

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA

FABIO AUGUSTO PIRES

**SEMICONDUTOR MOLIBDATO DE BISMUTO (Bi_2MoO_6) COMO
MATERIAL MULTIFUNCIONAL PARA APLICAÇÃO NAS ÁREAS DE
FOTÔNICA E FOTOCATÁLISE**

SÃO CARLOS - SP
2021

FABIO AUGUSTO PIRES

SEMICONDUTOR MOLIBDATO DE BISMUTO (Bi_2MoO_6) COMO
MATERIAL MULTIFUNCIONAL PARA APLICAÇÃO NAS ÁREAS DE
FOTÔNICA E FOTOCATÁLISE

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao
Departamento de Química da Universidade Federal
de São Carlos como requisito para obtenção do
título de Bacharel em Química.

Orientadora: Profa. Dra. Ieda Lúcia Viana Rosa.

SÃO CARLOS - SP
2021

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA

FOLHA DE APROVAÇÃO

FABIO AUGUSTO PIRES

**SEMICONDUTOR MOLIBDATO DE BISMUTO (Bi_2MoO_6) COMO
MATERIAL MULTIFUNCIONAL PARA APLICAÇÃO NAS ÁREAS DE
FOTÔNICA E FOTOCATÁLISE**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado
como requisito parcial para obtenção do título de
Bacharel em Química, pela Universidade Federal
de São Carlos.

Orientadora: Profa. Dra. Ieda Lúcia Viana Rosa.

Aprovado em: 26 de fevereiro de 2021.

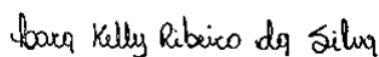
Banca Examinadora



Prof. Dra. Ieda Lúcia Viana Rosa - orientadora
Universidade Federal de São Carlos (UFSCar)



Dr. Ivo Mateus Pinatti
Universidade Estadual Paulista 'Júlio de Mesquita Filho' (Unesp)



Ma. Lara Kelly Ribeiro da Silva
Universidade Federal de São Carlos (UFSCar)

*À memória de Benedicta e Joaquim.
Ao meu sobrinho Théo.*

AGRADECIMENTOS

Agradeço aos meus pais, Carlos e Eliete, por serem meus maiores apoiadores, minha maior inspiração e por sonharem meu sonho junto comigo. Aos meus familiares que me apoiam sempre, em especial minha irmã Tamiris e minha prima Juliana.

A todos os professores e técnicos da UFSCar que participaram direta ou indiretamente da minha formação.

À professora Dra. Ieda Lúcia Viana Rosa pela orientação durante a iniciação científica, por todos os seus ensinamentos, pela confiança em meu trabalho e pela nossa amizade.

Aos meus amigos, Jéssica, Larissa e Liniker, Ariel, Lucas Eduardo, Lucas Oliveira, Carla, Rafael, os “Fios de Elba” Andrés, Emanuel, Guilherme, Gustavo, Lucas Perossi, Vinicius e Will, os “manjadores” Attílio, Breno, Bruna, Lucas Facuri, Maria, Nathalia, Samuel e Thais. Muito obrigado pela amizade, por todos os momentos inesquecíveis e por compartilharem comigo partes muito importantes dessa trajetória.

Aos colegas do grupo de pesquisa, Caique, Felipe, Gustavo e Wanderson pelas boas discussões e trocas de conhecimento. Em especial ao Ivo, meu co-orientador, por todos os ensinamentos e apoio, à Lara, ao Marcelo e à Priscila por toda a ajuda durante minha iniciação científica.

À toda a equipe de docentes, pesquisadores, técnicos e secretárias do LIEC - CDMF, pelo suporte dado durante minha iniciação científica e estágio.

À FAPESP, CAPES e ao CNPq pelo auxílio financeiro.

RESUMO

O estudo teórico e experimental de cristais inorgânicos é um assunto interdisciplinar que atrai intensa pesquisa e desenvolvimento devido ao valor científico fundamental e aplicado. As matrizes de molibdatos exibem propriedades estruturais, ópticas e fotoluminescentes interessantes, tais quais constituição em camadas intercaladas, larga faixa de emissão no visível e eficiente transferência de energia para íons ativadores. O íon Bi^{3+} como contra íon da matriz apresenta carga, raio e esfera de coordenação similares às dos íons terras-raras trivalentes usados para dopagem desses semicondutores inorgânicos, além de não apresentar toxicidade a humanos nem ao meio ambiente. Este trabalho apresenta uma revisão bibliográfica das propriedades estruturais, morfológicas e fotoluminescentes dos cristais puros e dopados com íons Eu^{3+} de Molibdato de Bismuto e suas aplicações como fósforos LED e catalisadores em processos de fotodegradação de moléculas orgânicas.

Palavras-chave: Molibdato de Bismuto; Fotoluminescência; Íons Terras-Raras; Fotocatálise.

ABSTRACT

Theoretical and experimental study of inorganic crystals is an interdisciplinary subject that have been attracting intense research and development due to both the fundamental and applied scientific value. Molybdates matrix exhibit interesting structural, optical and photoluminescence properties, such as layered nature, wide visible emission range and efficient energy transfer to activating ions. The Bi^{3+} ion as counterion of the matrix exhibits charge, radius and coordination sphere similar to trivalent rare-earth ions commonly used for doping these inorganic semiconductors, besides not being toxic to humans or the environment. This research presents a bibliographic review on structural, morphological and photoluminescent properties of pure and Europium doped crystals of Bismuth Molybdate and their applications as LED phosphors and catalysts for photodegradation of organic molecules.

Keywords: Bismuth Molybdate; Photoluminescence; Rare Earth Ions; Photocatalysis.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 - Representação de uma célula unitária com vértice na origem dos eixos coordenados x, y e z, comprimentos axiais a, b e c, e ângulos entre os eixos α , β , γ	12
Figura 2 - Séries de planos cristalográficos, de acordo com suas direções canônicas (a) (001) e (b) (110).....	12
Figura 3 - Mecanismo simplificado de um processo fotocatalítico.....	17
Figura 4 - Estrutura da molécula de Rodamina B em solução aquosa e presença de prótons (meio ácido).....	18
Figura 5 - Célula unitária do arranjo ortorrômbico de Bi_2MoO_6	19
Figura 6 - Micrografias obtidas por MEV para as amostras de Bi_2MoO_6 nas ampliações (a) 40,00 kX e (b) 100,00 kX.....	20
Figura 7 - Diagrama parcial de níveis de energia $^{2S+1}L_J$ dos íons trivalentes de algumas terras-raras em LaCl_3	22
Figura 8 - Representação esquemática do Efeito Antena.....	24
Figura 9 - Fórmula estrutural da 3-hidróxicolinamida (Hhpa).....	24
Figura 10 - (a) Sistema fotocatalítico de esquema-Z tradicional, (b) sistema fotocatalítico de esquema-Z todo em estado sólido e (c) sistema fotocatalítico de esquema-Z direto.....	27
Figura 11 - Níveis de energia do íon Eu^{3+}	32
Figura 12 - Esquema do mecanismo de formação das nanoplaquetas de Bi_2MO_6 (M = W, Mo).....	33
Figura 13 - Espectros de excitação e emissão da amostra de $\text{Bi}_2\text{MoO}_6:\text{Eu}^{3+}$ ($\lambda_{\text{em}} = 615 \text{ nm}$)....	34
Figura 14 - Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) para as amostras “flake-like” de Bi_2MoO_6	34
Figura 15 - (a) Espectros de excitação ($\lambda_{\text{em}} = 613 \text{ nm}$) e (b) espectros de emissão ($\lambda_{\text{exc}} = 393 \text{ nm}$) para as amostras de $\text{Bi}_2\text{WO}_6:\text{Eu}^{3+}$ e $\text{Bi}_2\text{MoO}_6:\text{Eu}^{3+}$	35
Figura 16 - Esquema de proporções molares de reagentes para a síntese dos materiais à base de Bi e Mo.....	35
Figura 17 - Célula Unitária e micrografia obtida por MEV para a amostra de Bi_2MoO_6	36
Figura 18 - Espectros de (a) excitação e (b) emissão para o fósforo $\text{Bi}_{1.94}\text{Nd}_{0.03}\text{Yb}_{0.03}\text{MoO}_6$	37
Figura 19 - Mecanismo de transferência de energia da matriz para íons Nd^{3+} envolvendo a emissão de dois fótons.....	38

Figura 20 - Imagem de MEV e EDAX apresentando morfologia e composição do fósforo $(\text{Bi}_{2-x}\text{Eu}_x)\text{MoO}_6$	39
Figura 21 - Espectros de (a) excitação monitorada em 614 nm e (b) emissão obtida por excitação em 467 nm para as amostras de $(\text{Bi}_{2-x}\text{Eu}_x)\text{MoO}_6$	39
Figura 22 - Micrografias obtidas por MEV para (a,b) C_3N_4 puro; (c) $\text{Bi}_2\text{MoO}_6:\text{Eu}^{3+}$ e (d) nanocompósito $\text{Bi}_2\text{MoO}_6:\text{Eu}^{3+}/\text{C}_3\text{N}_4$	40
Figura 23 - Espectros de excitação e emissão para o compósito $\text{Bi}_2\text{MoO}_6:\text{Eu}^{3+}/\text{C}_3\text{N}_4$ à esquerda e espectros de emissão obtidos para diferentes temperaturas de calcinação do compósito à direita.....	41
Figura 24 - Mecanismo de aumento da emissão luminescente no compósito $\text{Bi}_2\text{MoO}_6:\text{Eu}^{3+}/\text{C}_3\text{N}_4$	42
Figura 25 - Estruturas cristalinas esquemáticas das fases (a) $\alpha\text{-Bi}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$, (b) $\beta\text{-Bi}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$, (c) $\gamma\text{-Bi}_2\text{MoO}_6$ e estruturas eletrônicas das fases (d) $\alpha\text{-Bi}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$, (e) $\beta\text{-Bi}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$, (f) $\gamma\text{-Bi}_2\text{MoO}_6$	43
Figura 26 - Morfologias obtidas para Bi_2MoO_6 sintetizado por diferentes métodos e condições de reação.....	44
Figura 27 - Estrutura atômica exposta das faces (001) e (010) das nanofolhas de Bi_2MoO_6	45
Figura 28 - Ilustração esquemática do processo de fotodegradação de Rodamina B em estruturas inter cruzadas de Bi_2MoO_6	46
Figura 29 - Representação esquemática do mecanismo de fotodegradação de poluentes orgânicos pelo nanocompósito com heterojunção $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{Bi}_2\text{MoO}_6$	47
Figura 30 - Representação esquemática do mecanismo fotocatalítico do nanocompósito de heterojunção ternária $\text{Bi}_2\text{WO}_6/\text{Bi}_2\text{MoO}_6$	48
Figura 31 - Diagrama de níveis de energia dos íons Tm^{3+} e Yb^{3+} e o processo de <i>upconversion</i>	49
Figura 32 - Ilustração das interações entre a superfície do nanocompósito $\text{Ag}_3\text{F-Bi}_2\text{MoO}_6/\text{rGO}$ e espécies orgânicas.....	50

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Relações entre parâmetros de rede dos sistemas cristalinos e as geometrias de suas células unitárias.....	13
Tabela 2 - Principais bandas de emissão do Eu^{3+}	31

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	11
1.1 CONTEXTO E PERSPECTIVAS CIENTÍFICAS	11
1.2 ESTRUTURA DE SÓLIDOS CRISTALINOS INORGÂNICOS	11
1.3 MORFOLOGIA E MECANISMOS DE CRESCIMENTO DE CRISTAIS	14
1.4 PROPRIEDADES ÓPTICAS DE CRISTAIS E FOTOLUMINESCÊNCIA	15
1.5 FOTOCATÁLISE NA REGIÃO VISÍVEL DO ESPECTRO	16
1.6 MOLIBDATO DE BISMUTO	18
1.6.1 Propriedades estruturais, morfológicas e ópticas	18
1.6.2 Dopagem de Bi_2MoO_6 para melhoria de propriedades	21
1.6.3 Métodos de síntese	23
1.7 MATERIAIS HÍBRIDOS, NANOCOMPÓSITOS, MOF's E HETEROJUNÇÕES.....	23
2 OBJETIVOS	28
3 DISCUSSÃO	29
3.1 APLICAÇÃO DE Bi_2MoO_6 NA ÁREA DE FOTÔNICA	29
3.1.1 A Ciência Fotônica e os Fósforos LED.....	29
3.1.2 Utilização de Eu^{3+} na confecção de fósforos LED do tipo $(\text{Bi}_{2-x}\text{Eu}_x)\text{MoO}_6$	30
3.1.3 Alguns fósforos de Bi_2MoO_6 relatados na literatura.....	33
3.2 APLICAÇÃO DE Bi_2MoO_6 NA ÁREA DE FOTOCATÁLISE.....	43
3.2.1 Alguns fotocatalisadores de Bi_2MoO_6 relatados na literatura.....	43
4 CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	51
5 REFERÊNCIAS	52

1 INTRODUÇÃO

1.1 CONTEXTO E PERSPECTIVAS CIENTÍFICAS

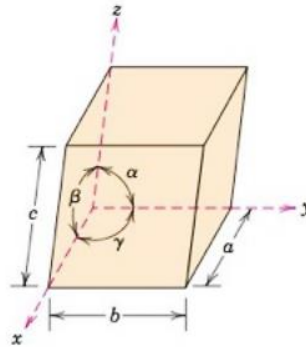
Neste século, vários problemas emergiram ou intensificaram-se devido ao crescimento populacional e desenvolvimento industrial. Dentre as necessidades globais, destaca-se a busca por novos materiais na área de energia renovável que sejam mais ambiental e economicamente viáveis, em substituição aos combustíveis fósseis. Recentemente, são promissores os trabalhos na área de ciência dos materiais visando o desenvolvimento de materiais nanoestruturados e multifuncionais que podem atender a essas novas necessidades da sociedade. No entanto, a capacidade de sintetizar estes materiais com composição, estrutura e morfologia controladas tem se mostrado um desafio constante. Isso porque um material com potencial para competir com os já existentes precisa apresentar estabilidade física, química, térmica, síntese fácil e de baixo custo, baixo ou nenhum impacto ambiental, viabilidade comercial, dentre outros.

Na área óptica, há um grande interesse no desenvolvimento de novos materiais com propriedades de emissão de luz visível para o desenvolvimento de dispositivos eficientes e, na área de fotocatalise, a busca por semicondutores capazes de degradar moléculas orgânicas complexas com alta eficiência é um tema emergente na necessidade de lidar com poluentes emergentes. Este trabalho apresenta o molibdato de bismuto como material multifuncional e avalia aspectos e perspectivas na modificação e modulação de propriedades desse material visando a melhoria de suas propriedades físico-químicas.

1.2 ESTRUTURA DE SÓLIDOS CRISTALINOS INORGÂNICOS

A estrutura de sólidos inorgânicos pode ser categorizada de acordo com o arranjo de suas partículas constituintes no espaço tridimensional ¹. Sólidos cristalinos apresentam um arranjo periódico de átomos, moléculas ou íons, com posições que se repetem a longo alcance na estrutura. Sólidos amorfos não apresentam ordenação de longo alcance, podendo organizar-se em curto alcance apenas ¹. Comumente modelos de célula unitária são utilizados para representação de aspectos de simetria dos sólidos, utilizando arestas (a, b, c) e ângulos (α , β , γ) como parâmetros de rede (Figura 1). Células unitárias podem ser descritas como as menores unidades de uma estrutura cristalina que se repetem periodicamente e quando estudadas, permitem prever propriedades que serão exibidas pelo “*bulk*”.

Figura 1 - Representação de uma célula unitária com vértice na origem dos eixos coordenados x , y e z , comprimentos axiais a , b e c , e ângulos entre os eixos α , β , γ .

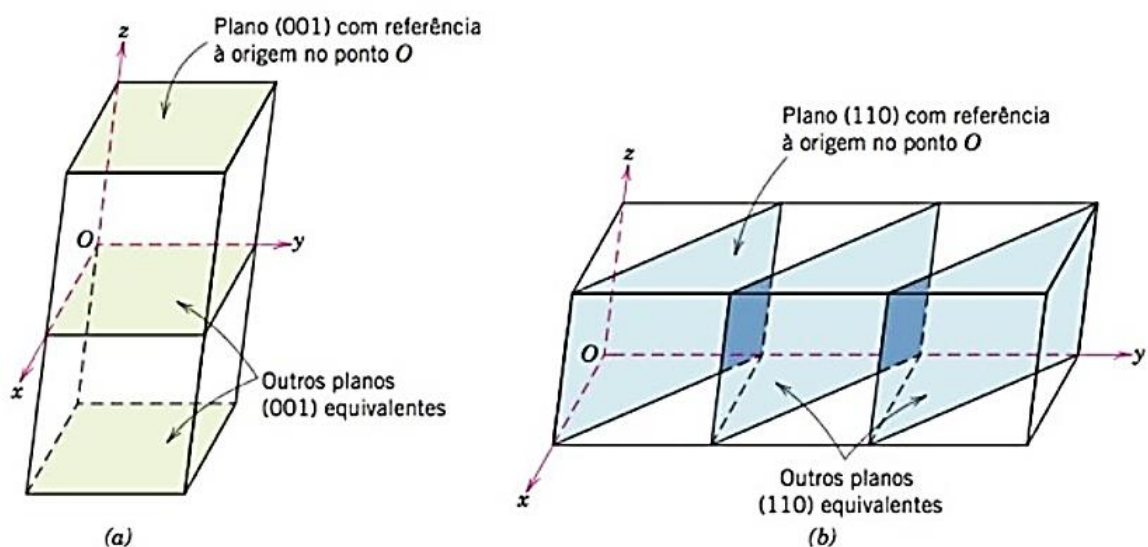


Fonte - W. D. Callister, D. G. Rethwisch, 2012¹.

Os parâmetros de rede das células podem ser combinados de sete formas diferentes, produzindo arranjos cristalinos cúbicos, hexagonais, tetragonais, romboédricos, ortorrômnicos, monoclônicos e triclínicos (Tabela 1), determinando forma e comportamento macroscópicos. As formas como os cristais organizam-se determinam suas propriedades físico-químicas, tais como alotropia, reatividade de sítios na rede cristalina, dentre outros.

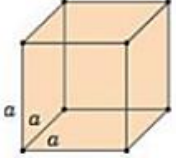
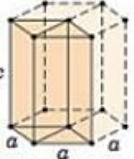
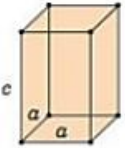

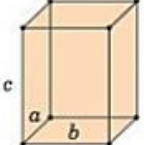
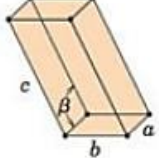
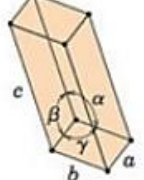
O estudo dos arranjos cristalinos na Cristalografia é a base para compreensão dos planos cristalográficos (Figura 2) e, conseqüentemente, na forma em que essas estruturas de referência interagem com a radiação. Os raios-X são empregados para a determinação da organização estrutural à longa distância em sólidos cristalinos, técnica chamada de difração de raios-X (DRX).

Figura 2 - Séries de planos cristalográficos, de acordo com suas direções canônicas (a) (001) e (b) (110).



Fonte - W. D. Callister, D. G. Rethwisch, 2012¹ (adaptado).

Tabela 1 - Relações entre parâmetros de rede dos sistemas cristalinos e as geometrias de suas células unitárias.

<i>Sistema Cristalino</i>	<i>Relações Axiais</i>	<i>Ângulos entre os Eixos</i>	<i>Geometria da Célula Unitária</i>
Cúbico	$a = b = c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	
Hexagonal	$a = b \neq c$	$\alpha = \beta = 90^\circ, \gamma = 120^\circ$	
Tetragonal	$a = b \neq c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	
Romboédrico (Trigonal)	$a = b = c$	$\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$	
Ortorrômbico	$a \neq b \neq c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	
Monoclínico	$a \neq b \neq c$	$\alpha = \gamma = 90^\circ \neq \beta$	
Triclínico	$a \neq b \neq c$	$\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$	

Fonte - W. D. Callister, D. G. Rethwisch, 2012 ¹.

1.3 MORFOLOGIA E MECANISMOS DE CRESCIMENTO DE CRISTAIS

As morfologias de cristais inorgânicos estão intimamente relacionadas com a estrutura intrínseca da célula unitária da rede, entretanto é usual que ambas difiram consideravelmente. Isto porque, sob o ponto de vista termodinâmico, um mesmo sistema cristalino pode apresentar diversas morfologias devido às diferenças da energia de superfície nas faces dos cristalitos (ocorrência de diferentes tipos de ligações e densidades atômicas), e sua dependência com o ambiente externo de crescimento ^{2,4}. A forma de equilíbrio do cristal corresponde à minimização da energia de superfície e não à área de superfície somente ^{3,4}.

