oxidação. A reação propriamente dita ocorre na banda de valência do semiconductor, a reação do portador de carga na banda de valência (h_{BV}^+) com a água promove a formação do radical hidroxila (HO^\bullet), R.8. As reações R.9 e R.10, ocorrem posteriormente inibindo e favorecendo a reação de oxidação da glicose, respectivamente. O consumo do radical hidroxila a molécula de glicose (R.10) ocasiona um desequilíbrio na reação R.8, proporcionando a formação de mais portadores de cargas, conseqüentemente mais elétrons são formados e drenados para o sistema, resultando no aumento de corrente. Além disso, reação de oxidação pode ocorrer diretamente no portador de carga (R.11) (BACCARO; GUTZ, 2018; LIU et al., 2014). Assim como para o ácido ascórbico, a mistura de fases se mostrou eficiente para a detecção da glicose, proporcionando um possível estudo para a detecção de glicose.

6 CONCLUSÃO

No presente trabalho a síntese em estado-sólido empregada em diferentes condições para a obtenção do niobato de cobre, se mostrou eficaz para a formação do semicondutor, evidenciado pelas técnicas de difratometria de raios X. Nas condições impostas, foi encontrado uma mistura de fase entre monoclinica e ortorrômbica e impurezas de óxido de nióbio, ocasionada devido a heterogeneidade dos precursores, tempo e temperatura de síntese. Além disso, o material sintetizado apresentou uma energia de *band-gap* igual a 2,7 eV, possibilitando a excitação eletrônica na região do visível. Os eletrodos construídos pela técnica de *drop-casting*, exibiram uma resposta anódica considerável na presença da luz, caracterizando o material como do tipo-n por meio das curvas de Mott-Schottky. Para o estudo do número de camadas depositadas o eletrodo CNO_A_3_700_15 foi selecionado, por apresentar a menor resistência a transferência de carga. Ainda, a fase ortorrômbica presente nos eletrodos confeccionados resultou em uma menor resposta foto(eleto)química entre os eletrodos, possivelmente causada por uma maior taxa de recombinação, devido sua estrutura possibilitar distorções. Entretanto, todos os eletrodos se mostram eficazes para a resposta foto(eleto)química na presença das espécies orgânicas, ácido ascórbico e glicose, possibilitando um estudo aprofundado para detecção e quantificação.

REFERÊNCIAS

- ABE, Seishi. Formation of Nb₂O₅ matrix and Vis-NIR absorption in Nb-Ge-O thin film. **Nanoscale Research Letters**, [S. l.], v. 7, n. 1, p. 1–6, 2012. DOI: 10.1186/1556-276X-7-341. Disponível em: <https://link.springer.com/articles/10.1186/1556-276X-7-341>. Acesso em: 7 fev. 2022.
- AFONSO, Renata; SERAFIM, Jéssica A.; LUCILHA, Adriana C.; SILVA, Marcelo R.; LEPRE, Luiz F.; ANDO, Rômulo A.; DALL'ANTONIA, Luiz H. Photoelectroactivity of Bismuth Vanadate Prepared by Combustion Synthesis: Effect of Different Fuels and Surfactants. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, [S. l.], 2014. DOI: 10.5935/0103-5053.20140026. Disponível em: <http://www.gnresearch.org/doi/10.5935/0103-5053.20140026>.
- AHMAD, Rafiq; AHN, Min Sang; HAHN, Yoon Bong. Fabrication of a non-enzymatic glucose sensor field-effect transistor based on vertically-oriented ZnO nanorods modified with Fe₂O₃. **Electrochemistry Communications**, [S. l.], v. 77, p. 107–111, 2017. DOI: 10.1016/j.elecom.2017.03.006.
- APERADOR, W.; YATE, L.; PINZÓN, M. J.; CAICEDO, J. C. Optical and semiconductive properties of binary and ternary thin films from the Nb-Ti-O system. **Results in Physics**, [S. l.], v. 9, p. 328–336, 2018. DOI: 10.1016/j.rinp.2018.02.060. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S2211379717322374>.
- ASCORBIC, Determining; IN, Acid; PREPARATIONS, Medicinal; CAPILLARY, B. Y.; ELECTROPHORESIS, Zone; CHROMATOGRAPHY, Electrokinetic. STRUCTURE OF CHEMICAL COMPOUNDS , METHODS OF ANALYSIS AND PROCESS CONTROL DETERMINING ASCORBIC ACID IN MEDICINAL PREPARATIONS BY CAPILLARY ZONE ELECTROPHORESIS AND MICELLAR. [S. l.], v. 44, n. 8, p. 463–465, 2010.
- ATKINS, Peter; JONES, Loretta. **Princípios de Química**. 5 ed. ed. Porto Alegre: Bookman, 2012.
- AVDEEVA, Lidia V.; GVOZDEV, Rudolf I. Oxidation of L-Ascorbic Acid in the Presence of the Copper-Binding Compound from Methanotrophic Bacteria *Methylococcus capsulatus* (M). **Biomimetics**, [S. l.], v. 5, n. 4, p. 48, 2020. DOI: 10.3390/biomimetics5040048. Disponível em: <https://www.mdpi.com/2313-7673/5/4/48>.
- BACCARO, Alexandre; GUTZ, Ivano. Fotoeletrocatalise Em Semicondutores: Dos Princípios Básicos Até Sua Conformação À Nanoescala. **Química Nova**, [S. l.], v. 41, n. 3, p. 326–339, 2017. DOI: 10.21577/0100-4042.20170174.
- BACCARO, Alexandre L. B.; GUTZ, Ivano G. R. FOTOELETROCATÁLISE EM SEMICONDUCTORES: DOS PRINCÍPIOS BÁSICOS ATÉ SUA CONFORMAÇÃO À NANOESCALA. **Química Nova**, [S. l.], v. 41, n. 3, p. 326–339, 2018. DOI: 10.21577/0100-4042.20170174. Disponível em: <http://www.scielo.br/j/qn/a/QkYzQTQFCdTXcjHxXnPCWYS/?lang=pt>. Acesso em: 12 fev. 2022.
- BAG, Soumabha et al. Nonenzymatic Glucose Sensing Using Ni₆₀Nb₄₀Nanoglass. **ACS Nano**, [S. l.], v. 14, n. 5, p. 5543–5552, 2020. DOI: 10.1021/acsnano.9b09778.

