

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E ENGENHARIA DE
MATERIAIS

PEROVSKITAS ÓXIDAS PARA APLICAÇÃO ELETROQUÍMICA E
FOTOVOLTAICA

Jeferson Almeida Dias

São Carlos
2019

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E ENGENHARIA DE
MATERIAIS

PEROVSKITAS ÓXIDAS PARA APLICAÇÃO ELETROQUÍMICA E
FOTOVOLTAICA

Tese de doutorado apresentada ao
Programa de Pós-Graduação em Ciência e
Engenharia de Materiais como requisito
para a obtenção do título de DOUTOR EM
CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS.

Orientador: Prof. Dr. Márcio Raymundo Morelli.

Agência Financiadora: CAPES – Processo: 88882.332697/2010-01.

São Carlos

2019

DEDICATÓRIA

A meus pais
Às minhas tias Vera e Cida (*in memoriam*)

VITAE DO CANDIDATO

Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais – PPG-CEM/UNIFAL-MG (2015)

Bacharel em Engenharia Química – UNIFAL-MG (2014)

Bacharel Interdisciplinar em Ciência e Tecnologia – UNIFAL-MG (2013)

“Não é sobre chegar no topo do mundo e saber que venceu
é sobre escalar e sentir que o caminho te fortaleceu”

Ana Vilela – Trem-Bala [1]



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS

Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia
Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais

Folha de Aprovação

Assinaturas dos membros da comissão examinadora que avaliou e aprovou a Defesa de Tese de Doutorado do candidato Jeferson Almeida Dias, realizada em 26/07/2019:

Prof. Dr. Marco Aurelio Liuthevicene Cordeiro
UFSCar

Prof. Dr. Márcio Raymundo Morelli
UFSCar

Profa. Dra. Lúcia Helena Mascaro Sales
UFSCar

Prof. Dr. Mario Godinho Junior
UFG-Catalão

Profa. Dra. Tânia Regina Giraldi
UNIFAL

Certifico que a defesa realizou-se com a participação à distância do(s) membro(s) Márcio Raymundo Morelli e, depois das arguições e deliberações realizadas, o(s) participante(s) à distância está(ão) de acordo com o conteúdo do parecer da banca examinadora redigido neste relatório de defesa.

Prof. Dr. Marco Aurelio Liuthevicene Cordeiro

AGRADECIMENTO

Primeiramente, agradeço ao meu orientador Márcio Morelli pela confiança no trabalho realizado; pelas oportunidades e pela amizade durante esta jornada.

À minha orientadora de mestrado Sylma Maestrelli, pela inspiração em continuar na vida acadêmica e pela indicação.

À professora Rosario Bretas pela motivação e confiança; pelo apoio técnico e pelos valiosos conselhos em polímeros.

Ao grupo da professora Lúcia Mascaro Sales por ter me acolhido na etapa final deste projeto e por todo o conhecimento compartilhado.

Ao Hugo Santos pelos valiosos conselhos em eletroquímica e ao Ailton Moreira pelo preparo e execução das análises de Absorção Atômica em Chama.

À professora Tania Giraldi pela amizade; e por todo apoio recebido nesta e demais etapas de minha carreira acadêmica.

Aos professores e amigos Lia Mara Marcondes e Roberto Bertholdo por todo suporte em meu período na UNIFAL-MG; e à aliança dos substitutos (Lara Grossi, José Tadeu e Josivan Cunha) para superação dos percalços dessa fase.

Aos meus alunos de iniciação Ana Figueiredo e Caio Alves pelo compartilhamento de conhecimento; e por terem otimizado parte das condições de síntese para alguns dos óxidos estudados neste trabalho ainda na forma de partículas, fornecendo informações preliminares bastante úteis para as deposições dos filmes desenvolvidos.

A todos do Laboratório de Formulação e Sínteses Cerâmica, em especial ao Roger Piva, Diógenes Piva e Cássia Nascimento pela acolhida; e ao Jhonatha Verza pela amizade.

À professora Ana Cândida Rodrigues pelas análises de Espectroscopia de Impedância sempre que solicitado.

À professora Dulcina Pinatti por todo o conhecimento compartilhado e por ser um exemplo de docente a ser seguido.

Ao técnico de laboratório Walter e aos técnicos em microscopia Ana Vieira e Eduardo Segantin por superarem sempre as expectativas.

Ao meu amigo e mentor Marcos Andrade Júnior pelas oportunidades e por ter contribuído para que o trabalho chegasse até aqui.

Ao Charles Souza pelos valiosos conselhos em comunicação científica; pela parceria e por todo apoio fornecido neste período.

Aos meus amigos e companheiros fiéis, que me ampararam a cada passo desta caminhada. Em especial, à Jéssica Oliveira, Gabriela Storion, Ibrain Amaral, Carmen Greice, Paula Sato, Vanessa Scagion, Iris Giovanelli e Talita Rigolin. Vocês possuem valor inestimável.

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001. Agradeço, portanto, por esse apoio. Ademais, agradeço à CAPES também pelo apoio financeiro para realização desse trabalho com bolsa de estudos, processo nº 88882.332697/2010-01. Finalmente, agradeço à FAPESP (projetos n.º 43828151/0002-26 e 2015/23329-3) por auxílios de mesma natureza.

Aos membros da banca pela disponibilidade e boa vontade em avaliar este trabalho.

Enfim, à minha família, em especial à minha sobrinha Bia a quem amo tanto. Agradeço a vocês por tudo.

RESUMO

O presente trabalho visou investigar a produção de perovskitas de lantânio, LaCoO_3 e LaFeO_3 , na forma de filmes finos e avaliar seu uso como catalisadores para a decomposição da água e também para aplicação como absorvedores em dispositivos fotovoltaicos, isto é, em energias renováveis. Para tanto, o processo dos precursores poliméricos tradicional foi empregado para deposição dos filmes finos, sendo aprimorado com diferentes modificadores poliméricos (copolímero em bloco anfifílico *Pluronic P123* e polietilenoglicol) visando produzir filmes óxidos com homogeneidade e características morfológicas aperfeiçoadas. Particularmente, a combinação do método dos precursores poliméricos e do copolímero anfifílico *Pluronic P123* é inédita na literatura para deposição de filmes finos e é a principal inovação do trabalho. Os resultados demonstraram que o método dos precursores poliméricos convencional foi eficiente para a geração das perovskitas com atividade eletrocatalítica promissora, mas que os filmes produzidos careciam de homogeneidade. Por outro lado, a combinação de copolímero anfifílico citado com as resinas permitiu sua dispersão mais efetiva no substrato durante a deposição. Consequentemente, filmes finos bem mais homogêneos, reprodutíveis e com menor número de defeitos que os primeiros foram obtidos. O polímero polietilenoglicol, por outro lado, promoveu alteração rugosidade dos filmes finos, ampliando sua ação eletrocatalítica para decomposição da água. Os dispositivos fotovoltaicos construídos, em configurações específicas, se mostraram fotossensíveis, confirmando a potencialidade das perovskitas óxidas estudadas para aplicação optoeletrônica. Portanto, os resultados indicaram que as perovskitas óxidas a base de lantânio são promissoras para aplicações com vertente em energias renováveis; e podem ser produzidas de maneira consideravelmente simples na forma de filmes finos utilizando-se de estratégias de deposição por solução desenvolvidas e aperfeiçoadas neste trabalho.

Palavras-chave: Filmes finos. Catálise. Copolímero em bloco. Hidrogênio. Energia solar.

ABSTRACT

OXIDE PEROVSKITES FOR ELECTROCHEMICAL AND PHOTOVOLTAIC APPLICATIONS

This work aimed to investigate the production of lanthanum perovskites LaCoO_3 and LaFeO_3 in the form of thin films and to evaluate their use as catalysts for water splitting as well as absorbers for photovoltaic devices. That is, focusing on renewable energy. For such, the conventional polymeric precursor method was applied in the deposition of films, being improved with different polymer modifiers (amphiphilic copolymer Pluronic P123 and polyethylene glycol) – aiming to produce oxide films with greater homogeneity and enhanced morphological properties. Particularly, the combination of the polymeric precursor method and the amphiphilic copolymer Pluronic P123 is new in the literature for thin films deposition and is the greatest novelty of this work. Results demonstrated that the traditional polymeric precursor method was efficient in perovskite production with promising electrocatalytic activity. However, the produced films lacked homogeneity. On the other hand, the amphiphilic copolymer and resin combination allowed more effective spreading over the substrate. Therefore, films that are much more homogeneous, reproducible and with lower level of defects were obtained. The polyethylene glycol altered film rugosity, enhancing its catalytic activity. The photovoltaic devices built, in specific configurations, proved to be photosensitive – confirming the potentiality of the studied oxide perovskites for optoelectronic applications. Hence, results indicated that the lanthanum-based oxide perovskites are favorable for these applications and can be produced quite simply in the form of thin films using deposition strategies by solution improved in this study.

Keywords: Thin films. Catalysis. Block copolymer. Hydrogen. Solar Energy.

PUBLICAÇÕES

1. MARCOMINI, A. L.; **DIAS, J. A.**; MORELLI, M. R.; BRETAS, R. E. S. Synthesis of the high dielectric permittivity perovskite ($\text{Na}_{1/3}\text{Ca}_{1/3}\text{Bi}_{1/3}\text{Cu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$) by different routes. **Ceramics International**, v. 45, p. 24642-24650, 2019. doi: <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.08.196>.
2. **DIAS, J. A.**; LIMA, L. M. M.; BRETAS, R. E. S.; MORELLI, M. R. Optical and dielectric properties of Nd and Sm-doped $\text{Bi}_5\text{Ti}_3\text{FeO}_{15}$. **Journal of Materials Science: Materials in Electronics**, v. 30, p. 16812 - 16820, 2019. doi: <https://doi.org/10.1007/s10854-019-01363-4>.
3. **DIAS, J. A.**; OLIVEIRA, J. A.; RENDA, C. G.; MORELLI, M. R. Production of nanometric $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ powders: from synthesis to optical and dielectric properties. **Materials Research**, v. 21, n. 5, 2018. doi: <http://dx.doi.org/10.1590/1980-5373-MR-2018-0118>.
4. PIVA, D. H.; PIVA, R. H.; ROCHA, M. C.; **DIAS, J. A.**; MONTEDO, O. R. K.; MALAVAZI, I.; MORELLI, M. R. Antibacterial and photocatalytic activity of ZnO nanoparticles from $\text{Zn}(\text{OH})_2$ dehydrated by azeotropic distillation, freeze drying, and ethanol washing. **Advanced Powder Technology**, v. 28, p. 463 - 472, 2016. doi: <https://doi.org/10.1016/j.appt.2016.11.001>.