O modelo de Wulff teoriza o crescimento clássico de cristais, baseando-se no fato de que a morfologia de equilíbrio atingida por um cristal é definida por sua energia mínima. As faces de alta energia de superfície apresentam alta taxa de crescimento, pequena área superficial e/ou desaparecem na morfologia final conforme o crescimento do cristal, enquanto as faces de baixa energia superficial crescem lentamente e dominam a forma final do cristal ^{2,4}.

A grande variedade de morfologias e tamanhos de partículas observados para estruturas cristalinas indicam que as condições de síntese não resultam em um controle eficaz destes parâmetros, já que a energia de superfície da face de um cristal pode ser alterada pela adsorção de aditivos, mudando a construção de Wulff e provocando um crescimento anisotrópico ^{2,4}. Processos de cristalização não descritos pelo modelo clássico envolvem eventos de nucleação múltipla para formação de nanopartículas que tendem a organizar-se em superestruturas ordenadas que possam fundir gerando uma estrutura monocristalina ^{2,4,5}.

De acordo com Kulak et al. ⁶, partículas constituintes de um sólido podem ser classificadas por classes de estrutura. Os monocristais são partículas com faces bem definidas e superfícies predominantemente lisas, os mesocristais possuem faces rugosas, apresentam porosidade e são formados pela aglomeração de nanopartículas primárias; e agregados policristalinos têm pequena ou nenhuma orientação ordenada, apresentam porosidade e subunidades de nanopartículas distinguíveis.

A formação/crescimento de nanocristais, de acordo com Moreira *et. al.* ⁷, é regida por dois mecanismos básicos. O primeiro é denominado *Ostwald ripening* (OR) e consiste no crescimento de cristais maiores a partir da aglomeração de cristais menores que apresentam maior solubilidade do que os primeiros, resultando na formação de nanopartículas com formas regulares e pequenos defeitos ⁸. O segundo mecanismo ocorre por ligação orientada (*oriented attachment* – OA) e se refere à auto-organização espontânea de partículas adjacentes que possuem orientação cristalográfica comum e interfaces planares, baseando-se no fato de que

pequenos nanocristais de mesma orientação cristalográfica formam agregados, resultando em nanopartículas de morfologia irregular e defeitos como falhas de empilhamento e perda de orientação ^{9,10}.

A microscopia eletrônica de varredura é uma técnica amplamente empregada na verificação da morfologia e mecanismo de crescimento de cristais e baseia-se na irradiação de um fino feixe de elétrons (ao invés da radiação da luz, como ocorre na microscopia óptica) sobre a área ou micro volume a ser analisado, acarretando na emissão de uma série de radiações (elétrons secundários, elétrons retroespalhados, raios-X característicos, elétrons Auger, fótons, etc.) que, quando transduzidas em sinal no equipamento, irão fornecer informações características sobre a amostra, como a topografia da superfície (BET), composição (EDX), cristalografia, dentre outros. Elétrons secundários fornecem a topografia da superfície da amostra, sendo os responsáveis pela obtenção das imagens de alta resolução, enquanto que os retroespalhados fornecem imagem característica da variação da composição à medida que o feixe de elétrons primários realiza a varredura na região selecionada da amostra. Os sinais gerados vão sofrendo modificações de acordo com as variações da superfície do material ¹¹.

1.4 PROPRIEDADES ÓPTICAS DE CRISTAIS E FOTOLUMINESCÊNCIA

As propriedades ópticas de um material são resultado da maneira como este interage com a radiação eletromagnética. A técnica espectrofotométrica de reflectância difusa na região do Ultravioleta-Visível permite observar a quantidade de luz refletida pela superfície das amostras de determinado material nas regiões do Ultravioleta (10-400 nm), Visível (400-700 nm) e infravermelho próximo (700-2500 nm) ¹².

A luminescência é um fenômeno óptico presente em alguns tipos de materiais que consiste na conversão de energia recebida quando de uma excitação em radiação eletromagnética emitida na região do visível. Este fenômeno pode ser utilizado para o estudo estrutural de materiais, pois está diretamente relacionada às organizações atômicas em redes cristalinas e seus respectivos estados eletrônicos ¹³⁻¹⁶. O grande interesse no estudo dos materiais luminescentes é o vasto número de aplicações na área tecnológica, como dispositivos para *lasers* na região do visível, componentes de sistemas óptico-eletrônicos, sensores de radiação Ultravioleta, LEDS (*Light Emitting Diodes*), materiais cintilantes, dentre outras ^{13,17}.

Materiais semicondutores apresentam tipicamente uma banda de valência e uma banda de condução, (onde transições eletrônicas são permitidas), separadas por um *gap* de energia

proibida. O processo de fotoluminescência envolve a excitação de elétrons do estado fundamental (ocupado em baixas temperaturas e na ausência de uma fonte de energia de excitação) da banda de valência para a banda de condução, gerando níveis não preenchidos (buracos) na BV. A emissão de energia eletromagnética ocorre devido à recombinação do par elétron-buraco ^{13,18}.

Nesse tipo de sólidos, a propriedade de luminescência está intimamente relacionada com as impurezas e defeitos estruturais dos cristais, pois estes podem causar a formação de diferentes níveis energéticos intermediários entre a BC e a BV. Por isso, em processos de excitação e emissão, estes novos níveis criados podem servir para acomodar elétrons, originando diferentes transições e causando mudanças na fotoluminescência do material. Durante a relaxação do elétron, além de decaimentos radiativos (em que há emissão de fótons), podem também ocorrer decaimentos não radiativos. Decaimentos não radiativos ocorrem através de transições vibracionais, com a energia transferida geralmente para os átomos vizinhos ou para o meio ¹³.

1.5 FOTOCATÁLISE NA REGIÃO VISÍVEL DO ESPECTRO

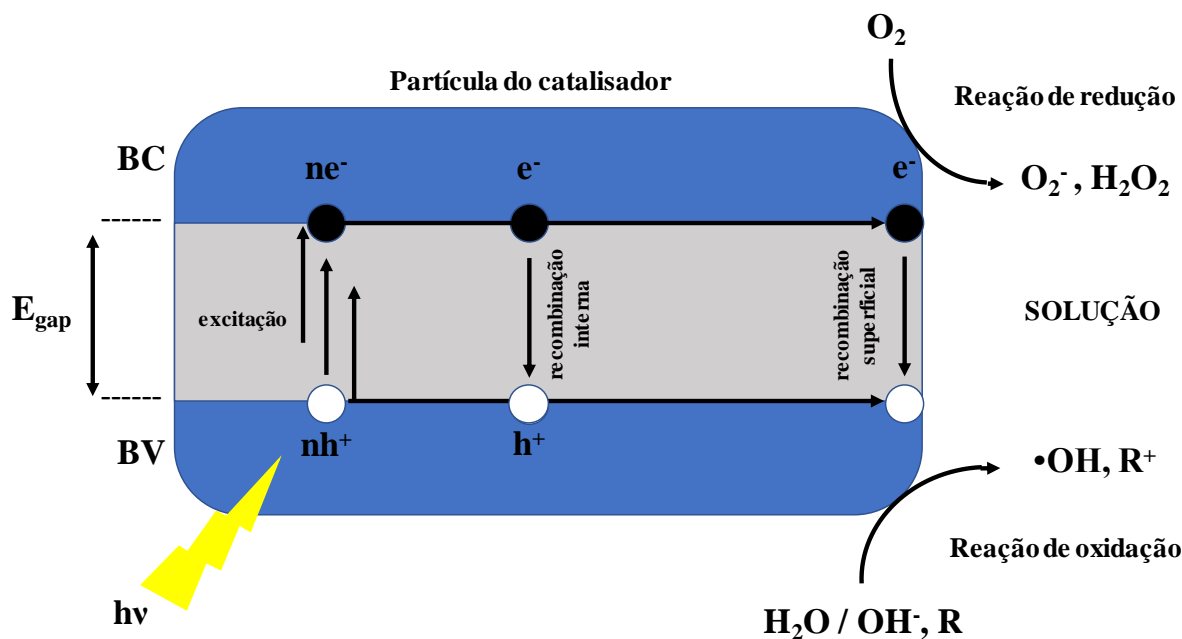
É de grande interesse técnico-científico na atualidade o desenvolvimento de tecnologias ambientalmente corretas para tratamento de moléculas orgânicas complexas que se tornaram poluentes em decorrência da atividade humana e, nesse contexto, os Processos Oxidativos Avançados (POA's) ganharam destaque nos últimos trinta anos devido à sua baixa seletividade e alta eficiência na degradação de inúmeros compostos orgânicos, aliadas ao baixo custo operacional. Esses processos baseiam-se na oxidação de moléculas orgânicas complexas pela geração de espécies oxidantes, tais como os radicais hidroxila ($\bullet\text{OH}$), mineralizando os poluentes à dióxido de carbono, água e íons inorgânicos. Os POA's são classificados pelo tipo de sistema catalítico (homogêneo ou heterogêneo) e pela utilização ou não de radiação no mecanismo de geração das espécies oxidantes ¹⁸.

A fotocatalise heterogênea é um tipo de POA em que a reação de degradação das moléculas orgânicas ocorre em presença de radiação e o mecanismo do processo é acelerado pela presença de um catalisador suspenso em fase diferente do meio reacional, geralmente um semicondutor. Nesse tipo de processo, a irradiação do semicondutor com fótons de energia igual ou superior à do seu *band gap* e a consequente absorção desses fótons pela sua estrutura induz a migração de elétrons da banda de valência para a banda de condução, ocorrendo a formação

de pares elétron-buraco, altamente reativos, que podem sofrer diversas reações subsequentes com as espécies presentes no meio reacional, oxidando gradativamente o material orgânico de partida ¹⁹.

A Figura 3 ilustra o mecanismo geral de fotoexcitação de um semiconductor e catálise de reações com formação de espécies oxidativas, tal qual em processos fotocatalíticos. A partir deste esquema, é possível depreender que a eficiência de processos fotocatalíticos em geral depende da energia da radiação incidente no material, que deve ser igual ou superior à energia de seu *band gap*, da taxa em que os pares elétron-buraco formados sofrerão recombinação e também do equilíbrio entre absorção e adsorção da molécula orgânica na superfície do semiconductor ¹⁹.

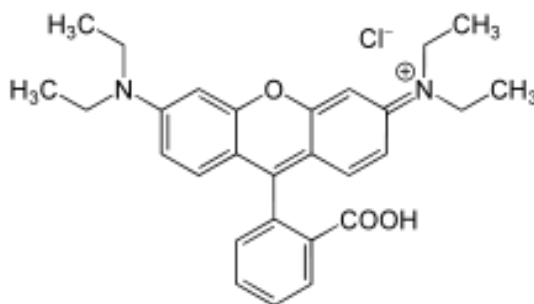
Figura 3 - Mecanismo simplificado de um processo fotocatalítico.



Fonte - C. S. Ribeiro, 2016 & A. B. Trench *et. al.*, 2018 ^{19,20} (adaptado).

Uma molécula orgânica de muito interesse no estudo de processos fotocatalíticos é a Rodamina B (RhB), apresentada na Figura 4, corante amplamente utilizado como biomarcador devido à sua fluorescência facilmente detectável. Dependendo da natureza do semiconductor empregado como catalisador, a fotodegradação da RhB pode ocorrer seguindo um mecanismo concertado de deetilação ou através da decomposição gradual da sua estrutura conjugada ^{21,22}.

Figura 4 - Estrutura da molécula de Rodamina B em solução aquosa e presença de prótons (meio ácido).



Fonte - L. L. da Costa, 2009²³ (adaptado).

1.6 MOLIBDATO DE BISMUTO

1.6.1 Propriedades estruturais, morfológicas e ópticas

Sabe-se que as matrizes de molibdatos destacam-se em diversas áreas devido a sua alta estabilidade química, física e térmica, bem como o alto coeficiente de absorção de raios-X e alta geração de luz. O bom coeficiente de absorção e alto índice de refração permitem também uma eficiente transferência de energia da matriz para possíveis íons dopantes. Além disso, molibdatos possuem baixa energia de fônon que podem minimizar as perdas de energia devido às transições não radiativas, aumentando desta forma a eficiência quântica dessas transições²⁴. Recentemente, dentre os óxidos semicondutores existentes, os contendo o elemento bismuto têm atraído muita atenção devido às suas propriedades ferroelétricas, de condutividade iônica, supercondutividade e atividades catalíticas e ópticas²⁵.

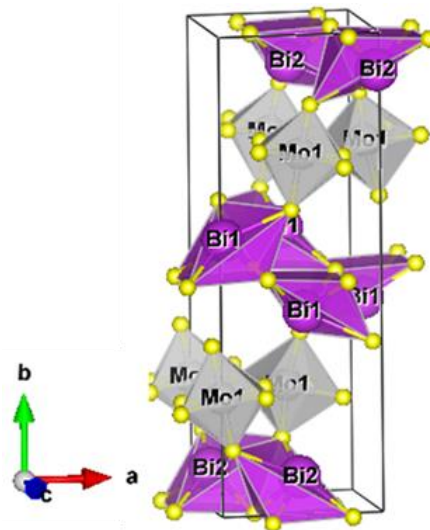
Os molibdatos de bismuto são descritos pela fórmula geral $\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot n\text{MoO}_3$, em que $n = 3, 2, 1$ para as fases α, β e γ , respectivamente²⁶. A fase $\gamma\text{-Bi}_2\text{MoO}_6$ possui arranjo ortorrômbico e possui padrão de difração de raios-X registrado na ficha cristalográfica *Inorganic Crystal Structure Database* (ICSD) No. 20-1685, com atribuições de índices de Miller-Bravais de acordo com o PDF indexado 71-2086.

O molibdato de bismuto é constituído por camadas do tipo *perovskita* $(\text{MoO}_4)^{2-}$ e do tipo fluorita $(\text{Bi}_2\text{O}_2)^{2+}$ intercaladas e apresenta estrutura ortorrômbica à temperatura e pressão ambientes. Esta fase cristalina pertence à simetria do grupo espacial $Pca2_1 (C_{2v}^5)$ e, para sua estrutura ideal, existem seis modos Raman ativos $(2A_{1g} + B_{1g} + 3E_g)$ previstos pela teoria dos grupos e nove outros ativos no infravermelho $(4A_{2u} + 5E_u)$ ^{27,28}. Os modos $(A_{1g} + A_{2u} + E_u)$ correspondem a vibrações de estiramento simétricas e assimétricas dos octaedros MoO_6 nas

camadas do tipo *perovskita*, ($E_g + 2E_u + A_{2u} + B_{2u}$) a vibrações de deformação angular de MoO_6 , ($B_{1g} + E_g + A_{2u} + E_u$) a vibrações de estiramento e deformação angular das camadas do tipo fluorita, ($A_{1g} + E_g$) a movimentos de translação de átomos de Bi e ($A_{2u} + E_u$) referem-se a vibrações envolvendo movimentos de translação de átomos Bi e Mo. As regras de seleção espectroscópicas estabelecem que os modos A_1 , B_1 e B_2 são ambos ativos no Raman e infravermelho, enquanto os modos A_2 são ativos apenas no Raman ^{27,28}.

A estrutura $Pca2_1$ de Bi_2MoO_6 pode ser descrita como uma fase derivada da condensação de três modos de deslocamento (B_{mab} , A_{bam} e F_{2mm}) do grupo espacial $I4/mmm$, que consiste em uma estrutura tetragonal de corpo centrado de alta simetria, transformando-se através das representações irreduzíveis X_3^+ , X_2^+ e Γ_5^- . A distorção da simetria Γ_5^- (E_u) fornece ferroeletricidade aos compostos da classe *Aurivillius*. As distorções de simetria X_3^+ e X_2^+ correspondem às rotações do octaedro rígido MoO_6 ^{27,29}. A Figura 5 apresenta a célula unitária do arranjo ortorrômbico do molibdato de bismuto. A estrutura contém dois sítios distintos de bismuto, ambos hexacoordenados e, portanto, quimicamente similares, organizados em camadas $(\text{Bi}_2\text{O}_2)^{2+}$ do tipo fluorita, além de sítios equivalentes de molibdênio hexacoordenado, em octaedros de MoO_6 arranjados em camadas do tipo *perovskita*.

Figura 5 - Célula unitária do arranjo ortorrômbico de Bi_2MoO_6 .



Fonte - Arquivo próprio.

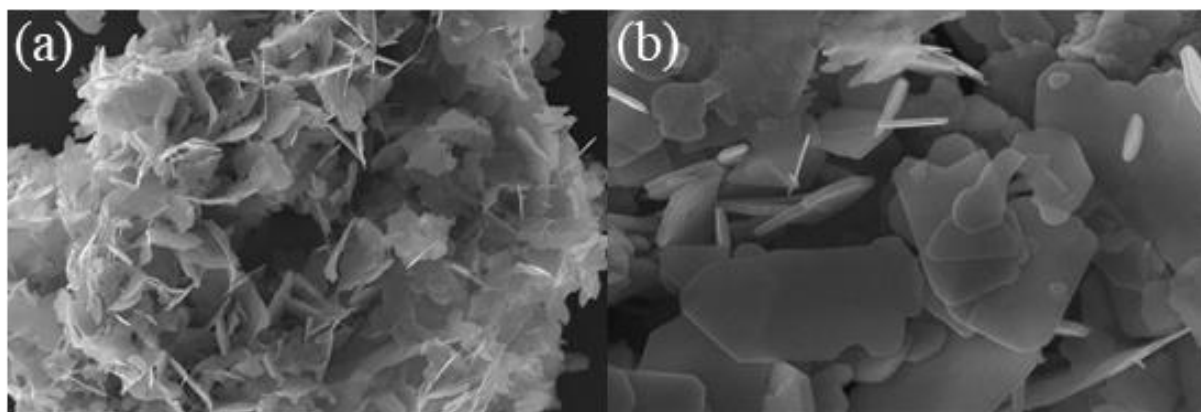
O molibdato de bismuto possui bom desempenho em fotocatalise, catalise, como sensor de gás e no campo de condução iônica devido a excelentes propriedades elétricas e ópticas intrínsecas, além da alta capacidade de armazenamento de oxigênio. O molibdato de bismuto possui *band gap* de aproximadamente 2.5 eV e por isso é capaz de absorver luz visível, tornando-se um bom candidato para fotodegradação de poluentes orgânicos em água.

Recentemente nanoestruturas na forma de flor foram obtidas usando o método mecânico químico para degradação da Rodamina B e Alaranjado de metila ³⁰. A principal aplicação do Molibdato de bismuto publicado na literatura envolve a junção deste com o Ag_3PO_4 para degradação de Rodamina B e Azul de metileno sob luz visível ³¹. Além disso, Molibdato de bismuto foi usado como catalisador em sínteses orgânicas e como sensor de gás ³² devido ao baixo valor de *band gap*, resultado da hibridização entre os estados do 2s do Bi e 2p do O ³³.

O íon Bi^{3+} possui propriedades inorgânicas, tais como carga, raio iônico e esfera de coordenação muito similares a íons terras-raras trivalentes ^{34,35} e, empregado como contra íon em matriz de molibdato pode apresentar favorecimento da difusão dos terras-raras em tal matriz quando esta é submetida a processos de dopagem, bem como a intensificação de processos de transferência de energia, propriedades essas que permitem a obtenção de fósforos LED que possuam amplas aplicações e excelentes qualidades. São ainda características interessantes de Bi^{3+} o fato de não apresentar toxicidade a seres humanos e ao meio ambiente e não possuir potencial carcinogênico ³⁶.

Micrografias obtidas pela técnica de microscopia eletrônica de varredura (MEV) de amostras da fase ortorrômbica de Bi_2MoO_6 (Figura 6) estabelecem a morfologia "flake-like" como a mais comum, em que as partículas se apresentam em forma de plaquetas, conforme relatado por Y. Zhu *et. al.*, 2016 e L. Xie *et. al.*, 2008 ^{37,38}. A fase ortorrômbica possui pronunciado crescimento cristalino anisotrópico devido à natureza em camadas do Bi_2MoO_6 , com dimensões muito menores na direção (001) ^{29,39}.

Figura 6 - Micrografias obtidas por MEV para as amostras de Bi_2MoO_6 nas magnificações (a) 40,00 kX e (b) 100,00 kX.