BAGHERI, Hasan; PAJOOHESHPOUR, Niyoocha; JAMALI, Bardia; AMIDI, Salimeh; HAJIAN, Ali; KHOSHSAFAR, Hosein. A novel electrochemical platform for sensitive and simultaneous determination of dopamine, uric acid and ascorbic acid based on Fe₃O₄-SnO₂-Gr ternary nanocomposite. **Microchemical Journal**, [S. l.], v. 131, p. 120–129, 2017. DOI: 10.1016/j.microc.2016.12.006. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.microc.2016.12.006>.

BAZUEV, G. V; KRYLOV, E. I. Investigation of copper metaniobate and metatantalate by electronic and vibrational spectroscopy. **Journal of Structural Chemistry**, [S. l.], v. 12, n. 1, p. 154–156, 1971.

BELMOKHTAR, N.; BRAHIMI, R.; NEDJAR, R.; TRARI, M. Preparation and physical properties of the layered niobate Cu_{0.5}Nb₃O₈: Application to photocatalytic hydrogen evolution. **Materials Science in Semiconductor Processing**, [S. l.], v. 39, p. 433–440, 2015. DOI: 10.1016/j.mssp.2015.05.032. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1369800115003601>.

BETTAZZI, Francesca et al. Ascorbic acid-sensitized Au nanorods-functionalized nanostructured TiO₂ transparent electrodes for photoelectrochemical genosensing. **Electrochimica Acta**, [S. l.], v. 276, p. 389–398, 2018. DOI: 10.1016/j.electacta.2018.04.146. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S001346861830906X>.

BI, Qiang; GAO, Yue; DANG, Chenxuan; WANG, Zengqiang; XUE, Juanqin. Study on the photoelectrocatalytic performance of a WO₃ thin film electrode by constructing a BiOI/WO₃ heterojunction. **CrystEngComm**, [S. l.], v. 21, n. 44, p. 6744–6757, 2019. DOI: 10.1039/C9CE01183H. Disponível em: <https://pubs-rsc-org.ez78.periodicos.capes.gov.br/en/content/articlehtml/2019/ce/c9ce01183h>. Acesso em: 14 fev. 2022.

BISWAS, Soumya Kanti; PRAMANIK, Panchanan. Studies on the gas sensing behaviour of nanosized CuNb₂O₆ towards ammonia, hydrogen and liquefied petroleum gas. **Sensors and Actuators, B: Chemical**, [S. l.], v. 133, n. 2, p. 449–455, 2008. DOI: 10.1016/j.snb.2008.03.004.

BRANDT, K. X-ray studies on ABO₄ compounds of rutile type and AB₂O₆ compounds of columbite type. **Ark. Kemi, Min. Geol**, [S. l.], v. 17, p. 1–8, 1943.

BRAYNER, Roberta; BOZON-VERDURAZ, François. Niobium pentoxide prepared by soft chemical routes: Morphology, structure, defects and quantum size effect. **Physical Chemistry Chemical Physics**, [S. l.], v. 5, n. 7, p. 1457–1466, 2003. DOI: 10.1039/b210055j.

BRUNAUER, Stephen; DEMING, Lola S.; DEMING, W. Edwards; TELLER, Edward. On a Theory of the van der Waals Adsorption of Gases. **Journal of the American Chemical Society**, [S. l.], v. 62, n. 7, p. 1723–1732, 1940. DOI: 10.1021/ja01864a025. Disponível em: <https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ja01864a025>.

BUETTNER, Garry R. In the absence of catalytic metals ascorbate does not autoxidize at pH 7: ascorbate as a test for catalytic metals. **Journal of Biochemical and Biophysical Methods**, [S. l.], v. 16, n. 1, p. 27–40, 1988. DOI: 10.1016/0165-022X(88)90100-5.

CALLISTER, William D. **Ciência e Engenharia de Materiais - Uma introdução**. 8 edição ed. Rio de Janeiro: Livros Técnicos e Científicos Editora Ltda, 2007.

CAMARGO, Luan Pereira; LUCILHA, Adriana Campano; GOMES, Guilherme Augusto Barros; LIBERATTI, Vanessa Rocha; ANDRELLO, Avacir Casanova; DA SILVA, Paulo Rogério Catarini; DALL'ANTONIA, Luiz Henrique. Copper pyrovanadate electrodes prepared by combustion synthesis: evaluation of photoelectroactivity. **Journal of Solid State Electrochemistry**, [S. l.], v. 24, n. 8, p. 1935–1950, 2020. DOI: 10.1007/s10008-020-04721-z. Disponível em: <http://link.springer.com/10.1007/s10008-020-04721-z>.

CASTELLAN, Gilbert. **Fundamentos de Físico-Química**. 1 ed. ed. [s.l.] : LTC, 1995.

CHEN, Fang; HUANG, Hongwei; GUO, Lin; ZHANG, Yihe; MA, Tianyi. The Role of Polarization in Photocatalysis. **Angewandte Chemie International Edition**, [S. l.], v. 58, n. 30, p. 10061–10073, 2019. DOI: 10.1002/anie.201901361. Disponível em: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/anie.201901361>.

CHEREVKO, Serhiy; CHUNG, Chan Hwa. The porous CuO electrode fabricated by hydrogen bubble evolution and its application to highly sensitive non-enzymatic glucose detection. **Talanta**, [S. l.], v. 80, n. 3, p. 1371–1377, 2010. DOI: 10.1016/j.talanta.2009.09.038.

CHI, Kuan Neng; HU, Rong; YANG, Yun Hui. An ultrasensitive photoelectrochemistry sensor for ascorbic acid based on etching perylenediimide modified Cooh nanosheets. **Materials Express**, [S. l.], v. 9, n. 7, p. 741–748, 2019. DOI: 10.1166/mex.2019.1554.

CHOI, Jonglak; KING, Nacole; MAGGARD, Paul A. Metastable Cu(I)-niobate semiconductor with a low-temperature, nanoparticle-mediated synthesis. **ACS Nano**, [S. l.], v. 7, n. 2, p. 1699–1708, 2013. DOI: 10.1021/nn305707f. Disponível em: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/nn305707f>.

CHUNG, Frank H.; SMITH, Deane K. **Industrial Applications of X-Ray Diffraction**. 1. ed. New York: Marcel Dekker, Inc., 2000.

COBLE, R. L. Sintering crystalline solids. I. intermediate and final state diffusion models. **Journal of Applied Physics**, [S. l.], v. 32, n. 5, p. 787–792, 1961. DOI: 10.1063/1.1736107.

COHN, Gunther. Reactions in the Solid State. **Chemical Reviews**, [S. l.], v. 42, n. 3, p. 527–579, 1948. DOI: 10.1021/cr60133a002. Disponível em: <https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/cr60133a002>. Acesso em: 4 fev. 2022.

