

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE ESTRUTURAS ANÓDICAS COM
CONDUTIVIDADE ELÉTRICA MISTA, IÔNICA E ELETRÔNICA, PARA CÉLULA A
COMBUSTÍVEL DE ÓXIDO SÓLIDO

Eduardo da Rosa Silva

Tese de Doutorado apresentada ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Química, COPPE, da Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Doutor em Engenharia Química.

Orientadores: Helen Conceição Ferraz

Argimiro Resende Secchi

José Geraldo de Melo Furtado

Rio de Janeiro

Março de 2020

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE ESTRUTURAS ANÓDICAS COM
CONDUTIVIDADE ELÉTRICA MISTA, IÔNICA E ELETRÔNICA, PARA
CÉLULA A COMBUSTÍVEL DE ÓXIDO SÓLIDO

Eduardo da Rosa Silva

TESE SUBMETIDA AO CORPO DOCENTE DO INSTITUTO ALBERTO LUIZ
COIMBRA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA DE ENGENHARIA DA
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO COMO PARTE DOS
REQUISITOS NECESSÁRIOS PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE DOUTOR EM
CIÊNCIAS EM ENGENHARIA QUÍMICA.

Orientadores: Helen Conceição Ferraz

Argimiro Resende Secchi

José Geraldo Furtado de Melo

Aprovada por: Prof^a. Helen Conceição Ferraz

Prof. Argimiro Resende Secchi

Dr. José Geraldo Furtado de Melo

Prof. Carlos André de Castro Perez

Prof. Fábio Souza Toniolo

Prof^a. Lisiane Veiga Mattos

Prof^a. Marina Curi Schabbach

Prof^a. Paula Mendes Jardim

RIO DE JANEIRO, RJ - BRASIL

MARÇO DE 2020

Silva, Eduardo da Rosa

Síntese e caracterização de estruturas anódicas com condutividade elétrica mista, iônica e eletrônica, para célula a combustível de óxido sólido/ Eduardo da Rosa Silva – Rio de Janeiro: UFRJ/COPPE, 2020.

XXIII, 207 p.: il.; 29,7 cm

Orientadores: Helen Conceição Ferraz

Argimiro Resende Secchi

José Geraldo de Melo Furtado

Tese (doutorado) – UFRJ/COPPE/Programa de Engenharia Química, 2020.

Referência Bibliográficas: p. 167-189.

1. Células a combustível. 2. Perovskitas. 3. Eletroquímica. 4. Espectroscopia de Impedância Eletroquímica. I. Ferraz, Helen Conceição *et al.* II. Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE, Programa de Engenharia Química. III. Título.

Às minhas avós, minha mãe, minha irmã e minha sobrinha.
Quatro gerações de mulheres fortes que moldaram meu eu.

*There is no absolute scale of size in the universe,
for it is boundless towards the great
and also boundless towards the small.*

Oliver Heaviside

AGRADECIMENTOS

Gostaria de agradecer primeiramente aos meus pais Neusa e Salvador que sempre primaram pela minha educação e não mediram esforços para que eu tivesse uma formação de qualidade. Também agradeço a minha irmã pelo apoio incondicional e pelo suporte que ela proporcionou por estar perto de nossos pais em momentos que a vida me forçou a estar longe. A minha avó Mariana, meus sobrinhos Isabela e Arthur, ao meu cunhado Carlos Henrique e meu primo João Pedro. Obrigado, família.

Ao meu amor Bruno, que me acompanhou durante estes anos de doutorado com paciência e disposição. Obrigado por dividir um presente e um futuro comigo, partilhando sonhos, um apartamento e dois gatos. Obrigado também a tua família que sempre me acolheu e me apoiou.

Aos meus orientadores Dr. José Geraldo, Professora Helen e Professor Argimiro pelos ensinamentos, pela prontidão e pela disposição de me ajudarem sempre que precisei. Um agradecimento especial ao José Geraldo pelas conversas e pelos conhecimentos acerca da engenharia, da ciência dos materiais e da eletroquímica.

Ao Rio e aos amigos que aqui me acompanharam. Ao Alan Miguel que foi constante em todos os períodos de doutorado, tua amizade foi um dos pilares mais importantes desta conquista. A Ana Paula, que foi minha sustentação diária, obrigado pelos conselhos, pelas conversas, pelas risadas e pela amizade sincera. A Alice, Gabriel, Jéssica, Duda, Joana, Pedro, Túlio, Pablo, Mari e Matt, obrigado.

Ao Centro de Pesquisa de Energia Elétrica (Cepel/Eletróbrás) por me permitir fazer parte de uma empresa de excelência, referência em pesquisa e desenvolvimento no setor elétrico. Sou grato a todos os excelentes pesquisadores com os quais tive a felicidade de trabalhar e de conviver. Aqui eu deixo o meu sincero agradecimento ao Rodrigo Dias, tanto por toda ajuda nos procedimentos experimentais e análises de caracterização, mas também pela amizade.

A minha família e aos meus amigos do Sul. Minhas tias Isabel, Léa, Maria, Silvia e André. Minha madrinha Patrícia (e aqueles que a acompanham). Aos que fizeram parte do meu ensino médio no CEFET-RS: Andressa, Jamile (e Paulo e Milan),

Maurício, Mancini e Júlio. E aos de Arroio Grande: Pedro Gabriel, Igor, Décimo, Mateus, Renan, Delanir e Nathalia, Cissa e Manu.

A COPPE e ao Programa de Engenharia Química, principalmente ao Laboratório de Engenharia de Fenômenos Interfaciais (LABEFIT). E aqui deixo meu agradecimento especial ao Christian, ao Agnaldo, a Omayra, ao Jasper e ao João Victor, pela amizade e incentivo.

Em toda a minha formação, tive a felicidade de estudar em escolas públicas de qualidade, com professores que me incentivaram e me desafiaram ao longo destes anos. Por isso, quero agradecer a três professoras do ensino fundamental da cidade de Arroio Grande – RS. À professora Elisa Vaz, por ser uma pessoa motivadora e me mostrar que a educação também é acolhimento. À professora Denise Lamas, por ter me ensinado os primeiros passos dentro da matemática, me fazendo respeitar e gostar das ciências exatas. E à professora Karla Dufau por ter me ensinado a importância do pensamento crítico, dos questionamentos e da perspicácia.

Aos membros da banca que, gentilmente, aceitaram meu convite de avaliar este trabalho: Prof. Carlos André de Castro Perez, Prof. Fábio Souza Toniolo, Prof^a. Lisiane Veiga Mattos, Prof^a. Marina Curi Schabbach e Prof^a. Paula Mendes Jardim.

A CAPES, ao CNPQ e ao Cepel/Eletróbrás pelo apoio financeiro.

Resumo da Tese apresentada à COPPE/UFRJ como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Doutor em Ciências (D.Sc.)

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE ESTRUTURAS ANÓDICAS COM
CONDUTIVIDADE ELÉTRICA MISTA, IÔNICA E ELETRÔNICA, PARA
CÉLULA A COMBUSTÍVEL DE ÓXIDO SÓLIDO

Eduardo da Rosa Silva

Março/2020

Orientadores: Helen Conceição Ferraz

Argimiro Resende Secchi

José Geraldo de Melo Furtado

Programa: Engenharia Química

Células a combustível de óxido sólido são equipamentos com grande potencial para a geração de energia elétrica, porém novos materiais precisam ser estudados para aplicação como anodo, objetivando uma maior flexibilidade de uso de combustíveis e incremento de desempenho. O principal objetivo desta tese foi investigar a possibilidade de utilizar um material composto de titanato de estrôncio dopado com ítrio para tal aplicação. O material foi sintetizado com concentração de 0%, 4% e 8% de dopante, calcinado e sinterizado em atmosfera de Ar (Argônio) e Ar + 5% H₂. Apenas os materiais calcinados em atmosfera de Ar + 5% H₂ apresentaram cristalinidade e pureza satisfatória. A estrutura constituída de 8% de Y apresentou formação de fase secundária de pirocloro. Na etapa de sinterização, a atmosfera redutora favoreceu os fenômenos de condução eletrônica, pois formou uma estrutura com grãos mais circulares e homogêneos. Porém, a fase secundária de pirocloro diminuiu a condutividade elétrica total, entretanto aumentou consideravelmente a densidade de capacitância por apresentar uma estrutura com maior concentração de interfaces entre grãos. Com a análise de espectroscopia de impedância foi possível separar as resistências provenientes do *bulk* de grão e de contornos de grãos, esta última se mostrou maior que a primeira, com valores maiores para a amostra com fase secundária de pirocloro.

Abstract of Thesis presented to COPPE/UFRJ as a partial fulfillment of the requirements for the degree of Doctor of Science (D.Sc.)

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF ANODIC STRUCTURES WITH MIXED ELECTRICAL CONDUCTIVITY, IONIC AND ELECTRONIC, FOR SOLID OXIDE FUEL CELL

Eduardo da Rosa Silva

March/2020

Advisors: Helen Conceição Ferraz

Argimiro Resende Secchi

José Geraldo de Melo Furtado

Department: Chemical Engineering

Solid oxide fuel cells are equipment that have great potential for the generation of electric energy, however, new materials need to be studied for application as an anode, aiming at fuel flexibility and performance increase. The main objective of this thesis was to investigate the possibility of applying a material composed of yttrium doped strontium titanate for such application. The material was synthesized with a concentration of 0%, 4% and 8% of dopant, calcined and sintered in an atmosphere of Ar (Argon) and Ar + 5% H₂. Only materials calcined in an atmosphere of Ar + 5% H₂ presented a satisfactory crystallinity and purity. Of these, the structure consisting of 8% Y showed a formation of a secondary phase of pyrochlore. In the sintering step, the reducing atmosphere favored the electronic conduction phenomena, as it formed a structure with more circular and homogeneous grains. However, the secondary phase of pyrochlore, since it has an insulating character, decreased the total electrical conductivity, however, it increased considerably the density of capacitance because it has a structure with a higher concentration of interfaces between grain/grain and grain/secondary phase. From impedance spectroscopy analysis it was possible to separate the resistances from the grain bulk and grains boundaries, the latter proved to be greater than the first, with a greater increase for the sample with the secondary phase of pyrochlore.

Sumário

1. Introdução.....	1
1.1 Organização da tese	2
1.2 Contextualização.....	2
1.2.1 Geração renovável e distribuída de energia elétrica.....	2
1.2.2 Células a combustível.....	4
1.2.2.1 Conceitos gerais.....	4
1.2.2.2 – Potencial ideal de uma CaC.....	9
1.2.3 Células a combustível de óxido sólido.....	12
1.2.3.1 Catodo.....	12
1.2.3.2 Eletrólito	13
1.2.3.3 Anodo	14
1.3 Objetivos.....	18
2. Síntese de estruturas de SrTiO ₃ dopadas com ítrio	19
2.1 Estruturas de perovskita SrTiO ₃	20
2.1.1 Estruturas de SrTiO ₃ dopadas	22
2.1.1.1 – Estruturas de SrTiO ₃ dopadas no sítio B	24
2.1.1.2 – Estruturas de SrTiO ₃ dopadas no sítio A.....	26
2.2 Sinterização de estruturas de perovskita.....	32
2.2.1 Mecanismos de sinterização em estado sólido.....	34
2.3 Materiais e métodos	41
2.3.1 Síntese das estruturas de SrTiO ₃ puras e dopadas com Y.....	41
2.3.2 Análise termogravimétrica e térmica diferencial (TGA/DTA).....	43
2.3.3 Difractometria de raios-X (DRX)	43
2.3.4 Espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR).....	44
2.3.5 Área específica pelo método de Brunauer–Emmett–Teller (BET) com fisissorção de N ₂	44
2.3.6 Potencial Zeta.....	45
2.3.7 Microscopia eletrônica de varredura do material em pó.....	46
2.3.8 Dilatometria e evolução microestrutural	47
2.3.9 Microscopia eletrônica de varredura das amostras sinterizadas.....	48
2.4 Resultados.....	49

2.4.1	Análise termogravimétrica e térmica diferencial	49
2.4.2	Difratometria de Raios-X	50
2.4.3	Espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR).....	57
2.4.4	Área específica pelo método de Brunauer–Emmett–Teller (BET) com adsorção de N ₂	58
2.4.5	Potencial Zeta.....	62
2.4.6	Microscopia eletrônica de varredura do material em pó.....	63
2.4.7	Dilatometria e evolução microestrutural	67
2.4.8	Microscopia eletrônica de varredura do material sinterizado	74
2.5	Conclusões parciais.....	92
3.	Aplicações eletroquímicas de estruturas de SrTiO ₃	94
3.1	Condutividade eletrônica e iônica em estruturas de SrTiO ₃	95
3.1.1	Fundamentos da condutividade elétrica em sólidos	95
3.1.2	Teoria de bandas.....	97
3.1.3	Condutividade eletrônica de semicondutores.....	101
3.1.3.1	Semicondutores extrínsecos do tipo-p.....	105
3.1.3.1	Semicondutores extrínsecos do tipo-n.....	108
3.1.4	Condutividade iônica de semicondutores.....	112
3.2	Espectroscopia de impedância eletroquímica aplicada a estruturas de SrTiO ₃ ...	115
3.2.1	– Conceitos fundamentais de impedância eletroquímica	115
3.2.2	Estudo da resposta de impedância.....	119
3.2.3	Análise dos resultados de impedância.....	120
3.2.4	Teste de Kramers-Kronig	121
3.2.5	Circuitos equivalentes	123
3.2.6	Modelo de Brick Layer	127
3.3	Materiais e Métodos.....	129
3.3.1	Condutividade total pelo método de dois terminais	129
3.3.2	Espectroscopia de impedância eletroquímica	131
3.4	Resultados	134
3.4.1	Condutividade total pelo método de dois terminais	134
3.4.2	Espectroscopia de impedância eletroquímica	139
3.4.2.1	Diagramas de Bode para impedância	139
3.4.2.2	Teste de Kramers-Kronig	140

3.4.2.3 – Diagramas de Nyquist	142
3.4.2.4 – Densidade de capacitância.....	145
3.4.2.5. Perdas dielétricas	148
3.4.2.6 – Circuitos equivalentes	150
3.5 Conclusões parciais.....	160
4. Conclusões Gerais	163
4.1 Sugestões para trabalhos futuros.....	165
5. Referências Bibliográficas	167
ANEXO A	190
ANEXO B	200

Lista de Figuras

Figura 1.1 – Célula a combustível unitária genérica.....	05
Figura 1.1 – Curva de perdas por sobrepotenciais de uma CaC genérica. Adaptado de AARON <i>et al.</i> (2011).....	11
Figura 2.1 – Figura 2.1 – Estrutura cristalina do titanato de estrôncio (SrTiO ₃), onde os átomos de Sr estão representados pelas esferas verdes, átomos de O em vermelho e Ti em azul. Adaptado de YANG (2014).....	22
Figura 2.2 – Estruturas finais para os casos de formação de compostos sub e super estequiométricos em compostos com estrutura tipo perovskita. Adaptado de NEAGU e IRVINE (2013).....	24
Figura 2.3 – Digrama de Kröger-Vink para um dopante doador D.....	25
Figura 2.4 – Dois caminhos distintos para a diminuição do excesso de energia superficial: densificação seguida de crescimento de grão (a) e crescimento de partícula (b).....	34
Figura 2.5 – Representação do ângulo do diedro da interface sólido/vapor.....	35
Figura 2.6 – Evolução microestrutural que ocorre durante o processo de sinterização: (a) corpo a verde compactado, (b) início da formação de pescoços, (c) redução de porosidade e (d) crescimento de grão e estabelecimento dos contornos de grão.....	36
Figura 2.7 – Comportamento do tamanho de grão com a evolução microestrutural para três diferentes vias de sinterização. Figura 2.9 – Figura 2.9 – Mecanismos de transporte de massa para processos de sinterização. Onde: (1) difusão superficial, (2) difusão na rede, (3) Evaporação – condensação e (4) difusão no contorno de grão.....	37
Figura 2.8 – Mecanismos de transporte de massa para processos de sinterização. Onde: (1) difusão superficial, (2) difusão na rede, (3) Evaporação – condensação e (4) difusão no contorno de grão.....	38
Figura 2.9 – Perfis de aquecimento para a síntese das estruturas de SrTiO ₃ puro e dopado. (a) Curva de secagem e (b) curva de calcinação.....	42
Figura 2.10 – Perfil de aquecimento para a sinterização das estruturas de heterojunção YST08/YSZ.....	43
Figura 2.11 – Formação de dupla camada em uma partícula carregada negativamente. Adaptado de FATEHAH <i>et al.</i> (2014).....	46

Figura 2.12 – Dilatômetro horizontal utilizado nas análises de dilatometria para estudo da evolução microestrutural.....	49
Figura 2.13 – Compressão uniaxial para a formação do corpo a verde.....	48
Figura 2.14 – Perfis de análise termogravimétrica e de análise térmica diferencial para as amostras de ST, YST04 e YST08 calcinadas em Ar e Ar + 5% H ₂	50
Figura 2.15 – Difratoograma de raios-X da amostra contendo 8% de Y ₂ O ₃ após a etapa de moagem e secagem.....	51
Figura 2.16 – Difratoogramas das amostras calcinadas em Ar com 0% de Y (a), 4% de Y (b) e 8% de Y (c) e amostras calcinadas em atmosfera levemente redutora de Ar + 5% H ₂ de 0% de Y (d), 4% de Y (e) e 8% de Y (f).....	52
Figura 2.17 – Deslocamento do pico mais intenso <110> em relação à concentração de dopante e atmosfera de calcinação.....	53
Figura 2.18 – Variação do parâmetro de rede das estruturas em função da concentração de dopantes para as amostras calcinadas em Ar e Ar + 5% H ₂	56
Figura 2.19 – Variação do tamanho do cristalito e da microdeformação em função da concentração de Y de amostras calcinadas em Ar + 5%.....	57
Figura 2.20 – Espectros de FTIR das amostras de ST, YST04 e YST08 calcinadas em Ar+5% H ₂	58
Figura 2.21 – Isotermas de adsorção e dessorção de N ₂ das amostras de pós-precursores TiO ₂ (a), SrCO ₃ (b) e Y ₂ O ₃ (c).....	60
Figura 2.22 – Isotermas de adsorção e dessorção de N ₂ para as amostras de ST (a), YST04 (b) e YST08 (c) calcinados em Ar+5% H ₂	60
Figura 2.23 – Área específica dos pós-precursores.....	61
Figura 2.24 – Área específica em função da concentração de dopante.....	62
Figura 2.25 – Potencial zeta das amostras de ST, YST04 e YST08 calcinadas em Ar+5% H ₂ em função do pH do meio.....	63
Figura 2.26 – Microscopia eletrônica de varredura para amostra de ST em magnificação de 400x (a), 1000x (b), 2000 (c) e 13000 (d).....	64
Figura 2.27 – Análise de mapeamento de EDS (a) e pontual (b) da amostra de ST.....	65
Figura 2.28 – Microscopia eletrônica de varredura para amostra de YST04 em magnificação de 550x (a), 2000x (b), 5500 (c) e 15200 (d).	

Figura 2.29 – Análise de mapeamento de EDS (a) e pontual (b) da amostra de YST04.....	66
Figura 2.30 – Microscopia eletrônica de varredura para amostra de YST08 em magnificação de 400x (a), 1000x (b), 4000 (c) e 15200 (d).....	66
Figura 2.31 – Análise de mapeamento de EDS (a) e pontual (b) da amostra de YST08.....	67
Figura 2.32 – Densificação em função do tempo para a amostra de ST sinterizada em Ar e Ar + 5% H ₂	69
Figura 2.33 – Densificação em função do tempo para a amostra de YST04 sinterizada em Ar e Ar + 5% H ₂	70
Figura 2.34 – Densificação em função do tempo para a amostra de YST08 sinterizada em Ar e Ar + 5% H ₂	71
Figura 2.35 – Taxa de densificação em função do grau de densificação para a amostra de ST sinterizada em Ar e Ar + 5% H ₂	73
Figura 2.36 – Taxa de densificação em função do grau de densificação para a amostra de YST04 sinterizada em Ar e Ar + 5% H ₂	73
Figura 2.37 – Taxa de densificação em função do grau de densificação para a amostra de YST08 sinterizada em Ar e Ar + 5% H ₂	74
Figura 2.38 – Microscopia da amostra de ST sinterizada em Ar nas magnificações de 3000x(a), 5500x(b), 10000x(c), 18000x(d), 20000x(e) e 30000x(f).....	75
Figura 2.39 – Análise de mapeamento de EDS da amostra de ST sinterizada em Ar.....	76
Figura 2.40 – Distribuição de diâmetro de grão para a amostra de ST sinterizada em atmosfera de Ar.....	76
Figura 2.41 – Microscopia da amostra de YST04 sinterizada em Ar nas magnificações de 2000x(a), 2500x(b), 7000x(c), 15000x(d), 20000x(e) e 25000x(f).....	77
Figura 2.42 – Análise de mapeamento de EDS da amostra de YST04 sinterizada em Ar.....	78
Figura 2.43 – Distribuição de diâmetro de grão para a amostra de YST04 sinterizada em atmosfera de Ar.....	78
Figura 2.44 – Microscopia da amostra de YST08 sinterizada em Ar nas magnificações de 5000x(a), 7000x(b), 8000x(c), 15000x(d), 17000x(e) e 30000x(f).....	79
Figura 2.45 – Análise de mapeamento de EDS da amostra de YST08 sinterizada em Ar.....	80

Figura 2.46 – Distribuição de diâmetro de grão para a amostra de YST08 sinterizada em atmosfera de Ar.....	80
Figura 2.47 – Microscopia da amostra de ST sinterizada em Ar + 5% H ₂ nas ampliações de 1000x(a), 5000x(b), 6000x(c), 10000x(d), 25000x(e) e 50000x(f)....	81
Figura 2.48 – Análise de mapeamento de EDS da amostra de ST sinterizada em Ar + 5% H ₂	82
Figura 2.49 – Distribuição de diâmetro de grão para a amostra de ST sinterizada em atmosfera de Ar + 5% H ₂	82
Figura 2.50 – Microscopia da amostra de YST04 sinterizada em Ar + 5% H ₂ nas ampliações de 2000x(a), 5000x(b), 10000x(c), 20000x(d), 40000x(e) e 50000x(f)..	84
Figura 2.52 – Distribuição de diâmetro de grão para a amostra de YST04 sinterizada em atmosfera de Ar + 5% H ₂	85
Figura 2.53 – Microscopia da amostra de YST08 sinterizada em Ar + 5% H ₂ nas ampliações de 1100x(a), 2000x(b), 2500x(c), 5000x(d), 12000x(e) e 16000x(f).....	87
Figura 2.54 – Análise de mapeamento de EDS da amostra de YST08 sinterizada em Ar + 5% H ₂	88
Figura 2.55 – Análise de EDS em ponto da amostra de YST08 sinterizada em Ar + 5% H ₂ (a), composição para a região de contorno de grão (b) e região do interior do grão (c).....	88
Figura 2.56 – Distribuição de diâmetro de grão para a amostra de YST08 sinterizada em atmosfera de Ar + 5% H ₂	89
Figura 2.57 – Comparação entre as microestruturas das amostras de microscopia em ampliação de 5000x da amostra de ST sinterizada em Ar (a), ST sinterizada em Ar + 5% H ₂ (b), YST04 sinterizada em Ar (c), YST04 sinterizada em Ar + 5% H ₂ (d), YST08 YST08 sinterizada em Ar (e), e YST08 sinterizada em Ar + 5% H ₂ (f).....	90
Figura 2.58 – Micrografias da estrutura de heterojunção YST/YSZ com as ampliações de 3000x(a), 5000(b), 12000x(c), 15000(d), 23000x(e) e 50000(x).....	91
Figura 2.59 – Análise da amostra de heterojunção YST08/YSZ em linha (a) e de mapeamento de EDS (b).....	92
Figura 2.60 – Influência da concentração de dopante nos diâmetros médios das estruturas sinterizadas em atmosfera de Ar e Ar+5% H ₂	93
Figura 3.1 - Corrente em uma seção transversal.....	97
Figura 3.2 - Influência da temperatura sobre a condutividade elétrica nos diferentes tipos de materiais. Adaptado de MOULSON E HEBERT (2003).....	99

Figura 3.3 - Representação esquemática da estrutura de bandas e influência da separação interatômica sobre a mesma. Adaptado de CALLISTER E RETHWISCH (2012).....	101
Figura 3.4 – Diagrama simplificado da estrutura de banda para diferentes tipos de materiais. Adaptado de ARJMAND E SADEGHI (2016).....	102
Figura 3.5 – Influência da temperatura na função de Fermi entre as bandas de valência e condução. Adaptado de SHACKELFORD (2008).....	104
Figura 3.6 – Estrutura cristalina de germânio pura a temperatura de 0 K (a) e 300 K (b), estrutura cristalina do germânio dopada com antimônio (c) e índio (d).....	106
Figura 3.7 – Diagrama de bandas para um semiconductor extrínseco do tipo-p (a) e do tipo-n (b). Adaptado de MELIKOV (2016).....	109
Figura 3.8 – Distribuição de estados permitidos para a estrutura de SrTiO ₃ dopada com Y na concentração de 0 a 8%. Adaptado de DROZDZ et al. (2017).....	112
Figura 3.9 - Perturbação senoidal no potencial V e resposta em I. Adaptado de LAI (2007).....	117
Figura 3.10 – Diferença de fase entre potencial e corrente.....	119
Figura 3.11 – Diagrama de Argand. Adaptado de DURÁN <i>et al.</i> (2018).....	120
Figura 3.12 – Exemplo de diagrama de Nyquist.....	121
Figura 3.13 – Procedimento de análise dos dados resultantes de EIS.....	122
Figura 3.14 – Circuito de Voigt com M –(RC) em séries.....	123
Figura 3.15 - (a) Representação esquemática do modelo de brick layer, (b) possível caminho para a condução elétrica em série através dos contornos de grão e bulk e (c) diagrama de Nyquist correspondente.....	128
Figura 3.16 - Circuito equivalente referente ao modelo de brick layer.....	130
Figura 3.17 – Equipamento de análise de condutividade total: (a) estufa e multímetro e (b) estufa e eletrodos.....	131
Figura 3.18 – Esquema experimental da análise de condutividade total pelo método dos dois terminais. Adaptado de GIROTTI E SANTOS (2002).....	132
Figura 3.19 – Amostra após tratamento térmico com eletrodos de prata em ambos os lados e cabos elétricos.....	133
Figura 3.20 - Sistema de análise composto por um impedancímetro Agilent 4294A (a) e amostra acoplada ao eletrodo de prata (b).....	134

Figura 3.21 – Circuitos equivalentes associados ao modelo de brick layer, onde (a) modelo completo, (b) modelo simplificado, (c) modelo simplificado com um elemento de fase constante e (d) modelo simplificado com dois elementos de fase constante....	135
Figura 3.22 – Condutividade em função da temperatura das amostras ST, YST04 e YST08 sinterizadas em Ar. Inset: Condutividade em função T em escala logarítmica.....	136
Figura 3.23 – Condutividade em função da temperatura das amostras ST, YST04 e YST08 sinterizadas em Ar+5% H ₂ . Inset: Condutividade em função T em escala logarítmica.....	136
Figura 3.24 Curva linearizada do modelo de Arrhenius para as amostras sinterizadas em Ar (a) e Ar + 5% H ₂ (b).....	139
Figura 3.25 – Energia de ativação das amostras de ST, YST04 e YST08 calcinadas em Ar e Ar+5% H ₂	139
Figura 3.26 – Diagrama de Bode das amostras de ST, YST04 e YST08 sinterizadas em Ar.....	141
Figura 3.27 – Diagrama de Bode das amostras de ST, YST04 e YST08 sinterizadas em Ar+5% H ₂	141
Figura 3.28 – Teste de Kramers-Kronig para as amostras sinterizadas em Ar de ST (a), YST04 (b) e YST08 (c) e para as amostras sinterizadas em Ar+5% H ₂ de ST (d), YST04 (e) e YST08 (f).....	142
Figura 3.29 – Diagrama de Nyquist das amostras de ST, YST04 e YST08 sinterizadas em Ar. Inset: Detalhe da curva da amostra de YST08.....	144
Figura 3.30 – Diagrama de Nyquist das amostras de ST, YST04 e YST08 sinterizadas em Ar+5% H ₂ . Inset: Detalhe da curva da amostra de YST04 e YST08.....	146
Figura 3.31 – Capacitância das amostras de ST, YST04 e YST08 sinterizadas em Ar.....	148
Figura 3.32 – Capacitância das amostras de ST, YST04 e YST08 sinterizadas em Ar+5% H ₂	148
Figura 3.33 – Modelo esquemático da formação de dupla camada elétrica na região de contorno de grão.....	149
Figura 3.34 – Diagrama de perdas dielétricas das amostras de ST, YST04 e YST08 sinterizadas em Ar.....	150
Figura 3.35 – Diagrama de perdas dielétricas das amostras de ST, YST04 e YST08 sinterizadas em Ar+5% H ₂	150

Figura 3.36- Ajuste dos circuitos 1, 2, 3 e 4 no diagrama de Nyquist da amostra de ST sinterizada em Ar. Inset: aproximação para frequências maiores.....	153
Figura 3.37 – Comparação do diagrama de Nyquist experimental e ajustado pelo circuito 3 para a amostra de ST sinterizada em Ar + 5% H_2	156
Figura 3.38 – Comparação do diagrama de Nyquist experimental e modelado por circuitos equivalentes para a amostra de YST04 sinterizada em Ar+5% H_2	156
Figura 3.39 – Comparação do diagrama de Nyquist experimental e modelado por circuitos equivalentes para a amostra de YST08 sinterizada em Ar+5% H_2	157
Figura 3.40 – Capacitância de grão proveniente do circuito 3 em função da concentração de Y.....	159
Figura 3.41 – Parâmetros capacitivos não ideais de contorno de grão provenientes do circuito 3 em função da concentração de Y: fator exponencial do CPE (a) e constante de CPE (b).....	160
Figura 3.42 – Resistência de grão e intergranular provenientes dos circuitos elétricos equivalentes em função da concentração de dopante.....	161

Lista de Tabelas

Tabela 1.1 – Principais características das CaC mais utilizadas na atualidade (SCOTT et al., 1999, LUCIA, 2014 e EERE, 2020).....	08
Tabela 2.1 – Características físico-químicas de estruturas de SrTiO ₃ (MARQUES, 2009 e DROZDZ et al., 2017).....	21
Tabela 2.2 – Características dos principais mecanismos de sinterização em estado sólido.....	40
Tabela 2.3 – Parâmetros provenientes das análises de termogravimetria.....	49
Tabela 2.4 – Composição molar das amostras calcinadas em diferentes atmosferas.....	53
Tabela 2.5 – Densidades relativas (em % da densidade teórica) das amostras antes e depois do processo de sinterização.....	68
Tabela 3.1 - Características dos materiais segundo sua condutividade elétrica. Adaptado de MOULSON E HEBERT (2003).....	98
Tabela 3.2 – χ^2 provenientes dos ajustes dos dados na função de Kramers-Kronig.....	143
Tabela 3.3 – Ra ² do ajuste dos circuitos 1, 2 e 3 no diagrama de Nyquist das amostras sinterizadas em Ar.....	152
Tabela 3.4 - Parâmetros provenientes dos circuitos 1, 2, 3 e 4 para a amostra de ST sinterizadas em Ar.....	154
Tabela 3.5 – Ra ² do ajuste dos circuitos 1, 2, 3 e 4 no diagrama de Nyquist das amostras sinterizadas em Ar + 5% H ₂	155
Tabela 3.6 - Parâmetros provenientes do circuito 3 para as amostras de ST, YST04 e YST08 sinterizadas em Ar + 5% H ₂	158

Lista de símbolos

A	cm ²	Área transversal
a	Å	Parâmetro de rede
â	-	Vetor unitário
a _i	cm	Distância entre os sítios
c	sítio.cm ⁻³	Densidade de sítios
C	F.cm ⁻²	Densidade de capacitância
C _{BET}	-	Constante de BET
C _{cg}	F	Capacitância do contorno de grão
C _{el}	F	Capacitância do eletrodo
C _g	F	Capacitância do grão
D	-	Fator de perdas dielétricas
D•	-	Átomo genérico doador de elétrons
D _a	Å	Diâmetro de cristalito
D _i	cm ² .s ⁻¹	Coefficiente de difusão iônica
e	C	Carga do transportador de carga
E	V.cm ⁻¹	Campo elétrico
E _a	kJ.mol ⁻¹	Energia de ativação
E _b	eV	Energia de banda eletrônica
E _{cac}	V	Potencial ideal de uma CaC
E _f	eV	Energia de Fermi
E _g	eV	Banda proibida
E _{real}	V	Potencial real
f	Pa	Fugacidade
F	N	Força eletrostática
F	C.mol ⁻¹	Constante de Faraday
f(E)	-	Função de Fermi
GD	%	Grau de densificação
h	-	Buraco segundo a notação de Kröger Vink
i	A	Corrente elétrica
î	A.cm ⁻²	Densidade de corrente
î ₀	A.cm ⁻²	Densidade de corrente para sobrepotencial zero
j	-	Raiz quadrada de -1
k	m ² kg s ⁻² K ⁻¹	Constante de Boltzman
L	cm	Espessura
n	elétrons	número de elétrons
n _e	número.cm ⁻³	Densidade de transportadores de carga
n _i	número.cm ⁻³	Densidade de íons
n _m	cm ³ .g ⁻¹	Quantidade de N ₂ adsorvida na monocamada
n _{N2}	cm ³ .g ⁻¹	Quantidade de N ₂ adsorvida
p	número.cm ⁻³	Densidade de transportadores de carga positiva
q	C	Carga do íon
Q	-	Elemento de fase constante
Q _{cg}	s ⁿ Ω ⁻¹	Constante de CPE do contorno de grão

Q_{el}	$s^n \Omega^{-1}$	Constante de CPE do eletrodo
Q_g	$s^n \Omega^{-1}$	Constante de CPE do grão
r	$\Omega.cm^{-2}$	Resistência de área específica
R	$J.mol^{-1}K^{-1}$	Constante universal dos gases perfeitos
R_A	Å	Raio atômico do componente A
r_a^2	-	Coefficiente de ajuste de amplitude
R_B	Å	Raio atômico do componente B
R_C	Å	Raio atômico do componente C
R_{cg}	Ω	Resistência elétrica do contorno de grão
R_{el}	Ω	Resistência elétrica do eletrodo
R_g	Ω	Resistência elétrica do interior do grão
R_{ohm}	Ω	Resistência ôhmica
R_p	$\Omega.cm$	Resistência de polarização
R_s	Ω	Resistência em série de um capacitor ideal
S	cm^2	Seção transversal de um fio
t	s	tempo
T	-	Fator de tolerância de perovskitas
TND	s^{-1}	Taxa normalizada de densificação
v	$m.s^{-1}$	Velocidade de arraste dos transportadores de carga
V	V	Potencial elétrico
V_m	V	Potencial elétrico em corrente contínua
V_O	-	Vacâncias de oxigênio
X_c	$\Omega.cm$	Reatância capacitiva
z	-	Número de sítios disponíveis na vizinhança de um átomo
Z	$\Omega.cm$	Impedância
Z'	$\Omega.cm$	Termo real da impedância
Z''	$\Omega.cm$	Termo imaginário da impedância

Letras Gregas

α	-	Coefficiente de transferência de carga
β_{hkl}	-	Largura do pico na FWHM
γ_{CG}	J	Energia superficial do contorno de grão
γ_{SV}	J	Energia superficial da interface sólido/vapor
δ	-	Concentração de vacâncias de oxigênio
$\overline{\Delta G}$	J	Energia livre de Gibbs molar
$\overline{\Delta G}^\circ$	J	Energia livre de Gibbs padrão molar
ϵ_{DRX}	-	Microdeformações
ζ	mV	Potencial Zeta
η_{at}	V	Sobrepotencial de ativação
η_{conc}	V	Sobrepotencial de concentração
η_{ohm}	V	Sobrepotencial ôhmico
θ	$^\circ$	Diferença de fase
μ_e	$cm^2.V^{-1}s^{-1}$	Mobilidade dos transportadores de carga negativa
μ_p	$cm^2.V^{-1}s^{-1}$	Mobilidade dos transportadores de carga positiva
ν	Hz	Frequência de saltos intersticiais

ν_0	Hz	Frequência da vibração da célula cristalina
ρ	$\Omega.cm$	Resistividade elétrica
ρ_q	$C.cm^{-3}$	Densidade de cargas
σ	$S.cm^{-1}$	Condutividade elétrica
σ_0	$S.cm^{-1}$	Fator pré-exponencial
σ_e	$S.cm^{-1}$	Condutividade eletrônica
σ_i	$S.cm^{-1}$	Condutividade iônica
ϕ	°	Ângulo do diedro da interface sólido/vapor
ω	$rad.s^{-1}$	Frequência angular

Outros

2PB	Região de fronteira dupla
3PB	Região de fronteira tripla
AFC	Células a combustível alcalinas
BEN	Balanco Energético Nacional
BET	Brunauer–Emmett–Teller
CA	Corrente alternada
CaC	Célula a combustível
CC	Corrente Contínua
CHP	Calor e potência combinados
CPE	Elemento de fase constante
DTA	Análise térmica diferencial
DTG	Termogravimetria diferencial
EDS	Espectroscopia de raio-x por dispersão de energia
EE	Energia Elétrica
EIA	Agência Internacional de Energia
EIS	Espectroscopia de impedância eletroquímica
FTIR	Espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier
FWHM	Posição de meia altura de um pico cristalográfico
GD	Geração distribuída
HOMO	Orbital molecular ocupado mais alto
HT-PEMFC	Células a combustível tipo PEM de alta temperatura
ICSD	Banco de dados de estrutura de cristal inorgânico
IT-SOFC	células a combustível de temperaturas intermediárias
IUPAC	União de Química Pura e Aplicada
LOMO	Orbital molecular ocupado mais baixo
LSM	Manganita de lantânio dopada com estrôncio
MCFC	Células a combustível de carbonato fundido
MEA	Arquitetura de membrana eletródica
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
MIEC	Condução mista, eletrônica e iônica
OECD	Organização para a Cooperação e Desenvolvimento Econômico
PAFC	Célula a combustível de ácido fosfórico

PEM	Membrana trocadora de íons
RCS	Sinterização com taxa controlada
SOFC	Célula a combustível de óxido sólido
ST	Titanato de estrôncio puro
TGA	Análise termogravimétrica
YST04	Titanato de estrôncio dopado com 4% de ítrio
YST08	Titanato de estrôncio dopado com 8% de ítrio
YSZ	ZrO ₂ estabilizado com Y ₂ O ₃

1. Introdução

No Capítulo 1, é apresentada a forma na qual esta tese está organizada, explicando a relevância de cada capítulo. Após, contextualiza-se o assunto abordado neste trabalho frente à matriz elétrica brasileira. Então, explana-se sobre a tecnologia de células a combustível, seus tipos e diferenças básicas. Logo, foca-se no detalhamento da tecnologia aqui estudada, a célula a combustível de óxido sólido, evidenciando os materiais que compõem os três principais compartimentos do dispositivo e apresentando a problemática dos atuais anodos. Por fim, apresenta-se o objetivo geral e os objetivos específicos desta tese.

1.1 Organização da tese

Esta tese está dividida em quatro capítulos. O primeiro capítulo apresenta uma contextualização sobre células a combustível e seus principais tipos, bem como algumas possibilidades de aplicação, além de um detalhamento acerca da célula a combustível de óxido sólido (SOFC, *solid oxide fuel cell*), da qual o material objeto desta tese se apresenta como possível constituinte. Também são apresentados no primeiro capítulo o objetivo geral e os objetivos específicos desta tese. No segundo capítulo, disserta-se sobre estruturas de perovskita puras e dopadas e suas aplicações como anodo de SOFC. Comenta-se então sobre os compostos propostos nesta tese, como eles foram sintetizados e caracterizados e por fim seus respectivos resultados e conclusões parciais. Já no capítulo três, entende-se como estas estruturas são utilizadas para aplicações eletroquímicas e explana-se sobre os métodos eletroquímicos utilizados, após apresenta-se os resultados obtidos, focando principalmente nas relações entre as principais propriedades físico-químicas e características morfológicas (apresentadas no capítulo dois) e os resultados da caracterização elétrica do material. Por fim, no capítulo quatro são apresentadas as principais conclusões obtidas neste trabalho.

1.2 Contextualização

1.2.1 Geração renovável e distribuída de energia elétrica

Incentivados pelos objetivos definidos no Acordo de Paris, governos de vários países ao redor do mundo têm implementado variadas políticas que objetivam a redução da emissão de CO₂ proveniente da geração de energia elétrica. Porém, segundo o último relatório publicado pela Agência Internacional de Energia (IEA, 2019), em 2018 a emissão de CO₂ proveniente de processos de geração de energia alcançou um novo recorde histórico de 33,1 Gt CO₂.

O Brasil está em oitavo lugar entre os dez países com maior consumo de energia no mundo e na quarta posição entre os componentes do BRICS (Brasil, Rússia, Índia, China e África do Sul) (IEA, 2018). Segundo o Balanço Energético Nacional (BEN) (EPE, 2019), em 2018, a matriz elétrica brasileira foi constituída de 66,6% de hidrelétricas, 8,5% de biomassa, 8,6% de gás natural, 7,6% de eólica, 3,2% de carvão e derivados, 2,5% de usinas nucleares, 2,4% de derivados do petróleo e 0,5% de solar. Quando analisado no contexto internacional, o Brasil apresenta um significativo

contraste de uso de energias renováveis: 83,3% da geração de energia elétrica (EE) de nosso país vem de fontes renováveis, já a média mundial é de 24% e de 23,8% quando analisados apenas os países membros da OECD (Organização para a Cooperação e Desenvolvimento Econômico). Tamanho destaque se dá pelo uso intenso de energia proveniente de geração hidráulica de EE. Tal predominância traz muitas vantagens, porém limita a geração de EE à dependência em relação às condições hidrológicas. Frente a isto, é necessária uma diversificação na matriz energética, objetivando o aumento da segurança da malha de geração nacional.

Atualmente, para garantir a permanência da geração de EE independente de condições climáticas há o uso de EE proveniente de termoelétricas à base de combustíveis fósseis, resultando em intensa emissão de CO₂. Esta realidade corrobora ainda mais a necessidade de diversificação das matrizes energéticas e elétricas mundiais e nacionais. No caso nacional, o Brasil se comprometeu em diminuir a carga de carbono para uma faixa entre 36,1 e 38,9% até 2020, limitando a emissão total para tal ano em 63 MtCO₂. Outra consequência desta escolha é o aumento do preço médio de geração de energia no país, pois as fontes térmicas que podem entrar na base e fornecer a segurança ao sistema são mais caras que a EE proveniente de usinas hidrelétricas (FIRJAN, 2013).

Há uma necessidade de maior discussão entre os diferentes campos relacionados à problemática energética: meio ambiente, setor elétrico e sociedade. É necessário um novo planejamento nas metas para haver o equilíbrio entre proteção ambiental, preço e segurança da malha energética, tudo isso de forma que acompanhe o avanço econômico e tecnológico do Brasil. Uma contribuição à solução para essa problemática pode ser o uso de geração distribuída (GD). Esta consiste no conjunto de plantas de geração de energia elétrica, normalmente de pequeno porte (quando comparadas à geração centralizada), com grande flexibilidade para a inserção de sistemas limpos ou de baixa emissão de carbono e que estão localizadas perto do ponto de consumo (GARCEZ, 2017).

No contexto de geração distribuída, há grande diversidade de fontes renováveis (solar, eólica, geotérmica, biomassa e biogás) e de tecnologias de geração de EE. Uma tecnologia ainda com pequeno impacto no contexto da GD, porém com grande potencial é a cogeração (CHP, do inglês *combined heat and power*), que consiste na geração de dois ou mais tipos de energia, sendo considerada hoje como a maneira de se alcançar as

maiores eficiências de geração de energia, sendo também vantajosa economicamente, com uma diminuição de 30% a 50% de gastos com combustível (MOUSSAWI *et al.*, 2017). Além disso, diminui drasticamente a emissão de gases causadores de efeito estufa. Segundo DELGADO (2016), o uso de cogeração apresenta como principais vantagens:

- (i) Aproveitamento do calor residual: a eficiência energética de um sistema de cogeração pode chegar a 90%, enquanto de uma central tradicional de geração chega ao máximo a 40%;
- (ii) Redução de perdas na transmissão e distribuição: Por apresentar um caráter descentralizado, há menos perda na transmissão entre as grandes centrais e os consumidores de energia, permitindo assim uma redução nas linhas de transmissão de EE;
- (iii) Redução da dependência de combustíveis fósseis: A alta eficiência da cogeração permite, quando necessário, diminuir a dependência de combustíveis fósseis. Podendo ser utilizados rejeitos do processo industrial, como biomassa, biogás e outros biocombustíveis.

1.2.2 Células a combustível

1.2.2.1 Conceitos gerais

Dentro deste contexto de geração combinada de calor e energia elétrica, há um grande interesse no uso de células a combustível (CaC) de alta temperatura de operação (THEO *et al.*, 2017) tanto como equipamento de conversão, mas também como componentes de sistemas de armazenamento de energia elétrica para uso associado às fontes intermitentes, como eólica e solar. Células a combustível são equipamentos eletroquímicos capazes de converter a energia química presente nas ligações química de um combustível em energia elétrica através de reações de oxirredução. Estudos acerca deste equipamento gerador de EE começaram em 1838 pelo alemão-suíço Christian Friedrich Schönbein, e ao decorrer do século passado sua tecnologia foi aprimorada e fomentada principalmente pela corrida espacial e o uso da mesma em espaçonaves (LUCIA, 2014). Um sistema de geração de EE com células a combustível é formado por diversas CaC unitárias, componente no qual onde, de fato, há a conversão da energia química do combustível à energia elétrica. Na Figura 1.1 observa-se uma célula a combustível unitária, ela é composta por um eletrólito em contato com dois eletrodos:

um negativo chamado de anodo e o positivo, catodo. No anodo há a entrada de combustível e saída dos gases de exaustão ou subprodutos e no catodo há a entrada do gás oxidante (normalmente ar ou O_2). Há a difusão iônica de um íon denominado íon de transporte, através do eletrólito: para a CaC na qual ocorre transporte de ânions há a transferência no sentido catodo-anodo, já para CaC que apresenta transporte de cátions, a difusão ocorre no sentido inverso.

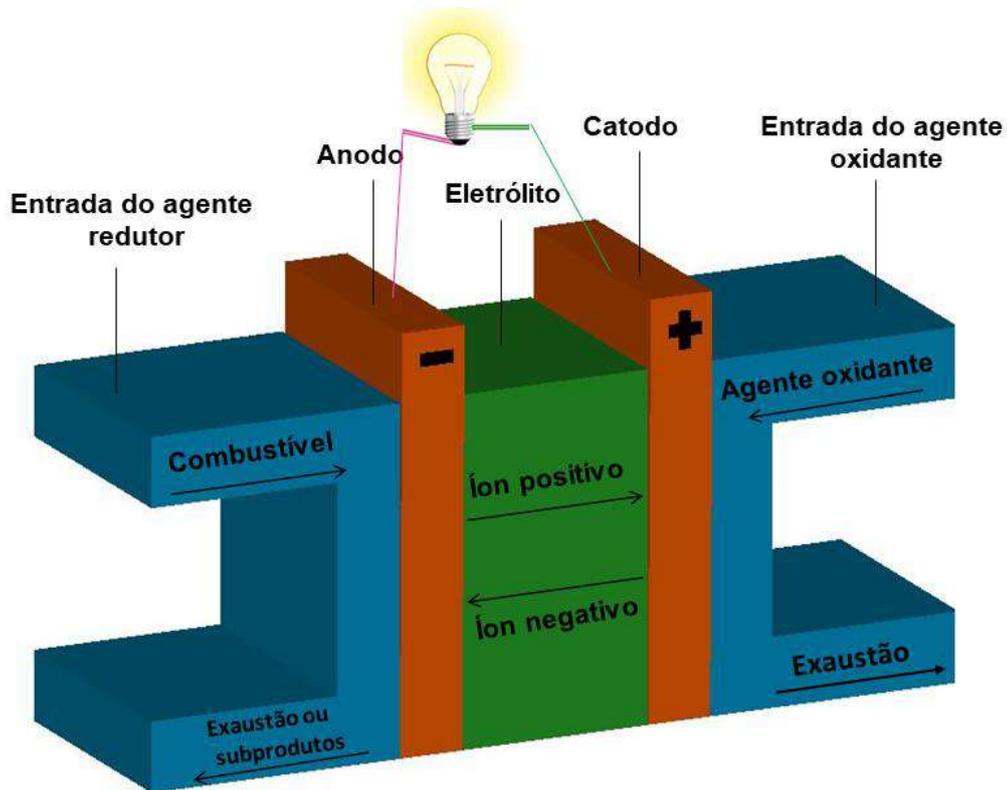


Figura 1.2 - Célula a combustível unitária genérica

Estes equipamentos são geralmente classificados de acordo com o tipo de eletrólito usado, com exceção da célula a combustível de etanol (ou metanol) direto que é caracterizada pelo combustível empregado. A seguir são citados os principais tipos de células a combustível e na Tabela 1.1 são resumidas suas características mais importantes.

- (i) Células a combustível alcalina: As células a combustível alcalinas (AFC) (do inglês, *alkaline fuel cell*) são equipamentos onde o eletrólito consiste em uma matriz porosa saturada com uma solução alcalina de KOH, seja ela

estática ou em fluxo, ou em uma membrana trocadora de ânions (WANG *et al.*, (2016)b). Esta célula apresenta como íon de transporte o OH^- e o combustível, normalmente, H_2 . As AFC apresentam como principal vantagem a baixa temperatura de operação (normalmente entre 65 e 220 °C (PEHLIVAN-DAVIS, 2015)) e um ambiente não corrosivo, porém a redução do oxigênio na região catódica apresenta baixas taxas de reação e altos sobrepotenciais (SONG E ZHANG, 2014). Outra desvantagem desse tipo de CaC é a desativação do eletrólito pela formação de carbonatos e bicarbonatos proveniente da reação entre o KOH e CO_2 originado da corrente gasosa de alimentação (KIM *et al.*, 2017).

- (ii) Células a combustível de ácido fosfórico: Equipamentos denominados células a combustível de ácido fosfórico (PAFC) (do inglês, *phosphoric acid fuel cells*) foram os primeiros tipos de CaC a serem comercializados. São caracterizadas pelo uso de eletrólitos que consistem em uma matriz porosa (normalmente de SiC) saturada de ácido. O íon de transporte é H^+ . No princípio, o ácido era diluído, porém observou-se que sua pureza é diretamente proporcional à condutividade. A principal vantagem das PAFC é a fácil construção e a estabilidade dos componentes frente ao aquecimento. A faixa de temperatura de operação é de 150 a 210 °C (IMRAN, 2015).
- (iii) Células a combustível de carbonato fundido: Os dispositivos chamados de células a combustível de carbonato fundido (MCFC) (do inglês, *molten carbonate fuel cells*) são operados a altas temperaturas (650 °C), usam um eletrólito de carbonato (62 a 70% em massa de Li_2CO_3) fundido em mistura salina suspenso em uma estrutura cerâmica inerte de beta-alumina. O anodo é construído de níquel poroso (em algumas vezes contendo alumínio ou cromo disperso para aumentar a resistência mecânica e à sinterização). Já o catodo é composto de NiO dopado com lítio. A MCFC é operada a pressões que variam entre 1 e 10 atm, o gás combustível é uma mistura umidificada de H_2 e CO, já o gás oxidante é composto de O_2 e CO_2 (MAHATO *et al.*, 2015). Esse tipo de CaC tem como principal vantagem a cinética sem o uso de catalisadores constituídos de metais nobres, porém é altamente intolerante a enxofre e, por conter um eletrólito líquido, traz problemas de vazamento.
- (iv) Células a combustível de membrana polimérica: As células a combustível do tipo PEM (do inglês, *proton exchange membrane*) consistem em placas

bipolares com canais estruturados de forma que ocorra a distribuição dos reagentes (WU, 2016). A principal característica deste equipamento são os eletrodos na forma de membrana (MEA, do inglês, *membrane electrode assembly*) que atuam como um conjunto de eletrodos e também como eletrólito, forçando os elétrons a se movimentarem por um circuito externo, enquanto é permitida a passagem de H^+ em seu interior (FERREIRA *et al.*, 2017). O MEA consiste em uma estrutura de cinco camadas com a membrana polimérica trocadora de prótons no centro, duas camadas difusoras de gás e duas camadas catalíticas (anodo e catodo). Atualmente, o principal material utilizado na fabricação das membranas é o polímero Nafion, seja ele puro (FERREIRA *et al.*, 2017), (MALIS *et al.*, 2016) ou na presença de outros materiais como TiO_2 (SANTIAGO *et al.*, 2009), argila (NARAYANAMOORTHY E BALAJI, 2015), zeólitas (DEVIRIM E ALBOSTAN, 2015), ouro (LI *et al.*, 2016), entre outros. Normalmente, a temperatura de operação de uma célula a combustível do tipo PEM está na faixa de, aproximadamente, 40 a 80 °C dependendo das limitações do polímero utilizado (OZEN *et al.*, 2016). Porém, há também a operação na faixa de 140 a 200 °C nas chamadas HT-PEMFC (do inglês, *high temperature PEM fuel cells*) (WEIß *et al.*, 2017).

- (v) Células a combustível de óxido sólido: Células a combustível de óxido sólido (SOFC) (do inglês, *solid oxide fuel cells*) são equipamentos caracterizados pelo eletrólito composto de óxidos, normalmente de YSZ (ZrO_2 estabilizado com Y_2O_3), tendo o O^{2-} como íon de transporte. Esse dispositivo atua em altas temperaturas, na faixa de 800 a 1000 °C, fato este que representa uma grande vantagem para seu uso dentro de sistemas de cogeração. Atualmente, o material mais utilizado como anodo é o *cermet* NiO-YSZ (MAHATO *et al.*, 2015), porém devido a uma série de desvantagens, novos compostos estão sendo estudados para tal fim. No compartimento catódico, normalmente utiliza-se o LSM (manganita de lantânio dopada com estrôncio) (GONG *et al.*, 2012). Mais detalhes sobre a SOFC poderão ser vistos a seguir.

Tabela 1.1 – Principais características das CaC mais utilizadas na atualidade (SCOTT *et al.*, 1999, LUCIA, 2014 e EERE, 2020)

Característica	Abreviação	Temperatura de operação (°C)	Eletrólito	Catalisador	Íon de transporte	Eficiência típica de geração
Polimérica	PEM	40 - 110	Membrana de troca iônica polimérica hidratada	Pt	H ⁺	60% com H ₂ e 40% combustível reformado
Alcalina	AFC	65 - 220	KOH mobilizado ou imobilizado em matriz porosa de amianto	Pt	OH ⁻	60%
Ácido fosfórico	PAFC	150 - 210	Ácido fosfórico imobilizado em SiC	Pt	H ⁺	40%
Carbonato fundido	MCFC	650	Carbonato fundido em LiAlO ₂	Ni/NiO	CO ₃ ²⁻	50%
Metanol/etanol direto	DMFC/DEFC	90	Membrana de Nafion [®]	Ni/Ru	H ⁺	50%
Óxido Sólido	SOFC	600 - 1000	YSZ	Ni/NiO	O ²⁻	60%

1.2.2.2 – Potencial ideal de uma CaC

O potencial ideal de uma CaC (E_{CaC}) (calculado pela Equação 1.1) é um valor teórico do máximo rendimento possível do dispositivo em condições reversíveis com o uso de um combustível específico. Sua análise é feita pela variação da energia livre de Gibbs molar ($\Delta\bar{G}$) entre os produtos e reagentes. Condições totalmente reversíveis indicam o equilíbrio eletroquímico do sistema, ou seja, não há drenagem de corrente elétrica (potencial de circuito aberto). Uma vez que o potencial ideal da CaC é proporcional à variação de energia livre de Gibbs, este será dependente da temperatura, pressão e concentração dos componentes nas correntes de combustível e agente redutor.

$$E_{CaC} = \frac{\Delta\bar{G}}{nF} \quad \text{Eq. 1.1}$$

n é o número de elétrons deslocados na reação de oxirredução e F é a constante de Faraday. A energia livre de Gibbs, por sua vez, pode ser calculada com o uso da Equação 1.2.

$$\Delta\bar{G} = \Delta\bar{G}^\circ + RT \ln \frac{f_C^\gamma f_D^\delta}{f_A^\alpha f_B^\beta} \quad \text{Eq. 1.2}$$

Onde $\Delta\bar{G}^\circ$ é a variação da energia livre de Gibbs a T_0 e P_0 , normalmente definidos como 298 K e 1 atm, R é a constante universal dos gases perfeitos, T é a temperatura e f é a fugacidade de cada elemento na reação genérica apresentada na Equação 1.3.



Quando a operação de uma CaC é realizada sob condições a baixas pressões, como é o caso da SOFC (BANERJEE E DEUTSCHMANN, 2017 e YURKIV *et al.*, 2015), as fugacidades podem ser aproximadas às pressões parciais de cada elemento, fazendo com que a Equação 1.2 se reduza à Equação 1.4.

$$\Delta\bar{G} = \Delta\bar{G}^\circ + RT \ln K_p \quad \text{Eq. 1.4}$$

K_p é a constante de equilíbrio da reação apresentada. Substituindo a Equação 1.4 na Equação 1.1, obtém-se a Equação 1.5, conhecida como equação de Nernst.

$$E = E^\circ + \frac{RT}{nF} \ln K_p \quad \text{Eq. 1.5}$$

Entretanto, na prática, uma CaC apresenta um potencial E_{real} sempre abaixo do ideal E_{CaC} , isso ocorre devido a perdas irreversíveis chamadas de sobrepotenciais. Segundo LUCIA (2014) e LARMINE E DICKS (2003), os sobrepotenciais podem ser classificados em três tipos: sobrepotencial de ativação, ôhmico e de transporte.

O sobrepotencial por ativação (η_{at}) é causado pela taxa das reações químicas irreversíveis que ocorrem na superfície do eletrodo, podendo ser também influenciado pelas características morfológico-estruturais do material condutor. Este sobrepotencial pode ser representado, de forma simplificada, pela equação de Tafel (Equação 1.6).

$$\eta_{\text{at}} = A \ln \left(\frac{i}{i_0} \right) \quad \text{Eq. 1.6}$$

A constante A é definida pela Equação 1.7, seu valor aumenta de forma inversamente proporcional à taxa de velocidade da reação na superfície. Já i é a densidade de corrente elétrica e a constante i_0 (chamada de densidade de corrente de troca) é a densidade de corrente elétrica quando o sobrepotencial tem valor de zero. A equação de Tafel só é válida para situações onde $i > i_0$.

$$A = \frac{RT}{2\alpha F} \quad \text{Eq. 1.7}$$

Onde α é uma constante chamada de coeficiente de transferência de carga, esta varia de 0 a 1 e é referente à porção de energia elétrica aplicada que é utilizada para alterar a reação eletroquímica.

Quando as perdas de potencial são provenientes da resistência do material do eletrodo ao fluxo de elétrons (ou a resistência do eletrólito ao fluxo de íons) diz-se que o sobrepotencial é do tipo ôhmico (η_{ohm}). Neste caso a magnitude da perda de potencial será proporcional à densidade de corrente elétrica e à resistência de área específica (r) do material, como é apresentado na Equação 1.8.

$$\eta_{\text{ohm}} = r\hat{i} \quad \text{Eq. 1.8}$$

Análise das perdas ôhmicas é importante em todos os tipos de células a combustível, porém em especial para a SOFC, devido sua arquitetura sólida em todos os compartimentos do equipamento. Existem maneiras diferentes de diminuir a resistência ôhmica de uma célula: material eletródico com maior condutividade possível, bom

projeto e escolha do material correto para os interconectores e, por último, construir a CaC com o eletrólito mais fino possível; em todos os casos a importância da engenharia microestrutural dos materiais envolvidos é evidente.

Já o sobrepotencial de concentração (η_{conc}) é proveniente de gradientes de concentração (normalmente resultante do acúmulo de produtos), provocando, desta forma, uma resistência ao transporte de massa. Tal perda pode ser calculada pela Equação 1.9.

$$\eta_{conc} = -B \ln \left(1 - \frac{i}{i_l} \right) \quad \text{Eq. 1.9}$$

Onde i_l é uma densidade de corrente limitante na qual o combustível é usado em uma taxa máxima de alimentação e B é um parâmetro de ajuste que vai depender do tipo de CaC e da natureza do combustível.

Tais tipos de perdas citadas ocorrem principalmente em determinados valores de potencial e de densidade de corrente (CURI, 2015). O potencial real (E_{real}) será calculado pela subtração de todas estas perdas do potencial teórico. A Figura 1.2 apresenta como os sobrepotenciais se apresentam em uma curva de polarização característica de uma CaC.

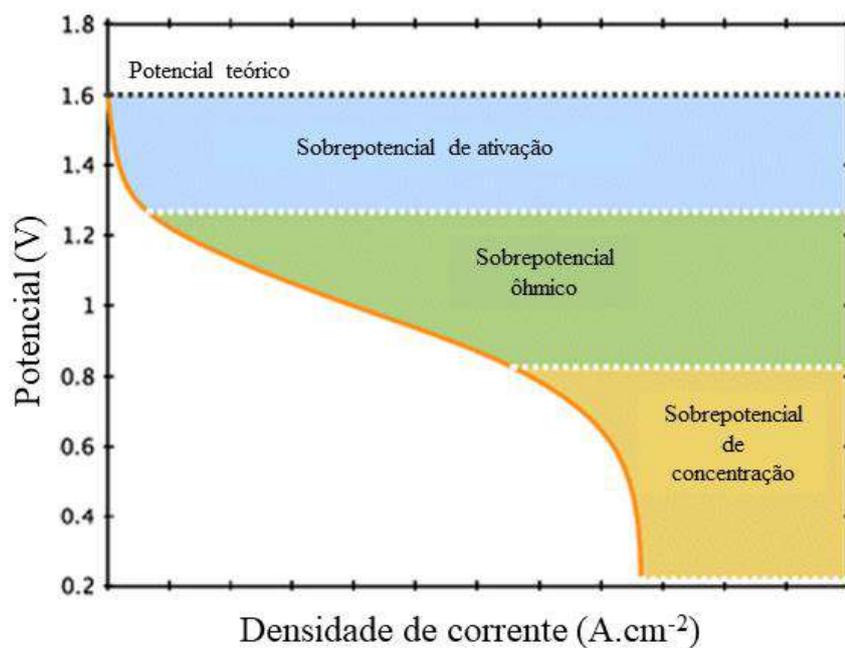


Figura 1.3 – Curva de perdas por sobrepotenciais de uma CaC genérica. Adaptado de AARON *et al.* (2011).

1.2.3 Células a combustível de óxido sólido

Atualmente, no âmbito da cogeração e geração distribuída, quatro tipos de células a combustível vêm sendo utilizadas: MCFC (FUKUI, 2019), PEMFC (WANG E JIANG, 2017), PAFC (ALASWAD *et al.*, 2016) e SOFC (DAMO *et al.*, 2019). Esta última, nas aplicações atuais essencialmente alimentada por hidrogênio (principalmente o obtido pela reforma de gás natural), ainda demanda esforços em pesquisa e desenvolvimento para aperfeiçoamento da estrutura e dos materiais que compõem o equipamento, para ganhar flexibilidade com o abastecimento direto de combustíveis hidrocarbônicos e derivados de biomassa. Detalhes sobre os três principais compartimentos de uma SOFC são apresentados a seguir.

1.2.3.1 Cátodo

O cátodo é um compartimento constituído de uma estrutura porosa por onde é abastecido o oxigênio que irá participar da operação de uma SOFC. O gás oxigênio é difundido para o interior do compartimento através da rede de poros, então, moléculas de O_2 são reduzidas a íons O^{2-} pela ação de elétrons provenientes do coletor de corrente, como mostra a Equação 1.10, utilizando-se a notação de Kröger-Vink (KRÖGER E VINK, 1956). Tal redução pode ocorrer na interface eletrodo/gás ou em alguma região na vizinhança da interface eletrodo/eletrólito/gás. Os íons resultantes são transportados via vacâncias de oxigênio para a interface com o catodo/eletrólito. Na sequência, os íons O^{2-} são difundidos através eletrólito para o anodo, onde ocorrerá a oxidação do combustível (MAHATO *et al.*, 2015).



Segundo MAHATO *et al.* (2015) e CURI (2015), as seguintes características definem um bom catodo:

- (i) Condutividade eletrônica alta (preferencialmente maior que 100 S/cm em atmosferas oxidantes);
- (ii) Porosidade entre 30% e 40%, valor suficiente para permitir a difusão de gás oxigênio;
- (iii) Maior compatibilidade possível entre os coeficientes térmicos de expansão do catodo, dos materiais do eletrólito e dos interconectores;

- (iv) Compatibilidade química entre o material do catodo e do eletrólito e dos interconectores;
- (v) Alta condutividade iônica;
- (vi) Estabilidade sob atmosferas oxidantes;
- (vii) Elevada atividade catalítica para a redução do oxigênio;
- (viii) Baixo custo.

Materiais para uso em catodos são amplamente estudados e analisados. O maior desafio nesse aspecto é o uso de estruturas que possam ser utilizadas em células a combustível de temperaturas intermediárias (IT-SOFC) sem um elevado aumento na resistência de polarização, bem como existem esforços de P&D na área de catodos com condução elétrica mista. O que pode ser evitado com a escolha correta do material e uma microestrutura otimizada. O composto mais utilizado para compor o cátodo de uma SOFC é atualmente a manganita de lantânio dopada com estrôncio ($\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_{3-\delta}$) (LSM) (MAHATO *et al.*, 2015 e CURI, 2015). LaMnO_3 é uma perovskita que apresenta estrutura ortorrômbica em temperatura ambiente, porém converte-se à romboédrica pelo processo de dopagem com Sr^{2+} no sítio A. Fenômeno que também ocorre com a estrutura pura a 600 °C devido à oxidação parcial de Mn^{3+} para Mn^{4+} . A estrutura livre de cátions dopantes é um semicondutor do tipo p intrínseco e, ao se adicionar Sr^{2+} , esta condução aumenta consideravelmente.

1.2.3.2 Eletrólito

O eletrólito é o componente material de uma SOFC onde há a transferência de íons O^{2-} do catodo para o anodo, para assim reagir com o gás combustível. O processo de difusão iônica no eletrólito é termicamente ativado e é causado pelos saltos dos íons de oxigênio entre as vacâncias de oxigênio do material. Para este objetivo, a estrutura cristalina do eletrólito deve permitir o surgimento de um grande nível de defeitos cristalinos e uma baixa entalpia de migração (MAHATO *et al.*, 2015). O eletrólito deve ser quimicamente estável e com um número de transporte iônico muito próximo da unidade em uma faixa extensa de pressões parciais de oxigênio. A condutividade eletrônica deve ser próxima de zero a fim de minimizar perdas de potencial e evitar curto-circuito (ROY, 2017). Segundo MAHATO *et al.* (2015), as características necessárias para um material ser utilizado como eletrólito com eficiência são:

- (i) Alta condutividade iônica (maior que 10^{-2} S/cm, na temperatura de operação);
- (ii) Estabilidade química, estrutural e termomecânica para longos períodos de operação em atmosferas redutoras e oxidantes;
- (iii) Elevado nível de densificação (ausência de poros);
- (iv) Suscetível à fabricação em espessuras muito finas;
- (v) Resistência mecânica e com coeficiente de expansão térmica compatível com os dos eletrodos e dos outros materiais da CaC;
- (vi) Sem interação química com os materiais do eletrodo sob as condições de temperatura e pressão durante a operação e a fabricação, a fim de evitar a formação de interfaces bloqueadas.

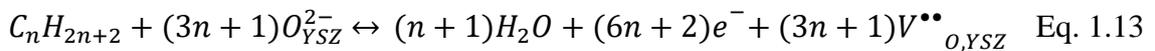
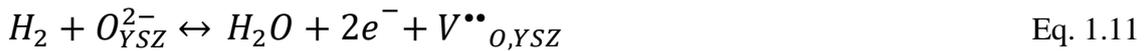
Atualmente os materiais mais utilizados para uso em eletrólitos são baseados em ZrO_2 . Ao introduzir na estrutura cristalina cátions com valência menor que quatro, há a formação de vacâncias de oxigênio responsáveis pelo fluxo de cargas. O nível de condutividade iônica é diretamente associado à natureza e à quantidade de dopante. Materiais com estrutura cúbica atingem o máximo de condutividade se a quantidade de dopante for a mínima para a estabilização da estrutura do óxido e se a diferença entre os raios iônicos do íon dopante e do Zr^{4+} forem mínimas. A estrutura mais utilizada devido às suas características químicas, térmicas e mecânicas é o ZrO_2 estabilizado com Y_2O_3 (YSZ) em concentrações entre 8 e 10%, o que garante a estabilidade da estrutura cúbica condutora de íons.

1.2.3.3 Anodo

O anodo de uma SOFC é o compartimento onde há a reação de oxidação do combustível utilizado, sua função é facilitar a conversão do combustível e transportar os elétrons provenientes da reação química para o coletor de corrente. Além disso, é no compartimento anódico que ocorre a difusão do gás combustível para a zona de reação e há a retirada dos subprodutos. O processo eletroquímico ocorre na região de interface (também chamada de região de fronteira tripla ou trifásica (3PB)) entre a fase condutora de O^{2-} (seja ela o eletrólito e ou anodo constituído de material com condução iônica ou mista, iônica e eletrônica (MIEC)), o anodo (onde está a fase condutora de elétrons e átomos de H^+ adsorvido) e as moléculas de gás combustível (BANERJEE E

DEUTSCHMANN, 2017 e YURKIV *et al.*, 2015). Esta região é de grande importância para o desempenho da CaC, e, devido a isto, sempre se objetiva sua ampliação ou otimização de forma a se ter uma região extensa de interface, melhorando assim o rendimento do processo de conversão. Atualmente, a pesquisa relacionada a SOFC objetiva o aumento da extensão de interface, com uso de estruturas do tipo MIEC, como material anódico objeto desta tese. Devido a seu caráter de condução mista, iônica e eletrônica, com o uso destes materiais, é necessário o estabelecimento da interface de apenas duas fases (o MIEC e gás combustível (2PB)) para que haja a reação de conversão, o que amplia significativamente o desempenho do anodo. Existem perspectivas de que ambos os eletrodos de uma SOFC possam ser do tipo MIEC, de forma que a eficiência e o desempenho deste tipo de CaC podem ainda ser ampliados.

O rendimento de uma SOFC está diretamente ligado à estrutura morfológica do anodo e a técnica utilizada para sua síntese. E o desempenho do anodo depende da resistência ao transporte de elétrons e íons, na região de *bulk* e nas interfaces (2PB e/ou 3PB). Por isso, aumentar a região condutora, com uso de otimização microestrutural e composicional é a forma mais eficiente de melhorar o desempenho eletroquímico do anodo (MOURA *et al.*, 2017). As reações de oxidação eletroquímica para um combustível composto de H₂, CO e um hidrocarboneto generalizado estão apresentadas nas Equações 1.11, 1.12 e 1.13, respectivamente (CURI, 2015).



Segundo MAHATO *et al.* (2015) e CURI (2015) as principais características que um anodo deve apresentar para minimizar as perdas por polarização são:

- (i) Microestrutura otimizada objetivando o transporte elétrico misto, iônico e eletrônico (elevada condutividade elétrica);
- (ii) Compatibilidade química com os materiais do eletrólito e interconector;
- (iii) Distribuição e tamanho de poro com valor de porosidade ótimo de 30-35 % para o transporte do gás e remoção dos produtos;

- (iv) Área ativa exposta suficiente para uma boa atividade eletrocatalítica;
- (v) Estabilidade térmica;
- (vi) Estabilidade em atmosfera redutora;
- (vii) Espessura fina o suficiente para estabelecer o transporte de massa e uma boa distribuição da corrente elétrica;
- (viii) Flexibilidade frente a diferentes combustíveis como hidrocarbonetos e biogás, incluindo a capacidade de evitar a deposição de carbono.
- (ix) A extensão da 2PB/3PB depende do material utilizado no anodo.

No começo dos estudos acerca de SOFC, vários materiais, em sua maioria metais, foram testados para compor a estrutura anódica da célula: Fe, Co, Ni, Pt e Ru. Destes, o Ni apresentou a maior capacidade eletrocatalítica para a conversão do H₂ na reação de oxidação e com menor custo quando comparado a outros metais nobres (PRAKASH E KHATHOD, 2016). Porém, quando uma célula era operada com um anodo composto por apenas Ni surgiram uma série de problemas: obstrução dos poros devido à baixa temperatura de fusão, alta sinterabilidade, formação de coque com o uso de combustíveis de hidrocarbonetos e uma incompatibilidade entre os coeficientes de expansão térmica do Ni e do material do eletrólito (YSZ). Frente a estes problemas elencados, foi proposto como material anódico uma estrutura com um *cermet* de NiO em matriz de YSZ. Este tipo de estrutura confere atividade eletrocatalítica do metal na estrutura de YSZ, porém com pouca alteração nas propriedades térmicas e mecânicas da estrutura estabilizada. As reações eletroquímicas no Ni/YSZ ocorrem na região onde o Ni, a YSZ e o poro/gás coexistem. A fabricação de compósitos de Ni/YSZ é baseada nos processos convencionais de mistura de pós cerâmicos. Primeiramente há a mistura homogênea dos pós em granulometria apropriada de NiO e YSZ em proporções corretas. A seguir, a mistura é calcinada em alta temperatura, seguido de redução em atmosfera redutora para a conversão do NiO em Ni proporcionando a criação de poros e diminuição de volume. Esta redução é realizada na temperatura de operação da SOFC (entre 600 e 1000 °C) (PRAKASH E KHATHOD, 2016). A porosidade formada no material é proporcional à quantidade de NiO como precursor. Uma microestrutura apropriada garante à SOFC uma estabilidade de operação em tempos longos, isso é obtido pela otimização da proporção entre Ni e YSZ. Em KHAN *et al.* (2016) foi observado que a condutividade do *cermet* diminui drasticamente quando a proporção de Ni está abaixo de 30% em volume. A proporção encontrada até agora com menor

resistência de polarização é de 40% de Ni e 60% de YSZ (SHAIKH *et al.*, 2015) com uma porosidade entre 30% e 40%. Esta porosidade é necessária para fornecer caminhos de difusão para o gás combustível.

Atualmente, no campo das SOFC, a pesquisa e desenvolvimento está se voltando cada vez mais para o uso de hidrocarbonetos (incluindo derivados de biomassa) como combustível, principalmente em sistemas estacionários de cogeração. E isto vai de encontro ao emprego de compósitos de Ni, pois este age como catalisador na quebra de ligações entre carbono, promovendo, então, a deposição de coque na superfície dos grãos anódicos, diminuindo drasticamente o desempenho do material ou mesmo ocasionando sua destruição. Outra preocupação recorrente é a mudança microestrutural devido ao aumento do tamanho de grão em operação a longo prazo, devido, também, à baixa compatibilidade do YSZ pelo níquel metálico, o que causa aglomeração. Isto faz com que surjam regiões isoladas de níquel agrupado, degradando a condutividade, principalmente em faixas elevadas de densidade de corrente. Anodos a base de Ni/YSZ, embora adequados quando o combustível é hidrogênio, também são envenenados por baixas concentrações de halogenados e mesmo por cerca de 0,05 ppm de H₂S, impureza muito comum em gás natural e gás de síntese (TORABI E ETSELL, 2013).

Frente a toda problemática, novos materiais devem ser pesquisados e aplicados para substituir os anodos à base de Ni/YSZ, focando, principalmente em compostos que apresentem uma flexibilidade frente ao combustível utilizado, sejam mais resistentes às impurezas sulfuradas, sejam também adequados ao funcionamento em altas temperaturas e operação a longo prazo.

Neste contexto, TORABI E ETSELL (2013) construíram SOFCs unitárias com anodos de SrTiO₃ dopado com 8% de ítrio infiltrado em estruturas de YSZ. Eles encontraram uma densidade de potência máxima de 95 mW.cm⁻² a 900 °C com o uso de hidrogênio puro. E, além disso, os autores evidenciaram que utilizando metano na presença de H₂S, além de não haver a deposição de coque, houve uma melhora de desempenho com um fator de 35x. Mostrando que o componente halogenado catalisa as reações de conversão. Porém, tal estrutura ainda é pouco estudada, existindo ainda muitas lacunas na literatura de como as propriedades físicas e morfoestruturais influenciam nas características eletroquímicas do material. Frente a isso, as etapas de calcinação e sinterização destas estruturas devem ser estudadas e correlacionadas com as propriedades morfoestruturais e elétricas.

1.3 Objetivos

Objetivo geral:

- Sintetizar e caracterizar estruturas semicondutoras de titanato de estrôncio dopado com ítrio, com condução elétrica mista, iônica e eletrônica, para avaliação de suas propriedades frente à possibilidade de uso como estrutura anódica em células a combustível de óxido sólido.

Objetivos específicos:

- Avaliar a influência da concentração de dopante na estrutura do material sobre as propriedades químicas, físicas, morfoestruturais e elétricas do material;
- Avaliar como a atmosfera de calcinação afeta o processo de dopagem e influência nas propriedades físico-químicas do material;
- Avaliar a influência da atmosfera da sinterização nas propriedades morfoestruturais e elétricas do material.

2. Síntese de estruturas de SrTiO₃ dopadas com ítrio

No Capítulo 2, apresentam-se as estruturas do tipo perovskita, focando-se principalmente naquelas compostas por SrTiO₃. Primeiramente, mostra-se as principais características e conceitos acerca deste material cerâmico semicondutor. Após, demonstra-se como tal estrutura se comporta frente à inserção de diferentes dopantes nos seus diferentes sítios atômicos, focando, principalmente, nas mudanças ocorridas na rede cristalina do material e no surgimento de fases secundárias. Também se disserta sobre como a atmosfera afeta as reações de inserção dos dopantes na estrutura, ocasionando diferentes mecanismos de compensação. Na sequência, apresentam-se os principais conceitos acerca da sinterização dessas estruturas, evidenciando como as propriedades do pó precursor afetam o processo de sinterização e seus respectivos mecanismos.

Estruturas anódicas compostas de perovskita de SrTiO₃ dopadas com ítrio (YST) foram sintetizadas em laboratório com diferentes concentrações de dopante e sob diferentes atmosferas. A efetividade do processo de síntese foi verificada por técnicas de caracterização tais como análises térmicas, difração de raios-X, espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier, análises de área específica e de potencial zeta, microscopia eletrônica de varredura e análise de densificação e sinterabilidade por dilatometria. As principais conclusões apresentadas neste capítulo estão também publicadas nos dois artigos apresentados no Anexo A:

“The effect of calcination atmosphere on structural properties of Y-doped SrTiO₃ perovskite anode for SOFC prepared by solid-state reaction” (Ceramics International, 2019)

“Carbon-based electrode loaded with Y-doped SrTiO₃ perovskite as support for enzyme immobilization in biosensors” (Ceramics International, 2019)

2.1 Estruturas de perovskita SrTiO₃

Compostos com estruturas de perovskita (que seguem o padrão estrutural do mineral Perovskita, o óxido de cálcio e titânio - CaTiO₃) têm se mostrados de grande utilidade em muitas áreas da ciência e da engenharia nos últimos 50 anos, sendo utilizados em diferentes aplicações que vão desde a supercondutividade (KATO *et al.*, 2003, SHAO *et al.*, 2018, FARID *et al.*, 2020) até à piezoelectricidade (HAO *et al.*, 2019, JELLA *et al.*, 2019, ZHENG *et al.*, 2018), tendo uma efetiva presença como material semicondutor para diferentes aplicações como células fotovoltaicas (SALUNKE *et al.*, 2019), células a combustível (NIU *et al.*, 2019), catalisadores (DAMA *et al.*, 2018) e baterias (MIAO *et al.*, 2020). Em suma, compostos com estruturas do tipo perovskita têm sido utilizados em uma ampla variedade de áreas de ponta da física de estado sólido e da ciência dos materiais. Para estes fins, normalmente as estruturas são compostas por materiais baseados em óxidos metálicos inorgânicos como SrTiO₃ e LaAlO₃ (FROHNA e STRANKS, 2018).

A estrutura cristalina de uma perovskita apresenta a composição ABX₃, onde A e B são cátions com diferentes números de oxidação e X, um ânion. O cátion B ocupa o centro da célula unitária, enquanto o cátion A e o ânion X ocupam os vértices e arestas da célula unitária, respectivamente (MEULEMBERG e IVANOVA, 2011). Devido a impedimentos estéricos proveniente de combinações de diferentes íons, com diferentes raios iônicos, estruturas de perovskita podem apresentar diferentes graus de distorções que levam, inclusive, a diferentes sistemas cristalinos. Tais características podem ser analisadas pelo critério de Goldsmith (GOLDSMITH, 1958) que, pelo uso da geometria do cristal e das características químicas do material, definiu um fator de tolerância (T) que relaciona a estabilidade geométrica e as distorções da estrutura em termos de seus constituintes iônicos. O fator de tolerância T pode ser calculado com o uso da Equação 2.1.

$$T = \frac{R_a + R_x}{\sqrt{2(R_b + R_x)}} \quad \text{Eq. 2.1}$$

Onde R é o raio iônico dos componentes A, B e X. Uma estrutura de perovskita cúbica ideal apresenta o valor de fator de tolerância T = 1, quando a razão dos raios iônicos se afasta do valor da unidade a geometria do cristal sofre deformações e a célula cristalina do composto distorce-se em comparação à cúbica (SATO *et al.*, 2016). Segundo

MEULENBERG E IVANOVA (2011) a única estrutura que apresenta $T = 1$, ou seja, que se estabiliza com uma célula cristalina cúbica perfeita é o SrTiO_3 .

Titanato de estrôncio (SrTiO_3) é um semicondutor composto, com estrutura tipo perovskita que, em temperatura ambiente, se cristaliza em estrutura cúbica (grupo espacial $Pm-3m$) (LIU e SOHLBERG, 2014), com parâmetro de rede de 0,3905 nm (JIA *et al.*, 2016) e densidade de $5,12 \text{ g.cm}^{-3}$ (WURM *et al.*, 1999), outras propriedades do material podem ser vistas na Tabela 2.1. Sua estrutura cristalina está representada na Figura 2.1, onde as esferas verdes correspondem aos átomos de Sr, as vermelhas de O e as azuis de Ti.