Fonte - Arquivo próprio.

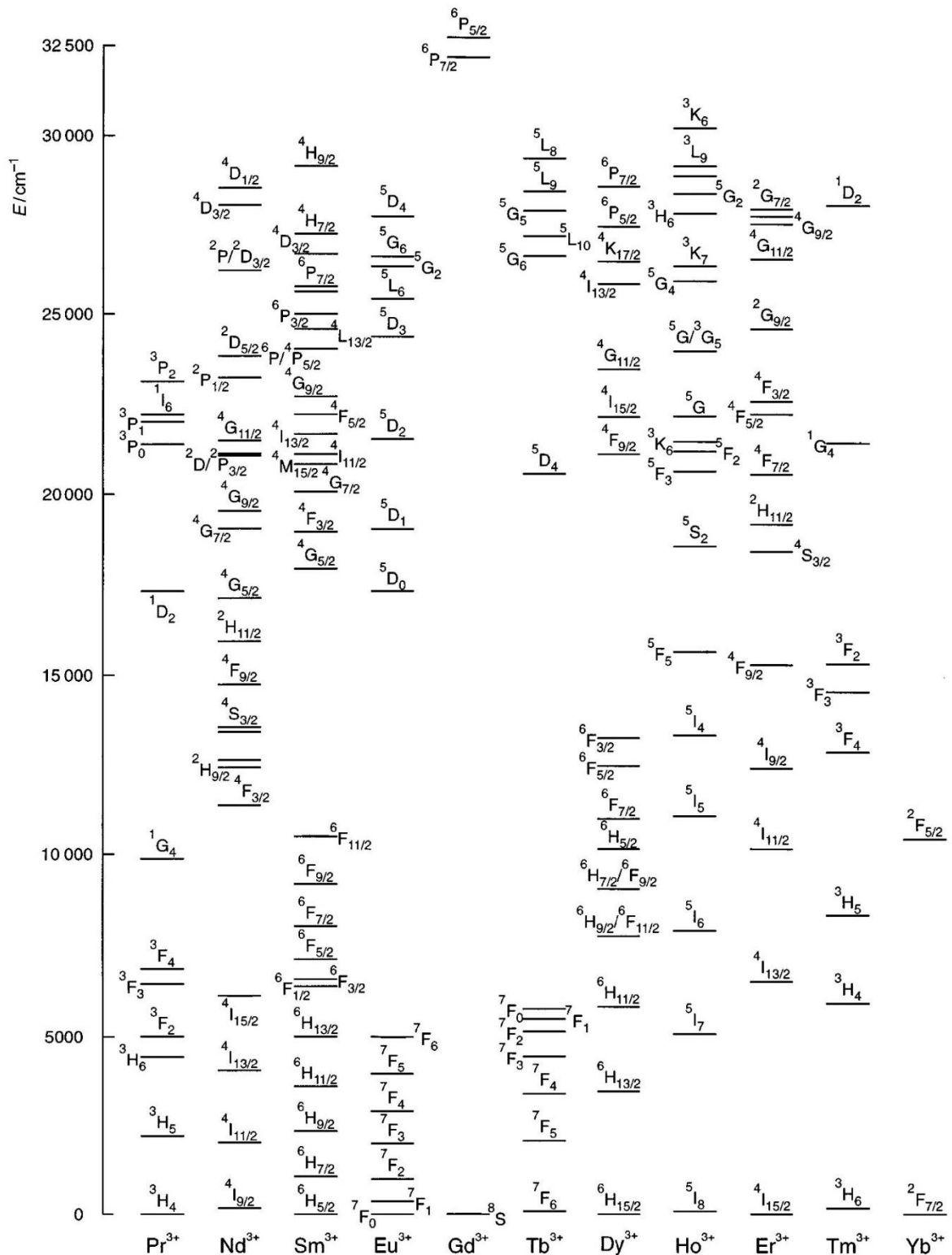
1.6.2 Dopagem de Bi₂MoO₆ para melhoria de propriedades

A dopagem é um dos artifícios mais utilizados na síntese dos materiais para estudo da matriz e aperfeiçoamento das propriedades dos materiais. Ela pode provocar modificações nas estruturas dos materiais induzindo defeitos que permitem o estudo físico-químico aprofundado da matriz, além de melhorar as propriedades elétricas, ópticas, fotoluminescentes e fotocatalíticas. A dopagem pode também alterar a energia das superfícies dos materiais podendo provocar mudanças na morfologia.

Encontra-se na literatura trabalhos com molibdatos de bismuto dopados com Eu³⁺ 40-44, metais de transição (Ti⁴⁺, Mn²⁺, Cu²⁺ e Zn²⁺) 45, codopagens com Tb/Eu, Dy/Sm, Er/Nd 46, (Gd, Ho, Yb)⁴⁷, Tb/Eu 48, Ce 49, *self doping* 50, Zn 51 e Pd 52. Estes estudos tiveram como foco a fotocatalise, utilizando métodos de síntese considerados não muito baratos e que demandaram longo tempo de reação. Outros trabalhos mais recentes tratam da luminescência de molibdato de bismuto polifásico dopado com Eu³⁺ 53, da capacidade de fotorredução de CO₂ do composto puro 54, da dopagem com carbono para aplicação em terapia fotodinâmica 55 e também em alternativas de rota de síntese com diferentes surfactantes 26. A dopagem com íons terra-raras, em especial o Eu³⁺, é amplamente utilizada para a produção de fósforos LED, devido às suas transições espectroscópicas bem conhecidas. Os níveis de energia de alguns dos principais íons de terras-raras utilizados em dopagens estão apresentados na Figura 7.

Os íons terras-raras comportam-se espectroscopicamente sob influência de um campo central e, dessa forma, a magnitude das interações spin-órbita nos íons prevalece sobre as interações eletrostáticas com os ligantes. Apesar disso, o Hamiltoniano de campo ligante para esses sistemas exerce efeito sobre os estados ^{2S+1}L_J de íons terras-raras e, embora o campo cristalino de seu ambiente químico cause apenas um leve desdobramento de seus níveis de energia, sua atuação é crucial para estes íons comportarem-se como sondas espectroscópicas 56.

Figura 7 - Diagrama parcial de níveis de energia $^{2S+1}L_J$ dos íons trivalentes de algumas terras-raras em LaCl_3 .



Fonte - M. A. Guedes, 2007⁵⁶.

1.6.3 Métodos de síntese

A maioria dos trabalhos envolvendo matrizes de molibdato de bismuto exploram métodos de síntese hidrotermal convencional, solvotermal, por reação no estado sólido ou processo com ácido cítrico (Método Pechini), além de sínteses com vários tipos de surfactantes^{26,39}. Esses métodos necessitam de altas temperaturas, longos tempo de síntese e/ou processamento, além de gerarem materiais nem sempre homogêneos e reprodutíveis. Além disso, para uma boa eficiência luminescente os materiais devem ser altamente cristalinos e não aglomerados para que os íons emissores apresentem bom rendimento quântico. O método hidrotermal assistido por micro-ondas (HAM) permite a obtenção de materiais cristalinos a partir da dissolução de precursores solúveis em solução aquosa sob temperatura e pressão, em sistema fechado⁵⁷. Este método apresenta uma cinética de reação maior, além de possibilitar a obtenção de diferentes morfologias, fases altamente puras, melhor rendimento, maior reprodutibilidade, menor tempo de processamento e baixo consumo de energia elétrica, sendo uma aposta que possui atributos para tornar o molibdato de bismuto um material multifuncional competitivo.

1.7 MATERIAIS HÍBRIDOS, NANOCOMPÓSITOS, MOF's E HETEROJUNÇÕES

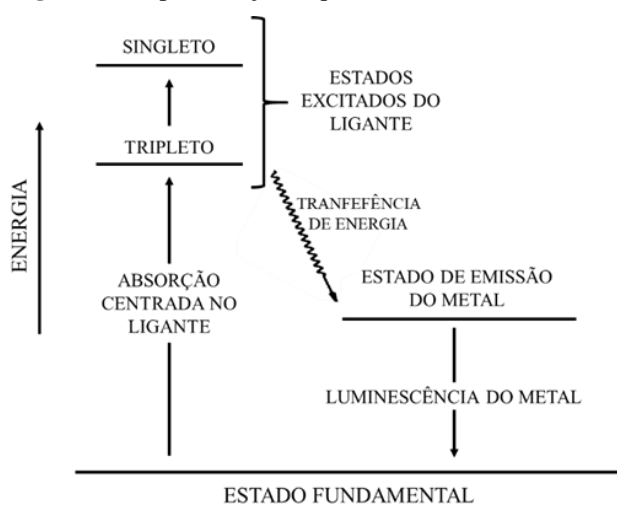
Os materiais híbridos e nanocompósitos orgânico-inorgânicos, além de materiais com heterojunções, estão atraindo interesse de estudo recentemente pelo fato de exibirem propriedades que combinam as vantagens dos materiais de forma combinada, o que permite vasta possibilidade de aplicações em meio ambiente, energia e saúde⁵⁸⁻⁶⁰. Íons lantanídeos são substituintes muito utilizados em fluoróforos orgânicos, pois os seus complexos são fotoquimicamente estáveis, exibindo tempos de vida luminescente longos e picos de emissão bem definidos devido a transições forçadas de dipolo elétrico⁶¹.

A utilização de Eu^{3+} associado a um ligante orgânico em materiais híbridos tem como um de seus objetivos a fabricação de luminóforos vermelhos para a obtenção de luz branca em diodos emissores de luz (LEDs), partindo do princípio de que a luz branca pode ser obtida pela associação de luminóforos azuis, verdes e vermelhos⁵⁸.

O ligante orgânico desempenha papel de antena nesse tipo de material híbrido, aumentando a intensidade de emissão luminescente do metal devido à presença de grupos cromóforos^{58,59,62-66}. Espera-se que uma antena eficiente torne a luminescência do metal muito

mais intensa do que a obtida com a excitação do metal, uma vez que os íons lantanídeos são caracterizados por coeficientes de absorção molar muito baixos ⁶⁷. Os complexos orgânico-inorgânicos obtidos pela associação de íons terra-raras e ligantes orgânicos podem ser considerados dispositivos moleculares de conversão de luz, pois são capazes de transformar a luz absorvida pelo ligante em luz emitida pelos íons metálicos através de uma transferência intramolecular de energia ⁶⁷, conforme demonstrado na Figura 8 abaixo.

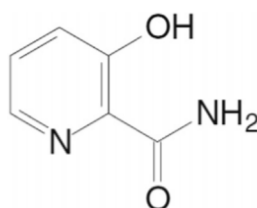
Figura 8 - Representação esquemática do Efeito Antena.



Fonte - N. Sabbatini *et. al.*, 1996 ⁶⁷ (adaptado).

O composto 3-hidroxicolinamida (Hhpa), cuja fórmula estrutural está apresentada na Figura 9, é um ligante aromático componente da virginiamicina S (VS), um hexapeptídeo que atua como antibiótico promovendo o bloqueio da síntese proteica em bactérias existentes nos ribossomos. O resíduo de 3-hidroxicolinil é capaz de absorver luz visível, sendo responsável pelas propriedades complexantes e pela transferência de prótons para o peptídeo VS ⁵⁸. Acredita-se que a complexação da espécie hpa (ligante desprotonado) com as terras-raras ocorre através do oxigênio do grupo fenolato com a participação da amida do grupo carboxílico ⁶⁸.

Figura 9 - Fórmula estrutural da 3-hidroxicolinamida (Hhpa).



Fonte - Arquivo próprio.

Os nanocompósitos e materiais com heterojunções inserem-se no mesmo contexto, em que se busca a melhoria de propriedades de materiais multifuncionais. O entendimento de processos que envolvem transferência interfacial de energia, o alinhamento das bandas de condução e valência, potenciais autocriados e reconstruções iônicas e eletrônicas constituem importante desafio no desenho de interfaces de óxidos com funcionalidades ajustáveis em dispositivos eletro-ópticos ⁶⁹. Nanocompósitos constituem um método muito comum de obter aumento do tempo de vida da separação de portadores de carga durante fotoexcitação. Utilizando semicondutores com *band gap* adequado, a heteroestrutura de um nanocompósito atua como uma barreira de separação, diminuindo a taxa de recombinação de pares elétron-buraco ⁷⁰⁻⁷³.

No caso do Bi_2MoO_6 , uma estratégia amplamente utilizada para aprimorar a eficiência de separação entre pares elétron-buraco é formar heteroestruturas acoplado esse material a outros semicondutores à base de bismuto, como Bi_2O_3 ⁷⁴, BiOI ⁷⁵, BiOCl ⁷⁶, BiVO_4 ⁷⁷, a óxidos metálicos como TiO_2 ⁷⁸ e CeO_2 ⁷⁹, a sulfetos metálicos como MoS_2 ⁸⁰ e WS_2 ⁸¹, ou ainda acoplado o Bi_2MoO_6 a $\text{g-C}_3\text{N}_4$ ⁸²⁻⁸⁴, dentre outros.

Estruturas metalo-orgânicas (MOF's - *metal organic frameworks*) também são uma classe de nanocompósitos extensamente estudada na atualidade. Um material com morfologia bem definida e defeitos introduzidos (por dopagem, por exemplo) possui sítios que funcionam como armadilhas de elétrons (ou buracos) e podem ser eficientes na supressão da recombinação de pares elétron-buraco fotogerados. Nos MOF's, o metal decorado ou nanopartículas de carbono podem facilitar a transferência dos portadores de carga entre as bandas de condução e valência e, conseqüentemente, melhorar a separação entre elétron e buraco ⁸⁵.

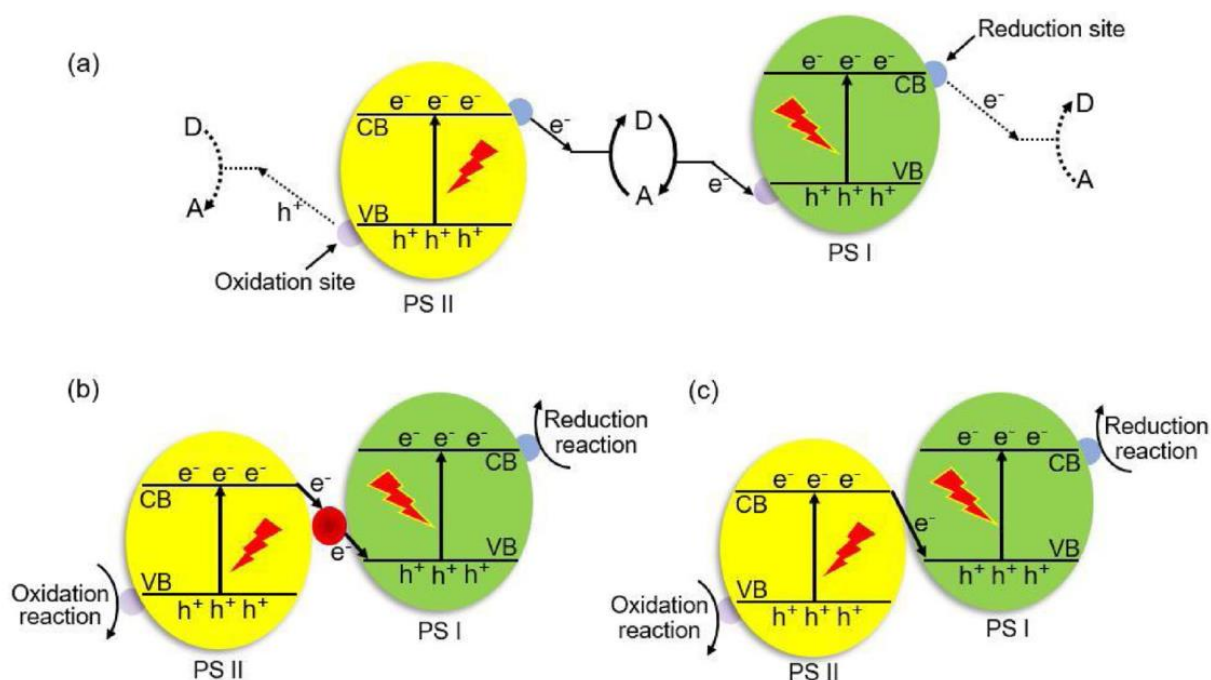
T. Feng *et. al.* ⁸⁵ afirma que um modo mais efetivo de melhorar a eficiência fotocatalítica de semicondutores multifuncionais consiste na introdução de polímeros conjugados condutores em suas estruturas, construindo uma heteroestrutura do tipo MOF, em que a estrutura orgânica atua como um semicondutor do tipo *p*. W. Xue *et. al.* ⁸⁶ relata que há algumas possibilidades que podem ser seguidas na construção de materiais heteroestruturados, através de “esquemas-Z”, que mimetizam a ocorrência das quatro etapas principais de uma reação fotocatalítica natural: (i) geração de pares elétron-buraco pela absorção de luz solar, (ii) separação e transferência dos portadores de carga fotogerados, (iii) formação de sítios redox e reações de oxidação e redução na superfície do fotocatalisador, e (iv) recombinação dos portadores de carga na superfície do catalisador ou no “bulk”. Essas quatro etapas resumem o processo esquemático apresentado anteriormente na Figura 3.

W. Xue *et. al.* ⁸⁶ estabelece que sistemas fotocatalíticos artificiais podem ser de três tipos: tradicional, todo no estado sólido e direto. A Figura 10.a apresenta um esquema-Z para um sistema fotocatalítico tradicional. Esse tipo de sistema reacional consiste de dois catalisadores (PS I e PS II) e mediadores eletrônicos redox (par doador/aceptor A/D), sem contato entre as superfícies dos catalisadores. Uma deficiência apresentada por esse sistema é o fato de os mediadores poderem absorver energia luminosa, reduzindo a quantidade de fótons que separam e transferem os portadores de carga. Esses mediadores podem ainda reagir com os sítios redox, diminuindo o número de elétrons e buracos fotogerados.

Um esquema-Z de sistema fotocatalítico todo em estado sólido (Figura 10.b) consiste de dois catalisadores conectados por mediadores eletrônicos, em contato com a interface entre os semicondutores. Metais nobres e materiais condutores como grafeno são comumente empregados como mediadores. Nesse tipo de sistema, a ausência de mediadores redox previne a reação com os sítios de oxidação e redução dos fotocatalisadores, entretanto a utilização de mediador sólido pode causar efeito de blindagem, diminuindo a eficiência de transferência dos portadores de carga.

Já em um sistema fotocatalítico de esquema-Z direto (Figura 10.c), proposto inicialmente por J. Yu *et. al.* ⁸⁷, os elétrons fotogerados na banda de condução do fotocatalisador PS II podem se recombinar diretamente com os buracos fotogerados na banda de valência do fotocatalisador PS I. Isso previne os possíveis problemas que ocorrem nos esquemas-Z tradicional e todo em estado sólido, além de apresentarem certa resistência a processos corrosivos, pois os elétrons gerados são rapidamente consumidos pelos buracos do outro fotocatalisador.

Figura 10 - (a) Sistema fotocatalítico de esquema-Z tradicional, (b) sistema fotocatalítico de esquema-Z todo em estado sólido e (c) sistema fotocatalítico de esquema-Z direto.



Fonte - W. Xue *et. al.*, 2020⁸⁶.

Diante do exposto, observa-se que, além da dopagem, existem outras estratégias a que os cientistas recorrem na confecção de materiais multifuncionais e as heteroestruturas como MOF's, materiais híbridos, nanocompósitos e estruturas com heterojunções são exemplos de artifícios empregados na busca pela melhoria de propriedades desses materiais à base de semicondutores.

2 OBJETIVOS

O presente trabalho tem como objetivos utilizar aspectos da Ciência de Materiais aplicados no estudo de semicondutores inorgânicos, enumerar e discutir propriedades do molibdato de bismuto (Bi_2MoO_6) como material multifuncional, elencar uma breve visão do estado da arte no desenvolvimento de materiais fotônicos e fotocatalisadores, destacar as estratégias sintéticas e ferramentas utilizadas para modulação das propriedades de materiais multifuncionais e apresentar uma discussão baseada em trabalhos recentes que empregam diferentes abordagens para resolver os desafios emergentes no desenvolvimento de materiais multifuncionais à base de molibdato de bismuto nas áreas de fotônica e fotocatalise.