SUMÁRIO

FOLHA DE APROVAÇÃO.....	i
AGRADECIMENTOS	iii
RESUMO.....	v
ABSTRACT	vii
PUBLICAÇÕES.....	ix
SUMÁRIO.....	xi
ÍNDICE DE TABELAS	xiii
ÍNDICE DE FIGURAS	xv
SÍMBOLOS E ABREVIACÕES.....	xxi
1 INTRODUÇÃO	1
1.1 Objetivos	5
2 REVISÃO DA LITERATURA	7
2.1 Estrutura do tipo perovskita.....	7
2.2 Perovskitas para catálise de <i>OER</i>	9
2.3 Ferrita e cobaltita de lantânio	13
2.4 Química de defeitos para os compostos LaFeO_3 e LaCoO_3	16
2.5 Processos eletrolíticos e parâmetros de atividade de um eletrocatalisador	20
2.6 LaFeO_3 e LaCoO_3 como eletrocatalisadores para <i>OER</i>	23
2.7 Células solares de perovskitas.....	31
2.8 Óxido transparente condutivo – <i>TCO</i>	33
2.9 Condutores de elétrons e buracos	34
2.10 Perovskitas como camada ativa.....	37
2.11 Filmes finos de perovskitas	40
2.12 Filmes finos de LaFeO_3 e LaCoO_3	42
2.13 Método dos precursores poliméricos e deposição via <i>spin coating</i>	54
2.14 Modificadores poliméricos	57
3 METODOLOGIA.....	63
3.1 Produção e caracterização das resinas precursoras.....	63
3.2 Deposição dos filmes, construção dos eletrodos de trabalho e dispositivos fotovoltaicos	66

3.3 Condições avaliadas como eletrocatalisadores e empregadas para construção dos dispositivos fotovoltaicos.....	68
3.4 Caracterização dos filmes	69
3.5 Testes eletroquímicos e fotovoltaicos	71
4 RESULTADOS	73
4.1 Caracterização das resinas precursoras com a adição de <i>Pluronic P123</i> ..	73
4.2 Caracterização dos filmes obtidos pelo método tradicional e com o modificador <i>Pluronic P123</i>	78
4.3 Atividade catalítica dos filmes preparados pelo método convencional e com modificador <i>Pluronic P123</i>	90
4.4 Caracterização dos filmes de LaCoO_3 e $\text{Sr}_{0,3}\text{La}_{0,7}\text{CoO}_3$ preparados com modificador PEG 2000	94
4.5 Avaliação da atividade eletrocatalítica de filmes de LaCoO_3 e $\text{Sr}_{0,3}\text{La}_{0,7}\text{CoO}_3$ preparados com modificador PEG 2000	100
4.6 Estudo exploratório de perovskitas a base de lantânio como materiais fotovoltaicos: caracterização óptica e escolha do material absorvedor.....	103
4.7 Caracterização do dispositivo fotovoltaico.....	108
4.8 Testes fotovoltaicos.....	114
5 CONCLUSÃO.....	119
6 TRABALHOS FUTUROS	121
7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	123
APÊNDICE A.....	147
APÊNDICE B.....	149
APÊNDICE C	151
APÊNDICE D	153
APÊNDICE E.....	155
ANEXO A	159

ÍNDICE DE TABELAS

	Pag.
Tabela 2.1 – Resumo dos trabalhos empregando LaFeO_3 e LaCoO_3 (e compostos derivados) para aplicação como catalisadores para <i>OER</i>	25
Tabela 2.2 – Resumo dos principais resultados reportados na literatura para produção de filmes de LaFeO_3 e LaCoO_3	43
Tabela 3.1 – Resumo dos filmes investigados como catalisadores para <i>OER</i>	68
Tabela 4.1 – Parâmetros cinéticos dos filmes obtidos pelo método dos precursores poliméricos convencional e com modificador <i>Pluronic P123</i> ..	93
Tabela 4.2 – Parâmetros cinéticos dos filmes de LaCoO_3 parcialmente substituídos com estrôncio, obtidos pelo método dos precursores poliméricos convencional e com modificadores PEG 2000 e <i>Pluronic P123</i>	102
Tabela A1– Gravimetria das resinas utilizadas neste trabalho.....	149

ÍNDICE DE FIGURAS

	Pag.
Figura 2.1 – Estrutura do tipo perovskita: a) cátion central <i>B</i> em ambiente octaédrico de ânions <i>X</i> ; b) cátion <i>A</i> , rodeado por um cuboctaedro de ânions <i>X</i>	7
Figura 2.2 – Desdobramento dos orbitais <i>d</i> dos íons de metais de transição mediante ao efeito do campo ligante. A energia de desdobramento (Δ_o); e os orbitais de menor (t_{2g}) e maior (e_g) energia no arranjo octaédrico são enfatizados.....	10
Figura 2.3 – Estrutura com alta densidade de V_o^{\bullet} oriundas de substituição catiônica por íons aliovalentes. A ampliação focaliza os impactos desses defeitos no processo de quimissorção de hidroxilas.....	12
Figura 2.4 – Representação estrutural: a) $LaCoO_3$ (romboédrico); b) $LaFeO_3$ (ortorrômbico).....	15
Figura 2.5 – Configuração de ocupação de orbitais atômicos do átomo central <i>B</i> para os compostos: a) $LaFeO_3$; b) $LaCoO_3$	15
Figura 2.6 – Fotografia de um sistema de três eletrodos para medidas da atividade eletrocatalítica para <i>OER</i>	21
Figura 2.7 – Esquema geral das camadas de uma célula solar de terceira geração, utilizando-se de perovskitas óxidas como absorvedor. Os efeitos da polarização <i>P</i> na separação dos pares elétron-buraco e dos transportadores para evitar a recombinação são enfatizados.....	32
Figura 2.8 – Esquemas: a) preparação dos precursores cerâmicos pelo método dos precursores poliméricos; b) deposição dos precursores via <i>spin coating</i>	55
Figura 2.9 – Representação da fórmula molecular: a) PEG 2000; b) <i>Pluronic</i> ®.....	58

	Pag.
Figura 3.1 – Esquemas e fotografias: a) construção dos eletrodos de trabalho para testes eletroquímicos; b) construção do dispositivo fotovoltaico.....	67
Figura 3.2 – Esquemas dos dispositivos solares construídos: a) sem adição de condutor de buracos; b) com adição de condutor de buracos....	69
Figura 4.1 – Espectros de <i>FT-IR</i> das resinas puras (sem cátions complexados) obtidas pelo método convencional e com modificadores poliméricos.....	74
Figura 4.2 – Caracterização dos precursores: a) viscosidade das resinas em função da taxa; b) medidas de ângulo de contato das resinas sobre <i>FTO</i> ; c) fotografia da resina pura, convencional, após 10 s sobre <i>FTO</i> ; d) fotografia da resina pura, contendo <i>Pluronic P123</i> , após 10 s sobre <i>FTO</i>	76
Figura 4.3 – Difratomogramas de raios X para os filmes produzidos com <i>Pluronic P123</i> : a) filmes de LaFeO_3 com uma, três e cinco camadas; b) filmes de LaCoO_3 com uma, três e cinco camadas.....	79
Figura 4.4 – Fotografias comparando o aspecto visual dos filmes produzidos pelo método tradicional e com adição do modificador <i>Pluronic P123</i> . Nesta figura, são comparados filmes com uma, três e cinco deposições consecutivas.....	82
Figura 4.5 – Micrografias a baixo aumento (quatrocentas vezes) comparando a superfície dos filmes de LaCoO_3 e LaFeO_3 obtidos pelo método tradicional e com adição do modificador <i>Pluronic P123</i> . Nessa figura, são comparados filmes com uma, três e cinco deposições.....	83
Figura 4.6 – Micrografias a grandes aumentos para filmes preparados pelo método convencional: a) $\text{LaCoO}_3\text{-C-1C}$ com ampliação de cinquenta mil vezes; b) $\text{LaCoO}_3\text{-C-1C}$ com ampliação de cem mil vezes; c) $\text{LaFeO}_3\text{-C-1C}$ com ampliação de cinquenta mil vezes; b) $\text{LaFeO}_3\text{-C-1C}$	

com ampliação de cem mil vezes; e) <i>FTO</i> com ampliação de cinquenta mil vezes; f) <i>FTO</i> com ampliação de cem mil vezes.....	85
Figura 4.7 – Micrografias a grandes aumentos (cem mil vezes) para filmes preparados com modificador <i>Pluronic P123</i> : a) $\text{LaCoO}_3\text{-P-1C}$; b) $\text{LaFeO}_3\text{-P-1C}$; c) $\text{LaCoO}_3\text{-P-3C}$; d) $\text{LaFeO}_3\text{-P-3C}$; e) $\text{LaCoO}_3\text{-P-5C}$; f) $\text{LaFeO}_3\text{-P-5C}$	86
Figura 4.8 – Micrografias do corte transversal para os filmes preparados com <i>Pluronic P123</i> : a) LaCoO_3 com uma camada ($\text{LaCoO}_3\text{-P-1C}$); b) LaFeO_3 com uma camada ($\text{LaFeO}_3\text{-P-1C}$); c) LaCoO_3 com três camadas ($\text{LaCoO}_3\text{-P-3C}$); d) LaFeO_3 com três camadas ($\text{LaFeO}_3\text{-P-3C}$); e) LaCoO_3 com cinco camadas ($\text{LaCoO}_3\text{-P-5C}$); f) LaFeO_3 com cinco camadas ($\text{LaFeO}_3\text{-P-5C}$).....	88
Figura 4.9 – Voltametria linear em eletrólito de KOH 1M, velocidade de varredura de 5 mV s^{-1} , Hg/HgO como referência e platina como contra eletrodo. Resultado dos filmes produzidos com diferentes camadas com e sem <i>Pluronic P123</i> : a) LaCoO_3 ; b) LaFeO_3	91
Figura 4.10 – Difractogramas de raios X dos filmes de LaCoO_3 e $\text{Sr}_{0,3}\text{La}_{0,7}\text{CoO}_3$ preparados com PEG 2000.....	95
Figura 4.11 – Micrografias eletrônicas: a) corte transversal da amostra $\text{LaCoO}_3\text{-PEG-1C}$; b) corte transversal da amostra $\text{Sr}_{0,3}\text{La}_{0,7}\text{CoO}_3\text{-PEG-1C}$; c) superfície da amostra $\text{LaCoO}_3\text{-PEG-1C}$; d) superfície da amostra $\text{Sr}_{0,3}\text{La}_{0,7}\text{CoO}_3\text{-PEG-1C}$	96
Figura 4.12 – Micrografias de força atômica das superfícies dos filmes: a) LaCoO_3 obtido pelo método convencional; b) $\text{Sr}_{0,3}\text{La}_{0,7}\text{CoO}_3$ obtido pelo método convencional; c) LaCoO_3 utilizando-se de PEG 2000 como modificador; d) $\text{Sr}_{0,3}\text{La}_{0,7}\text{CoO}_3$ utilizando-se de PEG 2000 como modificador.....	99
Figura 4.13 – Voltametria linear em eletrólito de KOH 1M, velocidade de varredura de 5 mV s^{-1} , Hg/HgO como referência e platina como contra	