DA SILVA, Marcelo Rodrigues; NETO, Vanildo Souza Leão; LUCILHA, Adriana Campano; DE ANDRADE SCALVI, Luís Vicente; DALL'ANTONIA, Luiz Henrique. Photoelectrochemical properties of FTO/p-NiO electrode induced by UV light irradiation. **Ionics**, [S. l.], v. 21, n. 5, p. 1407–1415, 2015. DOI: 10.1007/s11581-014-1300-3.

DE OLIVEIRA, Raquel Grando; GODOY, Helena Teixeira; PRADO, Marcelo Alexandre. Quantificação dos isômeros ácido l-ascórbico e ácido d-iso-ascórbico em geleias de frutas por cromatografia líquida de alta eficiência. **Química Nova**, [S. l.], v. 35, n. 5, p. 1020–1024, 2012. DOI: 10.1590/S0100-40422012000500028.

DHAK, Debasis; DHAK, Prasanta; GHORAI, Tanmay; PRAMANIK, Panchanan. Dielectric diffuseness and conductivity study of CuNb₂O₆ incorporated BaTiO₃ synthesized by chemical route. **Journal of Applied Physics**, [S. l.], v. 102, n. 7, p. 0–11, 2007. DOI: 10.1063/1.2787149.

DIALETACHI, Eva Lemmi Giovanini. **Espalhamento dinâmico de luz em sistemas coloidais**

diluídos. 2017. Universidade de São Paulo, São Paulo, 2017. DOI: 10.11606/D.43.2017.tde-20092017-160805. Disponível em: <http://www.teses.usp.br/teses/disponiveis/43/43134/tde-20092017-160805/>.

DOS SANTOS, Pãmyla L.; KATIC, Vera; TOLEDO, Kalil C. F.; BONACIN, Juliano A. Photochemical one-pot synthesis of reduced graphene oxide/Prussian blue nanocomposite for simultaneous electrochemical detection of ascorbic acid, dopamine, and uric acid. **Sensors and Actuators B: Chemical**, [S. l.], v. 255, p. 2437–2447, 2018. DOI: 10.1016/J.SNB.2017.09.036.

DREW, Michael G. B.; HOBSON, Richard J.; PADAYATCHY, Vivegananda T. Synthesis, single-crystal structure and magnetic properties of orthorhombic CuNb_2O_6 . **Journal of Materials Chemistry**, [S. l.], v. 3, n. 8, p. 889, 1993. DOI: 10.1039/jm9930300889. Disponível em: <http://xlink.rsc.org/?DOI=jm9930300889>.

DREW, Michael G. B.; HOBSON, Richard J.; PADAYATCHY, Vivegananda T. Synthesis, structure and magnetic properties of monoclinic CuNb_2O_6 and the electronic spectra of both polymorphs of CuNb_2O_6 . **Journal of Materials Chemistry**, [S. l.], v. 5, n. 11, p. 1779, 1995. DOI: 10.1039/jm9950501779. Disponível em: <http://xlink.rsc.org/?DOI=jm9950501779>.

DU, Juan; CULLEN, Joseph J.; BUETTNER, Garry R. Ascorbic acid: Chemistry, biology and the treatment of cancer. **Biochimica et Biophysica Acta - Reviews on Cancer**, [S. l.], v. 1826, n. 2, p. 443–457, 2012. DOI: 10.1016/j.bbcan.2012.06.003. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.bbcan.2012.06.003>.

FELTEN, E. J. The preparation of CuNb_2O_6 and CuTa_2O_6 . **Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry**, [S. l.], v. 29, n. 4, p. 1168–1171, 1967. DOI: 10.1016/0022-1902(67)80105-2. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/0022190267801052>.

FUKAMACHI, Toshihiko; KOBAYASHI, Yoshiaki; KANADA, Masaki; KASAI, Mayumi; YASUI, Yukio; SATO, Masatoshi. NMR studies on spin-gap behavior of monoclinic CuNb_2O_6 . **Journal of the Physical Society of Japan**, [S. l.], v. 67, n. 6, p. 2107–2111, 1998. DOI: 10.1143/JPSJ.67.2107. Disponível em: <http://journals.jps.jp/doi/10.1143/JPSJ.67.2107>.

GARCIA-SEGURA, Sergi; BRILLAS, Enric. Applied photoelectrocatalysis on the degradation of organic pollutants in wastewaters. **Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews**, [S. l.], v. 31, p. 1–35, 2017. DOI: 10.1016/j.jphotochemrev.2017.01.005. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1389556716300740>.

GERMSCHIEDT, Rafael L.; MOREIRA, Daniel E. B.; YOSHIMURA, Rafael G.; GASBARRO, Nathália P.; DATTI, Evandro; DOS SANTOS, Pãmyla L.; BONACIN, Juliano A. Hydrogen Environmental Benefits Depend on the Way of Production: An Overview of the Main Processes Production and Challenges by 2050. **Advanced Energy and Sustainability Research**, [S. l.], v. 2, n. 10, p. 2100093, 2021. DOI: 10.1002/aesr.202100093. Disponível em: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/aesr.202100093>.

HABIBI, Biuck; JAHANBAKHSI, Mojtaba; POURNAGHI-AZAR, Mohammad Hossein. Differential pulse voltammetric simultaneous determination of acetaminophen and ascorbic acid using single-walled carbon nanotube-modified carbon–ceramic electrode. **Analytical Biochemistry**, [S. l.], v. 411, n. 2, p. 167–175, 2011. DOI: 10.1016/J.AB.2011.01.005.

HANKIN, Anna; BEDOYA-LORA, Franky E.; ALEXANDER, John C.; REGOUTZ, Anna; KELSALL, Geoff H. Flat band potential determination: avoiding the pitfalls. **Journal of Materials Chemistry A**, [S. l.], v. 7, n. 45, p. 26162–26176, 2019. DOI: 10.1039/C9TA09569A. Disponível em: <https://pubs-rsc-org.ez78.periodicos.capes.gov.br/en/content/articlehtml/2019/ta/c9ta09569a>. Acesso em: 16 fev. 2022.

HEVROVSKÝ, J. Elektrolysa se rtufovou kapkovou kathodou. **Chemické Listy**, [S. l.], v. 16, n. 1, p. 256–264, 1922. DOI: 10.1002/tcr.201200103. Disponível em: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/tcr.201200103>.

HISATOMI, Takashi; KUBOTA, Jun; DOMEN, Kazunari. Recent advances in semiconductors for photocatalytic and photoelectrochemical water splitting. **Chem. Soc. Rev.**, [S. l.], v. 43, n. 22, p. 7520–7535, 2014. DOI: 10.1039/C3CS60378D. Disponível em: <http://xlink.rsc.org/?DOI=C3CS60378D>.