Tabela 2.1 – Características físico-químicas de estruturas de SrTiO_3 (MARQUES, 2009 e DROZDZ *et al.*, 2017)

Propriedade	Valor
Grupo espacial	$Pm-3m$
Parâmetro de rede	0,3905 nm
Densidade	$5,12 \text{ g.cm}^{-3}$
Ponto de fusão	2080 °C
Escala de dureza	6 (Mohs)
Constante dielétrica	300
Condutividade Térmica	$12 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$
Coefficiente de expansão térmica	$9,4 \times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$
Índice de refração	2,31 - 2,38
Largura de banda proibida (0 K)	3,2 eV

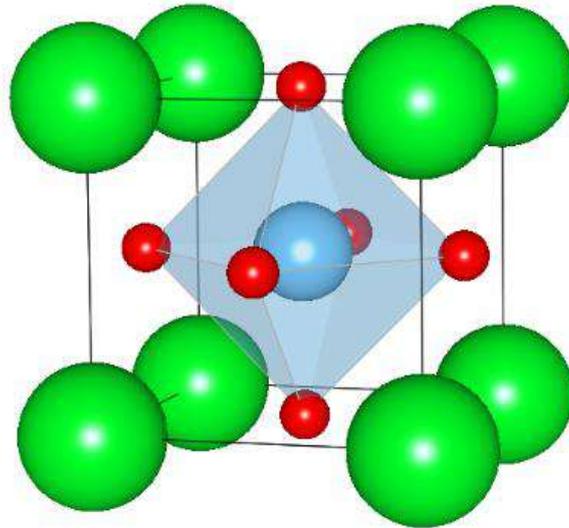


Figura 2.2 – Estrutura cristalina do titanato de estrôncio (SrTiO_3), onde os átomos de Sr estão representados pelas esferas verdes, átomos de O em vermelho e Ti em azul. Adaptado de YANG (2014).

Os íons de Ti^{4+} são coordenados em meio a 6 íons de O^{2-} , formando um octaedro TiO_6 , cada íon de Sr^{2+} é circundado por quatro octaedros TiO_6 . Como consequência, cada íon Sr^{2+} tem 12 íons de O^{2-} de coordenação. As ligações do octaedro TiO_6 , apresentam caráter covalente pronunciado, já as ligações entre Sr^{2+} e O^{2-} apresentam maior caráter iônico, levando a estrutura global a apresentar um comportamento misto, com propriedades relacionadas tanto a ligação iônica quanto à covalente, o que faz do SrTiO_3 uma estrutura única, que pode ser usado como modelo de propriedades eletrônicas (MARQUES, 2009). O octaedro TiO_6 forma uma rede ligada fortemente, que confere rigidez e estabilidade para a estrutura (PHOON *et al.*, 2019). Como visto na Tabela 2.1, o ponto de fusão da substância SrTiO_3 é igual a 2080 °C, o que o torna aplicável para usos em altas temperaturas. Se a estrutura for resfriada até temperaturas inferiores a 105 K, uma transição de fase pode ocorrer da geometria cúbica para um arranjo tetragonal. Esta mudança de fase altera as propriedades elétricas do material e pode tornar a estrutura altamente ferroelétrica (KANG *et al.*, 2020).

2.1.1 Estruturas de SrTiO_3 dopadas

Materiais cerâmicos com estruturas tipo perovskita, como o SrTiO_3 , apresentam grande possibilidade de melhorar e/ou alterar suas propriedades e características físico-químicas através de processos de dopagem. Cátions dopantes introduzem na célula cristalina valências mistas e vacâncias de oxigênio. Entretanto, ao se dopar tais

estruturas, altera-se a estabilidade do material, uma vez que a inserção de íons de impurezas promove distorções na geometria estrutural do reticulado cristalino, pois apresentam raios iônicos que diferem da configuração original (NEAGU e IRVINE, 2013, MA e TIETZ, 2012, CHEN *et al.*, 2016).

O processo de dopagem pode manipular a natureza e a concentração dos defeitos da estrutura do material de forma ainda mais intensa do que ocorre com os semicondutores elementares. Isto é obtido pela substituição de cátions originais do SrTiO_3 por outros de raio iônico parecido, porém com valências diferentes. Visto que a eletro-neutralidade deve ser alcançada, diferentes mecanismos que objetivam a compensação de cargas são adotados. Frente a isso, é possível a formação de estruturas sub-estequiométricas, onde há a formação de vacâncias nos sítios atômicos, ou estruturas super-estequiométricas, onde ocorre o acúmulo de matéria na célula cristalina (elementos/íons intersticiais). As composições genéricas para uma perovskita ABO_3 podem ser observadas na Figura 2.2 (NEAGU e IRVINE, 2013).

Quando o sítio A é ocupado por um íon com raio iônico maior que o raio iônico do Sr, o fator de tolerância T será maior que o valor unidade. Então, a fim de acomodar tal íon, o octaedro TiO_6 se alonga ligeiramente. Como consequência disto, o íon de Ti não é mais o centro de simetria da célula cristalina (MARQUES, 2009). Quando íons com raio iônico menor que o raio iônico do Sr ou com raio iônico menor que o do Ti são introduzidos nos sítios A e B, respectivamente, o fator de tolerância T se torna menor que a unidade. Neste caso o íon localizado no sítio A não faz mais contato com os 12 íons oxigênio. A estrutura, então, se ajusta realizando rotações no octaedro TiO_6 , para manter não só a regularidade da estrutura, mas também o compartilhamento correto de espaços entre os íons para que os íons provenientes do octaedro TiO_6 se aproximem do íon menor agora localizado no sítio A (MUHAMED *et al.*, 2017). Este giro na estrutura tem como consequência principal (além da perda de simetria) a mudança no ângulo da ligação Ti-O-Ti de 180° para aproximadamente 165° . Tal efeito também leva à diminuição do número de coordenação do cátion do sítio A de 12 para um valor entre 8 e 10. Ambos os efeitos alteram as características elétricas do material, pois irão alterar as distâncias interatômicas, levando a alterações nos diagramas de banda e na força da ligação Ti-O-Ti $^\circ$ (NEAGU e IRVINE, 2013).

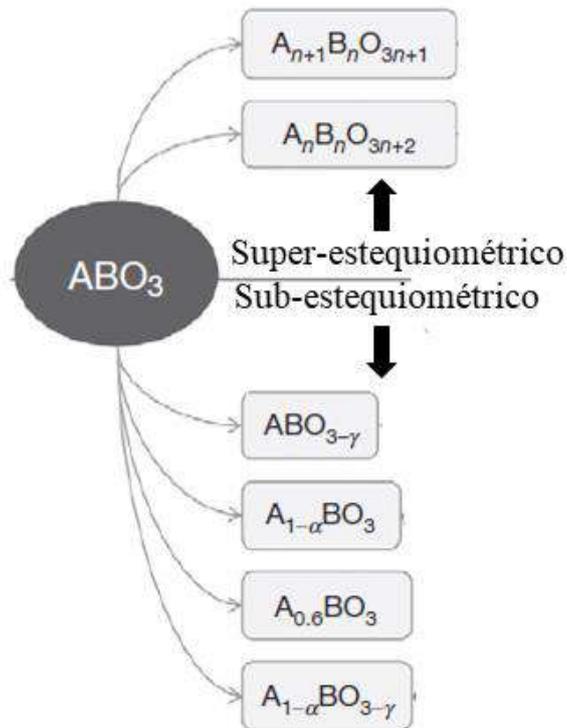


Figura 2.2 – Estruturas finais para os casos de formação de compostos sub e super estequiométricos em compostos com estrutura tipo perovskita. Adaptado de NEAGU e IRVINE (2013).

2.1.1.1 – Estruturas de SrTiO₃ dopadas no sítio B

Síntese de estruturas de SrTiO₃ com íons dopantes no sítio B são aplicadas de maneira difundida objetivando a alteração de propriedades de transporte iônico e eletrônico do material. Normalmente são utilizados cátions com valência superior ou igual a 3+ e a estrutura sofre compensação através da formação de vacâncias de oxigênio. KHARTON *et al.* (2001) utilizaram íons de ferro para efetuar o processo de dopagem no sítio B, identificando uma diminuição no tamanho da célula cristalina devido às compensações estéricas. Os autores observaram que a estrutura teve um ganho nas condutividades iônica e eletrônica, mostrando-se vantajosa tal tipo de dopagem. KHARTON *et al.* (2001) se basearam nos estudos de STEINVIK *et al.* (1997). Estes doparam a estrutura do titanato com concentrações de ferro que variaram de 0 a 8% (% molar, mol/mol, a qual será sempre usada para indicar dopagem no presente texto) e concluíram que as estruturas compensam o desbalanceamento de carga com a formação de vacâncias de oxigênio. Quando a concentração de dopante ficou maior que 6%,

houve a formação de uma célula cristalina caracterizada como uma superestrutura com parâmetro de rede duas vezes maior ao da perovskita simples. Este fenômeno foi associado como uma consequência da reordenação estrutural frente ao acúmulo de vacâncias de oxigênio.

Já BLENNOW *et al.* (2008) estudaram a dopagem no sítio B utilizando cátions de Nb⁵⁺ em uma concentração que variou de 0% a 10%, e também variou a estequiometria entre os componentes A/B (Sr/Ti). Os autores concluíram que na maior concentração de Nb (10%), houve formação de uma fase secundária que não foi identificada. O parâmetro de rede da estrutura aumentou com o acréscimo da concentração de dopante, porém não teve influência da atmosfera de calcinação. Os autores concluíram que a estrutura sofreu um tipo de compensação que consistiu em geração de vacâncias de Sr³⁺ nas concentrações menores de dopante, e na conversão de Ti⁴⁺ em Ti³⁺ (compensação eletrônica) à medida que a concentração de dopante aumentou. Houve formação de fase secundária principalmente quando o material foi sinterizado em atmosfera redutora e esta era rica em Ti e deficiente em Sr.

Existem casos em que não se sabe ao certo se o átomo irá ocupar o sítio A ou sítio B. MIKULA *et al.* (2018), por exemplo, introduziram este questionamento ao estudar a dopagem de estruturas de titanato de estrôncio dopado com cromo. Os autores fizeram uso da modelagem computacional *ab initio* (abordagem por primeiros princípios) e provaram que os íons de cromo (independentemente de seu número de oxidação) tende a substituir o íon de titânio no sítio B e, paralelamente, há o advento de um processo de surgimento de vacâncias de oxigênio para a compensação das mudanças da estrutura.

Também há relatos de dopagem no sítio B com íon de tântalo. SMITH *et al.* (2011) sintetizaram estruturas de SrTiO₃ dopadas com Ta⁵⁺ nas concentrações de 1%, 5% e 10%. Os autores concluíram que o parâmetro de rede aumenta proporcionalmente com o aumento da concentração de dopante e isto ocorre devido ao fato que, frente à substituição de Ti⁴⁺ por Ta⁵⁺, há a compensação eletrônica que se dá pela conversão de Ti⁴⁺ a Ti³⁺ e este último apresenta raio iônico maior. Tal mecanismo é favorecido pela presença de agentes redutores na atmosfera, levando à formação simultânea de vacâncias de oxigênio. Os autores também estudaram a compatibilidade entre as estruturas sintetizadas e a YSZ (zircônia estabilizada com ítria, estrutura utilizada como

eletrólito em tecnologias de células a combustível de óxido sólido) e observaram que não houve nenhum tipo de fase adicional ou segregação química e/ou física na junção.

LIU *et al.* (2018) realizaram a síntese de estruturas dopadas com cobalto no sítio B com concentração do cátion de 5%, 15%, 25%, 35%, 50% e 75%. Os autores encontraram evidências de formação de uma fase secundária em concentrações acima de 50% de cobalto e tais amostras se comportaram de maneira instável em ar a temperatura ambiente. O parâmetro de rede das estruturas diminuiu ligeiramente com o aumento da concentração de dopante. As amostras passaram por um processo de sinterização em diferentes temperaturas objetivando corpos sinterizados de alta densidade e foram obtidos, em média, grãos com diâmetro no intervalo entre 1-2 μm .

Estruturas dopadas com Cd^{2+} no sítio B foram sintetizadas por PADMINI e RAMACHANDRAN (2016) nas concentrações do cátion de 0%, 1%, 3% e 5%. O material apresentou estrutura cúbica de perovskita para todas as concentrações, porém para presença de dopante acima de 3% houve a formação de uma fase secundária de CdO . A ocupação do sítio B foi comparada através do deslocamento do pico mais intenso (110) em difratogramas de DRX. Porém, na concentração máxima de 5% houve um deslocamento mais acentuado, o que pode ser inferido que, acima de um valor máximo de concentração, os cátions podem se deslocar também para os sítios de estrôncio (sítio A). Os autores também concluíram que o tamanho de grão aumentou proporcionalmente à concentração de dopante.

2.1.1.2 – Estruturas de SrTiO_3 dopadas no sítio A

Estruturas de SrTiO_3 com íons dopantes no sítio A são amplamente mais estudadas do que aquelas dopadas no sítio B. Existem inúmeros íons que podem ser usados para tal aplicação, a maior parte dos trabalhos se concentram no dopagem com La^{3+} , porém também já foram utilizados íons de Pr^{3+} , Dy^{3+} , Ce^{+3} e, recentemente, há grandes progressos no uso de dopagem no sítio A com Y^{3+} .

SINGH *et al.* (2015), por exemplo, sintetizaram estruturas de SrTiO_3 dopadas com cério nas concentrações de 0%, 2%, 4%, 7%, 10% e 15%. Por análises de DRX, concluíram que todas as estruturas apresentaram geometria cúbica típica de uma perovskita, porém houve a formação de uma fase secundária de CeO_2 para todas as amostras dopadas. A dopagem foi comprovada pelo deslocamento do pico principal, o

que sugere uma contração da estrutura cristalina do material. Como esperado para estruturas dopadas que apresentam fase secundária, esta teve sua concentração aumentada com o acréscimo de dopante. O parâmetro de rede diminuiu com o aumento de dopante, comprovando mais uma vez a contração da estrutura frente à dopagem.

Já SINGH *et al.* (2018) estudaram a influência de íons de Dy^{3+} como dopante do sítio A de estruturas de $SrTiO_3$ nas concentrações de 3%, 5%, 8% e 10%. Os autores verificaram a presença de fase secundária nas concentrações de dopante acima de 8%, tal fase secundária consistiu em TiO_2 e Dy_2O_3 para a amostra de 8% e no pirocloro $Dy_2Ti_2O_7$ para a amostra de 10%. O parâmetro de rede diminuiu com o acréscimo de dopante, o que é atribuído à diferença de raio iônico. Já as microdeformações da estrutura e o tamanho do cristalito diminuíram até um mínimo de 8% e depois aumentaram com o acréscimo de dopante.

DEHKORDI *et al.* (2014) sintetizaram estruturas de titanato de estrôncio dopadas com praseodímio nas concentrações de 0%, 2,5%, 7,5%, 10%, 12,5% e 15%. Os autores averiguaram a presença de fase secundária de Pr_5O_9 para concentrações acima de 5%. Um deslocamento no ângulo do pico principal das análises de DRX comprovou a dopagem e indicou um encolhimento na célula cristalina do material.

Ao se analisar o efeito dos íons dopantes no sítio B com o sítio A, nota-se que este último segue um padrão de formar fase secundária acima de certas concentrações e de a estrutura sofrer uma retração em sua célula cristalina. A formação da fase secundária em estruturas dopadas é esperada e ocorre devido ao fato de que toda solução sólida apresenta um limite de solubilidade, quando isso ocorre uma fase rica no átomo dopante, geralmente indesejada, é formada, sendo normalmente localizada na região de contornos de grãos da respectiva microestrutura (CHEN *et al.*, 2015, SHAN E YI, 2015). Já a diminuição da célula cristalina pode ser explicada por uma teoria chamada lei de Vegard (VEGARD, 1928). Esta determina empiricamente que, em temperatura constante, há uma relação linear entre o parâmetro de rede de uma estrutura cristalina e a concentração de seus componentes. Assim, uma vez que um átomo original da estrutura é trocado por um dopante que apresente raio iônico menor, a estrutura cristalina irá encolher com intensidade proporcional à concentração da impureza (DENTON E ASHCROFT, 1991).

Como dito anteriormente, as estruturas de SrTiO₃ dopadas mais estudadas até agora são aquelas compostas por La³⁺. Um dos primeiros trabalhos que estudaram a possibilidade da aplicação de estruturas de titanato de estrôncio dopadas com lantânio como anodos de células a combustível de óxido sólido foi realizado por SLATER *et al.* (1997). Os autores sintetizaram estruturas com concentração de dopantes que variaram entre 0% e 6%, obtendo um material puro, sem presença de fase secundária até esta concentração máxima. As estruturas apresentaram boa compatibilidade química com o material constituinte do eletrólito (YSZ), não apresentando nenhum tipo de reação química ou segregação.

Baseados nos estudos de SLATER *et al.* (1997), MARINA *et al.* (2002) cientes do potencial da estrutura para uso em anodos de SOFC, aprofundaram a pesquisa acerca deste material, estudando não só as propriedades físico-químicas do composto, mas também como se comporta a sua química de defeitos. Os autores sintetizaram estruturas com 1%, 2%, 3%, 3,5% e 4%, encontrando uma fase de perovskita e, para amostra de 4%, duas fases secundárias, uma composta de TiO₂ e outra fase não identificada de geometria ortorrômbica. Foi também concluído que a condutividade elétrica total do material é fortemente dependente da pressão parcial de oxigênio na etapa de sinterização e que o comportamento de expansão térmica e a compatibilidade química que se encaixam perfeitamente na operação de uma SOFC.

MA *et al.* (2015) compararam o desempenho de estruturas de SrTiO₃ dopadas com La e com Y. Os autores sintetizaram compostos de Y_{0,07}Sr_{0,895}TiO₃ e La_{0,2}Sr_{0,7}TiO₃, ambos sinterizados em diferentes temperatura. Foram testados de acordo com seus desempenhos de condução elétrica total e expansão térmica, e foi concluído que há um conflito entre o desempenho elétrico com o requisito de baixa expansão térmica. O material dopado com La apresentou alta condutividade, porém também apresentou alta expansão térmica, já aquele dopado com Y apresentou baixa expansão térmica, porém menor condutividade.

Materiais compostos de estruturas contendo ítrio no sítio A como dopante ainda não foram amplamente estudados, principalmente em termos da relação dos parâmetros de síntese frente às características físico-químicas desejadas para o material. Um dos motivos que incentivou MA *et al.* (2015) a explorarem essa possibilidade foram os resultados encontrados por HUI e PETRIC (2002). Neste trabalho os autores testaram

estruturas de titanato de estrôncio dopado com ítrio em termos de compatibilidade com o material padrão do eletrólito (YSZ), desempenho elétrico e comportamento frente a ciclos de oxidação e redução, obtendo 82 S.cm^{-1} a $800 \text{ }^\circ\text{C}$ com 8% de Y. O material apresentou boa estabilidade até uma temperatura máxima de $1400 \text{ }^\circ\text{C}$ por 10 h, porém sem estudo profundo frente às características do material e como estas influenciam seu comportamento.

O sítio atômico que o íon de Y^{3+} irá ocupar, determinará como as características físico-químicas do material se comportarão. Estudos anteriores revelaram que o íon Y^{3+} tem caráter anfótero quando se usa como dopante em estruturas de BaTiO_3 (titanato de bário), pois apresenta raio iônico de tamanho intermediário entre os raios de Ba^{2+} e Ti^{4+} (MAKOVEC *et al.*, 2004). Pela similaridade entre as estruturas de BaTiO_3 e SrTiO_3 , o processamento deve ter o mesmo comportamento, porém quando há razões iniciais de $(\text{Sr}+\text{Y})/\text{Ti}$ inferiores ao valor da unidade, o íon de Y^{3+} ocupa preferencialmente o sítio A (FU *et al.*, 2008), entretanto tal fato deve ser comprovado por análises de DRX, observando-se não só o deslocamento do pico mais intenso na direção $\langle 110 \rangle$, mas também o encolhimento da célula cristalina com o incremento de dopante.

A compensação de uma estrutura dopada com Y^{3+} é realizada pela formação de vacâncias e pela movimentação de elétrons frente à conversão de Ti^{4+} a Ti^{3+} , ambos os mecanismos podem ocorrer de forma isolada ou concomitante, dependendo, principalmente, da atmosfera onde ocorre a reação química (normalmente na etapa de calcinação). A Figura 2.3 apresenta uma relação entre a natureza da atmosfera e o mecanismo de compensação gerado, tal diagrama é chamado de digrama de Kröger-Vink e foi baseado para um átomo genérico D com valência maior do que a valência do íon original do sítio (FU *et al.*, 2008).

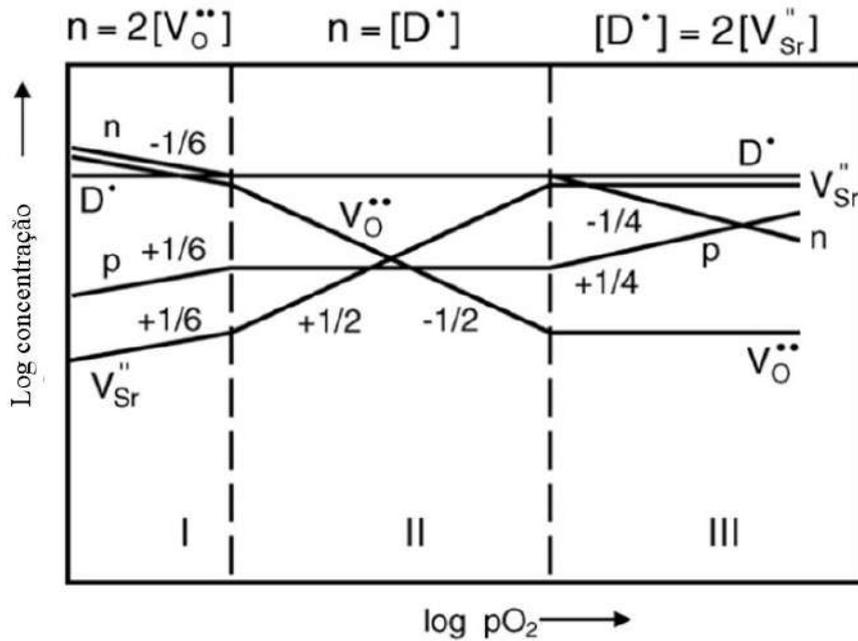


Figura 2.3 – Digrama de Kröger-Vink para um dopante doador D.

O diagrama da Figura 2.3 pode ser dividido em três regiões de acordo com a natureza da atmosfera:

- (i) Região I: Esta região apresenta uma atmosfera fortemente redutora, neste caso o único mecanismo de compensação é a formação de vacâncias que apresentam caráter doador de elétrons. Elas são contrabalanceadas pela condução de elétrons que é proporcional à concentração de vacâncias de oxigênio, seguindo a Equação 2.2.

$$n = 2[V_O^{..}] \quad \text{Eq. 2.2}$$

Neste tipo de situação a condutividade é basicamente definida pela concentração de vacâncias de oxigênio no material.

- (ii) Região II: Quando a atmosfera apresenta caráter redutor, porém de maneira moderada, a compensação é feita por mecanismos eletrônicos com redução dos átomos de Ti^{4+} a Ti^{3+} , gerando um número de elétrons proporcional à concentração de dopante no material, como pode ser visto na Equação 2.3.

$$n = [D^{\bullet}] \quad \text{Eq. 2.3}$$

Dessa forma, a concentração do portador de carga será proporcional à concentração íon dopante.

- (iii) Região III: Já no último caso, a atmosfera apresenta caráter oxidante. Sob este tipo de condição, a compensação é feita por mecanismos iônicos através da formação de vacâncias de estrôncio. E a eletro-neutralidade é atingida pelo mecanismo mostrado na Equação 2.4.

$$D^{\bullet} = 2[V_{Sr}^{\prime\prime}] \quad \text{Eq. 2.4}$$

Neste caso, a atmosfera não fornece boas condições para a condutividade eletrônica, uma vez que não há migração de elétrons na redução de Ti^{4+} a Ti^{3+} .

Dessa forma, os mecanismo de compensação das estruturas de $SrTiO_3$ dopadas com ítrio diferem de acordo com atmosfera porque a própria condição de equilíbrio é alterada de acordo com o caráter da atmosfera. De acordo com DROZDZ *et al.* (2017), sob atmosfera oxidante, por volta de 277 °C, o seguinte equilíbrio pode ser considerado (Equações 2.5 e 2.6):

$$V_{Sr}^x = V_{Sr}^{\prime} + h^{\bullet} \quad \text{Eq. 2.5}$$

$$V_{Sr}^{\prime} = V_{Sr}^{\prime\prime} + h^{\bullet} \quad \text{Eq. 2.6}$$

Quando a temperatura sobe para aproximadamente 500 °C o caráter oxidativo da atmosfera entra em ação e faz com que haja a incorporação do O_2 na estrutura, de acordo com a Equação 2.7.



Quando íons de Y^{3+} são introduzidos na estrutura pela dopagem com Y_2O_3 , elétrons são transportados para o sistema, seguindo a Equação 2.8. Ou seja, para haver a introdução de íons dopantes de Y^{3+} , a estrutura deve apresentar não só vacâncias de estrôncio, mas também vacâncias de oxigênio.



Esta necessidade é suprida pela presença de agente redutor na estrutura, pois para o material puro, na presença de hidrogênio, átomos de oxigênio presentes no material migram para a atmosfera, deixando vacâncias livres, como mostra a Equação 2.9. E os elétrons liberados podem ocupar as bandas de condução localizadas ou nas vacâncias de oxigênio, ou então nos sítios de Ti^{4+} , reduzindo-os a Ti^{3+} . Tal comportamento ambíguo destes elétrons faz com que eles colaborem com a formação do caráter de condutor misto da estrutura. Pois, ao mesmo tempo em que colaboram com a formação de vacâncias (favorecendo a condutividade iônica), eles mantêm a condutividade eletrônica por compensação.



2.2 Sinterização de estruturas de perovskita

Sinterização é o processo onde átomos provenientes de um corpo conformado (chamado de corpo a verde) se ligam por atração molecular ou atômica, mediante aplicação de calor, formando um corpo sólido e estruturado. Tal processo normalmente causa densificação e recristalização do material pelo transporte de partículas do pó sob tratamento térmico em temperaturas abaixo do ponto de fusão do material (WANG, (2016)a). RISTIC e MILOSEVIC (2006) definiram tal operação como um processo tecnológico de formação de contato entre partículas durante o aquecimento de um sistema apenas conformado (massa de partículas, pó). Assim, o processo de sinterização é uma operação termicamente ativada através da qual um compacto cerâmico é transformado em um corpo denso e consolidado (FURTADO, 2005 e BARSOUM, 2003). Esse compacto cerâmico citado pode ser formado através da compressão de um pó cerâmico. Tal pó possui características que são importantes para as propriedades finais da estrutura densificada. Por exemplo, sabe-se que as propriedades elétricas e magnéticas estão intensamente ligadas ao tamanho de grão da estrutura sinterizada e este está diretamente relacionado ao tamanho de partícula do pó ou formulação original.

UESTUENER *et al.* (2016) afirmam que a distribuição de tamanho dos grãos sinterizados se torna mais homogênea de maneira proporcional à diminuição do diâmetro das partículas do pó. Outro fator importante é a morfologia do grão: MIYAKE *et al.* (2018) ao estudarem a influência da morfologia das partículas para uso em eletrodos de células a combustível, concluíram que quanto mais arredondada (maior esfericidade) é a partícula, mais uniforme será a distribuição de tamanhos de grãos na microestrutura e melhor resistência aos esforços mecânicos o material sinterizado apresentará. Isto ocorre porque particulados com formato equiaxial têm melhor densificação formando corpos a verdes mais uniformes.

Já JAWORSKA *et al.* (2019) estudaram a influência da pureza dos pós precursores no corpo sinterizado final, e concluíram que a presença de impurezas no corpo a verde pode alterar a temperatura de sinterização, pois, como há a presença de outras fases, estas podem se fundir em temperaturas menores ou superiores. Isso forma regiões com densidades diferentes, favorecendo retrações que podem afetar os comportamentos elétrico, químico e mecânico. É importante notar que a impureza aqui tratada é incorporada ao pó nas etapas de moagem ou calcinação e é indesejada (ou seja, não se trata de um dopante). Em suma, sinterização pode ser considerada um processo tecnológico com fenômenos difusivos que serão fortemente influenciados pelas características físico-químicas do pó precursor como tamanho e distribuição do tamanho de partícula, morfologia e pureza. E, por ser um processo térmico, este vai ser influenciado fortemente pela temperatura (RISTIC e MILOSEVIC, 2006).

Segundo BARSOUM (2003) a sinterização pode ocorrer na presença ou na ausência de uma fase líquida, na primeira chama-se sinterização com fase líquida (ou também sinterização por fase líquida) e as composições e temperaturas são escolhidas de modo que haja a formação de líquido durante o processo, de forma a intensificar a densificação. O processo na ausência de fase líquida é chamado de sinterização em fase sólida, na qual a taxa ou velocidade de densificação é significativamente menor. Nesta tese, sempre que se mencionar sinterização fica implícito que está se referindo ao processo na ausência de fase líquida, uma vez que para o sistema material aqui estudado a sinterização ocorre em fase sólida.

2.2.1 Mecanismos de sinterização em estado sólido

Na evolução microestrutural presente em um processo de sinterização, tem-se que a força-motriz é a redução do excesso de energia superficial das partículas. Esta ocorre por dois mecanismos: (i) redução da área específica total pelo aumento do tamanho médio das partículas, levando a um crescimento de partícula, como pode ser visto na Figura 2.4b e/ou (ii) eliminação das interfaces de sólido/vapor, criando regiões de contornos de grãos, seguida de crescimento granular e densificação, observado na Figura 2.4a. Ambos os mecanismos estão, normalmente, em competição (CASTRO, 2019). Se o mecanismo de densificação apresentar taxas mais rápidas e dominar as etapas do processo, haverá a formação de um corpo sinterizado mais denso, com a diminuição sucessiva de poros, até seu quase completo desaparecimento. Porém, se os processos atômicos favorecerem o mecanismo de crescimento de partícula, tanto os grãos, quanto os poros aumentarão com o passar do tempo. Nesse caso, quando se deseja diminuir o aumento dos poros, deve-se atender duas condições: (i) os poros devem permanecer localizados na região intergranular e (ii) o número de coordenação dos poros (quantidade de partículas que estão localizadas nas vizinhas do poro) deve ser menor que um limite crítico. Quando se objetiva a presença de vacâncias nas regiões (as quais são fundamentais para os processos difusivos e condutivos), deve-se evitar ao máximo o crescimento de poros, pois estes dificultam a difusão atômica entre os grãos, diminuindo, assim, a concentração de vacâncias (BATISTA, 2014).

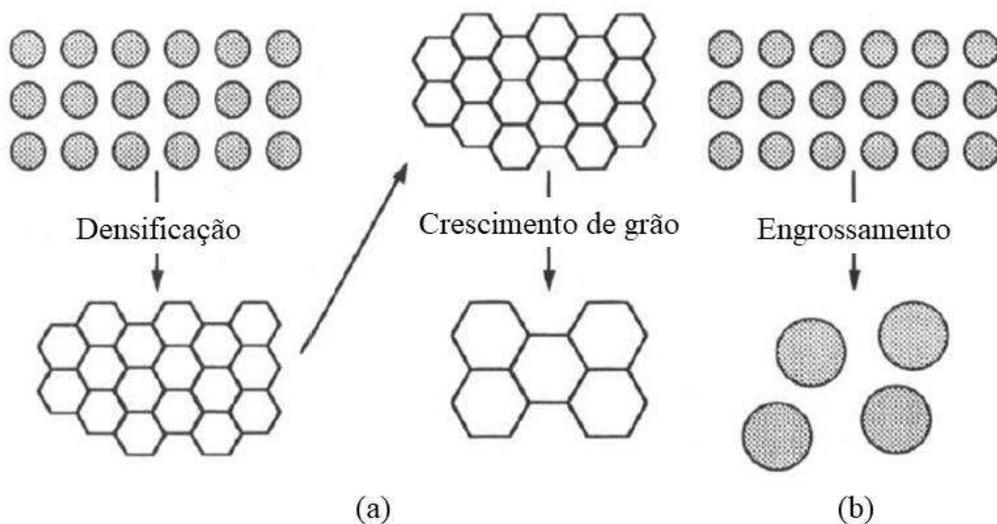


Figura 2.4 – Dois caminhos distintos para a diminuição do excesso de energia superficial: densificação seguida de crescimento de grão (a) e crescimento de partícula (b).

Uma condição necessária para a densificação ocorrer é que a energia do contorno de grão (γ_{CG}) seja menor que o dobro da energia superficial da interface sólido/vapor. Observando a Equação 2.10, nota-se que o ângulo do diedro ϕ que relaciona a interface entre as fases sólida e vapor no contorno de grão (como pode ser visto na Figura. 2.5) deve ser menor que 180° . Para muitos sistemas de óxidos, o ângulo do diedro interfacial é de 120° , o que leva a uma relação de unidade entre a energia superficial do contorno de grão e a energia superficial da interface sólido/vapor. Para materiais cerâmicos, os valores de ângulo diedral podem variar entre 100° e 150° (CHO e KUWABARA, 2004). Quando comparado a sistemas metálicos, esta relação pode diminuir para valores entre 0,25 e 0,50, evidenciando o porquê de metais e suas respectivas ligas apresentarem grande facilidade para sinterização e sistemas cerâmicos apresentarem dificuldades para alcançar elevada densificação (BARSOUM, 2003 e FURTADO, 2005).

$$\gamma_{CG} = 2\gamma_{SV} \cos\left(\frac{\phi}{2}\right) \quad \text{Eq. 2.10}$$

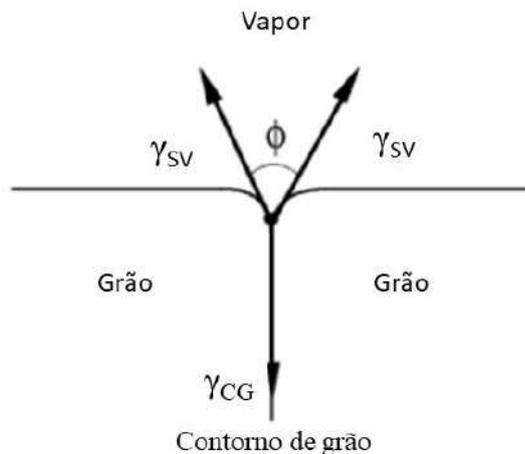


Figura 2.5 – Representação do ângulo do diedro da interface sólido/vapor.

A energia do contorno de grão é um parâmetro central para a evolução microestrutural, e é responsável pelo crescimento de grão e a morfologia da microestrutura, definindo a distribuição dos ângulos diedrais. Em estruturas policristalinas, isto pode causar anomalias como a distribuição bimodal de diâmetros de grão (RHEINHEIMER *et al.*, 2017). A Figura 2.6 apresenta a evolução microestrutural a partir de um corpo a verde (Figura 2.6a), no início do processo, a morfologia do grão muda, fazendo com que ocorra o crescimento de pescoços (Figura 2.6b) que irão

alcançar os grãos adjacentes, densificando o material, ou seja, eliminando poros (Figura 2.6c), por último há o crescimento destes grãos, nesta etapa as fronteiras de grãos são estabelecidas (Figura 2.6d) (FURTADO, 2005).

Estudos recentes de KELLY *et al.* (2018) mediram os ângulos do diedro intergranular de estruturas sinterizadas de SrTiO_3 . Os autores observaram que o ângulo da fronteira de grão é dependente da diferença de diâmetro do grão sinterizado: para fronteiras compostas apenas de grãos pequenos ou apenas por grãos grandes, obtiveram um ângulo médio de diedro de 123° , já para fronteiras compostas de um grão pequeno e dois grandes, foi obtido 116° , por fim, para contornos de grãos compostos por dois grãos pequenos e um grande, foi encontrado 130° . Já quando estudada a influência da temperatura de sinterização na distribuição de ângulos, não foi encontrada dependência proeminente. E as fronteiras de grãos formadas pelos grãos maiores apresentaram energia mais elevada e migram mais rapidamente que aquelas formadas por grãos menores.

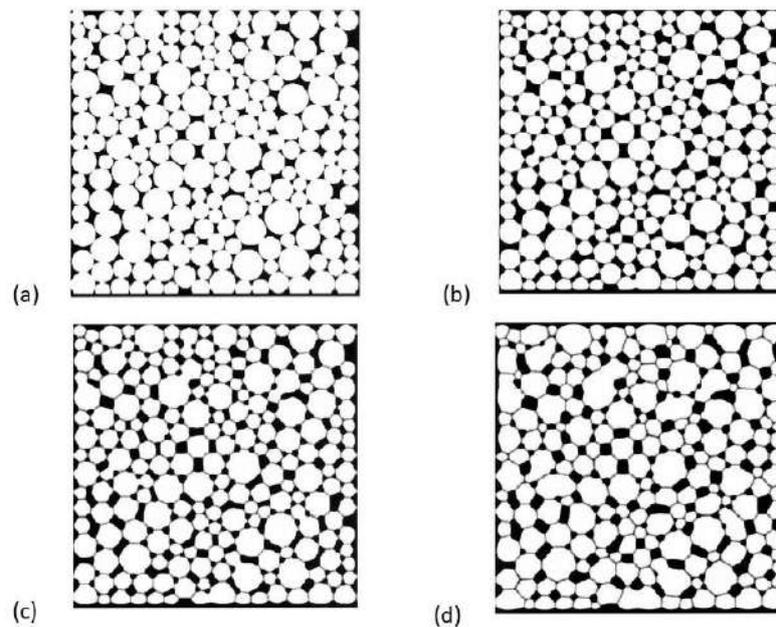


Figura 2.6 – Evolução microestrutural que ocorre durante o processo de sinterização: (a) corpo a verde compactado, (b) início da formação de pescoços, (c) redução de porosidade e (d) crescimento de grão e estabelecimento dos contornos de grão.

Para melhor entendimento de como a trajetória de sinterização afeta o crescimento de grão, a Figura 2.7 apresenta a relação do tamanho de grão em função da evolução de densidade para três diferentes caminhos. Para a curva onde ocorrem simultaneamente

fenômenos de crescimento de partícula e de densificação, normalmente obtém-se densidades próximas àquelas consideradas teóricas, o crescimento de partícula deve ser evitado até que toda a retração do material seja alcançada. À medida que se consegue evitar tal crescimento de partícula, favorecendo a velocidade das taxas de densificação, a curva começa a alongar-se, ficando mais próxima da curva onde ocorre apenas a densificação seguida de crescimento de grão. No entanto, se o processo permitir apenas o crescimento de partícula puro da estrutura, haverá a formação de um material sinterizado com alta concentração de poros largos e grãos com tamanho grande. Tais poros são cineticamente difíceis de se eliminar, pois tendem a se tornar estáveis (BARSOUM, 2003).

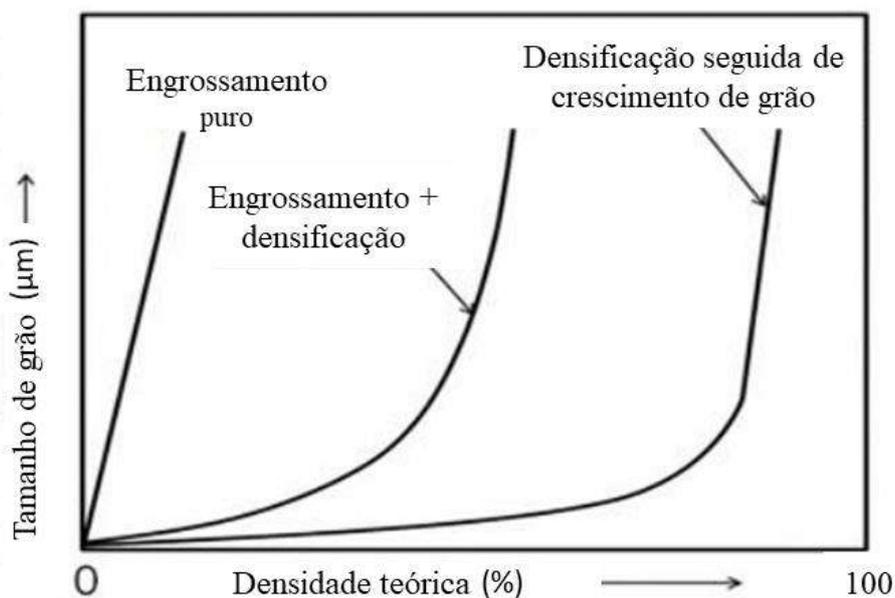


Figura 2.7 – Comportamento do tamanho de grão com a evolução microestrutural para três diferentes vias de sinterização.

Segundo BARSOUM (2003), o processo de sinterização pode ser dividido em três etapas básicas e distintas (FURTADO, 2005; COSENTINO, 2006):

- (i) Etapa inicial: Nesta etapa ocorre o processo de arredondamento de partículas e a formação de pescoços. Nesta etapa não há um crescimento significativo de tamanho de grão, porém há uma diminuição significativa na área superficial específica e na porosidade. Esta etapa dura até o ponto onde o pescoço de um grão atinge o grão adjacente, estabelecendo o

ângulo do diedro da interface. A razão entre a largura do pescoço e o tamanho do grão pode chegar a valores de até 0,3;

- (ii) Etapa intermediária: Neste momento ocorre o crescimento dos grãos e a diminuição da rede de poros que antes era interconectados e cilíndricos, agora se transformam em poros esféricos isolados;
- (iii) Etapa final: A última etapa consiste na eliminação dos poros remanescentes com quase nenhum aumento de tamanho de grão ou densificação. A partir deste momento, a taxa de densificação diminui bastante e se torna muito lenta, pois os gases aprisionados limitam a densificação final.

Na Figura 2.8 estão apresentados os principais mecanismos de transferência de massa para o processo de sinterização, para todos os casos, a força motriz dos fenômenos é a diminuição da energia livre total do sistema, com maior parcela localizada na redução da energia superficial e interfacial. Embora tais mecanismos sejam responsáveis pela sinterização, nem todos têm como consequência a densificação da estrutura (GERMAN, 2010).

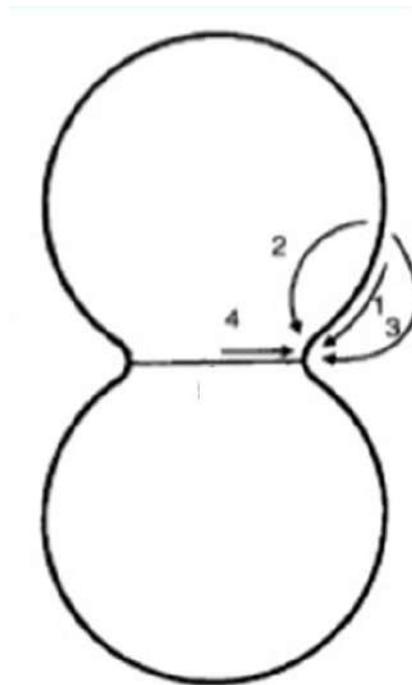


Figura 2.8 – Mecanismos de transporte de massa para processos de sinterização. Onde: (1) difusão superficial, (2) difusão na rede, (3) Evaporação – condensação e (4) difusão no contorno de grão.

Na difusão via contorno de grão (1), o transporte de massa ocorre de maneira radial pela largura do contorno de grão, que mesmo estreita é suficiente, até a região de pescoço presente no poro. A região de contorno de grão apresenta uma concentração elevada de defeitos na forma de vacâncias, tal diferença de concentração entre a região de contorno e a de pescoço acarreta na transferência, levando a um encolhimento linear na estrutura (FURTADO 2005, BARSOUM 2003). Na maior parte dos casos, este mecanismo domina o processo de sinterização devido ao caráter defeituoso do contorno de grão que permite o fluxo de massa com energias de ativação inferiores às necessárias para o fluxo via superfície ou volume (GERMAN, 2010). Já na difusão na rede (2), também chamada de difusão via reticulado cristalino, a transferência se dá no interior da partícula, ou seja, através das vacâncias presentes na célula cristalina do material. Este é uma transferência volumétrica onde os átomos (ou íons) irão migrar da região de *bulk* da estrutura (que contém vacâncias, porém não tanto quanto na região de contorno de grão) para a região de pescoço.

Normalmente, mais de uma espécie são difundidas neste processo, porém sempre aquela que apresentar menor velocidade controlará a etapa. Tal fenômeno é favorecido pelo aumento da temperatura (BARSOUM, 2003). O mecanismo de difusão superficial (3) consiste na migração de átomos presentes no *bulk* do material para a superfície. Esta movimentação ocorre devido ao gradiente de potencial químico que existe entre diferentes sítios, pois aqueles átomos que ficam localizados na superfície da estrutura apresentam número de conformação menor de que aqueles do *bulk*. Tal fenômeno é prejudicado pelo aumento da temperatura e pelo crescimento do tamanho de grãos do pó precursor (BARSOUM, 2003). Já o mecanismo de evaporação-condensação (4) consiste na diferença de pressão entre a superfície do pescoço e a superfície da partícula no poro.

Uma vez que as partículas estão com alta energia superficial, estas são transferidas via formação de fase gasosa (FURTADO, 2005 e GERMAN, 2010). Em suma, é importante analisar que nenhum mecanismo que tenha como origem a superfície das partículas e que o destino seja o pescoço, leva à densificação. Isso ocorre devido ao fato de que tais mecanismos não permitem que os centros das partículas se movam em conjunto. Conseqüentemente, evaporação-condensação, difusão superficial e difusão via retículo cristalino não tornam o material mais denso. Eles resultam, entretanto, na mudança do formato dos poros, no crescimento do tamanho dos grãos e podem levar o conjunto ao crescimento de partícula microestrutural. Todo e qualquer conjunto de

partículas que tem tendência aos mecanismos de difusão superficial apresentarem maior velocidade que os mecanismos de *bulk*, tendem a engrossar ao invés de densificar. Na Tabela 2.2 estão apresentadas principais características de cada mecanismo apresentado.

Tabela 2.2 – Características dos principais mecanismos de sinterização em estado sólido.

Número	Mecanismo de Transporte	Origem	Destino	Densificação
1	Difusão superficial	Contorno de grão	Pescoço	Não
2	Difusão na rede	Superfície	Pescoço	Sim
3	Evaporação - condensação	Superfície	Pescoço	Não
4	Difusão no contorno de grão	Contorno de grão	Pescoço	Sim

YAN *et al.* (2011) ao estudarem a evolução microestrutural de estruturas de SrTiO₃ concluíram que a retração da estrutura começa a ocorrer por volta de 1000 °C e, como esperado, aumenta gradativamente com o aumento da temperatura. Eles também concluíram que a sinterização em temperaturas inferiores a 1200 °C favorece a velocidade de crescimento de partícula da estrutura, impossibilitando o aumento da densificação e permitindo apenas a difusão superficial de massa. Os autores também observaram que as amostras apresentaram um incremento no tamanho de grão à medida que a temperatura de sinterização aumenta. Esse fenômeno é atribuído ao mecanismo de transporte de massa, pois, à medida que a temperatura de sinterização aumenta, a força motriz que possibilita o crescimento de pescoços também aumenta.

LEMKE *et al.* (2016) estudaram a influência de dopantes em estruturas de titanato. Para isso eles submeteram amostras de SrTiO₃ puro e dopado com ferro a um processo de sinterização a 1280 °C em ar e atmosfera redutora (80% de Ar e 20% de H₂). Os autores utilizaram o íon dopante como uma forma de inserir defeitos pontuais na estrutura, principalmente vacâncias de estrôncio. Eles concluíram que tais defeitos favoreceram os mecanismos de difusão no contorno de grão e de difusão na rede, beneficiando os mecanismos de densificação. Para SrTiO₃ puro tem-se que o coeficiente de difusão é independente do tamanho de grão, porém para o material dopado, à medida que a concentração de defeitos aumenta, menores coeficientes de difusão são obtidos para maiores tamanhos de grão. Na literatura, o coeficiente de difusão via rede cristalina do Sr em estruturas de SrTiO₃ foram encontrados na ordem de 10⁻²³ a 10⁻²⁰ a 1280 °C. Quando se trata da difusão de átomos de Ti, tem-se menores coeficientes de difusão,

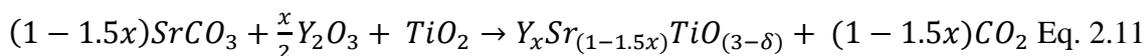
porém esta vai estar sempre acoplada à difusão do Sr. Normalmente materiais não dopados não apresentam evolução microestrutural dependente da atmosfera, diferente dos dopados que, frente à inserção de defeitos, reagem à presença de agentes redutores na atmosfera, normalmente decrescendo a taxa de densificação.

Frente a isso, quando sintetizadas e sinterizadas estruturas de YST, uma série de parâmetros devem ser analisados, principalmente no que diz respeito à estrutura cristalina e morfoestrutural do material, correlacionando as etapas do processamento com as características resultantes do material. Para isso, análises químicas e físicas devem ser realizadas objetivando o entendimento do comportamento destes materiais e como essas propriedades afetariam o desempenho elétrico da estrutura.

2.3 Materiais e métodos

2.3.1 Síntese das estruturas de SrTiO₃ puras e dopadas com Y

As amostras de SrTiO₃ e YST foram sintetizadas pelo método de reação em estado sólido definido pela Equação 2.11 (CHEN *et al.*, 2015), utilizando SrCO₃ (Vetec[®], P.A.), TiO₂ (Vetec[®], P.A.) e diferentes concentração de Y₂O₃ (Inframat[®], 99,95%) para produzir o material não dopado (ST), bem como o dopado com 4% (YST04) e 8% (YST08) de dopante Y. Também foram sintetizados uma heterojunção 1:1 (em massa) de zircônia (ZrO₂) estabilizada com 8% (mol/mol) de ítria (Y₂O₃, Aldrich[®], 99,9%) com o material dopado com 8% de Y (YST08/YSZ).



Os pós precursores (SrCO₃, TiO₂ e Y₂O₃) inicialmente foram misturados por 12 h em um moinho planetário (Fritsch[®] PULVERISETTE 6 *classic Line*) usando bolas de zircônia em meio de álcool isopropílico. Os pós mistos foram secos a 50 °C por 3 h, 85 °C por 3 h e 120 °C por 12 h e depois calcinados a 1300 °C por 10 h em forno (Lindberg[®] Blue M, TF55030C) e taxa de aquecimento de 5 °C.min⁻¹, ambos os perfis de aquecimento estão apresentados na Figura 2.9. A calcinação foi realizada em um cadinho de alumina sob atmosfera de Ar (Argônio, gás inerte) ou Ar + 5% H₂ (redução leve) (333 ccm de Ar e 20 ccm de H₂), um fluxo intenso e constante de gases no interior

do forno garante que qualquer possível molécula de água formada seja arrastada para fora, a fim de não afetar a formação de cristais e o processo de dopagem.

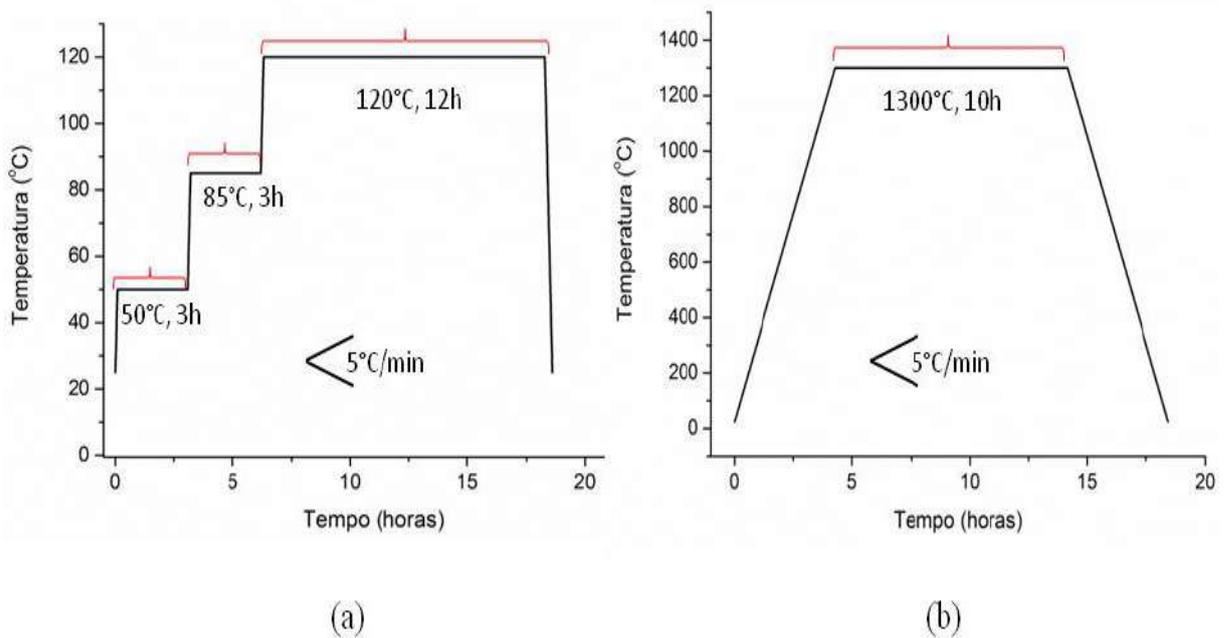


Figura 2.9 – Perfis de aquecimento para a síntese das estruturas de SrTiO₃ puro e dopado. (a) Curva de secagem e (b) curva de calcinação.

Para preparar as heterojunções, os pós de YST08 e YSZ foram misturados em moinho de bolas também por 12 h, o pó YST08 calcinado em Ar + 5%H₂ foi misturado com o pó comercial YSZ8 (Aldrich® 99,9% de pureza) na proporção de 1:1 (em massa) e, em seguida, seco seguindo a curva apresentada na Figura 2.9a. Após, o material passou por uma compressão uniaxial (detalhes deste processamento podem ser vistos na Seção 2.3.8) e foi sinterizado em atmosfera de Ar + 5% de H₂ e taxa de aquecimento de 5 °C.min⁻¹, seguindo o perfil de aquecimento apresentado na Figura 2.10.

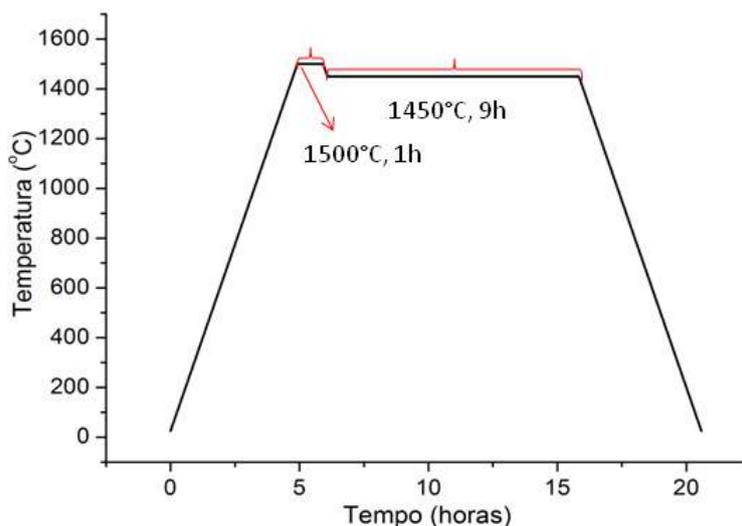


Figura 2.10 – Perfil de aquecimento para a sinterização das estruturas de heterojunção YST08/YSZ.

2.3.2 Análise termogravimétrica e térmica diferencial (TGA/DTA)

Análises termogravimétricas objetivaram compreender os fenômenos térmicos ocorridos no processo de calcinação e foram realizadas em um equipamento NETZCH STA 449 F3[®]. As amostras de 30 mg consistindo na mistura de pós precursores com diferentes concentrações de Y₂O₃ foram examinadas em DTA/TGA sob atmosfera de Ar e Ar + 5% H₂ sob a taxa de aquecimento de 20 °C/min em cadinho de Al₂O₃. A faixa de temperatura variou entre temperatura ambiente (25° C) e 1500 °C.

2.3.3 Difratomia de raios-X (DRX)

Com objetivo de estudar as estruturas cristalinas presentes nas amostras em diferentes etapas da síntese, fez-se uso da técnica de difratometria de raios-X. Foi utilizado o difratômetro PANALYTICAL, modelo X'PERT-PRO[®] com detector X'celerator[®]. A análise foi realizada com o uso de radiação de cobalto (Co-K α) com comprimento de onda de $\lambda_1 = 1,789190 \text{ \AA}$ e $\lambda_2 = 1,793210 \text{ \AA}$, com varredura numa faixa de 2θ de 10 a 110° e incremento de 0,0167°. Primeiramente, foi analisada a mistura dos componentes na etapa após o moimento, então as amostras de ST, YST04 e YST08 após as respectivas calcinações em Ar e Ar + 5% H₂. A identificação dos picos foi realizada através do software X'pert Highscore[®] utilizando a comparação por fichas do banco de dados do Inorganic Crystal Structure Database (ICSD) 2014. O parâmetro de rede (a) foi calculado diretamente pelos resultados de DRX. Já o tamanho de cristalitos (D) de cada estrutura foi calculado pela Equação de Scherer, apresentada na Equação 2.12.

$$D = \frac{k\lambda}{\beta_{hkl}\cos\theta} \quad \text{Eq. 2.12}$$

Onde k é uma constante que é igual a 0,94 para partículas esféricas, β_{hkl} é a largura total do pico na meia altura (FWHM). Paralelo a isso, calcula-se as microdeformações (ε_{DRX}) resultante de imperfeições de cristal com o uso da Equação 2.13, também conhecida como Equação de Williamsom-Hall (ZAK *et al.*, 2011).

$$\beta_{hkl} \cos(\theta) = \left(\frac{k\lambda}{D}\right) + 4\varepsilon_{DRX}\sin(\theta) \quad \text{Eq. 2.13}$$

2.3.4 Espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

Análises de espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) foram utilizadas de forma complementar às outras análises de caracterização química. Objetivando a identificação da estrutura cristalina e a comprovação da efetividade da dopagem, estas análises foram realizadas no espectrofotômetro PerkinElmer Frontier MIR/FIR, utilizando pastilhas de KBr, no intervalo de número de onda de 4000 a 400 cm^{-1} , com 20 varreduras e resolução de 4 cm^{-1} .

2.3.5 Área específica pelo método de Brunauer–Emmett–Teller (BET) com fisissorção de N_2

Análises de BET das amostras de ST, YST04 e YST08 calcinadas em $\text{Ar} + 5\% \text{H}_2$ e dos pós-precursores de TiO_2 , SrCO_3 e Y_2O_3 foram realizadas no equipamento Gemini VII 2390 Surface Area Analyzer (Micromeritics®). O procedimento foi realizado com adsorção e dessorção de N_2 em temperatura de $-196,5 \text{ }^\circ\text{C}$ com 10 s de estabelecimento do equilíbrio. As amostras foram previamente tratadas em vácuo objetivando a dessorção de gases e vapor d'água, logo após, passaram por um tratamento térmico de $400 \text{ }^\circ\text{C}$ com fluxo de N_2 . Na Equação 2.14 está apresentada a base para o método BET proposta por BRUNAUER *et al.* (1938).

$$n_{\text{N}_2} = \frac{n_m C_{BET} \left(\frac{p}{p_0}\right)}{\left(1 - \frac{p}{p_0}\right) \left(1 + (C_{BET} - 1) \frac{p}{p_0}\right)} \quad \text{Eq. 2.14}$$

Onde n é a capacidade total de gás adsorvido, n_m é a capacidade adsorvida na monocamada, C_{BET} é a constante de BET (também conhecida como constante energética e pode ser estimada para cada temperatura (STAUDT *et al.*, 2013)), p é a pressão no estado de equilíbrio e p_0 é a pressão inicial do sistema. Para se analisar os resultados experimentais, gera-se um gráfico de $n_{N_2}(1 - p/p_0)$ VS. p/p_0 , com isso, chega-se ao valor da n_m , e calcula-se a área superficial específica usando-se a Equação 2.15 quando usado N_2 como gás de adsorção e a temperatura de operação de $-196,5$ °C (MEL'GUNOV E AYUPOV, 2017).

$$a_s = 4,356.n_m \quad \text{Eq. 2.15}$$

2.3.6 Potencial Zeta

Amostras de ST, YST04 e YST08 calcinadas em Ar + 5% H_2 foram também submetidas a análises de potencial zeta (ζ) para avaliar a influência do dopante no acúmulo de cargas na superfície do material em solução eletrolítica. Para tal objetivo, utilizou-se o equipamento de eletroforese ZetaPlus (Brookhaven Instruments Corporation®), com as amostras em meio aquoso de KCl 10 mM em temperatura ambiente, variando-se o pH de 2 a 10 com soluções 1,0 M de HCl e NaOH, para avaliar a influência das regiões básicas e ácidas nas cargas superficiais. Quando uma partícula está em contato com um fluido eletrolítico, há a formação da dupla camada elétrica devido à redistribuição de íons. A região mais próxima da interface sólido/fluido é chamada de região de Stern, esta é caracterizada por uma camada compacta com íons fortemente adsorvidos à superfície. Já na região difusa, a distribuição de íons é mais esparsa e é determinada pelo equilíbrio de forças eletrostáticas, e também pela movimentação desses corpos. Uma vez que a distribuição eletrônica depende da posição referente à interface, o potencial elétrico (ψ) também dependerá da localização (x) em uma relação exponencial, como pode ser visto na Equação 2.16, uma relação simplificada para baixos valores de potencial (FUERSTENAU E PRADIP, 2005).

$$\psi(x) = \psi_\delta e^{-k.x} \quad \text{Eq. 2.16}$$

Onde ψ_δ é o valor do potencial no plano de Stern, x é a posição no eixo das abscissas e k é a constante de Boltzmann ($k = 1,38 \times 10^{-23} \text{ J.K}^{-1}$). Quando um campo elétrico é aplicado no sistema, as partículas carregadas se movimentam para o eletrodo de carga oposta, esse fenômeno é chamado de eletroforese. Os íons que estão fortemente

ligados à superfície da estrutura, ou seja, na região de Stern, irão se movimentar em conjunto, já os que estão na região difusa terão uma movimentação heterogênea para a direção oposta; o potencial zeta é potencial elétrico no plano de cisalhamento, que se para a região que move com a partícula e a fase líquida circundante. Tal sistema pode ser visto na Figura 2.11 considerando uma partícula carregada negativamente.

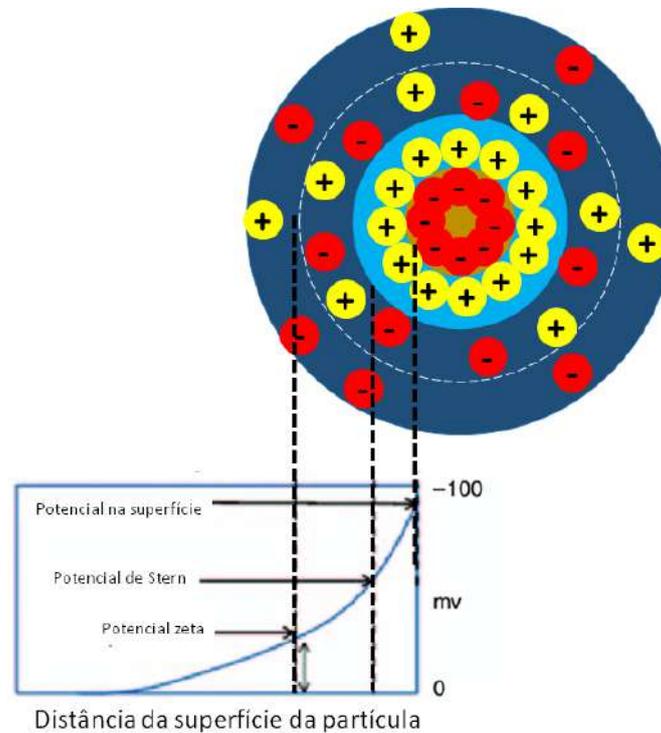


Figura 2.11 – Formação de dupla camada em uma partícula carregada negativamente.

Adaptado de FATEHAH *et al.* (2014).

2.3.7 Microscopia eletrônica de varredura do material em pó

As amostras de ST, YST04 e YST08 em pó foram analisadas por microscopia eletrônica de varredura (MEV), objetivando o estudo da morfologia do material pós-calcinação. Para isso foi utilizado um microscópio Zeis modelo EVO[®] com filamento de tungstênio. Para análise, as amostras foram dispersas em uma solução de álcool isopropílico P.A. e gotejadas sobre uma fita de carbono. Foram utilizadas ampliações que variaram entre 300 e 15200x. Também foram realizadas análises de espectroscopia de raios-X por dispersão de energia (EDS), esta é uma técnica semiquantitativa de análise elementar que pode ser realizada de maneira pontual ou em uma região (análise de mapeamento de EDS).

2.3.8 Dilatometria e evolução microestrutural

Ensaio de dilatometria foram realizados em um dilatômetro horizontal Linseis L75HX1600[®] (apresentado na Figura 2.12). As amostras de ST, YST04 e YST08 foram sinterizadas em atmosfera redutora de Ar e em atmosfera levemente redutora de Ar + 5% H₂, com o objetivo de entender a influência destas, tanto no processo de sinterização, mas também sobre as propriedades elétricas do material após a densificação. As bateladas de sinterização tiveram controle de temperatura por uso do método de *RCS* (*rate-controlled sintering*) no qual o aumento da temperatura depende da medida de densificação. Foram consideradas três etapas para cada curva: a primeira com densidade relativa até 75%, a segunda até 85% e a terceira até 100%. Para análise dos dados foi utilizado o *software* Linseis Platinum[®], onde foram calculadas as taxas de sinterização de cada amostra objetivando a construção da curva mestre de sinterização. Para a formação dos corpos a verde foi utilizado um processo de compressão uniaxial (como mostra a Figura 2.13) em porta-amostra de 6 mm de diâmetro e pressão máxima de 600 MPa.



Figura 2.12 – Dilatômetro horizontal utilizado nas análises de dilatometria para estudo da evolução microestrutural.



Figura 2.13 – Compressão uniaxial para a formação do corpo a verde.

2.3.9 Microscopia eletrônica de varredura das amostras sinterizadas

Amostras sinterizadas em atmosfera inerte de Ar e levemente redutora de Ar + 5% H₂ foram analisadas com o uso de MEV para se estudar as características microestrutural resultantes do material cerâmico. Foi utilizado o equipamento Zeiss EVO® com um filamento W, tensão de aceleração de 20 kV e faixa de ampliação aproximadamente de 500 a 50000X. Com o objetivo de revelar os contornos de grão, as amostras foram submetidas a um tratamento térmico em forno sob atmosfera de ar por 20 minutos, a uma temperatura de 1450 °C, posteriormente, foram resfriadas por têmpera em ar. Depois disso, as amostras foram cobertas com uma camada de ouro de 15 µm de espessura. Também se utilizou a espectroscopia de raios-X dispersiva de energia (EDS) acoplada à análise. Esta foi usada para determinar a distribuição química elementar das estruturas em sua forma pontual, linha e mapeamento. As imagens também foram analisadas no software ImageJ (RASBAND, 1987) para se obter a distribuição granulométrica das superfícies; pelo menos 100 grãos por amostra foram medidos em diferentes ampliações e as frequências de tamanho dos grãos foram ajustadas por uma regressão não-linear no software Origin®. Também foram analisadas

amostras compostas por 50% de YST08 e 50% de YSZ8 (zircônia (ZrO_2) estabilizada com 8% de ítria (Y_2O_3)), formando uma heterojunção com o material do eletrólito, objetivando a análise da interação físico-química destas duas estruturas em contato e sob altas temperaturas.

2.4 Resultados

2.4.1 Análise termogravimétrica e térmica diferencial

A Tabela 2.3 e a Figura 2.14 mostram as curvas e os dados das análises de TGA, DTG (termogravimetria diferencial) e DTA das amostras ST, YST04 e YST08 em atmosfera de Ar e Ar/5% H_2 . O primeiro pico endotérmico ocorreu a 300 °C e está relacionado à dessorção de moléculas de água agregadas ao interior dos poros da estrutura do material, fato que é corroborado pela perda gradual de massa (ROCHA-RANGEL *et al.*, 2017). Sob atmosfera de Ar, a perda de massa de água na amostra YST08 é 2 vezes maior que a de ST (ST = 99,24% e YST08 = 98,42% a 300 °C). Já sob atmosfera de Ar + 5% de H_2 , a perda de massa de água no YST08 é 1,7 vezes maior que no ST (ST = 99,22% e YST08 = 98,66% a 300 °C).

Tabela 2.3 – Parâmetros provenientes das análises de termogravimetria.

Amostra	T_{onset} (°C)	Ar		Ar + 5% H_2	
		T_{onset}	Massa perdida (%)	T_{onset}	Massa perdida (%)
ST	975,1	974,1	17,42	974,1	17,66
YST04	995,4	985,9	19,06	985,9	19,14
YST08	980	954	19,17	954	18,93

Esta maior perda de moléculas de água agregada ao material YST08 quando comparada ao ST é uma consequência do aumento na área específica do $SrTiO_3$ dopado em Y devido à presença do dopante. Este aumento na área específica foi relatado na dopagem de $SrTiO_3$ por outros íons, como Ce^{4+} (XIE *et al.*, 2018) e deve ser confirmado por análises de BET a seguir. O pico entre 900 e 1000 °C é, na verdade, uma sobreposição de dois picos endotérmicos: o primeiro ocorre a 933 °C e é causado pela transformação entre polimorfos ortorrômbicos (α) e hexagonais (β) de $SrCO_3$ e resulta em nenhuma perda de massa. O segundo é originado pela decomposição do $SrCO_3$ em SrO e CO_2 , sendo a causa de uma perda de massa de aproximadamente 20% em todas as amostras (OPRAVIL *et al.*, 2016). Um pico endotérmico com uma pequena perda de

massa ocorre a uma temperatura de aproximadamente 700 °C, embora apareça em todas as curvas DTA, torna-se mais intenso à medida que a concentração de dopante aumenta e é favorecido pela presença de H₂ na atmosfera de calcinação. Devido a este comportamento, esse pico pode estar associado à formação de vacâncias de oxigênio na superfície do material (WANG *et al.*, (2016)c). No entanto, esse fato deve ser confirmado por análises que fornecem informações mais detalhadas sobre as ligações químicas presentes nas amostras (como a análise por XPS - espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X).

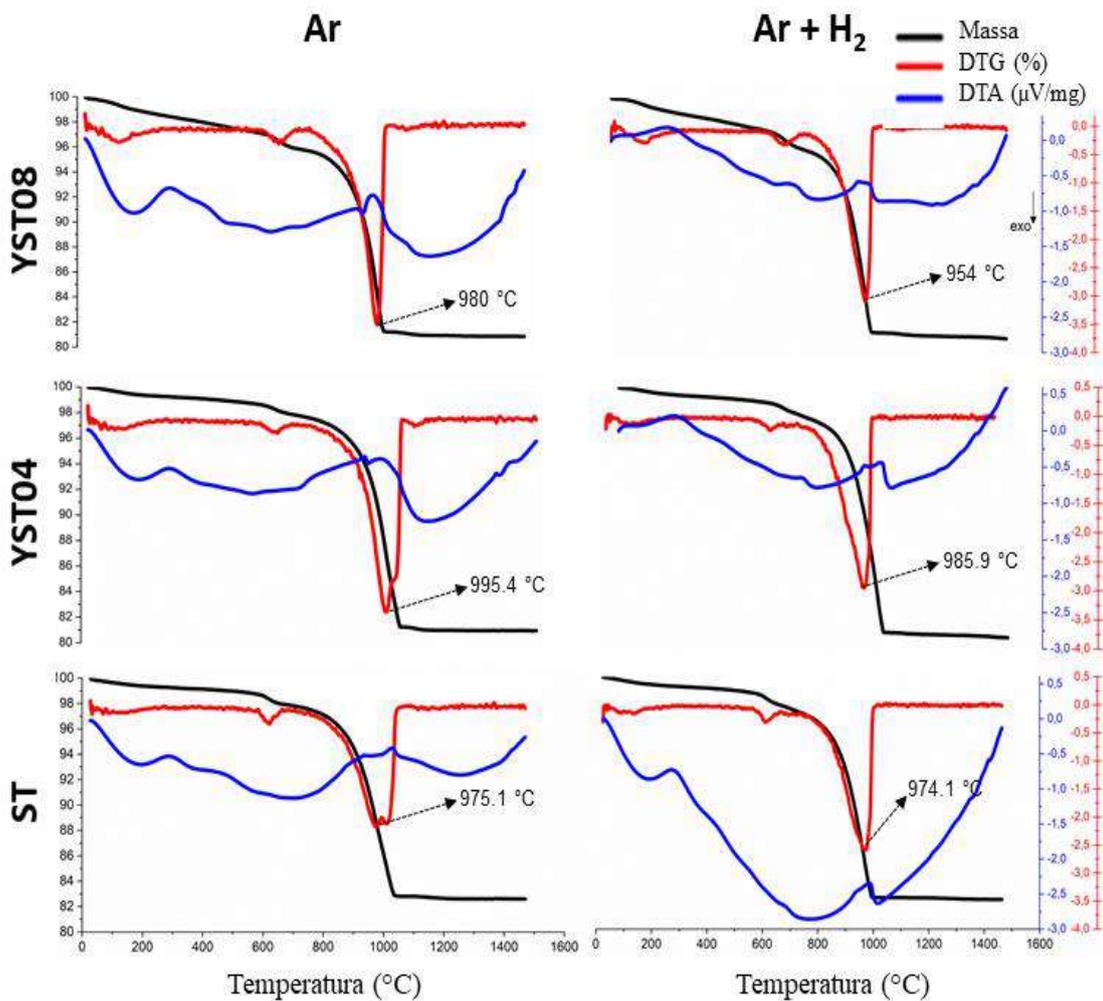


Figura 2.14 – Perfis de análise termogravimétrica e de análise térmica diferencial para as amostras de ST, YST04 e YST08 calcinadas em Ar e Ar + 5% H₂.

2.4.2 Difractometria de Raios-X

As amostras sintetizadas de ST, YST04 e YST08 foram analisadas logo após a moagem e secagem (para se observar se há algum tipo de mudança química nessa

etapa), após a calcinação em atmosferas de Ar e Ar + 5% H₂ e sua superfície ao final da sinterização para a amostra com 8%, com o objetivo de averiguação se há algum tipo de mudança na estrutura de fases após a temperatura de 1500 °C. A Figura 2.15 apresenta a análise após a moagem dos pós precursores para a síntese da YST08. Nota-se que, apesar da homogeneização satisfatória, não houve interação química entre os componentes TiO₂ (rutilo, ICSD 202241), SrCO₃ (ICSD 15195) e Y₂O₃ (ICSD 81861) na etapa de secagem do solvente, pois não há a formação da estrutura de perovskita. Fato este que confirma a reação de síntese apenas na etapa de calcinação do material.

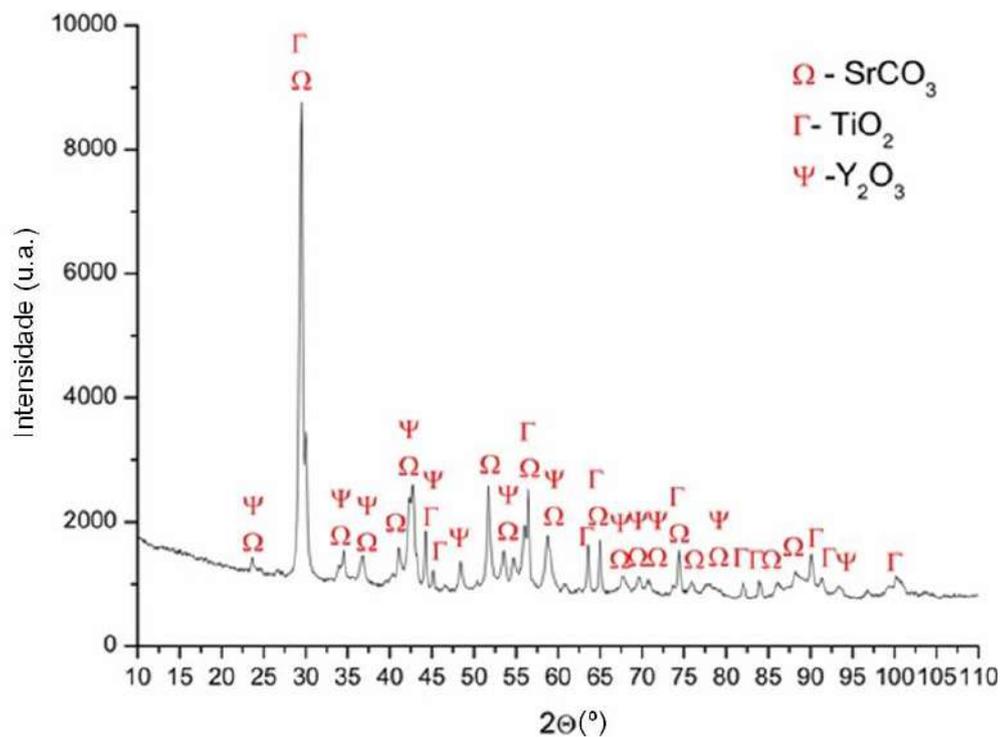


Figura 2.15 – Difratoograma de raios-X da amostra contendo 8% de Y₂O₃ após a etapa de moagem e secagem.

Na Figura 2.16 são apresentados os difratogramas das amostras de ST, YST04 e YST08 calcinadas em atmosferas de Ar e Ar + 5% H₂. Em todas as análises houve a identificação da estrutura de perovskita de grupo espacial *Pm-3m*, porém é possível notar que há a formação de uma fase secundária de Y₂Ti₂O₇ explicitada em vermelho (estrutura de grupo espacial *Fd-3m*) na Figura 2.17b, 2.17c e 2.17f. Este material é um composto do tipo pirocloro e é formado quando a estrutura de SrTiO₃ já alcançou o limite de solubilidade de cátions de Y³⁺. Esse mesmo fenômeno foi observado por TORABI E ETSSELL (2013), que sintetizou estruturas de SrTiO₃ dopadas com Y via sol-gel e calcinou o material a 800 °C. Também foi observado por GAO *et al.* (2008) e

CHEN *et al.* (2015) na estrutura com 8% sob calcinação em Ar e Ar + H₂ a 1300 °C. No entanto, esses autores não fizeram a comparação da variação do limite de solubilidade sob a atmosfera não-redutora.

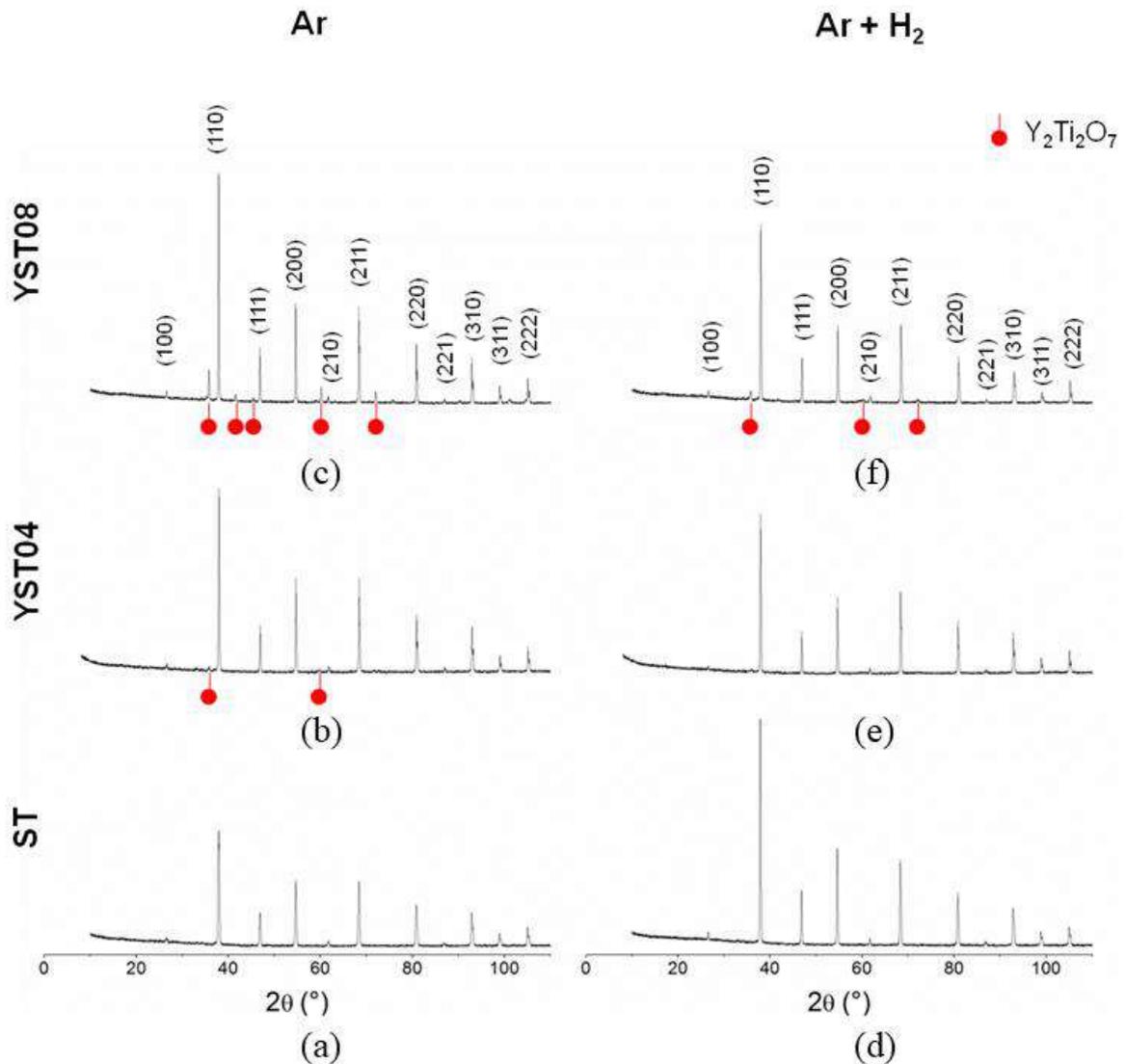


Figura 2.16 – Difratomogramas das amostras calcinadas em Ar com 0% de Y (a), 4% de Y (b) e 8% de Y(c) e amostras calcinadas em atmosfera levemente redutora de Ar + 5%H₂ de 0% de Y (d), 4% de Y (e) e 8% de Y (f).

Na Figura 2.16 é possível notar que já há a formação da fase de pirocloro na concentração de 4% e 8% de Y³⁺ para a atmosfera de calcinação inerte, porém apenas para a amostra composta de 8% para a calcinação em atmosfera levemente redutora. Isso é explicado pelo mecanismo de defeitos cristalinos no processo de dopagem: segundo DROZDZ *et al.* (2017), a inserção de Y₂O₃ na estrutura cristalina de SrTiO₃ é

conduzida como mostra a reação já apresentada na Equação 2.6 e 2.7. Os elétrons doados podem ocupar espaços vazios na banda de condução, criar pequenos *polarons*¹ localizados nos sítios de titânio, reduzir íons de Ti⁴⁺ a Ti³⁺ ou ficarem associados às vacâncias de oxigênio.



Assim, para haver a substituição de um cátion de Y³⁺ em um sítio de Sr²⁺, deve haver vacância de oxigênio suficiente para absorver os três átomos de oxigênio provenientes do Y₂O₃. No mesmo trabalho, DROZDZ *et al.* (2017) também apresentaram o efeito da atmosfera redutora no oxigênio presente na estrutura de SrTiO₃, como foi visto na Equação 2.7.



Logo, ao expor a estrutura de SrTiO₃ a uma atmosfera redutora, surge uma quantidade maior de vacâncias de oxigênio, e estas são necessárias para a incorporação do Y³⁺ na estrutura cristalina da perovskita, aumentando assim a solubilidade do material para esse tipo de dopagem. Na Tabela 2.4 são apresentadas as concentrações de cada estrutura segundo o refinamento realizado pelo software X'pert Highscore[®].