	Pag.
eletrodo. Resultados dos filmes LaCoO_3 com substituição parcial de lantânio por estrôncio e modificados com PEG 2000. Filmes preparados com <i>Pluronic P123</i> nesse sistema também foram avaliados para comparação.....	101
Figura 4.14 – Propriedades ópticas para os filmes a três camadas preparados com <i>Pluronic P123</i> : a) espectro de transmissão do LaFeO_3 ; b) espectro de transmissão do LaCoO_3 ; c) gráficos de T_{auc} para o LaFeO_3 (transição direta-proibida); d) gráficos de T_{auc} para o LaCoO_3 (transição direta).....	104
Figura 4.15 – Difratomogramas de raios X para o dispositivo constituído na configuração $\text{FTO}/\text{ZnO}/\text{LaFeO}_3$ (5 camadas)/ NiO:Li , ainda na ausência de ouro. Para todas as camadas, <i>Pluronic P123</i> foi empregado como modificador.....	109
Figura 4.16 – Difratomogramas de raios X para pós de mesma composição que os planejados para as camadas transportadoras, obtidos nas mesmas condições dos filmes: a) ZnO ; b) NiO:Li	110
Figura 4.17 – Micrografias do dispositivo contendo camada de NiO:Li : a) imagem da superfície, ampliação de quatrocentas vezes; b) imagem da superfície, ampliação de duzentos e cinquenta mil vezes; c) imagem do corte transversal, ampliação de sessenta mil vezes; d) destaque da imagem do corte transversal à mesma ampliação.....	112
Figura 4.18 – Voltametria linear e cíclica obtidas para duas células distintas dos dispositivos: a,b) $\text{FTO}/\text{ZnO}/\text{LaFeO}_3$ (5 camadas)/ Au ; c,d) $\text{FTO}/\text{ZnO}/\text{LaFeO}_3$ (5 camadas)/ $\text{NiO:Li}/\text{Au}$	115
Figura A.1 – Análise preliminar da viscosidade para filmes de compostos lamelares: a) $\text{LaFeO}_3 - \text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$; b) $\text{LaCoO}_3 - \text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$	147
Figura A.2 – Perovskitas duplas de ferro e cobalto: a) aspecto visual sobre FTO e ITO (duas camadas); b) gráficos de T_{auc} ; c) difratogramas de raios X.....	151

	Pag.
Figura A.3 – Micrografias de força atômica: a) $\text{LaCoO}_3\text{-P-1C}$; b) $\text{Sr}_{0,3}\text{La}_{0,7}\text{CoO}_3\text{-P-1C}$; c) substrato (<i>FTO</i>).....	153
Figura A.4 – Resultados para os compostos lamelares obtidos por reação do estado sólido: a) formação das fases em função do teor de substituinte (La^{3+}); b) energia de <i>band gap</i> em função do teor de substituinte; c) gráfico de Bode em função da temperatura para o $\text{LaBi}_4\text{Ti}_3\text{FeO}_{15}$; d) plano complexo da impedância para o LaFeO_3 , com circuito equivalente ajustado.....	155
Figura A.5 – Resultados para as sínteses químicas dos compostos lamelares: a) formação das fases pelo método de combustão das soluções; b) formação das fases pelo método dos precursores poliméricos; c) microscopia eletrônica de transmissão para pós obtidos por combustão.....	156
Figura A.6 – Estudo de filmes de compostos lamelares: a) difratograma de raios X do filme de $\text{LaBi}_4\text{Ti}_3\text{FeO}_{15}$; b) resultados eletrocatalíticos para <i>OER</i>	157
Figura A.7 – Permissão concedida pela <i>American Chemical Society</i> para adaptação de figura.....	159

SÍMBOLOS E ABREVIações

A	Cátion em coordenação cuboctaedral (perovskita)
A'	Cátion substituinte com coordenação cuboctaedral
A, B...	Blocos A e B com propriedades distintas (copolímeros)
Ag	Prata
AgCl	Cloreto de prata
ATR	<i>Attenuated Total Reflection</i> – Reflexão Total Atenuada
Au	Ouro
α	a) Coeficiente de transferência de elétrons (equação de Tafel) b) Coeficiente de absorção (gráfico de Tauc)
B	a) Cátion em coordenação octaédrica (perovskita) b) Constante intrínseca do material (propriedade ótica)
BiFeO ₃	Ferrita de bismuto
Br ⁻	Brometo
Bi ₄ Ti ₃ O ₁₂	Titanato de bismuto
C=O	Carbonila
Cam.	Camadas
CaTiO ₃	Titanato de cálcio
Ce	Cério
CH ₂	Metileno
C ₆ H ₈ O ₇	Ácido cítrico
(CH ₂) ₂ (OH) ₂	Etilenoglicol
CH ₃ NH ₃ ⁺	Metil-amônio
CH ₃ NH ₃ PbI ₃	Iodeto de chumbo e metil-amônio
Cl ⁻	Cloreto
Co	Cobalto
Co _{Co} ^X	Cátion de cobalto nas suas posições naturais da estrutura
Co _{Co} [•]	Cátion de cobalto nas suas posições naturais com carga extra
Coef.	Coeficiente

<i>DFT</i>	<i>Density Functional Theory</i> – Teoria Funcional da Densidade
δ	Deficiência de oxigênio estrutural
Δ_o	Energia de desdobramento de orbital
E	Potencial
e^-	Elétron
e'	Elétron (em notação de Kröger-Vink)
e_g	Orbital desdobrado de maior energia em arranjo octaédrico
E_g	<i>Band gap</i> óptico – energia de transição eletrônica
E_{RHE}	Potencial <i>versus Reversible Hydrogen Electrode</i> – Eletrodo de Hidrogênio Reversível
$E_{Hg/HgO}$	Potencial padrão da referência mercúrio/óxido de mercúrio
Eu	Európio
Fe	Ferro
<i>FT-IR</i>	<i>Fourier Transform Infrared Spectroscopy</i> – Espectroscopia na região do infravermelho com Transformada de Fourier
<i>FTO</i>	<i>Fluorine doped tin-oxide</i> – Óxido de estanho dopado com flúor
h	Constante de Planck
$h\bullet$	Buraco
H_2	Hidrogênio molecular
H_2O	Molécula de água
$HC(NH_2)_2^+$	Formamidínio
<i>HER</i>	<i>Hydrogen Evolution Reaction</i> – Reação de Desprendimento de Hidrogênio
Hg	Mercúrio
HgO	Óxido de mercúrio (II)
Hg_2Cl_2	Cloreto de mercúrio
i	Corrente
I^-	Iodeto
<i>ICSD</i>	<i>Inorganic Crystal Structure Database</i> – Banco de dados de estruturas cristalinas inorgânicas
$In_2O_3:Sn$	Óxido de índio dopado com estanho (<i>ITO</i>)

ITO	<i>Tin-doped indium oxide</i> – Óxido de índio dopado com estanho
j	Densidade de corrente
j_0	Corrente de troca
J_{sc}	Corrente em curto-circuito
KOH	Hidróxido de potássio
Li^+	Cátion de lítio no estado monovalente
La	Lantânio
$LaBO_3$	Perovskita de lantânio, B é um metal de transição
$LaCoO_3$	Cobaltita de lantânio
$LaFeO_3$	Ferrita de lantânio
n	a) Número de elétrons transferidos (equação de Tafel) b) Fator da natureza da transição eletrônica (gráfico de Tauc)
NaOH	Hidróxido de sódio
Nd	Neodímio
$Nb:SrTiO_3$	Titanato de estrôncio dopado com nióbio
Ni^{2+}	Cátion de níquel no estado bivalente
Ni^{3+}	Cátion de níquel no estado trivalente
Ni_{Ni}^X	Cátion de níquel nas suas posições naturais da estrutura
NiO	Óxido de níquel (II)
$NiO:Li$	Óxido de níquel com substituição catiônica por lítio
η	Sobrepotencial para decomposição da água
η_1	Sobrepotencial a 1 mA.cm^{-2}
η_5	Sobrepotencial a 5 mA.cm^{-2}
η_{10}	Sobrepotencial a 10 mA.cm^{-2}
O	Oxigênio
O_O^X	Ânion de oxigênio nas suas posições naturais da estrutura
O_2	Oxigênio molecular
OER	<i>Oxygen Evolution Reaction</i> – Reação de Desprendimento de Oxigênio
OH	Hidroxila (grupamento)

OH^-	Íon hidroxila
OPE	Óxido de polietileno
OPP	Óxido de polipropileno
P	Polarização
PEG 2000	Polietilenoglicol de elevada massa molar ($\sim 2000 \text{ g.mol}^{-1}$)
pH	Potencial hidrogeniônico
PTFE	Politetrafluoretileno
R	a) Constante universal dos gases perfeitos (equação de Tafel) b) Resistência (Lei de Ohm)
R^2	Coeficiente de determinação (Pearson quadrático)
Ref.	Referência
Sr'_{La}	Cátions de estrôncio nas posições do lantânio na estrutura
Sm	Samário
SnO_2	Óxido de estanho
$\text{SnO}_2:\text{F}$	Óxido de estanho dopado com flúor (<i>FTO</i>)
$\text{Sr}:\text{LaCoO}_3$	Cobaltita de lantânio com substituição parcial por estrôncio
σ	Incertezas oriundas da linearização (coeficiente de Tafel)
T	Temperatura absoluta
t_{2g}	Orbital desdobrado de menor energia em arranjo octaédrico
<i>TCO</i>	<i>Transparent conducting oxide</i> – Óxido transparente condutivo
TiO_2	Óxido de titânio
θ	Ângulo de contato
u.a.	Unidade arbitrária
V	Voltagem
V_{OC}	Voltagem em circuito aberto
V''_{Ni}	Vacância níquel duplamente carregada
V''_{O}	Vacância de oxigênio duplamente carregada
ν	Frequência do fóton
ω	Rotação do eletrodo de trabalho
X	Ânion (perovskita)
Yb	Íterbio

Y_2O_3	Óxido de ítrio
ZnO	Óxido de zinco

1 INTRODUÇÃO

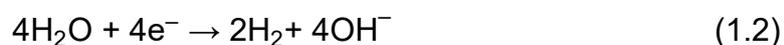
O crescimento populacional e industrialização de países emergentes são fatores intimamente ligados ao aumento no consumo de energia. Quando utilizado de fontes não renováveis, a produção energética pode ocasionar sérios problemas ambientais [2]. Estatísticas nacionais demonstram que o país emitiu quatrocentos e quarenta e cinco milhões de toneladas de gás carbônico na atmosfera em 2014 em prol da produção energética, superando outros setores como agropecuária e tratamento de resíduos [3]. Portanto, é mandatório que tecnologias sustentáveis de conversão e armazenamento de energia sejam aperfeiçoadas, para que essas emissões sejam reduzidas em benefício do desenvolvimento sustentável [4–7].

Uma alternativa promissora a combustíveis fósseis é o hidrogênio molecular (H_2). Metodologias eficientes, limpas e rápidas para produção desse gás possuem interesse crescente no setor automobilístico, bem como para outras instalações [2,5]. As vantagens de seu uso baseiam-se em seu elevado calor de combustão, baixíssimo potencial poluidor e por poder ser extraído de fontes abundantes e renováveis [8]. Sua utilização como combustível tem por função a geração de calor, enquanto as células a combustível são dispositivos que o utilizam para produção de eletricidade [2,7,9,10]. O produto gerado após reações com oxigênio em ambos os casos é somente água, o que torna sua aplicação interessante em termos de sustentabilidade [2].