3 DISCUSSÃO

3.1 APLICAÇÃO DE Bi_2MoO_6 NA ÁREA DE FOTÔNICA

3.1.1 A Ciência Fotônica e os Fósforos LED

A fotônica é o ramo da ciência responsável por estudar a geração, emissão, transmissão, modulação, processamento de sinal, mudança de amplificação e detecção da luz, abrangendo suas aplicações técnicas nas regiões ultravioleta, visível e infravermelho do espectro eletromagnético. O termo “fotônica” surgiu como consequência do desenvolvimento dos primeiros dispositivos emissores de luz e semicondutores multifuncionais no início da década de 1960 e das fibras ópticas nos anos 1970. Atualmente, os diodos emissores de luz (LEDs) são os materiais fotônicos de maior interesse científico e comercial ⁸⁸.

Um bom fósforo *LED* (Light Emitting Diode) deve possuir forte absorção de luz, alto rendimento quântico, satisfatória pureza de cor e temperaturas adequadas de *quenching* para aplicação em dispositivos eletro-ópticos. Fontes de luz com materiais no estado sólido baseado em chips semicondutores InGaN emissores no azul se tornaram uma revolução na indústria de iluminação depois da descoberta do diodo emissor azul por S. Nakamura em 1991. No entanto, a mistura da luz azul emitida pelo diodo e a luz amarela emitida pelo fósforo $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}^{3+}$ (YAG:Ce) geralmente gera uma luz branca fria devido a deficiência do componente vermelho do espectro. Para suprir esta necessidade, alguns fósforos vermelhos são adicionados à fonte de luz. Estes são na maioria das vezes, fósforos vermelhos baseados em nitretos que são muito caros e requerem técnicas de síntese sofisticadas. Outra forma de produzir luz branca no estado sólido é empregando chip de LED emissor no UV próximo e revesti-lo com fósforos vermelho, verde e azul. A vantagem deste método é a seleção ampla de fósforos comparado à excitação do LED azul. Materiais inorgânicos dopados com terras raras são os mais utilizados como ativadores nesta abordagem ⁸⁸.

Como há fósforos eficientes emissores no azul ($\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Eu}^{2+}$) e verde ($\text{SrSi}_2\text{O}_2\text{N}_2:\text{Eu}^{2+}$, $\text{Ba}_2\text{SiO}_4:\text{Eu}^{2+}$), o foco principal está na procura de novos fósforos emissores na região do vermelho que sejam úteis e relativamente baratos. Além disso, os requisitos para fósforos LED incluem absorção forte da radiação do LED, alta temperatura termal de *quenching*, alto rendimento quântico, estabilidade química e térmica excelentes e ausência de saturação da emissão em altos fluxos. Materiais dopados com európio trivalente são geralmente considerados bons candidatos para fósforos emissores no vermelho para LEDs. Por outro lado,

íons Eu^{3+} possuem baixa força de absorção devido à natureza de spin e paridade proibida das transições intraconfiguracionais $[\text{Xe}]4f^6 \rightarrow [\text{Xe}]4f^6$.

No entanto, nas matrizes de molibdatos, tungstatos, niobatos e vanadatos, estas transições, especialmente em comprimentos de onda curto ($< 400 \text{ nm}$), se tornam forte devido à mistura com a Banda de Transferencia de Carga (BTC) localizada em baixa energia. A posição da BTC depende do material hospedeiro bem como as emissões do íon Eu^{3+} . Dessa forma, selecionando uma matriz apropriada pode-se obter absorção forte bem como um perfil de emissão desejada. Além disso, cromatos, molibdatos e tungstatos dopados com terra rara atraem muita atenção devido à aplicações nas áreas de laser, cintiladores, *upconverters*, e bio-imagem. Estes exemplos reforçam a versatilidade destes materiais e o grande interesse em aprofundar ainda mais seu estudo ^{88,89}.

3.1.2 Utilização de Eu^{3+} na confecção de fósforos LED do tipo $(\text{Bi}_{2-x}\text{Eu}_x)\text{MoO}_6$

Como já relatado, materiais dopados com Eu^{3+} são bons candidatos para fósforos emissores na região do vermelho. Somado a isso, esses materiais tornam-se atraentes por seu uso como sonda intrínseca em virtude do estado fundamental 7F_0 não degenerado e multipletos $^{2S+1}L_J$ não sobrepostos do Eu^{3+} . Este íon é sensível à simetria da rede local e como consequência pode ser usado para identificar mudanças no ambiente químico. Estas vantagens advêm da sua configuração eletrônica ($[\text{Xe}]4f^6$) que também resulta em uma luminescência pura e forte na região do vermelho quando excitado na região UV do espectro eletromagnético. Como consequência, estes materiais são interessantes para usos como fósforos em displays, lasers, no campo da bio-medicina, magnetos e em outros dispositivos ópticos ⁹⁰⁻⁹³.

A excitação direta dos íons Eu^{3+} é um processo relativamente ineficiente devido ao caráter proibido das transições 4f, mas quando inseridos na matriz inorgânica de molibdato de bismuto, pode exibir emissão luminescente eficiente quando excitado na região do UV-Vis. Estes materiais possuem várias vantagens como deslocamento Stokes alto, espectro bem definido, tempo de vida longo, alta estabilidade química e fotoquímica, baixa toxicidade, e *photobleaching* reduzido como resultado da proteção dos elétrons 4f ⁹⁴. O íon Eu^{3+} já vem sendo utilizado para aumentar a luminescência ou as propriedades intrínsecas de várias matrizes de tungstato ⁹⁵⁻¹⁰³. Esses trabalhos possuem como aspecto central a quantidade de Eu^{3+} para obter a máxima intensidade luminescente, especialmente relacionada à transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$. Além disso, estes trabalhos estudaram a influência do Eu^{3+} no comportamento estrutural, óptico e morfológico destes materiais. Por outro lado, a eficiência luminescente baixa torna uma

limitação para aplicação direta destes materiais. Logo, há um interesse significativo em aumentar a intensidade das emissões do Eu^{3+} e desenvolver novos materiais como potenciais aplicações em várias áreas de tecnologia.

Todos os íons trivalentes de terras raras no seu estado fundamental têm a configuração eletrônica $[\text{Xe}]4f^n$. As configurações eletrônicas dos lantanídeos são representadas pelo número quântico de momento angular orbital L (0, 1, 2, 3, correspondentes às letras S, P, D, F), pelo número quântico do momento angular de spin S e pelo número quântico de momento angular total, J , resultando nos termos espectroscópicos $^{2S+1}L_J$. A posição dos níveis resulta da repulsão intereletrônica, interação spin-órbita e do ambiente de coordenação do campo ligante. Cada nível J tem uma degenerescência de $2J+1$ subníveis. A quebra da degenerescência depende da simetria do ambiente ao redor do íon emissor. A Tabela 2 apresenta as propriedades espectroscópicas dos íons Eu^{3+} em um ambiente de baixa simetria.

Tabela 2 - Principais bandas de emissão do Eu^{3+}

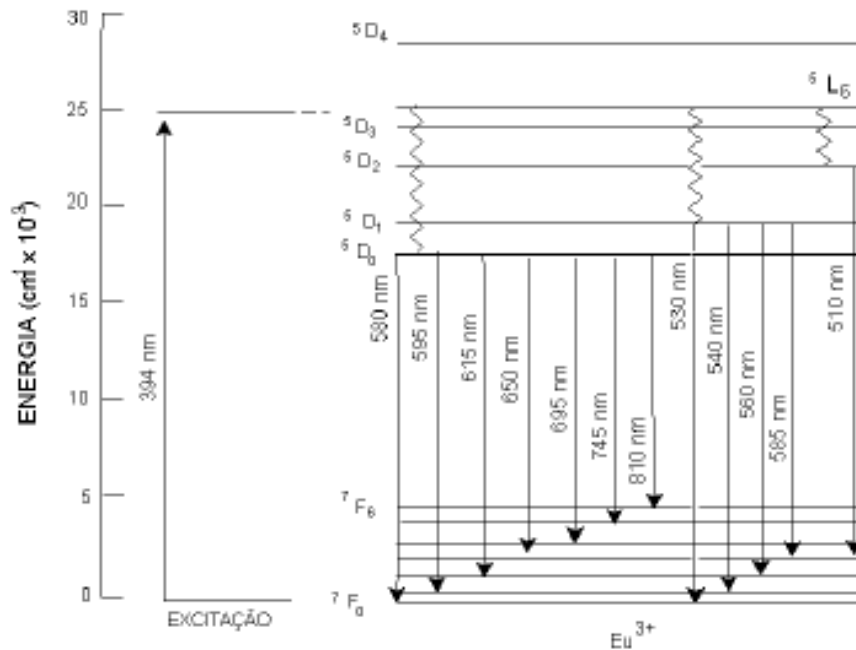
Transições	Comprimento de onda (nm)	Número máximo de bandas
$^5D_0 \rightarrow ^7F_0$	580	1
$^5D_0 \rightarrow ^7F_1$	590	3
$^5D_0 \rightarrow ^7F_2$	612	5
$^5D_0 \rightarrow ^7F_3$	650	7
$^5D_0 \rightarrow ^7F_4$	695	9

Fonte - M. A. Guedes, 2007⁵⁶.

O uso do Eu^{3+} na luminescência está baseado em suas propriedades ópticas mais vantajosas quando comparadas com as de outros terras raras. Além da luminescência na região do vermelho, outros atrativos relacionados ao seu uso, como sonda espectroscópica, estão baseados em: (i) níveis 5D_J ($J=0-3$) bem separados dos níveis 5F_J ($J'=0-6$); (ii) nível emissor 5D_0 e nível fundamental 7F_0 são não degenerados; (iii) nível emissor 5D_0 e nível fundamental 7F_0 é permitido por dipolo elétrico forçado quando o íon está em um sítio de baixa simetria; (iv) a transição dipolo-magnética $^5D_0-^7F_1$ é permitida e tomada como transição de referência; (v) transição hipersensível $^5D_0-^7F_2$ pode fornecer informações sobre o caráter covalente da ligação entre a terra rara e o ligante; (vi) tempo de decaimento luminescente do nível 5D_0 é longo (ms) e possui amplo deslocamento Stokes quando excitado diretamente no nível 5L_6 (~394 nm)⁹⁷.

A Figura 11 apresenta os níveis de energia do íon Eu^{3+} . A emissão deste íon consiste usualmente de linhas na região espectral vermelha.

Figura 11 - Níveis de energia do íon Eu^{3+} .



Fonte - M. A. Guedes, 2007⁵⁶ (adaptado).

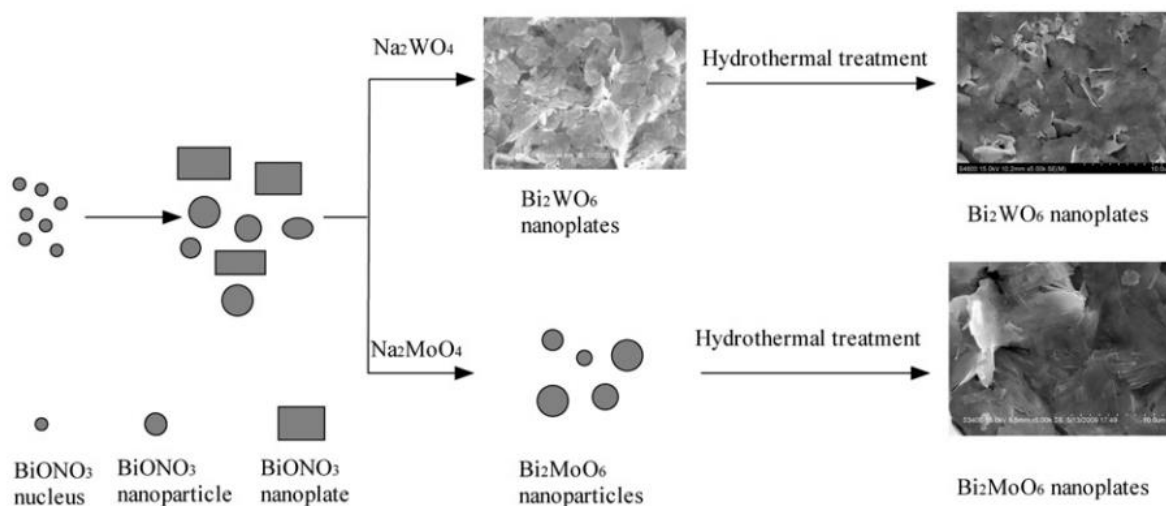
Graças aos picos abundantes do Eu^{3+} localizados desde o UV, passando por todo o visível até a região do IV médio, uma geração multicolorida de cristais dopados com Eu^{3+} podem ser obtidos, com particular atrativo tanto para exploração fundamental quanto para aplicações tecnológicas em iluminação moderna e no campo de displays. Fósforos dopados com Eu^{3+} exibem excelente geração de luz, propriedade de rendimento de cor, são ambientalmente corretos e apresentam estabilidade superior sob bombardeamento de elétrons. Além disso, a emissão de cor pode ser determinada e ajustada por vários fatores, como o tipo e o nível de íons dopantes, introdução de íons de não-TR, nova matriz, condição experimental, tamanho de partícula, cristalinidade e fase. Dentre essas, ajuste fino do tipo e dos níveis de dopagem são os mais eficientes e convenientes métodos em materiais *Down Conversion* (DC) and *Up Conversion* (UC)⁹⁴.

Logo, a iluminação no estado sólido usando compostos inorgânicos dopados com terras raras aparece como uma alternativa à iluminação tradicional (lâmpadas incandescentes e fluorescentes) por causa do seu baixo consumo de energia, longo tempo de vida, alta confiabilidade, melhor eficiência energética e características ambientalmente corretas^{90,91}. Por fim, o uso destes materiais no campo da astrofísica¹⁰⁴ e em sistema de detecção de raios-X⁸⁸ também está sendo explorado.

3.1.3 Alguns fósforos de Bi_2MoO_6 relatados na literatura

M. Guan *et. al.*⁴⁴ sintetizaram molibdato de bismuto puro e dopado com Eu^{3+} através do método hidrotermal convencional, a $160\text{ }^\circ\text{C}$ por 12h em autoclave. Nesse trabalho, os autores propõem um mecanismo de nucleação a partir de nanopartículas de BiONO_3 para a formação de Bi_2MoO_6 e Bi_2WO_6 , indicando que a hidrólise do precursor $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ inicia a formação dos cristais através do modelo de Ostwald ripening. São obtidos cristais com morfologia de nanoplaquetas, com forte crescimento anisotrópico. A Figura 12 apresenta um esquema do mecanismo de síntese proposto pelos autores.

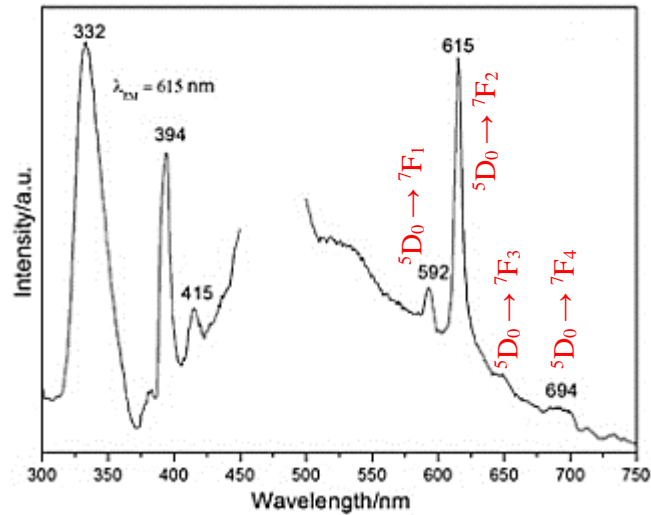
Figura 12 - Esquema do mecanismo de formação das nanoplaquetas de Bi_2MO_6 ($\text{M} = \text{W}, \text{Mo}$).



Fonte - M. Guan *et. al.*, 2012⁴⁴.

O estudo óptico no trabalho de M. Guan *et. al.*⁴⁴ apresenta as nanoplaquetas de Bi_2MoO_6 com forte absorção de luz na região do UV-Vis e *band gap* de $2,84\text{ eV}$. Os espectros de excitação e emissão da Figura 13 para a amostra de $\text{Bi}_2\text{MoO}_6:\text{Eu}^{3+}$ mostram as principais bandas do európio (III), com a transição $^5\text{D}_0-^7\text{F}_2$ em 615 nm mais intensa, indicando que a substituição dos íons Bi^{3+} por Eu^{3+} ocorreram majoritariamente em sítios sem inversão de simetria na rede de Bi_2MoO_6 . Os autores concluem com a coletânea de dados que os materiais sintetizados são candidatos promissores para futuras aplicações como marcadores fluorescentes.

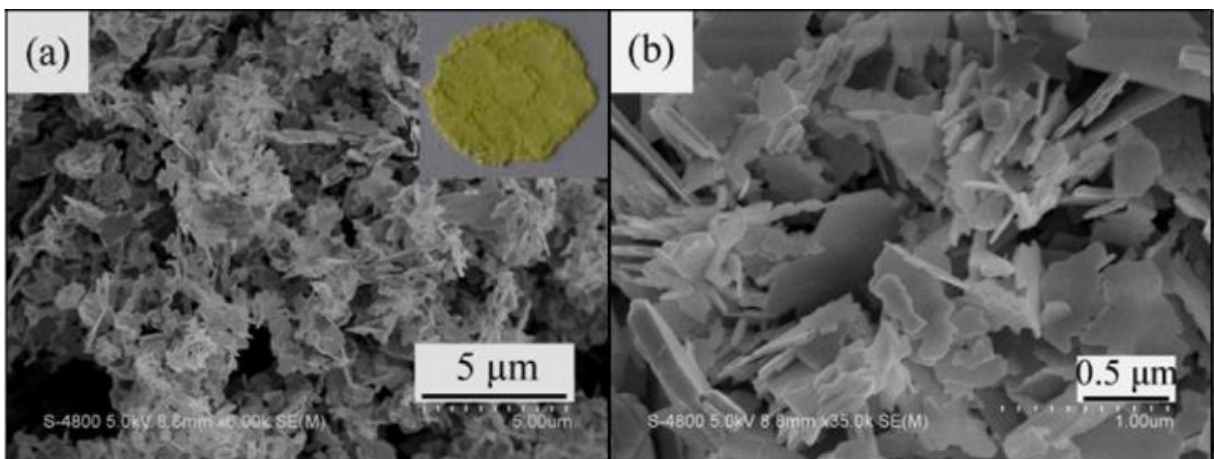
Figura 13 - Espectros de excitação e emissão da amostra de $\text{Bi}_2\text{MoO}_6:\text{Eu}^{3+}$ ($\lambda_{\text{em}} = 615 \text{ nm}$).



Fonte - M. Guan *et. al.*, 2012 ⁴⁴.

Z. J. Zhang e X. Y. Chen ⁴³ sintetizaram molibdato de bismuto puro e dopado com Eu^{3+} através do método hidrotermal convencional, a $180 \text{ }^\circ\text{C}$ por 12h em autoclave. Os cristais obtidos foram ditos de morfologia “flake-like”, conforme apresentado nas micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) na Figura 14.

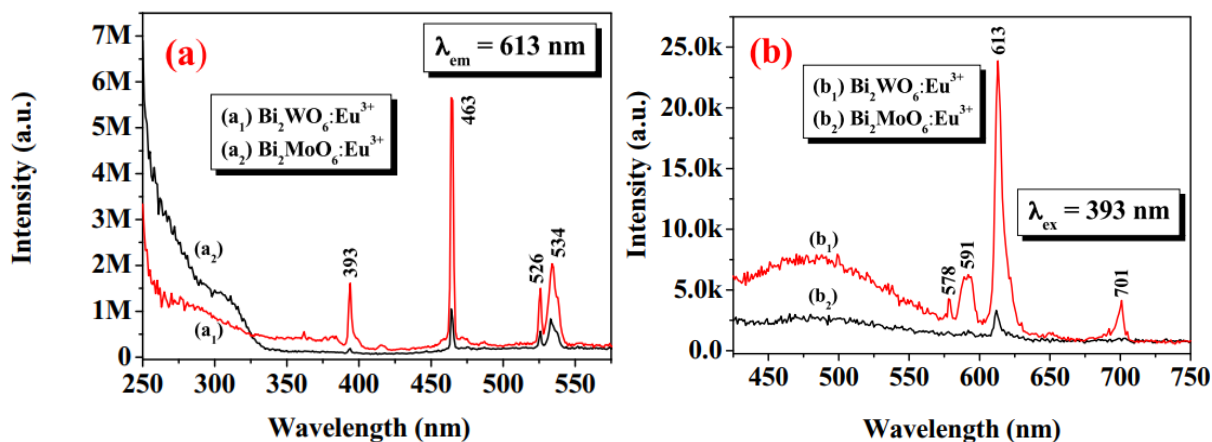
Figura 14 - Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) para as amostras “flake-like” de Bi_2MoO_6 .