Tabela 2.4 – Composição molar das amostras calcinadas em diferentes atmosferas.

	Ar			Ar + 5% H ₂		
	0% Y (%)	4% Y	8% Y	0% Y	4% Y	8% Y
SrTiO ₃	100	97	87	100	100	94
Y ₂ Ti ₂ O ₇	0	3	13	0	0	6

Em atmosfera inerte de argônio já há a presença de 3% de pirocloro no material de YST04, essa concentração aumenta para 13% na amostra de YST08. Entretanto, em calcinação levemente redutora (Ar + 5%H₂) a fase secundária só irá aparecer na amostra de YST08, o que torna essa atmosfera mais vantajosa quando comparada à inerte.

¹ *Polaron* é o nome dado a uma quasipartícula resultante da interação iônica entre um elétron e um fônon. Fônon é também uma quasipartícula definida como um quantum de vibração em um retículo cristalino.

Na Figura 2.17 pode ser observado em detalhe o deslocamento do pico mais intenso 110 à medida que há a inserção do íon dopante na estrutura cristalina. Tal fenômeno ocorre devido a dois fatores. Em primeiro lugar, como uma consequência da diminuição do parâmetro de rede proveniente da diferença entre o raio iônico do cátion de Sr^{2+} (ZHOU *et al.*, 2018) (0,144 nm) e de Y^{3+} (0,122 nm) (SINGHT *et al.*, 2018). Esse encolhimento é uma função do teor de dopante incorporado à rede cristalina e pode ser observado na Figura 2.18, o mesmo comportamento já foi reportado por outros autores (CHEN *et al.*, 2015) e apresenta valores muito próximos aos encontrados em fichas cristalográficas para o SrTiO_3 puro (ICSD 80871) ($a=b=c= 3,8996 \text{ \AA}$). Em segundo lugar, a variação do ângulo no pico 110 também é resultante do aumento da fase secundária de pirocloro, pois essa aumenta os defeitos cristalinos como vacâncias de oxigênio e desordenamento estruturais. Observando o comportamento do pico na direção 110 do material calcinado em argônio na Figura 2.17, nota-se que não há uma mudança sequencial quando se compara as dopagens com 4% e 8%. Além disso, quando se analisa o pico de ST calcinado em Ar com o calcinado em Ar + 5% H_2 , nota-se que o segundo é bem definido, indicando uma alta cristalinidade. Ao analisar os dados apresentados no conjunto Figura 2.17, Tabela 2.4 e Figura 2.18, nota-se que a rota de síntese de SrTiO_3 puro ou dopado com Y^{3+} calcinado em atmosfera inerte de argônio não apresenta bons resultados devido à elevada formação de fase secundária de pirocloro mesmo na concentração de 4%. E, quando puro, o material não possui um grau de cristalinidade elevado, também não sendo possível confirmar a efetividade do processo de dopagem devido ao comportamento do deslocamento do pico $\langle 110 \rangle$, como pode ser visto na Figura 2.17. Tanto a baixa cristalinidade quanto a heterogeneidade microestrutural advindas do sistema polifásico terminam por comprometer as propriedades eletrotérmicas do material. Frente a esses resultados, as análises seguintes serão aplicadas apenas para o material calcinado em Ar + 5% H_2 .

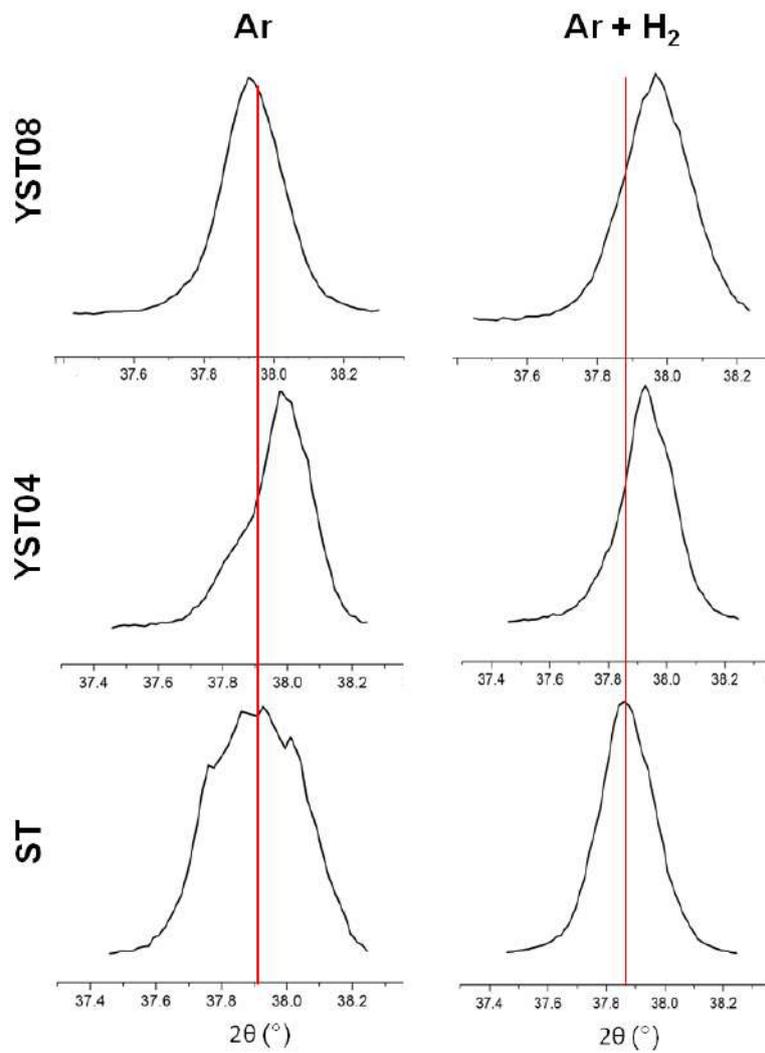


Figura 2.17 – Deslocamento do pico mais intenso <110> em relação à concentração de dopante e atmosfera de calcinação.

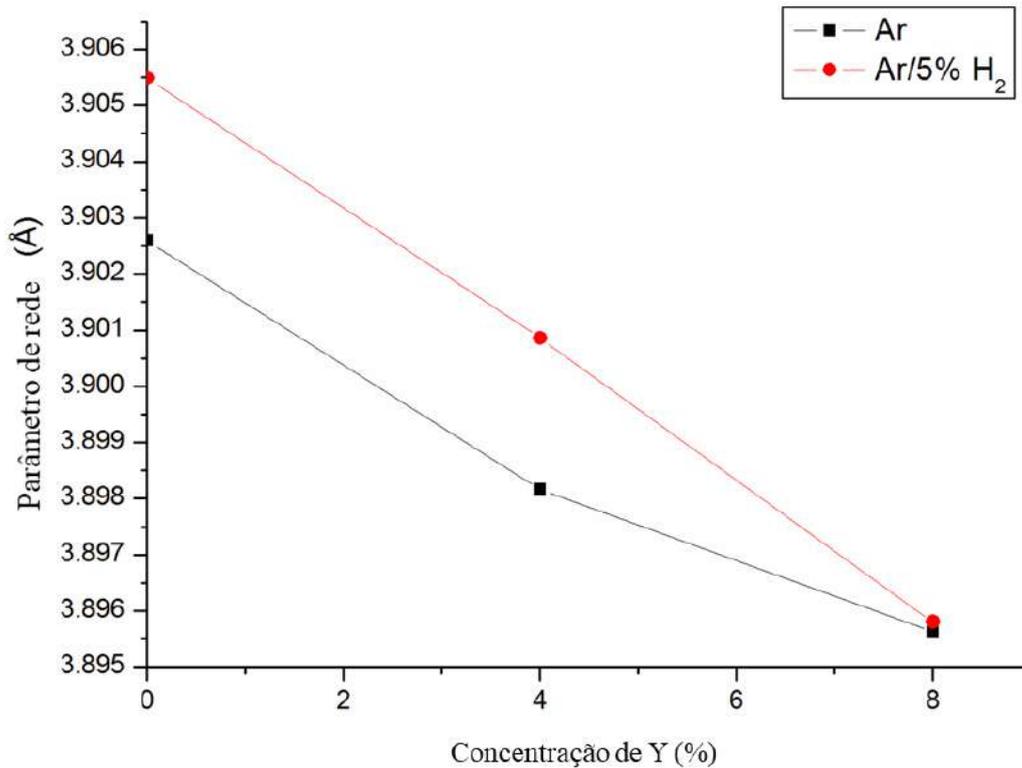


Figura 2.18 – Variação do parâmetro de rede das estruturas em função da concentração de dopantes para as amostras calcinadas em Ar e Ar + 5% H₂.

A variação do tamanho do cristalito e módulo da microdeformação da rede cristalina obtidos através do método de Williamson-Hall (ZAK *et al.*, 2011) podem ser observados na da Figura 2.19. Observa-se que, assim como o parâmetro de rede, o diâmetro do cristalito diminui com a incorporação do Y³⁺ e a microdeformação da rede cristalina aumenta. Esse fenômeno ocorre também devido à diminuição do parâmetro de rede, pois ao incorporar o cátion Y³⁺ na rede cristalina há uma contração da estrutura, gerando microdeformações negativas, como pode ser observados nos gráficos de Williamson-Hall apresentados na Figura 2.19 para a ST, YST04 e YST08, todas calcinadas em atmosfera de Ar + 5% H₂.

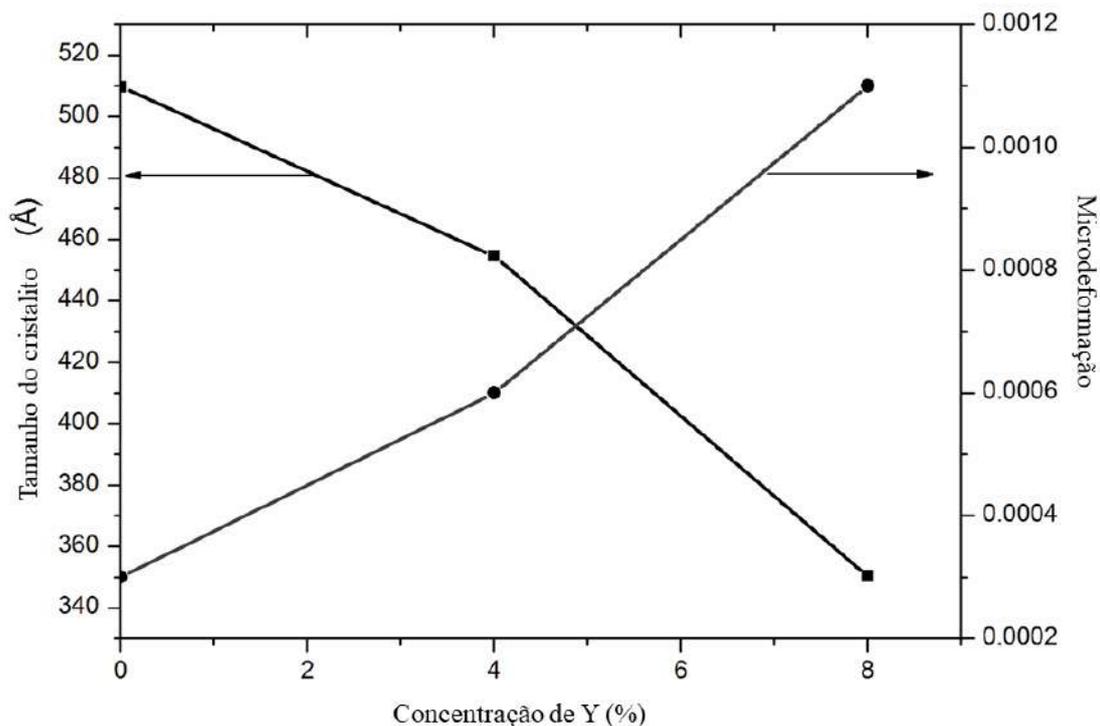


Figura 2.19 – Variação do tamanho do cristalito e da microdeformação em função da concentração de Y de amostras calcinadas em Ar + 5%.

2.4.3 Espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

Análises de FTIR foram realizadas objetivando a identificação das ligações químicas características do sistema cúbico da perovskita ST e do respectivo dopante. Na Figura 2.20 são apresentados os espectros de absorção no infravermelho das amostras de ST, YST04 e YST08. Em números de onda maiores (entre 4000 e 3600 cm^{-1}), observa-se a presença de pequenas flutuações no sinal resultante das três amostras, isso ocorre devido à presença de vapor d'água proveniente do ar adsorvido na superfície do material (BRUZDZIAK, 2019). Os picos de absorção em 3420 cm^{-1} e 1629 cm^{-1} são originados pelo estiramento e pela deformação angular de hidroxila (OH^-), respectivamente. Infere-se que a presença deste grupo também é derivada da água adsorvida na superfície das amostras (XIE *et al.*, 2018). O pico de absorção de grande intensidade observado na faixa de número de onda entre 589 cm^{-1} e 557 cm^{-1} indica a presença do octaedro TiO_6 e a presença de ligações Sr-Ti-O, mostrando a efetividade na síntese da estrutura de SrTiO_3 (VIRUTHAGIRI *et al.*, 2013 e XIE *et al.*, 2018). Nas amostras dopadas há uma sobreposição de outro pico nessa região, pois a ligação Y-O pode ser identificada no

número de onda de 560 cm^{-1} , havendo então um achatamento na região (JYOTHI E GOPCHANDRAN, 2018). Outro pico de absorção em 460 cm^{-1} pode ser observado nas amostras de YST04 e YST08, este corresponde à vibração na deformação da ligação Y-O (CHEN *et al.*, 2011); pelo fato de que a amostra com 0% de dopante não apresenta essa banda e, a intensidade desta aumenta com o aumento do dopante, pode se reafirmar a efetividade da dopagem do material.

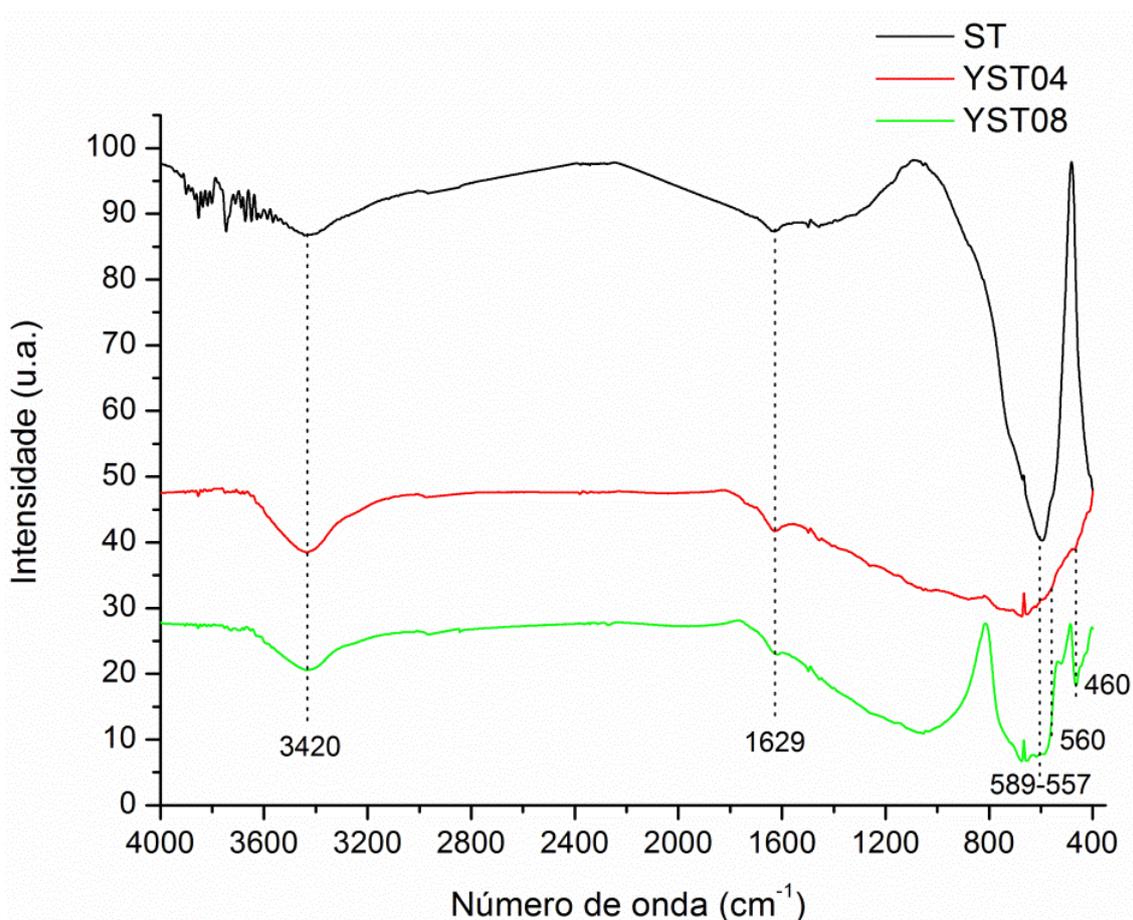


Figura 2.20 – Espectros de FTIR das amostras de ST, YST04 e YST08 calcinadas em Ar+5% H₂.

2.4.4 Área específica pelo método de Brunauer–Emmett–Teller (BET) com adsorção de N₂

Na Figura 2.21 são apresentadas as isotermas de adsorção e dessorção de N₂ para as amostras de pós-precusores de TiO₂ (a), SrCO₃ (b) e Y₂O₃ (c), já na Figura 2.22 são apresentadas as isotermas de adsorção e dessorção para as amostras de ST (a), YST04 (b) e YST08 (c). Segundo a União Internacional de Química Pura e Aplicada (IUPAC),

isotermas de adsorção podem ser classificadas em oito tipos diferentes, dependendo das características superficiais do sólido analisado e são combinadas a oito tipos diferentes de histerese (associada à condensação capilar) (THOMMES *et al.*, 2015). Todas as amostras, tanto na etapa de pó-precursor, quanto as amostras sintetizadas de titanato de estrôncio dopado com ítrio apresentaram isoterma tipo V e histerese tipo H3. Isotermas do tipo V são caracterizadas por um perfil que, em baixas pressões, não apresenta monocamada identificável devido à fraca interação entre a superfície do adsorvente com o gás N₂. À medida que a pressão relativa aumenta, ocorre a aglomeração das moléculas de adsorbato, e, por consequência, o preenchimento dos poros. Já a isoterma do tipo H3 caracteriza as amostras como agregados de partículas não rígidas com morfologia tipo placa (THOMMES *et al.*, 2015). Na Figura 2.23 são apresentadas as áreas superficiais específicas dos pós-precusores: obteve-se 8,19 m²g⁻¹ para a amostra de TiO₂, 2,15 m²g⁻¹ para SrCO₃ e 31,39 m²g⁻¹ para a amostra de Y₂O₃. Com exceção do Y₂O₃, todos os valores encontrados nesta tese foram inferiores ao valor de 10 m²/g, o que é considerado um resultado abaixo do erro de detecção. Tal fato impossibilita a consideração do valor absoluto de área específica da amostra, porém, pode ser válido em termos de comparação das amostras entre si.

Os valores encontrados estão de acordo com os apresentados para os mesmos materiais na literatura: ARCE-SARRIA *et al.* (2019) obtiveram valores entre 41,8 e 0,22 m²g⁻¹, dependendo da temperatura de calcinação do material; FILKOVA *et al.* (1997) encontraram 1,2 m²g⁻¹ em amostras de SrCO₃ e HANEDA *et al.* (2018) encontraram 23,18 m²g⁻¹ em estruturas de Y₂O₃.

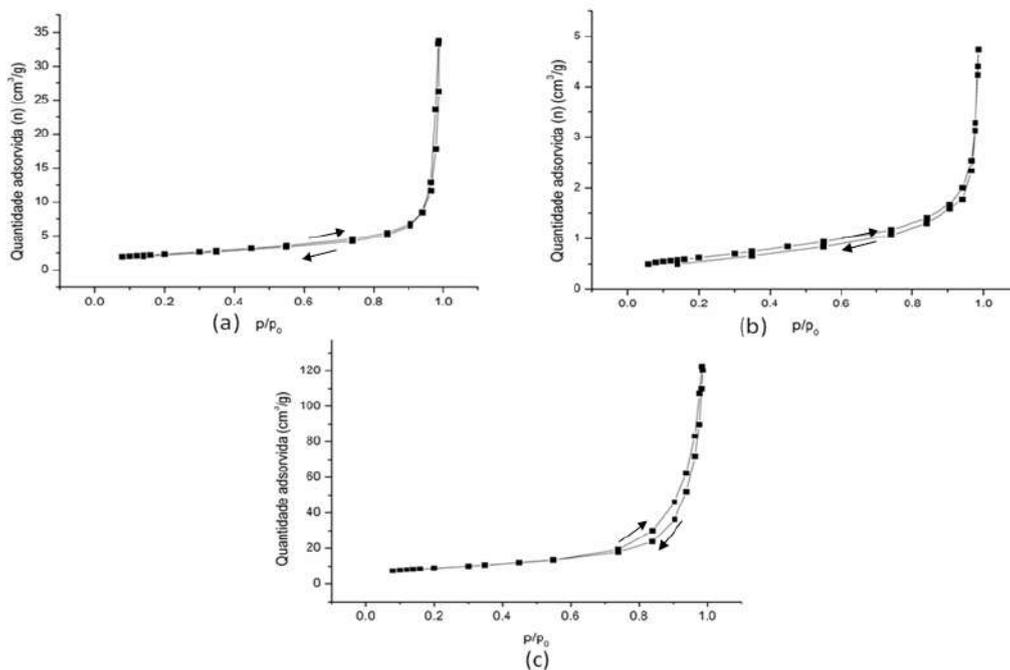


Figura 2.21 – Isothermas de adsorção e dessorção de N_2 das amostras de pós-precusores TiO_2 (a), SrCO_3 (b) e Y_2O_3 (c).

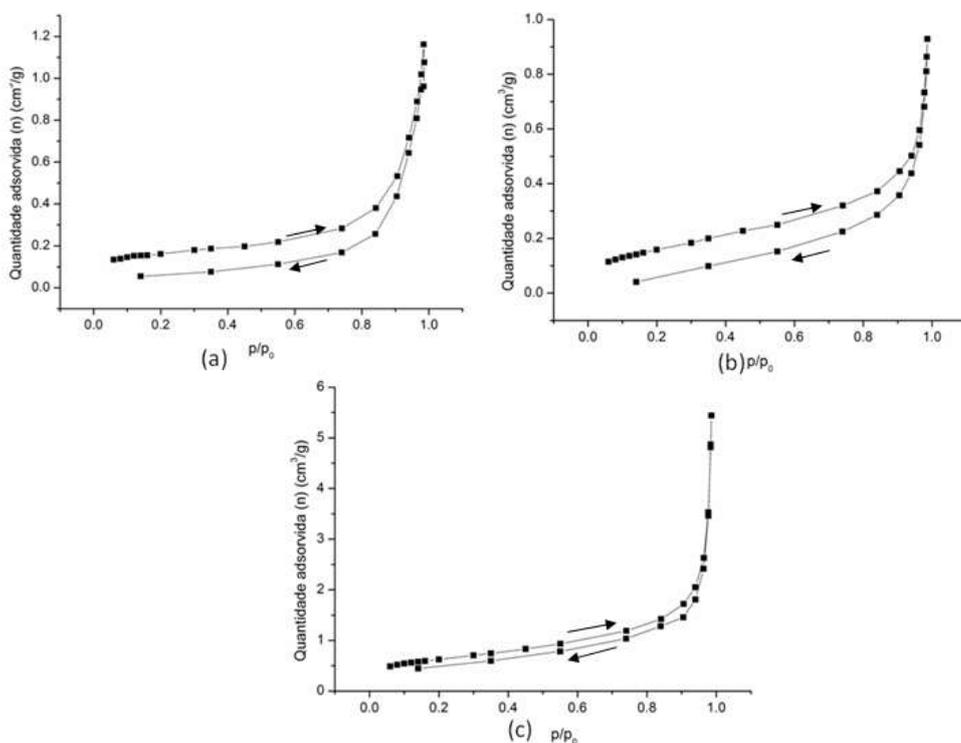


Figura 2.22 – Isothermas de adsorção e dessorção de N_2 para as amostras de ST (a), YST04 (b) e YST08 (c) calcinados em $\text{Ar}+5\% \text{H}_2$.

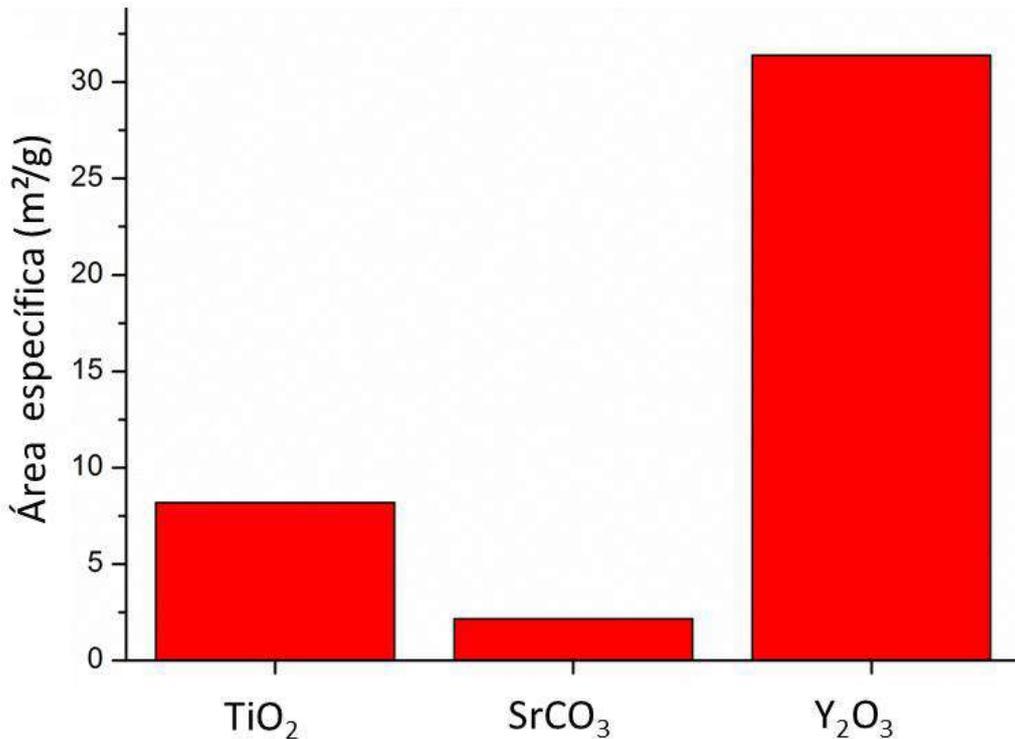


Figura 2.23 – Área específica dos pós-precursores.

Quando analisada a área superficial específica das amostras de SrTiO₃ dopado com Y, obteve-se baixos valores, porém proporcionais à concentração de dopante, como pode ser observado na Figura 2.24. Foi encontrado $0,549 \pm 0,009 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ para a amostra de ST, $0,581 \pm 0,003 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ para YST04 e $2,171 \pm 0,027 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ para YST08. Estas baixas áreas superficiais são atribuídas ao processo de pré-sinterização causado pela alta temperatura de calcinação (1300 °C), uma vez que a esta temperatura, os grãos já se aglomeram formando grânulos (ainda que não consolidados) com diâmetro maior do que aqueles atribuídos aos pós precursores. Quando os valores de área superficial específica encontrados neste trabalho são comparados à literatura observa-se comportamento parecido para materiais de perovskita dopados e sintetizados utilizando-se o método do estado sólido, principalmente quando a etapa prévia de calcinação ocorre em temperaturas elevadas. WANG *et al.* (2006) obtiveram $1,61 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ para SrTiO₃ não dopado, e esse valor aumenta para $1,92 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ quando dopado com 6% de Cr³⁺ no sítio A, ambos os compostos foram sintetizados por reação em estado sólido.

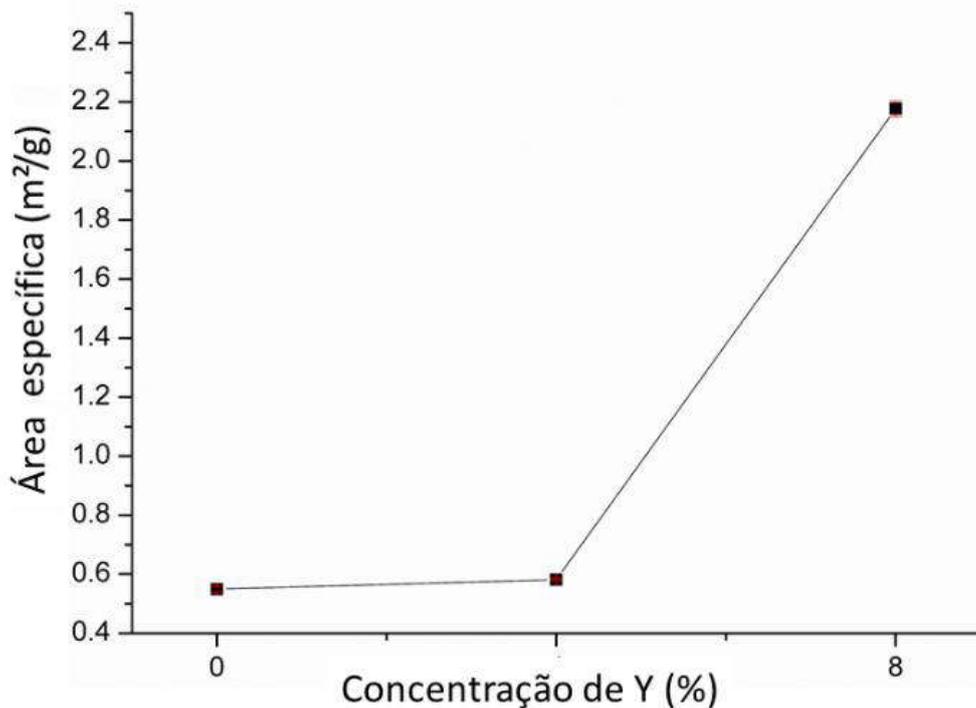


Figura 2.24– Área específica em função da concentração de dopante.

2.4.5 Potencial Zeta

Na Figura 2.25 é apresentada a influência do pH do meio sobre o potencial zeta das amostras de ST, YST04 e YST08 calcinadas em Ar + 5% H₂. Nota-se que as três amostras tiveram um comportamento semelhante, com o pH influenciando de maneira mais acentuada em valores de pH baixos. Todas as superfícies apresentaram acúmulo de carga positiva em pH = 2, invertendo o sinal da carga em um ponto isoelétrico de aproximadamente 2,8 para a amostra pura, 2,3 para a amostra dopada com 4% de Y³⁺ e 2,5 para a amostra dopada com 8% de Y³⁺. Os valores de potencial zeta encontrados neste estudo estão de acordo com os resultados relatados na literatura para a estrutura de SrTiO₃ puro em pó. Não há relatos de publicações acerca do comportamento eletrocinético desta perovskita dopada com Y³⁺. MOURÃO *et al.* (2015) reportaram um ponto isoelétrico no pH de 2,5 para microesferas de SrTiO₃, valor de acordo com o encontrado neste trabalho. Já WANG *et al.* (2012) ao estudarem o uso de estruturas de titanato para uso como capacitor, obtiveram um potencial zeta de -45 mV em água destilada e pH = 7. Nos resultados apresentados na Figura 2.26, foi obtido -40,38 mV para um meio com pH de 6,8.

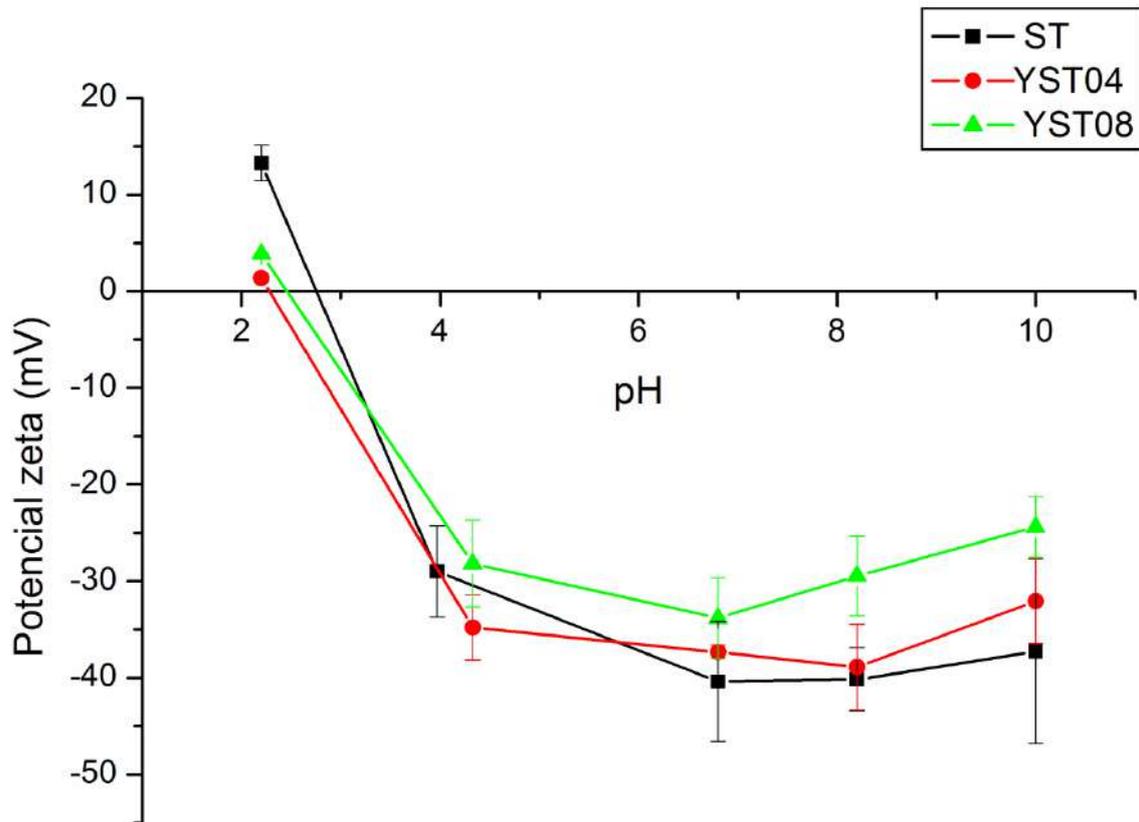


Figura 2.25 – Potencial zeta das amostras de ST, YST04 e YST08 calcinadas em Ar+5% H₂ em função do pH do meio.

2.4.6 Microscopia eletrônica de varredura do material em pó

Nas Figuras 2.26, 2.28 e 2.30 são apresentadas micrografias do material em pó das amostras de ST, YST04 e YST08 respectivamente. Observa-se uma mudança de morfologia na superfície do material com a adição do dopante: a amostra de ST apresenta um aglomerado de partículas com tamanhos irregulares, ao aumentar a magnificação para 13000x, observa-se uma superfície mais lisa, o que explica a baixa área específica encontrada nas análises de BET. Ao se analisar as amostras com 4% de ítrio, observa-se uma distribuição granulométrica mais regular, com diâmetros menores quando comparados às amostras de ST, porém esta amostra também apresenta superfície lisa e regular, corroborando também as análises de BET e o comportamento da histerese H3. A superfície dos grânulos do material sofre uma mudança mais drástica quando são analisadas as amostras com 8% de dopante: nota-se que a morfologia dos grânulos se torna mais rugosa, com grande quantidade de micro-níveis, porém as

partículas agregadas apresentam diâmetros inferiores às outras amostras, o que causa a área superficial específica relativamente maior quando comparada às outras duas amostras. Não é possível se observar a presença da fase de pirocloro, isso ocorre devido às dimensões inferiores desta estrutura quando comparada àquelas provenientes da fase de YST08. Analisando as micrografias do material em pós, pode-se confirmar a afirmativa que as amostras que foram sintetizadas pelo método do estado sólido apresentam baixa área específica superficial porque sofrem um processo indesejado de pré-sinterização ou sinterização incipiente na temperatura de calcinação. Fica claro que cada grânulo observado nas análises de MEV é um conjunto de pequenos grãos agregados fisicamente. Já as Figuras 2.27, 2.29 e 2.1 apresentam análise de mapeamento de EDS e pontual das respectivas estruturas consideradas. As análises de mapeamento mostram que não há nenhum tipo de segregação física ou química em nenhuma amostra e que todos os componentes elementares estão homogeneamente distribuídos nos grânulos. Já a análise elementar pontual mostra o surgimento do pico de ítrio ao acrescentar o dopante.

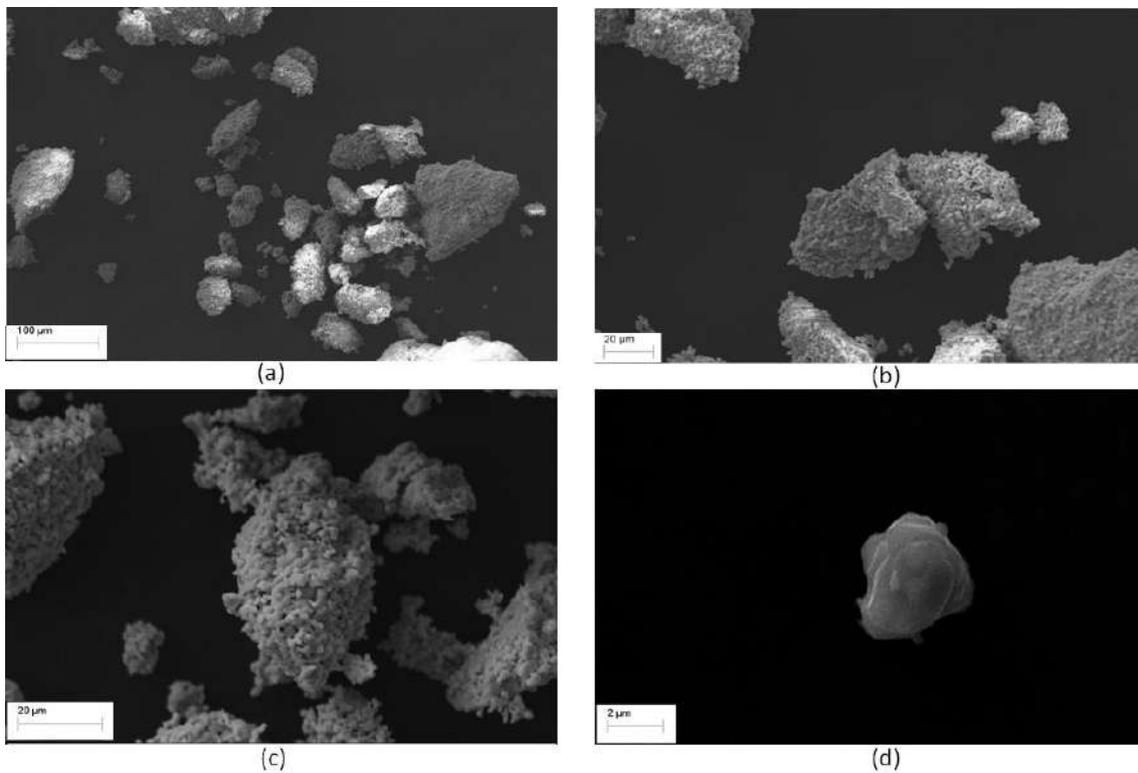


Figura 2.26 – Microscopia eletrônica de varredura para amostra de ST em magnificação de 400x (a), 1000x (b), 2000 (c) e 13000 (d).

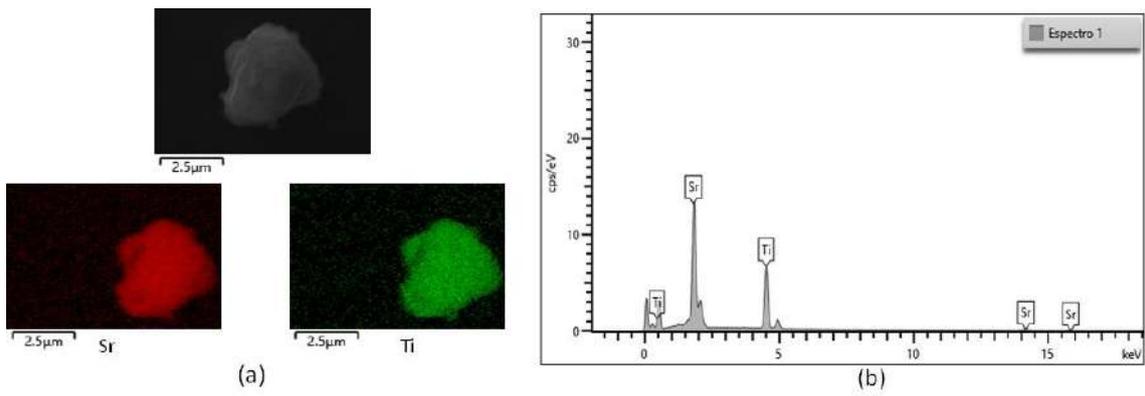


Figura 2.27 – Análise de mapeamento de EDS (a) e pontual (b) da amostra de ST.

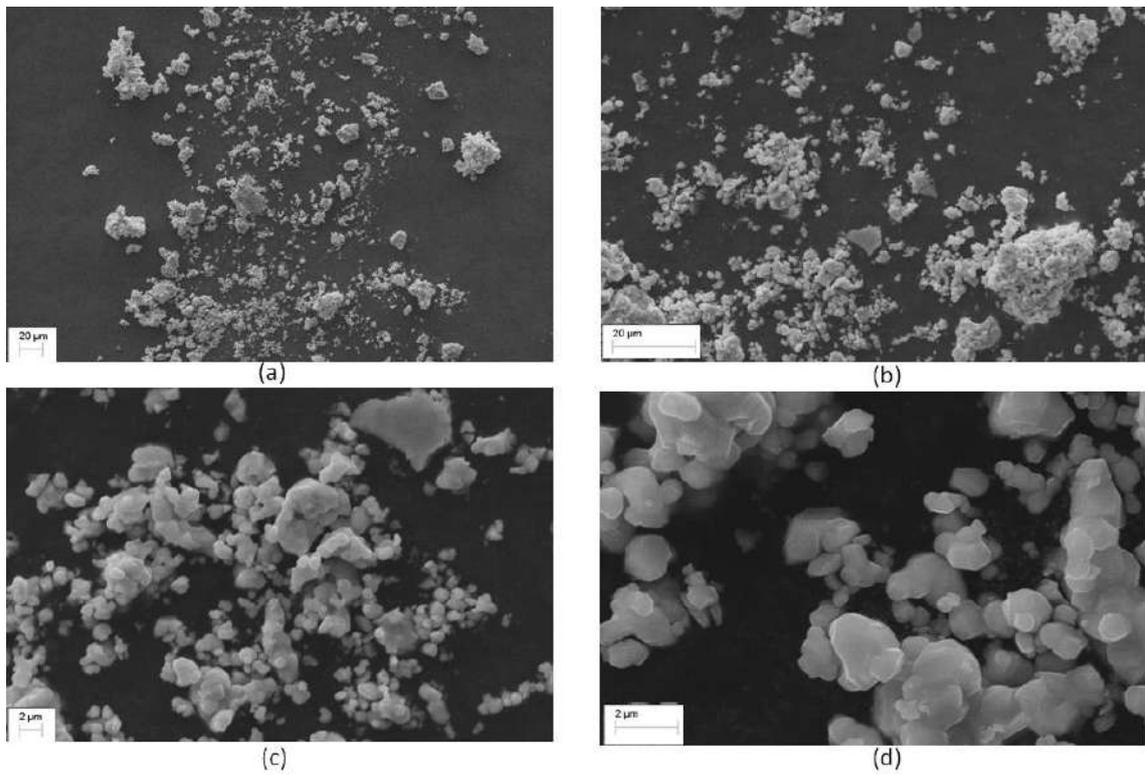


Figura 2.28 – Microscopia eletrônica de varredura para amostra de YST04 em magnificação de 550x (a), 2000x (b), 5500 (c) e 15200 (d).

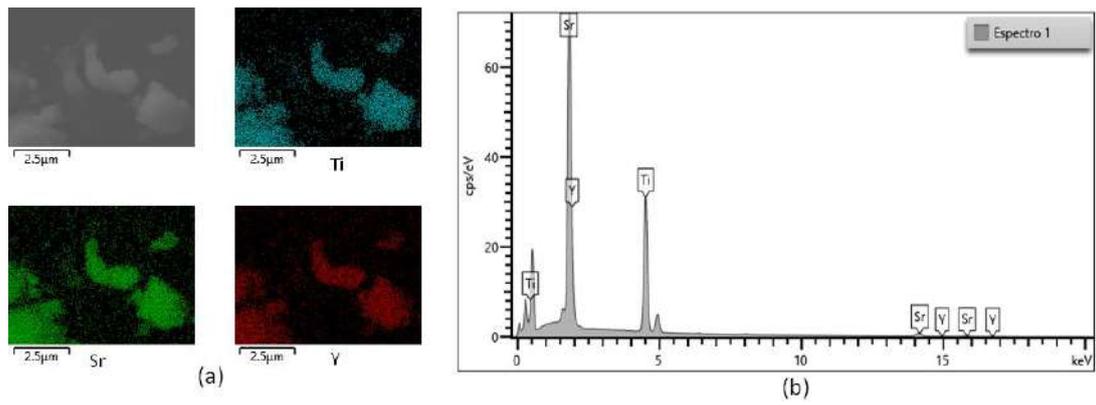


Figura 2.29 – Análise de mapeamento de EDS (a) e pontual (b) da amostra de YST04.

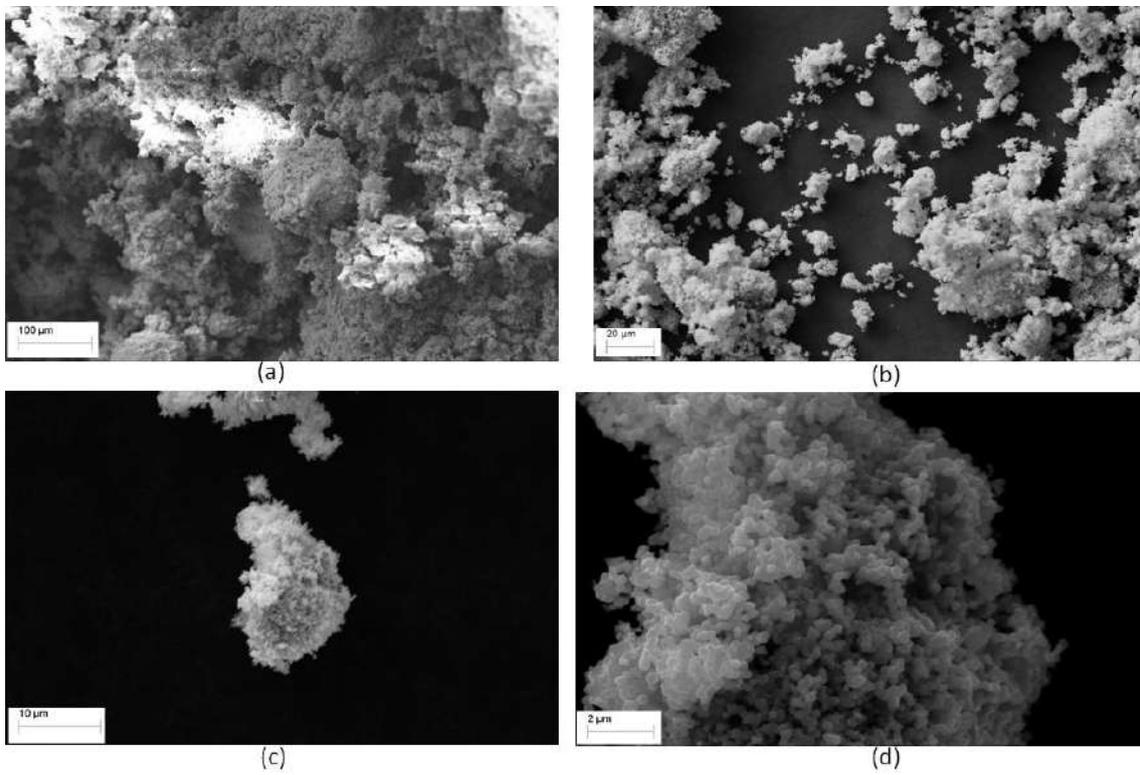


Figura 2.30 – Microscopia eletrônica de varredura para amostra de YST08 em magnificação de 400x (a), 1000x (b), 4000 (c) e 15200 (d).

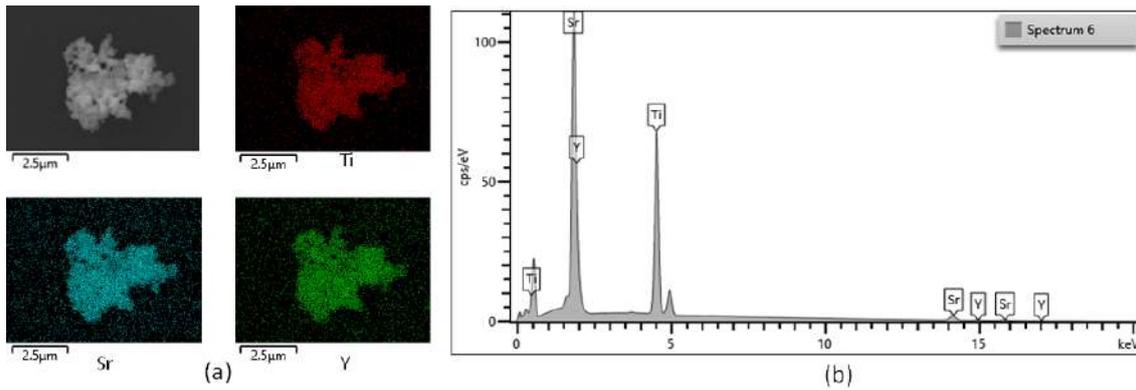


Figura 2.31 – Análise de mapeamento de EDS (a) e pontual (b) da amostra de YST08.

2.4.7 Dilatometria e evolução microestrutural

Na Tabela 2.5 apresenta-se os valores de densidade relativa para as amostras antes e depois da sinterização. Claramente, pode-se observar que as amostras constituídas de 4% de dopante de Y e a composta de 0% sinterizada em Ar + 5% H₂ foram submetidas a um processo mais efetivo de sinterização, tendo suas densidades finais muito próximas do valor de densidade teórica de 5,12 g.cm⁻³ (apresentado na Tabela 2.1), mesmo com densidade iniciais diferentes entre si. Espera-se, então, estruturas compostas por grãos bem definidos, com tamanho homogêneo, sem crescimento excessivo e quase nenhuma presença de poros. Embora a amostra de ST sinterizada em atmosfera de Ar tenha apresentado densidade relativa elevada, apresentou valor menor que aquela sinterizada na presença de agente redutor. Isso pode ser associado a distribuição heterogênea de tamanho de grãos da estrutura, que segundo LEMKE *et al.* (2016) pode até mesmo tender a distribuição bimodal. Porém, ao elevar a concentração de dopante para 8%, a densidade final ficou significativamente abaixo daquelas referentes às outras amostras. A principal justificativa para este fato está correlacionada com a presença de fase secundária de pirocloro, já evidenciado nas análises de raios-X da Figura 2.16. UEHASHI *et al.* (2009), ao estudarem a sinterização de estruturas de titanato de bário (BaTiO₃), verificaram que quando há a presença de fase secundária na estrutura, no processo de sinterização esta tende a se acumular na região de contorno de grão, o que pode prejudicar cinética de sinterização devido a uma barreira física para o crescimento de pescoços, resultando em significativa porosidade remanescente. O mesmo fenômeno foi observado na sinterização de Y₂O₃ codopado com Ce e Nb,

demonstrando a tendência de fases secundárias migraram para a região intergranular durante processos de sinterização.

Tabela 2.5 – Densidades relativas (em % da densidade teórica) das amostras antes e depois do processo de sinterização.

	Ar		Ar + 5%H ₂	
	Densidade relativa inicial (%)	Densidade relativa final (%)	Densidade relativa inicial (%)	Densidade relativa final (%)
ST	71,8	97,45	73,6	99,98
YST04	60,5	99,99	68,6	99,98
YST08	53,4	77,32	55,5	76,32

Nas Figuras 2.32, 2.33 e 2.34 estão apresentadas as curvas de sinterização características para as amostras sinterizadas em Ar e Ar + 5%H₂ de ST, YST04 e YST08, respectivamente. Nota-se que as amostras de ST e YST04 têm um comportamento claramente sigmoidal, tal perfil indica que o processo de sinterização chegou ao fim, não havendo mais possibilidade de maior densificação na estrutura (BARSOUM, 2003; SU E JOHNSON, 1996). Entretanto, ao elevar a concentração de dopante para 8%, nota-se que a curva continuou em aclave na etapa final, mostrando que a densificação não foi concluída, levando a uma estrutura com maior presença de poros e grãos com diâmetros maiores. O que corrobora não só os valores de densidade final apresentados na Tabela 2.4, mas também confirma que a presença da fase secundária de pirocloro (Y₂Ti₂O₇) representa uma barreira para a efetividade da densificação e, por consequência, induz o processo ao mecanismo de crescimento de partícula (BOMLAI *et al.*, 2013, WU *et al.*, 2018). O processo de crescimento de partícula também ocorre devido ao fato que os poros formados pelo impedimento intergranular demandam alta energia no seu processo de eliminação, diminuindo a velocidade dos mecanismos responsáveis pela densificação. Na etapa de aumento rápido da densificação, entre os dois patamares teoricamente constante de começo e fim do processo, é o período onde ocorre a maior parte dos processos de difusão. Na cinética de sinterização das estruturas de YST08 (Figura 2.34) observou-se que o segmento apresentou uma inclinação constante em quase toda a etapa, apenas no final sofreu uma mudança em sua derivada. Tal diminuição na inclinação, somada ao fato de que não houve o estabelecimento de um patamar constante no final do processo, pode ser mais um indício da recristalização secundária da estrutura. Já a amostra de YST04 (Figura 2.33) apresentou duas

inclinações distintas: para a amostra sinterizada em atmosfera inerte de Ar a mudança do ângulo do segmento alterou-se na densidade relativa de 90%, valor este que foi consideravelmente menor do que aquele para a amostra sinterizada na presença de agente redutor, que foi de aproximadamente 80%. Para amostra pura de SrTiO_3 (Figura 2.32), nota-se que a amostra sinterizada em Ar não completa seu processo de densificação, e por conseguinte, apresenta apenas uma inclinação de reta. Como dito anteriormente, este comportamento pode ser associado a uma distribuição não normal de tamanho de grão, fato este que deve ser confirmado por análises de microscopia. Já a curva de cinética de sinterização em $\text{Ar} + 5\% \text{H}_2$ da amostra pura apresenta uma mudança de inclinação na parte final da etapa, porém bem menos acentuado que as outras amostras.

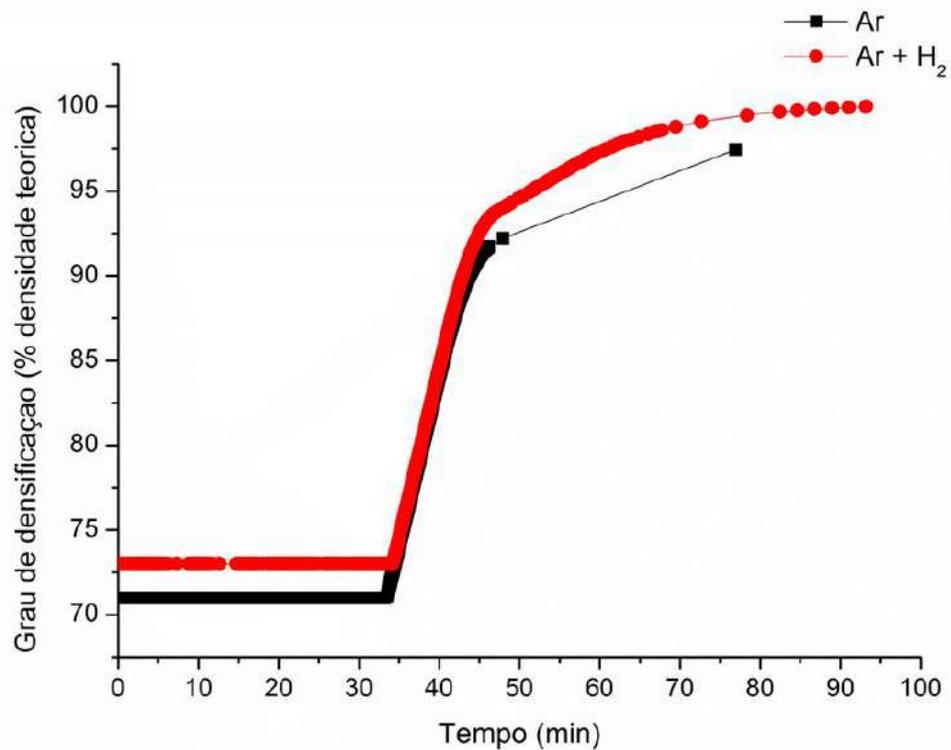


Figura 2.32 – Densificação em função do tempo para a amostra de ST sinterizada em Ar e $\text{Ar} + 5\% \text{H}_2$.

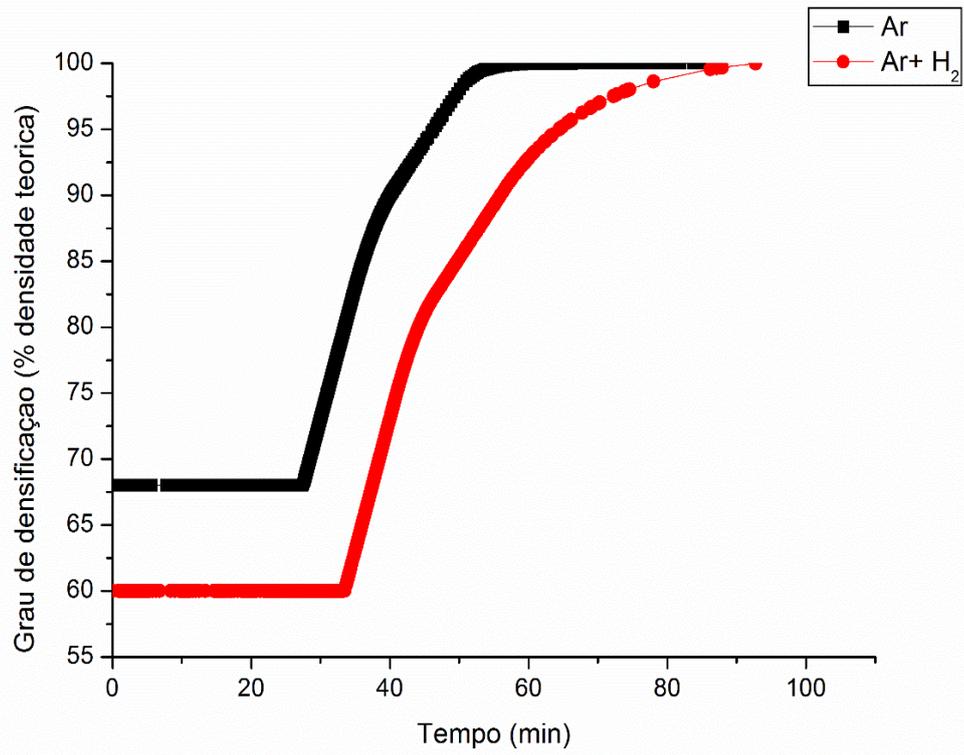


Figura 2.33 – Densificação em função do tempo para a amostra de YST04 sinterizada em Ar e Ar + 5% H₂.

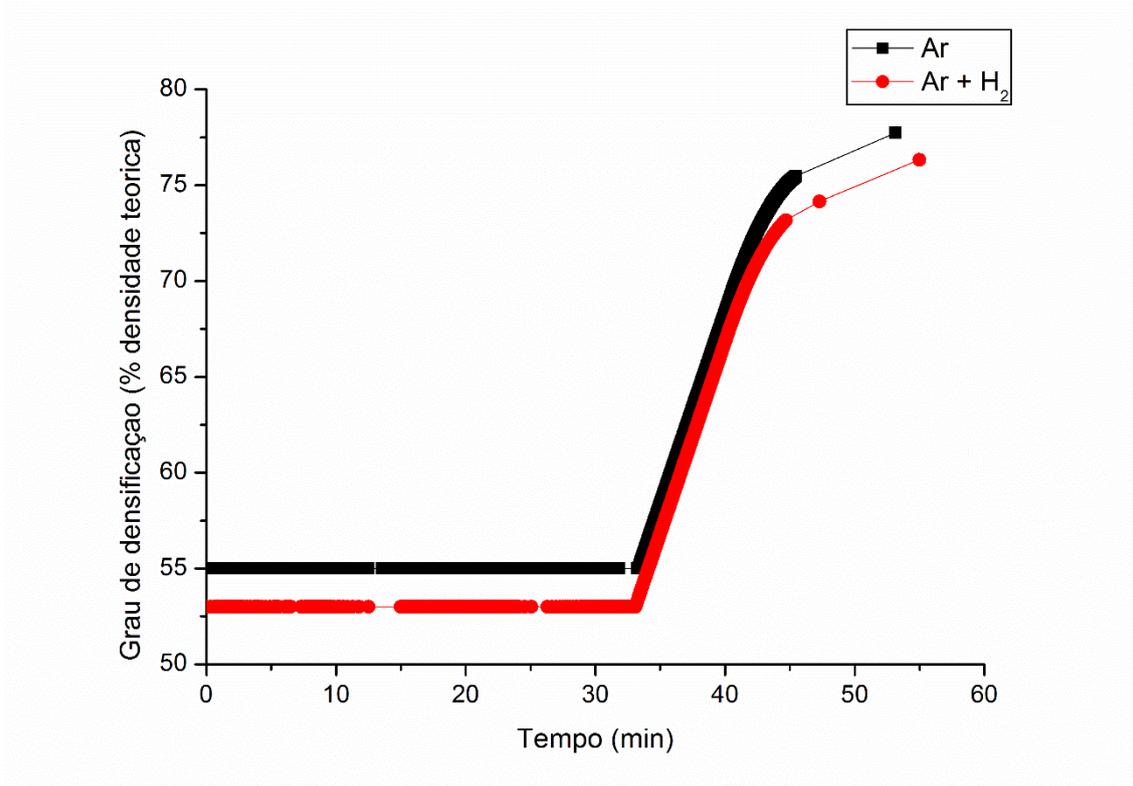


Figura 2.34 – Densificação em função do tempo para a amostra de YST08 sinterizada em Ar e Ar + 5% H₂.

As Figuras 2.35, 2.36 e 2.37 apresentam o comportamento da taxa normalizada instantânea de densificação (TND) como uma função do grau de densificação relativa das amostras. Segundo FURTADO (2005), BARSOUM (2003) e SU E JOHNSON (1996) este tipo de análise é importante para o estudo de corpos sinterizados devido à complexidade da interpretação e compreensão dos processos e mecanismos que ocorrem durante a evolução microestrutural, condicionando a formação da microestrutura e, portanto, influenciando fortemente os comportamentos dos respectivos materiais. Assim, define-se a taxa (ou velocidade) instantânea de densificação como um parâmetro global que está relacionado às características tridimensionais da estrutura e, por conseguinte, depende da própria densificação relativa. Esta é calculada com o uso da Equação 2.17 e permite descrever melhor os processos microestruturais que ocorrem em meio à evolução da densificação.

$$TND = \frac{1}{GD} \frac{dGD}{dt} \quad \text{Eq. 2.17}$$

Todas as amostras apresentam um significativo aumento no começo do processo, elevando a taxa de densificação ao máximo logo no processamento do corpo a verde, após isso, esta é mantida em um patamar com inclinação decrescente que segue até, aproximadamente o final da etapa intermediária. A extensão deste patamar foi praticamente constante, porém, à medida que foi se acrescentando o íon dopante de Y, a densificação final desta etapa se torna menor: para as amostras sinterizadas em Ar, a densificação final de patamar para cada amostra foi de: 89%, 84% e 72%, para as amostras de ST, YST04 e YST08, respectivamente. Já para as amostras sinterizadas em Ar + 5% H₂, foram obtidos: 89%, 75% e 66%, para as amostras de ST, YST04 e YST08, respectivamente. Porém, é válido notar que as densidades iniciais dos corpos a verde também são diferentes entre si, de maneira inversamente proporcional à concentração de dopante. Entretanto a taxa inicial de densificação (primeiro segmento) máxima aumentou proporcionalmente à densidade relativa inicial, fazendo um balanço entre as amostras.

No geral, os perfis de todas as amostras apresentam um comportamento típico de sinterização em estado sólido. Em um primeiro momento a retração linear domina o processo fazendo com que o rearranjo estrutural conduza à formação de pescoços, seguido de um patamar bem definido e associado à intensificação processos difusionais na região de contorno de grão, elevando sua densificação ao máximo. Tal mecanismo é mantido e sua duração vai determinar a densificação final do corpo, entretanto tal mecanismo não é simples, e, em virtude de haver diferentes tamanhos de grão na prática, diminui com o crescimento da densificação. Após esta etapa, os mecanismos de crescimento de grão dominam a cinética de sinterização, diminuindo drasticamente a taxa de densificação instantânea. Ao se analisar a Figura 2.37, nota-se que a taxa de densificação da estrutura dopada com 8% não se reduz a zero, porém começa a evoluir de maneira muito lenta. Isso é atribuído ao impedimento físico imposto pelas estruturas secundárias de Y₂Ti₂O₇ que, supostamente, tendem a se aglomerar nas regiões de contornos de grãos da microestrutura, fato este que ainda deve ser comprovado por micrografias.

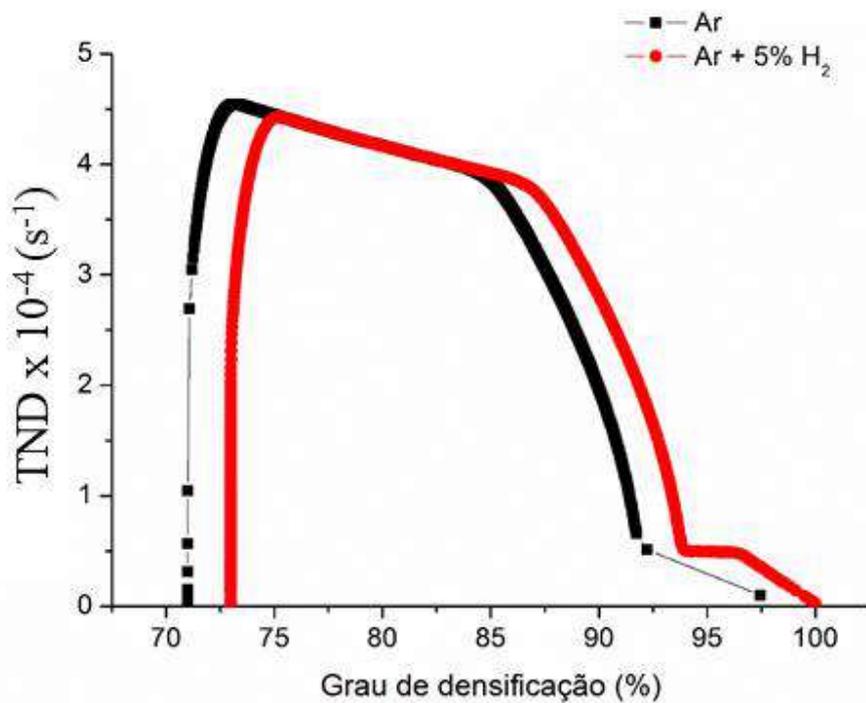


Figura 2.35 – Taxa de densificação em função do grau de densificação para a amostra de ST sinterizada em Ar e Ar + 5% H₂

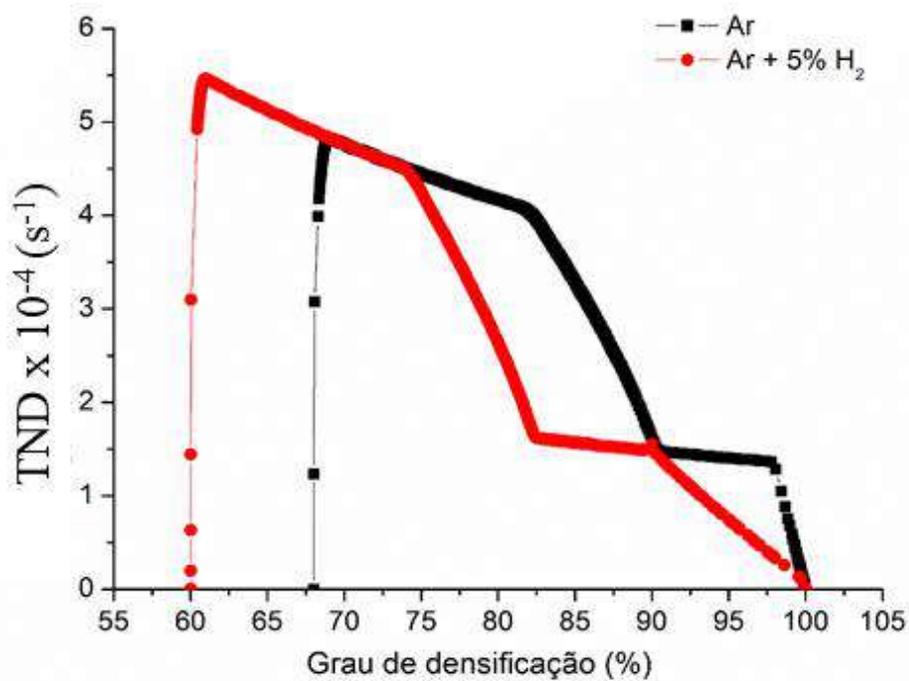


Figura 2.36 – Taxa de densificação em função do grau de densificação para a amostra de YST04 sinterizada em Ar e Ar + 5% H₂.

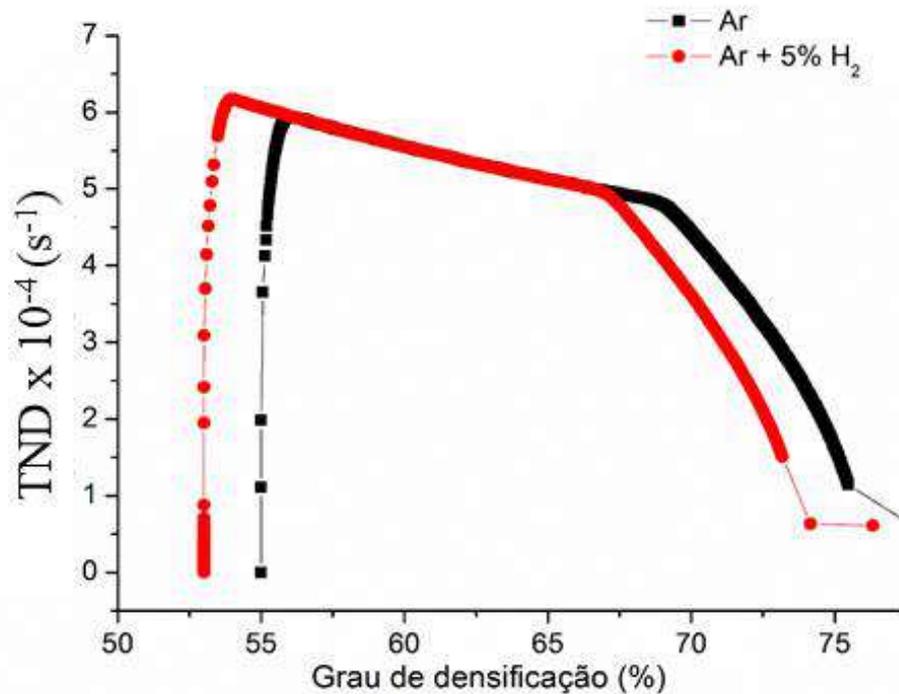


Figura 2.37 – Taxa de densificação em função do grau de densificação para a amostra de YST08 sinterizada em Ar e Ar + 5% H₂.

2.4.8 Microscopia eletrônica de varredura do material sinterizado

Na Figura 2.38 estão apresentadas diferentes micrografias para as amostras de ST sinterizada em atmosfera inerte de Ar. Quando puro e sinterizado nestas condições a microestrutura do corpo de ST apresenta contornos de grãos bem definidos, não apresentando imperfeições na formação dos grãos e respectiva região de contorno, e com aparente alto grau de densificação. Porém, ao aumentar a magnificação (Figura 2.38c, 2.38d, 2.38e e 2.38f), nota-se que existem grãos com coloração diferente. Em um primeiro momento, pode-se pensar que se trata de estruturas de SrCO₃ ou TiO₂ que não sofreram completa conversão a SrTiO₃, porém, ao se avaliar os difratogramas apresentados na Figura 2.16, nota-se que houve total conversão dos pós precursores à perovskita. Nas imagens provenientes da análise de mapeamento de EDS da Figura 2.39, pode-se observar que os sinais de Ti e de Sr são muito parecidos. A diferenciação na coloração dos grãos pode ser atribuída à contaminação por ZrO₂ na etapa de moagem. Porém, uma vez que tal fase não aparece nas análises de DRX, tal inferência não pode ser confirmada. Pequenos vazios na região intergranular podem ser

observados, isto é proveniente da heterogeneidade no tamanho de grão da amostra, que confirmado pela Figura 2.40, apresenta uma distribuição com certo desvio de uma curva normal de apenas uma moda, com diâmetro médio de $2,92 \pm 0,22 \mu\text{m}$.

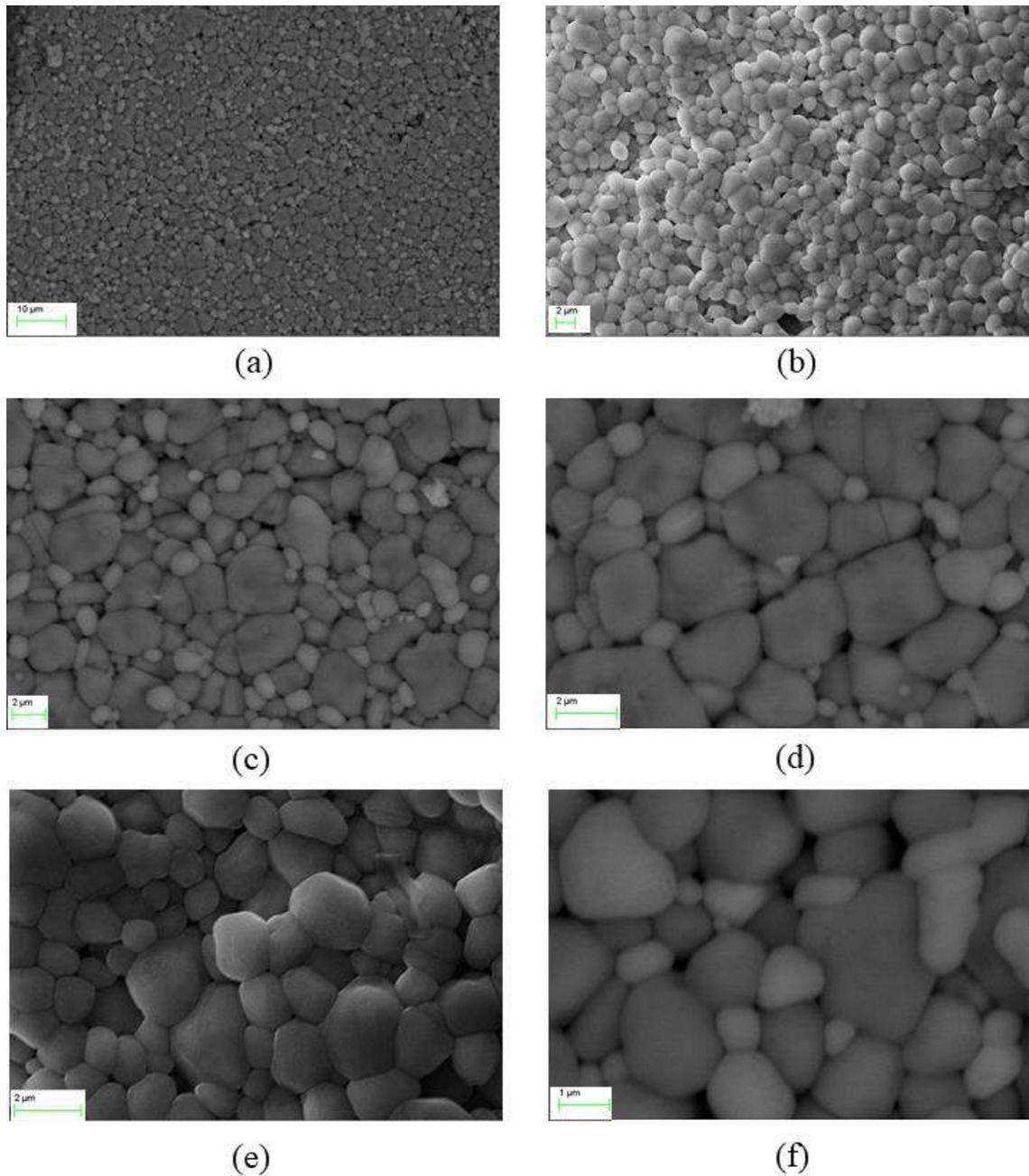


Figura 2.38 – Microscopia da amostra de ST sinterizada em Ar nas magnificações de 3000x(a), 5500x(b), 10000x(c), 18000x(d), 20000x(e) e 30000x(f).

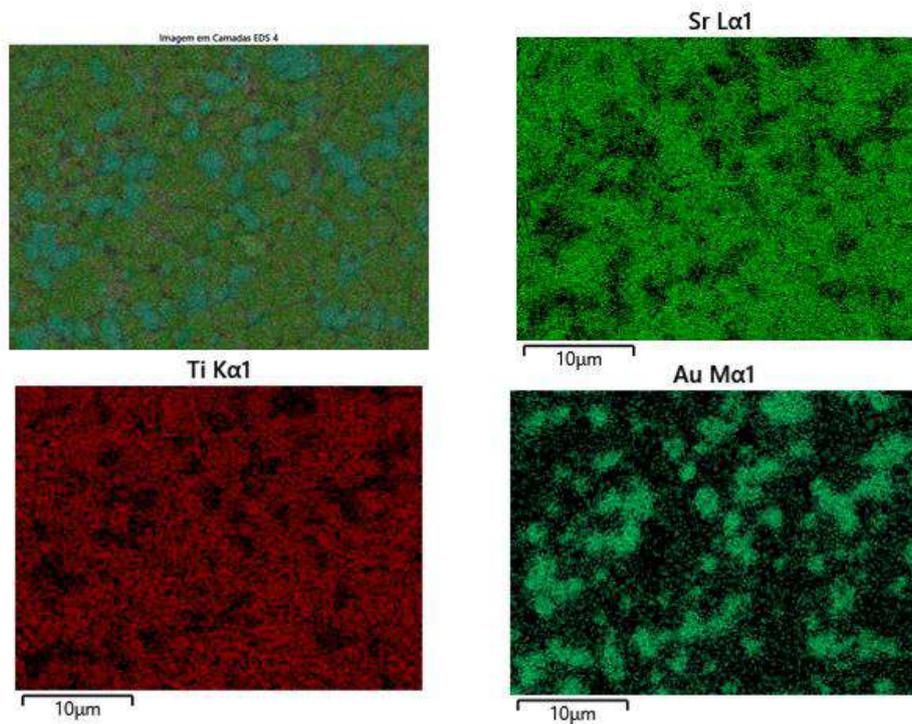


Figura 2.39 – Análise de mapeamento de EDS da amostra de ST sinterizada em Ar.

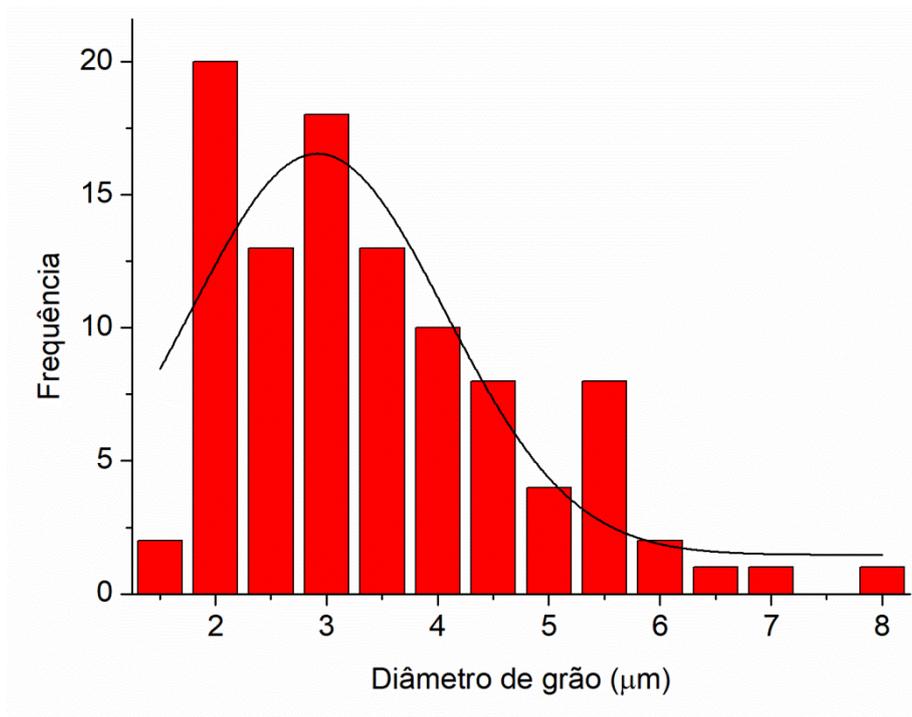


Figura 2.40 – Distribuição de diâmetro de grão para a amostra de ST sinterizada em atmosfera de Ar.

Na Figura 2.41 estão apresentadas as micrografias da amostra de YST04 sinterizada em Ar. Esta também apresentou contornos de grãos bem definidos, evidenciando eficiência tanto na etapa de sinterização, quanto no tratamento térmico

para revelação do grão. Não houve formação de fase secundária, o que pode ser inferido através da distribuição homogênea dos três elementos (Sr, Ti, Y) na Figura 2.42. Já na Figura 2.43, nota-se que a amostra dopada com 4% de Y apresentou um aumento no diâmetro médio e menor desvio da média, ajustando-se com menor erro a uma curva normal com diâmetro médio de $3,32 \pm 0,16 \mu\text{m}$. Porém, as micrografias também mostram que os grãos apresentam uma morfologia menos arredondada (menor esfericidade) quando comparados aos presentes na amostra de SrTiO_3 puro (ST).