Atualmente, o gás hidrogênio é obtido em larga escala pelo processo de reforma do metano, em que dióxido e monóxido de carbono são gerados juntamente com H_2 [2]. Como alternativa, o processo de decomposição da água – do inglês *water splitting* – é um dos métodos mais simples para produção desse gás [8,11–13] e se configura como um possível candidato à futura substituição da reforma do metano [14]. Nesse processo, hidrogênio é gerado juntamente com oxigênio mediante a aplicação de potencial. Quando a energia fornecida advém de fontes renováveis como a hidráulica, eólica e solar, o processo de conversão não traz ônus ambiental significativo [15]. Ademais, oxigênio molecular (O_2) é gerado de forma simultânea pelo processo e também é de

interesse para diversos processos e produtos, apesar de outros mecanismos mais rentáveis serem empregados atualmente para sua produção [16].

O processo de decomposição da água é governado por duas semirreações, conhecidas como Reação de Desprendimento de Oxigênio (*Oxygen Evolution Reaction, OER*) e Reação de Desprendimento de Hidrogênio (*Hydrogen Evolution Reaction, HER*) [15]. A *OER* baseia-se na semirreação de oxidação da água, representada na Equação 1.1 [9,12,17]; enquanto a *HER* em uma semirreação de redução dessa substância (Equação 1.2) [15]:



Em um viés prático, a *OER* é uma meia-reação anódica [18] enquanto a *HER* catódica [2], portanto, oxigênio é gerado no ânodo e hidrogênio no cátodo. Nota-se que é necessário a transferência de quatro elétrons para cada molécula de oxigênio formada; enquanto para a produção de uma molécula de H_2 , dois elétrons são necessários. Na ausência de catalisador, o processo de decomposição da água é bastante lento devido a diferentes etapas de transferência eletrônica necessárias para sua ocorrência, envolvendo uma série de intermediários de reação [2,19,20]. Assim, o uso da catálise heterogênea é de fundamental importância para o aumento da cinética das semirreações *OER* e *HER*. Particularmente, a primeira semirreação continua a ser bastante desafiadora e é a que principalmente limita a cinética de decomposição da água [8,21].

Para os processos de *OER*, um potencial acima daquele termodinamicamente previsto para a semirreação (1,23 V com base em eletrodo padrão de hidrogênio) é necessário para que taxas significativas de evolução de oxigênio sejam obtidas [22,23]. Essa diferença de potencial é conhecida como sobrepotencial de oxidação da água; e é um dos principais parâmetros para a avaliação de um eletrocatalisador [22,23]. Portanto, o desenvolvimento de catalisadores que aumentem as taxas de evolução de oxigênio com sobrepotenciais tão baixos quanto possíveis são vitais para que o processo seja economicamente viável [9].

Os eletrocatalisadores atualmente considerados com as melhores propriedades para *OER* são aqueles baseados em IrO_2 e RuO_2 [9,24–26]. Apesar de bastante eficientes, são tratados na literatura como óxidos de metais nobres por serem pouco abundantes e, como consequência, seu alto custo e pequena disponibilidade limitam sua aplicação prática [18]. Assim, a pesquisa por materiais que possuam maior abundância; elevada atividade eletrocatalítica (sobretudo para *OER*) e menores custos que os óxidos de metais nobres é cada vez mais fomentada, para que no futuro esses processos sejam competitivos para uso em larga escala [6,7,27].

A utilização de óxidos de metais de transição, não nobres, tem se destacado em vias de propiciar o desenvolvimento de catalisadores eficientes para as reações de *OER* [28]. Pesquisas têm demonstrado que catalisadores a base de ferro, cobalto e níquel se destacam por possuírem propriedades notáveis para essa aplicação e, em condições específicas, comparáveis aos óxidos de metais nobres [2].

Nesse contexto, compostos com estrutura do tipo perovskita têm demonstrado elevada atividade eletrocatalítica para *OER* em meios alcalinos [29]. A vantagem do uso de materiais com essa estrutura se baseia em sua elevada versatilidade enquanto catalisador, *id est*, sua composição e simetria estrutural podem ser modificadas para melhoria das propriedades eletrocatalíticas [30–32].

Perovskitas a base de lantânio são de particular interesse para uso prático em tecnologias sustentáveis, visto que possuem baixo custo comparativo àqueles primeiros metais; possuem condutividade eletrônica considerável e também apresentam estabilidade térmica, tornando-as futuras candidatas a aplicações em larga escala [33]. A ferrita e cobaltita de lantânio, LaFeO_3 e LaCoO_3 respectivamente, têm se destacado dentre essas perovskitas para aplicação na eletrocatalise de *OER* [34]. Como é característico das perovskitas, estratégia de dopagem ou substituição iônica seletiva com a criação controlada de defeitos iônicos e eletrônicos pode ser efetuada; para que catalisadores ainda mais eficientes sejam produzidos [16].

É digno de nota que o emprego de perovskitas no processo de conversão de energias limpas não se limita à eletrocatalise. Estudos recentes têm despertado o interesse pelo uso desses materiais em dispositivos fotovoltaicos [35–40]. Mediante a sua aplicação como absorvedores, é possível que se converta energia solar em eletricidade. Células solares com eficiência acima de 20% já foram obtidas utilizando-se de perovskitas de haletos orgânicas-inorgânicas como absorvedores [41].

O desenvolvimento de tecnologias fotovoltaicas é particularmente importante para o Brasil. Isto ocorre pois o país se situa em uma região tropical, o que permite o uso dessa fonte durante todo ano; ademais, painéis solares são de fácil aplicação *in situ* [42]. Porém, seu uso ainda é bastante restrito devido principalmente ao alto custo dos painéis solares de silício cristalino comparado a tecnologias de fontes não renováveis como o gás natural [43].

Células solares de terceira geração e, dentre elas, baseadas em perovskitas, têm sido reconhecidas como alternativas ao silício cristalino [44]. Nesses materiais, baixa simetria estrutural e baixa energia de transição eletrônica (ou *band gap*) permitem absorção de radiação visível e sua conversão em energia elétrica [45]. O aprimoramento dessas propriedades é de fundamental importância para a construção de dispositivos de elevada eficiência [45–48].

Para ambas as aplicações, o método de produção das perovskitas também desempenha papel considerável em suas propriedades. Para eletrocatalise, a produção de filmes finos cerâmicos é importante por ocasionar redução na resistência ao transporte de cargas, bem como pode atuar em uma maior exposição dos sítios ativos quando comparado com materiais espessos em decorrência do aumento de área superficial [49]. Para aplicação fotovoltaica, o uso de filmes em escala nanométrica ou submicrométrica é igualmente mandatório [50,51], visto que a distância máxima de difusão dos portadores de carga fotogerados sem se recombinar é limitada a algumas centenas de nanômetros, mesmo para as perovskitas orgânicas-inorgânicas de haletos, que são semicondutores de excelência [52]. Ressalta-se que as perovskitas citadas, LaFeO_3 e LaCoO_3 , já foram produzidas na forma de filmes

finos, porém, a grande parcela dos trabalhos ainda reporta seu preparo por técnicas consideravelmente onerosas e muito raramente discutem sobre a homogeneidade dos filmes obtidos [13,21,53].

Neste âmbito, o método dos precursores poliméricos é um mecanismo versátil para a produção de pós cerâmicos com elevada homogeneidade química e de fácil produção [54,55]. Esse método pode ser estendido para a produção de filmes finos cerâmicos quando combinado com técnicas adequadas de deposição por solução, como o recobrimento por mergulho (*dip coating* [56]) ou rotação (*spin coating* [57]). Por se basear em precursores hidrossolúveis, existe a possibilidade de incorporação de outros polímeros também solúveis em água, para a modificação das características morfológicas dos filmes após calcinação [58,59]. Esses polímeros incluem os anfifílicos, a exemplo dos *Pluronic*®, ou polietilenoglicol de cadeia longa, que possuem ação surfactante [60–64] e também podem atuar como arcabouços de sacrifício – *scaffolds* – para obtenção de filmes rugosos e/ou porosos [61–63,65,66]; com impacto positivo para catálise, principalmente [58].

Cabe ressaltar que até o presente momento nenhum estudo reportou a preparação de filmes finos de LaCoO_3 e LaFeO_3 pelo método dos precursores poliméricos para aplicação específica em eletrocatalise das reações de *OER*, bem como para a produção de dispositivos fotovoltaicos, seja ela com ou sem modificador polimérico. Ademais, no caso específico do uso de *Pluronic*® junto ao método dos precursores poliméricos para a deposição de filmes óxidos, a combinação é inédita independentemente do sistema óxido estudado, sendo o principal foco de estudos e a maior inovação do presente trabalho.

1.1 Objetivos

Este trabalho de tese se propôs a avaliar o método dos precursores poliméricos para a produção de filmes de perovskitas a base de lantânio, com foco na obtenção de eletrocatalisadores para *OER* e dispositivos solares. Para tanto, foram investigados diversos aspectos relacionados ao processo de produção dos filmes pelo método convencional e com a adição de modificadores

poliméricos; bem como aqueles relacionados às características inerentes da estrutura das perovskitas (criação de defeitos iônicos e eletrônicos).

De forma específica, avaliou-se:

- a) eficácia de deposição e atividade eletrocatalítica de filmes de LaFeO_3 e LaCoO_3 pelo método dos precursores poliméricos convencional;
- b) influência de polímeros modificadores anfifílicos junto ao precursor na homogeneidade dos filmes preparados;
- c) impacto de polietilenoglicol de cadeia longa junto aos precursores e da criação de defeitos estruturais na atividade eletrocatalítica dos filmes de perovskita;
- d) estudo exploratório sobre perovskitas óxidas a base de lantânio para aplicação fotovoltaica, sendo que, a perovskita selecionada foi utilizada para construção e avaliação de células solares.

Para melhor entendimento de cada um desses objetivos, o atual estado da arte referente às perovskitas em questão; método de preparo na forma de filmes e a aplicação desses materiais para eletrocatalise e células solares será apresentado em detalhes no capítulo seguinte.

2 REVISÃO DA LITERATURA

Uma revisão acerca dos materiais com estrutura do tipo perovskita e seus principais avanços enquanto eletrocatalisadores para *OER* será apresentada na sequência. Após, serão discutidos os trabalhos que empregam perovskitas como materiais fotovoltaicos, apresentando as potencialidades e limitações desses materiais quando se visa a aplicação em energia solar. Uma vez discutidos os aspectos relacionados às aplicações pretendidas, serão apresentados os métodos até então empregados para sua produção como filmes finos, apresentando os avanços já obtidos e as oportunidades para novos estudos.