Fonte - Z. J. Zhang e X. Y. Chen, 2016 ⁴³ (adaptado).

Os dados de luminescência do trabalho, mostrados na Figura 15, indicam que a amostra de $\text{Bi}_2\text{MoO}_6:\text{Eu}^{3+}$ possui comportamento fotoluminescente muito fraco, com a principal transição de Eu^{3+} em 613 nm de baixa intensidade.

Figura 15 - (a) Espectros de excitação ($\lambda_{em} = 613$ nm) e (b) espectros de emissão ($\lambda_{exc} = 393$ nm) para as amostras de $\text{Bi}_2\text{WO}_6:\text{Eu}^{3+}$ e $\text{Bi}_2\text{MoO}_6:\text{Eu}^{3+}$.

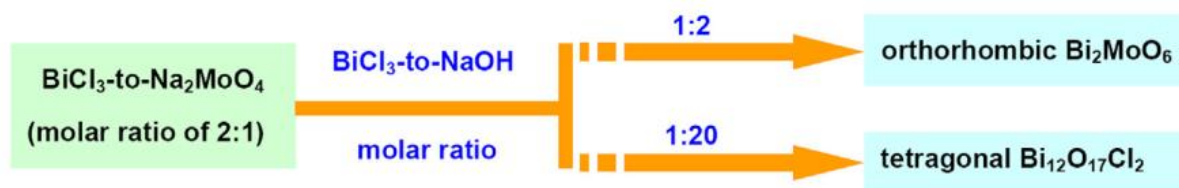


Fonte - Z. J. Zhang e X. Y. Chen, 2016⁴³ (adaptado).

Z. J. Zhang e X. Y. Chen⁴³ concluem que os íons Eu^{3+} ocupam sítios de baixa simetria e que o breve estudo da luminescência desses fósforos permite o estudo de outras estratégias para obtenção de potenciais fósforos emissores no vermelho.

Podemos inferir que, além da temperatura de síntese, as razões molares influenciam no tipo de material obtido. Os próprios autores destacam em um esquema, adaptado na Figura 16, que diferentes proporções de precursores levam à formação de diferentes produtos. A adição de 4,0 mmol de NaOH no sistema reacional indica que a síntese de molibdato de bismuto também é bastante sensível ao pH do meio.

Figura 16 - Esquema de proporções molares de reagentes para a síntese dos materiais à base de Bi e Mo.

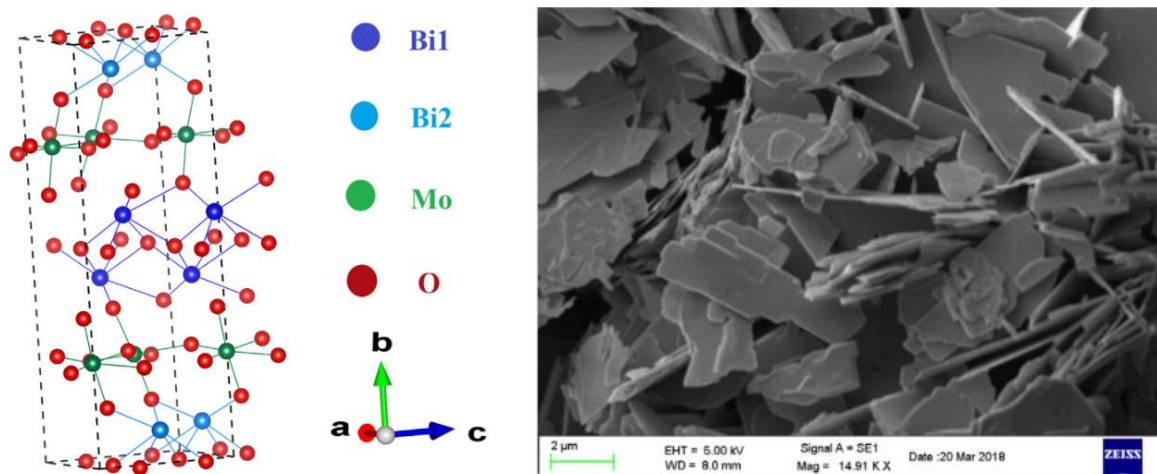


Fonte - Z. J. Zhang e X. Y. Chen, 2016⁴³ (adaptado).

P. V. Tumram *et. al.*¹⁰⁵ sintetizaram molibdato de bismuto puro e dopado com Nd^{3+} e Yb^{3+} através do método solvotermal, com pH ajustado em 8,78 pela adição de solução de amônia e sistema reacional aquecido a 180 °C por 24h em autoclave, uma metodologia bastante similar às dos trabalhos anteriormente citados^{43,44}.

O trabalho ressalta a natureza em camadas do molibdato de bismuto e sua morfologia de nanoplaquetas, conforme apresentado na Figura 17, em que é apresentada a célula unitária do material possuindo dois sítios hexacoordenados de Bi com diferentes comprimentos de ligação e a micrografia do material.

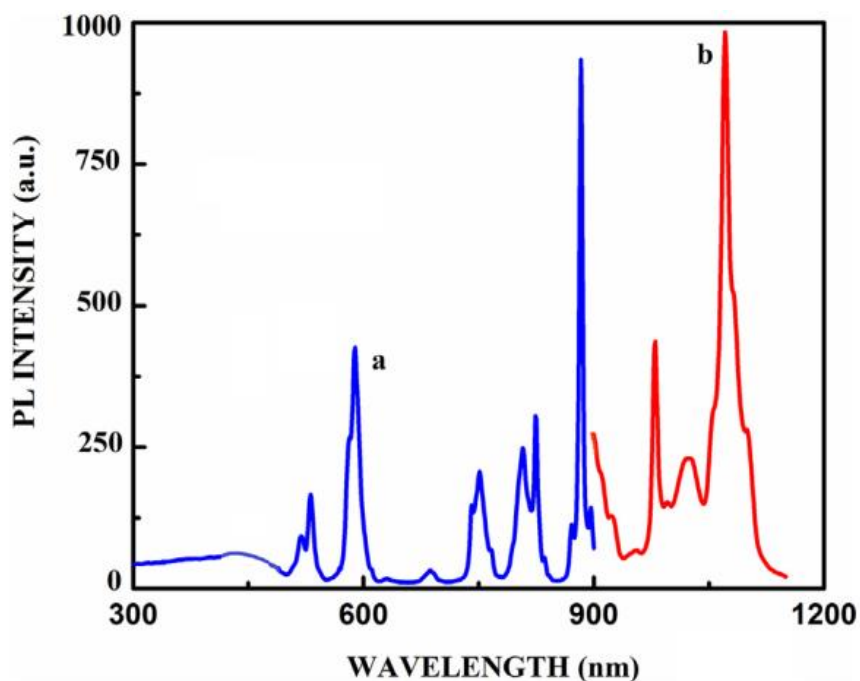
Figura 17 - Célula Unitária e micrografia obtida por MEV para a amostra de Bi_2MoO_6 .



Fonte - P. V. Tumram *et. al.*, 2019¹⁰⁵ (adaptado).

P. V. Tumram *et. al.*¹⁰⁵ direcionam os estudos de luminescência para as modificações na matriz causadas por dois íons ativadores. A dopagem com Nd^{3+} e Yb^{3+} foi monitorada pela excitação do material em 979 nm e a emissão foi obtida pela excitação em 883 nm. A emissão do Yb^{3+} foi obtida pela excitação das linhas espectrais do Nd^{3+} , indicando transferência de energia $\text{Nd}^{3+} \rightarrow \text{Yb}^{3+}$. O material $\text{Bi}_{1.94}\text{Nd}_{0.03}\text{Yb}_{0.03}\text{MoO}_6$ obtido apresenta as emissões referentes às transições ${}^4\text{F}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{9/2}$ (887 nm) e ${}^4\text{F}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{11/2}$ (1069 nm) do Nd^{3+} e a emissão referente à transição ${}^2\text{F}_{5/2} \rightarrow {}^2\text{F}_{7/2}$ (979 nm) do Yb^{3+} , conforme apresentado na Figura 18.

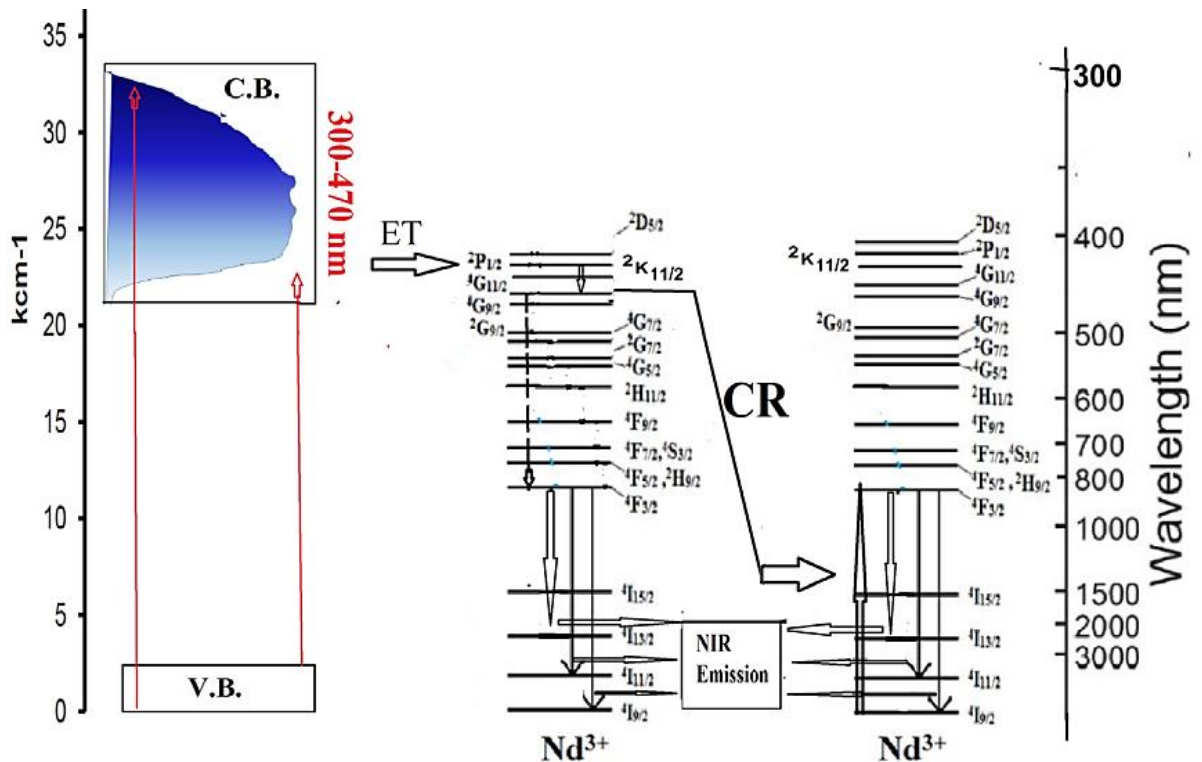
Figura 18 - Espectros de (a) excitação e (b) emissão para o fósforo $\text{Bi}_{1.94}\text{Nd}_{0.03}\text{Yb}_{0.03}\text{MoO}_6$.



Fonte - P. V. Tumram *et. al.*, 2019 ¹⁰⁵.

Os autores discutem que, apesar de ser observada transferência de energia $\text{Nd}^{3+} \rightarrow \text{Yb}^{3+}$ pelo espectro de excitação, não é possível observar a excitação da matriz em comprimentos de onda superiores, apenas na região 350-500 nm. Assim, a sobreposição de transições da matriz para os íons ativadores pode ocorrer por diversos canais, conforme observado no diagrama de níveis de energia (Figura 19). Através desse tipo de diagrama, pode-se inferir que a existência de dois sítios de Bi disponíveis para a alocação de Nd^{3+} impedirá processos de transferência de energia em duas etapas do tipo matriz $\rightarrow \text{Nd}^{3+} \rightarrow \text{Yb}^{3+}$. Isso porque os íons Yb^{3+} são menores que os íons Nd^{3+} e preferirão ocupar os sítios Bi2, recebendo energia dos íons Nd^{3+} que ocupam esse mesmo tipo de sítio. Os autores propõem que há transferência de energia matriz $\rightarrow \text{Nd}^{3+}$ nos sítios Bi1 e $\text{Nd}^{3+} \rightarrow \text{Yb}^{3+}$ nos sítios Bi2, o que explica a inexistência de transferência de energia da matriz para íons Yb^{3+} .

Figura 19 - Mecanismo de transferência de energia da matriz para íons Nd^{3+} envolvendo a emissão de dois fótons.



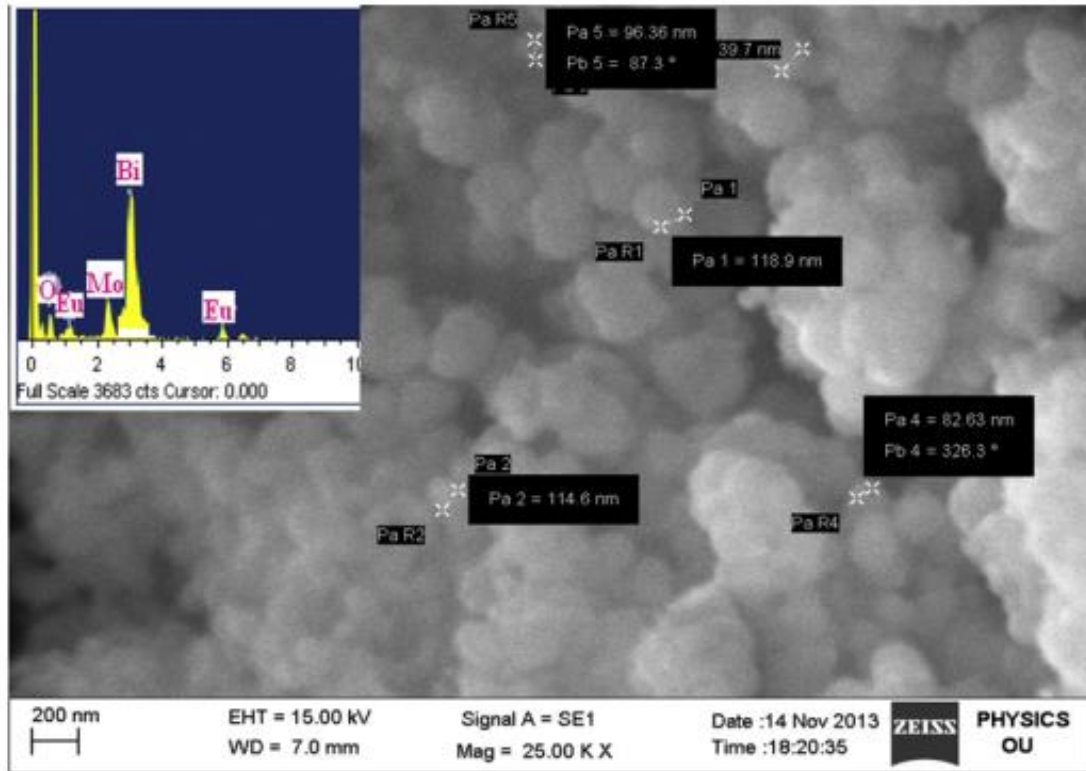
Fonte - P. V. Tumram *et. al.*, 2019 ¹⁰⁵.

Com base nas análises prévias, concluem que as emissões do íon Nd^{3+} são sensibilizadas pela matriz de molibdato de bismuto e, dessa forma, sua excitação corresponde a uma banda larga na região do azul. A não sensibilização do íon Yb^{3+} pela matriz sugerem que o material dopado com as duas terras-raras é promissor no contexto de modificação do espectro solar para aplicação em dispositivos solares fotovoltaicos.

B. N. Naidu *et. al.* ¹⁰⁶ sintetizaram fósforos do tipo $(\text{Bi}_{2-x}\text{Eu}_x)\text{MoO}_6$ através do método *semi-solgel*, com adição de ácido cítrico, NH_4OH para ajustar o pH a 7,0 e etilenoglicol para a obtenção do gel, que foi queimado até reduzir-se a um pó preto. O pó foi seco e passou por tratamento térmico em mufla.

Para essa rota sintética, o material obtido apresentou morfologia esférica com tamanhos entre 40-120 nm, conforme apresentado na Figura 20.

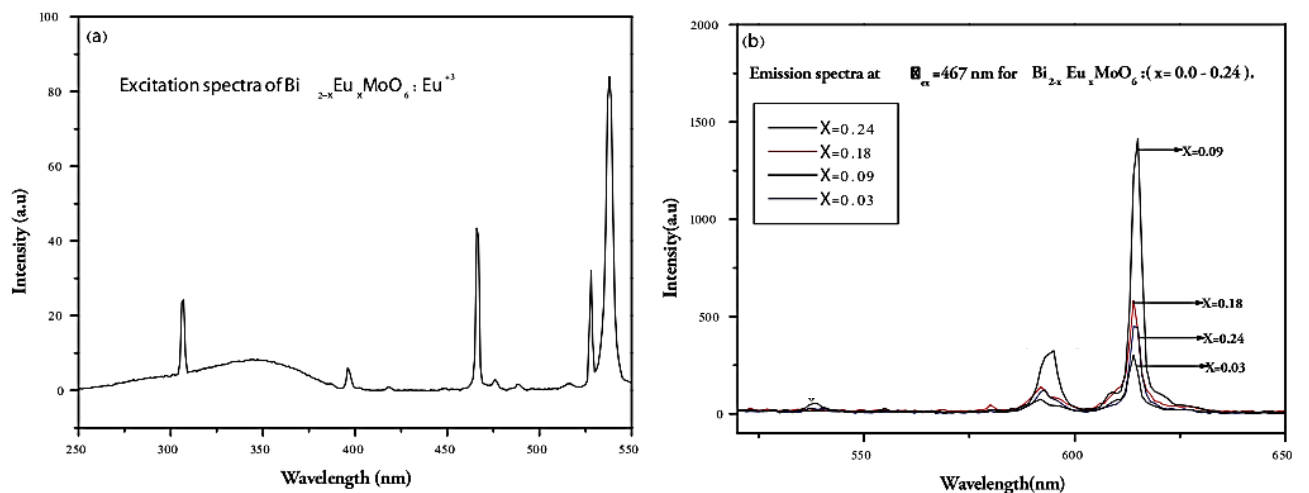
Figura 20 - Imagem de MEV e EDAX apresentando morfologia e composição do fósforo $(\text{Bi}_{2-x}\text{Eu}_x)\text{MoO}_6$.



Fonte - B. N. Naidu *et. al.*, 2019¹⁰⁶.

A análise de luminescência do material apresentada no trabalho através dos espectros de excitação e emissão apresentados na Figura 21 levam os autores a concluir que, além da intensidade, o cálculo da pureza de cor e coordenadas de cromaticidade colocam o material como potencial candidato a componente emissor no vermelho em fósforos WLEDs.

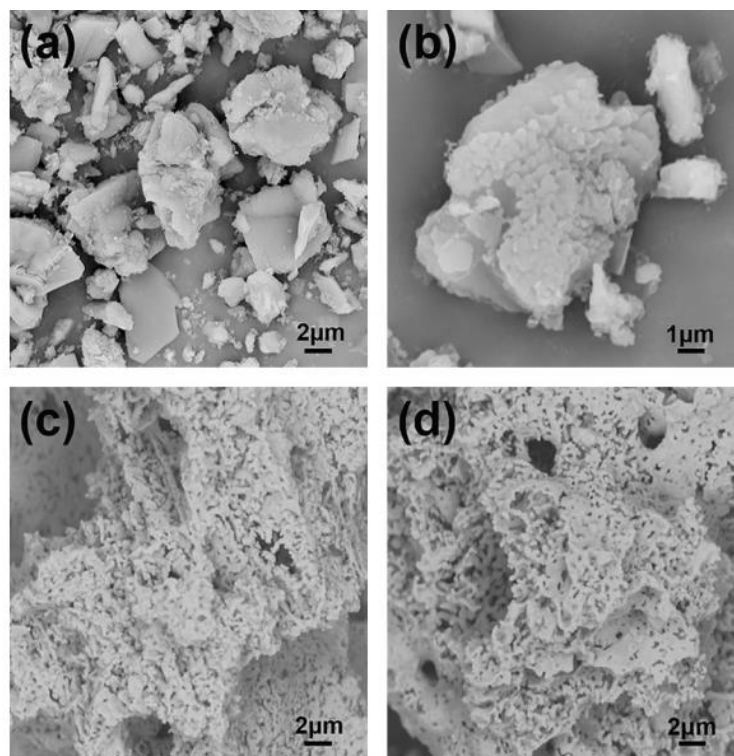
Figura 21 - Espectros de (a) excitação monitorada em 614 nm e (b) emissão obtida por excitação em 467 nm para as amostras de $(\text{Bi}_{2-x}\text{Eu}_x)\text{MoO}_6$.