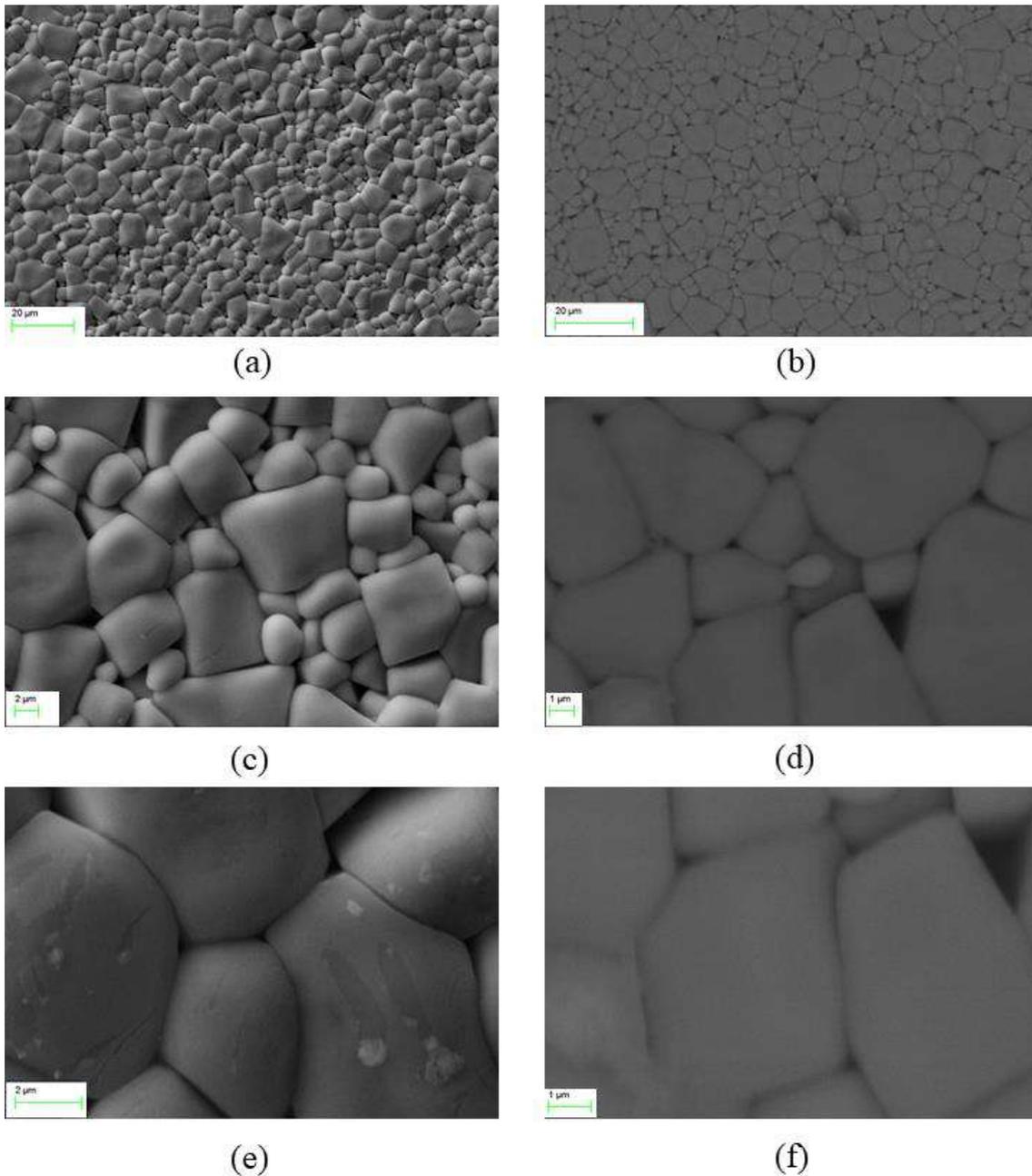


Figura 2.41 – Microscopia da amostra de YST04 sinterizada em Ar nas magnificações de 2000x(a), 2500x(b), 7000x(c), 15000x(d), 20000x(e) e 25000x(f).

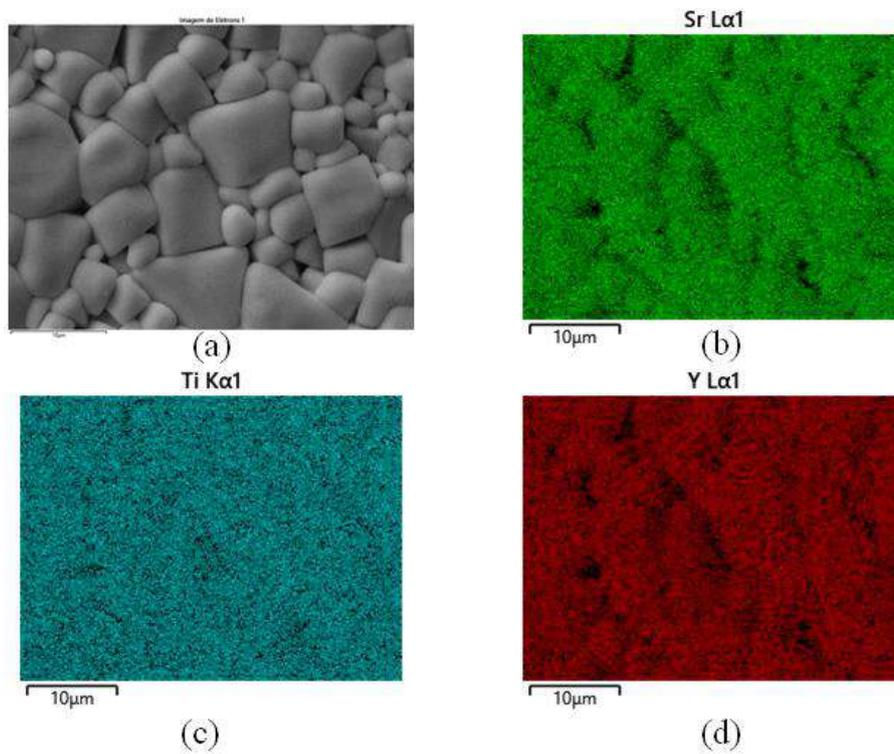


Figura 2.42 – Análise de mapeamento de EDS da amostra de YST04 sinterizada em Ar.

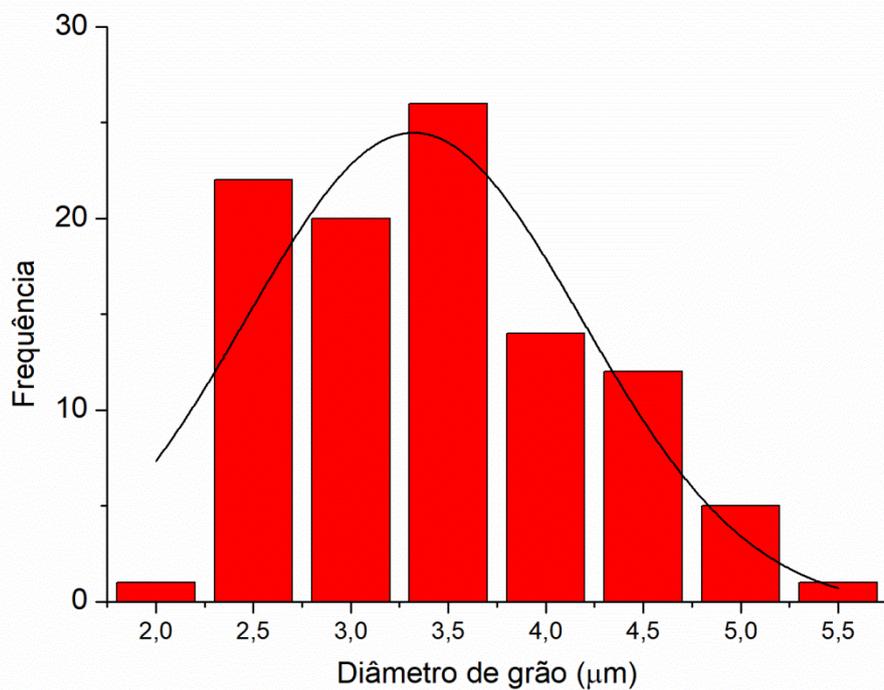


Figura 2.43 – Distribuição de diâmetro de grão para a amostra de YST04 sinterizada em atmosfera de Ar.

As micrografias da amostra dopada com 8% estão apresentadas na Figura 2.44. Nota-se que o aumento da concentração de dopante tornou o conjunto mais homogêneo. Porém, como visto nas análises de DRX da Seção 2.4.2, na concentração de 8% de Y, há a formação de uma fase secundária de pirocloro $Y_2Ti_2O_7$. Quando se analisa as imagens de microscopia da Figura 2.44, não é possível definir onde estão localizadas tais partículas, porém, ao se observar as análises de mapeamento de EDS da Figura 2.45, nota-se claramente que existem regiões com maior concentração de Y e com diminuição no sinal de Sr, porém mantendo a concentração de Ti constante. Indicando que ali é, provavelmente, um grão da estrutura secundária de pirocloro. Já a Figura 2.46 apresenta a distribuição granulométrica da amostra que apresentou diâmetro médio de $5,26 \pm 0,26 \mu\text{m}$.

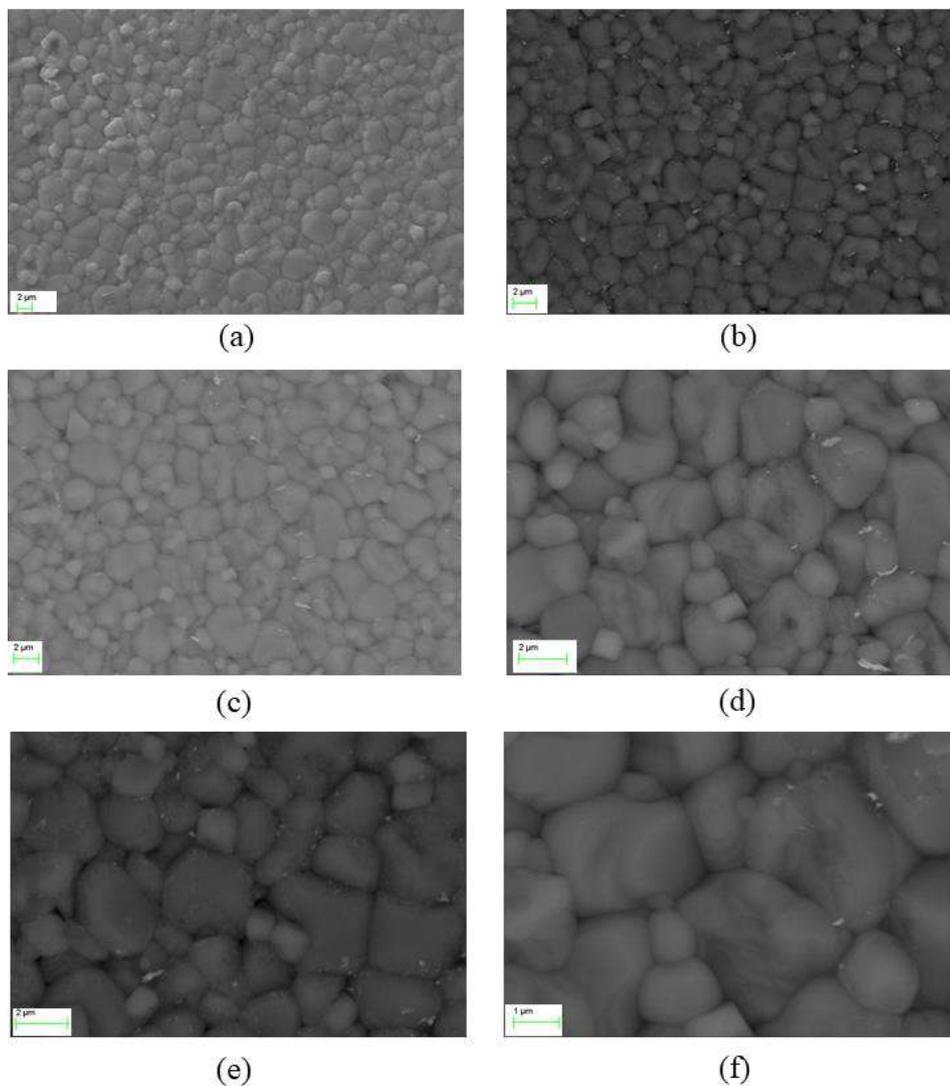


Figura 2.44 – Microscopia da amostra de YST08 sinterizada em Ar nas magnificações de 5000x(a), 7000x(b), 8000x(c), 15000x(d), 17000x(e) e 30000x(f).

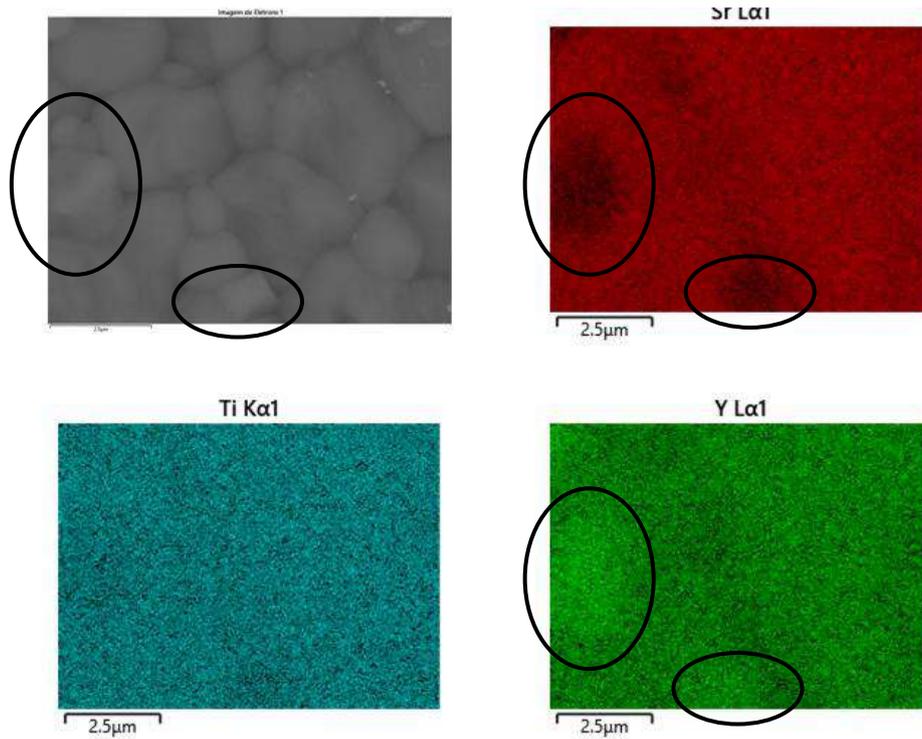


Figura 2.45 – Análise de mapeamento de EDS da amostra de YST08 sinterizada em Ar.

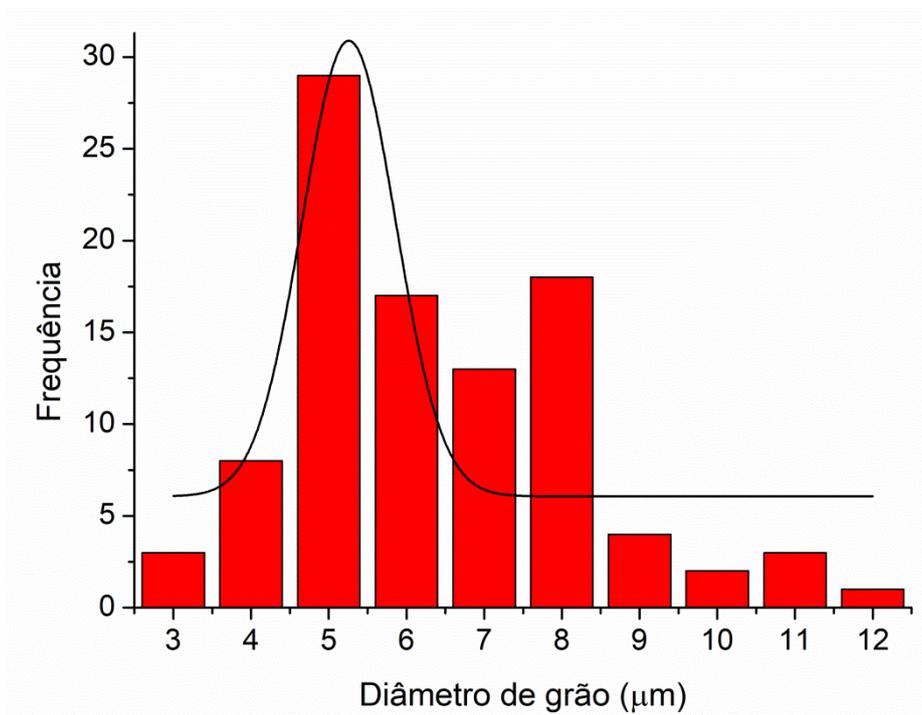


Figura 2.46 – Distribuição de diâmetro de grão para a amostra de YST08 sinterizada em atmosfera de Ar.

A análise da microscopia das estruturas puras de SrTiO₃ sinterizadas em atmosfera levemente redutora de Ar + 5%H₂ estão apresentadas na Figura 2.47. A formação da estrutura sinterizada se mostrou bem parecida com aquela apresentada na Figura 2.38 para o mesmo composto puro de SrTiO₃ sinterizada em atmosfera inerte. Figura 2.48, assim como a Figura 2.38, apresenta grãos com coloração diferente, levando à inferência de contaminantes de ZrO₂ na etapa de moagem. Tal amostra apresentou um diâmetro médio de $2,48 \pm 0,02 \mu\text{m}$ (Figura 2.49), o que também não difere da amostra de ST sinterizada em atmosfera redutora que apresentou diâmetro médio de $3,32 \pm 0,16 \mu\text{m}$. Isso ocorre devido ao fato que a estrutura pura de ST não apresenta grandes quantidades de defeitos, pois estes são introduzidos pela ação de dopantes, e como já relatado por RHEINHEIMER *et al.* (2017), são estes defeitos que irão alterar a cinética de sinterização e serem influenciados pelo agente redutor na atmosfera.

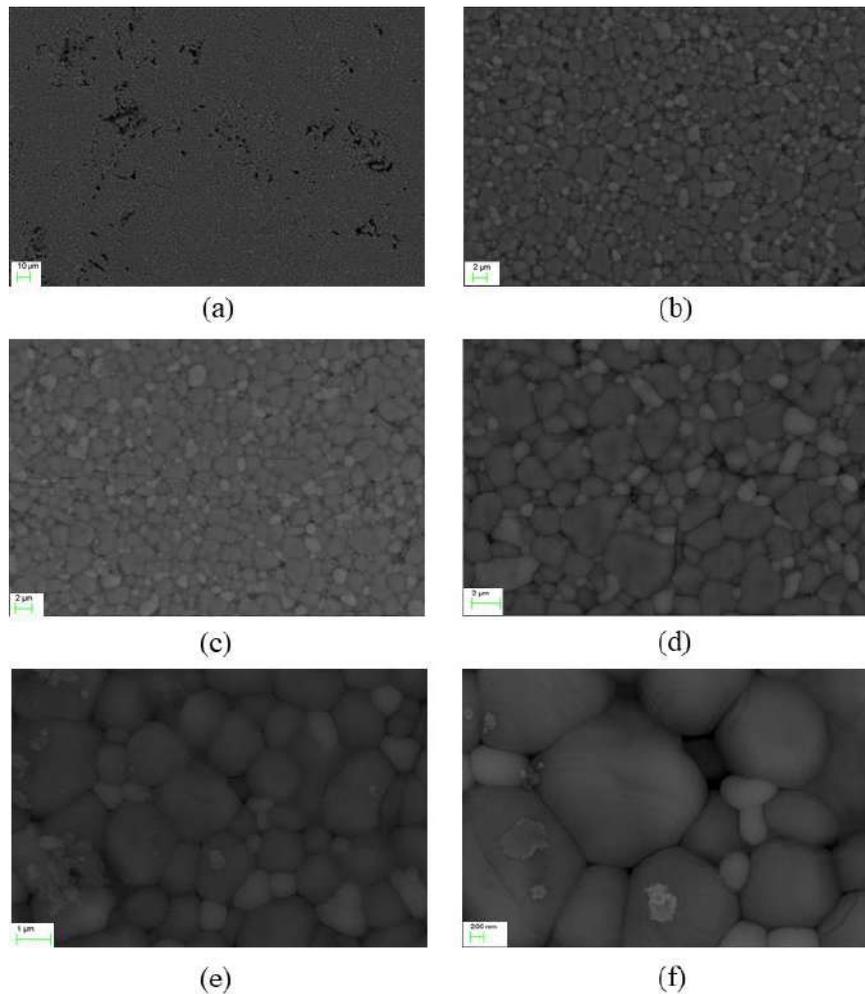


Figura 2.47 – Microscopia da amostra de ST sinterizada em Ar + 5%H₂ nas magnificações de 1000x(a), 5000x(b), 6000x(c), 10000x(d), 25000x(e) e 50000x(f).

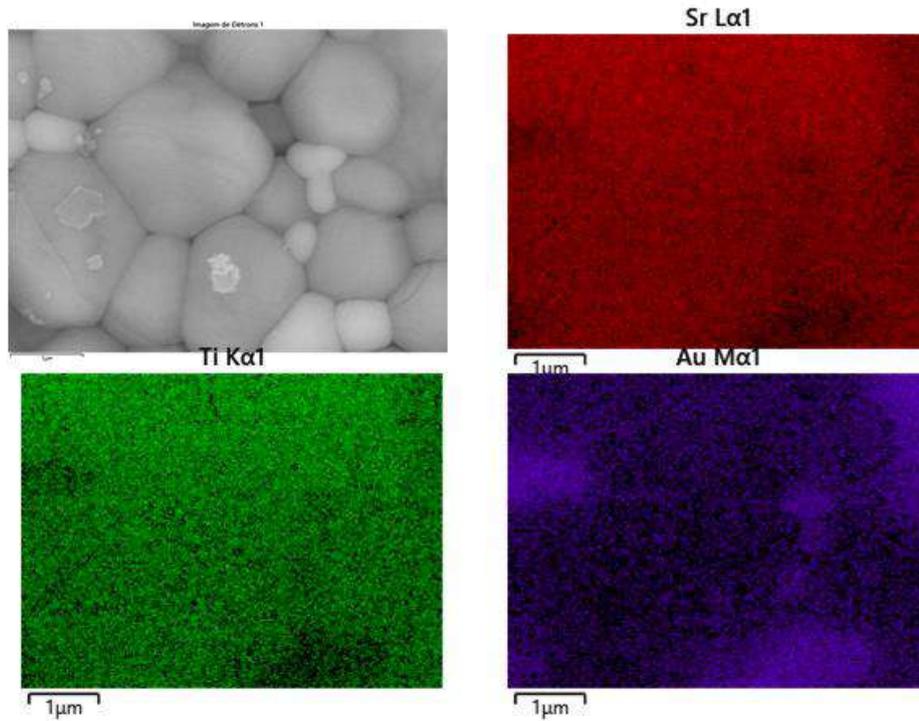


Figura 2.48 – Análise de mapeamento de EDS da amostra de ST sinterizada em Ar + 5% H₂.

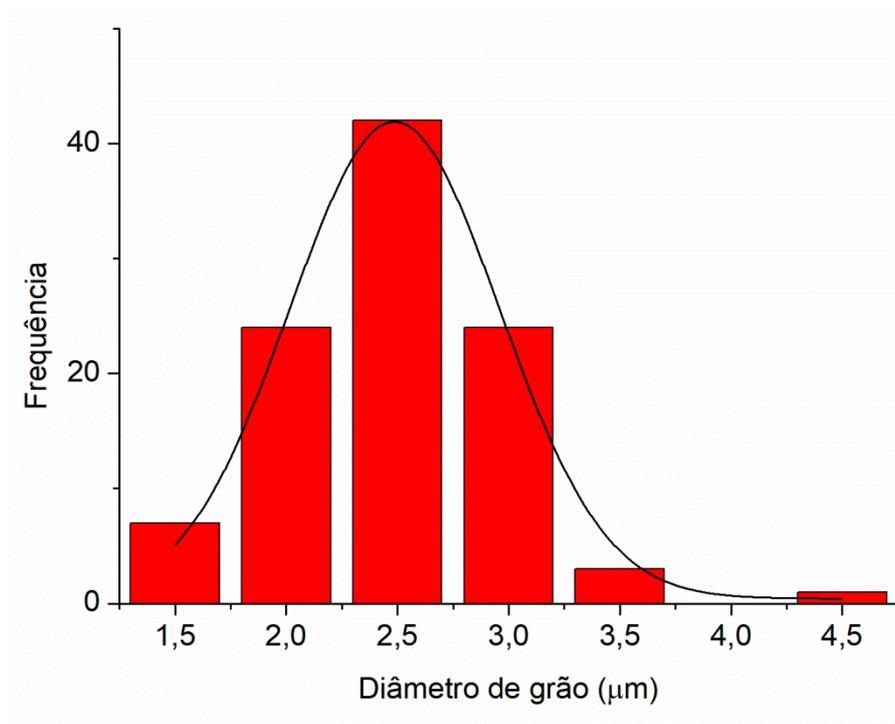


Figura 2.49 – Distribuição de diâmetro de grão para a amostra de ST sinterizada em atmosfera de Ar + 5% H₂.

As análises de microscopia apresentadas na Figura 2.50 são referentes à amostra dopada com 4% e sinterizada em atmosfera levemente redutora de Ar + 5% H₂. Um ligeiro crescimento na circularidade dos grãos pode ser observado. Esta também apresentou contornos de grão bem definidos, porém com uma maior presença de poros de formato cilíndrico, evidenciando a barreira (provavelmente provenientes da diferença geométrica entre os grãos) na etapa intermediária da sinterização, pois é neste momento que os poros são eliminados e se tornam mais arredondados. Na Figura 2.51 mostra-se uma estrutura sem nenhum tipo de segregação e a Figura 2.52 mostra uma distribuição granulométrica próxima de uma distribuição normal, com diâmetro médio de $3,61 \pm 0,13 \mu\text{m}$.

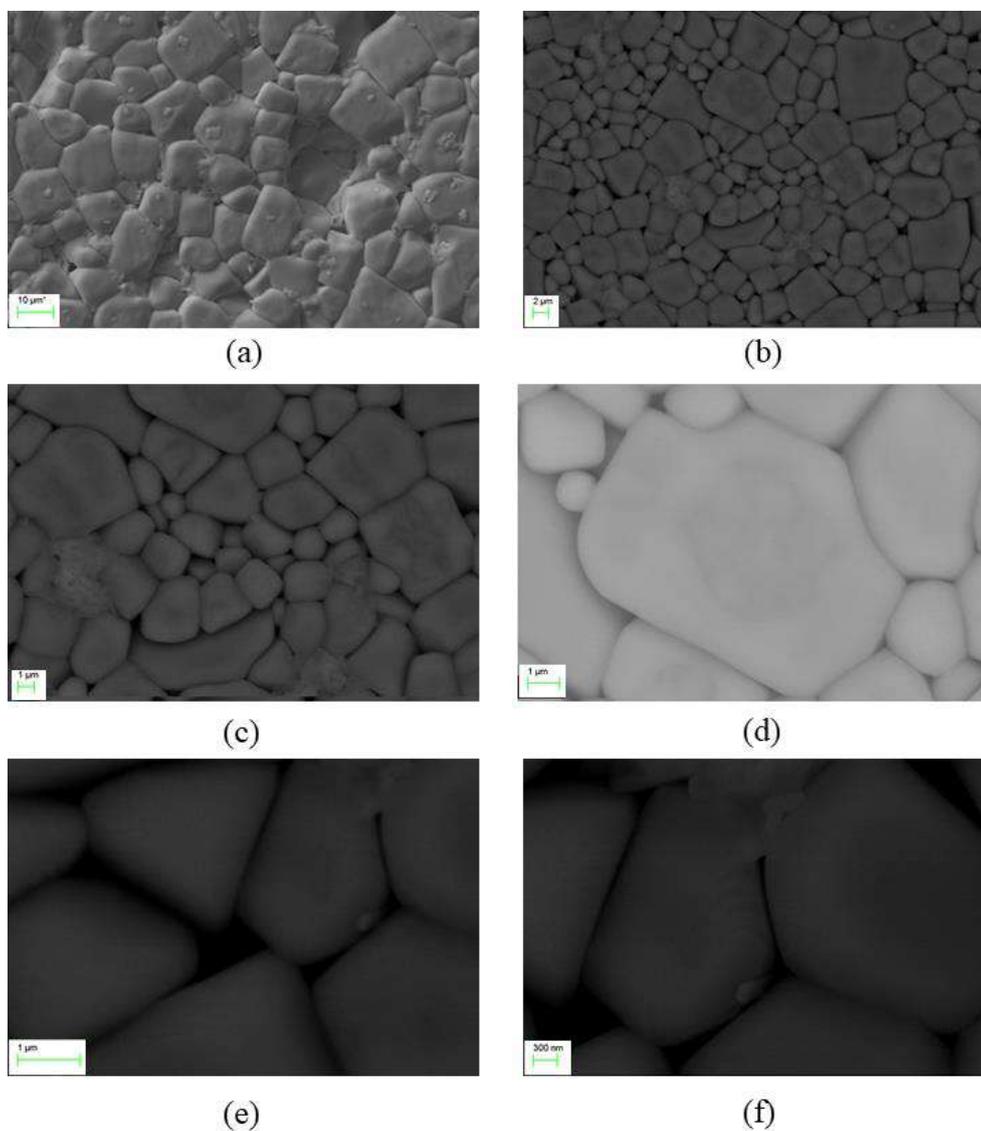


Figura 2.50 – Microscopia da amostra de YST04 sinterizada em Ar + 5% H₂ nas magnificações de 2000x(a), 5000x(b), 10000x(c), 20000x(d), 40000x(e) e 50000x(f).

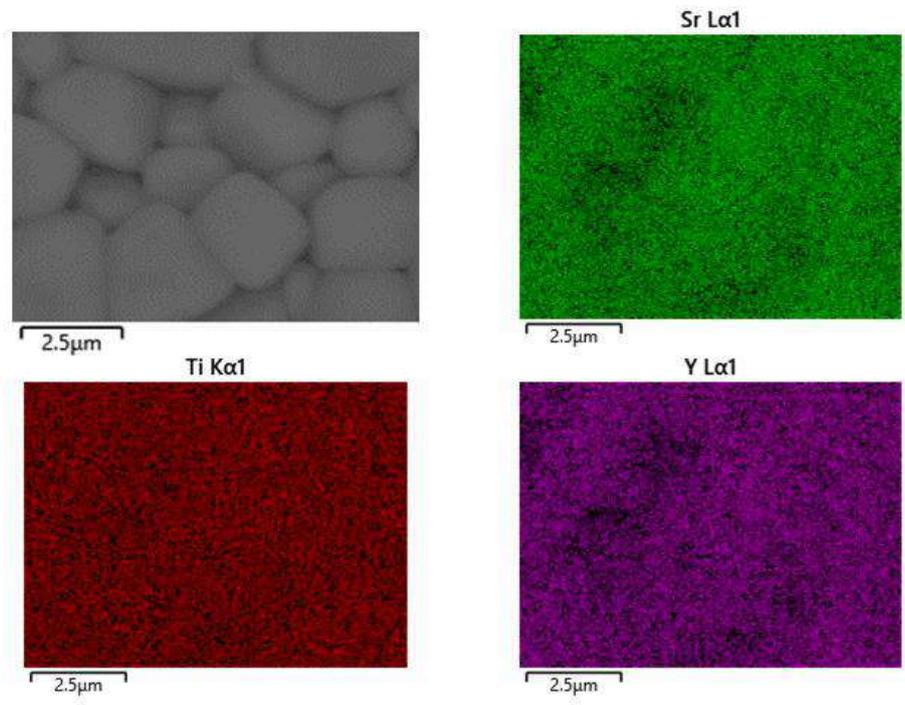


Figura 2.51 – Análise de mapeamento de EDS da amostra de YST04 sinterizada em Ar + 5%H₂.

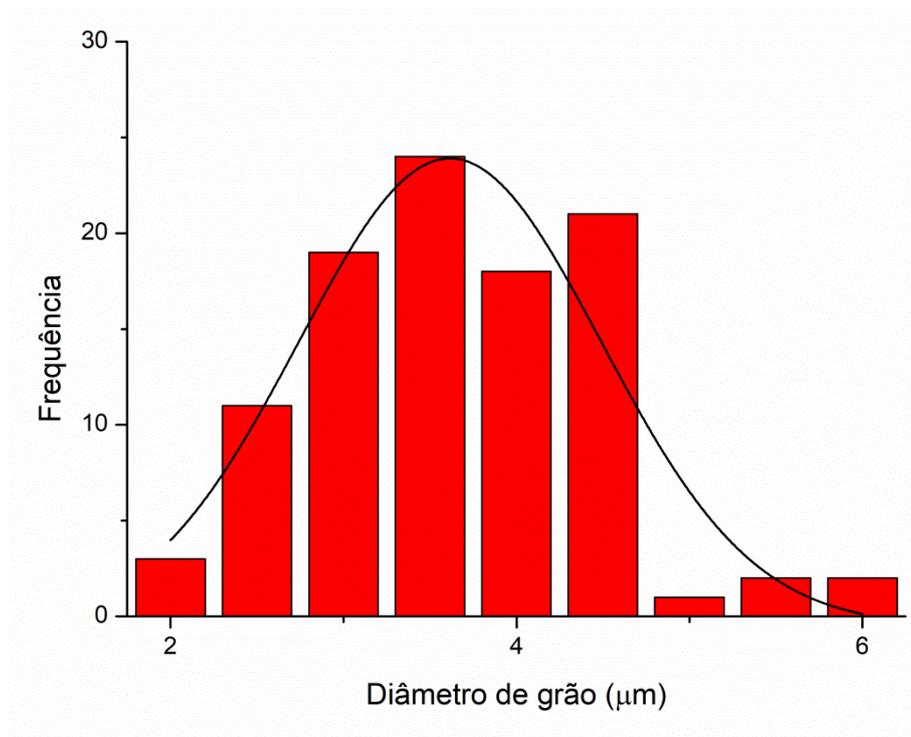


Figura 2.52 – Distribuição de diâmetro de grão para a amostra de YST04 sinterizada em atmosfera de Ar + 5%H₂

Já a Figura 2.53 apresenta as micrografias da amostra dopada com 8% de ítrio e sinterizada em atmosfera de Ar + 5%, claramente nota-se que esta amostra apresenta um grau de porosidade mais elevado, confirmando as curvas de densificação apresentadas nas Figuras 2.34 e 2.37. É possível inferir que o obstáculo da densificação foi um impedimento físico pelo surgimento desta fase secundária de formato acicular na região entre grãos. Na Figura 2.54 estão apresentadas as análises de mapeamento de EDS da amostra, mostrando que não há qualquer tipo de segregação no grão. Porém, ao se observar a Figura 2.55, confirma-se que a estrutura secundária na região intergranular é, de fato, o pirocloro $Y_2Ti_2O_7$. Fase secundária nas estruturas de perovskitas também foi relatada por LAMRANI *et al.* (2011) na síntese de $Ca_{(1-x)}Sr_xTi_{0,9}Zr_{0,1}O_3$. Além disso, XU *et al.* (2012) sintetizaram o pirocloro de $Pb_2Ti_2O_6$ na morfologia acicular, mostrando que é possível esse tipo de crescimento da estrutura com pirocloro. Pode-se observar na interface que a intensidade do pico de ítrio é maior quando comparada à intensidade do estrôncio (Figura 2.55b), mas na superfície do grão, o pico de estrôncio é significativamente maior que o do ítrio (Figura 2.55c). Esse fato confirma a formação de pirocloro nos limites dos grãos, o que corrobora a análise de DRX apresentada na Figura 2.16 e as análises de densificação apresentada nas Figuras 2.34 e 2.37. Já a Figura 2.56 apresenta a distribuição granulométrica da estrutura, onde é possível observar que houve um significativo crescimento de grão, o diâmetro médio da amostra foi de $10,45 \pm 0,35 \mu\text{m}$.

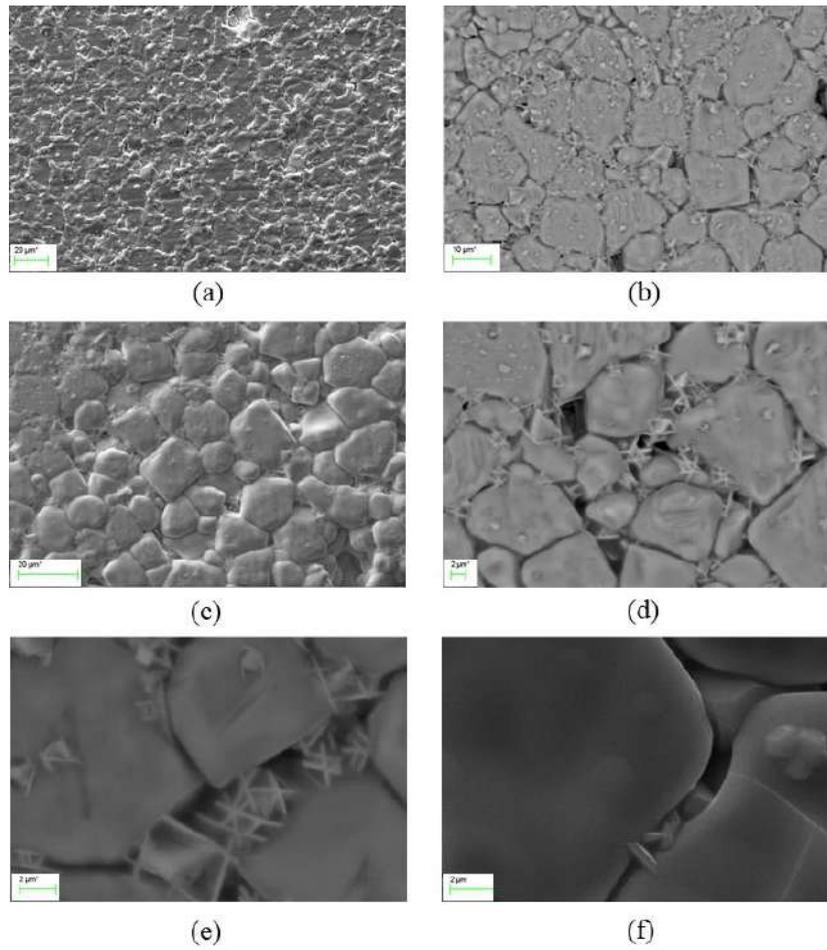


Figura 2.53 – Microscopia da amostra de YST08 sinterizada em Ar + 5%H₂ nas magnificações de 1100x(a), 2000x(b), 2500x(c), 5000x(d), 12000x(e) e 16000x(f).

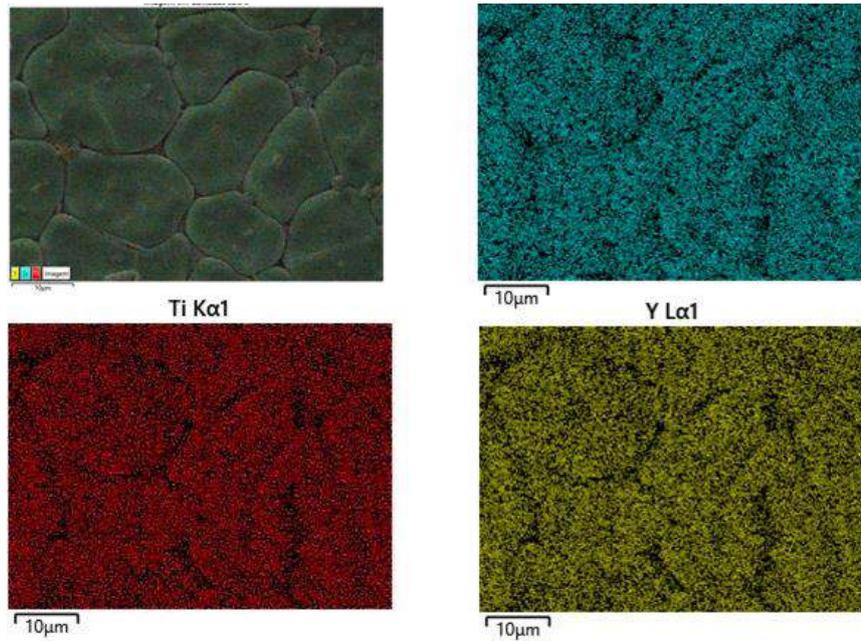


Figura 2.54 – Análise de mapeamento de EDS da amostra de YST08 sinterizada em Ar + 5% H₂.

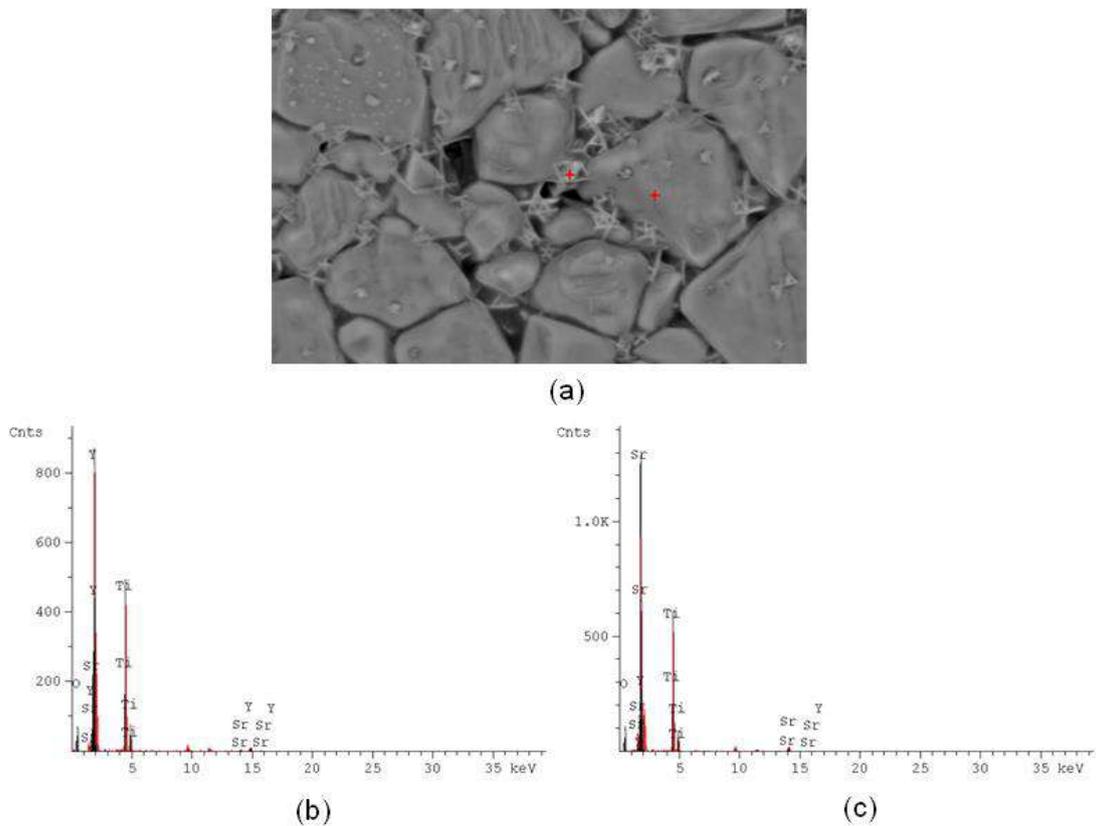


Figura 2.55 – Análise de EDS em ponto da amostra de YST08 sinterizada em Ar + 5% H₂ (a), composição para a região de contorno de grão (b) e região do interior do grão (c).

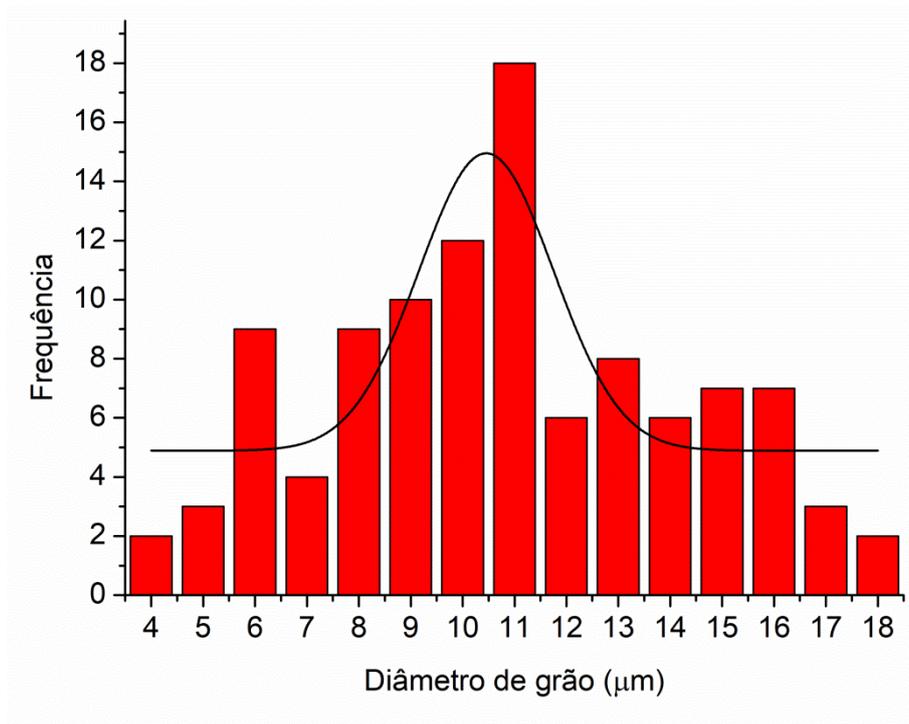


Figura 2.56 – Distribuição de diâmetro de grão para a amostra de YST08 sinterizada em atmosfera de Ar + 5%H₂.

Na Figura 2.57 está apresentando um comparativo da microestrutura das amostras em magnificação de 5000x, onde, em suma, pode ser analisada a evolução do tamanho de grão e de sua circularidade.

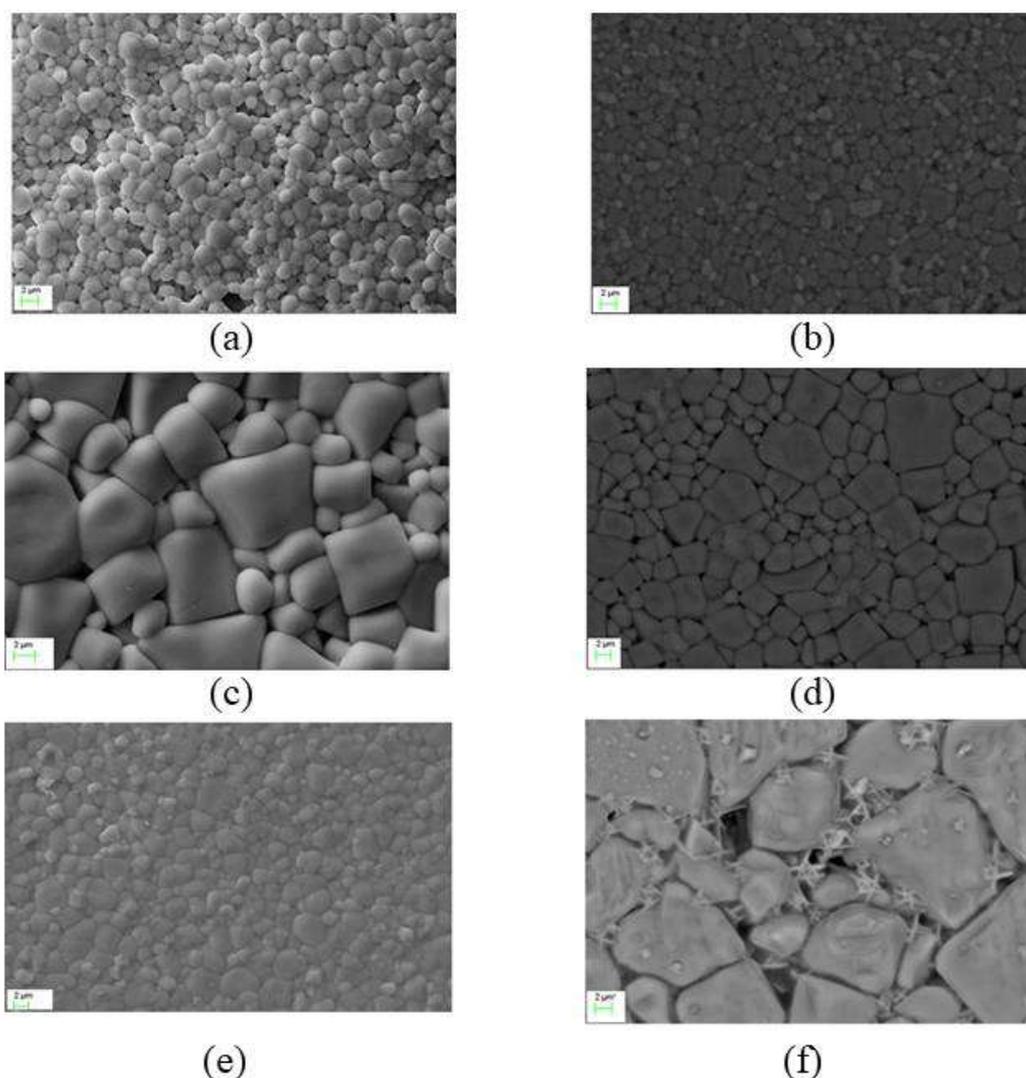


Figura 2.57 – Comparação entre as microestrutura das amostras de microscopia em magnificação de 5000x da amostra de ST sinterizada em Ar (a), ST sinterizada em Ar + 5% H₂ (b), YST04 sinterizada em Ar (c), YST04 sinterizada em Ar + 5% H₂ (d), YST08 sinterizada em Ar (e), e YST08 sinterizada em Ar + 5% H₂ (f).

A Figura 2.58 apresenta as micrografias da heterojunção composta de YST08/YSZ e mostra grãos com tamanhos bem homogêneos e contorno de grãos definidos. Os grãos de cor mais clara (nas micrografias obtidas por MEV) são compostos de YSZ, já o de coloração mais escura são formados pelo YST08 (SrTiO₃ dopado com 8% de Y). Não houve nenhum tipo de segregação química ou física, isso pode ser observado visualmente nas micrografias e confirmado nas análise de EDS em linha e de mapeamento de EDS apresentadas na Figura 2.59. Há uma complementação entre os espectros de Ti e Sr, do YST08 e Zr, do YSZ. Um sinal uniforme de Y também pode ser observado, esse fato ocorre porque Y é um componente de YST08 como íon dopante e também está presente na YSZ na forma de Y₂O₃ para estabilizar os cristais de

ZrO₂. Esse resultado sugere que o processo de sinterização não promove interações químicas entre o YST08 e o YSZ. A varredura de mapeamento apresentada na Figura 2.59 confirma a formação da interface bem definida, também com sinais complementares para Sr e Ti com Zr e um sinal constante para o Ti. A homogeneidade na distribuição de diâmetros de grão e a alta circularidade favorece a operação de uma SOFC, pois, como visto na Seção 1.2.2.2, diminui os sobrepotenciais de ativação, possibilitando a operação da célula em faixas maiores de potencial.

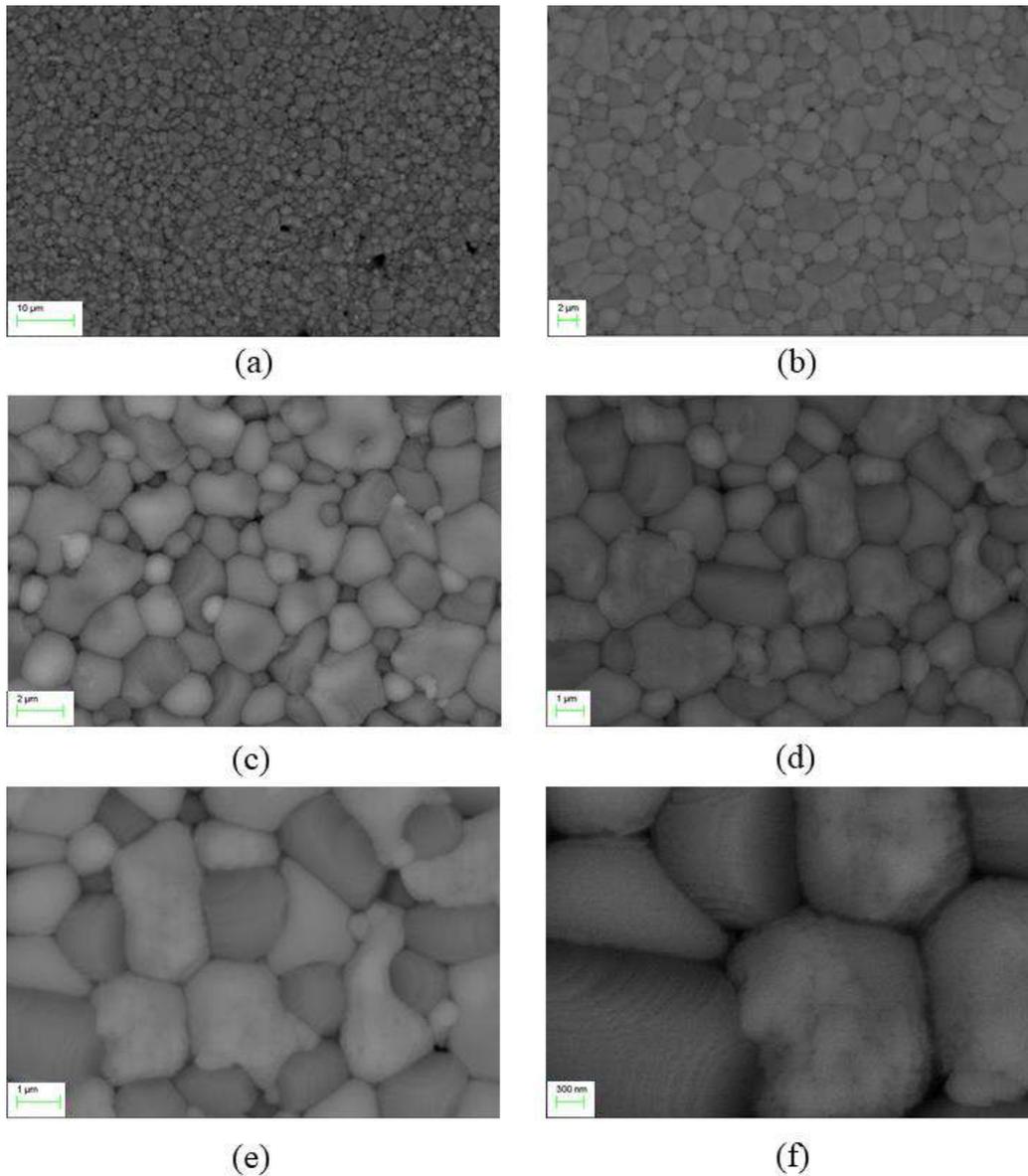
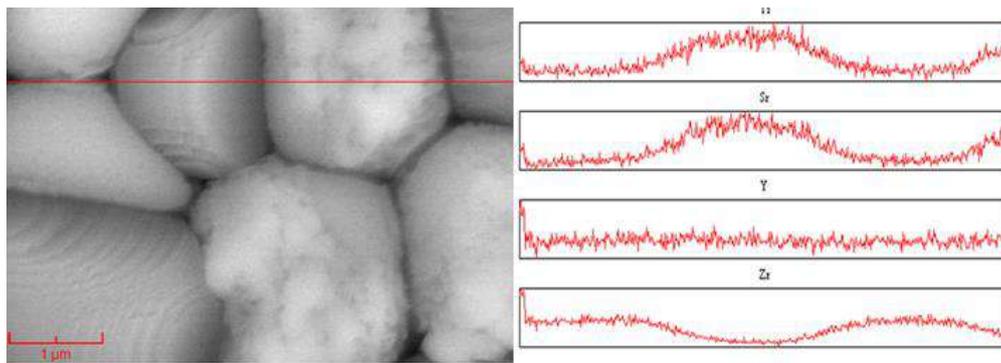
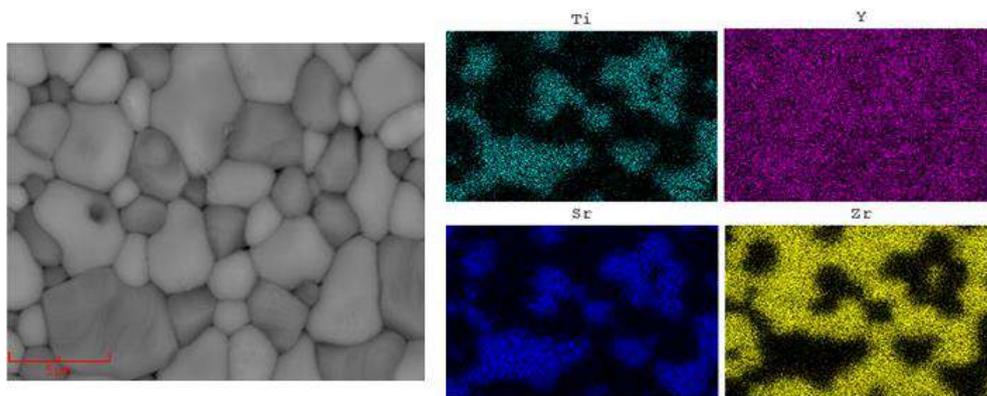


Figura 2.58 – Micrografias da estrutura de heterojunção YST/YSZ com as magnificações de 3000x(a), 5000(b), 12000x(c), 15000(d), 23000x(e) e 50000(x).



(a)



(b)

Figura 2.59 – Análise da amostra de heterojunção YST08/YSZ em linha (a) e de mapeamento de EDS (b).

A Figura 2.60 apresenta a relação da concentração de dopante com o diâmetro médio de grão com seu respectivo desvio. Nota-se que quando as amostras foram sinterizadas em Ar, não houve uma influência considerável entre a amostra pura e amostra dopada com 4%, e quando a concentração de dopante é elevada a 8%, o diâmetro de grão cresce razoavelmente, associado à presença de fase secundária de piroclore que se comporta, neste caso, como uma segunda fase, porém composta de grãos arredondados. As amostras sinterizadas em Ar + 5% H₂ têm comportamento parecido para as concentrações de 0% e 4%, porém o tamanho de grão cresce de forma acentuada quando a concentração de Y é de 8%. Isso ocorre devido à morfologia acicular do Y₂Ti₂O₇, este, por estar localizado na região intergranular, impede a densificação correta da estrutura e, na última etapa da sinterização, provoca um fenômeno chamado recristalização secundária (BOMLAI *et al.*, 2013, WU *et al.*, 2018). A recristalização secundária é um dos fenômenos que ocorre normalmente quando há uma fase secundária (líquida ou sólida) e esta reduz ou inibe a densificação (impedindo a máxima eliminação dos poros) de uma estrutura na etapa final da sinterização, como

consequência há o crescimento acentuado do tamanho de grão frente a um processo de crescimento de partícula. WENG *et al.* (2019) ao estudarem o efeito de aditivos titanatos e aluminatos para aplicação dielétrica, concluíram que um excesso de aditivo causa um crescimento de partícula nos grãos com perda de homogeneidade e atribuíram tal característica ao fenômenos de recristalização secundária.

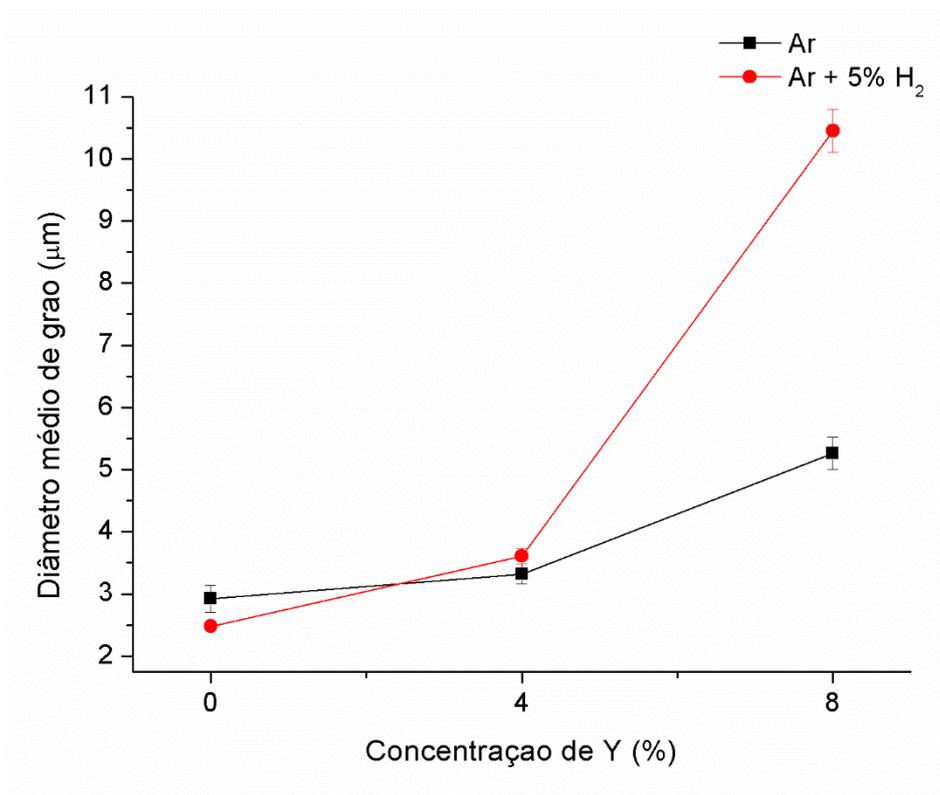


Figura 2.60 – Influência da concentração de dopante nos diâmetros médios das estruturas sinterizadas em atmosfera de Ar e Ar+5% H₂.

2.5 Conclusões parciais

No Capítulo 2, amostras de SrTiO₃ dopadas com ítrio foram sintetizadas em laboratório nas concentrações molares do dopante iguais a de 0% (ST), 4% (YST04) e 8% (YST08), calcinadas em atmosfera inerte de Ar e levemente redutora de Ar + 5% H₂. E, em seguida, foram sinterizadas em atmosfera inerte composta de Ar e em atmosfera levemente redutora composta de Ar + 5% H₂. As amostras foram caracterizadas por TGA/DTA, DRX, FTIR, área superficial específica (BET), potencial zeta, MEV dos material em pó, dilatometria e MEV das amostras sinterizadas. Tais resultados foram importantes para se entender como se relaciona a concentração de

dopante e atmosfera de síntese com as propriedades físico-química e morfológicas do material resultante. As principais conclusões foram:

- (i) Análises térmicas em conjunto com análises de DRX mostraram que a reação de síntese ocorre na etapa de calcinação, tendo como principal evidência a perda de massa referente a formação de CO₂;
- (ii) Análises de DRX mostraram que houve formação de fase secundária de pirocloro Y₂Ti₂O₇ na concentração de 8% de Y para ambas as atmosferas de calcinação, porém a atmosfera com caráter redutor aumenta a solubilidade em estado sólido, gerando menos fase secundária;
- (iii) Com a análise de DRX, pode-se concluir que as estruturas sintetizadas em atmosfera levemente redutora apresentaram boa cristalinidade e dopagem comprovada, o mesmo não foi concluído para as amostras calcinadas em atmosfera inerte;
- (iv) Na etapa de calcinação as amostras sofreram um processo de pré-sinterização que acarreta na diminuição considerável da área superficial específica das estruturas;
- (v) A estrutura composta de perovskita (ST) dopada com 8% de Y (YST08) apresentou um crescimento de grão superior quando comparada às outras amostras. Isto ocorreu devido à presença da fase secundária que se acumulou na região intergranular, proporcionando uma barreira física à densificação, promovendo o processo de crescimento de partícula;
- (vi) Com a análise da heterojunção de YST08/YSZ, concluiu-se que não há qualquer tipo de interação química ou segregação física entre a estrutura anódica proposta e aquela que compõe o eletrólito convencional de SOFC. A heterojunção apresentou maior homogeneidade de tamanhos de grãos e contornos de grão bem definidos.

De forma geral, conclui-se que a presença de agente redutor na atmosfera de calcinação proporcionou a formação de grãos da estrutura de YST mais cristalinos e tornou a estrutura menos suscetível à formação de fase secundária de pirocloro. Porém, a mesma atmosfera na etapa de sinterização evidenciou um mecanismo de crescimento granular da estrutura secundária na região de contornos de grãos, e, ao formar a heterojunção, beneficiou fenômenos de crescimento de partícula que competem com o processo de densificação, tornando a estrutura com grãos maiores e mais porosa.

3. Aplicações eletroquímicas de estruturas de SrTiO₃

No Capítulo 3 estão apresentados os principais conceitos para entendimento acerca do uso de materiais cerâmicos para aplicações elétricas e eletroquímicas. Primeiramente, mostra-se uma série de conceitos básicos sobre condução elétrica total, eletrônica e iônica de sólidos e, sobre como, mediante a teoria de bandas, as características químicas e físicas dos materiais afetam a concentração de transportadores de carga, a mobilidade e, por consequência, a condutividade elétrica dos materiais. Apresenta-se o comportamento elétrico de alguns materiais já bem difundidos pela literatura e de estruturas anódicas de SrTiO₃ dopadas e puras. Então, apresentam-se os principais conceitos de espectroscopia de impedância eletroquímica e sua respectiva interpretação com os circuitos elétricos equivalentes, mostrando como cada elemento do circuito equivalente pode, em tese, ser relacionado com às características morfológicas e físicas dos materiais sólidos.

Estruturas anódicas compostas de perovskita de SrTiO₃ dopadas com ítrio produzidas em laboratório foram caracterizadas de acordo com sua condutividade elétrica total em função da temperatura. Também foram submetidas a análises de espectroscopia de impedância eletroquímica, sendo avaliadas pelos seus resultados de impedância, capacitância e perdas dielétricas. Como uma abordagem para melhor entendimento de suas características elétricas, as curvas foram ajustadas por meio de circuitos elétricos equivalentes.

3.1 Condutividade eletrônica e iônica em estruturas de SrTiO₃

3.1.1 Fundamentos da condutividade elétrica em sólidos

Condutividade elétrica (σ), por definição, é a capacidade de um material permitir movimento de cargas que surge em resposta à presença de um campo elétrico (OWEN, 1989). Tal campo elétrico atuará em partículas eletricamente carregadas; por convenção, aquelas carregadas positivamente serão aceleradas na direção do campo, já as carregadas negativamente, na direção oposta. Na maior parte dos materiais sólidos, uma corrente elétrica surge desse movimento de partículas eletricamente carregadas: se estas partículas consistirem em elétrons ou buracos, diz-se que a condutividade é eletrônica (σ_e); caso o campo elétrico acelere partículas iônicas (o que também pode gerar corrente elétrica), a condutividade é chamada de iônica (σ_i) (CALLISTER E RETHWISCH, 2012). E, como apresentado na Equação 3.1 (TULLER, 2017), a condutividade elétrica do material, será o somatório entre as condutividades provenientes do movimento eletrônico e do movimento iônico.

$$\sigma = \sigma_e + \sigma_i \quad \text{Eq. 3.1}$$

Matematicamente, a condutividade elétrica é o fator de proporcionalidade entre a densidade de corrente elétrica (\hat{i}) e o campo elétrico (E). Tal propriedade também pode ser definida em termos de propriedades intrínsecas ao material, como pode ser observado na Equação 3.2.

$$\sigma = \frac{\hat{i}}{E} = n_e e \mu \quad \text{Eq. 3.2}$$

Onde n_e é a densidade de transportadores de carga, e é a carga destes transportadores ($-1,602 \times 10^{-19}$ C, no caso do elétron e $1,602 \times 10^{-19}$ C para o buraco) e μ é a respectiva mobilidade, que por sua vez é definida pela Equação 3.3.

$$\mu = \frac{|\vec{v}|}{E} \quad \text{Eq. 3.3}$$

Onde \vec{v} é a velocidade de arraste dos transportadores de carga (HU *et al.*, 2007). A velocidade de arraste é a velocidade média no momento em que um elétron se aproxima de um valor em estado permanente na direção imposta pelo campo elétrico (CALLISTER E RETHWISCH, 2012). Quando um campo elétrico é aplicado a um

material, uma força eletrostática (\vec{F}) é exercida nos elétrons livres, esta força (definida na Equação 3.4 para um elétron individual) é o que induz os elétrons a serem acelerados na direção oposta ao campo elétrico, surgindo a corrente elétrica. A ação desta força eletrostática ocasionaria em um aumento infinito em sua velocidade, porém, em seu caminho de condução, o elétron colide com os íons interligados na estrutura e, a cada colisão, energia é perdida, se aproximando então à velocidade de arraste. A distância média que um elétron se movimenta entre as colisões com os íons ligados se chama caminho livre médio (SHACKELFORD, 2008).

$$\vec{F} = -e\vec{E} \quad \text{Eq. 3.4}$$

Já a densidade de transportadores de carga (n) é definida como a quantidade de cargas livres (elétrons ou buracos) por unidade de volume e está relacionada diretamente (pela Equação 3.5) à concentração de cargas no material (Q_q).

$$Q_q = -n_e q \quad \text{Eq. 3.5}$$

Como já visto na Equação 3.2, a densidade de corrente é proporcional à condutividade elétrica de um material. Essa propriedade é definida como a quantidade de corrente que passa em uma dada direção por unidade de área da amostra. Considerando que o vetor corrente passe pela seção transversal de área S do fio de comprimento ΔL apresentando na Figura 3.1, a quantidade de carga é definida pelo produto da densidade de carga Q_q e o volume ($S \cdot \Delta L$) e a velocidade de arraste é definida pela Equação 3.6.

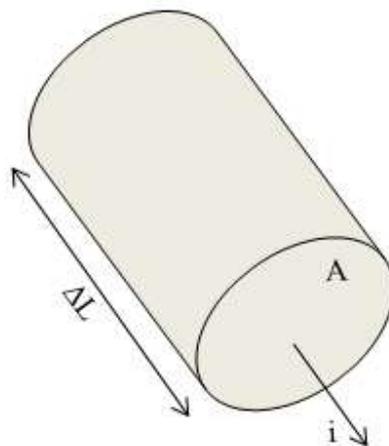


Figura 3.1 - Corrente em uma seção transversal.

$$\vec{v} = \hat{a} \frac{\Delta L}{\Delta t} \quad \text{Eq. 3.6}$$

Onde \hat{a} é o vetor unitário da direção do vetor corrente. Logo, chega-se à Equação 3.7 (onde ρ é a resistividade), que relaciona a densidade de corrente com características intrínsecas de cada material.

$$\hat{i} = \hat{a} \frac{i}{S} = \hat{a} \frac{\rho S \Delta L}{S \Delta t} = \rho \left(\hat{a} \frac{\Delta L}{\Delta t} \right) = \rho \vec{v} \quad \text{Eq. 3.7}$$

3.1.2 Teoria de bandas

A condutividade elétrica dos materiais é fortemente afetada pela concentração de transportadores de carga e por suas respectivas mobilidades em dadas condições (como apresentado na Equação 3.2). Desta forma, materiais podem ser classificados, de acordo com sua condutividade, em condutores (tipicamente os metais), semicondutores e isolantes, cada um com propriedades distintas entre si, como pode ser observado na Tabela 3.1.

Tabela 3.1 - Características dos materiais segundo sua condutividade elétrica. Adaptado de MOULSON E HEBERT (2003).

Tipo do material	Exemplos	Grau de condutividade	$\frac{d\sigma}{dT}$	Tipo de transportador
Metais	Ag, Cu e Pt	Elevado	Pequeno, negativo	Elétrons
Semicondutores	Si, BaTiO ₃ e SrTiO ₃	Intermediário	Grande, positivo	Elétrons e buracos
Isolantes	Al ₂ O ₃ , quartzo e polímeros	Baixo	Muito grande, positivo	Elétrons e íons

Já na Figura 3.2, mostra-se como a condutividade varia em relação ao aumento da temperatura para cada classe de material.

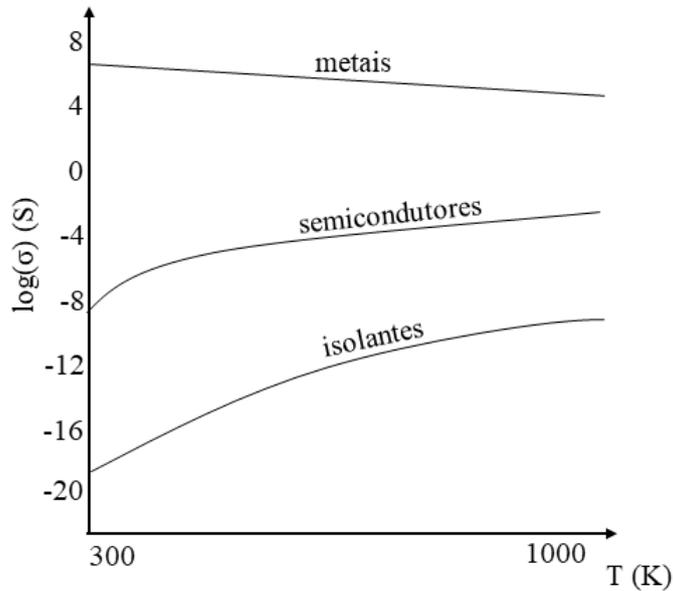


Figura 3.2 - Influência da temperatura sobre a condutividade elétrica nos diferentes tipos de materiais. Adaptado de MOULSON E HEBERT (2003).

Quando comparada a influência da mobilidade com a concentração de transportadores de carga, nota-se que concentração de transportadores de carga varia de maneira mais abrupta quando comparada à mobilidade. Isso acontece porque a mobilidade de transportadores varia apenas com a temperatura em uma relação exponencial (apresentada na Equação 3.8) (FISHCHUK *et al.*, 2010) e varia na ordem de grandeza entre 10^{-4} e $10^3 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$. Já a concentração de transportadores de carga varia em um intervalo de grandeza muito mais amplo: materiais considerados metais apresentam valor na escala de 10^{22} - 10^{23} cm^{-3} , isolantes na escala de 10^0 cm^{-3} e semicondutores em valores entre metais e isolantes com dependência exponencial com a temperatura; por exemplo, silício e germânio (dois semicondutores estudados profundamente) apresentam concentração de transportadores de carga de aproximadamente $1,5 \times 10^{10} \text{ cm}^{-3}$ e $2,4 \times 10^{13} \text{ cm}^{-3}$, a 300 K (FREY, 2009).

$$\mu \propto T^{-2} \tag{Eq. 3.8}$$

Tal variação tão significativa nos valores de concentração de transportadores de carga pode ser explicada pela teoria das bandas. Essa teoria surgiu para complementar o modelo do elétron livre (também conhecido como modelo de Drude-Sommerfeld). A teoria dos elétrons livres explica perfeitamente o fenômeno de condução eletrônica em materiais metálicos, considerando que os elétrons são partículas independentes da rede

cristalina e se movimentam de maneira não correlacionada com os demais transportadores de carga e, além disso, não são influenciados pelo potencial externo. Porém, tal modelo tem certas limitações quando o estudo é expandido: não é possível avaliar como a temperatura influencia na resistividade elétrica dos materiais e também não pode ser aplicado com exatidão em semicondutores e isolantes (CALLISTER E RETHWISCH, 2012).

A teoria de bandas leva em consideração o modelo atômico de Bohr, conceitos originados da teoria quântica e o fato de que para cada átomo individual existem níveis discretos de energia que podem ser ocupados por elétrons organizados em níveis (1, 2, 3...) e subníveis (s, p, f e d). Cada subnível apresenta um, três, cinco ou sete estados onde até dois elétrons de spin opostos ocupam os estados de menor energia, respeitando o princípio de exclusão de Pauli (FROESE-FISHER, 2019). Quando os átomos de um material sólido estão separados um do outro por uma distância considerável, pode-se considerar que não há interferência interatômica, porém para que haja efetividade nas ligações químicas, essa distância deve ser tão pequena a ponto de núcleos atômicos perturbarem os arranjos eletrônicos adjacentes. Tal influência é tamanha que cada estado eletrônico distinto se separa em uma série de estados isolados com espaço proporcional à distância entre os átomos do sólido, formando a chamada banda de energia eletrônica. Tal divisão começa nas camadas mais externas, pois estas são as primeiras a serem perturbadas pelos núcleos adjacentes. Os estados energéticos são discretos para cada banda (embora com pouca diferença de energia entre si) e tal formação normalmente não ocorre nos níveis mais próximos do núcleo. Entre cada banda discreta de energia podem existir bandas proibidas (ou intervalos energéticos proibidos) com valores de energia não disponíveis para a ocupação eletrônica. Esta organização das bandas pode ser observada na Figura 3.3, onde é apresentada a separação de acordo com a energia interatômica e o modelo esquemático mais usual da estrutura de bandas para um átomo em posição interatômica de equilíbrio definida. Cada cor representa um estado eletrônico definido, à medida que a aproximação interatômica diminui, tais elétrons podem ocupar diferentes níveis energéticos, por isso a posição de ocupação que antes era uma linha é representada por um plano contínuo, onde a ocupação em cada posição interatômica depende da energia do elétron. As propriedades elétricas de um material sólido serão uma consequência da estrutura de banda, ou seja, o

arranjo das bandas eletrônicas mais externas e a forma na qual elas estão preenchidas pelos elétrons.

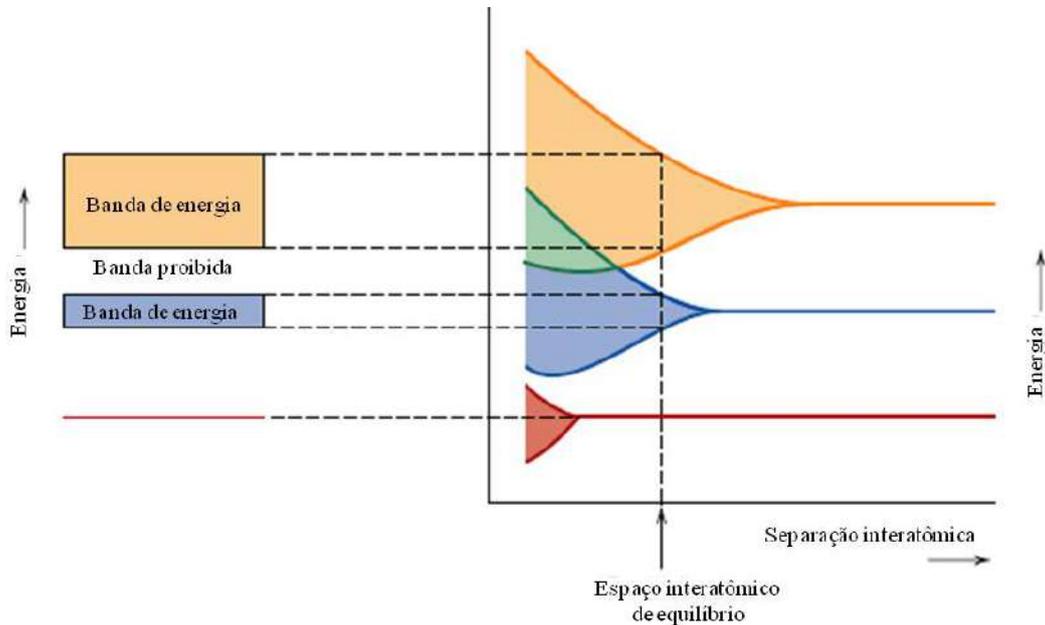


Figura 3.3 - Representação esquemática da estrutura de bandas e influência da separação interatômica sobre a mesma. Adaptado de CALLISTER E RETHWISCH (2012).

Como pode ser observado na Figura 3.4, diferentes estruturas do diagrama de bandas resultam em diferentes comportamentos elétricos para os materiais. No caso de materiais metálicos, a banda de valência e a banda de condução estão sobrepostas (ARJMAND E SADEGHI, 2016), não havendo uma separação clara entre elas, e a energia de Fermi é definida como a energia do orbital ocupado mais energético da zona de valência na temperatura de 0 K. Já a estrutura de banda de semicondutores e isolantes é composta por uma banda de valência ocupada, separada por um intervalo energético (por vezes designado como intervalo de banda proibida (E_g)), da banda de condução totalmente vazia, a diferença entre esses dois comportamentos elétricos está apenas na largura desta banda proibida, levando, então, a diferentes magnitudes de energia para que o elétron possa migrar de uma banda para a outra. A energia de Fermi para estas estruturas é definida como a energia em que existe a probabilidade de 50% dos estados estarem ocupados e 50% estarem vazios, normalmente ela vai estar em meio a banda proibida (CALLISTER E RETHWISCH, 2012).

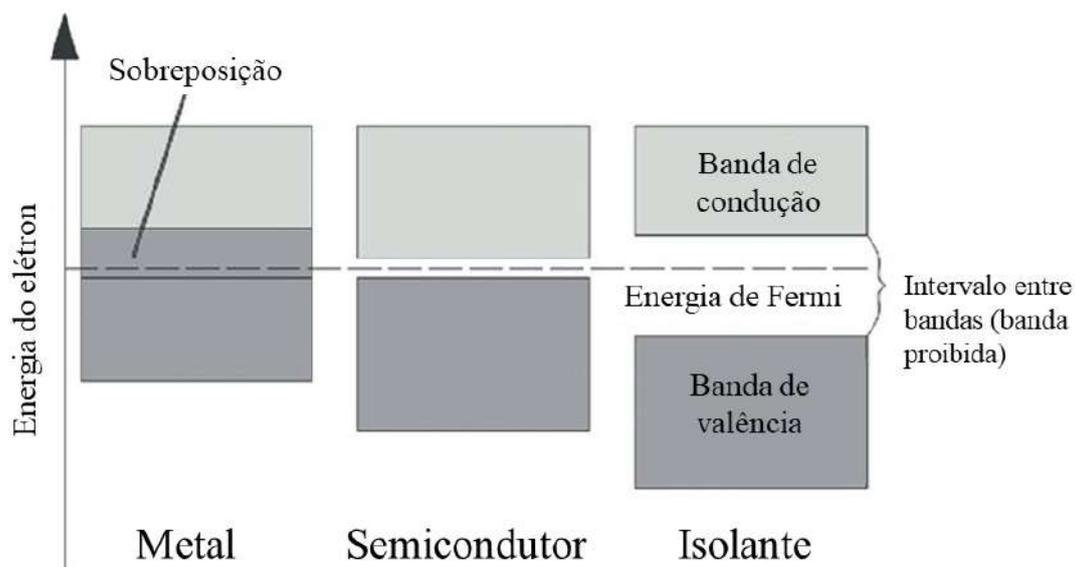


Figura 3.4 – Diagrama simplificado da estrutura de banda para diferentes tipos de materiais. Adaptado de ARJMAND E SADEGHI (2016).

Materiais do tipo perovskita de SrTiO_3 em sua forma estequiométrica ($\text{Sr}/\text{Ti} = 1$, $\text{O}/\text{Sr} = 3$) apresentam um intervalo de banda proibida de 3,2 eV na temperatura de 0 K, sendo considerado um bom material para aplicações como isolante (SUWANWONG *et al.*, 2015) e dielétrico (MOHAMED *et al.*, 2018). Por convenção, considera-se que todo material com intervalo de banda proibida acima de 2 eV é um isolante, e menor que isso, semicondutor (lembrando que em materiais metálicos não há banda proibida, pois há sobreposição das bandas de condução e valência) (SHACKELFORD, 2008). Quando não há nenhum tipo de distorção compensativa no octaedro TiO_6 , o orbital molecular ocupado mais energético (HOMO) que corresponde à banda de valência é predominantemente atômico (orbitais 2s e 2p de oxigênio). Já a banda de condução, que é correspondida pelo orbital não-ocupado menos energético (LUMO), é predominante catiônica e proveniente dos estados energéticos não ocupados do orbital Ti-d. Tal diferença entre os estados de HOMO e LUMO é que caracteriza tão fortemente o SrTiO_3 como isolante.