2.1 Estrutura do tipo perovskita

Perovskitas convencionais são aquelas que possuem a mesma estrutura do CaTiO_3 , chamado de *perovskita*. Similar ao ocorrido com diversos minerais, seu nome foi utilizado para referenciar uma classe de outros compostos posteriormente descobertos com a mesma estrutura [67]. Uma característica fundamental para perovskitas é que mais de um cátion compõem a cela unitária, apresentando diferentes tamanhos e poliedros de coordenação com os ânions compensadores de cargas [67,68]. A Figura 2.1 apresenta uma esquematização dessa estrutura, onde cada íon e seus respectivos poliedros são evidenciados.

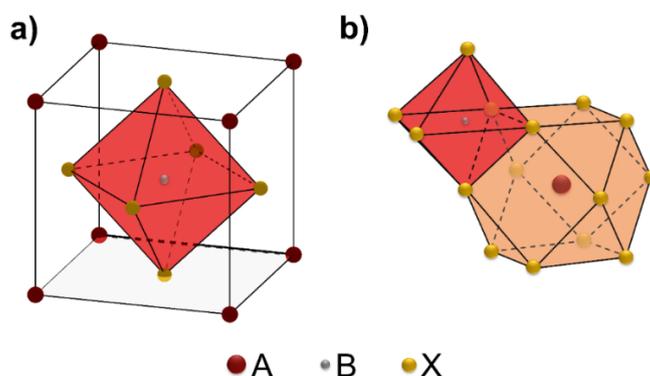


Figura 2.1 – Estrutura do tipo perovskita:

a) cátion central *B* em ambiente octaédrico de ânions *X*;

b) cátion *A*, rodeado por um cuboctaedro de ânions *X*.

Fonte: Próprio autor.

Perovskitas óxidas apresentam fórmula mínima do tipo ABO_3 em que o ânion de compensação de cargas X é o oxigênio. A e B são cátions que se diferem consideravelmente em tamanhos e cargas [36]. O cátion menor B , de maior carga (Ti^{4+} , Si^{4+}), situa-se no centro da cela unitária e apresenta coordenação octaédrica (Figura 2.1-a); enquanto o cátion maior e de menor carga A (Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+}) é coordenado por doze átomos de oxigênio (cuboctaedro), conforme visualizado na Figura 2.1-b [36,68]. Apesar de serem definições gerais para perovskitas, muitas outras variações são permitidas, como as oriundas da deficiência de oxigênio [69,70] e substituições iônicas [71–74]. Outro exemplo são os compostos da série $LaBO_3$ e YBO_3 , em que tanto o cátion maior A (La^{3+} , Y^{3+}) e menor B (metal de transição do terceiro período) são trivalentes [75].

Perovskitas em geral apresentam alteração de suas propriedades em função de distorções estruturais, as quais desviam da simetria cúbica idealizada para esse tipo de estrutura [16,68]. As propriedades dielétricas, eletrônicas, magnéticas e eletrocatalíticas são particularmente dependentes dessas distorções [16,36]. Neste contexto, o uso de estratégias como substituição iônica [45]; tratamento térmicos com mudanças bruscas de temperatura [76] ou em atmosfera controlada [69] causam modificações estruturais e ocasionam desvios na composição desses compostos, alterando a natureza e a quantidade de defeitos estruturais presentes e as propriedades do material por consequência [29].

Portanto, perovskitas podem ter sua estrutura e composição modificadas em prol de se obter propriedades melhoradas para cada aplicação. Particularmente para *OER*, diversos materiais com essa estrutura têm sido empregados, com resultados bastante competitivos mesmo a compostos de metais nobres [2,7]. Na sequência, uma revisão das principais perovskitas e condições em que são utilizadas para aplicação eletrocatalítica será apresentada de forma bastante detalhada, bem como as particularidades da semirreação de *OER* como um todo.

2.2 Perovskitas para catálise de OER

A utilização de óxidos metálicos do terceiro período da tabela periódica é uma alternativa promissora frente a metais nobres e materiais suportados em carbono [9,32]. Perovskitas óxidas, em composições específicas, têm se tornado interessantes por propiciarem a combinação entre estabilidade química e elevadas taxas de reação para evolução de oxigênio, além de serem baseadas em elementos de menores custos que aqueles baseados em rutênio e irídio [25,69,77]. A atividade de perovskitas baseia-se principalmente na elevada capacidade de adsorção de íons hidroxila, OH^- , facilitando o transporte de massa na superfície do catalisador [8]. Este fenômeno torna esses materiais bastante ativos para OER em meio básico [10,78].

A transferência eletrônica ocorre entre o adsorbato e a superfície da perovskita em contato com o meio reacional [75], portanto, elevada área exposta é vantajosa para o eletrocatalisador. Em meio alcalino, a OER possui forma similar àquela apresentada no capítulo anterior (Equação 1.1), porém, é representada em termos de hidroxilas que são mais facilmente quimissorvidas pela perovskita. A Equação 2.1 apresenta este processo; ambos requerem a transferência de quatro elétrons por molécula de oxigênio produzido, o que tende a ser lento na ausência de catalisador [2,4,79,80]:



Uma vez transferidos para a perovskita, os portadores de carga são transportados principalmente pelas conexões $-\text{B}-\text{O}-\text{B}-$ da estrutura [21]. Portanto, características de elevada covalência [79] e ângulo entre essas ligações próximo a 180° são desejáveis [81] para que a transferência de carga seja facilitada. Alguns critérios são utilizados para a seleção de uma perovskita como eletrocatalisador; elevada taxa de transferência de cargas entre o adsorbato e a superfície catalítica é um dos parâmetros mais importantes [82].

É digno de nota que perovskitas normalmente possuem uma elevada resistência a corrosão em meios fortemente alcalinos, ambiente em que demonstram maior eficiência eletrocatalítica [83]. No geral, o uso de eletrólitos

básicos é vantajoso aos ácidos, por serem comparativamente menos agressivos aos eletrodos empregados [51].

Para perovskitas em geral, a atividade eletrocatalítica é bastante dependente das características do íon central B [33]. Uma vez que esse cátion é um metal de transição, sua configuração de níveis energéticos pode ser compreendida mediante a Teoria do Campo Ligante [84]; um aperfeiçoamento da pioneira Teoria do Campo Cristalino [85] para o entendimento dos compostos de coordenação. A aplicação dessas teorias para o caso específico das perovskitas prediz que os orbitais atômicos d do átomo central são influenciados pelas cargas negativas do octaedro de oxigênio. Os orbitais atômicos centrados nos eixos do metal de transição, d_{z^2} e $d_{x^2-y^2}$, sofrem um maior efeito do campo ligante devido a uma aproximação frontal de orbitais por parte do ligante. Portanto, esses orbitais são desdobrados quando no cristal; o desdobramento leva a dois orbitais de maior energia (e_g) e três orbitais de menor energia (t_{2g}) em arranjo octaédrico [4,86]. A Figura 2.2 esquematiza este fenômeno, onde a diferença energética entre os orbitais desdobrados, Δ_o , é evidenciada [84,87].

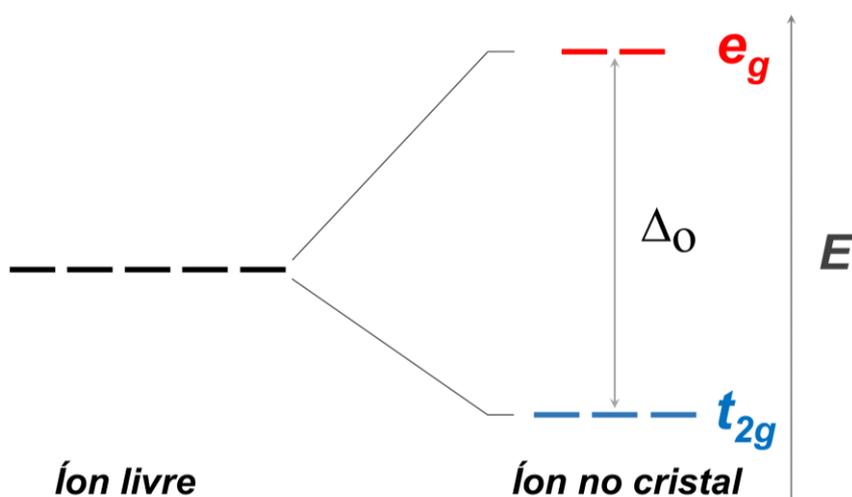


Figura 2.2 – Desdobramento dos orbitais d dos íons de metais de transição mediante ao efeito do campo ligante. A energia de desdobramento (Δ_o); e os orbitais de menor (t_{2g}) e maior (e_g) energia no arranjo octaédrico são enfatizados.

Fonte: Próprio autor.

O fenômeno de desdobramento de orbital para o íon central demonstra impacto decisivo nas propriedades eletrocatalíticas da perovskita. Suntivich e Shao-Horn [79] avaliaram de maneira sistemática diversas perovskitas,

variando-se o cátion B com elementos do terceiro período, e determinaram que uma configuração de ocupação de orbital de $t^3_{2g}e^1_g$ – mais especificamente, $e_g \sim 1,2$ – favorece os processos de quimissorção e dessorção, impactando positivamente nos processos de *OER* [2,75,79].

Esta teoria já foi comprovada por diversos outros estudos seguintes [15,69,79,88], sendo também válida para meios não alcalinos [89]. Apesar de possuir exceções [75], é atualmente o parâmetro com maior acurácia para se prever a atividade eletrocatalítica de perovskitas quando alterado tão somente o cátion central.

Além do elemento central, outros fatores também são de fundamental importância para a atividade eletrocatalítica do material. Defeitos carregados são importantes para os processos eletrocatalíticos. Em especial, vacâncias de oxigênio – V_o (em notação de Kröger-Vink [90]) são defeitos iônicos que principalmente impactam a catálise de *OER* [69].

A criação de vacâncias de oxigênio tem sido realizada em perovskitas por impactar suas propriedades elétricas, ópticas e magnéticas [70,91,92]. Tratamento térmico em atmosfera redutora [69], substituição iônica por íons aliovalentes [16] e variação brusca de temperatura – *quenching* [92], são processos que notavelmente produzem esses defeitos.

O aumento da atividade eletrocatalítica devido a presença de vacâncias de oxigênio está relacionado à maior densidade de sítios ativos quando comparado a catalisadores estequiométricos, o que leva a maiores taxas de reação catalítica [21]. A Figura 2.3 apresenta uma esquematização do efeito das vacâncias de oxigênio nos processos de quimissorção dos íons hidroxila em uma generalização do modelo proposto por Kim e Yang [69]. Note que uma maior facilidade de adsorção química desses íons ocorre devido à presença desses defeitos na superfície do catalisador.

Portanto, ao se substituir os cátions naturais da rede por íons de menor valência, pode-se promover a geração de vacâncias de oxigênio como mecanismo de compensação de cargas [68]. Para estes casos, institui-se uma perovskita com estequiometria do tipo $A_{1-x}A'_xBO_3$; em que A' é o cátion substituinte e A o cátion natural da rede, ambos coordenados por doze

ânions [71]. A Primeira Lei de Pauling estabelece o poliedro de coordenação provável de acordo com a relação de raios entre os íons envolvidos na ligação [68]. Mediante a essa Lei, prevê-se que a substituição é seletiva, de forma que A' não tenderá a ocupar as posições de B na rede.