HU, Ing Feng; KUWANA, Theodore. Oxidative Mechanism of Ascorbic Acid at Glassy Carbon Electrodes. **Analytical Chemistry**, [S. l.], v. 58, n. 14, p. 3235–3239, 1986. DOI: 10.1021/ac00127a069.

HU, Lianzhe; DENG, Lin; ALSAIARI, Shahad; ZHANG, Dingyuan; KHASHAB, Niveen M. “Light-on” Sensing of Antioxidants Using Gold Nanoclusters. **Analytical Chemistry**, [S. l.], v. 86, n. 10, p. 4989–4994, 2014. DOI: 10.1021/ac500528m.

HUSSON, E.; REPELIN, Y.; DAO, Nguyen Quy; BRUSSET, H. Normal coordinate analysis of the MNb₂O₆ series of columbite structure (M=Mg, Ca, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Cd). **The Journal of Chemical Physics**, [S. l.], v. 67, n. 3, p. 1157, 1977. a. DOI: 10.1063/1.434968. Disponível em: <http://scitation.aip.org/content/aip/journal/jcp/67/3/10.1063/1.434968>.

HUSSON, E.; REPELIN, Y.; DAO, Nguyen Quy; BRUSSET, H. Etude par spectrophotométries d’absorption infrarouge et de diffusion Raman des niobates de structure columbite. **Spectrochimica Acta Part A: Molecular Spectroscopy**, [S. l.], v. 33, n. 11, p. 995–1001, 1977. b. DOI: 10.1016/0584-8539(77)80101-3.

HUSSON, Elisabeth; REPELIN, Yvonne; NGUYEN QUY DAO; BRUSSET, Henry. Characterization of different bondings in some divalent metal niobates of columbite structure. **Materials Research Bulletin**, [S. l.], v. 12, n. 12, p. 1199–1206, 1977. c. DOI: 10.1016/0025-5408(77)90174-X.

HWANG, Dae-Woong; LEE, Saram; SEO, Minjee; CHUNG, Taek Dong. Recent advances in electrochemical non-enzymatic glucose sensors – A review. **Analytica Chimica Acta**, [S. l.], v. 1033, p. 1–34, 2018. a. DOI: 10.1016/j.aca.2018.05.051. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0003267018306718>. Acesso em: 22 fev. 2022.

HWANG, Dae Woong; LEE, Saram; SEO, Minjee; CHUNG, Taek Dong. Recent advances in electrochemical non-enzymatic glucose sensors – A review. **Analytica Chimica Acta**, [S. l.], v. 1033, p. 1–34, 2018. b. DOI: 10.1016/j.aca.2018.05.051.

JOSHI, Upendra A.; MAGGARD, Paul A. CuNb₃O₈: A p-Type Semiconducting Metal Oxide Photoelectrode. **The Journal of Physical Chemistry Letters**, [S. l.], v. 3, n. 11, p. 1577–1581, 2012. DOI: 10.1021/jz300477r. Disponível em: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/jz300477r>.

JOSHI, Upendra A.; PALASYUK, Andriy M.; MAGGARD, Paul A. Photoelectrochemical Investigation and Electronic Structure of a p-Type CuNbO_3 Photocathode. **The Journal of Physical Chemistry C**, [S. l.], v. 115, n. 27, p. 13534–13539, 2011. DOI: 10.1021/jp204631a. Disponível em: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/jp204631a>.

KAMIMURA, Sunao; ABE, Shungo; TSUBOTA, Toshiki; OHNO, Teruhisa. Solar-driven H_2 evolution over CuNb_2O_6 : Effect of two polymorphs (monoclinic and orthorhombic) on optical property and photocatalytic activity. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, [S. l.], v. 356, p. 263–271, 2018. DOI: 10.1016/j.jphotochem.2017.12.039. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jphotochem.2017.12.039>.

KARIMI-MALEH, Hassan; AROTIBA, Omotayo A. Simultaneous determination of cholesterol, ascorbic acid and uric acid as three essential biological compounds at a carbon paste electrode modified with copper oxide decorated reduced graphene oxide nanocomposite and ionic liquid. **Journal of Colloid and Interface Science**, [S. l.], v. 560, p. 208–212, 2020. DOI: 10.1016/j.jcis.2019.10.007. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0021979719311695>. Acesso em: 13 fev. 2022.

KARIMI-MALEH, Hassan; CELLAT, Kemal; ARIKAN, Kubilay; SAVK, Aysun; KARIMI, Fatemeh; ŞEN, Fatih. Palladium–Nickel nanoparticles decorated on Functionalized-MWCNT for high precision non-enzymatic glucose sensing. **Materials Chemistry and Physics**, [S. l.], v. 250, n. January, 2020. DOI: 10.1016/j.matchemphys.2020.123042.

KATO, Masaya; YOSIHI, Shunsuke; SATO, Masatoshi. On the magnetic state of monoclinic- $\text{Cu}_{1-x}\text{A}_x\text{Nb}_2\text{O}_6$ ($\text{A}=\text{Zn}$, Co and Ni). **Journal of the Physical Society of Japan**, [S. l.], v. 68, n. 6, p. 2040–2045, 1999. DOI: 10.1143/JPSJ.68.2040.

KAYA, S. Irem; KURBANOGLU, Sevinc; OZKAN, Sibel A. Nanomaterials-Based Nanosensors for the Simultaneous Electrochemical Determination of Biologically Important Compounds: Ascorbic Acid, Uric Acid, and Dopamine. **Critical Reviews in Analytical Chemistry**, [S. l.], v. 49, n. 2, p. 101–125, 2019. DOI: 10.1080/10408347.2018.1489217. Disponível em: <https://doi.org/10.1080/10408347.2018.1489217>.

KHAN, Ibrahim; BAIG, Nadeem; QURASHI, Ahsanulhaq. Graphitic Carbon Nitride Impregnated Niobium oxide ($\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{Nb}_2\text{O}_5$) Type (II) Heterojunctions and its Synergetic Solar-Driven Hydrogen Generation. **ACS Applied Energy Materials**, [S. l.], v. 2, n. 1, p. 607–615, 2019. DOI: 10.1021/acsaem.8b01633. Disponível em: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acsaem.8b01633>.