3.1.3 Condutividade eletrônica de semicondutores

A condutividade elétrica de um semicondutor pode ser entendida pelo uso da teoria das bandas. Como visto na Figura 3.4, a banda de condução de um material metálico sempre vai ter certa ocupação eletrônica, para materiais isolantes a largura da banda proibida será normalmente suficiente para evitar a migração eletrônica para a

banda de condução. Entretanto, em semicondutores, o intervalo de banda proibida é estreito, fazendo com que haja a possibilidade de migração eletrônica para a banda de condução de acordo com a temperatura e a composição do material (WANG, 2001). Para cada elétron excitado que migra da banda de valência para a banda de condução, forma-se um buraco. Buracos (ou lacunas) são vazios que antes eram ocupados por elétrons nas ligações covalentes, em outras palavras, uma vacância de elétron. Buracos, por definição, apresentam a mesma magnitude de carga de um elétron, porém com carga positiva. Assim, sob um campo elétrico, elétrons e buracos excitados se moverão em direções opostas, e tal qual um elétron excitado, buracos são espalhados por defeitos cristalinos do material (CALLISTER E RETHWISCH, 2012)

A condutividade de semicondutores aumenta com o aumento da temperatura (WANG, 2001, BARSOUM, 2003, SHAKEFORD, 2008, TRABELSI *et al*, 2019). Isso ocorre devido ao comportamento da função de Fermi ($f(E)$). Esta função varia de 0 a 1 e indica o grau de preenchimento de determinado nível de energia atômico e é definida pela Equação 3.9.

$$f(E) = \frac{1}{e^{\left(\frac{E_b - E_f}{kT}\right)} + 1} \quad \text{Eq. 3.9}$$

Onde E é a energia da banda, E_f é a energia de Fermi, k é a constante de Boltzmann e T a temperatura absoluta. O número de portadores de carga depende da sobreposição das caudas da curva da função de Fermi com as bandas de condução e valência, e esta sobreposição é favorecida com o aumento da temperatura, incrementando assim a concentração de portadores de carga. Esse comportamento pode ser observado na Figura 3.5 para três temperaturas, onde é apresentado como a sobreposição da curva nas bandas de condução e valência altera a concentração de portadores de carga. A projeção da curva na banda de valência é proporcional à concentração de buracos, já a projeção na área de condução, é proporcional à concentração de elétrons.

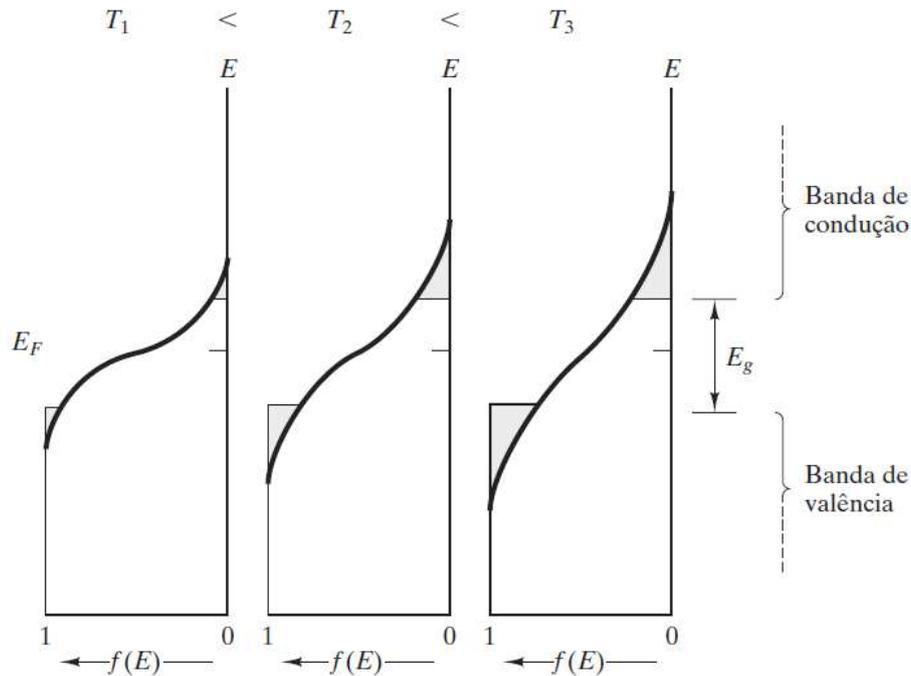


Figura 3.5 – Influência da temperatura na função de Fermi entre as bandas de valência e condução. Adaptado de SHACKELFORD (2008).

Feita a análise da função de Fermi em relação ao aumento da temperatura, nota-se que a condutividade eletrônica de uma estrutura semicondutora será ativada por um mecanismo térmico. Assim, a condutividade de portadores de carga aumenta exponencialmente com a temperatura como mostra a Equação 3.10 caracterizando um comportamento de Arrhenius.

$$\sigma_e = \sigma_0 e^{-\frac{E_a}{RT}} \quad \text{Eq. 3.10}$$

Onde E_a é a energia de ativação para a condução eletrônica e σ_0 é um fator pré-exponencial.

Quando a composição do material é levada em consideração no estudo dos semicondutores, estes podem ser classificados em duas categorias: semicondutores intrínsecos e semicondutores extrínsecos (GALSIN, (2019)). A primeira categoria compreende todo tipo de semicondutor que é composto por um material puro, com diagrama de banda estruturada da maneira clássica para semicondutores apresentada na Figura 3.4. Semicondutores intrínsecos apresentam propriedades dependentes do tipo de estrutura e no zero absoluto se comportam como um material isolante. Embora sua

condutividade aumente com o acréscimo de temperatura, ela não se apresenta com magnitude relevante para aplicações eletroquímicas. Os dois semicondutores intrínsecos elementares mais comuns são o silício e o germânio, estes estão localizados no grupo IVA da Tabela Periódica, apresentam ligações covalentes e bandas proibida de 1,1 e 0,7 eV, respectivamente (CALLISTER E RETHWISCH, 2012). Semicondutores intrínsecos também podem ser binários, compostos por elementos de família diferentes da tabela periódica como I–VII (CuCl, CuBr, CuI), II–IV (ZnS, ZnSe, ZnTe, CdS, CdSe, CdTe), III–V (AlP, GaAs, InSb), IV– e VI (PbS, PbSe, PbTe) (KARMAKAR, 2017). À medida que os compostos binários apresentam elementos mais separados um do outro na tabela periódica, suas respectivas eletronegatividades se tornam muito diferentes entre si, fazendo com que a ligação química tenda a ter um caráter mais iônico, aumentando consideravelmente a banda proibida e tendendo o material ao comportamento isolante (CALLISTER E RETHWISCH, 2012). A condutividade de um semicondutor intrínseco será sempre proporcional não só à concentração de transportadores de carga negativa, mas também à concentração de carregadores de carga positiva, como pode ser visto na Equação 3.11 (POPLAVKO, 2019).

$$\sigma_e = n|e|\mu_e + p|e|\mu_p \quad \text{Eq. 3.11}$$

Onde p é a densidade de transportadores de carga positiva e μ_p é a mobilidade dos transportadores de carga positiva.

A maior parte dos materiais hoje utilizados como semicondutores para aplicações eletrônicas e eletroquímicas são do tipo semicondutores extrínsecos. Esse tipo de estrutura tem seu comportamento elétrico determinado pela inserção de impurezas na estrutura cristalina, tais impurezas irão introduzir excessos de elétrons ou de buracos, mesmo em concentrações muito pequenas. Por exemplo, uma concentração de impureza de 1 átomo em 10^{12} átomos do componente original, já é capaz de tornar silício extrínseco em temperatura ambiente (CALLISTER E RETHWISCH, 2012). Este processo de inserir impurezas em uma estrutura cristalina objetivando controlar as propriedades elétricas do semicondutor é chamado de dopagem (ERWIN *et al.*, 2005). Na Figura 3.6, tem-se a representação da estrutura cristalina de germânio em diferentes condições. Na temperatura de 0 K (Figura 3.6a), o germânio apresenta um comportamento tipicamente isolante. Porém quando há o acréscimo de temperatura para 300 K (Figura 3.6b), elétrons são ativados termicamente e vencem a banda proibida,

migrando da banda de valência para a banda de condução, assim, para cada elétron migrado, um buraco é formado (comportamento típico de um condutor intrínseco). Já na Figura 3.6c, a estrutura passou por um processo de dopagem com um íon de valência maior (antimônio) que o íon de germânio, isso faz com que haja a adição de um elétron na estrutura, formando então o semiconductor extrínseco do tipo-n. Quando o processo de dopagem é realizado com um íon de menor valência (índio) que o íon original do sítio (Figura 3.6d), há o surgimento de um buraco em excesso na rede cristalina, formando, então, o semiconductor extrínseco do tipo-p (MAZZEO E RESTUCCIA, 2011).

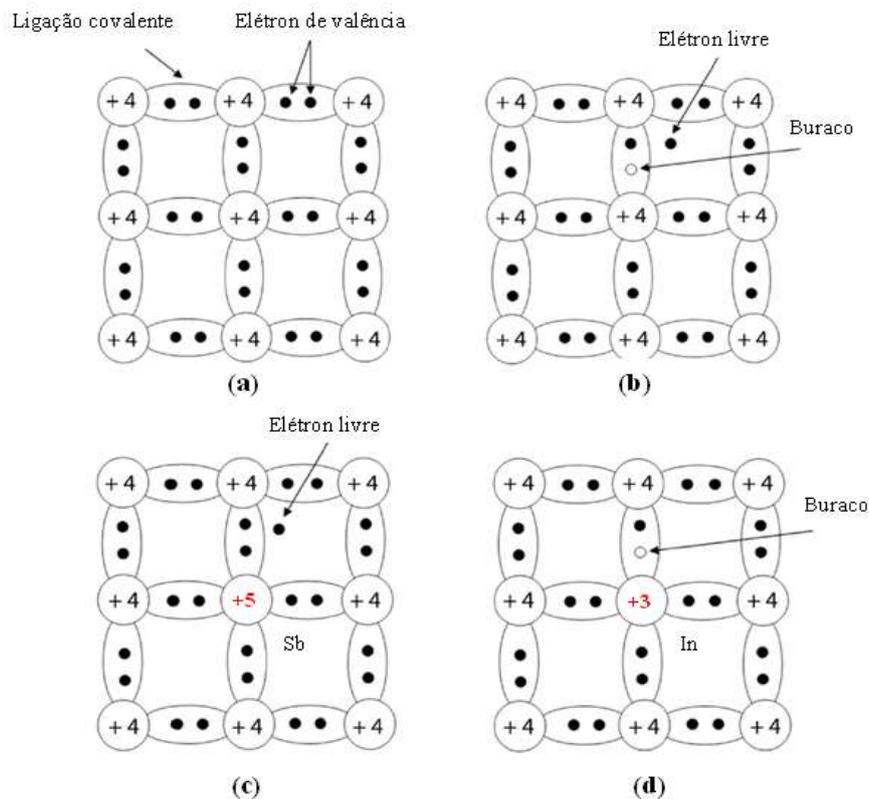


Figura 3.6 – Estrutura cristalina de germânio pura a temperatura de 0 K (a) e 300 K (b), estrutura cristalina do germânio dopada com antimônio (c) e índio (d).

3.1.3.1 Semicondutores extrínsecos do tipo-p

Como visto na Figura 3.6d, semicondutores extrínsecos do tipo-p são formados quando um átomo deficiente de elétron (com valência menor que o íon do substituído) é usado como dopante na estrutura. Quando se compara o íon dopante ao resto de estrutura, essa deficiência de elétron pode ser interpretada como um buraco ligado de maneira fraca ao íon. Objetivando a compensação eletrônica, um elétron da ligação

covalente é transferido para o orbital ocupado pelo buraco, fazendo com que haja essa troca. Considera-se que o buraco está em estado excitado e participa ativamente do processo de condução. Cada átomo de dopante inserido na estrutura, introduz um nível de energia na banda proibida, muito perto da parte superior da banda de valência. Assim, por ativação térmica, um elétron da banda de valência irá migrar para a banda de condução, surgindo um buraco em sua posição. Dessa forma, quando há inserção de um dopante de valência menor que a da estrutura original, há a formação de buracos, mas não há formação de elétrons livres, pois o elétron proveniente da banda de valência irá para o orbital do íon de impureza, surgindo, por conseguinte, um excesso de transportadores de cargas positivas na estrutura (MOULSON E HEBERT, 2003). Dopantes deste tipo são chamados de aceptores, pois são capazes de aceitar elétrons da camada de valência e produzirem um buraco e o nível energético formado na banda proibida é chamado de estado acceptor. Materiais deste tipo apresentam concentração de buracos muito mais elevadas que as de elétrons livres, fazendo com que tais partículas transportadoras de carga positiva sejam as principais responsáveis pela condução elétrica. A estrutura de bandas de semicondutores extrínsecos do tipo-p pode ser observada na Figura 3.7a, onde é possível notar que a energia de Fermi (E_f) sofre um deslocamento em direção à banda de condução, uma vez que esta é determinada pela probabilidade de 50% dos orbitais estarem ocupados por elétrons, assim o excesso de buracos causa, de certa forma, um afastamento. Desta maneira, o segundo termo da Equação 3.11 se torna muito maior que o primeiro, chegando-se então à Equação 3.12 (CALLISTER E RETHWISCH, 2012).

Normalmente, para sintetizar semicondutores extrínsecos do tipo-p utilizando estruturas de perovskita SrTiO_3 , deve-se realizar a substituição com cátions de valência inferior à valência do Sr^{+2} (sítio A) ou à valência do Ti^{+4} (sítio B) (LI *et al.*, 2007). A primeira estratégia é pouco utilizada, tem-se estudos acerca da dopagem do sítio A com cátions de Na^{+1} objetivando o uso do material em aplicações fotocatalíticas (KATO *et al.*, 2019). Entretanto, existem bastantes estudos acerca do processo de dopagem no sítio B, principalmente com a substituição por cátions de $\text{Fe}^{+3/+2}$ e Al^{+3} . A dopagem com Fe é o modelo mais representativo para a dopagem com aceptores em eletrocerâmicas de SrTiO_3 com banda proibida larga. A mistura de valência Fe^{3+} e Fe^{2+} cria uma série de desbalanceamentos em relação às cargas, isto será compensado pela criação de vacâncias de oxigênio cuja concentração varia de acordo com o regime de pressão

parcial de oxigênio. KUBACKI *et al.* (2018) estudaram a influência da inserção de Fe na estrutura de banda do SrTiO₃ e concluíram que o Fe⁺³ e o Fe⁺² afetam de maneira diferentes as bandas energéticas. O primeiro resulta em um estado energético em formato de pico logo acima do topo da banda de valência, já o segundo tem como consequência um estado em formato mais largo na banda proibida logo abaixo 0,5 eV. Nenhum estado na região da energia de Fermi foi criado, embora haja hibridização entre os orbitais de Ti e Fe e Ti e vacâncias de oxigênio, estes geram novos estados eletrônicos proporcionais à concentração de Fe. Já BAKER *et al.* (2017), ao estudarem a influência de íons de Fe na posição da energia de Fermi, concluíram que quando o átomo de Fe está no sítio de Ti (Fe_{Ti}), este assume valências que podem varia de +1 a -2 em seu novo estado energético em meio à banda proibida, este fica na posição de 1,7 eV acima do topo da banda de valência. LI *et al.* (2019), objetivando a aplicação de estruturas de SrTiO₃ no compartimento anódico de uma SOFC, inseriram cátions de ferro no sítio B e concluíram que a condutividade aumentou proporcionalmente com o aumento da concentração de impureza e aumentou com o acréscimo de temperatura até o máximo por volta de 800 °C e logo passou a diminuir. Tal perfil de condutividade em relação ao aumento da temperatura indica uma predominância de concentração de buracos como principalmente fonte de geração de condutividade elétrica. O estudo da influência de átomos de Al⁺³ também tem se mostrado representativo na síntese de semicondutores extrínsecos do tipo-p de eletrocerâmicas de SrTiO₃. MORIN E OLIVER (1973) estudaram a formação de níveis energéticos na banda de proibida com a introdução de átomos de alumínio. Um nível energético de buracos (também chamada de armadilha de elétron) foi identificada abaixo do começo da banda de condução com 0,3 eV, tal banda apresentou maior densidade de buracos em 0,09 eV abaixo da condução. Já ZHAO *et al.* (2019) verificaram que a incorporação de Al⁺³ diminui a possibilidade de recombinação entre Ti⁺³ e Ti⁺⁴, porém, em contrapartida, diminui a energia de Fermi em aproximadamente 0,5 eV. A influência dos átomos de alumínio na estrutura dependerá de suas respectivas localizações frente às vacâncias de oxigênio: se a vacância de oxigênio é rodeada por menos de dois íons de Al⁺³, íons adjacentes aceptores de Ti⁺⁴ são formados, gerando um complexo {Ti⁺⁴/V_O}. Porém, devido à baixa energia de Fermi, tais estados não estão permanentemente ocupados por elétrons, e pode, conseqüentemente, promover uma recombinação elétron-buraco. Já BOWES *et al.* (2019) ao publicarem um apanhado de informações físico-químicas e de banda de variados tipos de impurezas em estruturas de SrTiO₃ apresentaram que ao inserir íons de

Al^{+3} no sítio de Ti, a energia de Fermi fica localizada em valores entre 0,01 e 0,15 eV, dependendo do mecanismo de compensação da estrutura para reaver o equilíbrio de cargas.

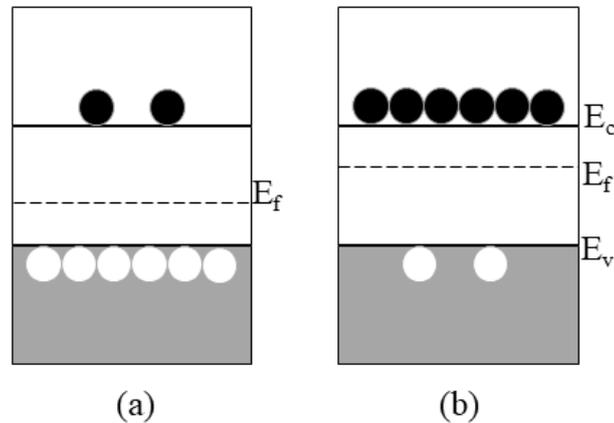


Figura 3.7 – Diagrama de bandas para um semiconductor extrínseco do tipo-p (a) e do tipo-n (b). Adaptado de MELIKOV (2016).

$$\sigma_e \cong p|e|\mu_p \quad \text{Eq. 3.12}$$

3.1.3.1 Semicondutores extrínsecos do tipo-n

Semicondutores extrínsecos do tipo-n são materiais com excesso de elétrons na camada de condução e, por isso, também são chamados de doadores. Esse fenômeno ocorre devido ao fato de que os átomos dopantes que formam esse tipo de material têm número de valência superior ao átomo originário da estrutura, como pode ser visto na Figura 3.6c. A energia de ligação desse elétron em excesso é muito pequena (por volta de 0,01 eV), o que faz com que ele seja facilmente removido do dopante e vá para a banda de condução, sem que haja a formação de um buraco. Para cada elétron que migra para a banda de condução, um novo nível de energia é formado na região superior da banda proibida. A posição precisa destes níveis de energia na banda proibida depende das propriedades químicas da impureza dopante e da sua interação com outros defeitos e outras impurezas. Diferentes dopantes em diferentes sítios intersticiais irão introduzir diferentes níveis de energéticos quando substituídos (MARQUES, 2009). E, como também pode ser visto na Figura 3.6c, a energia de Fermi é deslocada em direção à banda de condução, pois a presença de elétrons livres nesta região faz com que aumente a probabilidade de ocupação eletrônica. À temperatura ambiente, uma alta concentração de elétrons migra para a banda de condução através de ativação térmica da região dos

estados doadores. Assim, o primeiro termo da Equação 3.11 se torna muito maior que o segundo, chegando-se então à Equação 3.13 (CALLISTER E RETHWISCH, 2012).

$$\sigma_e \cong n|e|\mu_e \quad \text{Eq. 3.13}$$

Com o objetivo de sintetizar estruturas eletrocerâmicas semicondutoras extrínsecas do tipo-n, deve-se dopar a rede cristalina de SrTiO₃ com impurezas que apresentem valência maior que a valência do Sr⁺² no sítio A ou maior que a do Ti⁺⁴ no sítio B. No segundo caso, de forma geral, a dopagem favorece a geração de vacâncias e reduz a energia de ativação da banda proibida (LI *et al.*, 2019). Existem estudos promissores acerca da dopagem com nióbio (Nb⁺⁵): ZHANG *et al.* (2008), em seus resultados, mostraram que com a inserção de Nb, o nível de Fermi se desloca consideravelmente em direção à banda de condução, devido ao acúmulo de elétrons que é gerado com a incorporação do defeito. A banda de valência vai consistir nos estados O 2p e banda de condução será formada pelos estados Ti 3d e Ti 4d. Já BLENNOW *et al.* (2008) estudaram o transporte de defeitos e de elétrons em estruturas de SrTiO₃ dopadas com Nb, os autores evidenciaram que a concentração de Nb afeta diretamente a densidade de estados perto da energia de Fermi, a alterando para energias mais próximas da banda de condução. Frente aos mecanismos de compensação, só há a presença de compensação eletrônica (átomos de Ti⁺⁴ são reduzidos a Ti³⁺), não havendo formação de vacâncias. Já os átomos de Nb permanecem com oxidação fixa e a pressão parcial de oxigênio não tem influência direta na condutividade. Os autores também encontraram evidências de que a presença de nióbio intensifica a sobreposição dos orbitais atômicos de Ti, intensificando a capacidade condutiva do material. Já OZDOGAN *et al.* (2012) evidenciaram que, além dos níveis de energia citados anteriormente, o nióbio influencia mais na banda de condução através da sobreposição dos estados energéticos Ti 3d e Nb 4d do que na banda de valência. BLENNOW *et al.* (2008), ao aplicar estruturas de SrTiO₃ dopado com Nb no sítio B em anodos de SOFC, não obtiveram atividade catalítica suficiente para as reações de oxirredução. Outros cátions também já foram testados como dopantes no sítio B de SrTiO₃, como por exemplo o estudo realizado por MIKULA *et al.* (2018) sobre a dopagem com cromo. Neste trabalho, os autores confirmaram que o íon de cromo irá substituir apenas os sítios de Ti e que o aumento da concentração de cromo eleva a concentração de vacâncias de oxigênio na estrutura. E SMITH *et al.* (2011) estudaram o efeito da dopagem com tântalo na operação como

anodo de uma SOFC e se obteve boa compatibilidade química com o eletrólito de YSZ no decorrer dos ciclos redox.

Quanto à dopagem do sítio A, existem muitos estudos referentes à inserção de lantânio como doador de elétrons. BISWAS *et al.* (2013) ao estudarem esta estrutura com 10% de dopante encontrou energia de Fermi de 0,2 eV a partir da base da banda de condução. Os autores afirmaram que transportadores de carga negativa foram inseridos de maneira satisfatória na estrutura pela incorporação dos íons de La e que a banda de condução é constituída principalmente dos orbitais 3d e 5d (provenientes do Ti), já as contribuições dos orbitais s e p são mínimas. A condução se realiza principalmente em orbitais híbridos de Ti-O que os autores chamam de canais. Já HASHIMOTO *et al.* (2005) estudaram como a condutividade do material se comportava frente à mudança de temperatura e atmosfera e chegaram à conclusão de que quando a condutividade do material é analisada em atmosfera redutora a estrutura sofre uma histerese significativa na dependência com a temperatura e que acima da concentração de 3% de La, o material apresenta condutividade pouco dependente da temperatura ou da pressão parcial de oxigênio. Também concluíram que uma atmosfera oxidante favorece o excesso de cargas, o que causa uma compensação com a formação de uma fase secundária de SrO, levando à diminuição da condutividade eletrônica. MARINA *et al.* (2002) concluíram que SrTiO₃ dopado com La apresenta condutividade total mais elevada quando está em atmosfera redutora. Porém, LI *et al.* (2010) reportou que a sinterização em atmosfera redutora compensa as deficiências no sítio A por reorganização de carga, gerando vacâncias de oxigênio e aumentando a valência dos átomos de titânio. Por isso, uma vez que as deficiências no sítio A aumentam, a condutividade iônica também aumenta (pois é proporcional à concentração de vacâncias) e a condutividade eletrônica diminui (por haver menos possibilidade de troca entre as valências +3 e +4 de titânio).

Outro íon que tem mostrado potencial na dopagem do sítio A de estruturas de SrTiO₃ é o ítrio. A estrutura de banda de tal material foi estudada por DROZDZ *et al.* (2017), os autores evidenciam que, ao introduzir tal dopante, há um deslocamento do nível de Fermi da banda proibida para a banda de condução. Um aumento na concentração de Y, intensifica esse deslocamento para energia mais elevadas da mesma banda e diminui a curvatura do formato da banda próxima à base da banda condutiva. A Figura 3.8 mostra a distribuição de densidade de estados permitidos em função da energia de Fermi, ou seja, a quantidade de elétrons em cada nível energético.

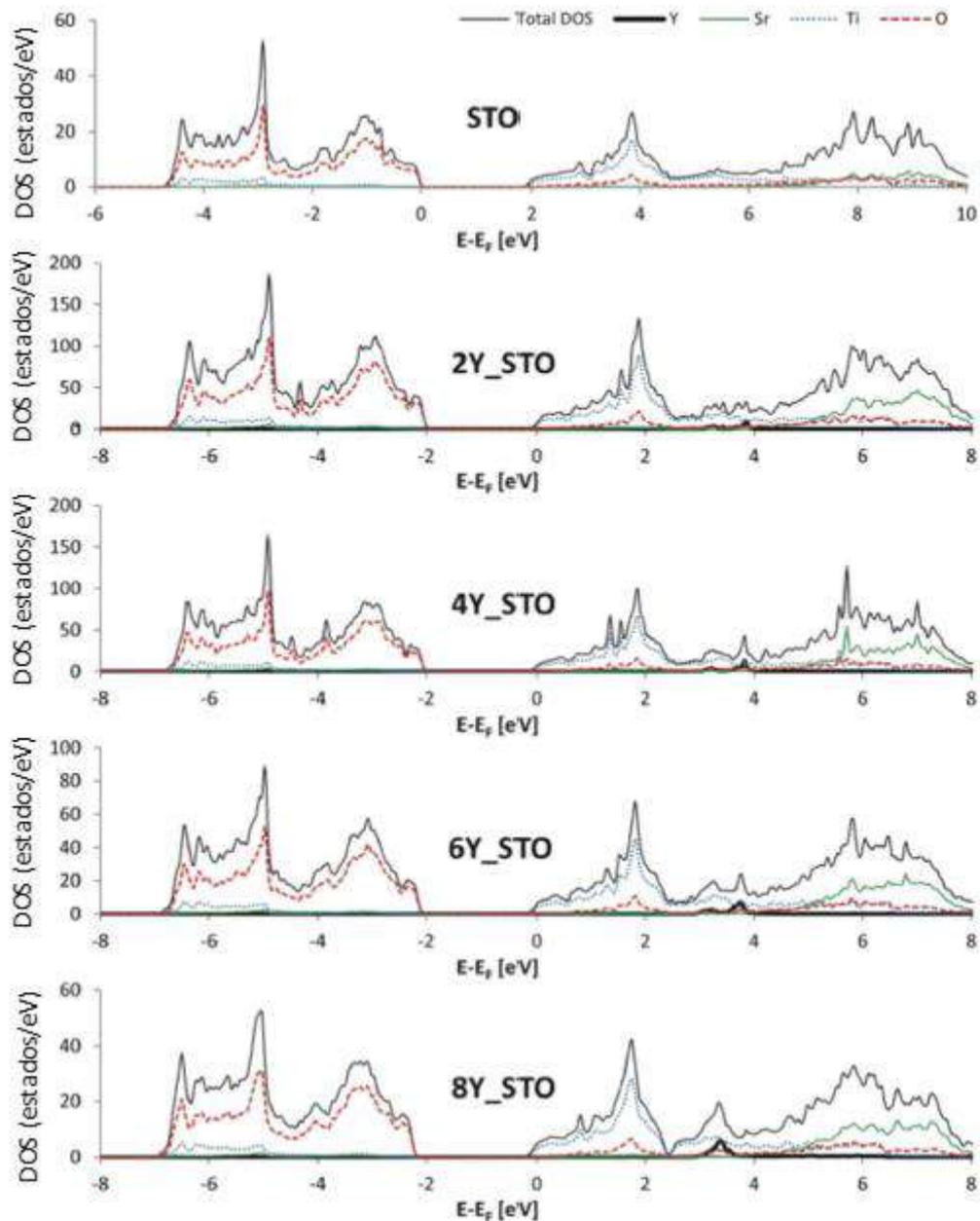


Figura 3.8 – Distribuição de estados permitidos para a estrutura de SrTiO₃ dopada com Y na concentração de 0 a 8%. Adaptado de DROZDZ *et al.* (2017).

Os valores apresentados no eixo do x consistem na subtração da energia no ponto e da energia de Fermi, em outras palavras, valores negativos representam os estados presentes na banda de valência e seu topo, o valor de zero representa a posição da energia de Fermi e os valores positivos se referem à banda de condução e sua base. Segundo a Figura 3.8, na região do topo da banda de valência os estados são predominantemente provenientes do estado 2p do oxigênio, já a contribuição dos outros elementos é pouco significativa. À medida que a análise segue para a base da banda de condução os estados permitidos são predominantemente provenientes dos estados 3d do

titânio. Os estados permitidos provenientes do Y tornam-se mais presentes à medida que sua respectiva concentração é acrescida. Pode-se notar que a introdução de Y na estrutura acrescenta novos estados permitidos no diagrama de bandas e, ao mesmo tempo, não altera de nenhuma forma as distribuições já existentes.

Já SHAN E YI (2015) avaliaram a condutividade eletrônica de estruturas de SrTiO_3 co-dopadas com Y e In, em função da temperatura, encontrando condutividade eletrônica máxima na faixa de temperatura entre 400 e 500 °C. CHEN *et al.* (2015) observaram que estas estruturas apresentam comportamento de condução metálica a partir da temperatura de aproximadamente 300 °C, com condutividade máxima também nesta temperatura, porém não avaliou o comportamento em temperaturas acima de 700 °C. CHEN *et al.* (2015) também evidenciaram que a concentração de íons Ti^{3+} aumenta com o aumento de dopante até o valor de 8%, depois se mantém constante devido à formação de fase secundária de pirocloro $\text{Y}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$. Embora esses estudos abordem a condutividade eletrônica do material frente ao efeito da temperatura e da concentração de dopante, há pouquíssimas informações acerca da influência dos parâmetros de processamento (como nas etapas de calcinação e sinterização) sobre as propriedades elétricas do material.

3.1.4 Condutividade iônica de semicondutores

Sob a ação de um campo elétrico, cátions e ânions são capazes de migrar e/ou se difundir em uma rede cristalina, isso ocorre devido a suas respectivas cargas elétricas (CALLISTER E RETHWISCH, 2012). A condutividade iônica de semicondutores ocorrerá sempre através dos defeitos presentes na estrutura do material, uma vez que um sólido arranjado em átomos em posições regulares e periódicas, sem a presença de falhas, não apresenta espaço para a migração iônica (KUMAR E YASHONATH, 2006). O movimento de cargas catiônicas e aniônicas terá direções opostas entre si, e a condutividade elétrica total de um material iônico será o somatório da condutividade iônica e da eletrônica, como já apresentado na Equação 3.1. Muitas vezes o espaço entre os átomos em uma rede cristalina é suficiente apenas para a vibração em meio a posição de equilíbrio. Entretanto sob qualquer temperatura acima de 0 K há a presença de defeitos. O grau de desordem pode variar de acordo com três fatores: natureza do material, temperatura e pressão. Dois tipos de defeito são importantes para a condutividade iônica, ambos pontuais: defeito de Schottky e de Frenkel (VAN GOG E

HUIS, 2019). O primeiro ocorre quando um par de íons (cátion e ânion) deixam suas posições da estrutura, criando a imperfeição. Já o segundo ocorre quando há a migração de um íon a partir de sua posição regular, criando sítios intersticiais. Ambos os defeitos resultam na formação de vacâncias que podem ser utilizadas pelos íons para a condução através de um salto iônico de sua posição original para a vacância. Deixando o sítio original vazio, que servirá de vacância para outro íon e, conseqüentemente, surgindo a migração de vacâncias em direção oposta à direção dos íons. Segundo (KUMAR E YASHONATH, 2006), os materiais cristalinos condutores iônicos podem ser classificados em três tipos:

- (i) Tipo I: Estes são sólidos com baixa concentração de defeitos ($\sim 10^{18} \text{ cm}^{-3}$) em temperatura ambiente. Apresentam normalmente baixa condutividade iônica. Exemplos: NaCl, KCl;
- (ii) Tipo II: Sólidos iônicos com alta concentração de defeitos, tipicamente em aproximadamente 10^{20} cm^{-3} em temperatura ambiente. São bons condutores iônicos em temperatura ambiente e possuem condução alta em temperaturas mais elevadas. Exemplos: YSZ, CaF_2 ;
- (iii) Tipo III: São os melhores condutores iônicos, eles apresentam uma subestrutura com a presença de pelo menos um tipo de íon em posição altamente deslocalizada em relação aos sítios disponíveis. Apresentam concentrações iônicas de 10^{22} cm^{-3} . Exemplos: Na- β -alumina, RbAg_4I_5 .

A Equação 3.14 apresenta a expressão de Nernst-Einstein que relaciona a condutividade iônica com as características do sistema.

$$\sigma_i = \frac{n_i q^2 D_i}{kT} \quad \text{Eq. 3.14}$$

Onde n_i é a densidade de íons, q é a carga do íon, D_i é o coeficiente de difusão iônica que é calculado pela Equação 3.15.

$$D_i = \frac{z n_i c (1-c) a_i^2 v}{kT} \quad \text{Eq. 3.15}$$

Onde z é o número de sítios disponíveis próximos da vizinhança com densidade N , c é a concentração iônica, a_i é a distância entre os sítios e v é a frequência de saltos, que é definida pela Equação 3.16.

$$\nu = \nu_0 e^{-\frac{E_a}{kT}} \quad \text{Eq. 3.16}$$

Onde ν_0 é a frequência de vibração da estrutura e E_a é a energia de ativação para o salto iônico entre dois sítios. Analisando tais expressões entende-se que a condutividade iônica, além dos fatores já citados, também é dependente da concentração de íons na estrutura, da concentração e disponibilidade das vacâncias e da conexão entre os sítios, de modo a diminuir as barreiras energéticas do salto (transições dos íons entre posições vacantes na estrutura cristalina).

Existem alguns estudos acerca da condutividade iônica de estruturas de SrTiO_3 dopadas com diferentes cátions nos sítios A e B, sempre com análises em conjunto com a condutividade eletrônica, ou seja, estruturas de condutividade mista, iônica e eletrônica. A maior parte dos estudos avalia a influência da pressão parcial da atmosfera de oxigênio e da concentração de dopante na rede cristalina. STEINSVIK *et al.* (1997), por exemplo, estudaram a influência da concentração de átomos de ferro como dopante no sítio B com deficiência atômica de Sr no sítio A ($\text{Sr}_{0.97}\text{Ti}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{3-\delta}$) e concluíram que a presença de ferro colabora com o aumento da condutividade iônica, pois aumenta a concentração de vacâncias de oxigênio, diminuindo, assim, a energia de ativação para os saltos. Já LI *et al.* (2010), ao estudarem estruturas de SrTiO_3 dopadas com La, verificaram que a sinterização em atmosfera redutora ativa um mecanismo de compensação de cargas gerando mais vacâncias de oxigênio e aumentando a valência dos átomos de Ti. Frente a estes fatos, os autores concluíram que a deficiência no sítio A diminui a condutividade total, porém aumenta a condutividade iônica. Já GAO *et al.* (2008) ao sintetizarem estruturas de titanato de estrôncio dopadas com ítrio também evidenciaram um aumento na concentração de vacâncias de oxigênio que surgem para compensar a diminuição da concentração de Ti^{3+} . Como esta é responsável pela condução eletrônica, como visto na densidade de estados da Figura 3.8, acarretará na diminuição de elétrons nos estados permitidos da banda de condução. Uma vez que a compensação é via surgimento de vacâncias, estas colaboram com o aumento da condutividade iônica.

3.2 Espectroscopia de impedância eletroquímica aplicada a estruturas de SrTiO₃

3.2.1 – Conceitos fundamentais de impedância eletroquímica

A espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS) é uma técnica não destrutiva de caracterização com grande potencial para a determinação e avaliação das propriedades elétricas e eletroquímicas de materiais e de suas interfaces com eletrodos condutores eletrônicos (MACDONALD E BARSOUKOV, 2005). Sua vasta gama de aplicações (como materiais sólidos (TRABELSI *et al.*, 2018), heterojunções (BENHALILIBA *et al.*, 2020), baterias (DONG *et al.*, 2020), corrosão (AYAGOU *et al.*, 2019), células a combustível (TIAN *et al.*, 2020), biossensores (YE *et al.*, 2019), entre outros) faz com que seja uma técnica bem estabelecida e cada vez mais difundida e estudada em vários ramos da ciência. Esta é capaz de analisar não só reações eletroquímicas, mas também propriedades de transporte (iônico e eletrônico) de materiais de natureza iônica, semicondutora, mista iônica e eletrônica ou dielétrica, em sua forma sólida ou líquida. As análises EIS são realizadas em um amplo intervalo de frequência, normalmente com diferentes ordens de magnitude (mHz, Hz, kHz e MHz), com um estímulo de potencial e a medida feita diretamente, no domínio da frequência, da diferença de fase (θ) e da amplitude do sinal. Segundo MACDONALD E BARSOUKOV (2005), o alto grau de aplicabilidade desta técnica e os resultados satisfatórios (sejam qualitativos ou quantitativos) são advindos de uma série de características, tais quais:

(i) é uma técnica linear, e, por consequência, os resultados podem ser interpretados por meio da Teoria dos Sistemas Lineares;

(ii) se medido por um intervalo de frequência hipoteticamente infinito, a impedância contém todas as informações que podem ser obtidas por um sistema com perturbação elétrica linear;

(iii) alta eficiência de aquisição de dados experimentais;

(iv) A validação dos dados é completamente definida por transformadas integrais que são independentes dos processos físicos envolvidos.

A definição da impedância tem origem nos estudos de Oliver Heaviside, (físico e matemático inglês, estudioso da teoria dos circuitos elétricos) no período entre 1880 e 1900 (MACDONALD E BARSOUKOV, 2005). Heaviside definiu que impedância elétrica (no domínio do tempo ($Z(\omega t)$)) como a razão entre potencial ($V(\omega t)$) e a corrente elétrica ($I(\omega t)$), como pode ser observado na Equação 3.17.

$$Z(\omega t) = \frac{V(\omega t)}{I(\omega t)} \quad \text{Eq. 3.17}$$

Onde ω é a frequência angular definida pela Equação 3.18 e t é o tempo.

$$\omega = 2\pi f \quad \text{Eq. 3.18}$$

Na análise de EIS, o sistema é deslocado do equilíbrio com a inserção de uma perturbação, esta normalmente é aplicada através de um estímulo de potencial elétrico (na forma da Equação 3.19) e seu resultado é medido na forma de corrente. Tal potencial elétrico de perturbação deve ter uma magnitude permanente e pequena a ponto de não desviar o sistema da linearidade (CIUCCI, 2019), como pode ser observado na Figura 3.9.

$$V(\omega t) = V_m \text{sen}(\omega t) \quad \text{Eq. 3.19}$$

Onde V_m é o potencial elétrico em corrente contínua (CC) e a resposta complexa é obtida em corrente elétrica alternada (CA).

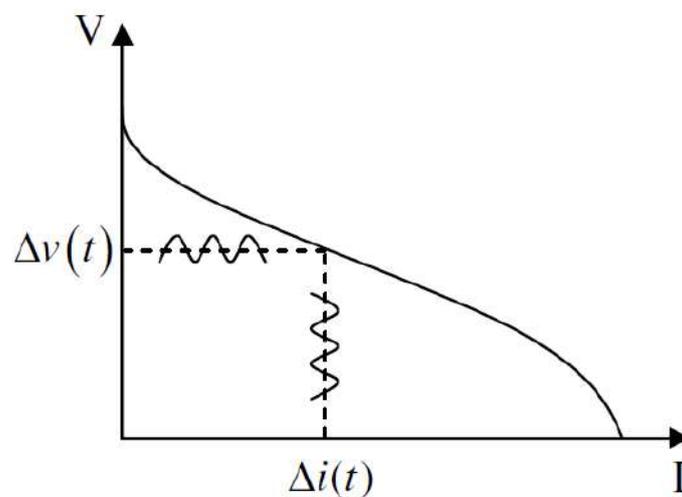


Figura 3.9 - Perturbação senoidal no potencial V e resposta em I . Adaptado de LAI (2007).

Para um melhor entendimento de como se comporta a resposta em corrente de um sistema em estudo com uso de espectroscopia de impedância, analisemos dois casos ideais. O primeiro cenário consiste na excitação por um sinal senoidal de potencial em um circuito composto por um resistor ôhmico com resistência R_{ohm} . Tal resistor é regido pela Lei de Ohm e sua resistividade não é influenciada pelo potencial aplicado, logo a corrente resultante é definida pela Equação 3.20. Neste caso, a função de onda da corrente vai estar em fase com a função potencial, ou seja, não há nenhuma diferença de fase ($\theta = 0^\circ$) ou atraso temporal entre os dois sinais.

$$I(\omega t) = \frac{V}{R_{ohm}} = \frac{V_m \text{sen}(\omega t)}{R_{ohm}} \quad \text{Eq. 3.20}$$

Entretanto, quando se aplica o mesmo sinal senoidal a um capacitor de capacitância C , tem-se que a corrente é proporcional à variação da carga (Q) no tempo, como pode ser visto na Equação 3.21.

$$I = \frac{dQ}{dt} \quad \text{Eq. 3.21}$$

Como se sabe que a carga de um capacitor é proporcional ao potencial aplicado no circuito com um fator de proporcionalidade igual à capacitância C , chega-se na Equação 3.22.

$$I = C \frac{dV}{dt} \quad \text{Eq. 3.22}$$

Substituindo pela função senoidal do potencial, e resolvendo a diferenciação pela transformada de Laplace, tem-se então a maneira com que a função corrente I irá se comportar frente a uma perturbação no potencial elétrico na Equação 3.23. Nota-se, então, que, diferentemente da situação onde o circuito corresponde a apenas um resistor ideal, o capacitor apresenta um deslocamento de fase de $\pi/2$ (90°), fazendo com que haja essa diferença temporal entre as duas ondas, como pode ser observado na Figura 3.10.

$$I = C \frac{d(V_m \text{sen}(\omega t))}{dt} = CV_m \omega \text{sen} \left(\omega t + \frac{\pi}{2} \right) \quad \text{Eq. 3.23}$$

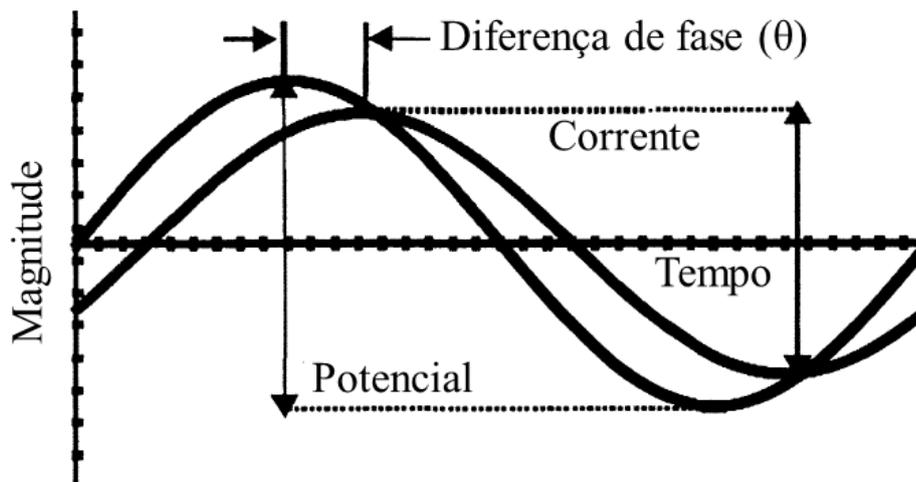


Figura 3.10 – Diferença de fase entre potencial e corrente.

Em suma, tem-se que um sistema composto por um resistor apresenta deslocamento de fase $\theta = 0^\circ$, já um circuito composto por um capacitor apresenta $\theta = 90^\circ$, infere-se então, que qualquer sistema composto por resistores e capacitores irá apresentar um desvio de fase entre 0° e 90° . Por esta razão, a impedância sempre será representada por um vetor quantidade, em que o termo real Z' será a parcela em fase da impedância e o termo imaginário Z'' representará a quantidade fora de fase, como pode ser observado na Equação 3.24. Onde j é definido em termos da Equação 3.25 para ângulos entre 0° e 90° .

$$Z = Z' + jZ'' \quad \text{Eq. 3.24}$$

$$j \equiv \sqrt{-1} = e^{j\frac{\pi}{2}} \quad \text{Eq. 3.25}$$

O vetor impedância também pode ser representado em coordenadas quadráticas, como pode ser observado nas Equações 3.26, 3.27 e 3.28 e na Figura 3.11, no chamado Diagrama de Argand.

$$Z' = |Z|\cos(\theta) \quad \text{Eq. 3.26}$$

$$Z'' = |Z|\sin(\theta) \quad \text{Eq. 3.27}$$

$$\theta = \arctan\left(\frac{Z''}{Z'}\right) \quad \text{Eq. 3.28}$$

Onde $|Z|$ é o módulo ou magnitude da impedância definido pela Equação 3.29:

$$|Z| = \sqrt{(Z')^2 + (Z'')^2} \quad \text{Eq. 3.29}$$

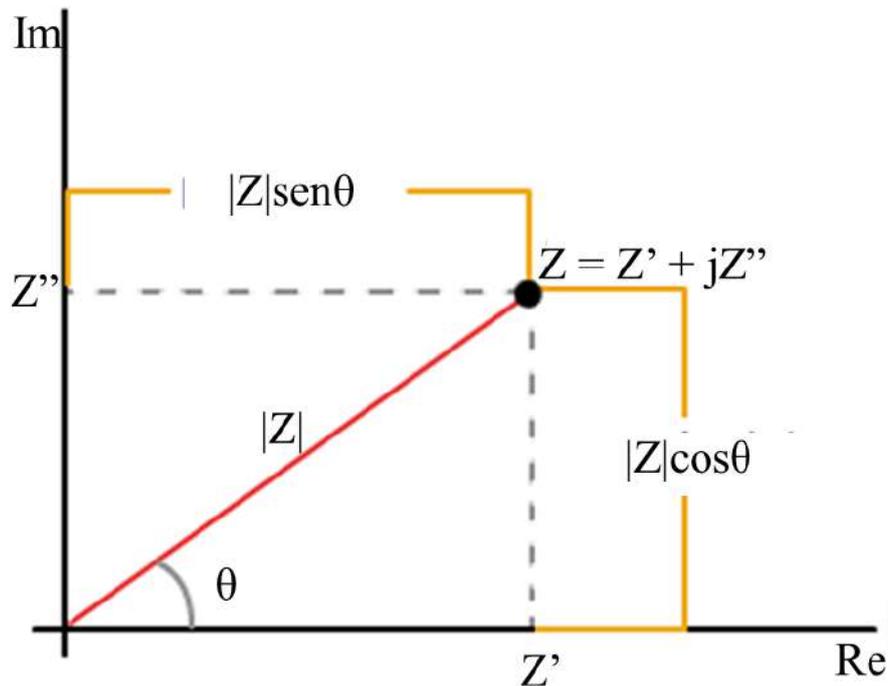


Figura 3.11 – Diagrama de Argand. Adaptado de DURÁN *et al.* (2018).

3.2.2 Estudo da resposta de impedância

O estudo do sinal de resposta de uma análise de impedância é normalmente realizado através de análise gráfica e matemática de algumas funções. Os principais parâmetros que são utilizados são: a frequência f , a magnitude de impedância $|Z|$ e o ângulo de fase θ , além de alguns parâmetros indiretos como a capacitância do sistema C e o fator de perdas dielétricas D . Quando a frequência está explícita (normalmente no eixo das abscissas) tem-se um gráfico do tipo Bode, geralmente em escala logarítmica para facilitar a análise em todas as faixas de frequência, e analisando o comportamento da magnitude da impedância ou o ângulo de fase. Porém, quando se analisa a resposta no formato de impedância complexa, composta pela parte real Z' e pela parte imaginária Z'' , utiliza-se o gráfico tipo Nyquist, no qual a parcela real é considerada no eixo das abscissas, o negativo da parcela imaginária no eixo das ordenadas e a frequência não é explícita, como pode ser visto na Figura 3.12. Dessa forma é possível segmentar e avaliar os diferentes processos que ocorrem na amostra como: reações eletroquímicas, adsorção, difusão de íons, resistência de grão e de contorno de grão, capacitância de grão e de contorno de grão, entre outros.

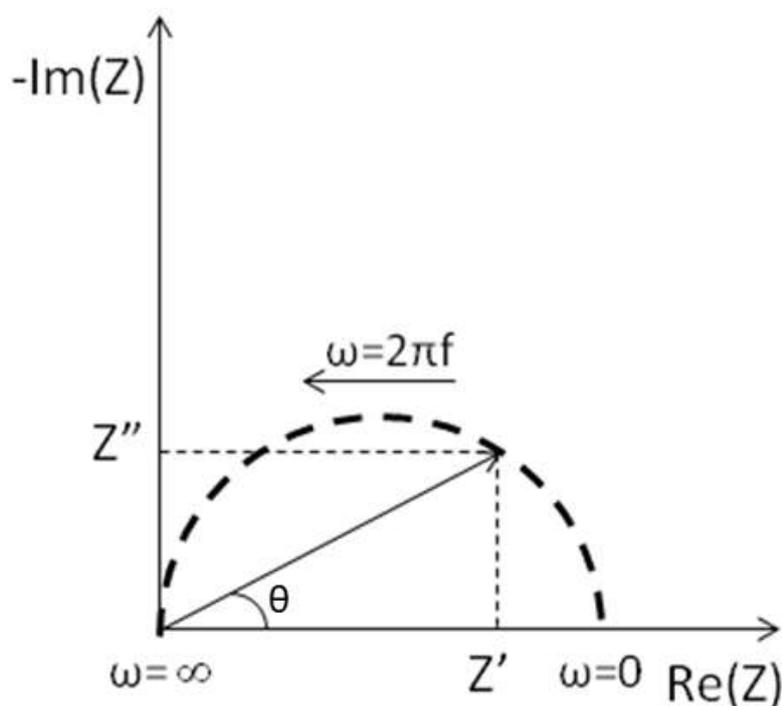


Figura 3.12 – Exemplo de diagrama de Nyquist.

3.2.3 Análise dos resultados de impedância

Na Figura 3.13 é apresentado um procedimento de análise para os resultados obtidos em uma análise de EIS. Os dados são normalmente analisados por um modelo matemático proveniente de uma teoria físico-química e/ou por analogia com o comportamento de circuitos elétricos. Parâmetros que caracterizam esse sistema são obtidos através de regressão não linear, tais valores podem representar fenômenos físico-químicos (velocidades de reação, coeficientes de transferência de massa, entre outros), mas também parâmetros provenientes de circuitos elétricos equivalentes como resistência, capacitância e condutividade (MACDONALD E BARSOUKOV, 2005). Para uma análise confiável de espectroscopia de impedância eletroquímica, o procedimento deve cumprir três requisitos essenciais (MACDONALD E BARSOUKOV, 2005, CIUCCI, 2019 e ROCHA *et al*, 2019):

- (i) Linearidade: A amplitude do potencial aplicado deve ser pequena o suficiente para que a resposta do sistema possa ser considerada linear, porém grande o suficiente para que haja de fato a excitação no sistema e que esta venha gerar uma resposta mensurável;
- (ii) Estabilidade: O estado geral do sistema não deve apresentar mudanças drásticas durante a análise e aquisição dos dados. A violação de

estabilidade normalmente é causada por mudança de temperatura, pressão parcial ou polarização, ou por processos de corrosão ou envelhecimento (BOUKAMP, 1995).

- (iii) Causalidade: A resposta em corrente deve ser diretamente correlacionada com o estímulo aplicado em forma de potencial, para isso deve ser usada gaiola de Faraday para evitar perturbações de sinais externos.

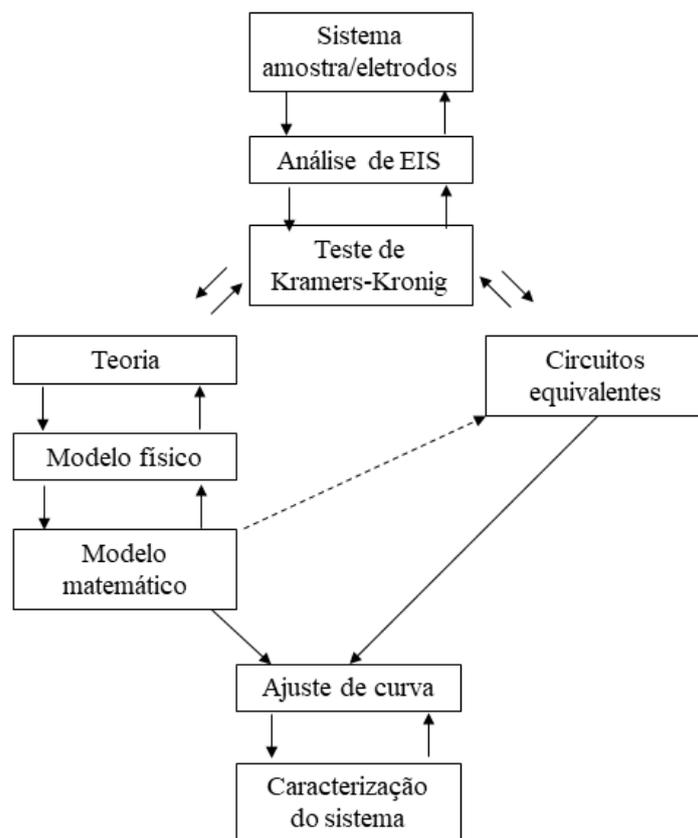


Figura 3.13 – Procedimento de análise dos dados resultantes de EIS.

3.2.4 Teste de Kramers-Kronig

O teste de Kramers-Kronig deve ser aplicado sempre antes da aplicação de modelos matemáticos, ele tem como função determinar a qualidade dos dados obtidos para que se tenha uma regressão não-linear válida. Normalmente, conjuntos de dados apresentam baixa qualidade se forem provenientes de uma análise com alta não-linearidade, sistemas não-estacionários e outros erros sistemáticos adicionados à medida. O teste de Kramers-Kronig consiste na aplicação de uma relação entre os valores da impedância real e da impedância imaginária. Qualquer valor de Z' podem ser derivados dos valores de Z'' com o uso da Equação 3.30.

$$Z'(\omega) = R_\infty + \frac{2}{\pi} \int_0^\infty \frac{xZ''(x) - \omega Z''(\omega)}{x^2 - \omega^2} dx \quad \text{Eq. 3.30}$$

Onde R_∞ é definido como $Z'(\infty)$. De forma análoga, o termo Z'' é obtido através da Equação 3.31.

$$Z''(\omega) = \frac{2\omega}{\pi} \int_0^\infty \frac{Z'(x) - Z'(\omega)}{x^2 - \omega^2} dx \quad \text{Eq. 3.31}$$

A única desvantagem de se utilizar o teste de Kramers-Kronig é a necessidade de ter dados provenientes de um intervalo de frequência que varia de zero a infinito, o que é experimentalmente inviável. BOUKAMP (1995) apresentou um método para contornar esse problema sem o uso de extrapolações. Para isso, considera-se um circuito em serie –(RC)– para modelar os dados brutos, este circuito, também é chamado de Circuito de Voigt, e é utilizado por ser capaz de ajustar vários fenômenos eletroquímicos de naturezas diferentes, tal circuito pode ser observado na Figura 3.14.

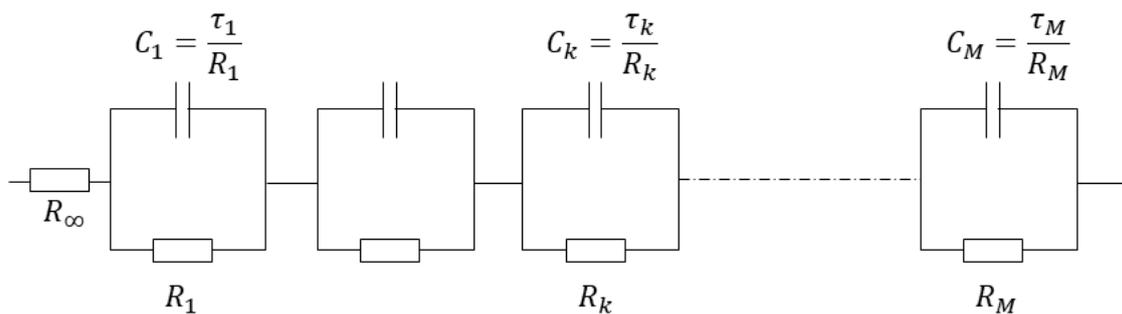


Figura 3.14 – Circuito de Voigt com M –(RC) em séries.

Para cada termo –(RC)- do circuito calcula-se a constante de tempo τ através da relação apresentada na Equação 3.32.

$$\tau_k = R_k C_k \quad \text{Eq. 3.32}$$

Então, usa-se a Equação 3.32 para modelar o circuito de Voigt para k valores de –(RC)- e i valores de frequência. Uma vez que o circuito for completamente modelado pela equação, conclui-se que o teste de Kramers-Kronig pode ser aplicado com os parâmetros encontrados pelo uso da Equação 3.33, incluindo o termo R_∞ . Os resultados do teste de Kramers-Kronig normalmente são apresentados no formato de resíduos dos valores reais e/ou imaginários em função da frequência, tais resíduos são calculados com o uso das Equações 3.34 e 3.35.

$$Z(\omega_i) = R_\infty + \sum_{k=1}^M R_k \left\{ \frac{1}{1+\omega_i^2 \tau_k^2} - j \frac{\omega_i \tau_k}{1+\omega_i^2 \tau_k^2} \right\} \quad \text{Eq. 3.33}$$

$$\Delta Z' = \frac{Z' - Z'_{KK}}{|Z'_{kk}|} \quad \text{Eq. 3.34}$$

$$\Delta Z'' = \frac{Z'' - Z''_{KK}}{|Z''_{kk}|} \quad \text{Eq. 3.35}$$

3.2.5 Circuitos equivalentes

A análise e a interpretação de dados provenientes de testes e ensaios de EIS podem ser tarefas desafiadoras. Esta dificuldade é uma consequência dos inúmeros fenômenos físico-químicos e elétricos que ocorrem em uma amostra que apresenta certo grau de heterogeneidade, tais características geram semicírculos sobrepostos e com ruído (RIBEIRO *et al.*, 2015). Frente a tal cenário, modelos físicos devem ser aplicados aos resultados de impedância eletroquímica de modo a se ter um melhor entendimento (o que pressupõe o estabelecimento de um bom modelo para o sistema material sob análise) e possa proporcionar a separação dos diferentes tipos de fenômenos, principalmente ao que se diz respeito ao interior do grão e contornos de grãos em materiais policristalinos.

O uso de circuitos equivalentes é a forma mais comum e direta de análise e interpretação de resultados de espectroscopia de impedância eletroquímica (BERTEI *et al.*, 2016; KAPPEL *et al.*, 2017). Tal método apresenta demanda por esforços matemáticos relativamente simples, resultando em uma grande quantidade de dados resultantes dos processos envolvidos no sistema, ainda que não esclareça os mecanismos fenomenológicos envolvidos. Nessa abordagem, compara-se o comportamento obtido via EIS que caracteriza o sistema real analisado com os resultantes de simulações de um ou mais circuitos elétricos compostos de componentes elétricos discretos (LAI, 2007), tal circuito pode apresentar componentes como resistores, capacitores, indutores, elementos de fase constante (CPE, do inglês *constant phase element*), entre outros, interconectados em série ou em paralelo (LI *et al.*, 2019, GROSSI *et al.*, 2019). A estrutura destes elementos e seus valores são ajustados a uma curva de forma a representar de maneira satisfatória o comportamento real e imaginário da impedância complexa em função da frequência (CIUCCI, 2019). Antes de entender os circuitos equivalentes como um todo, é necessário analisar cada componente elétrico

discreto individualmente e como ele se comporta em relação à impedância real e imaginária frente às mudanças de frequência:

- (i) Resistor: como já descrito na Equação 3.19, quando um potencial elétrico em forma de onda senoidal é aplicado em um resistor, a corrente também irá responder em forma de onda senoidal e em fase com o potencial. A corrente no resistor reage instantaneamente para qualquer potencial aplicado em qualquer magnitude de frequência. Em outras palavras, a corrente resposta de um resistor ideal é independente da frequência e sua magnitude vai depender apenas do valor da resistência R_{ohm} e do potencial aplicado. Uma vez que o componente responde de forma imediata ao estímulo, o termo imaginário Z'' da impedância é zero, já o termo real é igual à resistência do elemento, definindo então a impedância de um resistor através da Equação 3.36 (LAI, 2007). Por esse motivo o diagrama de Bode de um resistor será apenas uma linha reta (inclinação igual a zero) tanto para a magnitude da impedância (no valor de R_{ohm}), quanto para o ângulo de fase no valor de 0 (LOVEDAY *et al.*, 2004). Já para o diagrama de Nyquist, um resistor ideal irá resultar em apenas um valor em $Z' = R$ e $Z'' = 0$ para todos os valores de frequência.

$$Z_{resistor} = R_{ohm} + j0 = R_{ohm} \quad \text{Eq. 3.36}$$

- (ii) Capacitor: Outro elemento aplicado em circuitos equivalentes é o capacitor. Este consiste, na prática, de duas placas metálicas com um material dielétrico entre elas. Se a área entre os pratos for muito grande e o isolamento muito fino, o dispositivo pode armazenar carga elétrica. Quanto maior a carga, maior a diferença de potencial entre os pratos. Essa habilidade do capacitor de manter a carga é chamada de capacitância (C), sua unidade é Faraday (F), e, por ser uma unidade muito grande, a maior parte dos capacitores apresentam capacitância na ordem de grandeza de μF ou até mesmo nF (WEMAN, 2012). Como já visto na Equação 3.23, a resposta da corrente quando é aplicado um potencial senoidal em um capacitor não é imediata, ou seja, há um atraso temporal, ou uma diferença de fase de 90° . A corrente é dependente da frequência e atinge seu máximo

quando o potencial está variando mais em relação ao valor zero. Ou seja, quanto maior é a frequência, mais rapidamente o potencial é alterado e maior é corrente resposta. Como a impedância é a razão entre o potencial e a corrente (como visto na Equação 3.17), uma maior magnitude de corrente em frequência elevadas acarretará em menores impedâncias no capacitor. À medida que a frequência se aproxima do zero, a corrente tende a zero e a capacitância tende a infinito. A impedância do capacitor é definida pela Equação 3.37 (LOVEDAY *et al.*, 2004). Como a impedância de um capacitor varia com o inverso da frequência, o diagrama de bode para a magnitude de impedância deste dispositivo consistirá em uma linha com inclinação de -1. Já o gráfico referente ao ângulo de fase será uma linha reta e constante no valor de diferença de fase de -90° . Já o diagrama de Nyquist será uma linha vertical no valor de $Z' = 0$, ou seja, à medida que a frequência aumenta o valor de Z'' também diminuirá. Ao se estudar o comportamento de impedância de capacitores frente à variação da frequência, pode-se também relacionar tal grandeza com a constante dielétrica do material e dimensões geométricas do dispositivo através da Equação 3.38.

$$Z_{capacitor} = 0 + j \left(-\frac{1}{2\pi f C} \right) = \frac{1}{j\omega C} \quad \text{Eq. 3.37}$$

$$C = \frac{\epsilon\epsilon_0 A}{d} \quad \text{Eq. 3.38}$$

Onde ϵ_0 é a constante dielétrica (permissividade relativa) do vácuo, ϵ é a constante dielétrica do material (ambas em $F \cdot cm^{-1}$), A é a área das placas (cm^2) e d a distância entre elas (cm).

- (iii) Indutor: Assim como o capacitor, o indutor é um dispositivo para armazenamento de energia. Ele consiste em uma ou várias voltas de um fio ao redor de um núcleo. A energia é armazenada na forma de campo magnético dentro ou ao redor do indutor, sempre que uma corrente passa por um indutor, um campo magnético é criado em um pequeno espaço. Então, quando um potencial é aplicado no indutor, uma corrente começa a ser gerada e cresce gradativamente com o tempo (CHRIST E WERNLI,

2014). Em suma, a aplicação de potencial em um indutor leva à geração de corrente, esta corrente estará fora de fase em $+90^\circ$ e será proporcional à frequência. A impedância de um indutor é dada pela Equação 3.39. Uma vez que esta varia linearmente com o aumento da frequência, o diagrama de Bode para a magnitude da impedância é uma linha com inclinação de $+1$ e a diferença de fase em uma linha reta no valor de $+90^\circ$.

$$Z_{indutor} = 0 + j\omega L = j\omega L \quad \text{Eq. 3.39}$$

- (iv) Elemento de fase constante: Elementos do tipo CPE (simbolizados pela letra Q na configuração de circuitos elétricos) são dispositivos passivos e não intuitivos, foram criados ao se observar a resposta de sistemas do mundo real (LAI, 2007). Tal elemento pode ser visto muitas vezes como um capacitor não ideal, que representa os sistemas não homogêneos do mundo real. A impedância de um CPE é calculada através da Equação 3.40.

$$Z_{CPE} = \frac{1}{Q(j\omega)^n} \quad \text{Eq. 3.40}$$

Onde n é uma constante que varia de 0 a 1. Se $n = 1$, a equação se transforma na Equação 3.37 e $Q = C$ com unidade de capacitância. Para o intervalo de $0 \leq n < 1$, Q tem unidade de $s^n \cdot \Omega^{-1}$, nota-se então que se $n = 0$, o componente se comporta tal qual um resistor puro (HIRSCHORN *et al.*, 2010). A diferença de fase do componente pode ser calculada pela Equação 3.41.

$$\theta_{CPE} = -\frac{n\pi}{2} \quad \text{Eq. 3.41}$$

Esta não idealidade de capacitância, que leva a necessidade de uso de CPE é causada por uma dispersão originada de irregularidades em escala atômica do material e rugosidade na superfície (JORCIN *et al.*, 2005, PAJKOSSY, 2017).

3.2.6 Modelo de Brick Layer

Quando circuitos equivalentes são aplicados aos resultados provenientes de espectroscopia de impedância eletroquímica, deve-se ter algum estudo prévio sobre as características físicas, químicas e morfológicas do material a ser analisado. Como os comportamentos de circuitos equivalentes são utilizados em analogia aos fenômenos de interesse e não demonstram ou esclarecem os fenômenos em si, mais de um circuito pode representar o mesmo perfil obtido experimentalmente. Para o estudo de materiais cerâmicos densos, é atualmente considerado um modelo microestrutural chamado *brick layer*. Esta abordagem foi apresentada pela primeira vez por BAURLE (1969) e foi aperfeiçoada por BEEKMANS E HEYNE (1976) e DIJK E BURGGRAAF (1981), neste modelo, assume-se que o material cerâmico é composto por grãos cúbicos de tamanhos idênticos separados homogeneamente por uma fase contínua de contorno de grão, como pode ser observado na Figura 3.15.

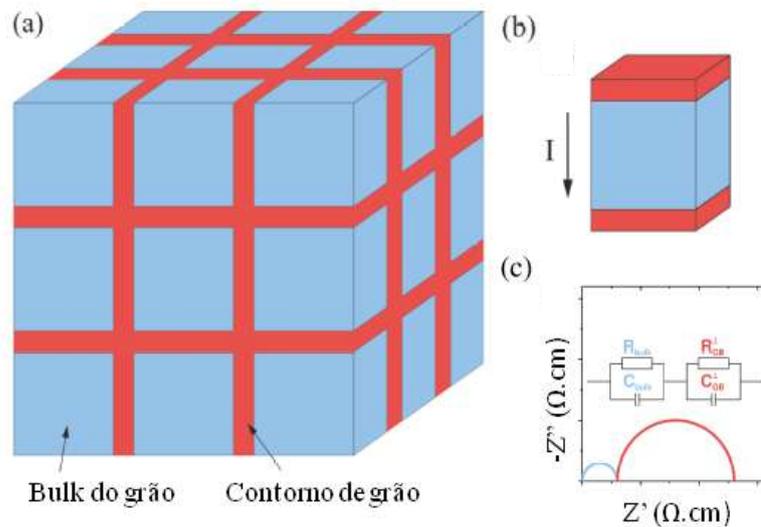


Figura 3.15 - (a) Representação esquemática do modelo de brick layer, (b) possível caminho para a condução elétrica em série através dos contornos de grão e bulk e (c) diagrama de Nyquist correspondente.

Em materiais que apresentam condutividade eletrônica ou mista (iônica e eletrônica), contornos de grãos agem como barreiras ao movimento de transportadores de carga, por consequência camadas resistivas são formadas no interior da estrutura. Frente a isso, o modelo de *brick layer* infere que o vetor corrente (aqui considerado de apenas uma dimensão) pode percorrer a estrutura cerâmica por dois caminhos: o

primeiro (apresentado no item (ii) da Figura 3.15b) considera que o interior do grão e o contorno do grão estão em série e a corrente percorre ambos de forma paralela, gerando dois semicírculos no diagrama de Nyquist (item (i) da Figura 3.15c). Em regiões de frequências maiores, o sinal resposta é dominado pelos processos que ocorrem no interior do grão, já os localizados em baixas frequências são provenientes dos fenômenos presentes na região de contorno de grão. A interseção de tais semicírculos no eixo dos componentes reais da impedância indica a resistência de grão (R_g) e de contorno de grão (R_{CG}), respectivamente. Ambas as resistências diminuem com o acréscimo de temperatura, o que é explicado pelo aumento da mobilidade dos transportadores de carga e pela diminuição da barreira energética que serve como barreira para a difusão destas partículas (TRABELSI *et al.*, 2019). Não só a temperatura afeta a magnitude da resistência de grão e de contorno de grão, mas a composição química da estrutura e a concentração de defeitos também influenciam tais propriedades. TRABELSI *et al.* (2019), ao estudarem o efeito das vacâncias de oxigênio nas propriedades elétricas do $SrTiO_3$, encontraram valores de R_{cg} da ordem de $10^5 \Omega$ e de R_g na magnitude de $10^3 \Omega$. Porém, ao aumentar a temperatura, os valores de R_{cg} diminuem proporcionalmente, e, ao aumentar a concentração de vacâncias de oxigênio, a resistividade do contorno de grão também diminui, porém com muito mais intensidade, indo de 92208Ω para $\delta = 0,075$ para $80,121$ para $\delta = 0,125$. Já KHAN *et al.* (2014) avaliaram a influência da concentração de Ti como dopante em estruturas de céria dopadas com cálcio para uso em eletrólitos e observaram que à medida que se aumenta a concentração de Ti (no intervalo de 0 a 0,8%), a resistência de contorno de grão diminui. A abordagem completa do modelo de *brick layer* consiste no conjunto de um resistor e de um capacitor (muitas vezes substituído por um CPE) em paralelo, para cada volume de controle singular: interior do grão, contorno de grão e interface entre grão e eletrodo, como pode ser observado na Figura 3.16. Lembrando que a escolha entre o capacitor e o CPE é definida não só pela qualidade do ajuste dos dados, mas também pelas características morfológicas do material, uma vez que o CPE consegue simular superfícies com rugosidade, cargas distribuídas no espaço de maneira não homogênea e outros desvios da idealidade.

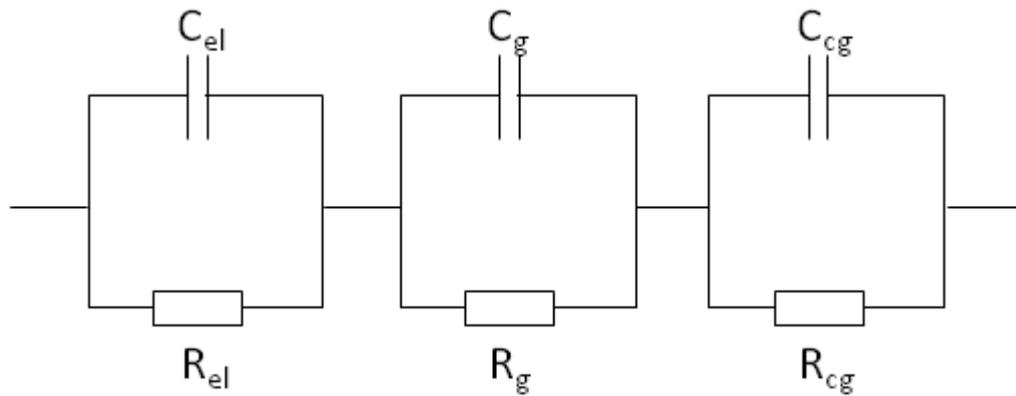


Figura 3.16 - Circuito equivalente referente ao modelo de brick layer.

Onde o subscrito “el” é referente à interface eletrodo/amostra e, de acordo com o material utilizado, pode ser curto-circuitado e, por conseguinte, excluído do circuito equivalente.

Para um melhor entendimento do comportamento elétrico do material, devem ser realizadas análises das propriedades elétricas, sejam elas em função da temperatura ou da frequência. Tais procedimentos visam avaliar a correlação entre as propriedades físico-químicas e morfoestruturais com o desempenho elétrico.

3.3 Materiais e Métodos

3.3.1 Condutividade total pelo método de dois terminais

Amostras de ST, YST04 e YST08 sinterizadas em atmosfera de Ar e de Ar+5% H₂ foram analisadas pelo método de dois terminais em uma estufa, variando-se a temperatura de 300 a 1000 °C em atmosfera de ar. O aparato experimental utilizado para as medidas está apresentado na Figura 3.17.

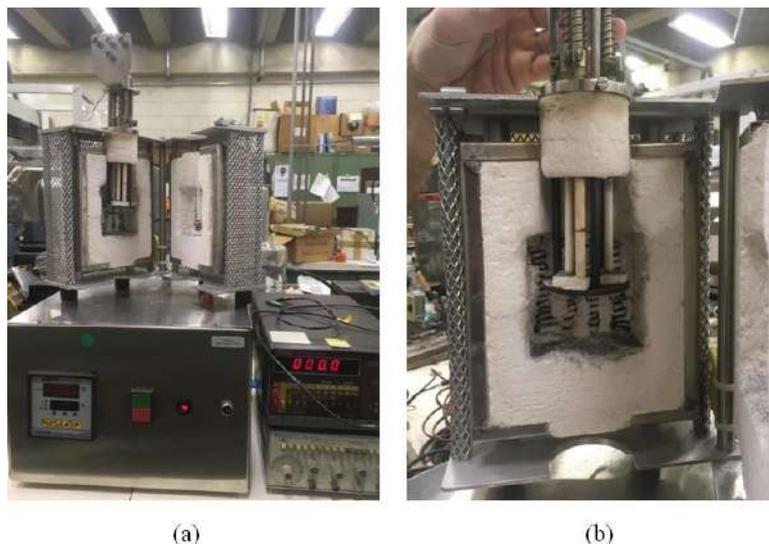


Figura 3.17 – Equipamento de análise de condutividade total: (a) estufa e multímetro e (b) estufa e eletrodos.

Análises de condutividade total utilizando o método de dois terminais (ou também chamado de método de duas pontas) são bastante comuns e de fácil realização. Esta consiste na medida direta da resistividade elétrica volumétrica da amostra, através da diferença de potencial e da magnitude da corrente resultante sob a ação de um campo elétrico de corrente contínua. Para haver uma medida confiável de condutividade em semicondutores, a amostra deve apresentar dimensões geométricas conhecidas com precisão, apresentar quantidade de portadores de carga elevada e a densidade de portadores não deve ser muito afetada por variações de temperatura (GIROTTO E SANTOS, 2002). Na Figura 3.18 é apresentado um esquema experimental para esse tipo de análise, onde os monitoradores de potencial e de corrente podem ser operados por um ou dois multímetros. Os valores medidos de corrente e potencial são aplicados na lei de Ohm (Equação 3.42), onde V é a diferença de potencial, i é a corrente e R_{ohm} é a resistência ôhmica que é, então, calculada.

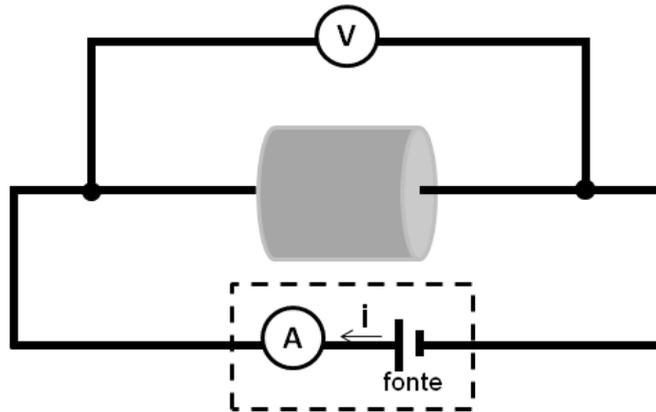


Figura 3.18 – Esquema experimental da análise de condutividade total pelo método dos dois terminais. Adaptado de GIROTTO E SANTOS (2002).

$$V = i \cdot R_{ohm} \quad \text{Eq. 3.42}$$

Para o cálculo da condutividade, primeiro deve-se calcular a resistividade (ρ) da amostra através da Equação 3.43 que relaciona a resistência elétrica com as dimensões geométricas de espessura (L) e área transversal (A) da amostra. E a condutividade (σ) é por fim calculada através da Equação 3.44.

$$R_{ohm} = \rho \frac{L}{A} \quad \text{Eq. 3.43}$$

$$\sigma = \frac{1}{\rho} \quad \text{Eq. 3.44}$$

Com o objetivo de analisar a relação da condutividade com a temperatura, o modelo de Arrhenius foi aplicado utilizando-se da Equação 3.45, onde σ_0 é o fator pré-exponencial, E_a é a energia de ativação, R é a constante universal dos gases e T é a temperatura absoluta.

$$\sigma = \sigma_0 e^{-\frac{E_a}{RT}} \quad \text{Eq. 3.45}$$

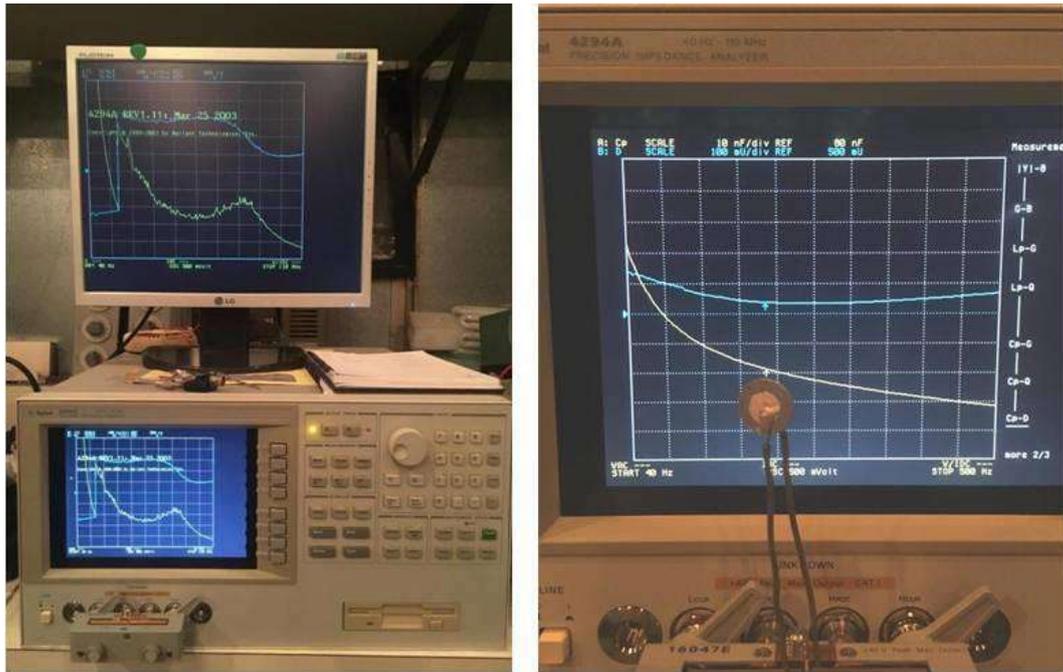
3.3.2 Espectroscopia de impedância eletroquímica

Para a realização das análises de espectroscopia de impedância eletroquímica, as amostras foram acopladas a um sistema composto de dois eletrodos de prata e dois cabos elétricos constituídos de cobre, como podem ser observados na Figura 3.19. Primeiramente, aplica-se uma fina camada de tinta de prata em ambas as superfícies da amostra, a prata é utilizada por apresentar resistividades tão baixas que pode se

considerar desprezíveis ($\rho = 30 \sim 35 \mu\Omega\cdot\text{cm}$ (Sigma Aldrich)). O sistema de amostra e tinta de prata passam por um processo de cura para estabilizar a interface prata/amostra, tal procedimento é realizado durante 3 h em um forno a $500 \text{ }^\circ\text{C}$. Na próxima etapa, os fios de cobre são aderidos a camada de prata e o sistema volta para o forno a $90 \text{ }^\circ\text{C}$, temperatura baixa o suficiente para não danificar a proteção dos cabos, durante 15 h. Os fios de cobre devem ser os mais curtos possíveis para evitar ruídos e interferências (principalmente arcos indutivos em alta frequência) no sinal de resposta do impedancímetro. As análises foram realizadas em um equipamento Agilent 4294A com intervalo de frequência entre 100 Hz e 1 MHz, com excitação de potencial de 0,15 mV, obtendo a resposta ao reestabelecimento do equilíbrio pela alteração da corrente resultante. Objetivando a minimização de ruídos e interferências, as análises foram realizadas em uma gaiola de Faraday. O equipamento fornece a resposta através de diagramas de magnitude de impedância, impedância real e imaginária, capacitância e perdas dielétricas. Detalhes do equipamento, do porta-amostra e da interface com o usuário, podem ser observadas na Figura 3.20.



Figura 3.19 – Amostra após tratamento térmico com eletrodos de prata em ambos os lados e cabos elétricos.



(a)

(b)

Figura 3.20 - Sistema de análise composto por um impedancímetro Agilent 4294A (a) e amostra acoplada ao eletrodo de prata (b).