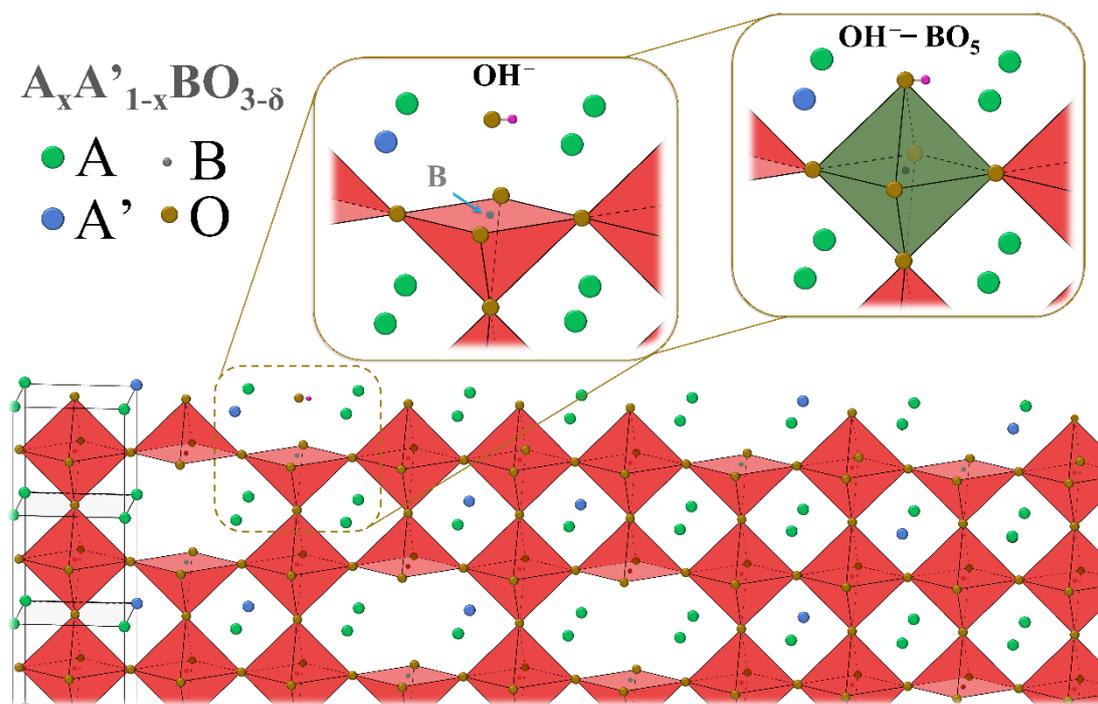


Figura 2.3 – Estrutura com alta densidade de Vo'' oriundas de substituição catiônica por íons aliovalentes. A ampliação focaliza os impactos desses defeitos no processo de quimissorção de hidroxilas.

Fonte: Próprio autor.

A instituição de uma perovskita com substituição iônica que promova o aumento da população de vacâncias de oxigênio na superfície catalítica altera decisivamente suas propriedades eletrocatalíticas [33,69,93]. Poliedros vacantes do tipo BO_5 (destacados na Figura 2.3) permitem maior acesso ao íon central B pelo adsorbato, quando comparados a poliedros completos (BO_6). Em outras palavras, acontece uma maior facilidade de “encaixe” dos íons OH^- nos sítios ativos da superfície catalítica. Portanto, o processo de quimissorção é favorecido em octaedros vacantes, facilitando a adsorção e transferência de cargas, ocasionando aumento das taxas de reação e melhoria na atividade eletrocatalítica [69].

Pertencente à família de perovskitas do tipo ABO_3 , materiais a base de lantânio ($LaBO_3$) vêm sendo particularmente estudadas para *OER* devido a uma elevada atividade catalítica, aliada à adequada estabilidade e baixo custo comparadas aos óxidos de metais nobres [29,86]. Variações nas propriedades podem ser obtidas com a mudança do cátion central B [75,79], bem como mediante a criação de defeitos iônicos por substituição parcial dos íons de lantânio por cátions aliovalentes. Ferro e cobalto são dois metais de transição que, particularmente, permitem a produção de óxidos bastante ativos para essa aplicação [75]. A seguir, uma revisão mais específica das perovskitas $LaBO_3$ ($B = Fe, Co$) será apresentada, com foco em características e propriedades que podem afetar sua atividade catalítica para *OER*.

2.3 Ferrita e cobaltita de lantânio

Perovskitas a base de lantânio são de interesse para o desenvolvimento de diversas tecnologias sustentáveis pois, conforme já mencionado, possuem baixo custo comparadas a metais nobres e seus compostos [33]. Esta terra rara é particularmente abundante [94,95] e, para o caso de perovskitas, é permitida a versatilidade na escolha do elemento central que traga um bom compromisso entre custo do catalisador e atividade catalítica.

De fato, lantânio é a terra rara de menor custo, ao lado do cério, com base em estatísticas nacionais. O preço médio de exportação de seu óxido com pureza mínima de 99%, por exemplo, variou de dois a seis dólares ao quilo no período entre 2013 e 2015 [95]; valores menores que uma vasta gama de outras matérias-primas não ferrosas aplicadas em produtos de larga escala.

Particularmente para o Brasil, o desenvolvimento de tecnologias que permitam o uso de terras raras é importante. O país demonstrou possuir a segunda maior reserva de minérios fonte desses elementos (16,9%) em 2015, atrás somente da China (42,3%). Mesmo assim, não houve produção interna de terras raras naquele ano. Por outro lado, a importação de produtos químicos e manufaturados contendo esses elementos foi expressiva: atingiu a casa de seis milhões de dólares [95]. Portanto, é estratégico que tecnologias que utilizem desses elementos e fomentem sua manufatura interna sejam desenvolvidas,

visto a necessidade nacional já demonstrada mediante a importações de produtos contendo esses elementos, ao passo que nenhuma produção interna registrada ainda é reportada.

Com relação ao LaFeO_3 e LaCoO_3 , em específico, esses compostos despertam interesse em diversas áreas como catálise de gases [96,97], sensores [98,99] e fotocatalisadores [100,101]. Apesar desses materiais serem conhecidos na literatura como perovskitas, suas estruturas fogem do sistema cristalino cúbico definido para essa classe estrutural [67] (vide Figura 2.1-a). A rigor, estruturas do tipo perovskita com sistema cristalino diferente do cúbica como os apresentadas pelo LaCoO_3 e LaFeO_3 são denominadas como perovskitas falsas; distorcidas ou pseudoperovskitas [102]. Assim como basicamente todos relatos da literatura, esses compostos serão referenciados simplesmente como *perovskitas* neste texto. Isto será feito porque as propriedades aqui discutidas se aplicam tanto às perovskitas verdadeiras quanto às pseudoperovskitas.

A Figura 2.4 apresenta uma esquematização para as estruturas do LaCoO_3 e LaFeO_3 . Note que para ambos os casos as conexões dos poliedros de oxigênio não fazem um ângulo de 180° conforme a idealizado para uma perovskita ideal; para esses casos, distorções nas conexões do cátion central advêm de um arranjo cristalino diferente do cúbico [16].

Cabe ressaltar que nesta figura os octaedros foram marcados em cores distintas pelos autores [7], laranja e azul, mas para as análises aqui realizadas ambos octaedros podem ser considerados equivalentes. Em particular, o composto LaCoO_3 possui sistema cristalino romboédrico, também conhecido como trigonal; com grupo espacial $R\bar{3}c$ [16] referente ao número 167 do padrão internacional em cristalografia [103]. Nesse sistema, os parâmetros de cela possuem o mesmo comprimento, porém um dos ângulos entre os eixos da cela unitária se difere dos demais, ocasionando a distorção observada naquela figura [104].

De maneira similar, o LaFeO_3 apresenta baixa simetria em comparação a cúbica por possuir arranjo ortorrômbico, *id est*, com eixos perpendiculares e de comprimento variados [7,102,105]. Apesar de diferentes trabalhos científicos

citarem seu grupo espacial como $Pbnm$ [7,102,105]; esta é uma variação dentre as seis possíveis para a mesma cela unitária. A rigor, a forma padrão para representá-la mediante a símbolos de Hermann-Mauguin é $Pnma$ (n.º 62), seguindo o recomendado pelo padrão internacional em cristalografia [103].

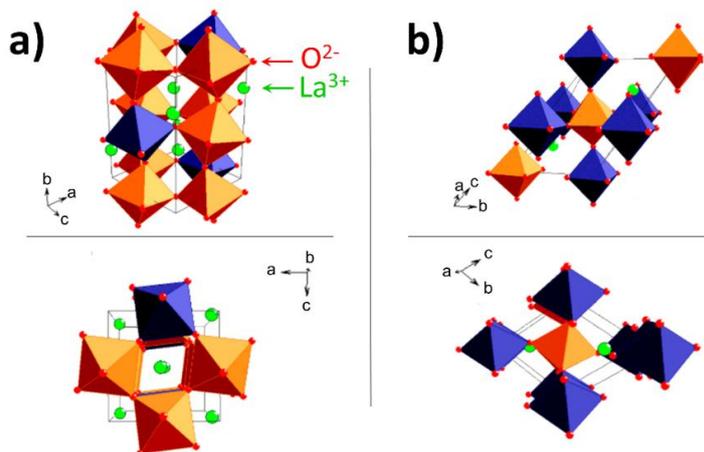


Figura 2.4 – Representação estrutural:
a) LaCoO_3 (romboédrico);
b) LaFeO_3 (ortorrômbico).

Fonte: Adaptado com permissões (ANEXO A) de DUAN *et al.* [7]. Copyright 2017 American Chemical Society.

Para aplicações eletroquímicas em específico, a configuração de orbital desses compostos desempenha papel fundamental em sua atividade catalítica [79]. A Figura 2.5 apresenta as configurações mais comuns para as perovskitas LaCoO_3 e LaFeO_3 (destacadas em verde) baseado em estudos da literatura [15,27,75,79].

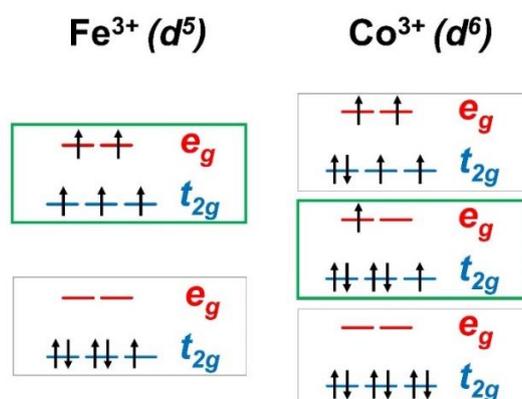


Figura 2.5 – Configuração de ocupação de orbitais atômicos do átomo central B para os compostos:

- a) LaFeO_3 ;
b) LaCoO_3 .

Fonte: Próprio autor.