KODAMA, Katsuaki; FUKAMACHI, Toshihiko; HARASHINA, Hiroshi; KANADA, Masaki; KOBAYASHI, Yoshiaki; KASAI, Mayumi; SASAKI, Hisashi; SATO, Masatoshi; KAKURAI, Kazuhisa. Spin-Gap Behavior of CuNb_2O_6 . **Journal of the Physical Society of Japan**, [S. l.], v. 67, n. 1, p. 57–60, 1998. DOI: 10.1143/JPSJ.67.57.

KODAMA, Katsuaki; HARASHINA, Hiroshi; SASAKI, Hisashi; KATO, Masaya; SATO, Masatoshi; KAKURAI, Kazuhisa; NISHI, Masakazu. Neutron scattering study on the quasi-one-dimensional spin-gap system CuNb_2O_6 . **Journal of the Physical Society of Japan**, [S. l.], v. 68, n. 1, p. 237–241, 1999. DOI: 10.1143/JPSJ.68.237. Disponível em: <http://journals.jps.jp/doi/10.1143/JPSJ.67.57>.

KOO, H. J.; WHANGBO, M. H. Examination of the anisotropic spin exchange interactions of

CuM₂O₆ (M=Sb, V, Nb) by spin dimer analysis. **Journal of Solid State Chemistry**, [S. l.], v. 156, n. 1, p. 110–116, 2001. DOI: 10.1006/jssc.2000.8969.

KORMÁNYOS, A.; THOMAS, A.; HUDA, M. N.; SARKER, P.; LIU, J. Ping; POUDYAL, N.; JANÁKY, C.; RAJESHWAR, K. Solution Combustion Synthesis, Characterization, and Photoelectrochemistry of CuNb₂O₆ and ZnNb₂O₆. **Journal of Physical Chemistry C**, [S. l.], v. 120, n. 29, p. 16024–16034, 2016. DOI: 10.1021/acs.jpcc.5b12738.

KRATZHELLER, B.; GRUEHN, R. Beiträge zum thermischen Verhalten von Übergangsmetallniobaten III. Darstellung und Struktur von orthorhombischem CuNb₂O₆. **Journal of Alloys and Compounds**, [S. l.], v. 183, n. C, p. 75–84, 1992. DOI: 10.1016/0925-8388(92)90732-O. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/092583889290732O>.

KRISHNAMURTHY, V. V.; NAGAMINE, K.; NISHIYAMA, K.; ISHIKAWA, M.; YAMAGUCHI, M.; WATANABE, I.; ISHIKAWA, T.; DAS, T. P. Magnetic ordering and spin dynamics in the quasi-one-dimensional spin-1/2 chains of CuNb₂O₆ observed by muon spin rotation and relaxation. **Physical Review B**, [S. l.], v. 68, n. 1, p. 014401, 2003. DOI: 10.1103/PhysRevB.68.014401. Disponível em: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.68.014401>.

KUMADA, Nobuhiro; KINOMURA, Nobukazu. Topochemical preparation of LiNbO₃ type Li_{1-x}Cu_xNbO₃ from CuNb₂O₆. **Materials Research Bulletin**, [S. l.], v. 25, n. 7, p. 881–889, 1990. DOI: 10.1016/0025-5408(90)90066-B. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/002554089090066B>.

LE VIET, A.; JOSE, R.; REDDY, M. V.; CHOWDARI, B. V. R.; RAMAKRISHNA, S. Nb₂O₅ Photoelectrodes for Dye-Sensitized Solar Cells: Choice of the Polymorph. **The Journal of Physical Chemistry C**, [S. l.], v. 114, n. 49, p. 21795–21800, 2010. DOI: 10.1021/jp106515k. Disponível em: <https://pubs.acs.org/doi/full/10.1021/jp106515k>. Acesso em: 7 fev. 2022.

LEE, Sung-Yun; LIM, An Seop; KWON, Yong Min; CHO, Kuk Young; YOON, Sukeun. Copper, zinc, and manganese niobates (CuNb₂O₆, ZnNb₂O₆, and MnNb₂O₆): structural characteristics, Li + storage properties, and working mechanisms. **Inorganic Chemistry Frontiers**, [S. l.], v. 7, n. 17, p. 3176–3183, 2020. DOI: 10.1039/D0QI00475H. Disponível em: <http://xlink.rsc.org/?DOI=D0QI00475H>.

LEE, Won Chul; KIM, Kwang Bok; GURUDATT, N. G.; HUSSAIN, Khalil K.; CHOI, Cheol Soo; PARK, Deog Su; SHIM, Yoon Bo. Comparison of enzymatic and non-enzymatic glucose sensors based on hierarchical Au-Ni alloy with conductive polymer. **Biosensors and Bioelectronics**, [S. l.], v. 130, n. November 2018, p. 48–54, 2019. DOI: 10.1016/j.bios.2019.01.028.

LI, Luyang; MAO, Dongsun; XIAO, Jie; LI, Li; GUO, Xiaoming; YU, Jun. Facile preparation of highly efficient CuO-ZnO-ZrO₂/HZSM-5 bifunctional catalyst for one-step CO₂ hydrogenation to dimethyl ether: Influence of calcination temperature. **Chemical Engineering Research and Design**, [S. l.], v. 111, p. 100–108, 2016. DOI: 10.1016/j.cherd.2016.04.018. Disponível em: <https://reader.elsevier.com/reader/sd/pii/S0263876216300806?token=D74EC2102B009CEB4AA0B2C8C2A8B0F8E72030CA8025C0905B4C9587DAD55671243038E532CAF8EB359215A48A24A190&originRegion=us-east-1&originCreation=20220206203645>. Acesso em: 6

fev. 2022.

LI, Meiqing; SU, Anbang; QIN, Qianwan; QIN, Yuan; DOU, Aichun; ZHOU, Yu; SU, Mingru; LIU, Yunjian. High-rate capability of columbite CuNb_2O_6 anode materials for lithium-ion batteries. **Materials Letters**, [S. l.], v. 284, n. 60, p. 128915, 2021. DOI: 10.1016/j.matlet.2020.128915. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2020.128915>.

LI, Xin; YU, Jiaguo; LOW, Jingxiang; FANG, Yueping; XIAO, Jing; CHEN, Xiaobo. Engineering heterogeneous semiconductors for solar water splitting. **Journal of Materials Chemistry A**, [S. l.], v. 3, n. 6, p. 2485–2534, 2015. DOI: 10.1039/C4TA04461D. Disponível em: <http://xlink.rsc.org/?DOI=C4TA04461D>.

LIU, Haipeng; XU, Guangqing; WANG, Jinwen; LV, Jun; ZHENG, Zhixiang; WU, Yucheng. Photoelectrochemical properties of TiO_2 Nanotube Arrays Modified with BiOCl nanosheets. **Electrochimica Acta**, [S. l.], v. 130, p. 213–221, 2014. DOI: 10.1016/J.ELECTACTA.2014.03.005.