A fim de se compreender os fenômenos físicos associados à espectroscopia de impedância eletroquímica, também foram representados os espectros, fazendo uso dos diagramas de Nyquist, comparativamente ao comportamento resultante com o modelo de *brick layer*. Foram ajustados os quatro circuitos apresentados na Figura 3.21 no software EQUIVCRT (BOUKAMP, 1986) e EIS Spectrum Analyzer (RAGOISHA E BONDARENKO, 2005). O ajuste foi realizado utilizando-se o algoritmo de Algoritmo de Levenberg–Marquardt (MARQUARDT, 1963) e calculando-se os erros com a função de amplitude, apresentada na Equação 3.46 (RAGOISHA E BONDARENKO, 2005).

$$r_a^2 = \sum_{i=1}^N \frac{(Z_i' - Z_{i,calc}')^2 + (Z_i'' - Z_{i,calc}'')^2}{Z_i'^2 + Z_i''^2} \quad \text{Eq. 3.46}$$

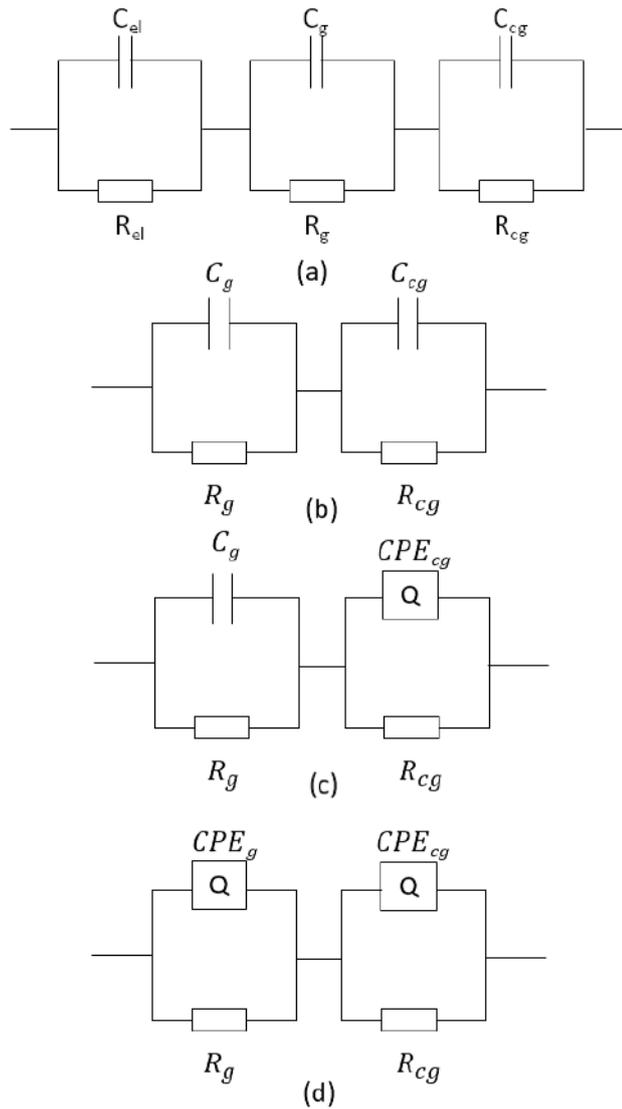


Figura 3.21 – Circuitos equivalentes associados ao modelo de brick layer, onde (a) modelo completo, (b) modelo simplificado, (c) modelo simplificado com um elemento de fase constante e (d) modelo simplificado com dois elementos de fase constante.

3.4 Resultados

3.4.1 Condutividade total pelo método de dois terminais

Nas Figuras 3.22 e 3.23 são apresentados os resultados de condutividade total das amostras de ST, YST04 e YST08 sinterizadas em Ar e Ar + 5% H₂, respectivamente.

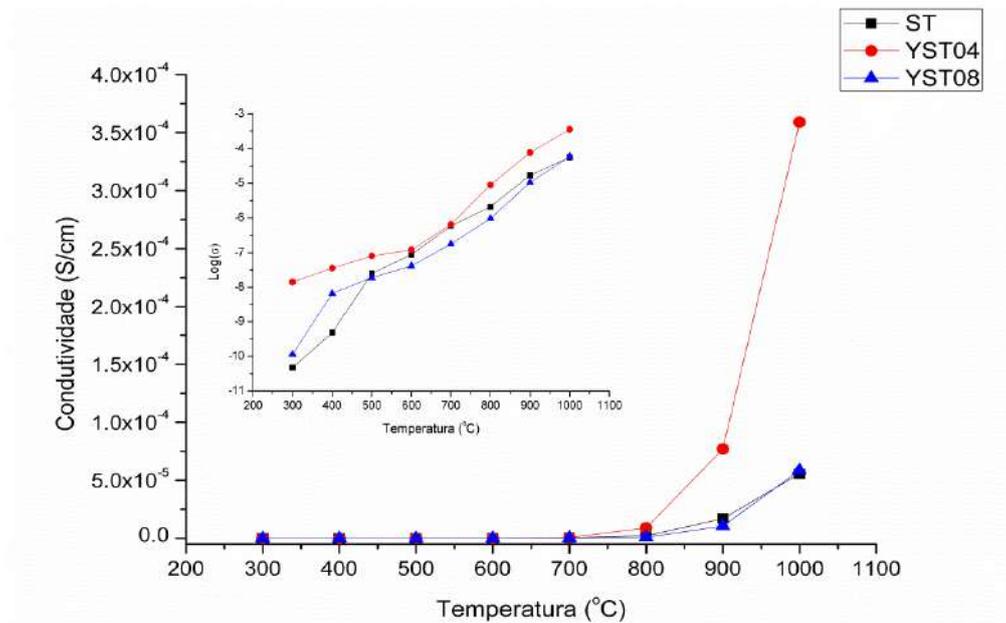


Figura 3.22 – Condutividade em função da temperatura das amostras ST, YST04 e YST08 sinterizadas em Ar. Inset: Condutividade em função T em escala logarítmica.

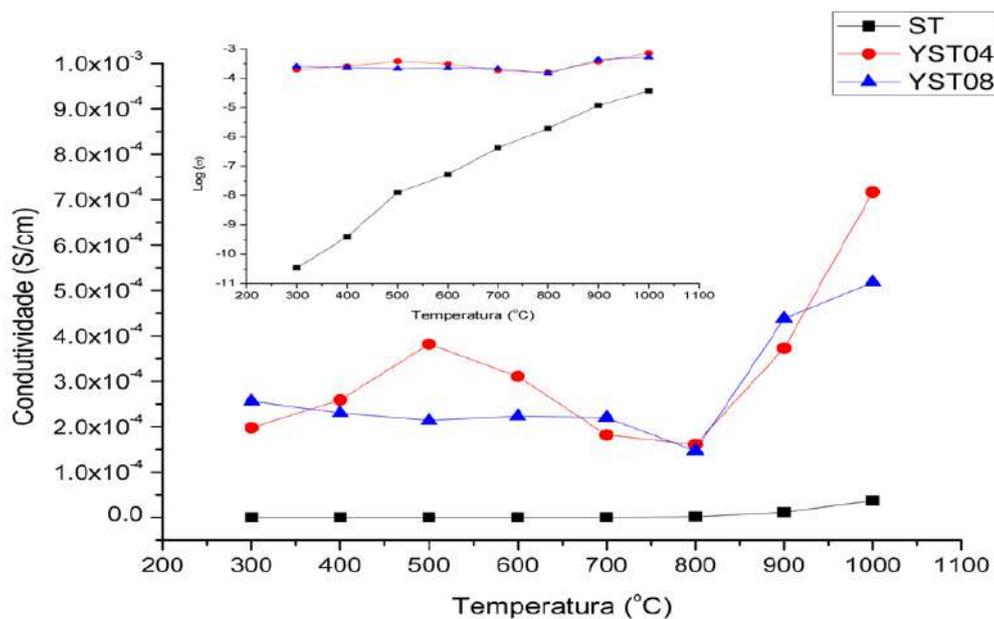


Figura 3.23 – Condutividade em função da temperatura das amostras ST, YST04 e YST08 sinterizadas em Ar+5% H_2 . Inset: Condutividade em função T em escala logarítmica.

Quando comparadas as amostras dopadas com as não dopadas, há um aumento significativo de condutividade total com a inserção de íon dopante, independente da atmosfera de sinterização. Esse efeito pode ser analisado sob o ponto de vista do mecanismo de inserção do dopante na estrutura de perovskita e o consequente surgimento de defeitos cristalinos que contribuem para o aumento da condutividade. À

medida que há a substituição de átomos de Sr^{2+} por átomos de Y^{3+} em sítios atômicos de Sr, ocorre a produção de elétrons, como mostra a Equação 3.47. Tais elétrons ficam disponíveis aos átomos de Ti^{4+} , que são, então, reduzidos a Ti^{3+} , havendo então a compensação eletrovalente da estrutura, demonstrada na Equação 3.47 (LI *et al.*, 2010; LACZ E DROZDZ, 2019). A concentração de Ti'_{Ti} com elétrons localizados confinados na ligação Ti-O é responsável pela condução eletrônica, já a concentração de vacâncias de oxigênio contribui para a condução iônica. Como a mobilidade de vacâncias de oxigênio é muito pequena quando comparada à mobilidade de elétrons, esta terá pouca influência na condutividade, principalmente em temperaturas amenas, em que a concentração de vacâncias não é favorecida.

$$[\text{Ti}'_{\text{Ti}}] = [\text{Y}^{\bullet}_{\text{Sr}}] + 2[\text{V}^{\bullet\bullet}_{\text{O}}] \quad \text{Eq. 3.47}$$

Quando comparadas as curvas de condutividade das amostras de YST04 e YST08, o material com 4% de dopante apresenta caráter mais condutivo que o composto de 8% de Y^{3+} . Isso ocorre devido à formação da fase secundária de pirocloro $\text{Y}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ que apresenta valores de condutividade na ordem de grandeza entre 10^{-6} e $10^{-8} \text{ S.cm}^{-1}$ a 900 °C (GILL *et al.*, 2012). Outra característica que pode ser associada à diminuição da condutividade é o aumento da porosidade nas estruturas dopadas com 8%: como visto na Tabela 2.5, houve uma diminuição considerável na densidade relativa da estrutura nessa concentração de dopante, fato que foi corroborado pelas micrografias apresentadas nas Figuras 2.46 e 2.55. A presença de poros e vazios na estrutura dificulta a condução eletrônica e a migração de vacâncias, aumentando consideravelmente a resistência elétrica total.(ALINEJAD E ZAKERI, 2009).

Ao avaliar a influência da atmosfera de sinterização na condução elétrica total do material, nota-se que os materiais sinterizados em atmosfera levemente redutora apresentam maiores valores de condutividade para as amostras dopadas, porém não influencia de maneira relevante a amostra pura. Esse comportamento ocorre devido ao fato que a amostra de SrTiO_3 puro não apresenta quantidade de defeitos cristalinos suficientes, como vacâncias de oxigênio, para haver dependência em relação à atmosfera de sinterização. A relação da condutividade elétrica com a temperatura das amostras dopadas sinterizadas em atmosfera levemente redutora apresenta comportamentos distintos: em temperaturas baixas (de 300 a 500 °C) a condutividade aumenta com o aumento da temperatura, indicando um mecanismo de condução do tipo

polaron. Os elétrons localizados no sítio de Ti irão saltar entre os estados de oxidação Ti^{3+} e Ti^{4+} através de átomos de oxigênio, conseqüentemente produzindo condutividade elétrica. Com o aumento da temperatura, o processo é termicamente ativado e se torna cada vez mais simples. Tal fenômeno também é favorecido com o aumento de concentração de Y^{3+} na rede cristalina, pois esta aumenta a concentração de Ti^{3+} . Este processo acontece até uma temperatura crítica de aproximadamente 500 °C, então a mobilidade dos elétrons é afetada pelo aumento de colisões, fazendo com que haja um decréscimo na condutividade eletrônica. Após a temperatura de 800 °C, a condutividade volta a aumentar com o acréscimo de temperatura, isso ocorre devido à excitação total dos carregadores de carga, sejam eles elétrons ou vacâncias de oxigênio (que em temperaturas elevadas têm seu surgimento favorecido) e a transposição da energia de banda proibida. LI *et al.* (2009), ao estudarem perovskitas de $SrTiO_3$ dopadas com La^{3+} , obtiveram o mesmo comportamento de condutividade atribuído ao mecanismo do tipo *polaron*, porém com a temperatura entre 300 e 400 °C de condutividade máxima. Já FU *et al.* (2008), ao estudarem $SrTiO_3$ dopado com Y^{3+} , obtiveram valores de condutividade elétrica para 3,5% e 7% na mesma ordem de grandeza dos valores encontrados neste trabalho.

A relação linearizada entre o $\ln(\sigma.T)$ e $1/T$ é apresentado na Figura 3.24. Tal linearização tem o objetivo de resolver a equação de Arrhenius (mostrado na Equação 3.45) a fim de obter-se as energias de ativação características de cada amostra. Na Figura 3.25 é apresentada a relação entre a energia de ativação proveniente do modelo de Arrhenius e a concentração de dopante para as estruturas sinterizadas em Ar e Ar+5% H_2 . Nota-se que a presença de dopante diminui significativamente a energia de ativação, nas estruturas sinterizadas em atmosfera inerte, houve um pequeno acréscimo na amostra com 8% de dopante quando comparada à amostra de 4%. Isto é, mais uma vez, atribuído à presença da fase secundária de pirocloro que apresenta caráter isolante e a diminuição da densidade relativa, como visto na Tabela 2.5 e evidenciado nas cinéticas de sinterização apresentadas na Figura 2.34 e no perfil de taxa instantânea mostrado na Figura 2.37. Em atmosfera levemente redutora, esse fenômeno de inibição provocado pela estrutura de $Y_2Ti_2O_7$ é amenizado devido à maior formação de vacâncias de oxigênio na superfície do material. No estudo da energia de ativação também não houve diferenciação dos valores encontrados para a amostra de ST em Ar ($128,60 \pm 6,33 \text{ kJ.mol}^{-1}$) e Ar + 5% H_2 ($128,80 \pm 5,86 \text{ kJ.mol}^{-1}$), isto comprova, mais

uma vez, que a atmosfera influencia a estrutura apenas quando há a presença de defeitos na superfície da amostra. Tais resultados estão de acordo com valores encontrados na literatura: para SrTiO_3 , ABRANTES *et al.* (2000) encontraram $99,5 \text{ kJ.mol}^{-1}$ para uma amostra de 80% de densidade relativa e RUIZ-TREJO *et al.* (2016) encontraram 95 kJ.mol^{-1} para uma amostra com 66% de densidade relativa. Os corpos sinterizados neste trabalho apresentam densidade de 97,45% para amostra de ST sinterizada em Ar e de 99,98% para a amostra de ST sinterizadas em Ar + 5% H_2 , como visto na Tabela 2.4.

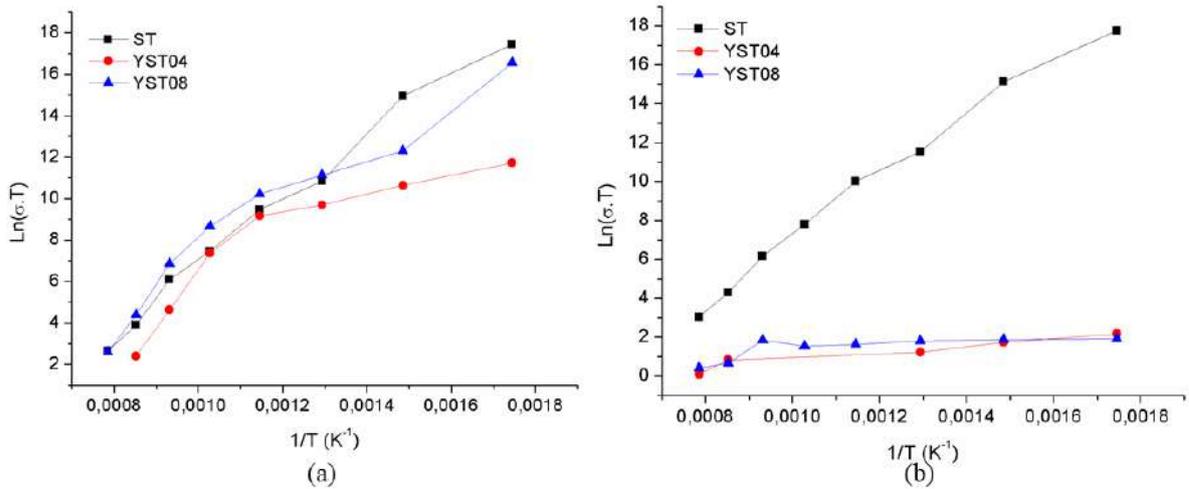


Figura 3.24 Curva linearizada do modelo de Arrhenius para as amostras sinterizadas em Ar (a) e Ar + 5% H_2 (b).

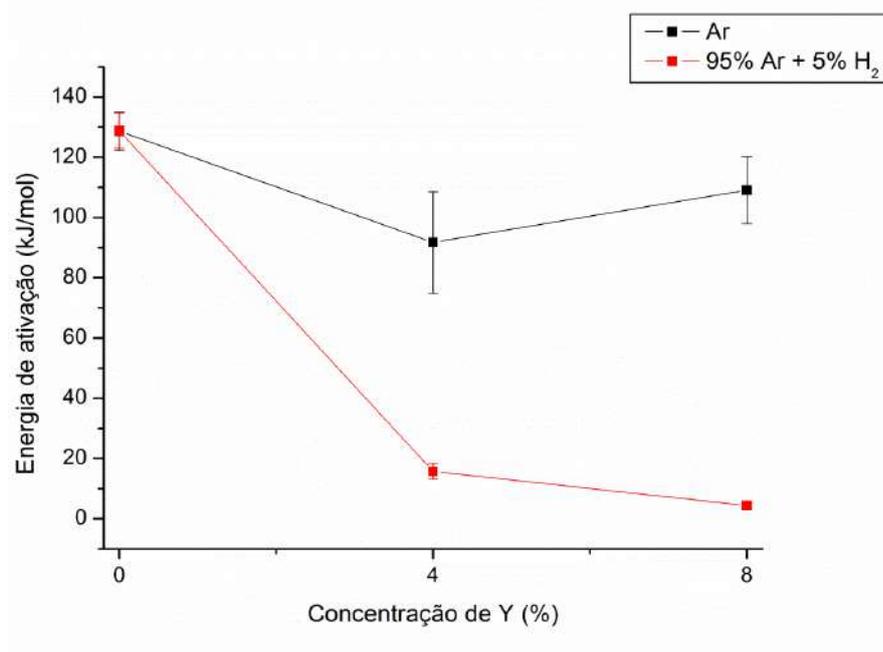


Figura 3.25 – Energia de ativação das amostras de ST, YST04 e YST08 calcinadas em Ar e Ar+5% H_2 .

3.4.2 Espectroscopia de impedância eletroquímica

3.4.2.1 Diagramas de Bode para impedância

Resultados de espectroscopia de impedância nas atmosferas inerte e levemente redutora foram analisados a partir dos perfis mostrados nas Figuras 3.26 e 3.27, respectivamente, para se obter uma relação mais direta da influência da frequência em relação e o módulo de impedância específica das amostras. Todas as amostras apresentaram um comportamento de impedância puramente capacitivo, com formação de dupla camada elétrica na região intergranular e na interface eletrodo/eletrólito, pois a magnitude do módulo tem uma relação inversamente proporcional ao acréscimo de frequência. Em altas frequências, atinge um valor quase constante (região de *plateau*), mostrando um componente resistivo (BHATTACHARYA *et al.*, 2016) que é atribuído à resistência de polarização (R_p) na estrutura. A resistência de polarização é referente à restrição à transferência de carga elétrica entre o eletrólito e o eletrodo após a perturbação do sistema pelo campo elétrico externo. À medida que o sistema volta para o estado de equilíbrio, elétrons devem ser transferidos como forma de compensação através da interface eletrólito/eletrodo (SCHUK *et al.*, 1994). Nota-se também que, no intervalo de frequência estudado, não houve interferência de efeitos indutivos em regiões de alta frequência, evidenciando um resultado confiável e com ausência de ruídos. Efeitos indutivos indicam interferências na análise e são normalmente provocados pelo comportamento indutivo de sinais externos, fios elétricos e do próprio eletrodo. Para ambas as atmosferas de sinterização, a magnitude da impedância diminuiu com o aumento da concentração de dopante, porém as amostras sinterizadas em atmosfera levemente redutora (Figura 3.27) apresentaram valores menores quando comparadas às amostras sinterizadas em atmosfera inerte e isso ocorre devido à formação de vacâncias de oxigênio que é favorecida na presença de hidrogênio. Esse fenômeno é claramente notado ao se comparar as amostras de YST04 de ambas as atmosferas: na frequência de 100 Hz, obteve-se $2,03 \times 10^8 \Omega \cdot \text{cm}$ para a amostra sinterizada em Ar e $2,60 \times 10^7 \Omega \cdot \text{cm}$ para a amostra sinterizada na presença de hidrogênio.

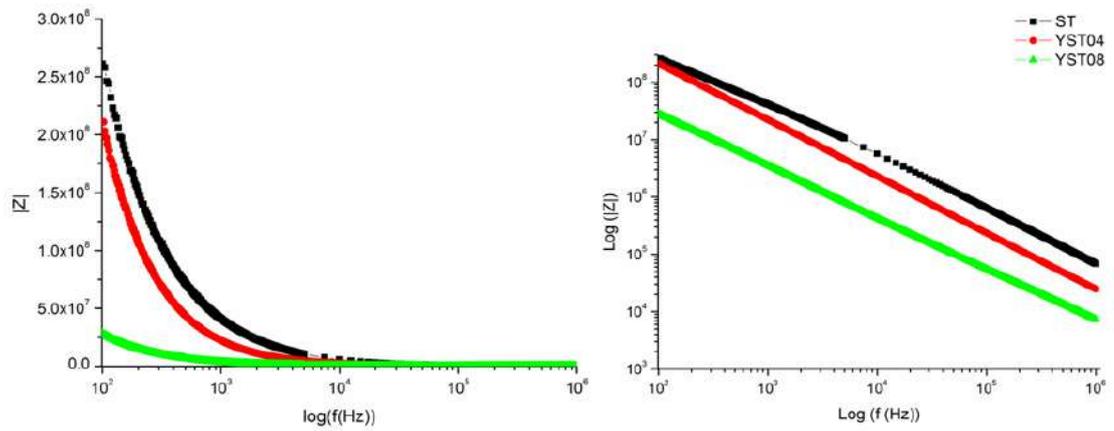


Figura 3.26 – Diagrama de Bode das amostras de ST, YST04 e YST08 sinterizadas em Ar.

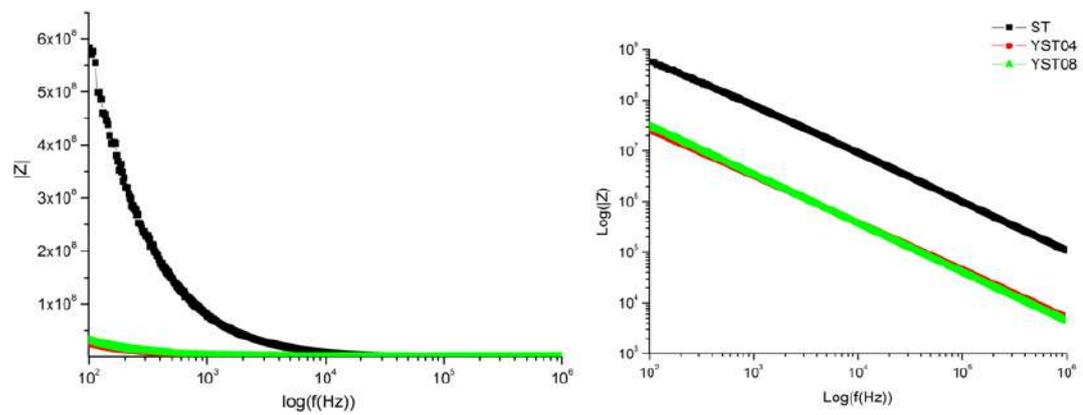


Figura 3.27 – Diagrama de Bode das amostras de ST, YST04 e YST08 sinterizadas em Ar+5% H₂.

3.4.2.2 Teste de Kramers-Kronig

Na Figura 3.28 são apresentados os resultados dos ajustes dos dados provenientes do diagrama de Nyquist em termos da função de Kramers-Kronig apresentada na Equação 3.30.

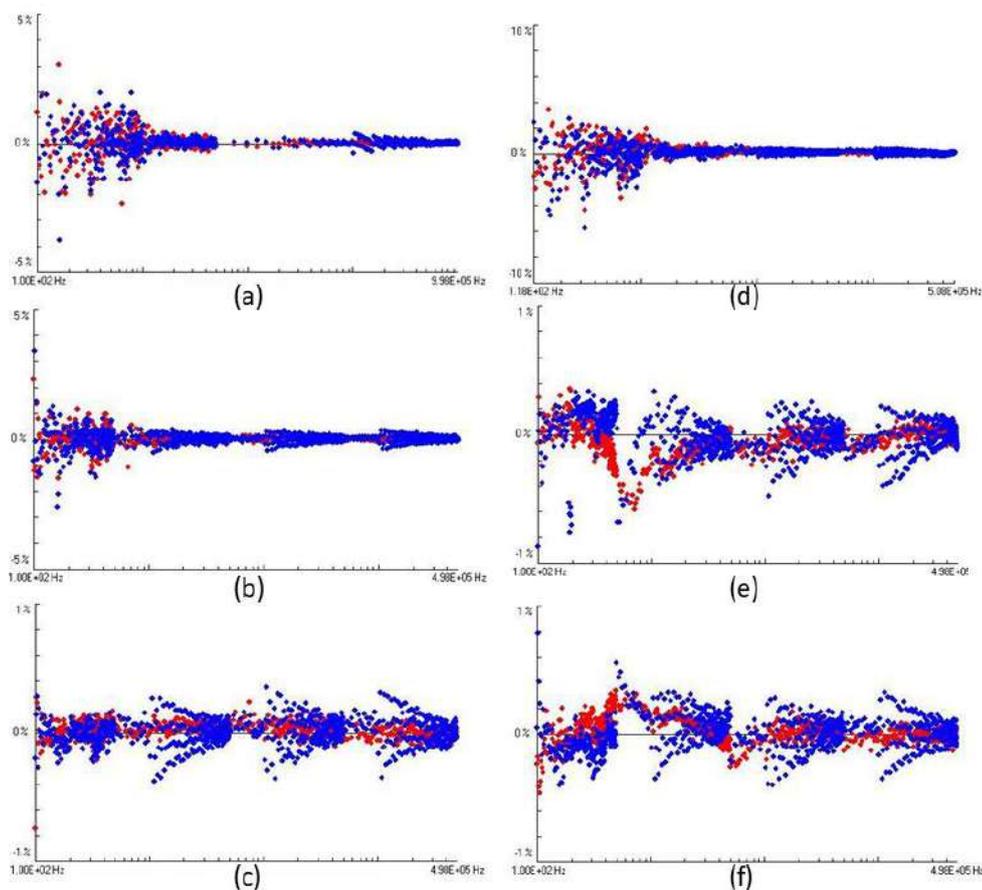


Figura 3.28 – Teste de Kramers-Kronig para as amostras sinterizadas em Ar de ST (a), YST04 (b) e YST08 (c) e para as amostras sinterizadas em Ar+5% H₂ de ST (d), YST04 (e) e YST08 (f).

De forma geral, todas as curvas (azul para resíduos provenientes das curvas da parcela real da impedância e vermelho para a parcela imaginária da impedância) apresentaram resíduos com pouca intensidade e sem nenhum tipo de comportamento tendencioso. Para a concentração de 0% de dopante não há grande diferença nos valores de resíduos das amostras sinterizadas na atmosfera inerte (Figura 3.28a) ou na levemente redutora (Figura 3.28b), ainda que, quando comparadas com as outras amostras, estas apresentem uma distribuição de resíduos mais ampla. Quando se analisa as amostras de YST04 sinterizadas em Ar (Figura 3.28b) e Ar+5% H₂ (Figura 3.28e), nota-se que a última apresentou menor intensidade nos desvios provenientes da função de Kramers-Kronig, isso ocorre devido a superfície mais homogênea, evidenciada na microscopia da Figura 2.43, que acarreta em um melhor contato entre o eletrólito (amostra) e os eletrodos de prata. Por último, as amostras dopadas com 8% de ítrio e sinterizadas em argônio (Figura 3.28c) e argônio e hidrogênio (Figura 3.28f) apresentaram todos os valores menores que 1% e sem comportamento tendencioso. Já

na Tabela 3.2 estão apresentados os valores de χ^2 provenientes do ajuste, confirmando uma boa qualidade da regressão, mostrando que a análise de espectroscopia de impedância apresentou baixo índice de ruídos e de interferências, ou seja, toda a resposta de impedância é proveniente unicamente do estímulo. A qualidade dos dados também mostra que o estímulo de potencial é pequeno suficiente para ser linear e que a amostra não passa por nenhuma mudança de temperatura ou degradação que venha a prejudicar a estabilidade do resultado (BOUKAMP, 1995).

Tabela 3.2 – χ^2 provenientes dos ajustes dos dados na função de Kramers-Kronig.

Concentração de Y (%)	Ar	Ar+5% H ₂
0	2,90E-05	5,08E-05
4	1,70E-05	4,00E-06
8	1,50E-06	3,00E-06

3.4.2.3 – Diagramas de Nyquist

Na Figura 3.29 estão apresentados os diagramas de Nyquist para as amostras de 0%, 4% e 8% de ítrio sinterizadas em atmosfera inerte de Argônio. A amostra pura apresentou comportamento geral com valores mais elevados, com um semicírculo de diâmetro tão extenso que se aproxima a uma reta de inclinação de 45°. Os valores de impedância real diminuem drasticamente quando se analisa a curva da amostra de YST04, a impedância real para esta amostra para a frequência de 100 Hz foi de $9,44 \times 10^6 \Omega \cdot \text{cm}^2$, uma ordem de grandeza menor que a amostra sem dopante que apresentou $7,71 \times 10^7 \Omega \cdot \text{cm}^2$. Essa diminuição é proveniente da presença de dopante na estrutura que diminui drasticamente a resistência do grão, pois sabe-se que a estrutura de SrTiO₃ apresenta um comportamento tipicamente resistivo, com uma alta energia de ativação para a migração de elétrons, apresentando uma banda proibida de 3,2 eV a temperatura de 0 K (SUWANWONG *et al.*, 2015); porém, ao adicionar átomos de ítrio na estrutura, a energia de Fermi irá se deslocar para a banda de condução fazendo com que o material intensifique sua condutividade, tal fenômeno será proporcional à concentração de ítrio até a concentração de 8% (DROZDZ *et al.*, 2017). Nota-se que, tanto nas curvas provenientes das amostras de ST e YST04, consegue-se identificar apenas um semicírculo, este é proveniente da sobreposição das resistências de grão e de contorno de grão, não havendo diferença visível entre elas. Porém, quando se analisa o diagrama

de Nyquist para a amostra de YST08 localizada no *inset* da Figura 3.29, nota-se que há uma mudança de tendência da curva e aproximadamente $2 \times 10^6 \Omega \cdot \text{cm}^2$. Isso indica que, para essa concentração de dopante, há uma diferenciação clara entre os semicírculos provenientes do papel resistivo do grão e do contorno de grão, onde o primeiro tem uma resposta em frequências maiores, ou seja, em valores menores de impedância real. E a resposta resistiva do contorno de grão revela seu semicírculo em frequências menores, ou seja, em valores maiores de impedância real.

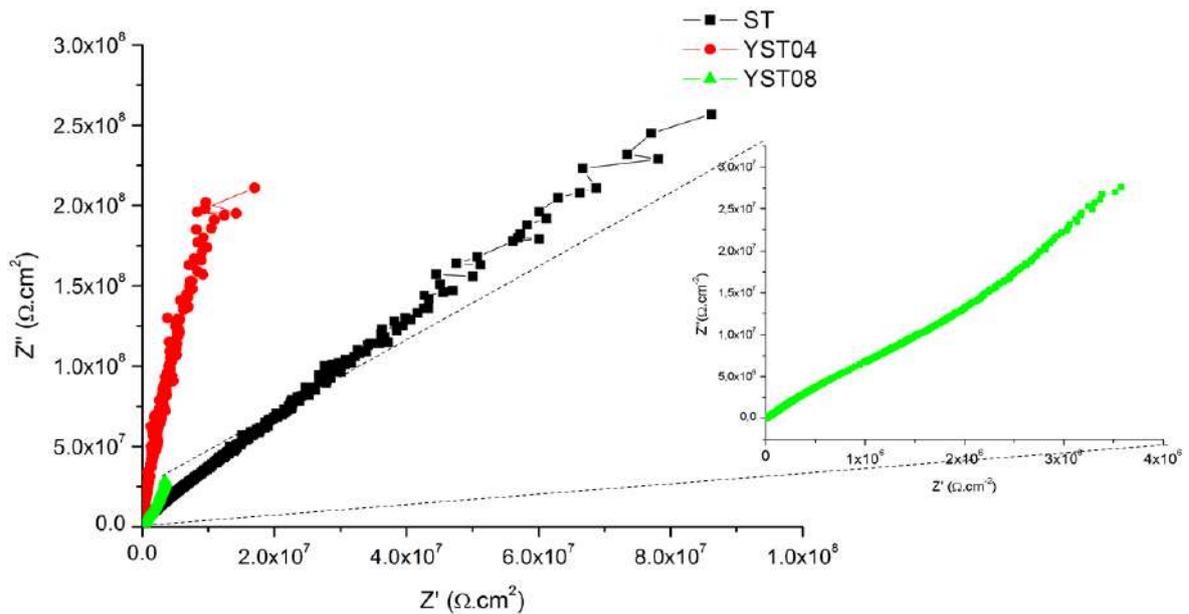


Figura 3.29 – Diagrama de Nyquist das amostras de ST, YST04 e YST08 sinterizadas em Ar. Inset: Detalhe da curva da amostra de YST08.

Na Figura 3.30 apresenta-se o diagrama de Nyquist para as amostras de ST, YST04 e YST08 sinterizadas em $\text{Ar} + 5\% \text{H}_2$. Nota-se que, quando analisada a curva proveniente da amostra sem dopante, esta não apresenta diferenças consideráveis ao se comparar com a amostra de mesma concentração dopada em atmosfera inerte na Figura 3.29. Isso ocorre devido ao fato que as amostras sem o ítrio incorporado não apresentam concentração de defeitos pontuais suficiente para haver influência da atmosfera, uma vez que o hidrogênio presente irá favorecer a formação e migração de vacâncias de amostras que tem pré-disposição a este fenômeno que é promovido pela inserção de impurezas na forma de dopantes. Este fato também acarreta em grande diminuição dos valores de impedância real e imaginária medidas para as amostras de YST04 e YST08: na frequência de 100 Hz a amostra de ST apresentou uma impedância real de $1,04 \times 10^8 \Omega \cdot \text{cm}^2$, já a amostra dopada com 4% de ítrio apresentou uma impedância real de $3,85 \times$

$10^6 \Omega \cdot \text{cm}^2$ e a amostra dopada com 8% apresentou $2,45 \times 10^6 \Omega \cdot \text{cm}^2$. O mesmo ocorre quando se compara as impedâncias imaginárias: a amostra não dopada apresenta $4,82 \times 10^8 \Omega \cdot \text{cm}^2$ e as amostras de YST04 e YST08 respondem no plano imaginário com os valores de $2,57 \times 10^7$ e $3,45 \times 10^7 \Omega \cdot \text{cm}^2$, respectivamente. Esta diferença é significativa porque a presença de defeitos intersticiais e vacâncias de oxigênio que são promovidos pela interação com o dopante e a atmosfera redutora intensificam a condutividade iônica. Além disso, a presença e aumento da concentração de dopante na rede cristalina de SrTiO_3 também favorece a condução eletrônica, pelo fato de tornar o material um condutor extrínseco do tipo-n. A presença de hidrogênio na atmosfera também favorece a cinética de sinterização do material, formando grãos mais homogêneos e com contornos de grão mais definidos e distribuídos entre si, isso também é um fator que colabora com a condução eletrônica e iônica. Tal fato é observado quando se compara a distribuição granulométrica das amostras apresentadas nas Figuras 2.42, 2.45, 2.48, 2.51, 2.54 e 2.58, as amostras sinterizadas em atmosfera com presença de agente redutor apresentou uma distribuição mais ajustável a uma curva normal, ou seja, com uma moda de grão, apresentando menos desvio na distribuição. Ao se comparar as curvas resultantes das amostras de YST04 e YST08 (no inset da Figura 3.30), observa-se que, diferentemente do esperado, a amostra com 8% de ítrio apresenta impedância imaginária maior que a amostra dopada com 4%. Analisando as imagens de MEV apresentadas na Figura 2.55, pode-se inferir que isso ocorre devido à presença da fase secundária de pirocloro ($\text{Y}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$) na região intergranular, que apresenta um comportamento eletricamente isolante com banda proibida superior a 4 eV (YAMAGUCHI *et al.*, 1998). Porém tal informação só pode ser confirmada quando for aplicada a modelagem por circuitos equivalentes e separadas as contribuições de impedância dos grãos e contornos de grão.

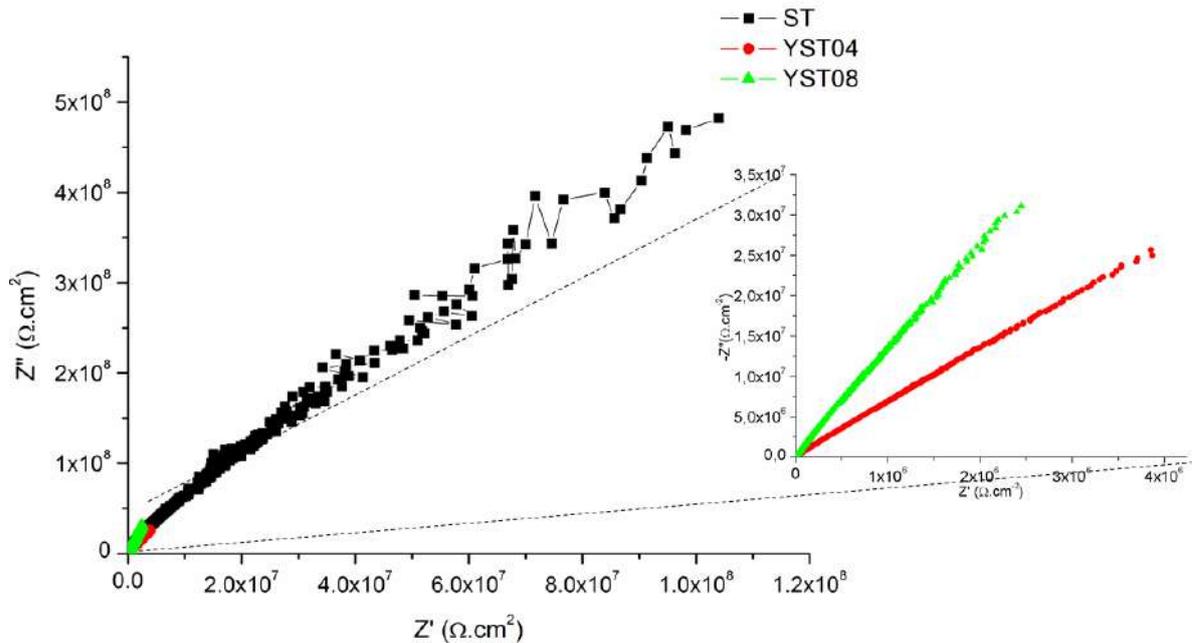


Figura 3.30 – Diagrama de Nyquist das amostras de ST, YST04 e YST08 sinterizadas em Ar+5% H₂. Inset: Detalhe da curva da amostra de YST04 e YST08.

3.4.2.4 – Densidade de capacitância

O perfil de densidade de capacitância em função da frequência das amostras sinterizadas em Ar e Ar + 5% H₂ são apresentadas nas Figuras 3.31 e 3.32, respectivamente. Para todos os casos, a capacitância teve um comportamento inversamente proporcional em relação à frequência. Este tipo de curva é esperado e é atribuído ao significado físico da grandeza capacitância em sólidos sinterizados, pois estes irão apresentar polarização interfacial do tipo Maxwell–Wagner (MURALI *et al.*, 2017). Neste caso, a capacitância é influenciada principalmente pelo estabelecimento de dupla camada elétrica que é formada nos contornos de grãos, essa organização de cargas no espaço é uma consequência da diferença de composição química entre o bulk da estrutura e o contorno. Como explicado na seção 2.2.1, durante o processo de sinterização, ocorre a migração atômica entre o *bulk* do grão e sua região de pescoço, que será responsável pelo contorno de grão. Tais fenômenos fazem com que haja diferença de concentração de defeitos, principalmente de vacância, quando se compara o *bulk* do grão e a região de contorno. Esta diferença de composição faz com que haja uma migração de cargas negativas para a interface grão/grão e, por consequência, a formação da dupla camada através da compensação com cargas positivas na região de

depleção, como pode ser observado na Figura 3.33 (SOUZA E GOODENOUGH, 2016). A estabilidade da dupla camada elétrica na região intergranular é afetada gradativamente com o aumento da frequência no sistema, isso ocorre porque, em baixas frequências, a interface consegue acompanhar o sinal alternado através do reagrupamento de cargas, porém, à medida que a frequência fica maior, a velocidade das cargas (afetada também por forças eletrostáticas) não é suficiente quando comparada ao sinal CA, fazendo com que diminua o armazenamento de cargas na região (TATAROGLU *et al.*, 2006). Nota-se que no primeiro caso há uma diferença considerável entre a magnitude da densidade de capacitância da amostra dopada com 8% quando comparada às outras, isso ocorre devido à distribuição de contornos de grão na estrutura, pois, como mostrado na Figura 2.46, a amostra de 8% de Y apresenta dois tipos de contorno de grão: a primeira entre dois grãos de SrTiO₃ dopado com Y, formando uma homojunção. Porém há uma segunda fronteira de grão que consiste em uma heterojunção entre um grão de SrTiO₃ dopado com ítrio e um grão de pirocloro Y₂Ti₂O₇. Tal singularidade fará com que haja uma maior concentração de cargas na dupla camada elétrica, aumentando assim as propriedades capacitivas do material. Porém, quando comparada às estruturas de ST e YST04 sinterizadas em Ar, não há diferença significativa: em uma frequência de 100 Hz, obteve-se $2,04 \times 10^{-10} \text{ F cm}^{-2}$, $1,84 \times 10^{-10} \text{ F cm}^{-2}$ e $2,58 \times 10^{-10} \text{ F cm}^{-2}$ para as amostras de ST, YST04 e YST08, respectivamente. Já as amostras sinterizadas em atmosfera levemente redutora apresentaram um aumento na magnitude de capacitância proporcional à quantidade de dopante, como uma consequência da maior formação de interfaces granulares. Foram encontradas densidades de capacitância de $7,51 \times 10^{-11} \text{ F cm}^{-2}$, $1,82 \times 10^{-9} \text{ F cm}^{-2}$ e $2,23 \times 10^{-9} \text{ F cm}^{-2}$ para as amostras de ST, YST04 e YST08, respectivamente. MUHAMAD *et al.* (2017) encontraram para amostras de SrTiO₃ valores de capacitância média 5×10^{-9} , porém em temperatura de 300 °C e também atribuíram o fenômeno de armazenamento de cargas governado pelas regiões de contornos de grãos. Embora a capacitância encontrada pelos autores seja maior que a apresentada na Figura 3.31 e 3.32, tal valor corrobora os resultados de capacitância encontrados neste trabalho, pois estas medidas foram feitas em temperatura ambiente, enquanto a análise reportada por MUHAMAD *et al.* (2017) foi realizada em temperatura mais elevada, e o acréscimo de temperatura tende a resultar no incremento da capacitância em regiões de contornos de grão.

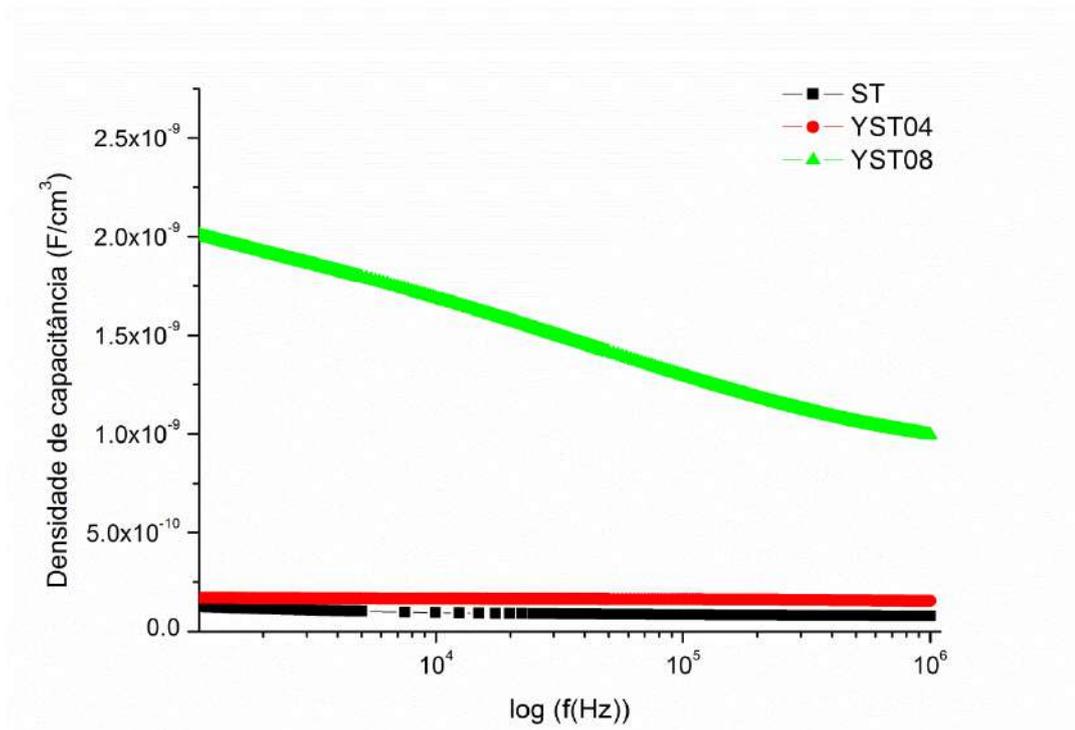


Figura 3.31 – Capacitância das amostras de ST, YST04 e YST08 sinterizadas em Ar.

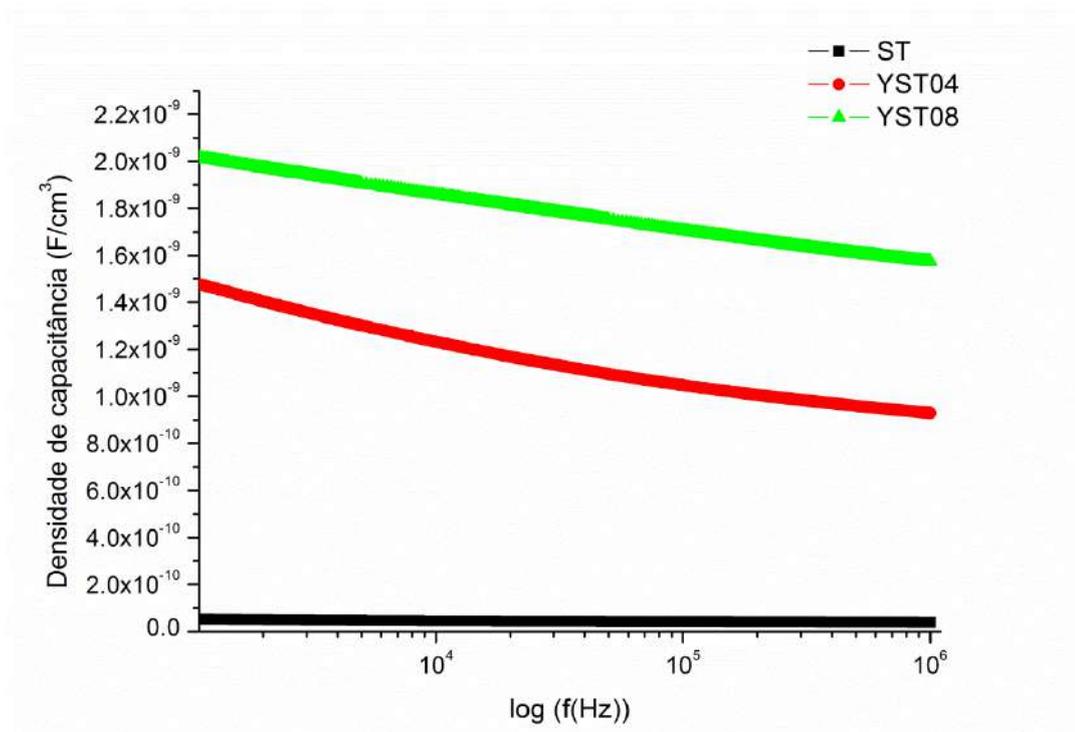


Figura 3.32 – Capacitância das amostras de ST, YST04 e YST08 sinterizadas em Ar+5% H₂.

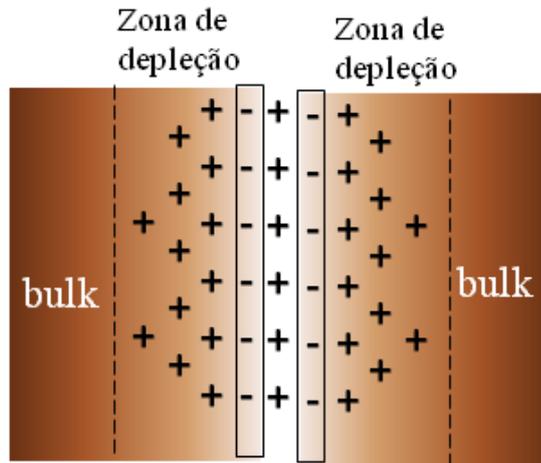


Figura 3.33 – Modelo esquemático da formação de dupla camada elétrica na região de contorno de grão.

3.4.2.5. Perdas dielétricas

O fator de perdas dielétricas (D) é a medida da perda de energia de uma estrutura que apresenta propriedades capacitivas, ou seja, é a razão entre energia não utilizada no sistema como energia útil e a energia total do sistema. Esta perda se dá normalmente na forma de calor, causando um aumento indesejado na temperatura do material e trazendo problemas posteriores na aplicação. As perdas dielétricas são calculadas através da razão entre a resistência em série de um capacitor ideal (R_s) e a reatância capacitiva (X_c), através da Equação 3.48 (HULL *et al.*, 2005).

$$D = \frac{R_s}{X_c} = 2R_s\pi CF \quad \text{Eq. 3.48}$$

A magnitude das perdas dielétricas de uma estrutura cerâmica é fortemente influenciada por alguns fatores intrínsecos à amostra: (i) eficiência do processo de sinterização; (ii) condutividade elétrica do material e (iii) concentração de vacâncias aniônicas na superfície (ZHANG *et al.*, 2012). Nota-se que, ao se observar os perfis de perdas dielétricas apresentados nas Figuras 3.34 e 3.35, tem-se um comportamento linear e quase constante no valor de 0,077 e 0,155 para as amostras dopadas com 4% e 8%, respectivamente, sinterizadas em atmosfera de Ar + 5% H₂, mostrando uma morfologia microestrutural com boa formação e estabilidade, que leva à polarização do espaço de carga, porém com baixa tendência à histerese com o aumento da frequência.

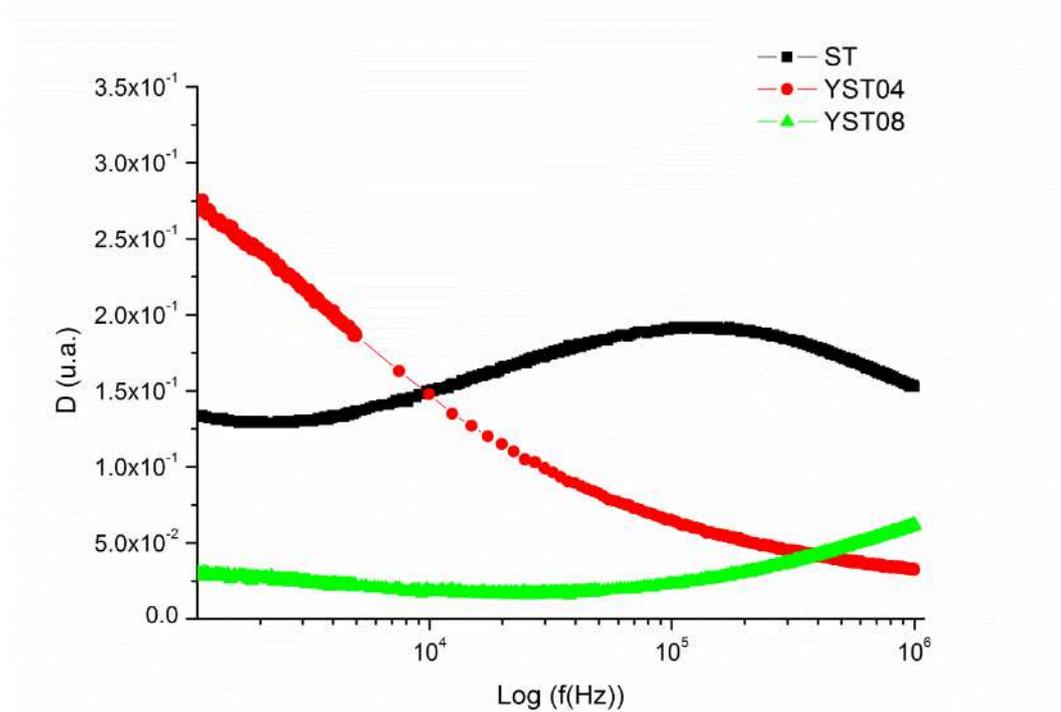


Figura 3.34 – Diagrama de perdas dielétricas das amostras de ST, YST04 e YST08 sinterizadas em Ar.

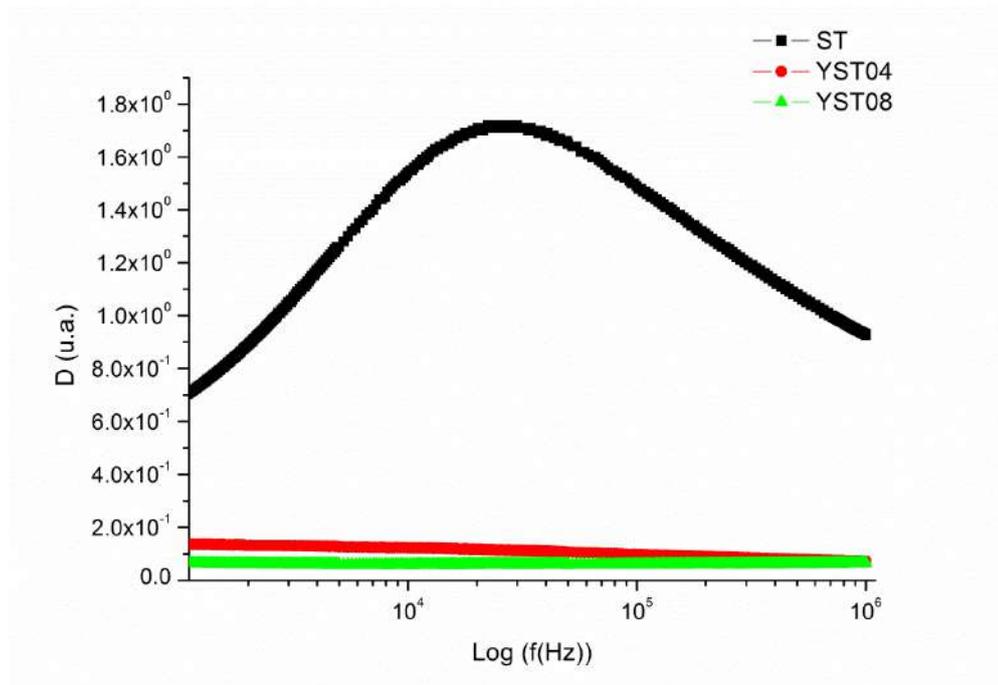


Figura 3.35 – Diagrama de perdas dielétricas das amostras de ST, YST04 e YST08 sinterizadas em Ar+5% H₂.

Já as amostras dopadas e sinterizadas em atmosfera inerte (Figura 3.34) têm um comportamento mais irregular, isso ocorre devido à distribuição granulométrica mais heterogênea. Outro fator que colabora com o aumento das perdas dielétricas em frequências mais elevadas é a baixa concentração de vacâncias de oxigênio em estruturas sinterizadas em atmosfera inerte, esse *déficit* diminui a capacidade de liberação de íons para a compensação da dupla camada elétrica quando a frequência atinge o valor de ressonância. Entretanto, nota-se que o comportamento do material sem a presença de dopante apresenta picos com o acréscimo de frequência, isso ocorre devido ao caráter ferroelétrico de estruturas de perovskita SrTiO₃ (WÖRDENWEBER *et al.*, 2007; DIAO *et al.*, 2018; DUTTA E TYAGI, 2016). Um material com caráter ferroelétrico é capaz de polarizar reversivelmente quando está exposto a um campo elétrico. No caso do ST, este comportamento pode ser atribuído à presença de defeitos na estrutura, principalmente proveniente da presença de vacâncias de Sr, que pode ser uma força-motriz para levar a uma transição entre as fases cúbica e tetragonal da estrutura e essa mudança de geometria do sistema cristalino é responsável pela geração de ferroeletricidade (KANG *et al.*, 2020). Além disso, as vacâncias de Sr podem levar à formação de dipolos localizados que colaboram para a polarização da estrutura. Tal comportamento é amenizado com a inserção de dopantes devido à ocupação das vacâncias de estrôncio por átomos de ítrio, diminuindo a propensão à mudança de cristalinidade e eliminando os dipolos localizados.

3.4.2.6 – Circuitos equivalentes

Com o objetivo de alcançar melhor entendimento acerca das características eletroquímicas das amostras de ST, YST04 e YST08 sinterizados em Ar e Ar + 5% H₂, os respectivos comportamentos obtidos nas análises de espectroscopia de impedância foram ajustados de acordo com os circuitos apresentados na Figura 3.21. A Tabela 3.3 apresenta o parâmetro de ajuste R_a^2 que é proporcional à quantidade de resíduos provenientes do ajuste de curva, onde se pode observar que apenas a amostra sem presença de dopante convergiu e pode ser bem ajustada. Tal comportamento pode ser associado à morfologia das amostras pós-sinterização, em atmosfera inerte, os grãos tendem a diminuir seu diâmetro, porém também perdem sua forma arredondada, tendendo a uma maior concentração de pontas que atuam como uma região de distribuição não-homogênea de cargas. Outro aspecto que colabora com a divergência do ajuste de curva para a amostra dopada com 8% é a presença de fase secundária de

pirocloro, sob uma atmosfera inerte, a fase de $Y_2Ti_2O_7$ fica aderida à superfície do grão (Figuras 2.46 e 2.55), formando não só uma interface heterogênea entre a perovskita dopada com ítrio e o pirocloro que também pode acarretar na formação de dupla camada eletrônica (possivelmente menos estável), mas também tornando o grão mais resistivo, fazendo com que surjam caminhos preferenciais para a condução eletrônica, o que em um circuito seria representado por dois subcircuitos paralelos entre si (BAUERLE, 1969). Em todos os casos de divergência as resistências de contorno de grão tenderam ao infinito e, no circuito 1, a resistência do eletrodo tendeu a zero. Em conjunto, os aspectos aqui discutidos terminam por incrementar a heterogeneidade microestrutural, afastando a microestrutura real daquela idealizada no modelo *brick layer*, de tal forma que os comportamentos elétricos e eletroquímicos também tendem a ser diferentes daqueles associados aos resultantes de circuitos elétricos típicos.

Tabela 3.3 – R_a^2 do ajuste dos circuitos 1, 2 e 3 no diagrama de Nyquist das amostras sinterizadas em Ar

	ST	YST04	YST08
Circuito 1	1,00E-03	Divergiu	Divergiu
Circuito 2	6,00E-03	Divergiu	Divergiu
Circuito 3	1,20E-03	Divergiu	Divergiu
Circuito 4	9,00E-04	Divergiu	Divergiu

Na Figura 3.36 estão apresentados os ajustes dos circuitos 1, 2, 3 e 4 para a amostra de ST calcinada em argônio. Nota-se que os circuitos 1 e 3 foram os que mais se aproximaram, o primeiro por possibilitar a inserção da resistência e capacitância da interface eletrodo e eletrólito, o que é importante neste caso devido ao fato da amostra apresentar uma superfície mais rugosa e menos arredondada (como visto nas imagens de MEV da seção 2.4.8)

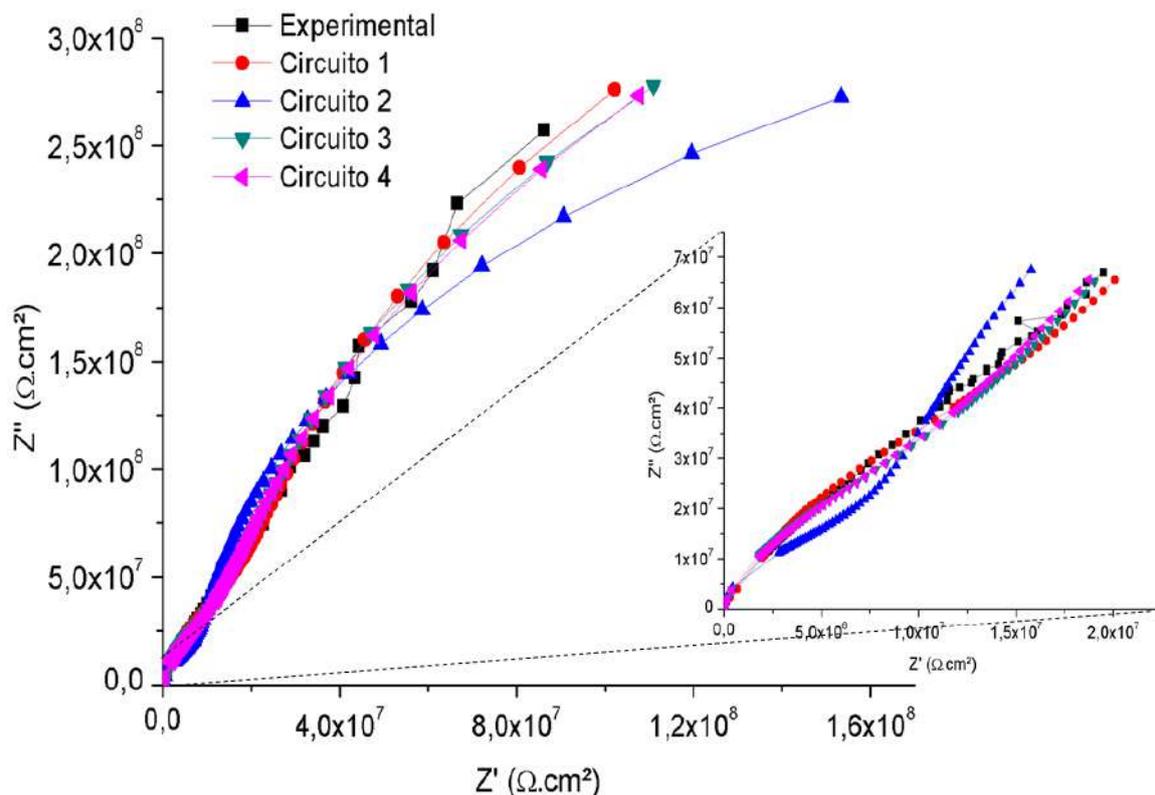


Figura 3.36- Ajuste dos circuitos 1, 2, 3 e 4 no diagrama de Nyquist da amostra de ST sinterizada em Ar. Inset: aproximação para frequências maiores.

Na Tabela 3.4 estão apresentados os valores dos parâmetros encontrados no ajuste dos circuitos 1, 2, 3 e 4 para a amostra de ST sinterizada em atmosfera inerte. Nota-se que, quando se analisa apenas os valores de R_a^2 apresentados na Tabela 3.3 e as curvas apresentadas na Figura 3.36, não é possível determinar qual dos três circuitos (circuito 1, 3 ou 4) se ajusta melhor à amostra. Porém, quando se analisa os dados apresentados na Tabela 3.4, nota-se que os circuitos 3 e 4 apresentam desvios menores, isso ocorre pela presença de fenômenos capacitivos não-ideais na amostra, o uso de CPE possibilita levar em consideração a distribuição não-homogênea de cargas nas fronteiras de grão, também traz para a modelagem as imperfeições na superfície de rugosidade. Diferente do esperado, para o circuito 3 e 4, a resistência de grão é maior em uma ordem de grandeza quando comparada à resistência de contorno de grão, isso ocorre devido ao comportamento dielétrico do SrTiO_3 puro em temperatura ambiente. Pois, como já visto anteriormente, o material apresenta caráter de semiconductor apenas com a inserção de íons dopantes que faz com que surjam defeitos pontuais na estrutura cristalina e vacâncias de oxigênio no *bulk* e na superfície.

Tabela 3.4 - Parâmetros provenientes dos circuitos 1, 2, 3 e 4 para a amostra de ST sinterizadas em Ar.

	Circuito 1	Erro (%)	Circuito 2	Erro (%)	Circuito 3	Erro (%)	Circuito 4	Erro (%)
C_{el} (F)	8,37E-08	23,428	-	-	-	-	-	-
C_g (F)	8,68E-09	16,921	5,32E-08	38,476	5,19E-12	0,982	-	-
C_{cg} (F)	5,35E-08	5,346	4,57E-08	18,058	-	-	-	-
R_{el} (Ω)	2,04E+11	14,490	-	-	-	-	-	-
R_g (Ω)	1,38E+10	15,461	9,32E+10	45,041	9,18E08	13,105	1,06E+12	7,876
R_{cg} (Ω)	1,01E+13	15,546	6,59E+11	18,063	1,938E07	4,971	1,38E+11	10,271
Q_g ($s^n \cdot \Omega^{-1}$)	-	-	-	-	-	-	6,64E-08	0,8536
n_g	-	-	-	-	-	-	0,96297	0,077
Q_{cg} ($s^n \cdot \Omega^{-1}$)	-	-	-	-	1,395E-11	1,462	1,32E-07	8,548
n_{cg}	-	-	-	-	0,9226	0,112	0,9507	0,154

Os valores apresentados na Tabela 3.5 são referentes ao R_a^2 do ajuste de cada circuito apresentado na Figura 3.21 para as amostras de ST, YST04 e YST08 sinterizadas em atmosfera levemente redutora composta de Ar + 5% H_2 . Assim como as amostras sinterizadas em atmosfera inerte, o circuito 3 foi aquele que melhor se ajustou às curvas do diagrama de Nyquist. Porém, diferentemente da análise anterior, nesta as amostras dopadas com 4% e 8% de ítrio também tiveram resultados satisfatórios. O circuito simplificado com elementos de fase constante, mais uma vez, proporciona melhores resultados pelo fato de ele incorporar à função de otimização as características de não idealidade da amostra como a heterogeneidade na distribuição de cargas e a rugosidade da superfície. Porém, quando há a inserção de dois elementos de fase constante, o ajuste diverge para a amostra de YST08, isso pode ser associado ao fato que, como visto na caracterização morfológica da seção 2.4.8, tal amostra apresenta a grãos circulares e com uma distribuição representada por uma curva gaussiana. Além disso, a amostra apresenta alta porosidade, o que pode levar a uma melhor distribuição nas cargas da dupla camada elétrica, os grãos, embora com diâmetro médio maior que os provenientes das outras amostras, apresentaram uma textura lisa, o que também colabora com a representação matemática de um capacitor.

Tabela 3.5 – R_a^2 do ajuste dos circuitos 1, 2, 3 e 4 no diagrama de Nyquist das amostras sinterizadas em Ar + 5% H_2 .

	ST	YST04	YST08
Circuito 1	1,00E-03	Divergiu	Divergiu
Circuito 2	Divergiu	Divergiu	Divergiu
Circuito 3	2,04E-04	5,91E-04	6,423E-05
Circuito 4	1,80E-04	2,32E-04	Divergiu

Nas Figuras 3.37, 3.38 e 3.39 pode-se observar as comparações entre o diagrama de Nyquist obtido experimentalmente e ajustado pelo uso do circuito 3 para as amostras sinterizadas em atmosfera de Ar + 5% H_2 de ST, YST04 e YST08, respectivamente. As três amostras apresentaram bom ajuste à função do circuito e, em conjunto com o baixo resíduo apresentado na Tabela 3.5, demonstram que a modelagem dos espectros com o uso do circuito simplificado com elementos de constante de fase foi satisfatória. A amostra de ST (Figura 3.37) apresentou um pequeno desvio em frequências intermediárias ($Z' = 4 \times 10^7 \Omega \cdot \text{cm}^2$), que provém de um ruído no sinal experimental, provavelmente referente a algum mau contato entre os conectores elétricos que ligam o eletrodo ao equipamento. Outro pequeno desvio de ajuste pode ser observado nas frequências, o que pode ser explicado pela influência de sinais de interferência que não foram evitados pela gaiola de Faraday. Já a amostra de YST04 (apresentada na Figura 3.38) foi a que apresentou o ajuste menos satisfatório e gerou o maior R_a^2 entre as três amostras sinterizadas em Ar + 5% H_2 . Quando se observa a curva gerada pelo circuito, nota-se a presença clara de dois semicírculos sobrepostos referentes aos dois subcircuitos presentes no circuito 3, porém tal formato não fica tão claro ao se analisar a curva referente à análise experimental. Este fenômeno pode ser uma consequência da morfologia granular da amostra (RIBEIRO *et al.*, 2015). Outra razão desta sobreposição acontecer é a possibilidade da resistência de contorno de grão ser muito maior que a do interior do grão, isso acarretaria a um arco grande o suficiente para sobrepor o semicírculo proveniente do *bulk*, porém tal possibilidade só pode ser confirmada ao se analisar os parâmetros provenientes da modelagem do circuito 3. Já a amostra dopada com 8% de ítrio (Figura 3.39) apresentou um bom ajuste gráfico e um baixo valor de R_a^2 , com exceção dos dois pontos provenientes das frequências mais baixas, que também pode ser atribuído a ruídos não bloqueados pela gaiola de Faraday ou internos ao aparato e conexões.

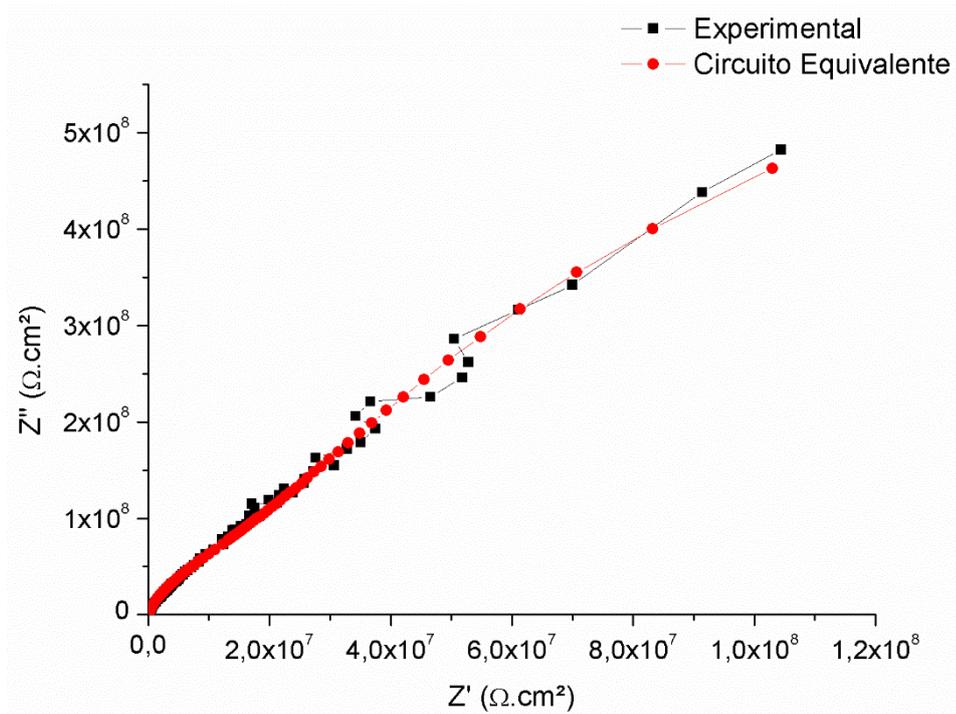


Figura 3.37 – Comparação do diagrama de Nyquist experimental e ajustado pelo circuito 3 para a amostra de ST sinterizada em Ar + 5%H₂.

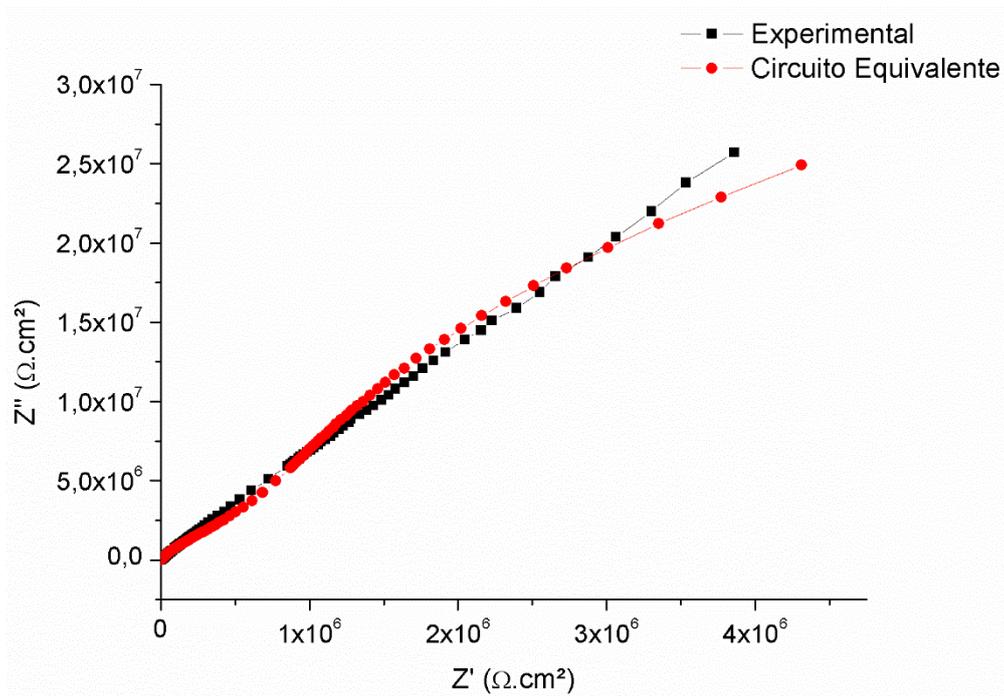


Figura 3.38 – Comparação do diagrama de Nyquist experimental e modelado por circuitos equivalentes para a amostra de YST04 sinterizada em Ar+5%H₂.

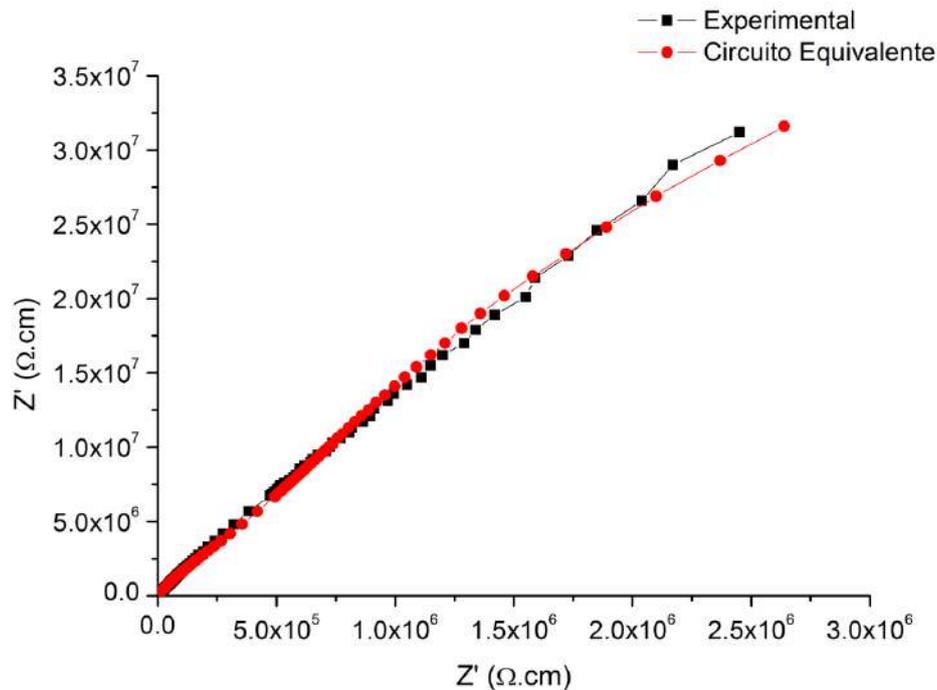


Figura 3.39 – Comparação do diagrama de Nyquist experimental e modelado por circuitos equivalentes para a amostra de YST08 sinterizada em Ar+5% H_2 .

Na Tabela 3.6 são apresentados os valores provenientes dos elementos elétricos componentes do circuito 3. Nota-se que todos os elementos das três amostras tiveram erros pequenos quando comparados ao ajuste da amostra de ST sinterizada em atmosfera inerte de Ar, mostrando que tal modelo é satisfatório para a perovskita estudada em temperatura ambiente pura, com 4% e com 8% de dopante. Para as três amostras a resistência de grão é menor que a resistência de contorno de grão, porém não o suficiente para um arco de resposta sobrepor o outro. Por isso, pode-se dizer que o comportamento anômalo do diagrama de Nyquist da amostra de YST04 apresentando na Figura 3.38 é uma consequência da heterogeneidade microestrutural da pastilha sinterizada.

Tabela 3.6 - Parâmetros provenientes do circuito 3 para as amostras de ST, YST04 e YST08 sinterizadas em Ar + 5% H₂.

% Y	0	4	8
Q _{cg} (s ⁿ .Ω ⁻¹)	1,545E-11	5,63E-10	1,35E-09
Erro (%)	2,30	3,33	2,67
n _{cg}	0,905	0,86	0,844
Erro (%)	0,15	0,26	0,18
C _g (F)	2,51E-12	5,84E-11	5,05E-11
Erro (%)	0,57	0,53	0,27
R _g (Ω)	3,365E+07	9,97E+05	8,92E+05
Erro (%)	4,13	5,46	6,16
R _{cg} (Ω)	2,965E+09	1,86E+08	5,33E+08
Erro (%)	4,64	6,83	6,78

Na Figura 3.40 estão apresentados os valores de capacitância de grão em função da concentração de ítrio na estrutura. Nota-se que à medida que a concentração do dopante aumenta, a capacitância granular é intensificada. O dopante tem maior influência quando se compara a amostra pura (ST) com a dopada com 4%, e já não se altera com intensidade ao se analisar as amostras de 4% e 8% de ítrio. Isso mostra que a inserção da impureza aumenta a capacidade de formação de dupla camada elétrica no interior do grão, e, como os erros dos dados são quase insignificantes, se confirma mais uma vez o comportamento de capacitor ideal do grão. Tal fenômeno também foi encontrado por PARVEEN *et al.* (2018) no estudo de nanopartículas semicondutoras, os autores encontraram valores de capacitância na ordem de grandeza de nF que aumentou com a inserção de dopante, principalmente quando foi comparado o valor do material puro com a primeira amostra dopada.

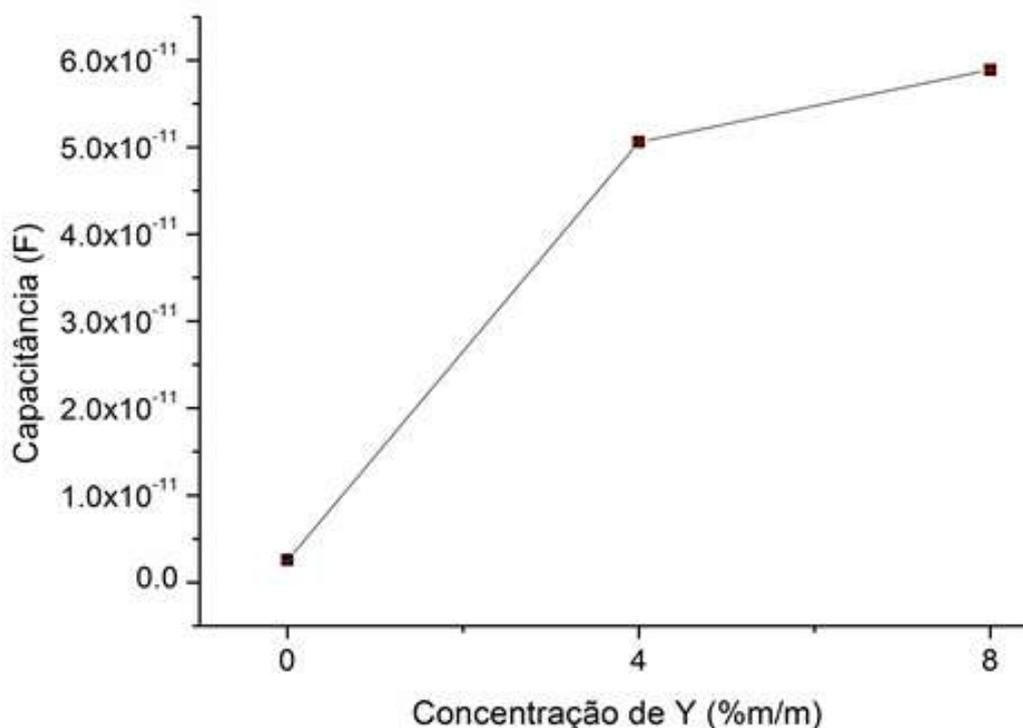


Figura 3.40 – Capacitância de grão proveniente do circuito 3 em função da concentração de Y.

Já na Figura 3.41 está apresentada a influência da dopagem nos parâmetros capacitivos provenientes do elemento de constante de fase referente ao contorno de grão. Na Figura 3.41a mostra-se como o fator exponencial n se comporta, nota-se que, à medida que os átomos de ítrio são inseridos na estrutura, esse parâmetro diminui. O fator exponencial varia de aproximadamente 0,7 a 1 e, se tiver o valor da unidade, ele representa um capacitor perfeito. À medida que o valor do fator exponencial diminui, os arcos referentes à resposta capacitiva sofrem um processo de achatamento, diminuindo o erro acumulado do ajuste (MCNEALY E HERTZ, 2014). Logo, à medida que se acrescenta o dopante de ítrio, o comportamento capacitivo do contorno de grão se afasta daquele de um capacitor ideal, devido à distribuição heterogênea das cargas da dupla camada elétrica e, principalmente na amostra de YST08, devido à formação de uma fase secundária de pirocloro (como mostrado na Figura 2.55), que irá provocar a reorganização da dupla camada elétrica levando em consideração suas propriedades intrínsecas e a interface heterogênea entre tal fase e a superfície do contorno de grão de SrTiO_3 dopado, tendendo a se comportar como uma heterojunção. Os resultados da influência da impureza de ítrio na estrutura cristalina da perovskita no parâmetro Q do CPE é apresentado na Figura 3.41b. A constante de CPE é um parâmetro empírico e

pode ser atribuído à máxima permissividade dielétrica máxima do contorno de grão, as amostras de ST e YST04 apresentam valores de $1,58 \times 10^{-11} \text{ s}^{0,93} \Omega^{-1}$ e $5,46 \times 10^{-11} \text{ s}^{0,86} \Omega^{-1}$, já quando o valor da concentração de dopante é acrescido para 8% a permissividade máxima aumenta consideravelmente para $1,35 \times 10^{-9} \text{ s}^{0,84} \Omega^{-1}$, isso ocorre devido ao acúmulo de cargas na região intergranular tanto na fronteira grão/grão (aproximado por uma homojunção), mas também na fronteira grão/pirocloro (tipicamente heterojunção).