A configuração de preenchimento de orbital $t_{2g}^3e_g^2$ é a mais estável para os íons de Fe^{3+} (d^5) no $LaFeO_3$. Apesar de outras configurações serem possíveis para casos específicos, dois elétrons no orbital de alta energia é a que normalmente acontece para esta perovskita [15,75,79]. Portanto, um excesso de elétrons nos orbitais e_g ocorre em comparação ao proposto por Suntivich e Shao-Horn [79] como ideal para eletrocatalise de *OER* ($e_g \sim 1,2$).

Os estudos relacionados à configuração de orbital do Co^{3+} (d^6) no $LaCoO_3$ ainda são bastante controversos. Relatos apontam desde uma configuração com baixo ($t_{2g}^6e_g^0$), intermediário ($t_{2g}^5e_g^1$), e alto ($t_{2g}^4e_g^2$) estado de *spin*, ou mesmo uma combinação entre esses estados [72,106–109]. Baseado nessas observações, a literatura assume o estado de *spin* intermediário à temperatura ambiente como o mais comum para esse composto ($e_g = 1$) [15,27]. Portanto, com base na teoria da ocupação de orbital, é um material promissor para aplicação como eletrocatalisador.

Algumas modificações na composição e estrutura têm sido realizadas de forma a se produzir eletrocatalisadores mais eficientes nesses sistemas. A seguir, uma breve revisão de algumas estratégias utilizadas para a melhoria em sua atividade eletrocatalítica será apresentada.

2.4 Química de defeitos para os compostos $LaFeO_3$ e $LaCoO_3$

Uma estratégia para se modificar as características estruturais de perovskitas em prol da melhoria de suas propriedades é utilizar-se da química de defeitos [68]. A criação de imperfeições estruturais, de natureza e quantidade controladas, tem sido importante ferramenta para o desenvolvimento de catalisadores de alta performance [105]. Conforme já mencionado, defeitos iônicos como vacâncias de oxigênio na superfície do eletrocatalisador atuam como centros de quimissorção para o adsorbato, aumentando a atividade eletrocatalítica por consequência [69]. Além das V_o , outros defeitos também podem ser criados e ocasionar melhorias nas propriedades eletrocatalíticas [16].

Uma das formas mais simples e controláveis para a criação de imperfeições estruturais é mediante à dopagem ou substituição iônica [33,68]. Isto ocorre porque a população desses defeitos pode ser controlada por meio do

teor de dopante/substituente incorporado à cela unitária [68]. No escopo deste trabalho, a substituição dos íons de lantânio das perovskitas LaCoO_3 e LaFeO_3 por metais alcalinos terrosos possuem atenção na literatura [91]. Além das propriedades eletrocatalíticas, as características magnéticas são também influenciadas pela substituição iônica [91]. De fato, a substituição parcial dos cátions de La^{3+} por metais alcalinos terrosos modificam, principalmente, o estado de oxidação do cátion central, aumentando-o [110]. Porém, outros mecanismos de compensação de cargas como a criação de $\text{V}_\text{O}^\bullet$ também podem acontecer de forma simultânea [102].

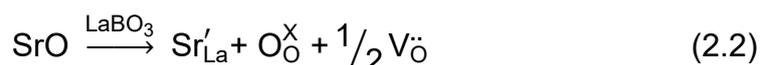
Para o LaFeO_3 , a substituição de lantânio (III) por estrôncio ou cálcio, por exemplo, promove a conversão do Fe^{3+} a Fe^{4+} . Uma consequência importante de se instituir o estado tetravalente para o ferro na perovskita em questão é que a configuração de preenchimento de orbital do Fe^{4+} migra de $t_{2g}^3e_g^2$ (Fe^{3+}) para $t_{2g}^3e_g^1$ devido à perda de um elétron (vide Figura 2.5) [2]. Portanto, melhoria nas propriedades eletrocatalíticas é esperada, já que o número de elétrons no orbital e_g se aproxima da unidade [79]. Por outro lado, para o LaCoO_3 , não foi encontrado nenhum estudo que trouxesse um consenso definido acerca dos impactos da presença de cobalto tetravalente em sua configuração de preenchimento de orbital, porém, melhorias nas propriedades eletrocatalíticas também são esperadas mediante a outros mecanismos que serão discutidos posteriormente.

Com relação aos metais alcalinos terrosos aplicados como substituintes, estrôncio (II) é particularmente favorável devido à similaridade de raios; 1,34 Å e 1,42 Å para La^{3+} e Sr^{2+} , respectivamente, estimados em coordenação cuboctaedral [111]. Como os raios desses elementos diferem-se consideravelmente daqueles referentes ao Fe^{3+} (0,65 Å) e ao Co^{3+} (0,61 Å), espera-se que o estrôncio incorporado na rede não concorra com esses últimos elementos pela posição octaédrica [68]. Por se tratar de cátions heterovalentes, defeitos iônicos ou eletrônicos deverão ser criados na estrutura da perovskita para que o cristal cerâmico permaneça eletricamente neutro [68,112].

Juntamente com os defeitos iônicos como $\text{V}_\text{O}^\bullet$, defeitos eletrônicos positivamente carregados (buracos, h^\bullet) são criados e se associam ao íon

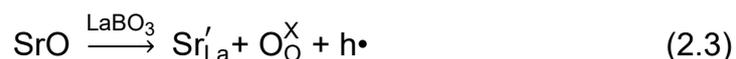
central [91]. Portanto, a combinação dos cátions de Co^{3+} e Fe^{3+} com h^\bullet é equivalente à conversão desses íons para o estado tetravalente [16]. Para ambos os compostos, a mudança no estado de oxidação do cátion B pela criação de buracos aparenta ser o fenômeno dominante em detrimento à criação de vacâncias de oxigênio, principalmente para baixos teores de substituição [102]. Contudo, já foi estabelecido que a criação de vacâncias também acontece de forma simultânea e, portanto, não deve ser negligenciada [16].

Para melhor entendimento da criação desses defeitos na estrutura das perovskitas em questão, as reações quase-químicas relacionadas ao processo serão apresentadas na sequência, utilizando-se de notação de Kröger-Vink [90]. A primeira delas (Equação 2.2) assume a criação de *defeitos iônicos*, vacâncias de oxigênio, como mecanismo de compensação de cargas [16]:



Em que Sr'_{La} indica que Sr^{2+} substitui La^{3+} em seus sítios naturais do LaBO_3 ($B = \text{Fe}, \text{Co}$) ocasionando a geração de uma carga negativa residual. O parâmetro $\text{O}_\text{O}^\text{X}$, utilizado para o balanço de massas da equação escrita com base no substituinte óxido, indica que o oxigênio substituinte e os da rede são trocados sem que haja alteração de cargas. Por último, a criação de meio mol de vacâncias de oxigênio para cada mol de estrôncio adicionado no cristal ocorreria, se esse fosse o mecanismo dominante (e exclusivo) para compensação de cargas na estrutura [68,112].

O segundo mecanismo, mais provável, relaciona-se com a criação de *defeitos eletrônicos*. A equação quase-química para esse caso pode ser escrita de acordo com a Equação 2.3 [16]:



Os parâmetros possuem mesmo entendimento que os da reação anterior, descrita na Equação 2.2. Assim, uma quantidade molar equivalente entre estrôncio substituinte e buracos poderia acontecer se este mecanismo não ocorresse de maneira competitiva ao mecanismo iônico [91].

Por último, a combinação dos buracos com os íons de metais de transição ocorre. A associação de defeitos eletrônicos é muito comum para materiais óxidos, em que os defeitos estruturais apresentam preferência de se situar ao entorno de um íon em específico [68,112]. Tomando o exemplo dos íons de Co^{3+} , uma equação quase-química também pode ser escrita para a associação (Equação 2.4) [16]:



Em que cobalto em suas posições naturais da rede $\text{Co}_{\text{Co}}^{\text{X}}$ se associa com um buraco, adquirindo uma carga positiva extra, $\text{Co}_{\text{Co}}^{\bullet}$, o que equivale ao estado tetravalente [16]. Portanto, se nenhum defeito iônico fosse criado, a quantidade molar Co^{4+} teria a mesma proporção molar de estrôncio utilizado na substituição [91]. A relação descrita também vale para o Fe^{3+} [68].

Para o LaCoO_3 , em particular, um amplo espectro de substituição é possível para quando utilizado de estrôncio como cátion substituinte a elevadas temperaturas (1100°C). Substituição a base de Sr^{2+} com formação do composto de estequiometria $\text{Sr}_x\text{La}_{1-x}\text{CoO}_{3-\delta}$ é possível sem que haja a perda da identidade estrutural do LaCoO_3 até que teores equivalentes entre os cátions de Sr^{2+} e La^{3+} sejam atingidos ($x = 0,5$) [102]. Outros trabalhos indicam que teores ainda maiores de substituição podem acontecer, com sínteses também processadas a temperaturas elevadas [16].

Análise de espectroscopia de impedância desse material em função do teor de Sr^{2+} demonstra que teores tão baixos quanto $x = 0,2$ já resultam em um aumento expressivo da condutividade (cerca de trezentas vezes comparado ao composto sem substituição). Porém, a taxa de crescimento desse parâmetro desacelera significativamente para valores maiores de estrôncio incorporado à rede: um aumento de apenas três vezes é obtido para quando x varia de 0,4 a 0,8 [16]. O aumento da condutividade pela substituição por íons aliovalentes é normalmente atribuído aos defeitos criados, iônicos e eletrônicos [68,112]; os quais podem ser favoráveis à eletrocatalise.

Um outro impacto importante ao se incorporar Sr^{2+} no LaCoO_3 é a redução nas distorções estruturais da estrutura romboédrica. De fato, um

aumento no ângulo entre as ligações B–O–B de 164,8° para 168,1° foi reportado para o composto LaCoO_3 ($x = 0$) e $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{CoO}_3$ ($x = 0,4$), respectivamente [16]. Conforme já mencionado, ângulos de ligação próximos a 180° são favoráveis para o aumento da condutividade em perovskitas, pois o transporte dos portadores de cargas é facilitado [81]. A partir de $x = 0,6$, uma transformação de fase da estrutura romboédrica para cúbica é obtida e, portanto, o ângulo entre essas ligações atinge 180° em uma estrutura de perovskita verdadeira [16] – grupo espacial $Pm\bar{3}m$, n.º 221 de acordo com o padrão internacional em cristalografia [103].

Em resumo, perovskitas a base de lantânio podem ter suas propriedades eletrocatalíticas melhoradas com a substituição parcial dessa terra rara por metais alcalinos terrosos. Isto ocorre devido a mudança da configuração de preenchimento de orbital, para o LaFeO_3 , bem como pela criação de defeitos eletrônicos e iônicos (em menor proporção), os quais aumentam a condutividade desses compostos e/ou atuam como sítios ativos para a reação. A literatura já reporta o uso de LaFeO_3 e LaCoO_3 para aplicação eletrocatalítica de *OER*, bem como algumas variações de estequiometria por substituição. Porém, anterior a apresentação do atual estado da arte relacionado ao uso dessas perovskitas como eletrocatalisadores, é importante retomar alguns conceitos abordados sobre o processo de eletrólise da água e apresentar outros novos, para que os parâmetros que descrevem a eficiência de eletrocatalisadores para *OER* sejam compreendidos. Essa revisão será realizada de forma breve no tópico a seguir.