Fonte - B. N. Naidu *et. al.*, 2019¹⁰⁶ (adaptado).

X. Jiang *et. al.*¹⁰⁷ sintetizaram o nanocompósito $\text{Bi}_2\text{MoO}_6:\text{Eu}^{3+}/\text{C}_3\text{N}_4$ através do método de reação no estado sólido, utilizando ágar-ágar como suporte e calcinação para obtenção do produto. Para essa metodologia, o material obtido apresentou morfologia de nanopartículas aglomeradas em longos blocos, conforme mostrado na Figura 22.

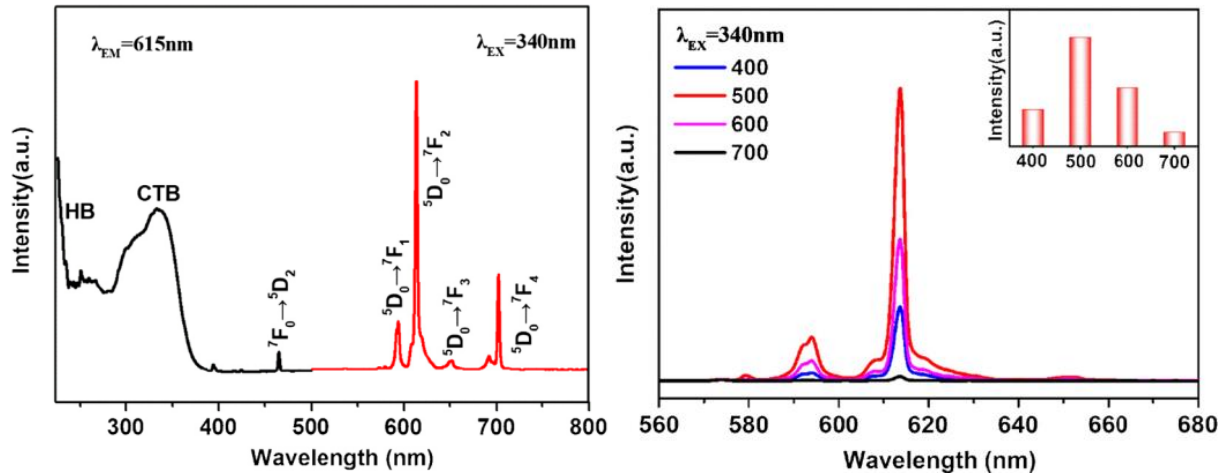
Figura 22 - Micrografias obtidas por MEV para (a,b) C_3N_4 puro; (c) $\text{Bi}_2\text{MoO}_6:\text{Eu}^{3+}$ e (d) nanocompósito $\text{Bi}_2\text{MoO}_6:\text{Eu}^{3+}/\text{C}_3\text{N}_4$.



Fonte - X. Jiang *et. al.*, 2020¹⁰⁷.

O estudo luminescente do compósito apresentado na Figura 23 mostra que, no espectro de excitação monitorada em 615 nm, podem ser observadas a banda da rede hospedeira referente à transição $\text{O}^{2-} \rightarrow \text{Mo}^{6+}$ (HB), a banda de transferência de carga $\text{O}^{2-} \rightarrow \text{Eu}^{3+}$ (CTB) e a banda correspondente às transições f-f (${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{D}_2$) do Eu^{3+} . Já o espectro de emissão permite a observação das principais bandas de Eu^{3+} , indicando que a dopagem foi bem sucedida e que o material apresenta intensidade de emissão satisfatória para um potencial fósforo vermelho. O trabalho ainda apresenta a temperatura de calcinação como variável para a intensidade de emissão luminescente, indicando que, para esse compósito, a melhor temperatura de calcinação é 500 °C. Outra variável analisada pelo trabalho é como a composição do material em termos de C_3N_4 afeta a emissão luminescente do compósito.

Figura 23 - Espectros de excitação e emissão para o compósito $\text{Bi}_2\text{MoO}_6\text{:Eu}^{3+}/\text{C}_3\text{N}_4$ à esquerda e espectros de emissão obtidos para diferentes temperaturas de calcinação do compósito à direita.

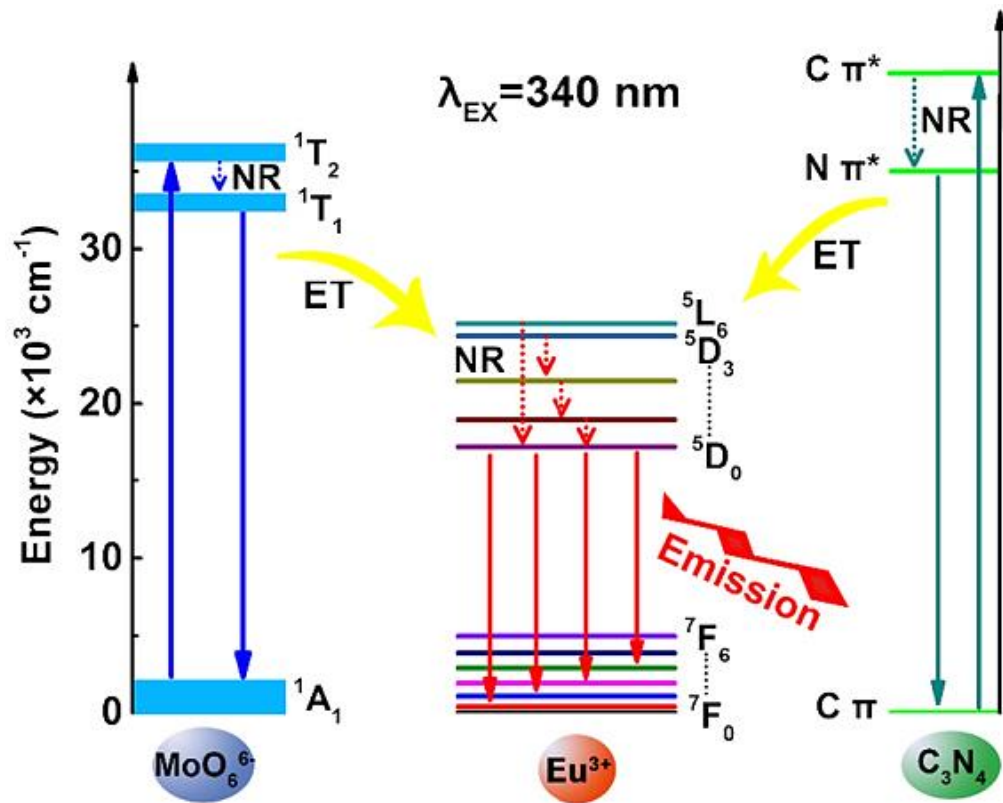


Fonte - X. Jiang *et. al.*, 2020¹⁰⁷ (adaptado).

A Figura 24 apresenta o diagrama dos processos de transferência de energia de MoO_6^{2-} e C_3N_4 para íons Eu^{3+} que ocorrem no compósito e explicam o aumento da atividade luminescente desse material quando comparado à matriz pura ou apenas dopada com Eu^{3+} .

A excitação em 340 nm provoca a promoção de elétrons na camada de MoO_6^{2-} ($^1\text{A}_1 \rightarrow ^1\text{T}_2 \rightarrow ^1\text{T}_1$) e ao mesmo tempo nos orbitais das ligações C-C no C_3N_4 ($\pi \rightarrow \pi^*$), que são posteriormente relaxados ao nível $\text{N}(\pi^*)$. Por ressonância, a energia nos níveis $^1\text{T}_1$ e $\text{N}(\pi^*)$ é transferida para o nível $^5\text{D}_3$ ou superior do Eu^{3+} e transiciona de forma não-radiativa para o nível $^5\text{D}_0$. Apesar das transições f-f do európio serem proibidas, os íons apresentam mais energia no compósito para as transições de $^5\text{D}_0$ para $^7\text{F}_1$, $^7\text{F}_2$, $^7\text{F}_3$ e $^7\text{F}_4$, resultando no aprimoramento das emissões dos íons Eu^{3+} .

Figura 24 - Mecanismo de aumento da emissão luminescente no composto $\text{Bi}_2\text{MoO}_6:\text{Eu}^{3+}/\text{C}_3\text{N}_4$.



Fonte - X. Jiang *et. al.*, 2020¹⁰⁷.

Com base nos dados apresentados, X. Jiang *et. al.*¹⁰⁷ concluem que o nanocomposto é uma alternativa sintética viável dentre as estratégias utilizadas para melhorar as propriedades luminescentes de fósforos, pois a transferência de energia entre C_3N_4 e os centros de Eu^{3+} podem efetivamente contribuir para aumento da emissão do material, aumentando inclusive a eficiência quântica desses fósforos.

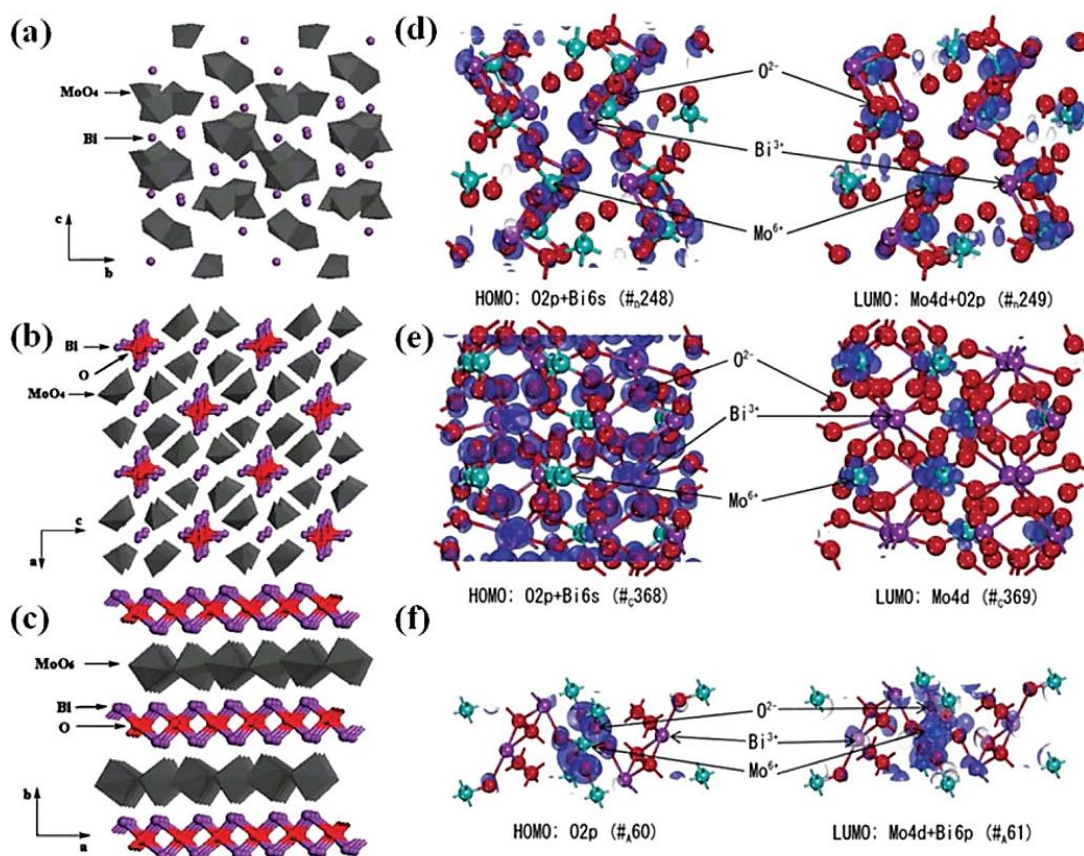
3.2 APLICAÇÃO DE Bi_2MoO_6 NA ÁREA DE FOTOCATÁLISE

3.2.1 Alguns fotocatalisadores de Bi_2MoO_6 relatados na literatura

A utilização de semicondutores como catalisadores em sistemas reacionais de degradação pela ação da luz oferece grande potencial de reparação ambiental e produção de energia, por ser uma tecnologia renovável. Com o grande interesse em utilização de energia solar, a fotocatalise de semicondutores tem voltado seus esforços para a exploração e fabricação de novos materiais semicondutores com *band gap* apropriado para maximizar a absorção de luz visível.

Nesse contexto, Y. Peng *et. al.*³⁹ apresentam um estudo buscando melhor compreensão acerca dos efeitos da estrutura e morfologia dos materiais à base de Bi_2MoO_6 sobre sua eficiência fotocatalítica. Considerando as diferenças estruturais das fases de Bi_2MoO_6 , mostradas na Figura 25, os autores dão ênfase em como os aspectos controláveis das metodologias de síntese podem levar à formação de materiais com diferentes propriedades.

Figura 25 - Estruturas cristalinas esquemáticas das fases (a) $\alpha\text{-Bi}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$, (b) $\beta\text{-Bi}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$, (c) $\gamma\text{-Bi}_2\text{MoO}_6$ e estruturas eletrônicas das fases (d) $\alpha\text{-Bi}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$, (e) $\beta\text{-Bi}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$, (f) $\gamma\text{-Bi}_2\text{MoO}_6$.



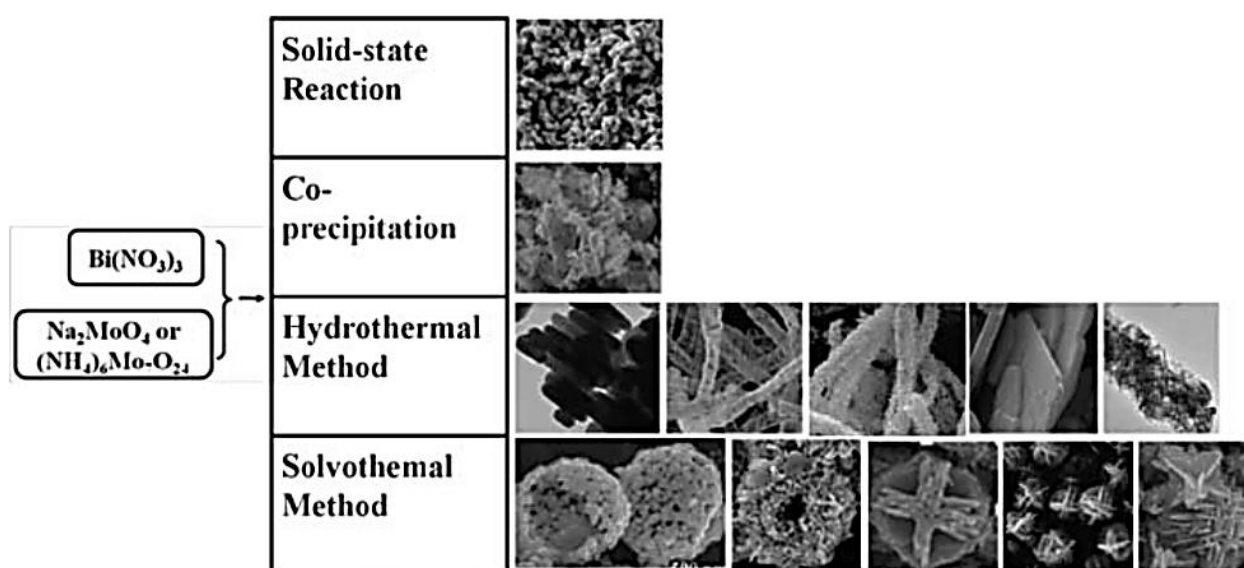
Fonte - Y. Peng *et. al.*, 2017³⁹.

Para a síntese em estado sólido, os autores destacam que, pelo fato de a temperatura de sinterização influenciar nas transformações de fase, a atividade fotocatalítica do material fica condicionada à forma como o(s) precursor(es) sofreram sinterização. Ainda assim, a melhoria da eficiência fotocatalítica através de controle de temperatura de síntese do semiconductor é limitada por fatores como a pequena área de superfície das partículas e alta recombinação dos pares elétron-buraco fotoexcitados na interface fotocatalítica.

Materiais sintetizados por coprecipitação são mais simples e mais baratos de serem obtidos do que em reações de estado sólido. Entretanto, apesar de ser possível obter materiais com maior área de superfície, a síntese por coprecipitação limita o ajuste de morfologia e estrutura do Bi_2MoO_6 variando as condições reacionais.

Pelo método hidrotermal convencional, a variação do tempo e temperatura de reação, pH do meio e utilização de surfactantes permite a obtenção de várias morfologias, diferentes níveis dimensionais, alta razão entre superfície e volume e elevada permeabilidade. O mesmo para o método hidrotermal solvotermal, em que a combinação de solventes como água e etanol, água e etilenoglicol (EG), dentre outras, pode ressaltar propriedades fortemente anisotrópicas intrínsecas do Bi_2MoO_6 . Em comparação, os métodos hidrotermal convencional e hidrotermal solvotermal fornecem mais estruturas hierárquicas, conforme apresentado na Figura 26.

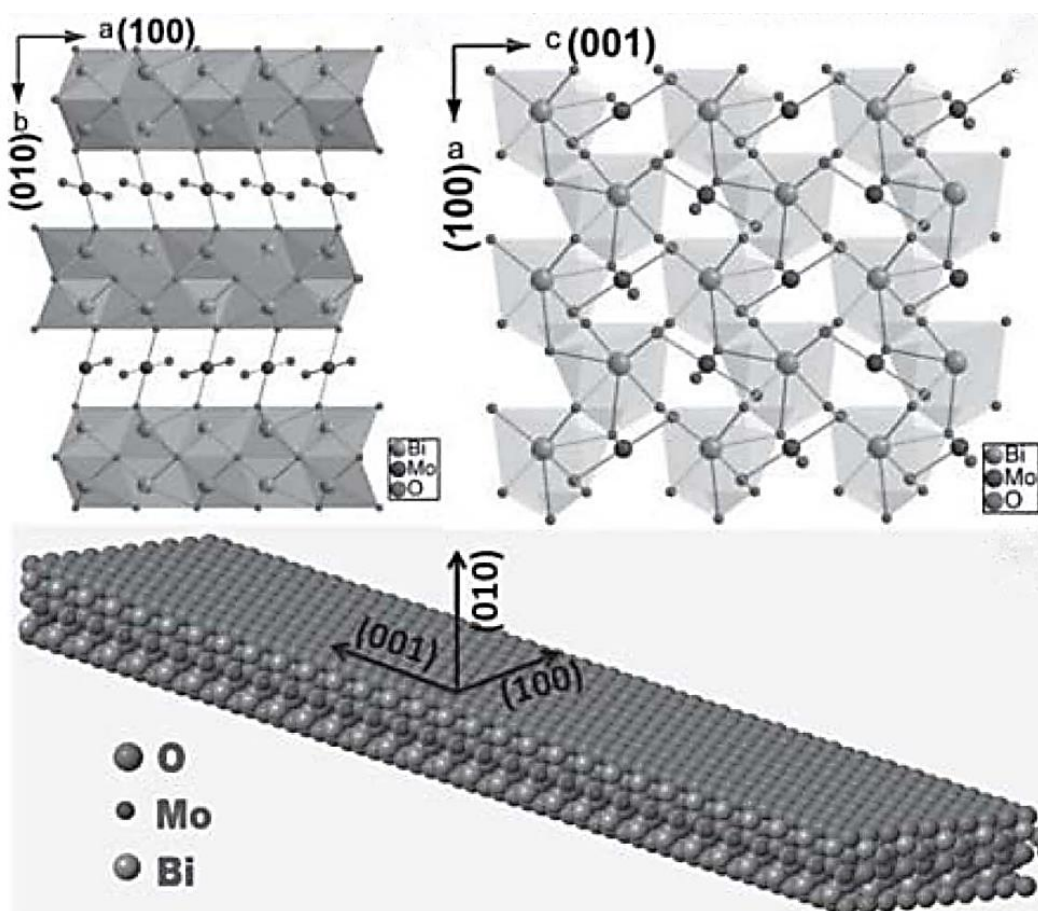
Figura 26 - Morfologias obtidas para Bi_2MoO_6 sintetizado por diferentes métodos e condições de reação.



Fonte - Y. Peng *et. al.*, 2017³⁹.