LIU, Xiangjian; YANG, Wenxiu; CHEN, Lulu; JIA, Jianbo. Three-Dimensional Copper Foam Supported CuO Nanowire Arrays: An Efficient Non-enzymatic Glucose Sensor. **Electrochimica Acta**, [S. l.], v. 235, p. 519–526, 2017. DOI: 10.1016/j.electacta.2017.03.150.

LUCILHA, Adriana Campano; CAMARGO, Luan Pereira; LIBERATTI, Vanessa Rocha; BARBOSA, Eduardo Cesar Melo; DALL'ANTONIA, Luiz Henrique. $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}$ vs Ag-ZnO photoanodes design via combustion: Characterization and application in photoelectrocatalysis. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, [S. l.], v. 638, p. 128261, 2022. DOI: 10.1016/j.colsurfa.2022.128261. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0927775722000152>.

MESSING, Gary L.; STEVENSON, Adam J. Toward Pore-Free Ceramics. **Science**, [S. l.], v. 322, n. 5900, p. 383–384, 2008. DOI: 10.1126/science.1160903. Disponível em: <https://www.science.org/doi/10.1126/science.1160903>.

NISHIKAWA, Takashi; KATO, Masaya; KANADA, Masaki; FUKAMACHI, Toshihiko; KODAMA, Katsuaki; HARASHINA, Hiroshi; SATO, Masatoshi. Specific heat of quasi-one-dimensional spin 1/2 system CuNb_2O_6 . **Journal of the Physical Society of Japan**, [S. l.], v. 67, n. 6, p. 1988–1993, 1998. DOI: 10.1143/JPSJ.67.1988.

NJUS, David; KELLEY, Patrick M.; TU, Yi Jung; SCHLEGEL, H. Bernhard. Ascorbic acid: The chemistry underlying its antioxidant properties. **Free Radical Biology and Medicine**, [S. l.], v. 159, p. 37–43, 2020. DOI: 10.1016/J.FREERADBIOMED.2020.07.013.

PAK, Masoumeh; MOSHAI, Ahmad; NIKKHAH, Maryam; ABBASIAN, Sara; SIAMPOUR, Hossein. Nickel-gold bimetallic nanostructures with the improved electrochemical performance for non-enzymatic glucose determination. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, [S. l.], v. 900, n. May, p. 115729, 2021. DOI: 10.1016/j.jelechem.2021.115729.

PELLISSARI, Marcelo Rodrigues da Silva; AZEVEDO NETO, Nilton Francelosi; CAMARGO, Luan Pereira; DALL'ANTONIA, Luiz Henrique. Characterization and Photo-Induced Electrocatalytic Evaluation for BiVO_4 Films Obtained by the SILAR Process. **Electrocatalysis**, [S. l.], v. 12, n. 3, p. 211–224, 2021. DOI: 10.1007/s12678-021-00641-2. Disponível em: <http://link.springer.com/10.1007/s12678-021-00641-2>.

PISOSCHI, Aurelia Magdalena; POP, Aneta; SERBAN, Andreea Iren; FAFANEATA, Cornelia. Electrochemical methods for ascorbic acid determination. **Electrochimica Acta**, [S. l.], v. 121, p. 443–460, 2014. DOI: 10.1016/j.electacta.2013.12.127. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.electacta.2013.12.127>.

PRIETO, Francisco; COLES, Barry A.; COMPTON, Richard G. Mechanistic determination using arrays of variable-sized channel microband electrodes: The oxidation of ascorbic acid in aqueous solution. **Journal of Physical Chemistry B**, [S. l.], v. 102, n. 38, p. 7442–7447, 1998. DOI: 10.1021/jp982080n.

PRIYADARSHANI, N.; SABARI GIRISUN, T. C.; RAVIDHAS, C. Enhanced electrical behaviour of monoclinic p-CuNb₂O₆. **Materials Research Bulletin**, [S. l.], v. 84, p. 39–45, 2016. DOI: 10.1016/j.materresbull.2016.07.027.

PRIYADARSHANI, N.; SABARI GIRISUN, T. C.; VENUGOPAL RAO, S. Influence of sintering time on switching of the femtosecond nonlinear optical properties of CuNb₂O₆. **Optical Materials**, [S. l.], v. 66, p. 534–541, 2017. DOI: 10.1016/j.optmat.2017.02.060.

PRIYADARSHANI, N.; VENUGOPAL RAO, S.; SABARI GIRISUN, T. C. Investigation of the femtosecond optical limiting properties of monoclinic copper niobate. **Applied Physics B**, [S. l.], v. 122, n. 10, p. 256, 2016. DOI: 10.1007/s00340-016-6529-2.

PRIYADARSHANI, N.; VINITHA, G.; SABARI GIRISUN, T. C. Third order nonlinear optical properties of monoclinic and orthorhombic CuNb₂O₆ under CW laser illumination. **Optics & Laser Technology**, [S. l.], v. 108, p. 287–294, 2018. DOI: 10.1016/j.optlastec.2018.06.040. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0030399217319060>.

RAHMAN, Kazi Akikur; BAK, Tadeusz; ATANACIO, Armand; IONESCU, Mihail; NOWOTNY, Janusz. Toward sustainable energy: photocatalysis of Cr-doped TiO₂: 2. effect of defect disorder. **Ionics**, [S. l.], v. 24, n. 2, p. 327–341, 2018. DOI: 10.1007/S11581-017-2370-9/FIGURES/16. Disponível em: <https://link.springer.com/article/10.1007/s11581-017-2370-9>. Acesso em: 16 fev. 2022.

RAJ, Chellappan Retna; OHSAKA, Takeo. Electroanalysis of ascorbate and dopamine at a gold electrode modified with a positively charged self-assembled monolayer. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, [S. l.], v. 496, n. 1–2, p. 44–49, 2001. DOI: 10.1016/S0022-0728(00)00335-1. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0022072800003351>.

RANI, Rozina Abdul; ZOOLFAKAR, Ahmad Sabirin; O'MULLANE, Anthony P.; AUSTIN, Michael W.; KALANTAR-ZADEH, Kourosh. Thin films and nanostructures of niobium pentoxide: fundamental properties, synthesis methods and applications. **J. Mater. Chem. A**, [S. l.], v. 2, n. 38, p. 15683–15703, 2014. DOI: 10.1039/C4TA02561J. Disponível em: <http://xlink.rsc.org/?DOI=C4TA02561J>.