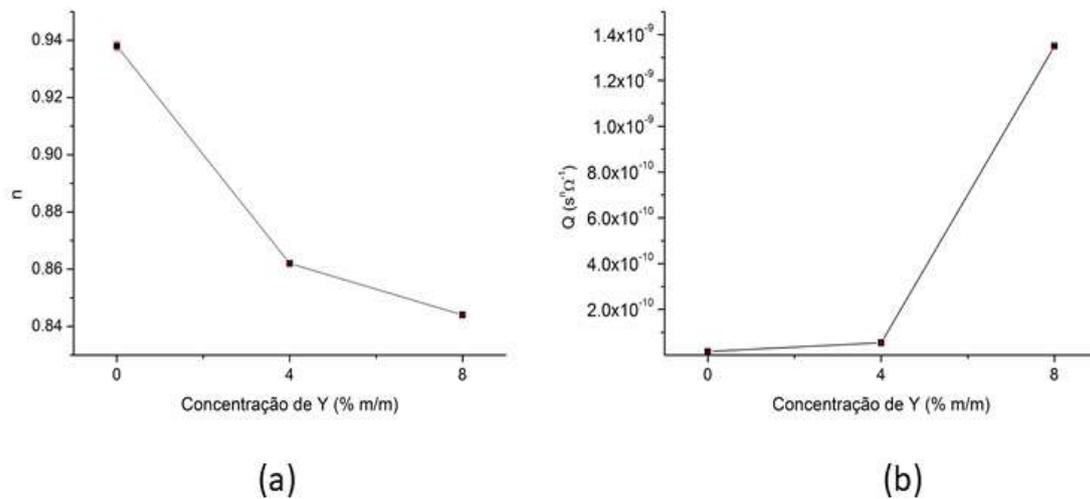


Figura 3.41 – Parâmetros capacitivos não ideais de contorno de grão provenientes do circuito 3 em função da concentração de Y: fator exponencial do CPE (a) e constante de CPE (b).

Na Figura 3.42 estão apresentados os valores de resistência elétrica de grão e de contornos de grão como uma função da concentração de ítrio na estrutura. Nota-se que a resistência de grão diminui com a inserção do dopante, uma diminuição drástica entre a amostra de 0% e 4% foi observada devido ao fato de que a estrutura pura de SrTiO₃ se comporta como um isolante, porém na presença de impureza na estrutura cristalina, esta cria compensações estruturais na forma de defeitos pontuais e surgimentos de vacâncias de oxigênio, aumentando consideravelmente a condutividade e, como consequência, diminuindo a resistividade *bulk* (volumétrica) de grão. Tal fenômeno também pode ser observado, de forma mais abrangente, ao se analisar os diagramas de Bode das estruturas sinterizadas em Ar + 5% H₂ na Figura 3.27. Já a diminuição da resistência não é tão intensa quando se compara as amostras dopadas com 4% e 8% entre si. A resistência do contorno de grão tem um comportamento parecido quando se compara as amostras de ST e YST04, porém difere de perfil ao se observar a amostra de 8% de Y,

pois a resistência de contorno de grão aumenta quando se eleva a concentração de impureza a tal valor. Isso é associado à formação da camada secundária de pirocloro que tem caráter resistivo, fazendo com que surja um obstáculo físico para a condução de elétrons na região de fronteira de grão. Outro fato que colabora com este resultado é o aumento da porosidade intergranular, que também age como uma barreira à condução eletrônica e à migração de vacâncias aniônicas.

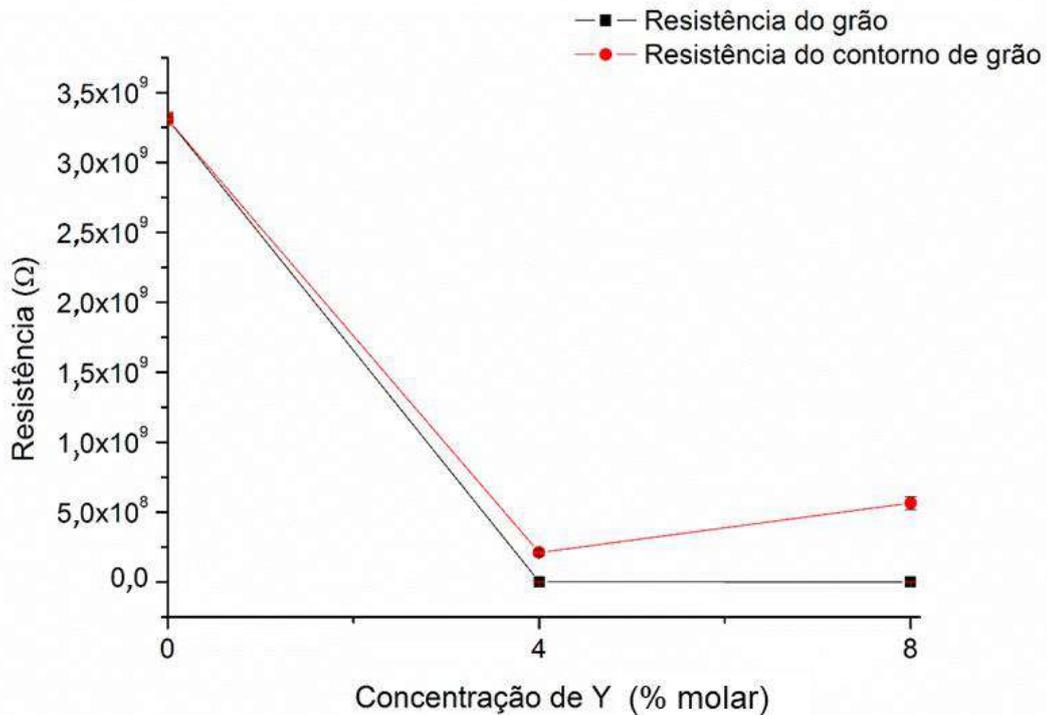


Figura 3.42 – Resistência de grão e intergranular provenientes dos circuitos elétricos equivalentes em função da concentração de dopante.

3.5 Conclusões parciais

No Capítulo 3, amostras de SrTiO₃ dopadas com ítrio nas concentrações de 0% (ST), 4% (YST04) e 8% (YST08) sinterizadas em atmosfera inerte composta de Ar e em atmosfera levemente redutora composta de Ar + 5% H₂ foram caracterizadas pelo método de dois terminais, analisando-se suas condutividades elétricas totais em função da temperatura e também pelo uso da técnica de espectroscopia de impedância eletroquímica, para entendimento de propriedades como impedância, capacitância e perdas dielétricas. Tais resultados foram úteis para se entender o desempenho do material com estrutura de perovskita aqui estudado e como suas características

químicas, físicas e morfológicas influenciam as propriedades eletroquímicas. As principais conclusões foram:

- (i) A condutividade elétrica do material aumentou com a inserção de dopante, independente da atmosfera de sinterização. Porém, a amostra dopada com 8% apresenta maior resistividade quando comparada à amostra de 4% devido à formação de fase secundária isolante no primeiro caso;
- (ii) Os fenômenos condutivos foram associados à formação de defeitos cristalinos, em especial de vacâncias de oxigênio, causados pela inserção de dopante, o que também faz com que a presença de agentes redutores na atmosfera tenha papel favorável à condução nas amostras dopadas e indiferente nas amostras puras;
- (iii) A energia de ativação das amostras dopadas sinterizadas em atmosfera inerte foi sempre superior àquelas calculadas para a atmosfera levemente redutora;
- (iv) Todas as amostras apresentaram boa qualidade de resultados de espectroscopia de impedância. A impedância das amostras se mostrou inversamente proporcional à presença de dopante e menor para atmosferas redutoras;
- (v) Sob atmosfera inerte, a amostra dopada com 8% apresentou capacitância maior que as outras estruturas. Tal resultado, associado ao fato de que a amostra dopada com 8% aumenta sua densidade de capacitância ao ser sinterizada em atmosfera redutora, é atribuído a uma melhor distribuição de tamanho de grão e contornos de grão mais definidos na etapa de sinterização, formando fronteiras com homojunções e heterojunções.
- (vi) As amostras de SrTiO_3 puro apresentaram comportamento anômalo na análise de perdas dielétricas, tal fenômeno foi atribuído a seu caráter ferroelétrico que leva a uma reorganização de cargas presentes na dupla camada elétrica em certas frequências elevadas;
- (vii) As amostras sinterizadas em presença de hidrogênio apresentaram diagramas de Nyquist que possibilitaram o ajuste pelo uso dos circuitos equivalentes provenientes do modelo de brick layer. A resistência *bulk* do grão apresentou uma diminuição com a inserção de dopante, já a capacitância aumentou. Os elementos que representam os fenômenos que

ocorrem no contorno de grão tiveram desvio da idealidade (Q e n), porém a resistência de contorno de grão teve seu mínimo na concentração de 4%.

De forma geral, conclui-se que a atmosfera de sinterização tem papel crucial no comportamento elétrico dos materiais sintetizados. Pois, uma vez que átomos de impureza de ítrio são inseridos na estrutura do material, defeitos pontuais e vacâncias surgem na célula cristalina. O agente redutor da atmosfera atua favorecendo tais defeitos, o que leva a uma menor resistividade na estrutura, maior capacitância e menor energia de ativação para a condução elétrica. Porém, a influência positiva da inserção de dopante é limitada, uma vez que em 8% de ítrio há a formação de fase secundária de pirocloro que apresenta maior caráter resistivo, aumentando os obstáculos impostos à mobilidade eletrônica e iônica.

4. Conclusões Gerais

Estruturas constituídas de SrTiO₃ puro (ST) e dopadas com 4% (YST04) e 8% de ítrio (YST08) foram sintetizadas com sucesso pelo método do estado sólido. As amostras apresentaram alta cristalinidade. Tal característica acarretou em estruturas densificadas com pouca concentração de defeitos e presença de grãos com distribuição de diâmetros homogênea e com região de contornos de grãos bem definida. Tais propriedades indicam o potencial de aplicação desse material como anodo de células a combustível de óxido sólido. Uma vez que características microestruturais favoráveis diminuem os sobrepotenciais de ativação e as perdas ôhmicas, possibilitando a operação da SOFC em faixas de potencial mais elevadas. Além disso, o composto sintetizado apresentou alta compatibilidade com o material típico de um eletrólito de SOFC (YSZ), sem nenhum tipo de segregação e formando heterojunções com interfaces (YST08/YSZ) bem definidas, o que favorece as reações de redução necessárias para a geração elétrons no compartimento anódico. As estruturas obtidas também apresentaram comportamento elétrico característico de um semicondutor com possível aplicação como anodo em SOFC.

Em termos de tratamentos térmicos na obtenção do material, concluiu-se que a calcinação em atmosfera inerte não foi eficiente para a formação adequada da estrutura YST, desenvolvendo sólidos com baixa cristalinidade e com dopagem não comprovada. Nestas amostras, houve a formação de uma fase secundária de pirocloro Y₂Ti₂O₇ nas concentrações de 4% e 8% de dopante, foram encontrados 3% e 13%, respectivamente. Entretanto, quando a etapa de calcinação se deu na presença de atmosfera levemente redutora de H₂, ocorreu a formação de estruturas mais cristalinas, o processo de dopagem pôde ser comprovado pelo deslocamento do pico principal e só houve formação de fase secundária de pirocloro na maior concentração de dopante, na qual foi encontrado 6% de Y₂Ti₂O₇. Concluiu-se que a calcinação das estrutura em atmosfera de Ar + 5%H₂ foi favorecida devido à formação de vacâncias de oxigênio que são desenvolvidas na superfície da estrutura em presença de agente redutor. O processo de dopagem também pôde ser confirmado pelo encolhimento do parâmetro de rede e por análises de FTIR.

Com análises de BET e MEV, foi possível concluir que os materiais sintetizados passaram por um processo de sinterização incipiente devido às altas temperaturas da

etapa de calcinação, formando grânulos com área específica inferior àquelas correspondentes aos pós precursores. Foram encontradas as áreas específicas de $0,549 \pm 0,009 \text{ m}^2$, $0,581 \pm 0,003 \text{ m}^2$ e $2,11 \pm 0,027 \text{ m}^2$, para as amostras de ST, YST04 e YST08, respectivamente.

Com análises de dilatometria foi possível concluir que o processo de densificação ocorrido na etapa de sinterização foi satisfatório. Para as amostras sinterizadas em atmosfera de argônio, foram encontradas as seguintes densidades finais: 97,45%, 99,99% e 77,32%, para as amostras de ST, YST04 e YST08, respectivamente. Já para aquelas sinterizadas em atmosfera levemente redutora, foram encontradas as densidades de: 99,98%, 99,98% e 76,32%. O processo de densificação presente na sinterização das estruturas é dominado primeiramente pela retração linear, seguida da intensificação dos processos difusionais ocorridos nas regiões de contornos de grãos, o que caracteriza uma sinterização em estado sólido. Concluiu-se que a fase secundária de pirocloro dificulta os processos de densificação, pois estas tendem a se aglomerar nas regiões de contorno de grão. Isto foi comprovado pelas imagens de microscopia, pois, para a amostra de YST08 sinterizada em atmosfera redutora, pode ser observada uma estrutura acicular de $\text{Y}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ na região intergranular. Já para a estrutura de YST08 sinterizada em atmosfera inerte, houve a formação de fase secundária no formato de grãos em meio a estrutura. As estruturas puras e dopadas com 4% apresentaram maior densificação, porém com tamanhos de grãos menos homogêneos e com menor circularidade.

O desempenho eletroquímico das estruturas foi influenciado tanto pela concentração de dopante quanto pela atmosfera de sinterização. A concentração de dopante na estrutura favoreceu a condução elétrica e diminuiu a energia de ativação. As estruturas sinterizadas em atmosfera inerte apresentaram as seguintes condutividades na temperatura de 800 °C (temperatura típica de operação de uma SOFC): $2,11 \times 10^{-6} \text{ S.cm}^{-1}$, $8,97 \times 10^{-6} \text{ S.cm}^{-1}$ e $9,67 \times 10^{-7} \text{ S.cm}^{-1}$, para as amostras de ST, YST04 e YST08, respectivamente. Já para aquelas sinterizadas na presença de agente redutor foram encontradas condutividades de $1,98 \times 10^{-6} \text{ S.cm}^{-1}$, $1,61 \times 10^{-4} \text{ S.cm}^{-1}$ e $1,47 \times 10^{-4} \text{ S.cm}^{-1}$. Concluindo-se que, embora a inserção de dopante favoreça a condutividade, a formação de fase secundária, devido ao seu caráter isolante, prejudica os mecanismos condutivos. Junto a isso, os valores de impedância foram amenizados pela presença de dopante na estrutura e pela ação do agente redutor, na frequência de 100 Hz foram encontrados valores de $2,61 \times 10^8 \text{ } \Omega \cdot \text{cm}$, $2,08 \times 10^8 \text{ } \Omega \cdot \text{cm}$ e $2,84 \times 10^7 \text{ } \Omega \cdot \text{cm}$ para as

amostras, sinterizadas em atmosfera inerte, de ST, YST04 e YST08, respectivamente. Já para aquelas sinterizadas na presença de agente redutor, foram encontradas em 100 Hz impedâncias com valores de $5,82 \times 10^8 \Omega \cdot \text{cm}$, $2,60 \times 10^7 \Omega \cdot \text{cm}$ e $3,15 \times 10^7 \Omega \cdot \text{cm}$, para as amostras de ST, YST04 e YST08, respectivamente.

Com a análise dos diagramas de Nyquist, juntamente com o uso de ajuste de circuitos equivalentes, foi possível um melhor entendimento dos fenômenos capacitivos e resistivos que ocorrem nas amostras. Para as amostras sinterizadas em atmosfera inerte, o ajuste pelo uso de circuitos equivalentes não foi satisfatório, isso ocorre devido à não homogeneidade da estrutura, que se afasta das condições idealizadas do modelo de *brick layer*. O ajuste das curvas de impedância provenientes dos diagramas de Nyquist com o uso de circuitos equivalentes foi satisfatório dentro das limitações que o método apresenta. Foi utilizado um circuito com dois sub-circuitos, o primeiro referente ao grão com um termo puramente capacitivo e outro resistivo, já o segundo, referente ao contorno de grão conteve um termo capacitivo não-ideal (CPE) e um resistivo. Foi possível separar as resistências provenientes do contorno de grão e do *bulk*, concluindo-se também que a fase secundária prejudica os processos condutivos na estrutura. A resistência *bulk* do grão diminuiu com a inserção de dopante, foram encontrados $3,365 \times 10^7 \Omega$, $9,975 \times 10^7 \Omega$ e $8,92 \times 10^5 \Omega$, para as amostras de ST, YST04 e YST08, respectivamente. Já para o contorno de grão, foram encontrados valores de $2,965 \times 10^9 \Omega$, $1,86 \times 10^8 \Omega$ e $8,92 \times 10^8 \Omega$. Nota-se que, diferentemente da resistência *bulk*, a resistência de contorno de grão aumenta da concentração de 4% para 8%, e isso ocorre devido à presença da fase de pirocloro de caráter isolante.

4.1 Sugestões para trabalhos futuros

Para a continuidade efetiva do trabalho aqui apresentado, em termos de P&D na área de SOFC, seguem algumas sugestões para trabalhos futuros:

- (i) Realizar análises de espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X na superfície das estruturas de YST para melhor entendimento sobre a formação de vacâncias de oxigênio no material;
- (ii) Realizar análises de Mott-Schottky para o melhor entendimento da influência do dopante na concentração de transportadores de carga e na banda proibida;

- (iii) Construir e caracterizar bicamadas YST/YSZ, via otimização do processamento para obtenção da estrutura, avaliando o desempenho eletroquímico da estrutura;
- (iv) Avaliar a cinética de adsorção de hidrogênio nas estruturas de YST e de YST/YSZ com o uso de análise de redução a temperatura programada;
- (v) Modelar os fenômenos eletroquímicos que ocorrem na fronteira bifásica e como estes respondem à perturbação da espectroscopia de impedância eletroquímica;
- (vi) Desenvolver e construir uma SOFC unitária com o anodo MIEC YST/YSZ, utilizando também um catodo MIEC e um eletrólito compatível.

5. Referências Bibliográficas

- AARON, D., TANG, Z., PAPANDREW, A. B., ZAWODZINSKI, T. A., 2011, “Polarization curve analysis of all-vanadium redox flow batteries”, *Journal of Applied Electrochemistry*, v. 41, pp. 1175-1182.
- ABRANTES, J. C. C., LABRINCHA, J. A., FRADE, J. R., 2000, “Applicability of the brick layer model to describe the grain boundary properties of strontium titanate ceramics”, *Journal of the European Ceramic Society*, v. 20, pp. 603-1609.
- ALASWAD, A., PALUMBO, A., DASSIESTI, M., OLABI, A. G., 2016, “Fuel Cell Technologies, Applications, and State of the Art. A Reference Guide.”, *Reference Module in Materials Science and Materials Engineering*.
- ALINEJAD, B., ZAKERI, M., 2009, “A novel single-step method for fabrication of dense surface porous aluminum”, *Journal of Materials Processing Technology*, v. 209, pp. 5042–5045.
- ARCE-SARRIA, A., CAICEDO-ROSETO, C. L., LARA-RAMOS, J. A., DIAZ-ANGULO, J., MACHUCA-MARTÍNEZ, F., 2019, “Experimental data on synthesis and characterization of WO₃/TiO₂ as catalyst”, *Data in brief*, v. 25, pp. 104151-104157.
- ARJMAND, M., SADEGHI, S., 2016, “Nitrogen-Doped Carbon Nanotube/Polymer Nanocomposites Towards Thermoelectric Applications”, Londres, Reino Unido, Intech Open Science.
- AYAGOU, M. D. D., JOSHI, G. R., TRAN, T. T. M., TRIBOLLET, B, SUTTER, E., MENDIBIDE, C., DURET-THUAL, C., KITTEL, J., 2019, “Impact of oxygen contamination on the electrochemical impedance spectroscopy of iron corrosion in H₂S solutions”, *Corrosion Science*, in press.
- BAKER, J. N., BOWES, P. C., LONG, D. M., MOBALLEGH, A., Harris, J .S., Dickey, E. C., Irving, D. L., 2017, “Defect mechanisms of coloration in Fe-doped SrTiO₃ from first principles”, *Applied Physics Letters*, v. 110, pp. 122903-122908.

- BANERJEE, A., DEUTSCHMANN, O., 2017, “Elementary kinetics of the oxygen reduction reaction on LSM-YSZ composite cathodes”, *Journal of Catalysis*, v. 346, pp. 30-49.
- BARSOUM, M. W., 2003, “*Fundamentals of Ceramics*”, Filadélfia, USA, IOP Publishing.
- BAUERLE, J. H., 1969, “Study of solid electrolyte polarization by a complex admittance method”, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, v. 30, pp. 2657-2670.
- BATISTA, R. M., 2014, “*Efeitos Da Atmosfera De Sinterização E Do Tamanho Inicial De Partículas Na Sinterização Da Céria-Gadolinia*”, Tese de doutorado, USP, São Paulo, Brasil.
- BEEKMANS, N. M., HEYNE, L., 1975, “Correlation between impedance, microstructure and composition of calcia-stabilized zircônia”, *Electrochimica Acta*, v. 21, pp. 303-310.
- BENHALILIBA, M., ASAR, MISSOUM, T. I., OCAKF, Y.S. ÖZÇELIK, S., BENOUIS, C.E., ARRAR, A., 2020, “Ac conductivity and impedance spectroscopy study and dielectric response of MgPc/GaAs organic heterojunction for solar energy application”, *Physica B: Condensed Matter*, in press.
- BERTEI, A, RUIZ-TREJO, E., TARIQ, F., YUFIT, V., ATKINSON, A., BRANDON, N. P., 2016, “Validation of a physically-based solid oxide fuel cell anode model combining 3D tomography and impedance spectroscopy”, *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 41, pp. 22381-22393
- BHATTACHARYA, G., MATHUR, A., PAL, S., MCLAUGHLIN, J., ROY, S. S., 2016, “Equivalent Circuit Models and Analysis of Electrochemical Impedance Spectra of Caffeine Solutions and Beverages”, *International Journal of the Electrochemical Society*, v. 11, pp. 6370 – 6386.
- BISWAS, A., LI, N., JUNG, M. H., LEE, Y. W., KIM, J. S., JEONG, Y. W., 2013, “La doped SrTiO₃ thin films on SrLaAlO₄ (001) as transparent conductor”, *Journal of Applied Physics*, v. 113, pp. 183711-183728.

- BLENNOW, P., HAGEN, A., HANSEN, K. K., WALLENBERG, L. R., MOGENSEN, M., 2008, “Defect and electrical transport properties of Nb-doped SrTiO₃”, *Solid State Ionics*, v. 179, pp. 2047-2058.
- BOMLAI, P., MUENSIT, N., MILNE, S. J., 2013, “Structural and electrical properties of Na_{0.47}K_{0.47}Li_{0.06}NbO₃ lead-free piezoelectric ceramics modified by AgSbO₃”, *Ceramics International*, v. 39, pp. S135-S138.
- BOUKAMP, B. A., 1986, “Nonlinear least squares fit procedure for analysis of immittance data of electrochemical systems”, *Solid State Ionics*, v. 20, pp. 31-44.
- BOUKAMP, B. A., 1995, “A Linear Kronig-Kramers Transform Test for Immittance Data Validation”, *Journal Electrochemical Society*, v. 142, pp. 1885-1895.
- BOWES, P. C., BAKER, J. N., IRVING, D. L., 2019, “Survey of acceptor dopants in SrTiO₃: Factors limiting room temperature hole concentration”, *Journal of the American Ceramic Society*, v.00, pp. 1–18.
- BRUNAUER, S., EMMET, P. H., TELLER, E., 1938, “Adsorption of Gases in Multimolecular Layers”, George Washington University, Washington, EUA.
- BRUZDZIAK, P., 2019, “Vapor correction of FTIR spectra – A simple automatic least squares approach”, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, v. 223, pp. 117373-117377.
- CALLISTER, W. D. J., RETHWISCH, D. G., 2012, “*Materials Science and Engineering: An Introduction*”, Danvers, USA, Wiley.
- CASTRO, R. H. R., 2019, “Controlling sintering and grain growth of nanoceramics”, *Cerâmica*, v. 65, pp. 122-129.
- CHEN, C., ZHANG, T., DONELSON, R., TAN, T. T., LI, S., 2015, “Effects of yttrium substitution and oxygen deficiency on the crystal phase, microstructure, and thermoelectric properties of Sr_{1-1.5x}Y_xTiO_{3-δ} (0≤x≤0.15)”, *Journal of Alloys and Compounds*, v. 629, pp. 49-54.
- CHEN, Z. S., GONG, W. P., CHEN, T. F., LI, S. L., 2011, Synthesis and characterization of pyrochlore-type yttrium titanate nanoparticles by modified sol-gel method, *Bulletin of Material Science*, v. 34, pp. 429–434.

CHO, J., KUWABARA, M., 2004, “Sintering behavior of partially crystallized barium titanate monolithic xerogels with different nano-crystalline structure”, *Journal of the European Ceramic Society*, v. 24, pp. 2959–2968.

CIUCCI, F., 2019, “Modeling electrochemical impedance spectroscopy”, *Current Opinion in Electrochemistry*, v. 13, pp. 132-39.

COSENTINO, P. A. S. L., 2006, “Efeito de carbeto metálicos na sinterização do carbeto de boro por prensagem a quente”, Tese de doutorado, Coppe, UFRJ, Rio de Janeiro, Brasil.

CHRIST, R. D., WERNLI, R. L., 2014, “*The ROV Manual*”, Oxford, Reino Unido, Butterworth-Heinemann.

CURI, M., 2015, “*Modelagem E Simulação De Fenômenos Interfaciais E Eletroquímicos Em Estruturas Ânodo/Eletrólito Para Célula A Combustível De Óxido Sólido*”, Tese de Doutorado, Coppe/UFRJ, Rio de Janeiro, Brasil.

DAMA, S., GHODKE, S. R., BOBADE, R., GURAV, H. R., CHILUKURI, S., 2018, “Active and durable alkaline earth metal substituted perovskite catalysts for dry reforming of methane”, *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 224, pp. 146–158.

DAMO, U. M., FERRARI, M. L., TURAN A., MASSARDO, A. F., 2019, “Solid oxide fuel cell hybrid system: A detailed review of an environmentally clean and efficient source of energy”, *Energy*, v. 168, pp. 235-246.

DEHKORDI, A. M., BHATTACHARYA, S., DARROUDI, T., GRAFF, J. W., SCHWINGENSCHLÖGL, U., ALSHAREEF, H. N., TRITT, T. M., 2014, Large Thermoelectric Power Factor in Pr-Doped SrTiO_{3-δ} Ceramics via Grain-Boundary-Induced Mobility Enhancement”, *Chemistry of Materials*, v. 26, pp. 2478–2485.

DELGADO, R. F. L., 2016, “*Estudo e Implementação de um Sistema de Cogeração*”, Dissertação de mestrado, FEUP, Porto, Portugal.

DENTON, A. R., ASHCROFT, N. W., 1991, “Vegard's law”, *Physical Review A*, v. 43, pp. 3161-3165.

DEVIRIM, Y., ALBOSTAN, A., 2015, “Enhancement of PEM fuel cell performance at higher temperatures and lower humidities by high performance membrane electrode

assembly based on Nafion/zeolite membrane”, *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 40, pp. 15328-15335.

DIAO, C., LIU, H., HAO, H., CAO, M., YAO, Z., ZHENG, H., 2018, Dielectric, ferroelectric properties and photoconductivity effect of sol-gel grown SrTiO₃/BaTiO₃ thin film heterostructure, *Ceramics International*, v. 44, pp. 12157–12161.

DIJK, Y., BURGGRAAF, A. J., 1981, Grain boundary effects on ionic conductivity in ceramic Gd_xZr_{1-x}O_{2-(x/2)} solid solutions, *Physica Status Solidi (a)*, v. 63, pp. 229-240.

DONG, M., KUANG, Q., ZENG, X., CHEN, L., ZHU, J., FAN, Q., DONG, Y., ZHAO, Y., 2020, “Mixed-metal borate FeVBO₄ of tunnel structure: Synthesis and electrochemical properties in lithium and sodium ion batteries”, *Journal of Alloys and Compounds*, v. 812, pp. 152165.

DROZDZ, E., LACZ, A., KOLEZYNZKY, A., MIKULA, A., MARS, K., 2017, Experimental and theoretical studies of structural and electrical properties of highly porous Sr_{1-x}Y_xTiO₃, *Solid State Ionics.*, v. 302, pp. 173-179.

DURÁN, A., CASTRO, Y., CONDE, A., DAMBORENEA, J. J., 2018, “*Sol-Gel Protective Coatings for Metals*”, Nove York, EUA, Springer Link Publishing.

DUTTA, D. P., TYAGI, A. K., 2016, Weak room temperature ferromagnetism and ferroelectric behavior in sonochemically synthesized bismuth and iron codoped SrTiO₃ nanoparticles, *Materials Letters*, v. 164, pp. 368–371.

EMPRESA DE PESQUISA ENERGÉTICA (EPE), 2019, “Balanço Energético Anual: Relatório Síntese, Ano Base 2018”, Rio de Janeiro.

ERWIN, S. C., ZU, L., HAFTEL, M. I., EFROS, A. L., KENNEDY, T. A., NORRIS, D. J., 2005, “Doping semiconductor nanocrystals”, *Nature Letters*, v. 436, pp. 91-95.

FARID, M. A., ZHANG, F., ZHANG, M., ZHANG, H., FIRDOUS, A., LI, G., LIAO, F., LIN, J., 2020, “Superconductivity for potassium doped BaPb_{0.80}Bi_{0.20}O_{3-δ} and BaPb_{0.60}Bi_{0.40}O_{3-δ} with zero electrical resistivity at ~11 K”, *Journal of Alloys and Compounds*, v. 815, pp. 152460.

- FATEHAH, M. O., AZIZ, H. A., STOLL, S., 2014, “Nanoparticle Properties, Behavior, Fate in Aquatic Systems and Characterization Methods”, *Journal of Colloid Science and Biotechnology*, Vol. 3, pp. 1–30.
- FERREIRA, R. B., FALCÃO, D. S., OLIVEIRA, V. B., PINTO, A. M. F. R., 2017, “Experimental study on the membrane electrode assembly of a proton exchange membrane fuel cell: effects of microporous layer, membrane thickness and gas diffusion layer hydrophobic treatment”, *Electrochimica Acta*, v. 224, pp. 337-345.
- FILKOVA, D., WOLF, D., GAYKO, G., BAERNS, M., PETROV, L., 1997, Experimental study on the influence of alkaline earth promoters on neodymium oxide performance in the oxidative coupling of methane, *Applied Catalysis A: General*, V. 159, pp. 33-44.
- FIRJAN, 2013, “A Expansão das Usinas a Fio d'Água e o Declínio da Capacidade de Regularização do Sistema Elétrico Brasileiro”. Relatório técnico.
- FISHCHUK, I. I., KADASHCHUK, A. K., GENO, J., ULLAH, M., SITTER, H., SINGH, T. B., SARICIFTCI, N. S., BÄSSLER, H., 2010, “Temperature dependence of the charge carrier mobility in disordered organic semiconductors at large carrier concentrations”, *Physical Review B*, v. 81, pp. 45202 – 45214.
- FREY, M., 2009, “Entwicklung von hoch strahlenharten siliziumstreifensensoren für den einsatz am super large hadron collider” Dissertação de mestrado, Universidade de Karlsruhe, Karlsruhe, Alemanha.
- FROESE-FISHER, T., BRAGE, T., JONSSON, P., 2019, “*Computational Atomic Structure: An MCHF Approach*”, Boca Raton, USA, CRC Press.
- FROHNA, K., STRANKS, S. D., 2019, “*Handbook of Organic Materials for Electronic and Photonic Devices*”, Cambridge, Reino Unido, Elsevier.
- FU, Q. X., MI, S. B., WESSEL, E., TIETZ, F., 2008, “Influence of sintering conditions on microstructure and electrical conductivity of yttrium-substituted SrTiO₃”, *Journal of the European Ceramic Society*, v. 28, pp. 811–820.
- FUERSTENAU, D. W., PRADIP, 2005, “Zeta potentials in the flotation of oxide and silicate minerals”, *Advances in Colloid and Interface Science*, v. 114, pp. 9 – 26.

FURTADO, J. G. M., 2005, “*Correlações entre fenômenos de grão e de contornos de grão e o desempenho de cerâmicas varistoras*”, Tese de doutorado, Coppe UFRJ, Rio de Janeiro, Brasil.

FUKUI, T., 2019, “*Nanoparticle Technology Handbook*”, Cambridge, EUA, Elsevier.

GALSIN, J. S., 2019, “*Solid State Physics: An Introduction to Theory*”, Cambridge, EUS, Academic Press.

GAO, F., ZHAO, H., LI, X., CHENG, Y., ZHOU, X., CUI, F., 2008, Preparation and electrical properties of yttrium-doped strontium titanate with B-site deficiency, *Journal of Power Sources*, v. 185, pp. 26–31.

GARCEZ, C. A. G., 2017, “What do we know about the study of distributed generation policies and regulations in the Americas? A systematic review of literature”, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 75, pp. 1404-1416.

GERMAN, R. M., 2010, “Coarsening in Sintering: Grain Shape Distribution, Grain Size Distribution, and Grain Growth Kinetics in Solid-Pore System”, *Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences*, v. 35, pp. 263-305.

GILL, J. K., PANDEY, O. P., SINGH, K., 2012, “Ionic conductivity, structural and thermal properties of Ca²⁺ doped Y₂Ti₂O₇ pyrochlores for SOFC”, *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 37, pp. 3857-3864.

GIROTTO, E. M., SANTOS, I. A., 2002, “Medidas de resistividade elétrica dc em sólidos: como efetuá-las corretamente”, *Química Nova*, v. 25, pp. 639-647.

GOLDSMITH, V. M., 1958, “*Geochemistry*”, Oxford, Reino Unido, Oxford University Press.

GONG, M., GEMMEN, R. S., LIU, X., 2012, “Modeling of oxygen reduction mechanism for 3PB and 2PB pathways at solid oxide fuel cell cathode from multistep charge transfer”, *Journal of Power Sources*, v. 201, pp. 204-218.

GROSSI, M., PAROLIN, C, VITALI, B., RICCÒ, B., 2019, “Electrical Impedance Spectroscopy (EIS) characterization of saline solutions with a low-cost portable measurement system”, *Engineering Science and Technology, an International Journal*, v. 22, pp. 102–108.

HASHIMOTO, S., KINDERMANN, L., POULSEN, F. W., MOGENSEN, M., 2005, A study on the structural and electrical properties of lanthanum-doped strontium titanate prepared in air, *Journal of Alloys and Compounds*, v. 397, pp. 245–249.

HANEDA, M., KATSURAGAWA, Y., NAKAMURA, Y., TOWATA, A., 2018, Promoting Effect of Cerium Oxide on the Catalytic Performance of Yttrium Oxide for Oxidative Coupling of Methane, *Frontiers in Chemistry*, v. 6, pp. 1-10.

HAO, J., LIA, W., ZHAI, J., CHEN, H., 2019, “Progress in high-strain perovskite piezoelectric ceramics”, *Materials Science & Engineering R*, v. 135, pp. 1-57.

HIRSCHORN, B., ORAZEM, M. E., TRIBOLLET, B., VIVIER, V., FRATEUR, I., MUSIANI, M., 2010, Constant-Phase-Element Behavior Caused by Resistivity Distributions in Films, *Journal of The Electrochemical Society*, v. 157, pp. 452-457.

HU, W. D., CHEN, X. S., QUAN, Z. J., ZHANG, X. M., HUANG, Y., 2007, “Simulation and optimization of GaN-based metal oxide-semiconductor high-electron mobility transistor using field-dependent drift velocity model”, *Birck and NCN Publications*, pp. 245.

HUI, S., PETRIC, A., 2002, “Electrical conductivity of yttrium-doped SrTiO₃: influence of transition metals additives”, *Material Research Bulletin*, v. 37, pp. 1215-1231.

HULL, R., OSGOOD, R. M. JR., PARISI, J., WARLIMONT, K., “2005, “Plastics for Corrosion Inhibition”, Nova Iorque, EUA, Spriger.

IMRAN, S. K., 2015, “*Study of (Different) Nano-composite of Fuel cell - A Clean way of Energy*”. Dissertação de mestrado, KTH School of Energy and Environmental Technology, Estocolmo, Suécia.

INTERNATIONAL ENERGY AGENCY (IEA), 2018, “Independent Statistics and Analysis: Total Energy Consumption” Paris. Acessado em 11/01/2020. <https://www.eia.gov/totalenergy/>

INTERNATIONAL ENERGY AGENCY (IEA), 2019, "Global Energy & CO₂ Status Report 2019", Paris. Acessado em 11/01/2020. <https://www.iea.org/reports/global-energy-and-co2-status-report-2019>.

JAWORSKA, L., PANASIUK, J., PUTYRA, P., STEPIEŃ, M., NOGA, P., PAŁKA, P., ZWOLIŃSKI, A., 2019, “The influence of powder characteristics on the sintering behaviour and impurity content of spark-plasma-sintered zirconium”, *International Journal of Refractory Metals & Hard Materials*, v. 82, pp. 259-267.

JELLA, V., IPPILI, S., EOM, J., PAMMI, S. V. N., JUNG, J., TRAN, V., HIEU, V., KIRAKOSYAN, N. A., YUN, S., KIM, D., SIHN, M. R., CHOI, J., KIM, Y., KIM, H., YOON, S., 2019, “A comprehensive review of flexible piezoelectric generators based on organic-inorganic metal halide perovskites”, *Nano Energy*, v. 57, pp. 74-93.

JORCIN, J. B., ORAZEMB, M. E., PEBERE, N., TRIBOLLET, B., 2006, “CPE analysis by local electrochemical impedance spectroscopy”, *Electrochimica Acta*, v. 51, pp. 1473–1479.

JIA, J., ZHAO, G., LEI, L., WANG, X., 2016, “Preparation of LaNiO₃/SrTiO₃/LaNiO₃ capacitor structure through sol–gel process”, *Ceramics International*, v. 42, pp. 9762–9768.

JYOTHI, G., GOPCHANDRAN, K. G., 2018, “Compositional tuning and site selective excitations in SrTiO₃:Y³⁺, Eu³⁺ red phosphors” *Dyes and Pigments*, v. 149, pp. 531-542.

KANG, K. T., SEO, H. I., KWON, O., LEE, K., BAE, J., CHU, M., CHAE, S. C., KIM, Y., CHOI, W. S., 2020, “Ferroelectricity in SrTiO₃ epitaxial thin films via Sr-vacancy-induced tetragonality”, *Applied Surface Science*, v. 499, pp. 143930.

KAPPEL, M. A. A., PEIXOTO, F.C., PLATTA, G. M., DOMINGOS, R. P., BASTOS, I. N., 2017, “A study of equivalent electrical circuit fitting to electrochemical impedance using a stochastic method”, *Applied Soft Computing*, v. 50, pp. 183–193.

KARMAKAR, B., 2017, “*Functional Glasses and Glass-Ceramics Processing, Properties and Applications*”, Oxford, Reino Unido, Butterworth Heinnemann.

KATO, K., JUNZHE, J. J. JIANG, SAKATA, Y., YAMAKATA, A., 2019, “Effect of Na-doping on Electron Decay kinetics in SrTiO₃ Photocatalyst”, *CHEMCATCHEM*, v. 11, pp. 6349-6354.

KATO M., INOUE, A., NAGAI, I., KAKIHANA M., SLEIGHT A. W., KOIKE, Y., 2003, “Superconductivity in the electrochemically Li-intercalated niobates with the layered perovskite structure”, *Physica C*, v. 388-389, pp. 445-446.

KELLY, M. N., RHEINHEIMER, W., HOFFMANN, M. J., ROHRER, G. S., 2018, “Anti-thermal grain growth in SrTiO₃: Coupled reduction of the grain boundary energy and grain growth rate constant”, *Acta Materialia*, v. 149, pp. 11-18.]

KHAN, M. A. RAZA, R., LIMA, R. B., CHAUDHRY, M. A., AHMED, E, KHALID, N. R., ABBAS, G., ZHU, B., NASIR, N., 2014, “Effect of titania concentration on the grain boundary conductivity of calcium-doped ceria electrolyte”, *Ceramics International*, v. 40, pp. 9775–9781.

KHAN, M. S., LEE, S. B., SONG, R. H., LEE, J. W., LIM, T. H., PARK, S. J., 2016, “Fundamental mechanisms involved in the degradation of nickel–yttria stabilized zirconia (Ni–YSZ) anode during solid oxide fuel cells operation: A review”, *Ceramics International*, v. 42, pp. 35-48.

KHARTON, V. V., KOVALEVSKY, A. V., VISKUP, A. P., JURADO, J. R., FIGUEIREDO, F. M., NAUMOVICH, E. N., FRADE, J. R., 2001, “Transport Properties and Thermal Expansion of Sr_{0.97}Ti_{1-x}Fe_xO_{3-δ} (x = 0.2-0.8)”, *Journal of Solid State Chemistry*, v. 156, pp. 437-444.

KIM, S., YANG, S., KIM, D., 2017, “Poly(arylene ether ketone) with pendant pyridinium groups for alkaline fuel cell membranes”, *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 42, pp. 12496-12506.

KROGER, F. A. e VINK, H. J., 1956, “Relations between the concentrations of imperfections in crystalline solids”, *Solid State Physics*, v. 3, pp. 307-435.

KUBACKI, J., KAJEWSKI, D., GORAUS, J., SZOT, K., KOEHL, A., LENSER, C., DITTMANN, R., SZADE, J., 2018, “Impact of Fe doping on the electronic structure of SrTiO₃ thin films determined by resonant photoemission”, *The Journal of Chemical Physics*, v. 148, pp. 154702-154710.

KUMAR, P. P., YASHONATH, Y., 2006, “Ionic conduction in the solid state”, *Journal of Chemical Sciences*, v. 118, pp. 135–154.

- LACZ, A., DROZDZ, E., 2019, “Porous Y and Cr-doped SrTiO₃ materials—electrical and redox properties”, *Journal of Solid State Electrochemistry*, v. 23, pp. 2989–2997.
- LAI, W., 2007, “*Impedance Spectroscopy as a Tool for the Electrochemical Study of Mixed Conducting Ceria*”, Tese de doutorado, Instituto de Tecnologia da Califórnia, Pasadena, EUA.
- LAMRANI, N., ITAALIT, B., MARINEL, S., ALIOUAT, M., 2011, “Influence of strontium substitution on the dielectric properties of Ca_(1-x)Sr_xTi_{0.9}Zr_{0.1}O₃ solid solutions”, *Materials Letters*, v. 65, pp. 346–349.
- LARMINE, J., DICKS, A., 2003, *Fuel Cell Systems Explained*, West Sussex, Wiley.
- LEMKE, F., RHEINHEIMER, W., HOFFMANN, M. J., 2016, “Sintering and grain growth in SrTiO₃: impact of defects on kinetics”, *Journal of the Ceramic Society of Japan*, v. 124, pp. 346-353.
- LI, H., PAN, C., ZHAO, S., LIU, P., ZHU, Y., RAFAILOVICH, M. H., 2016, “Enhancing performance of PEM fuel cells: Using the Au nanoplatelet /Nafion interface to enable CO oxidation under ambient conditions”, *Journal of Catalysis*, v. 339, pp. 31-37.
- LI, R., LIU, F., ZHANG, C., LIU, J., ZHOU, J., XU, L., 2019, “Electrical properties of Fe-doped SrTiO₃ with B-site-deficient for SOFC anodes”, *Ceramics International*, v. 45, pp. 21684–21687.
- LI, X., ZHAO, H., SHEN, W., GAO, F., HUANG, X., LI, Y., ZHU, Z., 2007, “Synthesis and properties of Y-doped SrTiO₃ as an anode material for SOFCs”, *Journal of Power Sources*, v. 166, pp. 47–52.
- LI, X., Zhao, H., Zhou, X, Xu, N., Xie, Z., Chen, N., 2010, Electrical conductivity and structural stability of La-doped SrTiO₃ with A-site deficiency as anode materials for solid oxide fuel cells, *International Journal of Hydrogen Energy*, v 35, pp. 7913-7918.
- LIU, X., SOHLBERG, K., 2014, “Theoretical calculations on layered perovskites: implications for photocatalysis”, *Complex Metals: An Open Access Journal*, v. 1, pp. 103-121.

- LIU, Y., BAUMANN, S., SCHULZE-KÜPPERSA, F., MUELLERB, D. N., GUILLON, O., 2018, “Co and Fe co-doping influence on functional properties of SrTiO₃ for use as oxygen transport membranes”, *Journal of the European Ceramic Society*, v. 38, pp. 5058–5066.
- LOVEDAY, D., PETERSON, P., RODGERS, B., 2004, “Evaluation of Organic Coatings with Electrochemical Impedance Spectroscopy Part 1: Fundamentals of Electrochemical Impedance Spectroscopy”, *JCT CoatingsTech*, v. 1, pp. 46–52.
- LUCIA, U., 2014, “Overview on fuel cells”, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 30, pp. 164-169.
- MA, Q., IWANSCHITZ, B., DASHJAV, E., BAUMANN, S., SEBOLD, D., RAJ, I. A., MAI, A., TIETZ, F., 2015, “Microstructural variations and their influence on the performance of solid oxide fuel cells based on yttrium-substituted strontium titanate ceramic anodes”, *Journal of Power Sources*, v. 279, pp. 678 – 685.
- MACDONALD, J. R., BARSOUKOV, E., 2005, “*Impedance Spectroscopy Theory, Experiment, and Applications*”, Sussex, Reino Unido, Wiley-InterSciences.
- MAHATO, N., BANERJEE, A., GUPTA, A., OMAR, S., BALANI, K., 2015, “Progress in Material Selection for Solid Oxide Fuel Cell Technology: A Review”, *Journal of Progress in Materials Science*, v. 72, pp. 141-337.
- MAKOVEC, D., SAMARDZIJA, Z., DROFENIK, M., 2004, “Solid Solubility of Holmium, Yttrium, and Dysprosium in BaTiO₃”, *Journal of American Ceramic Society*, v. 87, pp. 1324-1329.
- MALIS, J., MAZUR, P., PAIDAR, M., BYSTRON, T. K. B., 2016, “Nafion 117 stability under conditions of PEM water electrolysis at elevated temperature and pressure”, *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 41, pp. 2177-2188.
- MARINA, O. A., CANFIELD, N. L., STEVENSON, J. W., 2002, “Thermal, electrical, and electrocatalytical properties of lanthanum-doped strontium titanate”, *Solid State Ionics*, v. 149, pp. 21– 28.
- MARQUARDT, D. W., 1963, “An algorithm for least-squares estimation of nonlinear parameters”, *Journal of the Society of industrial applied mathematics*, v.11.

- MARQUES, A. C., 2009, “*Advanced Si-pad detector development and SrTiO₃ studies by emission channelling and hyperfine interaction experiments,*”, Tese de doutorado, Faculdade de Ciências da Universidade de Lisboa, Lisboa, Portugal.
- MAZZEO, M. P., RESTUCCIA, L., 2011, “Thermodynamics of n-type extrinsic semiconductors”, *Energy*, v. 36, pp. 4577-4584.
- MCNEALY, B. E., HERTZ, J. L., 2014, “On the use of the constant phase element to understand variation in grain boundary properties”, *Solid State Ionics*, v. 256, pp. 52–60.
- MELIKOV, R., 2016, “*Protein Integrated Light-Emitting Diodes*”, Dissertação de mestrado, Universidade de Koç, Istambul, Turquia.
- MEL'GUNOV, S. M., AYUPOV, A. B., 2017, “Direct method for evaluation of BET adsorbed monolayer capacity”, *Microporous and Mesoporous Materials*, v. 243, pp. 147-153.
- MEULENBERG, W. A., IVANOVA, M. E., 2011, “*Proton-conducting ceramic membranes for solid oxide fuel cells and hydrogen (H₂) processing*”, Cambridge, Reino Unido, Woodhead Publishing Limited.
- MIAO, H., WU, X., CHEN, B., WANG Q., WANG, F., WANG, J., ZHANG, C., ZHANG, H., YUAN, J., ZHANG, Q., 2020, “A-site deficient/excessive effects of LaMnO₃ perovskite as bifunctional oxygen catalyst for zinc-air batteries”, *Electrochimica Acta*, v. 33, pp. 135566.
- MIKULA, A., DROZDZ, E., KOLEZYNSKI, A., 2018, “Electronic structure and structural properties of Cr-doped SrTiO₃ - Theoretical investigation”, *Journal of Alloys and Compounds*, v. 749, pp. 931-938.
- MORIN, P. J., OLIVER, J. R., 1973, “Energy Levels of Iron and Aluminum in SrTiO₃”, *Physical Review B*, v. 8, pp. 5847-5855.
- MOULSON, A. J., HERBERT, J. M., 2003, “*Electroceramics*”, Sussex, Reino Unido, Wiley.

MOURA, C. G., GRILO, J. P. F., NASCIMENTO, R. M., MACEDO, D. A., 2017, “A Brief Review on Anode Materials and Reactions Mechanism in Solid Oxide Fuel Cells”, *Frontier in Ceramics Science*, v. 1, pp. 26-41.

MOURÃO, H. A. J. L., LOPES, O. F., RIBEIRO, C., MASTELARO, V. R., 2015, “Rapid hydrothermal synthesis and pH-dependent photocatalysts of strontium titanate microspheres”, *Materials Science in Semiconductor Processing*, v. 30, pp. 651–657.

MOUSSAWI, H. A., FARDOUN, F., LOUAHLIA, H., 2017, “Selection based on differences between cogeneration and trigeneration in various prime mover Technologies”, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 74, pp. 491–511.

MUHAMAD, N. F., OSMAN, R. A. M., IDRIS, M. S., YASIN, M. N. M., 2017, “Physical and electrical properties of SrTiO₃ and SrZrO₃”, *EPJ Web of Conferences*, v. 162, pp. 1052-1056.

MURALI, N., MARGARETTE, S. J., KONDALA, V., VEERAIHAH, V., 2017, “Structural, impedance, dielectric and modulus analysis of LiNi_{1-x-y-0.02}Mg_{0.02}Co_xZn_yO₂ cathode materials for lithium-ion batteries”, *Journal of Science: Advanced Materials and Devices*, v. 2, pp. 233-244.

MIYAKE, K., HIRATA, Y., SHIMONOSONO, T., SAMESHIMA, S., 2018, “The Effect of Particle Shape on Sintering Behavior and Compressive Strength of Porous Alumina”, *Materials*, v. 11, pp. 1137-1149.

MOHAMED, E. A., MOUSTAFA, M. G., KASHIF, I. F., 2018, “Microstructure, thermal, optical and dielectric properties of new glass nanocomposites of SrTiO₃ nanoparticles/clusters in tellurite glass matrix”, *Journal of Non-Crystalline Solids*, v. 482, pp. 223-229.

NARAYANAMOORTHY, B., BALAJI, S., 2015, “Applied Clay Science Physicochemical characterization of amino functionalized synthetic clay/Nafion nanocomposite film with embedded platinum nanoparticles for PEM fuel cells”, *Applied Clay Science*, v. 104, pp. 66-73.

NEAGU, D., IRVINE, J. T. S., 2013, “*Perovskite Defect Chemistry as Exemplified by Strontium Titanate*”, v. 4, Amsterdam, Holanda, Elsevier.

NIU, B., JIN, L., LIU, J., ZHANG, Y., JIANG, P., FENG, T., XU, B., HE, T., 2019, "Highly carbon- and sulfur- tolerant $\text{Sr}_2\text{TiMoO}_{6-\delta}$ double perovskite anode for solid oxide fuel cells", *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 44, pp. 20404-20415.

OFFICE OF ENERGY EFFICIENCY AND RENEWABLE ENERGY (EERE), 2020, "Comparison of Fuel Cell Technologies", Departamento de Energia do Governo dos Estados Unidos da América, acessado em 02/02/2020. <https://www.energy.gov/eere/fuelcells/comparison-fuel-cell-technologies>

OPRAVIL, T., PTACEK1, P., SOUKAL, F., BARTONICKOVA, E., WASSERBAUER, J., 2016, "Solid-state synthesis of SrY_2O_4 and SrSm_2O_4 Mechanism and kinetics of synthesis, reactivity with water and thermal stability of products", *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, v. 123, pp. 181–194.

OZDOGAN, K., KAHALY, M., U., KUMAR, S. R., HUSAM, N., UDO, S., 2012, Enhanced carrier density in Nb-doped SrTiO_3 thermoelectrics, *Journal of Applied Physics*, v. 111 pp. 054313-054319.

OZEN, D. N., TIMURKUTLUK, B., ALTINISIK, K., 2016, "Effects of operation temperature and reactant gas humidity levels on performance of PEM fuel Cells", *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 59, pp. 1298-1306.

OWEN, J., 1989, "*Ionic Conductivity*", Salford Publisher, Salford, Reino Unido.

PADMINI, E., RAMACHANDRAN, K., 2016, "Investigation on versatile behaviour of Cd doped SrTiO_3 perovskite structured compounds", *Solid State Communications*, v. 302, pp. 113716.

PAJKOSSY, T., JURCZAKOWSKI, R., 2017, "Electrochemical impedance spectroscopy in interfacial studies", *Current Opinion in Electrochemistry*, v.1, pp. 53–58.

PARVEEN, B., HASSAN, M., RIAZ, S., ATIQ, S., NASEEM, S., IRFAN, M., IQBAL, F., 2018, "Investigation of physical properties of SnS:Fe diluted magnetic semiconductor nanoparticles for spintronic applications", *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, v. 460, pp. 111-119.

PEHLIVAN-DAVIS, S., 2015, “*Polymer Electrolyte Membrane (PEM) fuel cell seals Durability*” Tese de doutorado, Loughborough University, Loughborough, Reino Unido.

PHOON, B. L., LAI, C. W., JUAN, J. C., SHOW, P., CHEN, W., 2019, “A review of synthesis and morphology of SrTiO₃ for energy and other applications”, *International Journal of Energy Research*, pp. 1-24.

POPLAVKO, Y. M., 2019, “*Electronic Materials Principles and Applied Science*”, Cambridge, Reino Unido, Elsevier.

PRAKASH, P., KHATOD, D. K., 2016, “Optimal sizing and siting techniques for distributed generation in distribution systems: A review”, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 57, pp. 111-130.

RAGOISHA, G. A., BONDARENKO, A. S., 2005, “Potentiodynamic electrochemical impedance spectroscopy”, *Electrochimica Acta*, v. 50, pp. 1553–1563.

RASBAND, W., 1987, “ImageJ”, *National Institute of Health, USA*.

RHEINHEIMER, W., ALTERMANN, F. J., HOFFMANN, M. J., 2017, “The equilibrium crystal shape of strontium titanate: Impact of donor doping”, *Scripta Materialia*, v. 127, pp. 118–121.

RIBEIRO, D. V., SOUZA, C.A.C., ABRANTES, J.C.C., 2015, “Use of Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS) to monitoring the corrosion of reinforced concrete”, *Revista IBRACOM de Estruturas e Materiais*, v. 8, pp. 529-546.

RISTIĆ, M. M., MILOSEVIĆ, S. D., 2006, “Frenkel's Theory of Sintering”, *Science of Sintering*, v. 38, pp. 7-11.

ROCHA, J. W. S., VICENTE, M. A., MELO, B. N., MARQUES, M. L. S. P., GUIMARÃES, R. C. L., SAD, C. M. S., CASTRO, E. V.R., SANTOS, M. F. P., 2019, “Investigation of electrical properties with medium and heavy Brazilian crude oils by electrochemical impedance spectroscopy”, *Fuel*, v. 241, pp. 42–52.

ROCHA-RANGEL, E, LÓPEZ-HERNÁNDEZ, J., RODRÍGUEZ-GARCÍA, J. A., Armendáriz-Mireles, E. N., 2017, “Dielectric properties of strontium titanate

synthesized by means of solid state reactions activated mechanically”, *Journal of Ceramic Processing Research*, v. 18, pp. 590-593.

RUIZ-TREJO, E., THYDEN, K., BONANOS, N., MOGENSEN, M. B., 2016, “Conductivity and structure of sub-micrometric SrTiO₃–YSZ composites”, *Solid State Ionics*, v. 288, pp. 82–87.

SALUNKE, J., SINGH, S., HE, D., PHAM, H. D., BAI, Y., WANG, L., DAHLSTRÖM, S., NYMAN, M., MANZHOS, S., FERON, K., ÖSTERBACKA, R., PRIIMAGI, A., VIVO, P., SONAR, P., 2019, “Fluorination of pyrene-based organic semiconductors enhances the performance of light emitting diodes and halide perovskite solar cells”, *Organic Electronics*, in press.

SANTIAGO, E. I., ISIDORO, R. A., DRESCH, M. A., MATOS, B. R., LINARDI, M., FONSECA, F. C., 2009, “Nafion - TiO₂ hybrid electrolytes for stable operation of PEM fuel cells at high temperature”, *Electrochimica Acta*, v. 54, pp. 4111-117.

SATO, T., TAKAGI, S., DELEDDA, S., HAUBACK, B. C., ORIMO, S., 2016, “Extending the applicability of the Goldschmidt tolerance factor to arbitrary ionic compounds”, *Nature Scientific Reports*, v. 6, pp. 23592 – 23602.

SCOTT, K., TAAMA, W. M., ARGYROPOUROS, P., 1999, “Engineering aspects of the direct methanol fuel cell system”, *Journal of Power Sources*, v. 79, pp. 43 – 59.

SHAIKH, S. P. S., MUCHTAR, A., SOMALU, M. R., 2015, “A review on the selection of anode materials for solid-oxide fuel cells”, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 51, pp. 1-8.

SHACKELFORD, J. F., 2008, “*Ciência dos Materiais*”, São Paulo, Brasil, Pearson.

SHAN, K., YI, Z., 2015, Synthesis and ionic-electronic conductivity of A-site deficient (Y, In) co-doped SrTiO₃ as novel materials for mixed conductor, *Scripta Materialia*, v. 107, pp. 119–122.

SHAO, Z., ZHANG, Z., YUAN, H., SUN, H., CAO, Y., ZHANG, X., LI, S., GEDEON, H., XIANG, XUE, Q. K., PAN, M., 2018, “Scanning tunneling microscopic observation of enhanced superconductivity in epitaxial Sn islands grown on SrTiO₃ substrate”, *Science Bulletin*, v. 63, pp. 1332-1337.

SCHUK, P., TICHONOVA, L., GUTH, U., 1994, "Materials for electrodes based on rare earth manganites", *Solid State Ionics*, v. 68, pp. 177-184.

SINGH, R. P., PAUL, S., OMAR, S., 2015, "Phase evolution in CeO₂-doped SrTiO₃", *Journal of Alloys and Compounds*, v. 623, pp. 197–202.

SINGH, S., SINGH, P., VIVIANI, M., PRESTO, S., 2018, "Dy doped SrTiO₃: A promising anodic material in solid oxide fuel cells", *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 43, pp. 19242-19249.

SLATER, P. R., FAGG, D. P., IRVINE, J. T. S., 1997, "Synthesis and electrical characterisation of doped perovskite titanates as potential anode materials for solid oxide fuel cells", *Journal of Material Chemistry*, v. 7, pp. 2495-2498.

SMITH, H. B., HOLLER, W. C., GROSS, M. D., 2011, "Electrical properties and redox stability of tantalum-doped strontium titanate for SOFC anodes", *Solid State Ionics*, v. 192, pp. 383–386.

SONG, X., ZHANG, D., 2014, "Bimetallic Ag e Ni/C particles as cathode catalyst in AFCs (alkaline fuel cells)", *Energy*, v. 70, pp. 223-230.

SOUZA, E. C. C., GOODENOUGH, J. B., 2016, "The origin of grain boundary capacitance in highly doped ceria", *Physical Chemistry*, v.18, pp. 5901 – 5905.

STAUDT, P. B., KECHINSKI, C. P., TESSARO, I. C., MARCZAK, L. D. F., SOARES, R. P., CARDOZO, N. S. M., 2013, "A new method for predicting sorption isotherms at different temperatures using the BET model", *Journal of Food Engineering*, v. 114, pp. 139-145.

STEINSVIK, S., BUGGE, R., GJONNES, J., NORBY, J. T. T., 1997, "The defect structure of SrTi_(1-x)Fe_xO_(3-y) (x = 0 – 0.8) investigated by electrical conductivity measurements and electron energy loss spectroscopy (EELS)", *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, v. 6, pp. 969-976.

SU., H., JOHNSON, L., 1996, "Master Sintering Curve: A Practical Approach to Sintering", *Journal of American Ceramic Society*, v. 79, 3211-3217.

SUWANWONG, S., EKNAPAKUL, T., RATTANACHAI, Y., MASINGBOON, C., RATTANASUPORNE, S., PHATTHANAKUN, R., NAKAJIMA, H., KING, P. D. C.,

HODAK, S. K., MEEVASANA, W., 2015, “The dynamics of ultraviolet-induced oxygen vacancy at the surface of insulating SrTiO₃ (001)”, *Applied Surface Science*, v. 355, pp. 210–212.

TATAROGLU, A., ALTINDAL, S., BULBUL, M. M., 2005, “Temperature and frequency dependent electrical and dielectric properties of Al/SiO₂/p-Si (MOS) structure”, *Microelectronic Engineering*, v. 81, pp. 140–149.

THEO, W. L., LIM, J. S., HOB, W. S., HASHIM, H., LEE, C. T., 2017, “Review of distributed generation (DG) system planning and optimization techniques: Comparison of numerical and mathematical modelling methods”, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 67, pp. 531-573.

THOMMES, M., KANEKO, K., NEIMARK, A. V., OLIVIER, J. P., RODRIGUEZ-REINOSO, F., ROUQUEROL, J., SING, S. W., 2015, “Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report)”, *Pure Applied Chemistry*, v. 87, pp. 1051–1069.

TIAN, Y., LIU, Y., WANG, W., JIA, L., PU, J., CHI, B., LI, J., 2020, “High performance and stability of double perovskite-type oxide NdBa_{0.5}Ca_{0.5}Co_{1.5}Fe_{0.5}O_{5+δ} as an oxygen electrode for reversible solid oxide electrochemical cell”, *Journal of Energy Chemistry*, v. 43, pp. 108–115.

TORABI, A., ETSELL, T. H., 2013, “Electrochemical behavior of solid oxide fuel cell anodes based on infiltration of Y-doped SrTiO₃”, *Journal of Power Sources*, v. 225, pp. 51-59.

TRABELSI, H., BEJAR, M., Dhahri, E., Graça, M. P. F., Valente, M. A., Khirouni, K., 2018, Structure, Raman, dielectric behavior and electrical conduction mechanism of strontium titanate, *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures*, v. 99, pp. 75-81.

TRABELSI, H., BEJAR, M., DHAHRI, E., VALENTE, M. A., GRAÇA, M. P. F., 2019, “Oxygen-vacancy-related giant permittivity and ethanol sensing response in SrTiO_{3-δ} ceramics”, *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures*, v. 108, pp. 317–325.

TULLER, S., 2017, “*Ionic Conductivity*”, Zurique, Suíça, Springer International Publishing.

UEHASHI, A., SASAKI, K., TOKUNAGA, T., YOSHIDA, H., YAMAMOTO, T., 2014, “Formation of secondary phase at grain boundary of flash-sintered BaTiO₃”, *Microscopy*, v. 63, pp. 20-21.

UESTUENER, K., KATTER, M., RODEWALD, W., 2006, “Dependence of the Mean Grain Size and Coercivity of Sintered Nd-Fe-B Magnets on the Initial Powder Particle Size”, *IEEE International Magnetism Conference (INTERMAG)*, San Diego, USA.

VAN GOG, H., VAN HUIS, M. A., 2019, “Structural and Electronic Properties of Frenkel and Schottky Defects at the MgO{100} Surface: Spin Polarization, Mid-Band Gap States, and Charge Trapping at Vacancy Sites”, *Journal of Physics Chemistry C*, v. 123, pp. 14408–14420.

VEGARD, L., 1928, “Über die Kristallstruktur der Alaune”, *Annalen der Physik*. Wiley.

VIRUTHAGIRI, G., PRAVEEN, P., MUGUNDAN, S., GOPINATHAN, E., 2013, Synthesis and Characterization of Pure and Nickel Doped SrTiO₃ Nanoparticles via Solid State Reaction Route, *Indian Journal of Advances in Chemical Science*, v. 3, pp. 132-138.

WANG, D., YE, J., KAKO, T., KIMURA, T., 2006, “Photophysical and Photocatalytic Properties of SrTiO₃ Doped with Cr Cations on Different Sites”, *Journal of Physical Chemistry B*, v. 110, pp. 15824-15830.

WANG, S., JIANG, S. P., 2017, “Prospects of Fuel Cell Technologies”, *National Science Reviews*, v. 4, pp. 163-166.

WANG, L., 2016a, “*Study of sintering behaviors and mechanical properties of barium strontium cobalt iron oxide ceramics*”, Tese de doutorado, Manchester University, Manchester, Reino Unido.

WANG, X., 2001, “*Non-Destructive Characterisation Of Structural Ceramics Using Impedance Spectroscopy*”, Tese de doutorado, Universidade de Brunel, Londres, Reino Unido.

WANG, Y., LEUNG, D. Y. C., XUAN, J., WANG, H., 2016b, “A review on unitized regenerative fuel cell technologies, part B: Unitized regenerative alkaline fuel cell, solid oxide fuel cell, and micro-fluidic fuel cell”, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 75, pp. 775-795.

WANG, Y., JIN, X., LIU, Y., SUN, J., GAO, L., 2012, “Core-shell TiN@SrTiO₃ structure for grain boundary barrier layer capacitor”, *Materials Letters*, v. 74, pp. 91–193.

WANG, Z., WANG, W., ZHANG, L., JIANG, D., 2016c, “Surface oxygen vacancies over Co₃O₄ mediated catalytic formaldehyde oxidation at room temperature”, v. 6, pp. 3845-3853.

WEIß, A., SCHINDLER, S., GALBIATI, S., DANZER, M. A., ZEIS, R., 2017, “Distribution of Relaxation Times Analysis of High-Temperature PEM Fuel Cell Impedance Spectra”, *Electrochimica Acta*, v. 230, pp. 391-398.

WEMAN, K., 2012, “*Welding Processes Handbook*”, Sawson, Reino Unido, Woodhead publishing.

WENG, M., LIAUH, C., LIN, S., WANG, H., YANG, R., 2019, “Sintering Behaviors, Microstructure, and Microwave Dielectric Properties of CaTiO₃–LaAlO₃ Ceramics Using CuO/B₂O₃ Additions”, *Materials*, v. 12, pp. 4187-4199.

WORDENWEBER, R., HOLLMANN, E., ALI, M., SCHUBERT, J., PICKARTZ, G., LEE, T. K., 2007, Ferroelectric properties of compressively strained epitaxial SrTiO₃ films on sapphire, *Journal of the European Ceramic Society*, v. 27, pp. 2899–2902.

WU, H. W., 2016, “A review of recent development: Transport and performance modeling of PEM fuel cells”, *Applied Energy*, v. 165, pp. 81-106.

WU, J., CHANG, Y., LV, W., JIANG, G., SUN, Y., LIU, Y., ZHANG, S., YANG, B., CAO, W., 2018, “Topochemical transformation of single crystalline SrTiO₃ microplatelets from Bi₄Ti₃O₁₂ precursors and their orientation dependent surface piezoelectricity”, *CrystEngComm*, v. 20, pp. 3084-3095.

WURM, R., DERNOVSEK, O., GREIL, 1999, P., “Sol-Gel derived SrTiO₃ and SrZrO₃ coatings on SiC and C-fibers”, *Journal of Material Science*, v. 34, 4031-4037.

- XIE, T., WANG, Y., LIU, C., XU, L., 2018, “New Insights into Sensitization Mechanism of the Doped Ce (IV) into Strontium Titanate, *Materials*, v. 11, pp. 646.
- XU, G., ZHANG, Y., HE, W., ZHAO, Y., LIU, Y., SHEN, G., HAN, G., 2012, “Single-crystal lead titanate perovskite dendrites derived from single-crystal lead titanate pyrochlore dendrites by phase transition at elevated temperature”, *Journal of Crystal Growth*, v. 346, pp. 101–105.
- YAMAGUCHI, S., KOBAYASHI, K., ABE, K., YAMAZAKI, S., IGUCHI, Y., 1998, “Electrical conductivity and thermoelectric power measurements of $Y_2Ti_2O_7$ ”, *Solid State Ionics*, v. 113–115, pp. 393–402.
- YAN, L. C., HASSAN, J., HASHIM, M. C., YIN, W. S., KHOON, T. F., JENG, W. Y., 2011, “Effect of Sintering Temperatures on the Microstructure and Dielectric Properties of $SrTiO_3$ ”, *World Applied Sciences Journal*, v. 15, pp. 1614-1618.
- YANG, L., DACEK, S., CEDER, G., 2014, “Proposed definition of crystal substructure and substructural similarity”, *Physical Reviews B*, v. 90, pp. 54102-54112.
- YE, Y., JI, J., SUN, Z., SHEN, P., SUN, X., 2020, Recent advances in electrochemical biosensors for antioxidant analysis in foodstuff, *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, v. 122, pp. 115718 – 115730.
- YURKIV, V., CONSTANTIN, G., HORNES, A., GONDOLINI, A., MERCADELLI, E., SANSON, A., DESSEMOND, R., COSTA, R., 2015, “Towards understanding surface chemistry and electrochemistry of $La_{0.1}Sr_{0.9}TiO_{3-\alpha}$ based solid oxide fuel cell anodes”, *Journal of Power Sources*, v. 287, pp. 58-67.
- ZAK, A. K., MAJID, W. H. A., ABRISHAMI, M. E., YOUSEFI, R., 2011, “X-ray analysis of ZnO nanoparticles by Williamson-Hall and size-strain plot methods”, *Solid State Sciences*, v. 13, pp. 251-256.
- ZHANG, C., WANG, C. L., LI, J. C., YANG, K., ZHANG, Y. F., WU, Q. Z., 2008, “Substitutional position and insulator-to-metal transition in Nb-doped $SrTiO_3$ ”, *Materials Chemistry and Physics*, v. 107, pp. 215–219.

ZHANG, Y., MOTOHASHI, T., MASUBUCHI, Y., KIKKAWA, S., 2012, “Sintering and dielectric properties of perovskite SrTaO₂N ceramics”, *Journal of the European Ceramic Society*, v. 32, pp. 1269–1274.

ZHAO, Z., GONCALVES, R. V., BARMAN, S. K., WILLARD, E. J., BYLE, E., PERRY, R., WU, Z., HUDA, M. N., MOULÉ, A. J., OSTERLOH, F. E., 2019, “Electronic Structure Basis for Enhanced Overall Water Splitting Photocatalysis with Aluminum Doped SrTiO₃ in Natural Sunlight”, *Energy Environmental Sciences*, v. 12, pp. 1385-1395.

ZHENG, T., WU, J., XIAO, D., ZHU, J., 2018, “Recent development in lead-free perovskite piezoelectric bulk materials”, *Progress in Material Science*, v. 98, pp. 552-624.

ZHOU, X., YAN, N., CHUANG, K. T., LUO, J., 2014, “Progress in La-doped SrTiO₃ (LST)-based anode materials for solid oxide fuel cells”, *RSC Advances*, v. 4, pp. 118-132.

ANEXO A

Ceramics International 45 (2019) 9761–9770



Contents lists available at ScienceDirect

Ceramics International

journal homepage: www.elsevier.com/locate/ceramint



The effect of calcination atmosphere on structural properties of Y-doped SrTiO₃ perovskite anode for SOFC prepared by solid-state reaction



E. Rosa Silva^{a,b,*}, M. Curi^c, J.G. Furtado^b, H.C. Ferraz^a, A.R. Secchi^a

^a Chemical Engineering Program, COPPE, Universidade Federal do Rio de Janeiro, 21941-972, Rio de Janeiro, Brazil

^b Electrical Energy Research Center, CEPTEL, 21941-911 Rio de Janeiro, Brazil

^c School of Chemistry and Food, Universidade Federal do Rio Grande, 96203-000, Rio Grande, Brazil

ARTICLE INFO

Keywords:

Powders; solid state reaction

Calcination

Grain size

Perovskites

ABSTRACT

Recently Y-doped SrTiO₃ (YST) perovskite has been reported as a promising alternative for Ni/YSZ *cermet*s as anode material for solid oxide fuel cells due to its mixed, ionic and electronic conduction. In this work SrTiO₃ was synthesized by solid-state reaction method, calcined, and sinterized to obtain undoped (ST), 4% (YST04) and 8% (YST08) of Y-dopant and as a heterojunction with yttria-stabilized zirconia (YST08/YSZ). The effects of calcination atmosphere and dopant concentration on formation of the perovskite and grain size distribution of the material were investigated. It was observed that calcination under Ar/5%H₂ atmosphere have increased the dopant maximum concentration in the SrTiO₃ cubic crystal structure when compared to inert atmosphere. When the Y solubility limit was exceeded, a pyrochlore phase Y₂Ti₂O₇ was formed at the intergranular region due to the deficiency of oxygen vacancies, especially in the presence of inert atmosphere. TGA and DTA curves present a peak of water desorption and two overlapping peaks of SrCO₃ phase change and decomposition. Ceramic microstructure was studied by SEM-EDS and the results showed that Y incorporation inhibits the grain growth in sintering step; reaching a smallest amount value of grain size in YST08/YSZ heterojunction under Ar/5%H₂ atmosphere.

1. Introduction

Solid oxide fuel cell (SOFC) is one of the most promising technologies for combined heat and power generation (CHP). It is characterized by high efficiency, low pollution emissions, all-solid-state modular structure and a potential fuel flexibility when compared with other fuel cells types [1,2]. It has become a potential energy source for stationary and portable applications based on distributed generation (DG) or hybrid systems, taking advantage of the reduced lost heat concept [3]. Commercial operation of SOFC devices is strongly related to electrode characteristics such as generation temperature and fuel flexibility, which has propelled the research and development of anode materials [4,5]. Currently, nickel-yttria stabilized zirconia (Ni/YSZ) *cermet* anodes are the preferred material in commercial of SOFCs because of their excellent stability and activity toward hydrogen conversion. However, this kind of material is unable to operate with hydrocarbon fuels due to the high sensibility to sulfur poisoning, the loss of performance due to Ni agglomeration in prolonged usage and the susceptibility of Ni to catalyze C–C bond breaking in hydrocarbon fuels, which results in the carbon deposition on anode microstructure [6–8].

In order to increase SOFC generation capacity, many papers focused on detailed studies about Ni/YSZ anode behavior, such as evaluation of degradation mechanisms [8], thermal stress analysis [9] and quantification of the redox cycle damage [10]. There are also studies about the modification of the *cermet* structure by adding substances, such as Al₂O₃ [11] and Nb₂O₅ [12]. R&D is also focusing in advanced anode materials as titanium-based perovskites with ABO₃ structure. The presence of the mixed valence pair Ti³⁺/Ti⁴⁺ in this semiconductor attracts mainly interest due to the ability to accept electrons [13] and the possibility of mixed ionic and electronic conduction when doped. Titanates can be doped in the B site by cations such Co²⁺ [14] and Cr³⁺ [15]. The doping process can also occur at the A sites by La³⁺ [16], Sc³⁺ [17], and Y³⁺ [18], creating O²⁻ vacancies and favoring the ionic transport and exchange.

Y-doped SrTiO₃ is a potential material to substitute the current Ni/YSZ commercial anodes. When compared to the Ni/YSZ anode, Y-doped SrTiO₃ shows a satisfactory current density using H₂ and CH₄ as fuels. Tests reported by Ref. [18] showed that SOFC operation with Y-doped SrTiO₃ anode is electrochemically stable under 0.7 V constant potential for 240 h with no decrease in current density. It was also demonstrated

* Corresponding author. Chemical Engineering Program, COPPE, Universidade Federal do Rio de Janeiro, 21941-972, Rio de Janeiro, Brazil.

E-mail address: eduardosilva@peq.coppe.ufrj.br (E. Rosa Silva).

<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.02.011>

Received 26 December 2018; Received in revised form 25 January 2019; Accepted 3 February 2019

Available online 07 February 2019

0272-8842/ © 2019 Elsevier Ltd and Techna Group S.r.l. All rights reserved.

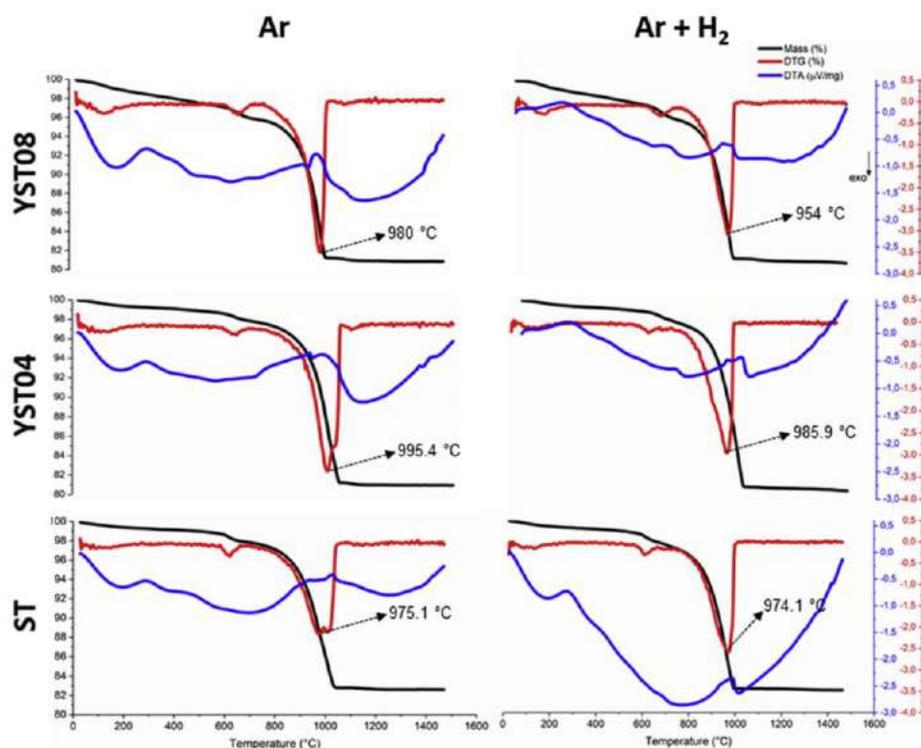


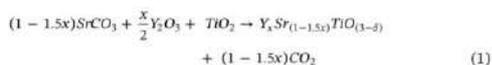
Fig. 1. TGA and DTA analysis of SrTiO₃ undoped, doped with 4% and 8% under Ar and Ar/5% H_2 atmosphere.

by Ref. [18] that H₂S in the hydrocarbon fuel increases the electrochemical performance, showing that sulfur (which is considered an impurity in commercial Ni/YSZ anodes) plays a catalytic role and promotes the fuel oxidation reaction over Y-doped strontium titanate. One of the most significant characteristics for Y-doped titanates anodes for SOFC is the Y³⁺ doping level. This is important due to its relation with the total electrical conductivity of the material, which is the sum of the electronic conductivity (related to Y substitution and oxygen vacancy formation) and the ionic conductivity (caused by the formation of point defects in the structure). An increase in Y³⁺ dopant also leads to a proportional increase in the concentration of Ti³⁺, which intensifies the electric conductivity. However, if the dopant solubility limit is exceeded, a secondary pyrochlore phase will be formed, that is an electrical insulating and consequently decreasing electric conduction, also resulting in increased leakage current [19,20].

In this study, Y-doped SrTiO₃ (Y_xSr_(1-x)TiO_(3-δ)) with x = 0, 0.04 and 0.08) samples were synthesized by solid-state method with different calcination atmospheres in order to obtain a better understanding of the effects on phase composition and morphology based on results of simultaneous differential thermal and thermogravimetry analysis (DTA/TGA), X-ray diffraction (XRD), and scanning electronic microscopy (SEM).

2. Experimental procedures

SrTiO₃ samples were synthesized by solid-state reaction method defined by Eq. (1) [19] in different conditions to produce undoped (ST), 4% (YST04) and 8% (YST08) of Y-dopant, as well as a 1:1 (in mass) bulk heterojunction with yttria-stabilized zirconia (YST08/YSZ).



Initially precursors powders (SrCO₃, TiO₂ and Y₂O₃) were mixed for 12 h in a planetary mill (Fritsch® PULVERISEITE 6 classic Line) using zirconia balls in isopropyl alcohol media. The mixed powders were dried at 50 °C for 3 h, 85 °C for 3 h and 120 °C for 12 h then calcined at 1300 °C for 10 h in furnace (Lindberg® Blue M, TF55030C). The calcination was carried out in an alumina crucible under Ar (Argon, inert gas) or Ar/5% H_2 (slightly reducing) (333 cc of Ar and 20 cc of H_2) atmosphere, an intense and constant flux of gases inside the oven ensures that any possible water molecule formed is dragged out aiming at not affect the crystals formation and the doping process. After that, the calcined powder was compressed (uniaxial pressure of 2.5 MPa) and followed to a sintering step at 1500 °C for 1 h and 1450 °C for 9 h. The sintering atmosphere reproduced the respective calcinations atmosphere. In order to prepare the bulk heterojunctions YST08/YSZ, calcined YST08 powder was mixed with commercial YSZ8 powder

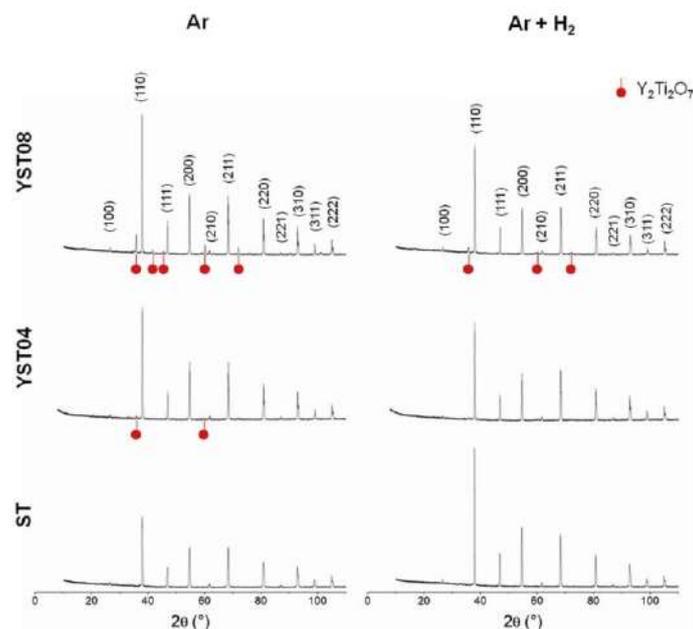


Fig. 2. XRD patterns of undoped and Y-doped SrTiO₃ calcined under Ar and Ar/5%H₂ atmosphere.