As morfologias mais comuns que Bi_2MoO_6 apresenta, chamadas de estruturas hierárquicas, são as nanofolhas (nanoplaquetas), as esferas ocas, estruturas do tipo flor e estruturas intercruzadas. As nanoplaquetas possuem como vantagens a atividade fotocatalítica dependente da faceta e outras propriedades relacionadas à superfície. Constituem o tipo de estrutura hierárquica em que as características anisotrópicas do molibdato de bismuto são mais acentuadas, como é possível observar na Figura 27.

Figura 27 - Estrutura atômica exposta das faces (001) e (010) das nanofolhas de Bi_2MoO_6 .

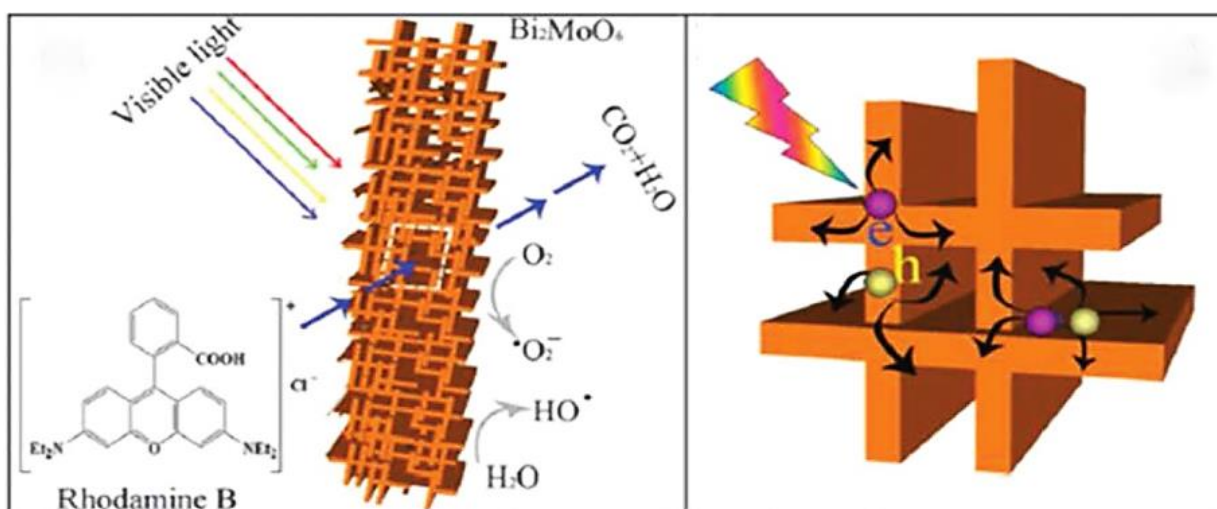


Fonte - Y. Peng *et. al.*, 2017³⁹ (adaptado).

As esferas ocas apresentam maior eficiência fotocatalítica devido à sua estrutura porosa, boa permeabilidade e altas áreas de superfície. As estruturas do tipo “flor” são obtidas através da construção de blocos agregados pela ação de surfactantes e possuem melhor eficiência fotocatalítica, pois o intercruzamento de estruturas hierárquicas que ocorre nessa morfologia favorece processos de transferência eletrônica interfacial, as maiores áreas de superfície fornecem maior número de sítios catalíticos ativos e *band gaps* mais amplos maximizam suas propriedades oxidativas e redutivas.

Estruturas intercruzadas em geral, como reagentes que funcionam como fontes de Bi ou Mo e simultaneamente como substrato de crescimento de partículas, podem ser alternativas viáveis desde que resultem em materiais de elevada área de superfície e com sítios que favoreçam a adsorção do material a ser degradado, além de apresentarem baixa taxa de recombinação de pares elétron-buraco. A Figura 28 mostra uma ilustração esquemática de como ocorrem processos de fotodegradação em estruturas intercruzadas de Bi_2MoO_6 .

Figura 28 - Ilustração esquemática do processo de fotodegradação de Rodamina B em estruturas intercruzadas de Bi_2MoO_6 .



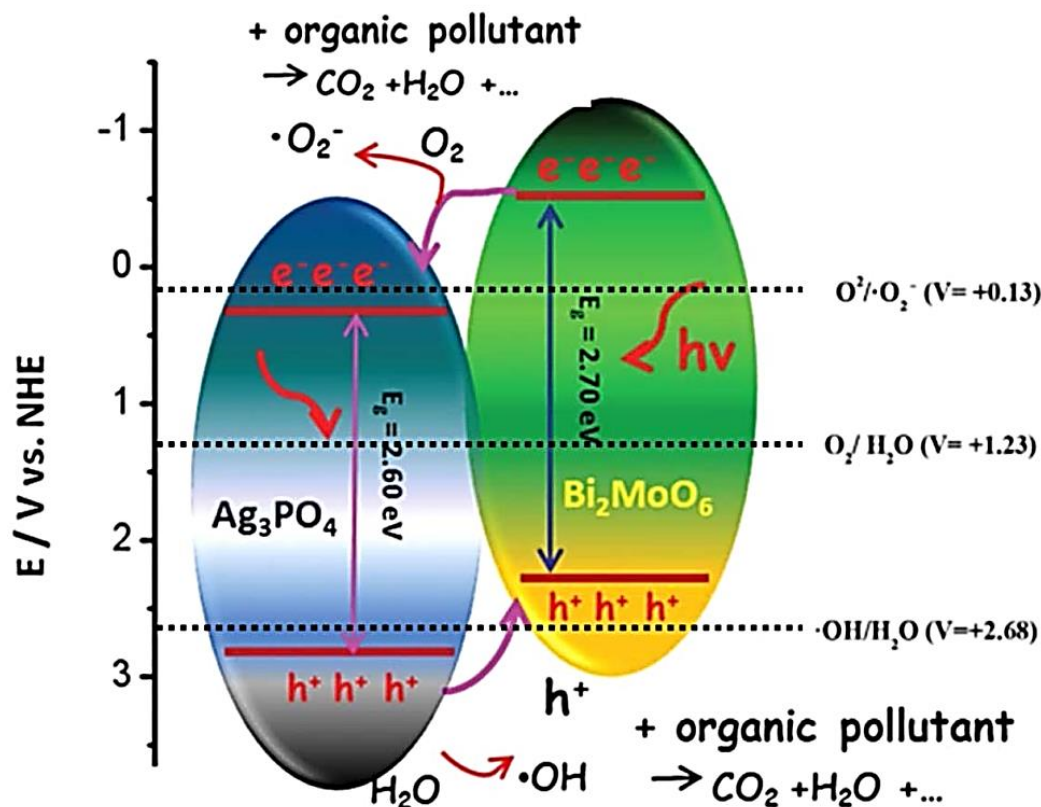
Fonte - Y. Peng *et. al.*, 2017³⁹ (adaptado).

Outras formas de desviar sinteticamente de limitações estruturais/morfológicas e conseguir produzir materiais com atividade fotocatalítica superior são as heteroestruturas, como os nanocompósitos em geral e materiais com heterojunções. Há grande interesse na síntese de nanocompósitos com heterojunções, pois esse tipo de material constituído de múltiplos componentes funcionais integrados pode combinar as vantagens dos diferentes constituintes para minimizar e superar as desvantagens dos materiais de componente único. Junções *p-n*, por exemplo, encontradas no nanocompósito à base de bismuto $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{Bi}_2\text{MoO}_6$, podem impedir fortemente a recombinação de portadores de carga fotoinduzidos pela formação de um campo elétrico interno na região *p-n*.

No compósito com heterojunção $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{Bi}_2\text{MoO}_6$, por exemplo, o fato de o fosfato de prata possuir banda de valência em mais alta energia do que o potencial do par $\bullet\text{OH}/\text{H}_2\text{O}$ faz com que os buracos localizados na BV possam oxidar diretamente a H_2O absorvida em $\bullet\text{OH}$. Já a banda de condução do Bi_2MoO_6 possui menor energia do que o potencial de $\bullet\text{O}_2^-/\text{O}_2$ e, então, os elétrons da BC podem diretamente reduzir O_2 a $\bullet\text{O}_2^-$.

A Figura 29 esquematiza o mecanismo de fotodegradação de poluentes orgânicos pelo nanocompósito com heterojunção $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{Bi}_2\text{MoO}_6$.

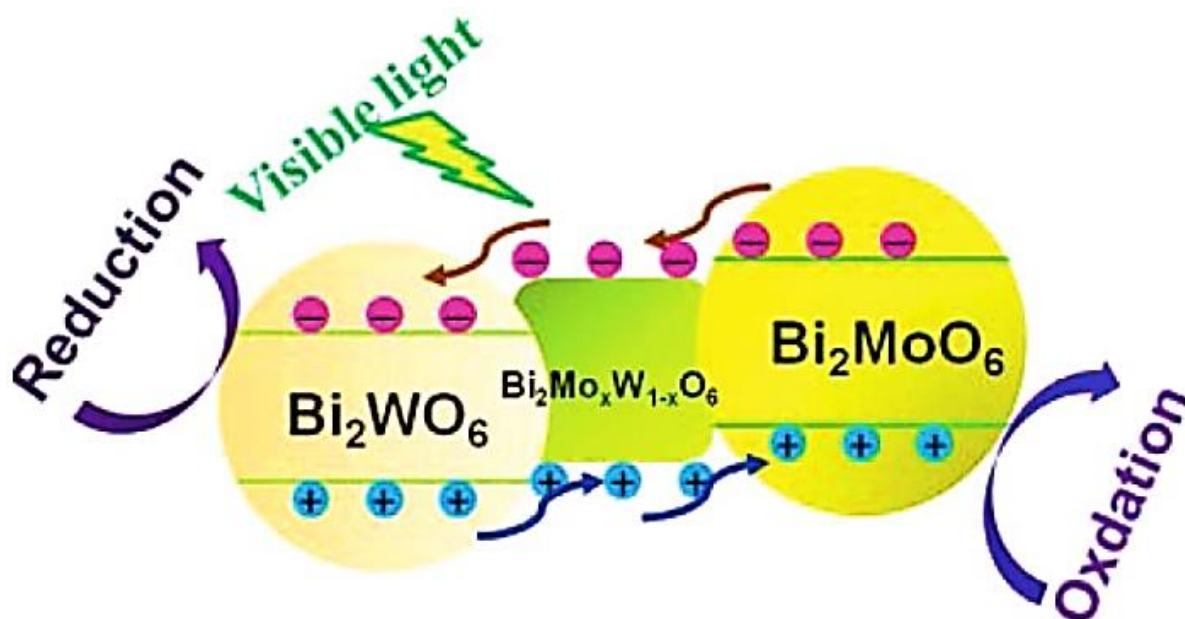
Figura 29 - Representação esquemática do mecanismo de fotodegradação de poluentes orgânicos pelo nanocompósito com heterojunção $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{Bi}_2\text{MoO}_6$.



Fonte - Y. Peng *et. al.*, 2017³⁹.

Além de aumentar a quantidade de sítios redox ativos, alguns compósitos possuem múltiplas heterojunções e podem também aumentar o gradiente de separação dos pares elétron-buraco fotogerados, como ocorre no nanocompósito $\text{Bi}_2\text{WO}_6/\text{Bi}_2\text{MoO}_6$, cujo mecanismo fotocatalítico está esquematizado na Figura 30. Esse mecanismo baseia-se no eficiente gradiente de transferência de carga do Bi_2MoO_6 para a espécie $\text{Bi}_2\text{W}_x\text{Mo}_{1-x}\text{O}_6$ para o Bi_2WO_6 .

Figura 30 - Representação esquemática do mecanismo fotocatalítico do nanocompósito de heterojunção ternária $\text{Bi}_2\text{WO}_6/\text{Bi}_2\text{MoO}_6$.

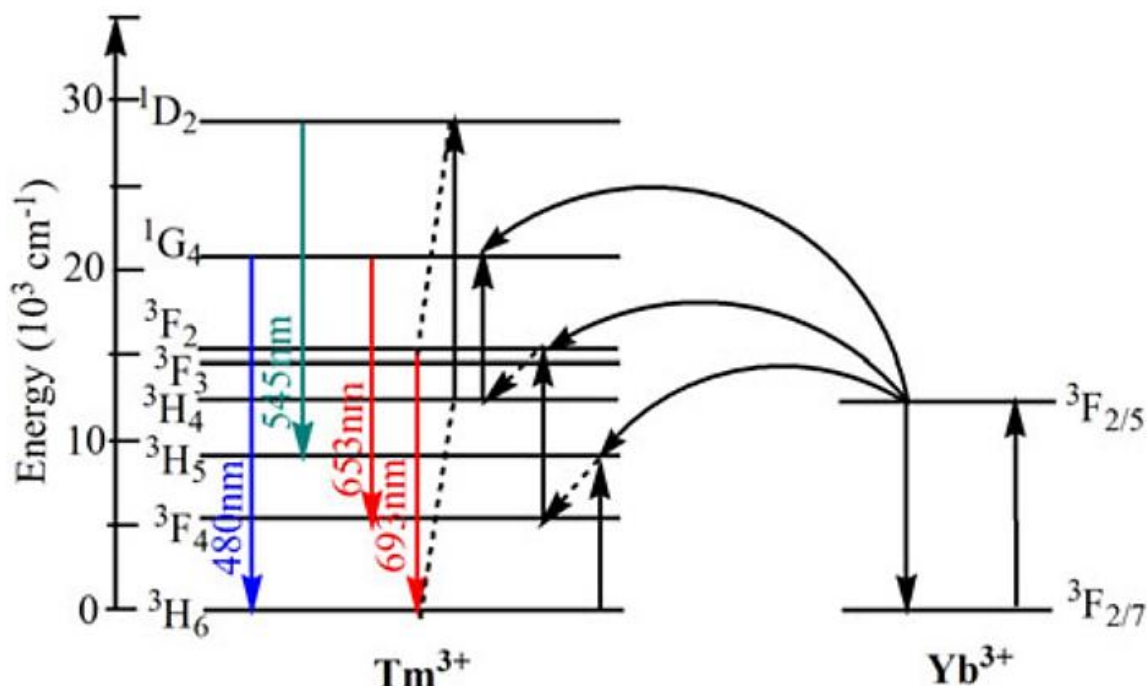


Fonte - Y. Peng *et. al.*, 2017 ³⁹.

Trabalhos recentes, como o de Z. Zhang *et. al.* ¹⁰⁸ e Z. Khazaei *et. al.* ¹⁰⁹, apostam na modificação e melhoria de estrutura de fotocatalisadores de Bi_2MoO_6 através da codopagem com íons terras-raras $\text{Tm}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ e através da síntese de um nanocompósito de Bi_2MoO_6 com Ag^+ e F^- suportado em óxido de grafeno, respectivamente.

No processo de *upconversion* que ocorre pela codopagem com as terras-raras no trabalho de Z. Zhang *et. al.* ¹⁰⁸, as múltiplas absorções ou transferências de energia entre Tm^{3+} e Yb^{3+} causam a conversão da luz de menor energia emitida para luz de maior energia, seguindo o mecanismo apresentado na Figura 31. O íon Yb^{3+} atua como sensibilizador da matriz e sua excitação em 980 nm causa a transferência de energia de forma eficiente para o íon Tm^{3+} que, por relaxação eletrônica, emite fônons não-radiativos de maior energia. Nos sistemas em que ocorre *upconversion* como esse, a intensidade de fotocorrente é maior do que em um sistema dopado com apenas uma terra-rara, por exemplo, e esse maior fluxo de portadores de carga aumenta o gradiente de separação de pares elétron-buraco fotogerados, melhorando a atividade fotocatalítica nesse tipo de material.

Figura 31 - Diagrama de níveis de energia dos íons Tm^{3+} e Yb^{3+} e o processo de *upconversion*.

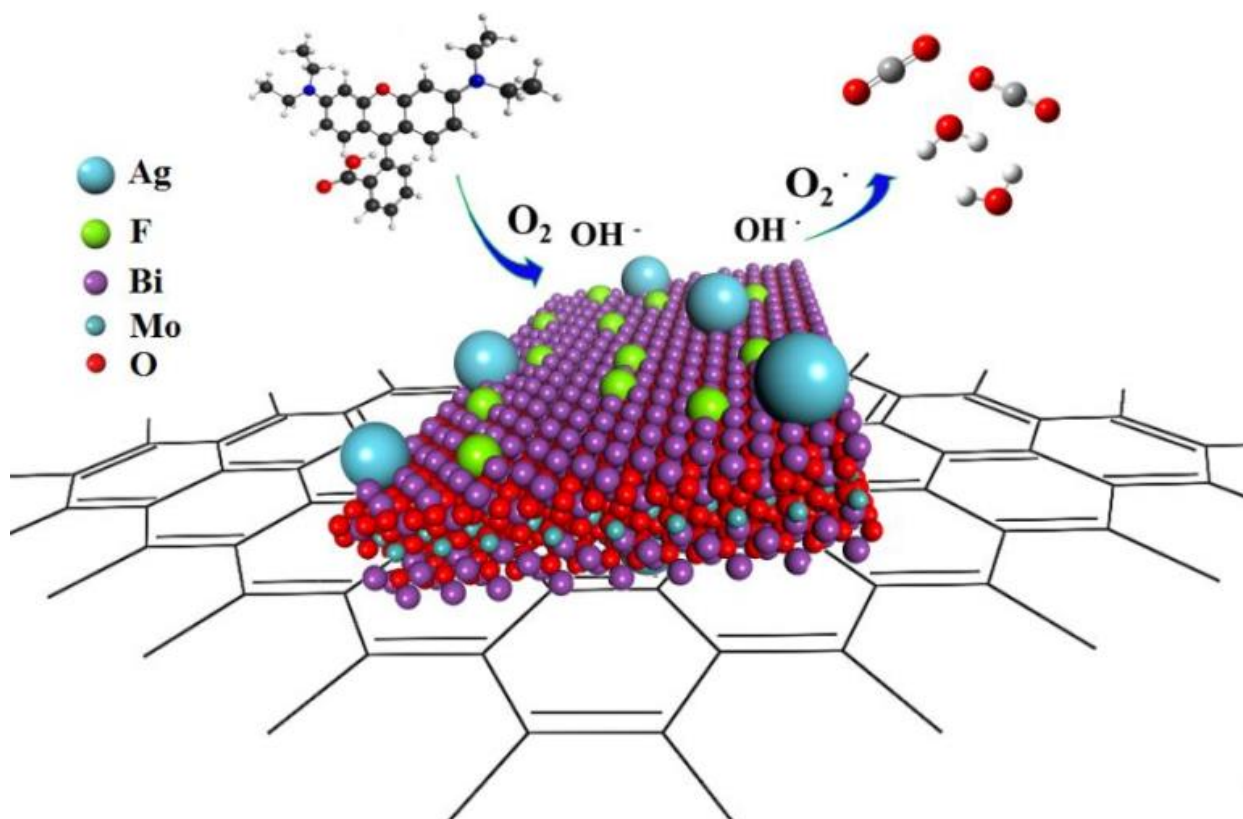


Fonte - Z. Zhang *et. al.*, 2020¹⁰⁸.

O nanocompósito de Z. Khazaei *et. al.*¹⁰⁹ busca superar as desvantagens do Bi_2MoO_6 como fotocatalisador substituindo o cátion Bi^{3+} da rede por Ag^+ e o ânion O^{2-} por F^- . As diferenças de carga, raio iônico e comportamento químico dos dopantes altera consideravelmente o ambiente químico dos sítios fotocatalíticos ativos. A substituição aniônica pode gerar vacâncias de oxigênio na matriz de Bi_2MoO_6 e reduz o *band gap* do material criando um estado intermediário semipreenchido entre a BV e a BC. As vacâncias geradas e os íons fluoretos adsorvidos podem funcionar como armadilhas de elétrons e diminuir a taxa de recombinação dos portadores de carga. A prata, metal nobre, pode melhorar a eficiência fotocatalítica através do efeito de ressonância plasmônica localizada, que facilita a transferência de elétrons e a separação elétron-buraco. O efeito de ressonância plasmônica ocorre quando um elemento químico tem a capacidade de causar um aumento local do campo eletromagnético nas nanopartículas, com comprimento de onda menor do que a radiação incidente.

A Figura 32 esquematiza as interações que ocorrem na superfície do nanocompósito em uma reação fotocatalítica. O óxido de grafeno reduzido possui uma estrutura 2D π -conjugada e funciona como um mediador eletrônico que aumenta a taxa de separação dos elétrons fotogerados do molibdato de bismuto através de ligação química com a estrutura em camadas desse semiconductor.

Figura 32 - Ilustração das interações entre a superfície do nanocompósito Ag,F-Bi₂MoO₆/rGO e espécies orgânicas.