RAZA, Waseem; AHMAD, Khursheed. A highly selective Fe@ZnO modified disposable screen printed electrode based non-enzymatic glucose sensor (SPE/Fe@ZnO). **Materials Letters**, [S. l.], v. 212, n. 3, p. 231–234, 2018. DOI: 10.1016/j.matlet.2017.10.100. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0167577X17315768>.

RUIZ, Juan José; ALDAZ, Antonio; DOMINGUEZ, Manuel. Mechanism of L -ascorbic acid

oxidation on a mercury electrode. II. Basic medium. **Canadian Journal of Chemistry**, [S. l.], v. 56, n. 11, p. 1533–1537, 1978. DOI: 10.1139/v78-248.

SABARI GIRISUN, T. C.; PRIYADARSHANI, N.; PANDA, Subhendu K.; SUBRAMANIAN, B. Pulsed laser deposited CuNb₂O₆ polymorph photocathode-An alternate to NiO p-DSSCs. **Materials Science in Semiconductor Processing**, [S. l.], v. 121, n. August 2020, p. 105404, 2021. DOI: 10.1016/j.mssp.2020.105404.

SADYKOV, Kh. A.; SHILKINA, L. A.; VERBENKO, I. A.; DUDKINA, S. I.; REZNIChENKO, L. A. Phases, Microstructure, Dielectric and Piezoelectric Properties of Solid Solutions of the NaNbO₃ System - CuNb₂O₆ Prepared From Nb₂O₅ of Various Qualifications. *In*: PROCEEDINGS OF THE INTERNATIONAL SYMPOSIUM “ENGINEERING AND EARTH SCIENCES: APPLIED AND FUNDAMENTAL RESEARCH” (ISEES 2018) 2018, Paris, France. **Anais [...]**. Paris, France: Atlantis Press, 2018. p. 369–374. DOI: 10.2991/isees-18.2018.71. Disponível em: <https://www.atlantis-press.com/article/55909683>.

SHI, J. Y.; LENG, W. H.; ZHU, W. C.; ZHANG, J. Q.; CAO, C. N. Electrochemically assisted photocatalytic oxidation of nitrite over Cr-Doped TiO₂ under visible light. **Chemical Engineering and Technology**, [S. l.], v. 29, n. 1, p. 146–154, 2006. DOI: 10.1002/CEAT.200500236.

SIRIPALA, Withana; IVANOVSKAYA, Anna; JARAMILLO, Thomas F.; BAECK, Sung-Hyeon; MCFARLAND, Eric W. A Cu₂O/TiO₂ heterojunction thin film cathode for photoelectrocatalysis. **Solar Energy Materials and Solar Cells**, [S. l.], v. 77, n. 3, p. 229–237, 2003. DOI: 10.1016/S0927-0248(02)00343-4. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0927024802003434>.

SKOOG, Douglas A.; HOLLER, F. James; CROUCH, Stanley R. **Principios de análise instrumental**. [s.l.] : Cengage Learning, 2017. v. 7

SLEIGHT, A. W.; PREWITT, C. T. Preparation of CuNbO₃ and CuTaO₃ at high pressure. **Materials Research Bulletin**, [S. l.], v. 5, n. 3, p. 207–211, 1970. DOI: 10.1016/0025-5408(70)90008-5. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/0025540870900085>.

SONG, Yang; BUETTNER, Garry R. Thermodynamic and kinetic considerations for the reaction of semiquinone radicals to form superoxide and hydrogen peroxide. **Free Radical Biology and Medicine**, [S. l.], v. 49, n. 6, p. 919–962, 2010. DOI: 10.1016/j.freeradbiomed.2010.05.009. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.freeradbiomed.2010.05.009>.

STURDIVANT, J. .. H. 6. The Crystal Structure of Columbite. **Zeitschrift für Kristallographie - Crystalline Materials**, [S. l.], v. 75, n. 1, p. 88–108, 1930. DOI: 10.1515/zkri-1930-0107. Disponível em: <https://www.degruyter.com/document/doi/10.1515/zkri-1930-0107/html>.

SULLIVAN, Ian; ZOELLNER, Brandon; MAGGARD, Paul A. Copper(I)-Based p -Type Oxides for Photoelectrochemical and Photovoltaic Solar Energy Conversion. **Chemistry of Materials**, [S. l.], v. 28, n. 17, p. 5999–6016, 2016. DOI: 10.1021/acs.chemmater.6b00926. Disponível em: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acs.chemmater.6b00926>.

TALANOV, M. V.; SHILKINA, L. A.; REZNIChENKO, L. A. Synthesis and Properties of

Na_{1-x}K_xNbO₃-Based Solid Solutions in the CuNb₂O₆-NaNbO₃-KNbO₃ System. **Inorganic Materials**, [*S. l.*], v. 52, n. 10, p. 1063–1069, 2016. DOI: 10.1134/S0020168516100186.

TALEB, Masoud; IVANOV, Roman; BEREZNEV, Sergei; KAZEMI, Sayed Habib; HUSSAINOVA, Irina. Ultra-sensitive voltammetric simultaneous determination of dopamine, uric acid and ascorbic acid based on a graphene-coated alumina electrode. **Microchimica Acta**, [*S. l.*], v. 184, n. 12, p. 4603–4610, 2017. DOI: 10.1007/s00604-017-2510-y.

TAMHANKAR, S. S.; DORAISWAMY, L. K. Analysis of solid-solid reactions: A review. **AIChE Journal**, [*S. l.*], v. 25, n. 4, p. 561–582, 1979. DOI: 10.1002/aic.690250402. Disponível em: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/aic.690250402>.

TANG, Yunxiang; ZHANG, Dafeng; LI, Yongqiang; HUANG, Baoxu; LI, Hong; PU, Xipeng; GENG, Yanling. Fabrication of magnetically recoverable Ag/CuNb₂O₆/CuFe₂O₄ ternary heterojunction composite for highly efficient photocatalytic degradation of pollutants. **Separation and Purification Technology**, [*S. l.*], v. 220, n. January, p. 78–88, 2019. DOI: 10.1016/j.seppur.2019.03.049.

THOMMES, Matthias; KANEKO, Katsumi; NEIMARK, Alexander V.; OLIVIER, James P.; RODRIGUEZ-REINOSO, Francisco; ROUQUEROL, Jean; SING, Kenneth S. W. Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report). **Pure and Applied Chemistry**, [*S. l.*], v. 87, n. 9–10, p. 1051–1069, 2015. DOI: 10.1515/pac-2014-1117. Disponível em: <https://www.degruyter.com/document/doi/10.1515/pac-2014-1117/html>.