(Aldrich[®] 99.9% purity) in 1:1 (in mass) ratio, and then it was milled, dried, calcined and sintered with Ar/5%H₂ atmosphere.

Precursor powders mixture with different concentrations of Y₂O₃ were examined DTA/TGA under Ar and Ar/5%H₂ atmosphere with the heating rate of 20 °C/min in Al₂O₃ crucible. These analyses aimed to understand the thermal phenomena occurred in calcination process and those were carried out in a NETZCH STA 449 F3 instrument. Structure characterization was performed by XRD and the diffractograms were evaluated with PANalytical[®] Xpert-PRO instrument equipped with an Xcelerator detector with Co-Kα (λ₁ = 1.789190 Å) radiation in a 10–110° 2θ range with a 0.0167° step, peaks were identified with the Xpert Highscore software. Lattice parameters were calculated by Scherrer equation, and crystallite sizes (D) were calculated by Williamson-Hall plot [21], this approach estimated the microstrain (ε) arising from crystal imperfections as follows in Eq. (2) [22].

$$\beta_{\text{hkl}} \cos \theta = \left(\frac{k\lambda}{D} \right) + 4\epsilon \sin \theta \quad (2)$$

Where β_{hkl} is the peak full width at half-maximum intensity (FWHM), θ is the peak position, λ is the wavelength, and the constant k is equal to 0.94 in spherical particles. Microstructural morphology of the sintered ceramics was investigated by using SEM (Zeiss EVO[®]) with a W-filament, accelerating voltage of 20 kV and magnification range approximately from 500 to 12000X.

Samples underwent a thermal etching for 20 min with a temperature of 1450 °C aiming at revealing grain boundaries, and subsequently were cooled down by air tempering. After that, the samples were covered with a 15 μm thickness gold layer. Energy dispersive X-ray spectroscopy (EDS) was used to determine the elemental chemical distribution of the structures. The images were also analyzed in the ImageJ software in order to obtain the grain size distribution of the surfaces; at least 100 grains were measured and the grain size frequencies were

fitted by a non-linear regression.

3. Results and discussion

3.1. Thermal analysis

Fig. 1 shows the TGA, DTG (differential thermogravimetry) and DTA curves of ST, YST04 and YST08 samples under Ar and Ar/5%H₂. The first endothermic peak occurs at 300 °C and it is related to desorption of water molecules aggregated to the material structure, a fact which is corroborated by the gradual loss of mass [23]. Under Ar atmosphere the loss of water mass in YST08 sample is 2 times higher than that of ST (ST = 99.24% and YST08 = 98.42% at 300 °C). Under Ar/5% H₂ atmosphere, the loss of water mass in YST08 is 1.7 times greater than in ST (ST = 99.22% and YST08 = 98.66% at 300 °C). This higher loss of water molecules aggregated to the YST08 material when compared to ST is a consequence of the increase in the specific surface area of Y-doped SrTiO₃ due do the dopant presence. This increase in the specific surface area was reported in the doping of SrTiO₃ by other ions, such as Ce⁴⁺ [24]. The peak between 900 and 1000 °C is actually an overlapping of two endothermic peaks: the first one occurs at 933 °C and it is caused by the transformation between orthorhombic (α) and hexagonal (β) polymorphs of SrCO₃ and results in no mass losses. The second is originated by the decomposition of the SrCO₃ and it is the cause of a weight loss of approximately 20% in all samples [25]. An endothermic peak with a minor loss of mass occurs at a temperature of approximately 700 °C, although it appears in all DTA curves, it becomes more intense as the dopant concentration increases and it is favored by the presence of H₂ in the calcination atmosphere. Due to that behavior, this peak can be associated with the formation of oxygen vacancies, as can be inferred from Eqs. (3) and (4). However, this fact must be confirmed by analyses that give more detailed information on the

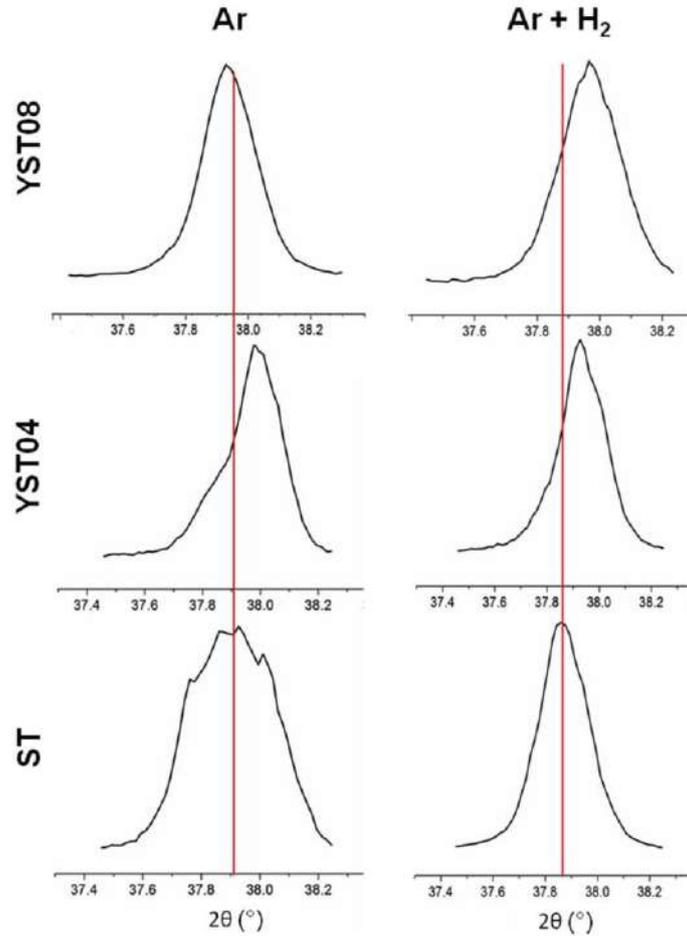


Fig. 3. Diffraction peak (110) position shift.

chemical bonds present in the samples (such as XPS), which is not the main focus of this work.

3.2. Phase composition

Fig. 2 shows the XRD patterns of SrTiO₃ undoped (Fig. 2a and b), doped with 4% (Fig. 2c and d) and 8% (Fig. 2e and f) of yttrium, calcined under Ar and Ar/5%H₂ atmospheres. All diffractograms have showed peaks identified as SrTiO₃ perovskite (cubic, *Pm3m*). However, it is possible to observe a secondary phase identified as a pyrochlore Y₂Ti₂O₇ (cubic, *Fd3m*) in 4% and 8% of Y composition under inert atmosphere and 8% under reducing atmosphere. This phase is formed once SrTiO₃ structure has already reached its maximum concentration of Y³⁺ in the unit cell. This phenomenon has already been previously reported by Refs. [10,11] in the synthesis of Y-doped SrTiO₃ by sol-gel method. Comparing both atmospheres, it is possible to observe that

under inert atmosphere the Y³⁺ solubility limit is reached with a smaller amount of dopant, consequently more Y₂Ti₂O₇ is formed. This fact can be explained by the defect mechanism proposed by Ref. [26]: under reducing atmosphere, oxygen present at oxygen sites is supposed to be converted in oxygen gas, generating electrons, leaving oxygen vacancies as follows in Eq. (3).



To insert Y³⁺ in the cell of SrTiO₃ (Y₂O₃ form), oxygen vacancies are required to aggregate oxygen atoms as follows in Eq. (4). Therefore, a reducing atmosphere increases the structure capacity of incorporating Y³⁺ and consequently pyrochlore Y₂Ti₂O₇ will be formed only in high concentrations of dopant.



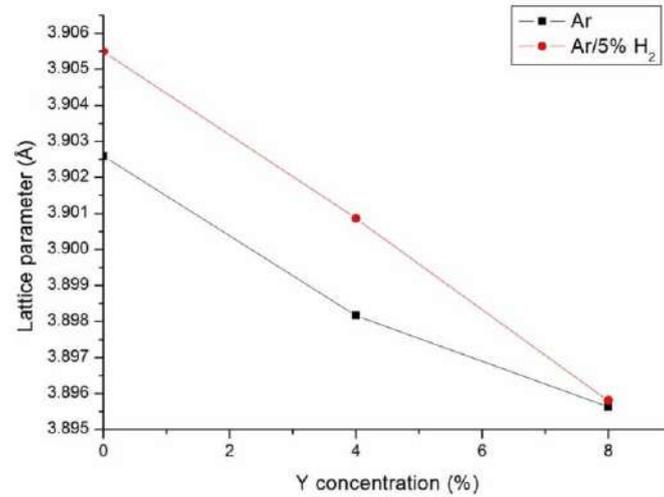


Fig. 4. Lattice parameters in different compositions.

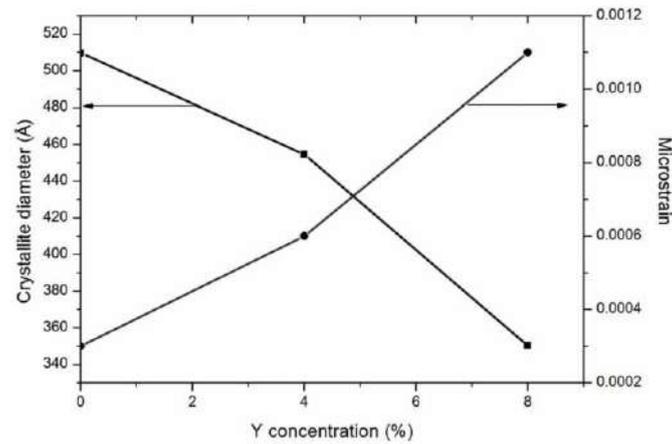


Fig. 5. Crystallite size and microstrain in different Y molar compositions.

The shift of the preferred orientation (110) peak is observed in Fig. 3 as a consequence of Y^{3+} insertion in the crystal structure. This displacement is mainly caused by two factors: (i) as a result of continuously decreasing of lattice parameters due to smaller ionic radii of Y^{3+} (0.0122 Å) [27] compared to Sr^{2+} (0.0144 Å) [28]. This shrinkage is proportional to dopant concentration and it can be observed in Fig. 4. (ii) the secondary phase concentration, since this occurrence increases the crystalline defects in the structure as oxygen vacancies and disorders in the arrangement. Analyzing Fig. 3, it is possible to observe that samples calcined under argon atmosphere do not present a continuous shift with doping increase. XRD results (Figs. 2 and 3) show that the samples calcined under inert atmosphere present a higher concentration of secondary phase and less defined peaks. In addition, it is

not possible to confirm the doping effectiveness when analyzing the peak shift. In this way, the reducing atmosphere was selected to continue the studies. Fig. 5 shows the crystallite size and the microstrain modulus calculated by Williamson-Hall method. As the lattice parameters decreases, so does the crystallite size, while microstrain increases. This happens due to shrinkage in the crystal structure that generates negative tensions values [22].

3.3. Morphology

Figs. 6–9 show SEM photomicrographs. All samples presented well-defined grain boundaries due to an effective sintering process. Undoped strontium titanate (Fig. 6) presented an average grain size (AGS) of

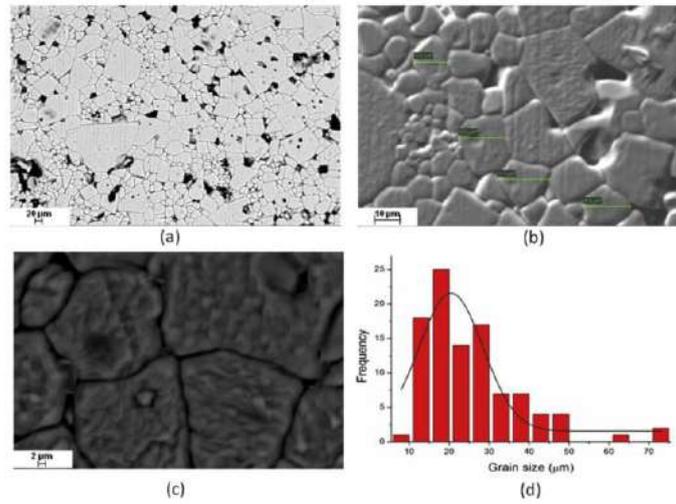


Fig. 6. SEM micrographs and size distribution of ST.

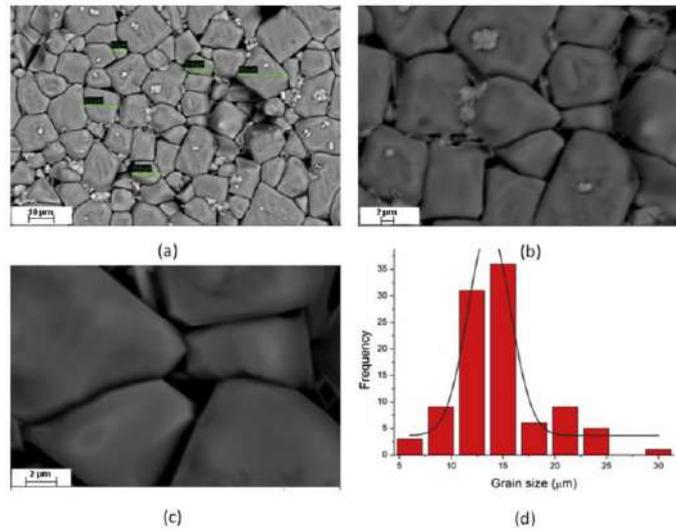


Fig. 7. SEM micrographs and size distribution of YST04.

20.43 μm , but a non-homogeneous distribution. YST04 (Fig. 7) presented a considerable grain size decrease with a 13.66 μm average diameter, and a lower standard deviation when compared with ST. Upon increasing the dopant concentration up to 8% (YST08), presented in Fig. 8, a slight decrease in size was observed with an AGS of 12 μm and a tendency to a normal distribution. Fig. 8 also shows that there is a secondary acicular structure localized at intergranular region, and this formation was not observed in the other dopant concentration. It is associated to $\text{Y}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ which was confirmed later in EDS analysis and

will be discussed in Fig. 11. A significant decrease in the AGS can be observed in YST08/YSZ heterojunction samples with a normal size distribution and AGS of 2.09 μm . It can be observed in Fig. 10 that the AGS decreases as the yttrium concentration increases. This behavior is also reported by Ref. [29] with another n-type semiconductor Dy^{3+} -doped SrTiO_3 . Grain growth inhibition due to Y^{3+} concentration can be attributed to a decrease in the sintering diffusion coefficient, since the vacancies created by doping are predisposed to make Y^{3+} bonds; causing slowly displacement of grain boundaries. The decrease in the

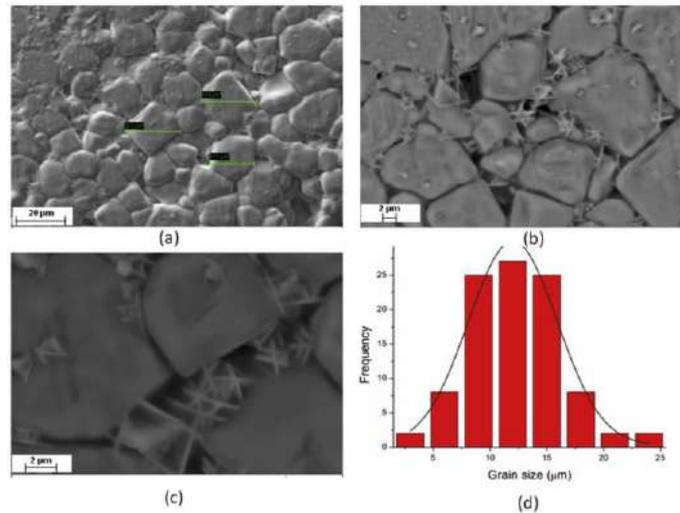


Fig. 8. SEM micrographs and size distribution of YST08.

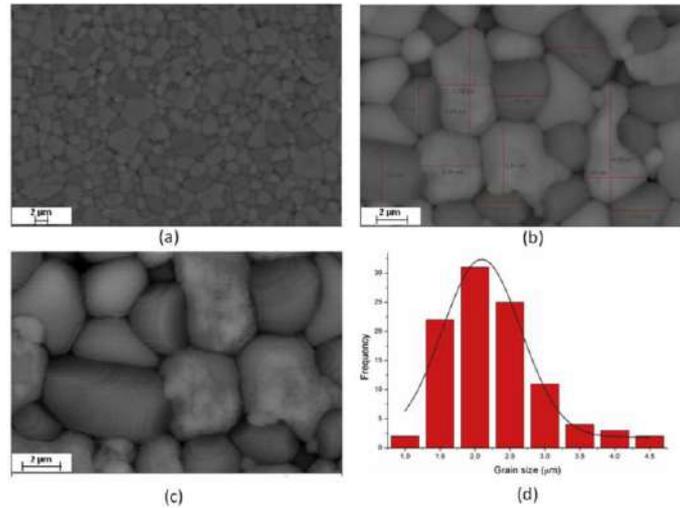


Fig. 9. SEM micrographs and size distribution of YST08/YSZ.

diameter size leads to a greater number of grain boundaries, increasing the dispersion of phonons and hence generating more polarons in the interaction with electrons in the conduction band [19,24]. EDS quantification confirms the YST08 composition in the grain and $Y_2Ti_2O_7$ in the intergranular region. Secondary phase in perovskites structures was also reported by Ref. [30] in $Ca_{(1-x)}Sr_xTi_{0.9}Zr_{0.1}O_3$ synthesis. In addition [31], synthesized $Pb_2Ti_2O_6$ pyrochlore in acicular morphology, showing that it is possible this type of structure growth in pyrochlores. Fig. 11 compares the EDS analysis at the interface and on the surface of

the grain. It can be observed in interface that the peak intensity of yttrium is higher when compared to the intensity of strontium (Fig. 11b), but on the surface of the grain, strontium peak is significantly higher than that of yttrium (Fig. 11c). This fact confirms the formation of pyrochlore at grain boundaries, which corroborates with the analysis presented in Fig. 2.

Fig. 12a shows EDS line analysis, revealing spectra complementation of Ti and Sr, from YST08 and Zr, from YSZ. A uniform signal of Y can also be observed, this fact occurs because Y is a component of

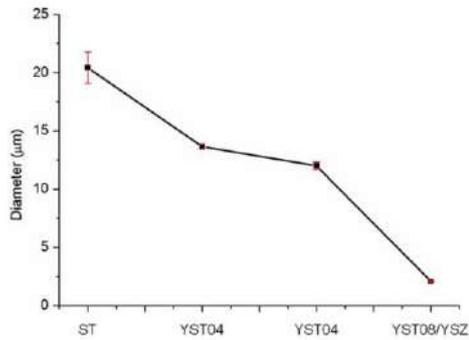


Fig. 10. Grain size in different Y molar compositions.

YST08 as dopant ion and it is also present in YSZ in Y_2O_3 form to stabilize ZrO_2 crystals. This result suggests that the sintering process does not promote chemical interactions between YST08 and YSZ. Mapping scan presented in Fig. 12b confirms interface formation with good dispersion.

4. Conclusions

$Y_xSr_{(1-x)}TiO_{(3-x)}$ (YST) was synthesized by solid-state reaction

method in different conditions to produce undoped (ST), 4% (YST04) and 8% (YST08) of Y-dopant samples, as well as a 1:1 heterojunction with yttria-stabilized zirconia (YST08/YSZ). The characteristics of ST, YST04, YST08 and YST08/YSZ were investigated with TGA/DTA, XRD and SEM-EDS analysis. TGA/DTA analysis presented endothermic peaks to water desorption at 300 °C, decomposition and phase transformation of $SrCO_3$ between 900 and 1000 °C and one other peak at approximately 700 °C that can be associated to oxygen vacancy formation. The results showed that samples calcined under reducing atmosphere presented a higher crystallinity degree, less amount of secondary phase of pyrochlore and greater limit of solubility for the Y dopant when compared to samples calcined under inert atmosphere. Doping was proved by the preferential peak shift, increase in microstrain, and decrease in lattice parameters and crystallite size. SEM micrographs showed an efficient sintering process with well defined grain boundaries. The average grain size of the samples decreased proportionally with the amount of yttrium, showing that Y presents an inhibitory role in the grain growth process. EDS analysis proved that secondary phase is $Y_2Ti_2O_7$, a pyrochlore with acicular morphology. EDS Mapping and line scan showed no chemical interaction between YST08 and YSZ, moreover the samples presented a good interface formation with a homogeneous distribution between structures.

Acknowledgements

The research leading to these results has received funding from the Coordination for the Improvement of Higher Education Personnel (CAPES), The Brazilian National Council for Scientific and Technological Development (CNPQ) and The Electrical Energy

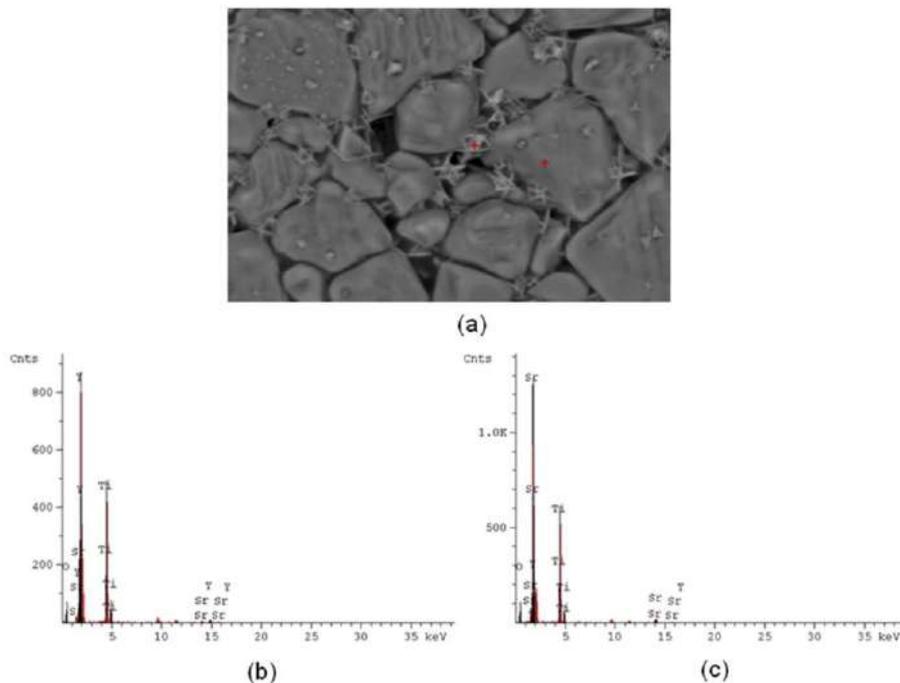


Fig. 11. –EDS analysis at the grains interface and on grain surface of YST08 (a), interface EDS spectra (b) and surface EDS spectra (c).

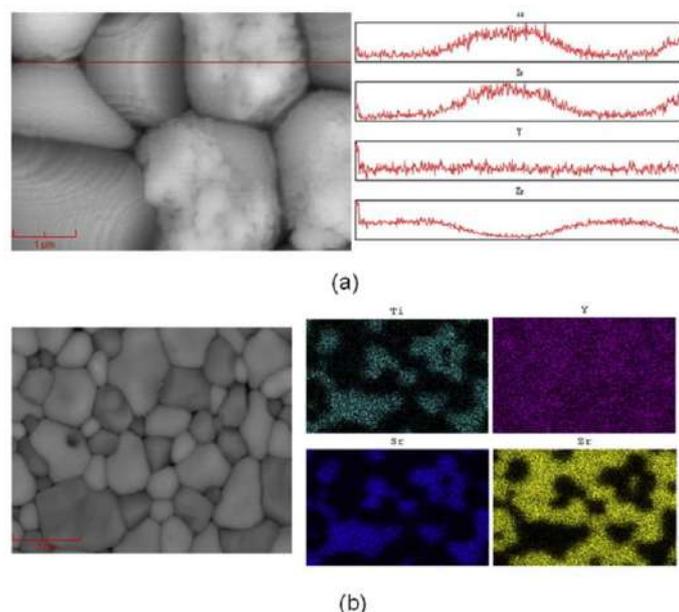


Fig. 12. Line and mapping EDS scan of YST08/YSZ.

Research Center (Cepel/Eletróbrás).

References

- [1] F. Yi, H. Le, H. Chen, R. Zhao, X. Jiang, Preparation and characterization of La and Cr co-doped SrTiO₃ materials for SOFC anode, *Ceram. Int.* 39 (2013) 347–352.
- [2] D.A. Agarkov, I.N. Burmistrov, F.M. Tsybroy, L.L. Tartakovskii, V.V. Khariton, S.I. Bredikhin, In-situ Raman spectroscopy analysis of the interface between ceria containing SOFC anode and stabilized zirconia electrolyte, *Solid State Ionics* 319 (2018) 125–129.
- [3] F. Ramadhania, M.A. Hussaina, H. Mokhlisb, S. Hajimolanaad, Optimization strategies for solid oxide fuel cell (SOFC) application: a literature survey, *Renew. Sustain. Energy Rev.* 76 (2017) 460–484.
- [4] I. Ortega-San-Martin, A. Morán-Ruizb, A. Wain-Morrinb, K. Vidal, A. Larrañaga, M.A. Laguna-Bercero, M.I. Arriortua, Combustion synthesis and characterization of Ln_{1-x}M_xCr_{0.9}Ni_{0.1}O₃ (Ln = La and/or Nd; M = Sr and/or Ca; x ≤ 0.25) perovskites for SOFCs anodes, *Ceram. Int.* 44 (2018) 2240–2248.
- [5] Z. Cao, L. Fan, G. Zhang, K. Shao, C. He, Q. Zhang, Z. Lv, B. Zhu, Titanium-substituted Ferrite Perovskite: an Excellent Sulfur and Coking Tolerant Anode Catalyst for SOFCs, *Catal. Today*, 2018 in press.
- [6] I. Jung, D. Lee, S.O. Lee, D. Kim, J. Kim, S. Hyun, J. Moon, LSCM-YSZ nanocomposites for a high performance SOFC anode, *Ceram. Int.* 39 (2013) 9753–9758.
- [7] S. Torres, Microstructural finite element modeling of redox behavior of Ni-YSZ based ceramic SOFC anodes, *Ceram. Int.* 42 (2016) 8915–8924.
- [8] M.S. Khan, S. Lee, R. Song, J. Lee, T. Lim, S. Park, Fundamental mechanisms involved in the degradation of Nickel-Yttria stabilized Zirconia (Ni-YSZ) anode during solid oxide fuel cells operation: a Review, *Ceram. Int.* 42 (2016) 35–48.
- [9] J.W. Kim, K. Bae, H. Kim, J. Son, N. Kim, S. Stenfel, F.B. Prinz, J.H. Shim, Three-dimensional thermal stress analysis of the re-oxidized Ni-YSZ anode functional layer in solid oxide fuel cells, *J. Alloy. Comp.* 752 (2018) 148–154.
- [10] B. Song, E. Rutz-Trejo, A. Berrei, Nigel P. Brandon, Quantification of the degradation of Ni-YSZ anodes upon redox cycling, *J. Power Sources* 374 (2018) 61–68.
- [11] M.T. Mehran, M.Z. Khan, T. Lim, S. Lee, R. Song, Effect of nano-Al₂O₃ addition on mechanical durability of nickel-yttria stabilized zirconia anode support of solid oxide fuel cells, *Ceram. Int.* 44 (2018) 14824–14833.
- [12] K. Park, J. Kim, Effect of Nb₂O₅ content and sintering temperature on the microstructure and bending strength of porous Ni-YSZ cermet, *Ceram. Int.* 43 (2017) 1740–1746.
- [13] J.J.A. Flores, M.L.A. Rodríguez, G.A. Espinosa, J.V.A. Vera, Advances in the development of titanates for anodes in SOFC, *Int. J. Hydrog. Energy* 30 (2018) 1–14.
- [14] X. Li, H. Zhao, N. Xu, X. Zhou, C. Zhang, N. Chen, Electrical conduction behavior of La, Co co-doped SrTiO₃ perovskite as anode material for solid oxide fuel cells, *Int. J. Hydrogen Energy* 34 (2009) 6407–6414.
- [15] A. Mikula, E. Drozd, A. Koleszynski, Electronic structure and structural properties of Cr-doped SrTiO₃ - theoretical investigation, *J. Alloy. Comp.* 749 (2018) 931–938.
- [16] V. Yurkiv, G. Constantin, A. Hornes, A. Gondolini, E. Mercadelli, A. Sanson, L. Dessemond, R. Costa, Towards understanding surface chemistry and electrochemistry of La_{0.1}Sr_{0.9}TiO_{3-δ} based solid oxide fuel cell anodes, *J. Power Sources* 287 (2015) 58–67.
- [17] X. Li, H. Zhao, D. Luo, K. Huang, Electrical conductivity and stability of A-site deficient (La, Sr) co-doped SrTiO₃ mixed ionic-electronic conductor, *Mater. Lett.* 66 (2011) 2624–2627.
- [18] A. Torabi, T.H. Essel, Electrochemical behavior of solid oxide fuel cell anodes based on infiltration, *J. Power Sources* 225 (2013) 51–59.
- [19] C. Chen, T. Zhang, R. Donelson, T.T. Tan, S. Li, Effects of yttrium substitution and oxygen deficiency on the crystal phase, microstructure, and thermoelectric properties of Sr_{1-x}Y_xTiO_{3-δ} (0 < x < 0.15), *J. Alloy. Comp.* 629 (2015) 49–54.
- [20] K. Shan, Z. Yi, Synthesis and ionic-electronic conductivity of A-site deficient (Y, In) co-doped SrTiO₃ as novel materials for mixed conductor, *Scripta Mater.* 107 (2015) 119–122.
- [21] G.K. Williamson, W.H. Hall, X-ray line broadening from filed aluminium and wolfram, *Acta Metall.* 1 (1953) 22–31.
- [22] A.K. Zak, W.H.A. Majid, M.E. Abrishami, R. Yousefi, X-ray analysis of ZnO nanoparticles by Williamson-Hall and size-strain plot, *Solid State Sci.* 13 (2011) 251–256.
- [23] E. Rocha-Rangel, J. López-Hernández, J. Rodríguez-García, E.N. Armendáriz-Mirales, C.A. Calles-Arriaga, W.J. Pech-Rodríguez, J.A. Castillo-Robles, Dielectric properties of strontium titanate synthesized by means of solid state reactions activated mechanically, *J. Ceram. Process. Res.* 18 (2017) 590–593.
- [24] T. Xie, Y. Wang, C. Liu, L. Xu, New insights into sensitization mechanism of the doped Ce (IV) into strontium titanate, *Materials* 11 (2018) 646.
- [25] T. Opravil, P. Ptacek, F. Socha, E. Burtonickova, J. Wasserbauer, Solid-state synthesis of SrY₂O₇ and SrSm₂O₇: mechanism and kinetics of synthesis, reactivity with water and thermal stability of products, *J. Therm. Anal. Calorim.* 123 (2016) 181–194.
- [26] E. Drozd, A. Lacz, A. Koleszynski, A. Mikula, K. Mars, Experimental and theoretical studies of structural and electrical properties of highly porous Sr_{1-x}Y_xTiO_{3-δ}, *Solid State Ionics* 302 (2017) 173–179.
- [27] S. Singh, P.A. Jha, S. Presto, M. Viviani, A.S.K. Sinha, S. Varma, P. Singh, Structural and electrical conduction behaviour of yttrium doped strontium titanate: anode material for SOFC application, *J. Alloy. Comp.* 748 (2018) 637–644.
- [28] Y. Zhou, Q. Wen, Z. Ren, H. Xie, S. Tao, W. Zhou, Gadolinium-doped strontium titanate for high-efficiency electromagnetic interference shielding, *J. Alloy. Comp.*

- 733 (2018) 33–39.
- [29] J. Han, Q. Sun, Y. Song, Enhanced thermoelectric properties of La and Dy co-doped, Sr-deficient SrTiO₃ ceramics, *J. Alloy. Comp.* 705 (2017) 22–27.
- [30] N. Lamrani, B. Haalil, S. Marinet, M. Aliouar, Influence of strontium substitution on the dielectric properties of Ca_{1-x}Sr_xTi_{1-y}Zr_yO₃ solid solutions, *Mater. Lett.* 65 (2011) 346–349.
- [31] G. Xu, Y. Zhang, W. He, Y. Zhao, Y. Liu, G. Shen, G. Han, Single-crystal lead titanate perovskite dendrites derived from single-crystal lead titanate pyrochlore dendrites by phase transition at elevated temperature, *J. Cryst. Growth* 346 (2012) 101–105.

ANEXO B

Ceramics International 46 (2020) 3592–3599



Contents lists available at ScienceDirect

Ceramics International

journal homepage: www.elsevier.com/locate/ceramint



Carbon-based electrode loaded with Y-doped SrTiO₃ perovskite as support for enzyme immobilization in biosensors



E. Rosa Silva^{a,b,*}, J.V. Nicolini^c, L. Yamauchi Jr.^a, T.M. Machado^a, M. Curi^d, J.G. Furtado^b, A.R. Secchi^a, H.C. Ferraz^a

^a Chemical Engineering Program, COPPE, Universidade Federal do Rio de Janeiro, 21941-972, Rio de Janeiro, Brazil

^b Electrical Energy Research Center, CEPEL, 21941-911, Rio de Janeiro, Brazil

^c Chemical Engineering Department, Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, 23890-000, Seropédica, Brazil

^d School of Chemistry and Food, Universidade Federal do Rio Grande, 96203-000, Rio Grande, Brazil

ARTICLE INFO

Keywords:
Electrical properties
Perovskites
Sensors
Electrodes

ABSTRACT

Many studies have been presented Y-doped SrTiO₃ as a potential alternative material for electrical, electrochemical and chemical applications due to its mixed (ionic and electronic) conduction and its morphological characteristics. In this work, 8% mol yttrium doped SrTiO₃ (YST08) was used to assemble a Horseradish peroxidase (HRP) biosensor aiming at hydrogen peroxide (H₂O₂) detection. The perovskite was characterized by X-ray diffraction (XRD), Brunauer–Emmett–Teller N₂ physisorption (BET), scanning electron microscopy (SEM) and energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDS); and, after HRP immobilization, by zeta potential, atomic force microscopy (AFM), cyclic voltammetry, Fourier-transform infrared spectroscopy (FTIR), and chronoamperometry. The structure presented a low specific surface area due to particle agglomeration as a result of the elevated temperature of calcination. This characteristic was ratified by SEM analysis, which also demonstrated regular and well-rounded grains. Zeta potential results suggest successful HRP immobilization on YST08 surface because of the resemblance of zeta potential of immobilized sample and free HRP. FTIR spectra and AFM micrographs confirm a homogenous HRP adsorption due to functional groups identification and surface topography changes. YST08 + HRP electrode proved to be efficient in sensing H₂O₂ in different scan rates and background electrolytes under electrochemical evaluation. Results also showed that the process is surface-controlled, exhibiting a low reduction potential for H₂O₂ around -0.31 V at pH = 7. The YST08 matrix was effective to the diffusion mechanisms presenting a detection limit of 14.97 μ M, and increases the enzyme long-term activity, retaining 14.97% of specific capacity after 180 days.

1. Introduction

Perovskite oxides are a large family of compounds with general formula ABO₃, where A and B represent cations, (A atoms are larger than B in most stable perovskites) and O represents oxygen atoms [1]. One of the most important perovskite materials is strontium titanate (SrTiO₃), a semiconductor with mixed ionic-electronic conductivity that can be improved by doping processes with rare-earth or transition metal elements. Different cations can be used to dope perovskites such as Nb⁵⁺ [2], Y³⁺ [3], and La³⁺ [4], creating extrinsic semiconductors with a predominance of electrons carriers (n-type) or Co³⁺, Fe³⁺ [5], and Cr³⁺ [6], generating extrinsic semiconductors with hole carriers predominance (p-type). Due to the nature of the chemical bonds between Sr²⁺, Ti^{3+/Ti⁴⁺} [7] and O²⁻, oxygen vacancies, its mixed

conductivity and its large band gap, pure and doped strontium titanate can be applied in several areas as: solid oxide fuel cells [8], gas sensors [9,10], catalysts [11,12], capacitors [13,14] and great potential of using in the biosensing field [15].

Immobilization of enzymes on a solid support to prepare biosensors should be able to preserve the enzyme secondary structure and conformation. Furthermore, it should provide a biocompatible and inert environment, besides allowing substrate and product to diffuse to/from the active site [16–18]. The objective of biosensors is the detection of different compounds such as glucose [15], cholesterol [19], bacterial substances [20], nucleic acids [21] and hydrogen peroxide (H₂O₂) [22]. This last one has been arousing the interest of many researchers because H₂O₂ is coproduced in many biochemical reactions catalyzed by oxidoreductase enzymes (such as glucose oxidase) [23] and it is considered

* Corresponding author. Chemical Engineering Program, COPPE, Universidade Federal do Rio de Janeiro, 21941-972, Rio de Janeiro, Brazil.
E-mail address: eduardosilva@peq.coppe.ufrj.br (E. Rosa Silva).

<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.10.077>

Received 13 August 2019; Received in revised form 26 September 2019; Accepted 9 October 2019

Available online 10 October 2019

0272-8842/ © 2019 Elsevier Ltd and Techna Group S.r.l. All rights reserved.

an important metabolite with ability to cross cell membranes. Therefore, there is great interest in H_2O_2 detection due to its application in clinical, industrial and environmental fields as well as to the concern about environmental hazards and the need for safe detection techniques [24,25].

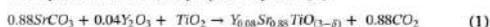
In biosensing field, biosensors with immobilized Horseradish peroxidase have been the center of numerous studies [26–28], HRP is a versatile enzyme used in environmental, chemical, pharmaceutical and biotechnological industries [29], as it consumes H_2O_2 to achieve different oxidation states [30]. Reducing the overpotential and increasing the electron transfer in electrodes of biosensors are the primary objectives in most recent researches in this area [31]. Many materials have been successfully applied in the construction of hydrogen peroxide biosensors such as Prussian blue [32], Nafion film [33], metal oxides Cu_2O [34] and redox polymers [35]. However, most of those lead to an increased response time, as they require many selective coatings layers, adding extra steps for diffusion [36]. To overcome those problems [15] proposed a new electrode synthesized with $SrTiO_3$; they concluded that the perovskite matrix retained the high activity of the enzymes with acceptable reproducibility and stability. However, many works conclude that pure $SrTiO_3$ presents a lower electronic conductivity when compared to Y-doped $SrTiO_3$ [37,38], presenting its minimum resistivity at 8% mol of yttrium dopant [37].

In this study, 8% mol yttrium doped $SrTiO_3$ was used to modify a carbon-paste electrode (CPE) in order to immobilize Horseradish peroxidase enzyme to detect hydrogen peroxide. The perovskite material was functionalized with aminosilane and carboxyl groups to form covalent bonds with the enzyme structure. Y-doped $SrTiO_3$ was characterized by XRD, BET, SEM, EDS, FTIR, AFM, zeta potential, and immobilization efficiency, and the electrode performance was characterized by cyclic voltammetry (CV) and chronoamperometry.

2. Experimental procedures

2.1. Synthesis, functionalization of YSTO8 and HRP immobilization

YSTO8 was synthesized by the solid-state reaction method proposed by Ref. [37], defined by Eq. (1), and calcined in 95% Ar + 5% H_2 (V/V) atmosphere at 1300 °C as proposed by Ref. [7].



For functionalization of YSTO8 with amine groups, aminosilane groups were added on YSTO8 surface with (3-aminopropyl) trimethoxy silane (APTMS) in dichloromethane solution, mixed for 3 h at 20 rpm, washed with dichloromethane to remove exceeding APTMS then dried at 60 °C. Recovered YSTO8 was treated with 2.5% glutaraldehyde solution and mixed for 1 h at 20 rpm. The resulting YSTO8 was washed with phosphate-buffered saline (PBS) buffer and centrifuged at 12000 rpm (Microfuge 22R, Coulter Beckman*), the supernatant was discarded and the functionalized YSTO8 samples were dried in a vacuum concentrator (Vacufuge plus, Eppendorf*).

Covalent immobilization was performed by adding HRP solution (2 mg/mL) to functionalized YSTO8, which was agitated for 2 h at 20 rpm and then centrifuged at 12000 rpm. The supernatant was recovered and quantified for protein concentration. The amount of HRP immobilized was determined by the difference of protein in solution before and after immobilization, using the Bradford method [39].

2.2. Physical chemistry characterization

Doping effectiveness of YSTO8 was evaluated by the displacement of the main peak of XRD. The analysis was carried out in an instrument equipped with an X'celerator* detector with $Co-K\alpha$ ($\lambda_1 = 1.789190 \text{ \AA}$) radiation in a $10\text{--}110^\circ$ 2θ range with a 0.0167° step. BET method was used to measure the specific surface using N_2 adsorption/desorption. SEM/EDS (Zeiss EVO*) with a W-filament, accelerating voltage of 20 kV

and a magnification range of approximately 350 to 15000X, was used to investigate the morphology and elemental chemical distribution of the granules. Average grain diameter was measured in ImageJ* software. FTIR analyses were performed in YSTO8 and YSTO8 + HRP samples aiming to prove the HRP immobilization by observing its functional groups. The procedure was carried out in PerkinElmer Frontier* equipment in a wavenumber range between 4000 and 400 cm^{-1} using KBr pellets. Surface topography of YSTO8 and YSTO8 + HRP samples was analyzed by AFM in a JPK Nanowizard* microscope. Images were acquired in an intermittent contact mode under air atmosphere.

Zeta potential of non-modified YSTO8 and immobilized HRP in YSTO8 were analyzed (ZetaPlus, Brookhaven Instruments Corporation*) at room temperature using the granules dispersed in phosphate buffer (pH = 7).

2.3. Electrochemical characterization

Cyclic voltammetry was used to study the biosensor electron transfer kinetics. The working electrode was a biosensor prepared with a homogeneous mixture of 30% non-modified YSTO8 (YSTO8 electrode) or 30% of covalent immobilized HRP in YSTO8 (YSTO8 + HRP electrode) and 70% of carbon paste (75% w/w graphite powder in mineral oil) inserted in a cavity with a diameter of 3 mm. The analysis was performed in a three-electrode cell (PalmSens*). Ag/AgCl electrode saturated with KCl was used as a reference electrode and a platinum electrode was used as a counter electrode. Cyclic voltammetry measurements were performed at room temperature in a solution containing 5 mM $K_3[Fe(CN)_6]$ and 0.1 M KCl in 0.1 M phosphate buffer (pH = 7.0), either in the presence or absence of 3 mM hydrogen peroxide. The applied voltage range was -1.0 to 1.0 V and the scan rate varied from 0.01 to 0.2 Vs^{-1} . These measurements were also performed after 180 days of storage in 0.1 M phosphate buffer pH 7.0 to assess the long-term stability of the biosensor after this time. Amperometric analysis of the biosensor to H_2O_2 was carried out in a stirred cell by applying a typical potential of HRP reduction, consecutive additions of 50 μ L of 0.2 M H_2O_2 in 0.1 M PBS (pH = 7.0).

3. Results and discussion

3.1. Physical chemistry characterization

XRD patterns of the preferred peak (001) are presented in Fig. 1 to confirm the doping effectiveness. YSTO8 preferred peak shows a displacement caused by the Y^{3+} dopant insertion in the crystal structure of the perovskite [7,37] when compared with undoped $SrTiO_3$ (in this paper only as reference). BET analysis in Fig. 2 showed a nitrogen

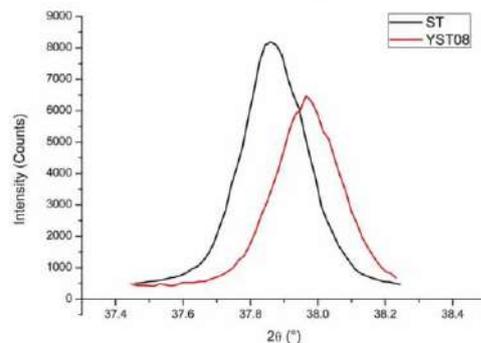


Fig. 1. XRD pattern of the preferred peak (110) of undoped $SrTiO_3$ and YSTO8.

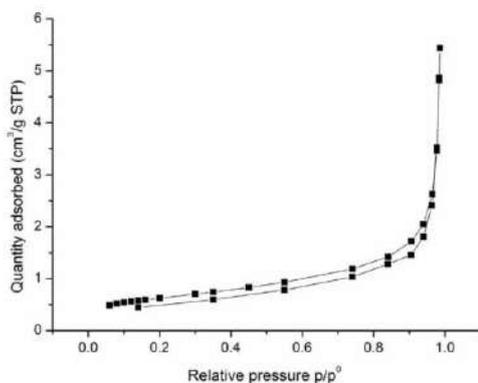


Fig. 2. Adsorption and desorption BET isotherms of YST08.

adsorption-desorption isotherms of YST08 characterized as type-V and a type-H3 hysteresis, following the International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC). The isotherm is a consequence of the interactions of YST08 surface and N_2 molecules, but it also results from the contact between the molecules in the condensed state in the mesopores [40]. These results confirm that the $SrTiO_3$ sample exhibits mesoporosity and pores with non-rigid aggregates. The BET specific surface of YST08 was $2.177 \text{ m}^2/\text{g}$ and the pore diameter was 137.45 \AA . This low surface area is attributed to a pre-sintering process caused by the high calcination temperature (1300°C) and at this temperature, the grains agglomerate since the precursor powders have a significant greater specific surface ($2.15 \text{ m}^2/\text{g}$ for $SrCO_3$, $8.19 \text{ m}^2/\text{g}$ for TiO_2 and

$31.39 \text{ m}^2/\text{g}$ for Y_2O_3). When compared to literature [41], obtained $1.61 \text{ m}^2/\text{g}$ to undoped $SrTiO_3$, and this value increases to $1.92 \text{ m}^2/\text{g}$ when doped with Ca^{2+} at the A-site; both compounds were synthesized by solid-state reaction and those results agree with the values found in this study. The microstructure of YST08 sample was analyzed by SEM and the images are presented in Fig. 3. It can be inferred that particles of YST08 tend to agglomeration; this is also a consequence of the calcination temperature. The dense structure of YST08 granules can be attributed to the homogeneous morphology and fine grains of the precursors. When increasing the magnification (Fig. 3(c) and d) it is possible to visualize individual grains, which present an average diameter of $0.37 \pm 0.04 \mu\text{m}$ and a regular rounded shape. Analyzing the EDS mapping scan in Fig. 4, it is possible to infer that the synthesis was complete, showing no atoms segregation in the structure, once all elements present a homogenous distribution around the granule. The amounts of adsorbed HRP per milligram of YST08 in non-modified and functionalized YST08 are $6.08 \mu\text{g}$ and $15.302 \mu\text{g}$, respectively. Limited adsorption was observed in its non-modified form, as YST08 does not contain many functional groups that could be used as anchorage sites for HRP non-specific adsorption [42], requiring prior functionalization to improve its immobilization capacity. Covalent immobilization showed improved adsorption of HRP due to the enhancement of functional groups in the YST08 surface. In this way, only the covalent functionalized YST08 was selected to continue the studies.

In Fig. 5 FTIR results can be observed, in YST spectra, the absorption peaks at 3430 cm^{-1} and 1630 cm^{-1} are originated from hydroxyl vibration, from adsorbed water on the surface of the sample. The absorption peak at approximately $550\text{--}650 \text{ cm}^{-1}$ is characteristic of stretching vibration of the Sr–Ti–O bond, which confirms that $SrTiO_3$ was prepared successfully [43]. Analyzing the YST08 + HRP spectra, the intensity increased in the peak centered in $1700\text{--}1600 \text{ cm}^{-1}$ is attributed to the amide 1st band as a consequence of C=O bond [44] and $1450\text{--}1550 \text{ cm}^{-1}$ is from amide 2nd band due to N–H bond vibration

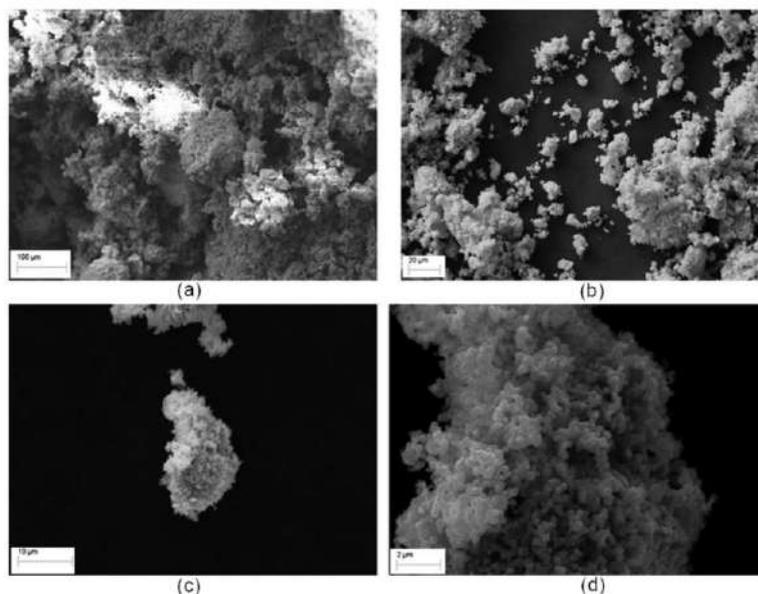


Fig. 3. SEM micrographs of YST08 with magnification of 350x (a), 1150x (b), 3900x (c) and 15200x (d).

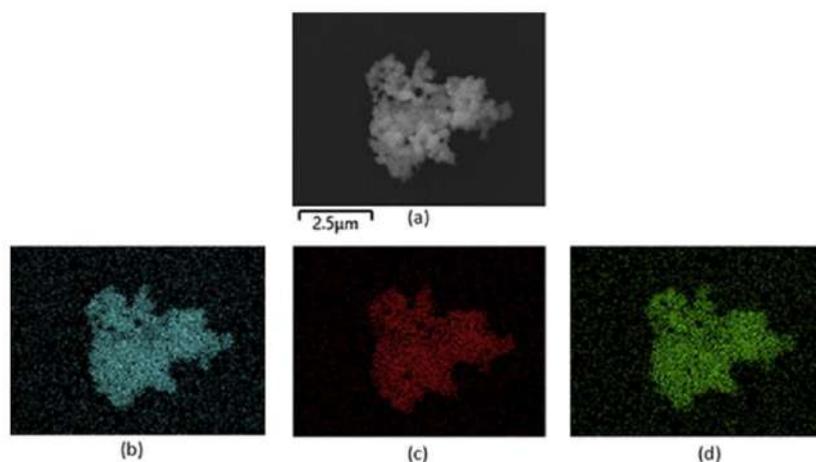


Fig. 4. EDS mapping scan of YST08 of (a) granule, (b) Y, (c) Sr, and (d) Ti.

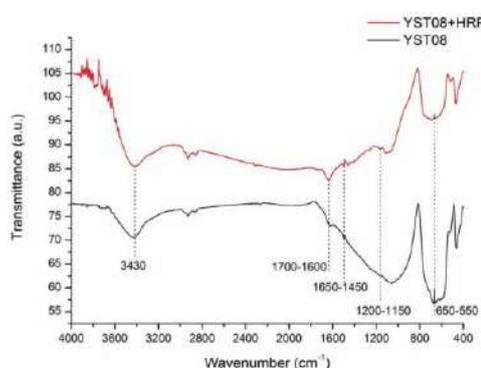


Fig. 5. FTIR spectra of YST and YST + HRP samples.

[45]. A large and broad peak is observed between 1150 and 1200 cm^{-1} , indicating the presence of C–O stretching peak, demonstrating the success of HRP immobilization onto YST [46].

AMF micrographs can be observed in Fig. 6 with a resolution of $2 \times 2 \mu\text{m}^2$. Fig. 6(a) shows the YST08 surface, which presents a root mean square roughness (RMS) of 270.5 nm and a distance between peaks and valleys (Rt) of 731.1 nm. When YST08 phase imaging is analyzed (Fig. 6(b)), granules with different shapes and sizes can be seen, showing an irregular surface that is corroborated with the high values of roughness. However, when YST08 + HRP samples are analyzed (Fig. 6(c) and (d)), RMS decreases to 93.67 nm and Rt decreases to 12.58 nm, confirming the enzyme adsorption on YST08 surface. This deep decrease in roughness happens because HRP adsorption on YST08 surface creates a homogenous thin film. This new surface characteristic retains the enzymatic activity and increases the affinity for H_2O_2 [47].

Fig. 7 shows the zeta potential values obtained for the non-modified YST08, HRP adsorbed YST08 and HRP in pH = 7.0. All surfaces demonstrated to be negatively charged with a potential of -33.82 ± 2.647 mV for non-modified YST08, -10.25 ± 2.38 mV for

HRP adsorbed YST08 and -9.5 ± 2.30 mV for free HRP. The zeta potential for non-modified YST08 is consistent with the literature: [48] found -36 mV to undoped SrTiO_3 which is moderately higher in modulus than the value in this paper, however [49] when studying the rare-earth doping in TiO_2 noticed that potential zeta decreases in its absolute value when doping, this behavior is attributed to the increase of defects on the surface caused by the insertion of Y^{3+} in the crystal structure [50]. The proximity of the zeta potentials of HRP adsorbed YST08 and the free HRP indicates the efficiency in the enzyme adsorption, showing that functionalization was effective in inserting the groups on YST08 surface and enhancing the contact perovskite - enzyme.

3.2. Electrochemical characterization

Fig. 8 presents the cyclic voltammograms of the YST08 and YST08 + HRP electrodes analyzed in PBS (pH 7.0) at scan rate 0.1 V s^{-1} . The main difference between both voltammograms is the presence of a reduction peak at the YST08 + HRP electrode at approximately -0.31 V ; this is attributed to the reduction of the electroactive center of HRP while it exchanges electrons with YST08 surface. Fig. 8 also indicates that bare YST08 does not present an evident electroactive behavior in this potential range. The effect of scan rate on electrochemical response of YST08 + HRP surface is shown in Fig. 9. The system had a similar response behavior for all scan rates and the peak currents in the cathodic sweep increased as a function of the applied rate voltage. The difference between peaks increases proportionally with the enhancement of scan rates and redox peaks were also slowly shifted, suggesting total irreversibility of the system. All these characteristics indicate that all electroactive centers of HRP have been reduced in the cathodic sweep. In the inset of Fig. 9 the relationship between the square root of the scan rate and the current of the cathodic peak is shown, presenting a strong linear behavior, showing that the redox process is surface-controlled and the YST08 matrix was highly efficient in transfer electrons and provide a stable environment to HRP [22,51]. Randles-Sevcik approach for a temperature of 25°C (presented in Eq. (2)) was applied to calculate the electroactive area on the electrode surface.

$$i_p = 2.69 \times 10^5 A D^{1/2} n^{3/2} v^{1/2} C \quad (2)$$

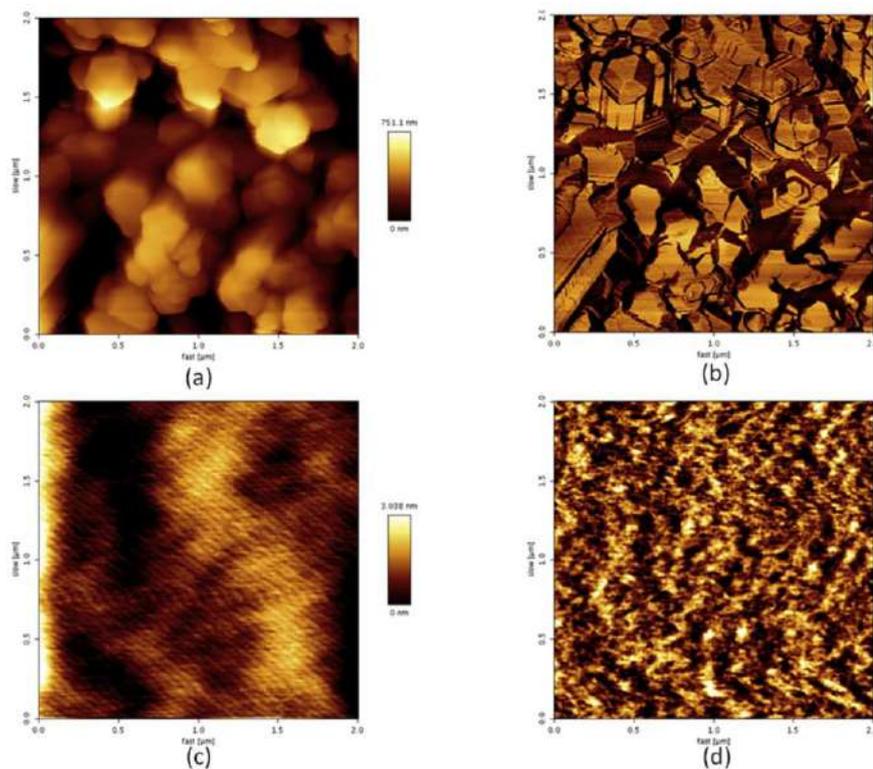


Fig. 6. AFM amplitudes images of YST08 (a) and YST08 + HRP (c) and phase-contrast images of YST08 (b) and YST08 + HRP (d).

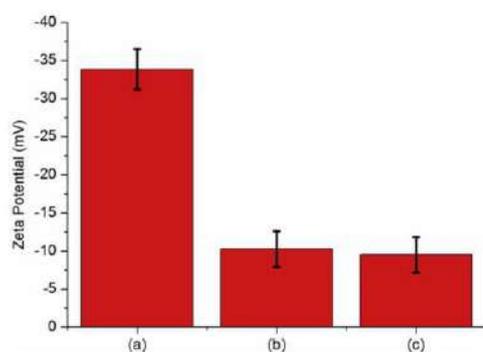


Fig. 7. Zeta potential of (a) non-modified YST08, (b) YST08/HRP, and (c) pure HRP.

where I_p (A) is the current of the peak (in this work defined as cathodic), A (cm^2) is the electrode surface area, D ($\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$) is the diffusion coefficient, n is the number of electrons involved in the reaction, ν (V s^{-1}) is the scan rate applied in analysis and C (mol L^{-1}) is

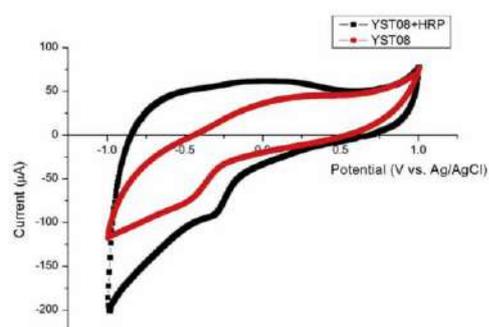


Fig. 8. Cyclic voltammetry of non-modified YST08 and YST08/HRP in PBS (pH 7.0) at scan rate 0.1 V s^{-1} .

the concentration of H_2O_2 in PBS solution [52,53]. The specific electroactive area was calculated in 0.026 cm^2 which represents $36.54\% \pm 8.42\%$ of the geometric area of the electrode. Fig. 10 shows the specific capacity (calculated by Eq. (3)) of the YST08 + HRP electrode under a scan rate interval.

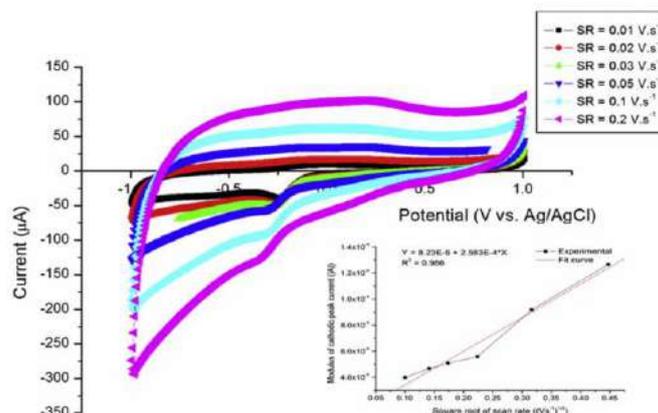


Fig. 9. Cyclic voltammetry of YST08/HRP in PBS (pH 7.0) at different scan rates. Inset: Influence of scan rate on cathodic peak current.

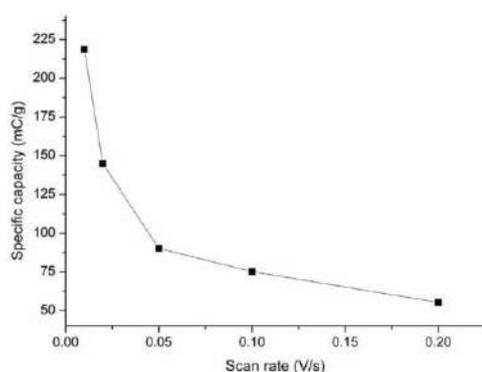


Fig. 10. Scan rate influence on specific capacity.

$$Q_s = \frac{1}{v \cdot m} \int_{V_i}^{V_f} I \, dV \quad (3)$$

where Q_s ($C \, g^{-1}$) is the specific capacity, m (g) is the mass of the electroactive material, V (V) is the potential, I (A) is the current response, V_f is the final potential, V_i is the starting potential (-1 V and 1 V, respectively) and the integral term represents the cathodic peak area in each voltammogram [54]. It is worth noting that as the scan rate increases, the specific capacity decreases; this phenomenon occurs due to the reduction of the electrolyte ions diffusion on the inner surface of the electrode, resulting in an increased ohmic resistance [54,55]. The values of specific capacity found in the paper are lower than reported in previous researches [54,56], and it can be attributed to two main reasons: (i) perovskites synthesized by solid-state reaction present an elevated degree of agglomeration due to the high temperature of calcination, which can cause incipient sintering; (ii) doped $SrTiO_3$ has a low total electric conductivity (sum of ionic and electronic conductivity) at room temperature, presenting its highest peak at approximately $500 \, ^\circ C$ [3]. In Fig. 11, the voltammograms of YST08 + HRP in PBS (pH = 7) in the presence and absence of H_2O_2 and after storage of 180 days under a scan rate of $0.1 \, V s^{-1}$ are presented. In the absence of the peroxide, the

electrode presents only a soft peak at approximately -0.31 V (also shown in Fig. 9), which is attributed to the electronic exchange between HRP and YST08 surface. In the presence of H_2O_2 , a more intense peak appears at the same potential, which is attributed to the catalytic reduction of H_2O_2 in the presence of HRP [22]. The respective specific capacity can be observed in the inset graph, indicating that YST08 is an effective platform for the construction of biosensors for H_2O_2 detection. After 180 days storage at a temperature of $4 \, ^\circ C$, the electrode still presents the capacity to sense H_2O_2 with 14.97% of long-term specific capacity when compared to the analysis carried out right after the HRP adsorption. However, in the long-term analysis, a displacement to negative potentials occurred in the reduction peak, this can be attributed to an increase in the ohmic drop [57] caused by the partial deactivation of the enzyme. From these results, it is possible to infer that the covalent bonds from immobilization and an appropriated microenvironment provided by YST08 stabilize the enzyme and prolong its activity since the free-HRP shows no activity after 30 days [42].

A typical amperometric response of a biosensor is shown in Fig. 12. The analysis was characterized by a linear relationship in the range 2.5 and $9.5 \, mmol \, l^{-1}$ with a correlation coefficient of 0.998 . Applying the methodology proposed by Ref. [58] (based on a $S/N = 3$), a detection limit of $14.97 \, \mu M$ was calculated, which is a lower value when compared to a non-modified CPE ($40 \, \mu M$) [59,60] also used a perovskite structure as a HRP matrix and they found a value in the same magnitude of this work ($12 \, \mu M$), however with a much more complex synthesis procedure."

4. Conclusions

In this work, a novel perovskite material composed by YST08 was applied to construct an electrode for H_2O_2 biosensing by immobilizing Horseradish peroxidase on its surface. This perovskite presented a low specific area of $2.177 \, m^2/g$ due to the elevated temperature of calcination in synthesis step but it was sufficient to provide a micro-environment to stabilize HRP. The immobilization was more effective when a covalent functionalization was applied on YST08 surface, increasing the concentration of functional groups to create chemical bonds between HRP and YST08 surface. HRP adsorption on YST08 surface was proved by zeta potential, FTIR and AFM results. Electrochemical tests results are compatible with a surface-controlled process with a low reduction potential for H_2O_2 around -0.31 mV (V versus Ag/AgCl) at pH = 7.0, suggesting irreversibility of the system.

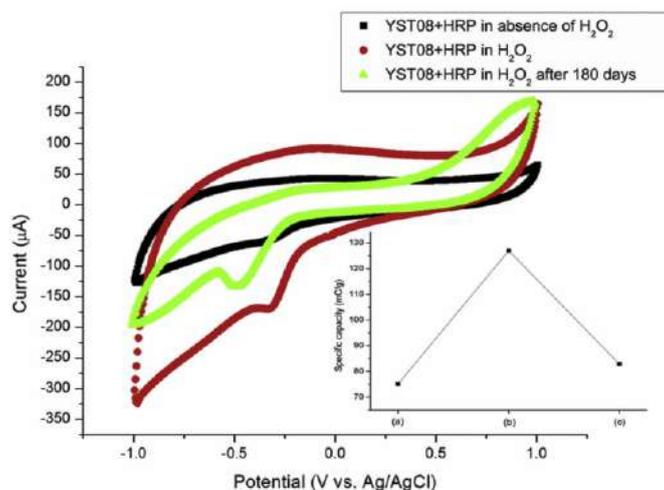


Fig. 11. Cyclic voltammetry of YST08/HRP in PBS (pH 7.0) in absence, presence of H₂O₂ immediately and after 180 days. Inset: Specific capacity of (a) absence of H₂O₂, (b) presence of H₂O₂, and (c) presence of H₂O₂ after 180 days.

Specific electroactive area of the electrode was calculated in 0.026 cm^2 which represents $36.54\% \pm 8.42\%$ of the geometric area. Redox peaks increase in the presence of H₂O₂, proving the possibility of biosensing with a detection limit of $14.97 \mu\text{M}$. The specific capacity of the electrode was maintained, even after 180 days of storage, retaining 14.97% of the specific capacity.

Declaration of competing interest

The authors declare that they have no known competing financial interests or personal relationships that could have appeared to

influence the work reported in this paper.

Acknowledgements

The research leading to these results has received funding from the Coordination for the Improvement of Higher Education Personnel (CAPES), Finance Code 001, The Brazilian National Council for Scientific and Technological Development (CNPQ) and The Electrical Energy Research Center (Cepel/Eletróbrás). The authors are also grateful to the Integrated Analysis Center – CIA at Universidade Federal do Rio Grande for the BET analysis.

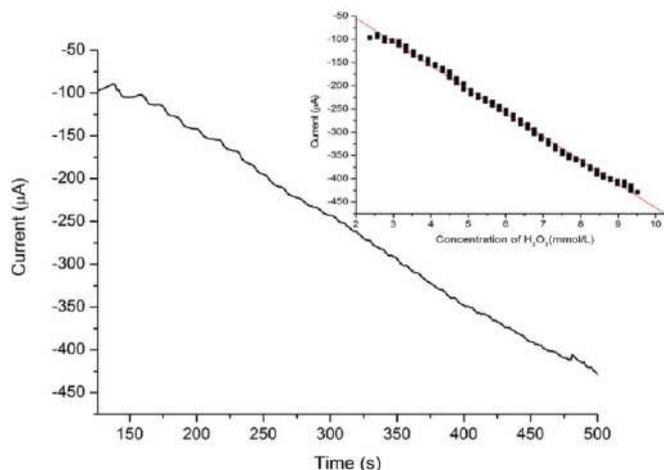


Fig. 12. Amperometric response of the biosensor with successive additions H₂O₂. Inset: calibration plot for the biosensor.

References

- [1] A. Hossain, S. Roy, K. Sakthipandi, The external and internal influences on the tuning of the properties of perovskites: an overview, *Ceram. Int.* 45 (2019) 4152–4166.
- [2] O. Okbay, S. Zlotnik, W. Xie, K. Orłowski, M.J.H. Gallo, G. Otero-Irurueta, A.J.S. Fernandes, D.A. Pawlak, A. Weidenkaff, A. Tkach, Thermoelectric performance of Nb-doped SrTiO₃ enhanced by reduced graphene oxide and Sr deficiency cooperation, *Carbon* 143 (2019) 215–222.
- [3] K. Shan, Z. Yi, Synthesis and ionic-electronic conductivity of A-site deficient (Y, In) co-doped SrTiO₃ as novel materials for mixed conductor, *Ser. Mater.* 107 (2015) 119–122.
- [4] D. Liu, Y. Zhang, H. Kang, J. Li, Z. Chen, T. Wang, Direct preparation of La-doped SrTiO₃ microelectronic materials by mechanical alloying with carbon burial sintering, *J. Eur. Ceram. Soc.* 38 (2018) 807–881.
- [5] Y. Liu, S. Baumann, F. Schulte-Küppers, D.N. Mueller, O. Guillon, Co and Fe co-doping influence on functional properties of SrTiO₃ for use as oxygen transport membranes, *J. Eur. Ceram. Soc.* 38 (2018) 5058–5066.
- [6] A. Mikula, E. Drozd, A. Kolezyński, Electronic structure and structural properties of Cr-doped SrTiO₃ - theoretical investigation, *J. Alloy. Comp.* 749 (2018) 931–938.
- [7] E. Rosa Silva, M. Curi, J.G. Furtado, H.C. Ferraz, A.R. Secchi, The effect of calcination atmosphere on structural properties of Y-doped SrTiO₃ perovskite anode for SOFC prepared by solid-state reaction, *Ceram. Int.* 45 (2019) 9761–9770.
- [8] S. Singh, P.A. Jha, S. Presto, M. Viviani, A.S.K. Sinha, S. Varma, P. Singh, Structural and electrical conduction behavior of yttrium doped strontium titanate: anode material for SOFC application, *J. Alloy. Comp.* 748 (2018) 637–644.
- [9] H. Trabesli, M. Bejar, E. Dhaluri, M.P.F. Graça, M.A. Valente, M.J. Soares, Low-dimensions. *Syst. Nanostruct.* 108 (2019) 317–325.
- [10] H. Trabesli, M. Bejar, E. Dhaluri, M.P.F. Graça, M.A. Valente, M.J. Soares, N.A. Sobolev, Raman, EPR and ethanol sensing properties of oxygen-Vacancies SrTiO_{3-x} compounds, *Appl. Surf. Sci.* 426 (2017) 386–390.
- [11] C. Luo, J. Zhao, Y. Li, W. Zhao, Y. Zeng, C. Wang, Photocatalytic CO₂ reduction over SrTiO₃: correlation between surface structure and activity, *Appl. Surf. Sci.* 447 (2018) 627–635.
- [12] J. Han, F. Dai, Y. Liu, R. Zhao, L. Wang, S. Feng, Synthesis of CuSe/SrTiO₃ nanocomposites with enhanced photocatalytic hydrogen production activity, *Appl. Surf. Sci.* 467–468 (2019) 1033–1039.
- [13] L. Yao, Z. Pan, J. Zhai, G. Zhang, Z. Liu, Y. Liu, High-energy-density with polymer nanocomposites containing of SrTiO₃ nanofibers for capacitor application, *Compos. Appl. Sci. Manuf.* 109 (2018) 48–54.
- [14] J. Ju, G. Zhao, L. Lei, X. Wang, Preparation of LaNiO₃/SrTiO₃/LaNiO₃ capacitor structure through sol-gel process, *Ceram. Int.* 42 (2016) 9762–9768.
- [15] H. Dai, Y. Zhong, X. Wua, R. Hu, L. Wang, Y. Zhang, G. Fan, X. Hu, J. Li, Z. Yang, Synthesis of perovskite-type SrTiO₃ nanoparticles for sensitive electrochemical biosensing applications, *J. Electroanal. Chem.* 810 (2018) 95–99.
- [16] J. Kim, J.W. Grate, P. Wang, Nanostructures for enzyme stabilization, *Chem. Eng. Sci.* 61 (2006) 1017–1026.
- [17] S.A. Ansari, Q. Hussain, Potential applications of enzymes immobilized on/in nano materials: a review, *Biotechnol. Adv.* 30 (2012) 512–523.
- [18] P. Clamuzis, E. Bravo, K. Hamad-Schifferli, Effect of architecture on the activity of glucose oxidase/horseradish peroxidase/carbon nanoparticle conjugates, *J. Colloid Interface Sci.* 414 (2014) 73–81.
- [19] J. Liao, M. Wan, J. Gu, B. Peng, X. Zhang, Y. Zhang, Y. Wang, Y. Qin, H. Zheng, Y. Wu, Synthesis of nonstoichiometric CeO₂@CNT core/shell nanowire arrays and their applications in biosensing, *J. Electroanal. Chem.* 810 (2018) 95–99.
- [20] J. Quirós, A.J.R. Amaral, G. Pasparrakis, G.R. Williams, R. Rosal, Electrospun boronic acid-containing polymer membranes as fluorescent sensors for bacteria detection, *React. Funct. Polym.* 121 (2017) 23–31.
- [21] B. Zhao, J. Hu, W. Ren, F. Xu, X. Wu, P. Shi, Z. Ye, A new biosensor based on PVDF film for detection of nucleic acids, *Ceram. Int.* 41 (2015) 602–606.
- [22] J.V. Nicolini, H.C. Ferraz, N.S. Resende, Immobilization of horseradish peroxidase on titanate nanowires for biosensing application, *J. Appl. Electrochem.* 46 (2016) 17–25.
- [23] X. Chen, Z. Chen, J. Zhu, C. Xu, W. Yan, C. Yao, A novel H₂O₂ amperometric biosensor based on gold nanoparticles/self-doped polyaniline nanofibers, *Bioelectrochemistry* 82 (2011) 87–94.
- [24] M.Y. Hsu, H. Chen, C.K. Chuang, R.Y. Tsai, J.L. Jeng, H.W. Yang, Y.T. Chen, The intrinsic redox reactions of polyamic acid derivatives and their application in hydrogen peroxide sensor, *Biomaterials* 32 (2011) 4885–4895.
- [25] H. Ekanowska, E. Abu-Ishayeh, B. Skrzyszewska, V.I. Binas, Hydrogen peroxide detection at electrochemical and sol-gel derived Ir oxide films, *Electroanalysis* 16 (2004) 478–490.
- [26] S. Di Rizio, N. Yan, Adsorption and inactivation behavior of horseradish peroxidase on various substrates, *Colloids Surfaces B Biointerfaces* 79 (2010) 397–402.
- [27] S. Di Rizio, N. Yan, Adsorption and inactivation behavior of horseradish peroxidase on cellulose fiber surface, *J. Colloid Interface Sci.* 338 (2009) 410–419.
- [28] R.A. Silva, A.M. Carmo-Ribeiro, D. Freitas, S. Petri, Adsorption behavior and activity of horseradish peroxidase onto polysaccharide-decorated particles, *Int. J. Biol. Macromol.* 41 (2007) 404–409.
- [29] L.F. Zhi, Q.X. Li, Y.L. Li, A novel application of horseradish peroxidase: oxidation of alcohol ethoxylate to alkylether carboxylic acid, *Chin. Chem. Lett.* 19 (2008) 1411–1414.
- [30] K. Chattopadhyay, S. Mazumdar, Structural and conformational stability of horseradish peroxidase: effect of temperature and pH, *Biochem. J.* 1 (2000) 263–270.
- [31] W. Chen, S. Cai, Q.Q. Ren, W. Wen, Y. Zhao, Recent advances in electrochemical sensing for hydrogen peroxide: a review, *Analyst* 137 (2012) 49–58.
- [32] A.A. Karyakin, E.E. Karyakina, Prussian blue-based 'artificial peroxidase' as a transducer for hydrogen peroxide detection. Application to biosensors, *Sens. Actuators, B* 57 (1999) 268–273.
- [33] H. Liu, T. Ying, K. Suna, H. Li, D. Qi, Reagentless amperometric biosensors highly sensitive to hydrogen peroxide, glucose and lactose based on N-methyl phenazine methosulfate incorporated in a Nafion film as an electron transfer mediator between horseradish peroxidase and an electrode, *Anal. Chim. Acta* 344 (1997) 187–199.
- [34] L. Zhang, H. Li, Y. Ni, K. Liao, G. Zhao, Porous cuprous oxide microbeads for non-enzymatic amperometric hydrogen peroxide and glucose sensing, *Electrochem. Commun.* 11 (2009) 812–815.
- [35] S.A. Kumar, S.M. Chen, Electrochemical reduction of oxygen and hydrogen peroxide at poly(p-aminobenzenesulfonic acid) - modified glassy carbon electrodes, *J. Mol. Catal. A* 278 (2007) 244–250.
- [36] A.L. Sanford, S.W. Morton, K.L. Whitehouse, H.M. Oara, L.Z. Lago-Mocales, J.G. Roberts, L.A. Sombes, Voltammetric detection of hydrogen peroxide at carbon fiber microelectrode, *Anal. Chem.* 82 (2010) 5205–5210.
- [37] C. Chen, T. Zhang, R. Donelson, T.T. Tao, S. Li, Effects of yttrium substitution and oxygen deficiency on the crystal phase, microstructure, and thermoelectric properties of Sr_{1-x}Y_xTiO_{3-δ} (0 < x < 0.15), *J. Alloy. Comp.* 629 (2015) 49–54.
- [38] E. Drożdż, A. Łąca, A. Kolezyński, A. Mikula, K. Marc, Experimental and theoretical studies of structural and electrical properties of highly porous Sr_{1-x}Y_xTiO₃, *Solid State Ion.* 302 (2017) 173–179.
- [39] M.M. Bradford, A rapid and sensitive method for the quantitation of microgram quantities of protein utilizing the principle of protein-dye binding, *Anal. Biochem.* 72 (1976) 248–254.
- [40] M. Thommes, K. Kaneko, A.V. Neimark, J.P. Olivier, F. Rodriguez-Reinoso, J. Rouquerol, K.S.W. Sing, Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report), *Pure Appl. Chem.* 87 (2015) 1051–1059.
- [41] D. Wang, J. Ye, T. Koko, T. Kimura, Photophysical and photocatalytic properties of SrTiO₃ doped with Cr cations on different sites, *J. Phys. Chem. B* 110 (2006) 15824–15830.
- [42] J.V. Nicolini, N.S. Resende, H.C. Ferraz, Adsorption of horseradish peroxidase onto titanate nanowires, *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 90 (2014) 739–746.
- [43] T. Xie, Y. Wang, C. Liu, L. Xu, New insights into sensitization mechanism of the doped Ce (IV) into strontium titanate, *Materials* 11 (2018) 646–663.
- [44] Y. Morita, H. Sakamoto, S. Suye, Characterization of protein adsorption on stretched polyurethane nanofibers prepared by electrospinning, *RSC Adv.* 7 (2017) 56484–56488.
- [45] A.D. Kaposi, J. Fidy, E.S. Manos, J.M. Vanderkooi, W.W. Wright, Horseradish peroxidase monitored by infrared spectroscopy: effect of temperature, substrate and calcium, *Biochim. Biophys. Acta* 1435 (1999) 41–50.
- [46] S.A. Mohamed, M.H. Al-Harbi, Y.Q. Almulki, I.H. Ibrahim, R.M. El-Shishtawy, Immobilization of horseradish peroxidase on Fe₃O₄ magnetic nanoparticles, *J. Biotechnol.* 27 (2017) 84–90.
- [47] Z. Tong, R. Yuan, Y. Chai, Y. Xie, S. Chen, A novel and simple biomolecules immobilization method: electro-deposition ZnO doped with HRP for fabrication of hydrogen peroxide biosensor, *J. Biotechnol.* 128 (2007) 567–575.
- [48] Y. Wang, X. Jin, Y. Liu, J. Sun, L. Gao, Core-shell TiN@SrTiO₃ structure for grain boundary barrier layer capacitor, *Mater. Lett.* 74 (2012) 191–193.
- [49] S. Mianxin, B. Liang, Z. Tianling, Z. Xiaoyong, Surface ζ potential and photocatalytic activity of rare earths doped TiO₂, *J. Rare Earths* 26 (2008) 693–699.
- [50] E. Garcia-Lopez, G. March, B. Megna, F. Parisi, L. Armielao, A. Trovarelli, M. Boaro, L. Palmisano, SrTiO₃-based perovskites: preparation, characterization and photocatalytic activity in gas-solid regime under simulated solar irradiation, *J. Catal.* 321 (2015) 13–22.
- [51] A.K.M. Kaf, M.J. Crossley, Synthesis of a conductive network of crosslinked carbon nanotube/hemoglobin on a thiol-modified Au surface and its application to biosensing, *Biosens. Bioelectron.* 42 (2013) 273–279.
- [52] H. Heli, N. Sattarshahy, R.D. Vais, A.R. Mehdizadeh, Enhanced electrocatalytic reduction and highly sensitive non enzymatic detection of hydrogen peroxide using platinum hierarchical nanoflowers, *Sens. Actuators B Chem.* 192 (2014) 310–316.
- [53] Y. Xia, H. Shang, Q. Zhang, Y. Zhou, X. Hua, Electrogeneration of hydrogen peroxide using phosphorus-doped carbon nanotubes gas diffusion electrodes and its application in electro-Penton, *J. Electroanal. Chem.* 840 (2019) 400–408.
- [54] S. Shahabuddin, A. Noman, M.M. Shahid, R. Khanand, R. Sultana, A.K. Pandey, S. Ramesh, Polyaniline-SrTiO₃ nanocube based binary nanocomposite as highly stable electrode material for high performance supercapacitor, *Ceram. Int.* 45 (2019) 11428–11437.
- [55] A. Yahyazadeh, B. Khoshandam, R.V. Kumar, An investigation into the role of substrates in the physical and electrochemical properties of carbon nanotubes prepared by chemical vapor deposition, *J. Phys. Condens. Matter* 26 (2019) 42–54.
- [56] F.S. Omar, A. Numan, N. Durnitsyny, S. Bashir, K. Ramesh, S. Ramesh, A promising binary nanocomposite of zinc cobaltite intercalated with polyaniline for supercapacitor and hydrazine sensor, *J. Alloy. Comp.* 716 (2017) 96–105.
- [57] D. Benito, J.J. Garcia-Jarebo, J. Navarro-Laboulais, F. Vicente, Electrochemical behaviour of poly(neutral red) on an ITO electrode, *J. Electroanal. Chem.* 446 (1998) 47–55.
- [58] J.C. Miller, J.N. Miller, *Statistics and Chemometrics for Analytical Chemistry*, sixth ed., Pearson Prentice Hall, Edinburgh, 2005.
- [59] J.V.B. Kozan, R.P. Silva, S.H.P. Serrano, A.W.O. Lima, L. Angnes, Biosensing hydrogen peroxide utilizing carbon paste electrodes containing peroxidases naturally immobilized on coconut (*Cocos nucifera* L.) fibers, *Anal. Chim. Acta* 591 (2007) 200–207.
- [60] B. Cai, M. Zhao, Y. Wang, Y. Zhou, H. Cai, Z. Ye, J. Huang, perovskite-type K₂NbO₅ nanowires based biosensor for direct electrochemistry of hydrogen peroxide, *Ceram. Int.* 40 (2014) 8111–8116.