Fonte - Z. Khazaei *et. al.*, 2019¹⁰⁹.

Os resultados de Z. Zhang *et. al.*¹⁰⁸ indicam que uma amostra estudada é capaz de degradar 96,1% da solução de Rodamina B em um intervalo de 25 minutos de irradiação. O composto de Z. Khazaei *et. al.*¹⁰⁹ foi capaz de degradar completamente a solução de corante em um intervalo de 120 minutos de irradiação.

4 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Diante das discussões apresentadas por trabalhos da literatura recente, pode-se observar como o *design* de materiais multifuncionais compreende o entendimento de diversas áreas da Química, pois a metodologia de síntese e todas as suas variantes, como temperatura, tempo, pH, estado físico do meio reacional e outros, interferem nas propriedades do material obtido. São variáveis ainda a compatibilidade química das entidades que compõem um material, pois processos de transferência de energia estão sensivelmente conectados às propriedades químicas desses elementos químicos componentes. Inúmeras são as estratégias a que recorrem os cientistas para a confecção de materiais multifuncionais, alterando parâmetros, reagente, estrutura, morfologia, etc, na busca pela obtenção de fósforos que apresentem boa intensidade de emissão luminescente, elevados tempos de vida, síntese fácil, barata e que se encaixe no maior número de aspectos da Química Verde, capacidade relativamente fácil de realizar *scale up* e viabilidade comercial. Diante da discussão apresentada nesse trabalho, é possível concluir que o molibdato de bismuto se apresenta como um material multifuncional de bom desempenho em fotocatalise, catálise, como sensor de gás e no campo de condução iônica devido a excelentes propriedades elétricas e ópticas intrínsecas, além da alta capacidade de armazenamento de oxigênio. Seu caráter multifuncional justifica, portanto, as apostas recentes no potencial do Bi_2MoO_6 e sua estrutura em camadas para aplicação em diversas áreas, dentre elas a fotônica e a fotocatalise, utilizando-se de estratégias sintéticas para melhoria de suas propriedades e superação de suas desvantagens.

5 REFERÊNCIAS

1. W. D. Callister, D. G. Rethwisch. *Ciência e engenharia de materiais: uma introdução*. 6. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2012.
2. H. Cölfen; M. Antonietti, *Mesocrystals and Nonclassical Crystallization*, USA, John Wiley & Sons, Ltd., 2008.
3. Y. M. Chiang; M.; D. III Birnie and W. D. Kingery, *Physical ceramics: Principles for ceramic science and engeneering*, USA, John Wiley & Sons, 1997, cap. 1, p. 1-95.
4. A. E. de Souza, "Fotoluminescência e Mecanismo de Crescimento em Titanatos Nanoestruturados", Tese (Doutorado) – Universidade Estadual Paulista, Faculdade de Ciências, Bauru, 2011.
5. F. C. Meldrum; H. Cölfen, *Chemical Reviews*, 2008, **108**, 4332.
6. A. N. Kulak; P. Iddon; Y. Li; S. P. Armes; H. Cölfen; O. Paris; R. M. Wilson; F. C. Meldrum, *Journal of the American Chemical Society*, 2007, **129**, 3729.
7. M. L. Moreira; J. Andrès; V. R. Mastelaro; J. A. Varela; E. LONGO, *CrysEngComm*, 2011, **13**, 5818.
8. H. C. Zeng, *Current Nanoscience*, 2007, **3**, 177.
9. W. Zhou, *Advanced Materials*, 2010, **22**, 3086.
10. A.E. Souza; R.A. Silva; M.L. Moreira; D. P. E. Volantiparis, S. R. Teixeira; E. Longo, *International Journal of Applied Ceramic Technology*, 2012, **9**, 186.
11. A. E. Souza, G. T. A. Santos, B. C. Barra, S. R. Teixeira, E. Longo, *IX Brazilian Symposium on Glass and Related Materials*, 2012, 2749.
12. I. M. Pinatti, "Estudo das Propriedades Estruturais, Ópticas e Fotoluminescentes do Sistema α -(Ag_{2-3x-y}TR_xLi_y)WO₄ (TR = Pr, Sm, Eu, Tb, Dy e Tm)", Tese - Doutorado, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2018.
13. M. M. Ferrer, "Estudo das propriedades fotoluminescentes do ZnS e ZnS:Eu obtidos pelo método solvotérmico assistido por micro-ondas", Dissertação – Mestrado, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2012.
14. Y. V. B. de Santana; C. W. Raubach; M. M. Ferrer; F. La Porta; J. R. Sambrano; V. M. Longo; E. R. Leite; E. Longo, *Journal of Applied Physics*, 2011, **110**, 123507.
15. M. L. Moreira; J. Andrés; V. M. Longo; M. S. Li; J. A. Varela; E. Longo, *Chemical Physics Letters*, 2009, **473**, 293.
16. L. S. Cavalcante; M. F. C. Gurgel; A. Z. Simões; E. Longo; J. A. Varela; M. R. Joya; P. S. Pizani, *Applied Physics Letters*, 2007, **90**, 11901.
17. A. Bergh; G. Craford; A. Duggal; R. Haitz, *Physics Today*, 2001, **54**, 42.
18. I. L. V. Rosa, "Estudo da transferência de energia entre Ce³⁺ e Tb³⁺ em zeólitas. Propriedades luminescentes dos complexos [Eu(phen)₂]³⁺, [Eu(bpy)₂]³⁺ suportados nas zeólitas NH₄Y". Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 2007.
19. C. S. Ribeiro, "Síntese de catalisadores à base de bismuto e suas aplicações em fotocatalise heterogênea sob radiação visível", Dissertação – Mestrado, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2016.
20. A. B. Trench, T. R. Machado, A. F. Gouveia, M. Assis, L. G. da Trindade, C. Santos, A. Perrin, C. Perrin, M. Oliva M, J. Andres, E., *Applied Catalysis B: Environmental*, 2018, **238**, 198 - 211.
21. P. Dumrongrojthanath, T. Thongtem, A. Phuruangrat, S. Thongtem, *Res. Chem. Intermed.*, 2016, **42**, 5087–5097.
22. A. Phuruangrat, N. Ekthammathat, B. Kuntalue, P. Dumrongrojthanath, S. Thongtem, T. Thongtem, *Adv. Mater. Res.*, 2014, **231**, 931–932.
23. L. L. da Costa, "Aplicação de nanotubos de titânia na fotodegradação de corantes", Tese – Doutorado, Universidade de Brasília, Brasília, 2009.

24. J. Wang, Z. J. Zhang, J. T. Zhao, H. H. Chen, X. X. Yang, Y. Tao and Y. Huang, *Journal of Materials Chemistry*, 2010, **20**, 10894.
25. Q. Zhang, B. Huang, P. Wang, X. Zhang, X. Qin and Z. Wang, *International Journal of Photoenergy*, 2012, **2012**, 1-5.
26. H. E. Ali and Y. Khairy, *Optik - International Journal for Light and Electron Optics*, 2019, **178**, 90-96.
27. M. Maćzka, W. Paraguassu, L. Macalik, P. T. C. Freire, J. Hanuza, J. M. Filho, *J. Phys.: Condens. Matter*, 2011, **23**, 045401.
28. A. Phuruangrat, P. Jitrou, P. Dumrongrojthanath, N. Ekthammathat, B. Kuntalue, S. Thongtem, T. Thongtem, *Journal of Nanomaterials*, 2013, Article ID 789705.
29. M. Maćzka, L. Macalik, K. Hermanowicz, L. Kępiński, J. Hanuza, *J. Raman Spectroscopy*, 2010, **41**, 1289.
30. M. Imani, M. Farajnezhad, A. Tadjarodi, *Materials Research Bulletin*, 2017, **87**, 92-101.
31. Y. S. Xu, W. D. Zhang, *Dalton Transactions*, 2013, **42**, 1094-1101.
32. M. Sun, Y. Yin, C. Song, Y. Wang, J. Xiao, S. Qu, W. Zheng, C. Li, W. Dong, L. Zhang, *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials*, 2015, **26**, 294-301.
33. M. Ratova, P. J. Kelly, G. T. West, X. Xia, Y. Gao, *Materials (Basel)*, 2016, **9**.
34. J. D. Lee, *A new concise inorganic chemistry*, Von Nostrand Reinhold Company Ltd., 1977.
35. S. Ikeda, T. Kawaguchi, Y. Higuchi, N. Kawasaki, T. Harada, M. Remeika, M. M. Islam, T. Sakurai, *Frontiers in chemistry*, 2018, **6**, 266.
36. M. Shakibaie, H. Forootanfar, A. Ameri, M. Adeli-Sardou, M. Jafari, H. R. Rahimi, *IET nanobiotechnology*, 2018, **12**, 653-657.
37. Y. Zhu, J. Mu, G. Zheng, Z. Dai, L. Zhang, Y. Ma, D. Zhang, *Ceramics International*, 2016, **42**, 17347-17356.
38. L. Xie, J. Ma, G. Xu, *Mater. Chem. Phys.*, 2008, **110**, 197-200.
39. Y. Peng, Y. Zhang, F. Tian, J. Zhang, J. Yu, *Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences*, 2017, 1-26.
40. D. Liang, Y. Ding, N. Wang, X. Cai, J. Li, L. Han, S. Wang, Y. Han, G. Jia, L. Wang, *Modern Physics Letters B*, 2017, **31**, 1750241.
41. B. Han, B. Liu, J. Zhang, P. Li, H. Shi, *Journal of Electronic Materials*, 2017, **46**, 4039-4046.
42. M. Wang, P. Guo, G. Yang, T. Chai, T. Zhu, *Materials Letters*, 2017, **192**, 96-100.
43. Z. J. Zhang, X. Y. Chen, *Materials Science and Engineering: B*, 2016, **209**, 10-16.
44. M. Guan, X. He, T. Shang, J. Sun, Q. Zhou, *Progress in Natural Science: Materials International*, 2012, **22**, 334-340.
45. D. P. Dutta, A. Ballal, S. Chopade, A. Kumar, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 2017, **346**, 105-112.
46. H. Li, W. Li, F. Wang, X. Liu, C. Ren, *Applied Catalysis B: Environmental*, 2017, **217**, 378-387.
47. A. A. Alemi, R. Kashfi, B. Shabani, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 2014, **392**, 290-298.
48. H. Li, W. Li, S. Gu, F. Wang, H. Zhou, X. Liu, C. Ren, *RSC Adv.*, 2016, **6**, 48089-48098.
49. Z. Dai, F. Qin, H. Zhao, J. Ding, Y. Liu, R. Chen, *ACS Catalysis*, 2016, **6**, 3180-3192.
50. X. Ding, W. Ho, J. Shang, L. Zhang, *Applied Catalysis B: Environmental*, 2016, **182**, 316-325.
51. X. B. Zhang, L. Zhang, J. S. Hu, X. H. Huang, *RSC Adv.*, 2016, **6**, 32349-32357.
52. X. Meng, Z. Zhang, *Applied Surface Science*, 2017, **392**, 169-180.

53. L. Wang, X. Guo, X. Cai, Q. Song, Y. Hany, G. Jia, *Modern Physics Letters B*, 2018, **32**, 1850079.
54. L. Cheng, L. Liu, D. Wang, F. Yang, J. Ye, *Journal of CO₂ Utilization*, 2019, **29**, 196-204.
55. Y. Xing, X. Gao, G. Ji, Z. Liu, C. Du, *Applied Surface Science*, 2019, **465**, 369-382.
56. M. A. Guedes, “Comportamento Fotoluminescente dos ânions Complexos *tetrakis*(β -dicetonatos) de Íons Terras-Raras - Eu^{3+} , Gd^{3+} , Tb^{3+} e Tm^{3+} ”, Tese - Doutorado, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2007.
57. H. Xie, D. Shen, X. Wang, G. Shen, *Mat. Chem. Phys.*, 2008, **110**, 332-336.
58. I. L. V. Rosa, F.A. Tavares, A. P. de Moura, I. M. Pinatti, L. F. da Silva, M. S. Li, E. Longo, *Journal of Luminescence*, 2018, **197**, 38-46.
59. I. L. V. Rosa, P. C. Filho, C. R. Neri, O. A. Serra, A. T. de Figueiredo, J. A. Varela, E. Longo, *Journal of Fluorescence*, 2011, **21**, 1575-1583.
60. Q. M. Wang, B. Yan, *Cryst. Growth Des.*, 2005, **5**, 497-503.
61. G. Liu, B. Jacquier, *Spectroscopic Properties of Rare Earths in Optical Materials*, Tsinghua University Press & Springer: Beijing and Heidelberg, 2005.
62. K. Clays, M. D. Giambattista, A. Persoons, Y. Engelborghs, A. Fluorescence, *Biochemistry*, 1991, **30**, 7271-7276.
63. J. Yang, Z. Li, Y. Xu, Y. Wang, *Optical Materials*, 2016, **55**, 78-82.
64. Z. Li, P. Li, Q. Xu, H. Li, *Chem. Commun.*, 2015, **51**, 10644-10647.
65. H. Li, M. Li, Y. Wang, W. Zhang, *Chemistry*, 2014, **20**, 10392-10396.
66. J. Feng, H. Zhang, *Chemical Society Review*, 2013, **42**, 387-410.
67. N. Sabbatini, M. Guardigli, I. Manet, *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths*, 1996, **23**, 69-119.
68. P. Salas, E. de la Rosa-Cruz, D. Mendoza-Anaya, P. González, R. Rodríguez, V.M. Castaño, *Materials Letters*, 2000, **45**, 241-245.
69. K. H. L. Zhang, R. Wu, F. Tang, W. Li, F. E. Oropeza, L. Qiao, V. K. Lazarov, Y. Du, D. J. Payne, J. L. MacManus-Driscoll, M. G. Blamire, *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2017, **9**, 26549–26555.
70. H. Salari, *Journal of Photochemistry & Photobiology A: Chemistry*, 2019, **385**, 112069.
71. Q. He, Y. Ni, S. Ye, *RSC Advances*, 2017, **7**, 27089-29099.
72. N. D. Phu1, L. H. Hoang1, P. Guo, X. Chen, W. C. Chou, *J Sol-Gel Sci Technol*, 2017, **83**, 640–646.
73. M. Zhang, J. Qin, P. Yu, B. Zhang, M. Ma, X. Zhang. R. Liu, *Beilstein J. Nanotechnol.*, 2018, **9**, 789-800.
74. Y. Yin, F. Li, Q. Zhan, D. Jiang, R. Chen, *Mater. Res. Bull.*, 2018, **103**, 47–54.
75. T. Hu, Y. Yang, K. Dai, J. Zhang, C. Liang, *Appl. Surf. Sci.*, 2018, **456**, 473–481.
76. T. Yan, M. Sun, H. Liu, T. Wu, X. Liu, Q. Yan, W. Xu, B. Du, *J. Alloys Compd.*, 2015, **634**, 223–231.
77. Y. Ma, Y. Jia, L. Wang, M. Yang, Y. Bi, Y. Qi, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2016, **18**, 5091–5094.
78. L. N. Song, F. Ding, Y.-K. Yang, D. Ding, L. Chen, C.-T. Au, S.-F. Yin, *ACS Sustainable Chem. Eng.*, 2018, **6**, 17044–17050.
79. W. Dai, X. Hu, T. Wang, W. Xiong, X. Luo, J. Zou, *Appl. Surf. Sci.*, 2018, **434**, 481–491.
80. Z. Li, X. Meng, Z. Zhang, *Catal. Today*, 2018, **315**, 67–78.
81. X. Li, M. Su, G. Zhu, K. Zhang, X. Zhang, J. Fan, *Dalton Trans.*, 2018, **47**, 10046–10056.
82. F. Opoku, K. K. Govender, C. G. C. E. V. Sittert, P. P. Govender, *Appl. Surf. Sci.*, 2018, **427**, 487–498.

83. T. Ma, J. Wu, Y. Mi, Q. Chen, D. Ma, C. Chai, *Sep. Purif. Technol.*, 2017, **183**, 54–65.
84. J. Li, Y. Yin, E. Liu, Y. Ma, J. Wan, J. Fan, X. Hu, *J. Hazard. Mater.*, 2017, **321**, 183–192.
85. T. Feng, H. Yin, H. Jiang, X. Chai, X. Li, D. Li, J. Wu, X. Liu, B. Sun, *New J. Chem.*, 2019, **43**, 9606-9613.
86. W. Xue, D. Huang, X. Wen, S. Chen, M. Cheng, R. Deng, B. Li, Y. Yang, X. Liu, *Journal of Hazardous Materials*, 2020, **390**, 122128.
87. J. Yu, S. Wang, J. Low, W. Xiao, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2013, **15**, 16883-16890.
88. G. R. Fern, J. Silver, S. Coe-Sullivan, *Journal of the Society for Information Display*, 2015, **23**, 50-55.
89. M. Janulevicius, P. Marmokas, M. Misevicius, J. Grigorjevaite, L. Mikoliunaite, S. Sakirzanovas, A. Katelnikovas, *Scientific reports*, 2016, **6**, 26098.
90. A. K. Vishwakarma, K. Jha, M. Jayasimhadri, A. S. Rao, K. Jang, B. Sivaiah, D. Haranath, *Journal of Alloys and Compounds*, 2015, **622**, 97-101.
91. Y. Zhang, H. Jiao, Y. Du, *Journal of Luminescence*, 2011, **131**, 861-865.
92. M. Galceran, M. C. Pujol, P. Gluchowski, W. Stręk, J. J. Carvajal, X. Mateos, M. Aguiló, F. Díaz, *Opt. Mater.*, 2010, **32**, 1493-1500.
93. Y. Wang, L. Huang, J. Tang, Y. Wang, W. Wang, L. A. Belfiore, M. J. Kipper, *Materials Letters*, 2017, **204**, 31-34.
94. S. Gai, C. Li, P. Yang, J. Lin, *Chemical reviews*, 2014, **114**, 2343-2389.
95. X. Wang, B. Liu, Y. Yang, *Optics & Laser Technology*, 2014, **58**, 84-88.
96. V. Lisitsyn, D. Valiev, I. Tupitsyna, E. Polisadova, L. Lisitsyna, L. Andryuschenko, A. Dubovik, A. Yakubovskaya, O. Vovk, *Advanced Materials Research*, 2014, **872**, 128-133.
97. C. A. Kodaira, H. F. Brito, M. C. F. C. Felinto, *Journal of Solid State Chemistry*, 2003, **171**, 401-407.
98. K. G. Sharma, N. S. Singh, Y. R. Devi, N. R. Singh, S. D. Singh, *Journal of Alloys and Compounds*, 2013, **556**, 94-101.
99. P. F. S. Pereira, A. P. de Moura, I. C. Nogueira, M. V. S. Lima, E. Longo, P. C. de Sousa Filho, O. A. Serra, E. J. Nassar, I. L. V. Rosa, *Journal of Alloys and Compounds*, 2012, **526**, 11-21.
100. F. W. Kang, Y. H. Hu, L. Chen, X. J. Wang, H. Y. Wu, Z. F. Mu, *Journal of Luminescence*, 2013, **135**, 113-119.
101. P. S. Dutta, A. Khanna, *ECS Journal of Solid State Science and Technology*, 2012, **2**, R3153-R3167.
102. F. Lei, B. Yan, *Journal of Materials Research*, 2011, **26**, 88-95.
103. J. Lin, J. Yang, J. Gao, Q. Wang, *Polyhedron*, 2016, **113**, 102-108.
104. M. I. Martinez-Rubio, T. G. Ireland, G. R. Fern, J. Silver, M. J. Snowden, *Journal of The Electrochemical Society*, 2002, **149**, H53.
105. P. V. Tumram, P. R. Kautkar, S.P. Wankhede, S.V. Moharil, *Journal of Luminescence*, 2019, **206**, 39–45.
106. B. N. Naidu, K. K. Rao, M. P. S. M. Krishna, *Optik - International Journal for Light and Electron Optics*, 2019, **182**, 565–570.
107. X. Jiang, S. Song, J. Guo, W. Lv, Y. Li, X. Guo, X. Wang, H. Liu, Y. Han., L. Wang, *Physics Letter A*, 2020, **384**, 126149.
108. Z. Zhang, H. Hao, S. Jin, Y. Hou, H. Hou, G. Zhang, J. Bi, S. Yan, G. Liu, W. Gao, *J. of Materials Research*, 2020, **35**, 312-320.
109. Z. Khazae, A. R. Mahjoub, A. H. C. Khavar, V. Srivastava, M. Sillanpaa, *J. of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 2019, **379**, 130-143.