TU, Yi-Jung; NJUS, David; SCHLEGEL, H. Bernhard. A theoretical study of ascorbic acid oxidation and HOO[•]/O₂^{•-} radical scavenging. **Organic & Biomolecular Chemistry**, [*S. l.*], v. 15, n. 20, p. 4417–4431, 2017. DOI: 10.1039/C7OB00791D. Disponível em: <http://xlink.rsc.org/?DOI=C7OB00791D>.

UEKAWA, Naofumi; KUDO, Takuji; MORI, Fumihiko; WU, Yong Jun; KAKEGAWA, Kazuyuki. Low-temperature synthesis of niobium oxide nanoparticles from peroxo niobic acid sol. **Journal of Colloid and Interface Science**, [*S. l.*], v. 264, n. 2, p. 378–384, 2003. DOI: 10.1016/S0021-9797(03)00460-0.

WAHLSTRÖM, Ebba; MARINDER, Bengt-Olov. Phase analysis studies in the copper-niobium-oxygen system. **Inorganic and Nuclear Chemistry Letters**, [*S. l.*], v. 13, n. 11, p. 559–564, 1977. DOI: 10.1016/0020-1650(77)80120-7. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/0020165077801207>.

WEREMFO, Alexander; FONG, Sui Tung Clara; KHAN, Asim; HIBBERT, David B.; ZHAO, Chuan. Electrochemically roughened nanoporous platinum electrodes for non-enzymatic glucose sensors. **Electrochimica Acta**, [*S. l.*], v. 231, p. 20–26, 2017. DOI: 10.1016/j.electacta.2017.02.018.

WEST, Donald M.; SKOOG, Douglas A.; JAMES, Holler F. **Fundamentos De Química Analítica**. [s.l.: s.n.].

WOOD, D. L.; TAUC, J. Weak Absorption Tails in Amorphous Semiconductors. **Physical Review B**, [*S. l.*], v. 5, n. 8, p. 3144–3151, 1972. DOI: 10.1103/PhysRevB.5.3144.

YAMAGUCHI, Masaaki; FURUTA, Tomoki; ISHIKAWA, Masayasu. Calorimetric Study of

Several Cuprates with Restricted Dimensionality. **Journal of the Physical Society of Japan**, [S. l.], v. 65, n. 9, p. 2998–3006, 1996. DOI: 10.1143/JPSJ.65.2998. Disponível em: <http://journals.jps.jp/doi/10.1143/JPSJ.65.2998>.

YANG, Jinhui; WANG, Donge; HAN, Hongxian; LI, Can. Roles of Cocatalysts in Photocatalysis and Photoelectrocatalysis. **Accounts of Chemical Research**, [S. l.], v. 46, n. 8, p. 1900–1909, 2013. DOI: 10.1021/ar300227e. Disponível em: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/ar300227e>.

YANG, Ming-Ru; CHU, Sheng-Yuan; CHAN, I. Hao; HUANG, Sheng-Kai. Fabrication and characterization of $\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5}\text{NbO}_3\text{-CuNb}_2\text{O}_6$ lead-free step-down piezoelectric transformers. **Journal of Applied Physics**, [S. l.], v. 110, n. 4, p. 044503, 2011. DOI: 10.1063/1.3624579. Disponível em: <http://aip.scitation.org/doi/10.1063/1.3624579>.

YANG, Ming-Ru; CHU, Sheng-Yuan; CHAN, I. Hao; YANG, Song-Ling. Disk-type piezoelectric transformer of a $\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5}\text{NbO}_3\text{-CuNb}_2\text{O}_6$ lead-free ceramic for driving T5 fluorescent lamp. **Journal of Alloys and Compounds**, [S. l.], v. 522, p. 3–8, 2012. DOI: 10.1016/j.jallcom.2011.10.062. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jallcom.2011.10.062>.

YANG, Ming-Ru; CHU, Sheng-Yuan; TSAI, Cheng-Che. An ultrasonic therapeutic transducers using lead-free $\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5}\text{NbO}_3\text{-CuNb}_2\text{O}_6$ ceramics. **Journal of Alloys and Compounds**, [S. l.], v. 507, n. 2, p. 433–438, 2010. DOI: 10.1016/j.jallcom.2010.07.150. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jallcom.2010.07.150>.

YANG, Ming-Ru; TSAI, Cheng-Che; HONG, Cheng-Shong; CHU, Sheng-Yuan; YANG, Song-Ling. Piezoelectric and ferroelectric properties of CN-doped $\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{NbO}_3$ lead-free ceramics. **Journal of Applied Physics**, [S. l.], v. 108, n. 9, p. 094103, 2010. DOI: 10.1063/1.3493732. Disponível em: <http://aip.scitation.org/doi/10.1063/1.3493732>.

YAO, Tingting; AN, Xiurui; HAN, Hongxian; CHEN, John Qianjun; LI, Can. Photoelectrocatalytic Materials for Solar Water Splitting. **Advanced Energy Materials**, [S. l.], v. 8, n. 21, p. 1800210, 2018. DOI: 10.1002/aenm.201800210. Disponível em: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/aenm.201800210>.

ZAREI, Ebrahim; OJANI, Reza. Fundamentals and some applications of photoelectrocatalysis and effective factors on its efficiency: a review. **Journal of Solid State Electrochemistry**, [S. l.], v. 21, n. 2, p. 305–336, 2017. DOI: 10.1007/s10008-016-3385-2.

ZHANG, Henan et al. Copper niobate nanowires immobilized on reduced graphene oxide nanosheets as rate capability anode for lithium ion capacitor. **Journal of Colloid and Interface Science**, [S. l.], v. 583, p. 652–660, 2021. DOI: 10.1016/j.jcis.2020.09.076.

ZHAO, Wei Wei; XU, Jing Juan; CHEN, Hong Yuan. Photoelectrochemical bioanalysis: the state of the art. **Chemical Society Reviews**, [S. l.], v. 44, n. 3, p. 729–741, 2015. DOI: 10.1039/C4CS00228H. Disponível em: <https://pubs.rsc.org/en/content/articlehtml/2015/cs/c4cs00228h>. Acesso em: 13 fev. 2022.

ZHAO, Yanan et al. In-situ growth of gold nanoparticles on a 3D-network consisting of a MoS_2/rGO nanocomposite for simultaneous voltammetric determination of ascorbic acid, dopamine and uric acid. **Microchimica Acta**, [S. l.], v. 186, n. 2, p. 92, 2019. DOI: 10.1007/s00604-018-3222-7. Disponível em: <http://link.springer.com/10.1007/s00604-018-3222-7>.

3222-7.