2.5 Processos eletrolíticos e parâmetros de atividade de um eletrocatalisador

Uma célula eletrolítica pode ser construída de várias formas distintas, porém, a grande maioria das publicações reporta o uso de um sistema de três eletrodos [113,114]. Esse sistema é mostrado na fotografia da Figura 2.6. Montagens como essa consistem de um eletrodo de trabalho, referente ao material de estudo; e um contra eletrodo, que permite a transferência eletrônica para que as reações de oxirredução aconteçam [115].

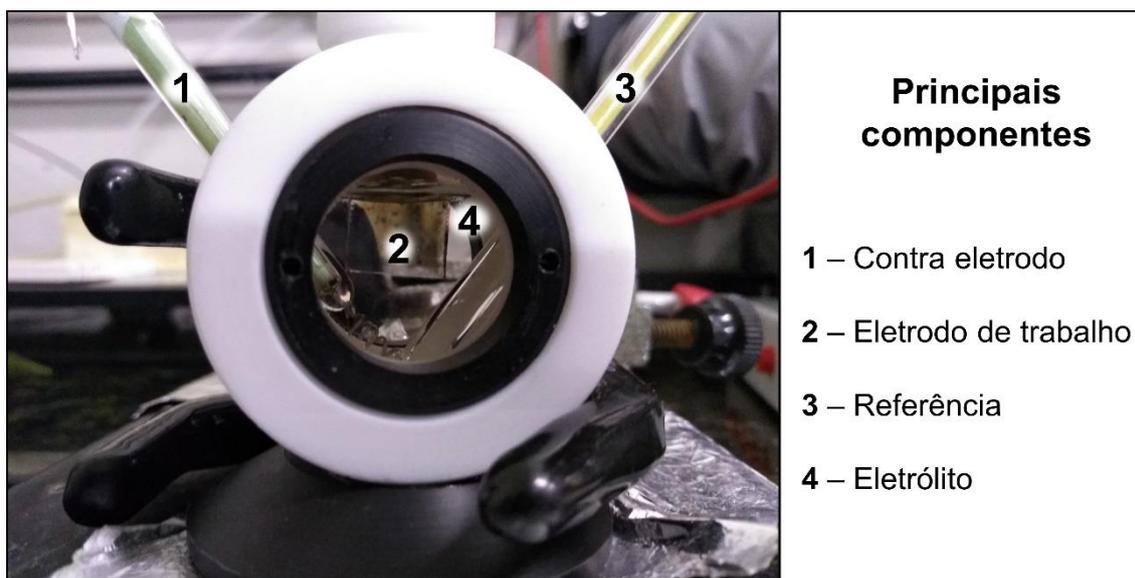


Figura 2.6 – Fotografia de um sistema de três eletrodos para medidas da atividade electrocatalítica para *OER*.

Fonte: Próprio autor.

A configuração de três eletrodos utiliza ainda de uma referência, que possui potencial constante desde que em eletrólitos adequados [115]. Pares redox como Hg/HgO [2,26,33,34,116]; Ag/AgCl [10,21,82,86] e $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{Cl}_2$ (calomelano) [7,13] são bastante usuais. Para processos em meio alcalino, o eletrodo de referência de Hg/HgO é preferida devido a sua estabilidade nesse meio [115]. As medidas de potencial são, portanto, realizadas em função da referência e podem ser posteriormente convertidas em relação a outras, como o eletrodo padrão de hidrogênio, bastante utilizado para comparação de resultados electroquímicos [22].

Outra característica importante é o eletrólito empregado. Tanto sua natureza (ácida, neutra ou básica) quanto sua concentração desempenham papel importante para os testes electrocatalíticos. O eletrólito promove a corrente iônica para o sistema e atua como suporte, devendo ser sempre compatível com a referência empregada [115]. Um exemplo disso já foi mencionado, perovskitas demonstram atividade electrocatalítica superior em eletrólitos básicos devido a maior facilidade de adsorção dos íons hidroxila, justificando o uso preferencial de eletrólitos de NaOH ou KOH nos testes desses materiais [83].

Dois outros parâmetros são de fundamental importância para descrever a atividade de um electrocatalisador para *OER*: o sobrepotencial para oxidação

da água (η) e o coeficiente de Tafel [115,117]. Em um viés prático, a aplicação de um potencial acima do valor termodinâmico é sempre necessária para as reações de *OER*, visto que a formação dos diferentes intermediários de reação tornam a cinética bastante lenta [2,19,20]. Este excesso de potencial é conhecido como sobrepotencial [115]. Em suma, η deve ser pequeno para que os processos eletrolíticos ocorram com o menor custo energético possível.

O segundo parâmetro utilizado para descrever a eficiência de um eletrocatalisador é o coeficiente de Tafel. De fato, os processos de decomposição da água podem ser relacionados por equações Butler-Volmer, que descrevem as reações de eletrodo mediante a relações matemáticas bastante pioneiras nesta área. Apesar da acurácia nos resultados, essas relações são de complexidade considerável, pois levam em conta a diferença de duas exponenciais com difícil solução [117].

Para quando o sobrepotencial é grande, *id est*, $|\eta|$ maior que 118 mV, a equação de Butler-Volmer pode ser simplificada significativamente, pois parte de uma das exponenciais que a constitui perde significância numérica para a maioria dos processos e pode ser desprezada [117]. Esta modificação resulta na então conhecida Equação de Tafel (Equação 2.5); apresentada em função do sobrepotencial e com a corrente normalizada pela área do eletrodo [115,117]:

$$\eta = \frac{RT}{\alpha nF} \log j_0 - \frac{RT}{\alpha nF} \log j \quad (2.5)$$

Em que j é a densidade de corrente medida, j_0 a corrente de troca (fator pré-exponencial), n o número de elétrons transferidos, α o coeficiente de transferência de elétrons e η o sobrepotencial. Os parâmetros R e T são referentes à constante dos gases ideais e temperatura em escala absoluta, respectivamente.

Como sobrepotencial e densidade de corrente estão interrelacionados, uma regreção linear pode ser realizada com base na Equação 2.5. O coeficiente angular desta regreção é conhecido como coeficiente de Tafel; e é definido, portanto, pela razão $RT/\alpha nF$ [117]. De uma maneira simplificada, este coeficiente relaciona o quanto η cresce em função do logaritmo de j , portanto, normalmente

quanto *menor* for esse parâmetro *maior* serão as correntes coletadas para os mesmos valores de sobrepotencial [115].

Por último, um fator que também influencia nos ensaios eletroquímicos refere-se à rotação do eletrodo de trabalho, ω [4,10,26,86]. À medida que os gases são gerados nos eletrodos, existe a possibilidade de seu acúmulo na superfície catalítica, criando uma barreira de difusão para o adsorbato (íons hidroxila, quando em catálise alcalina) [115]. A barreira difusional também acontece em processos eletroquímicos em geral pois, a partir de um certo ponto, as taxas de reação se tornam maiores que a velocidade de difusão do adsorbato para a superfície catalítica, criando uma zona de escassez dessas espécies nessa região. Esta barreira difusional pode impactar decisivamente a cinética da reação, visto que dificulta que novos íons sejam quimissorvidos e que as reações de oxirredução aconteçam [104].

Uma alternativa neste contexto é trabalhar com eletrodos rotativos. Mediante a isso, diminui-se o efeito da formação de “cortina de bolhas”, bem como aumenta-se a taxa de transferência de massas externa e interna ao catalisador devido a uma difusão convectiva [115]. Portanto, trabalhos da literatura que apresentam rotação do eletrodo de trabalho normalmente demonstram maiores atividades catalíticas comparadas a eletrodos estáticos, pois o efeito da barreira de difusão é amenizado [4,10,26,86].

Assim, foram apresentados os conceitos básicos sobre a montagem de uma célula eletrolítica e os parâmetros que normalmente são empregados para a descrição da atividade de um eletrocatalisador. A seguir, uma revisão dos trabalhos reportados para o uso de LaFeO_3 e LaCoO_3 na catálise de *OER* será apresentada, enfatizando os principais avanços e pontos ainda a serem estudados e aperfeiçoados.

2.6 LaFeO_3 e LaCoO_3 como eletrocatalisadores para *OER*

Os trabalhos na literatura que apresentam LaFeO_3 e LaCoO_3 como eletrocatalisadores para *OER*, bem como as principais variações por dopagem e/ou substituição são sistematizados na Tabela 2.1. Nesta tabela, η refere-se ao sobrepotencial a uma densidade de corrente específica, *id est*, a diferença do

potencial medido e o termodinâmico [115,118]. As publicações que já reportaram o uso dessas perovskitas com atividade eletrocatalítica significativas foram relatados nesta tabela, bem como algumas variações importantes de dopagens ou substituição para comparação. Utilizou-se dos trabalhos presentes na base de dados da *Web of Science* e *Scopus* mediante a pesquisa sistemática na plataforma de periódicos CAPES.

.

Tabela 2.1 – Resumo dos trabalhos empregando LaFeO₃ e LaCoO₃ (e compostos derivados) para aplicação como catalisadores para OER. (continua)

Catalisador	Eletrólito	Formato	Técnica	Eletrodo referência	η	Coef. Tafel (mV dec ⁻¹)	ω (rpm)	Ref.
La _{0,88} Sr _{0,12} FeO ₃ / Nb:SrTiO ₃	KOH 0,1 M saturado com O ₂	Filmes finos	Deposição por <i>laser</i> pulsado	Calomelano	340 mV a 100 μ A cm ⁻²	–	–	[13]
LaFe _{0,8} Zn _{0,1} Cu _{0,1} O ₃	KOH 1M	Partículas	Sol-gel	Hg/HgO	360 mV à 5 mA cm ⁻²	120 a 58	–	[33]
LaFeO ₃	NaOH 0,5M saturado com Ar	Partículas	Combustão	Hg/HgO	450 mV à 1 mA cm ⁻²	171	1600	[2]
La _{0,8} Ca _{0,2} FeO ₃	NaOH 0,5M saturado com Ar	Partículas	Combustão	Hg/HgO	460 mV à 1 mA cm ⁻²	158	1600	[2]
La _{0,6} Ca _{0,4} FeO ₃	NaOH 0,5M saturado com Ar	Partículas	Combustão	Hg/HgO	480 mV à 1 mA cm ⁻²	243	1600	[2]
La _{0,4} Ca _{0,6} FeO ₃	NaOH 0,5M saturado com Ar	Partículas	Combustão	Hg/HgO	510 mV à 1 mA cm ⁻²	195	1600	[2]

Tabela 2.1 – Resumo dos trabalhos empregando LaFeO₃ e LaCoO₃ (e compostos derivados) para aplicação como catalisadores para OER. (continuação)

Catalisador	Eletrólito	Formato	Técnica	Eletrodo referência	η	Coef. Tafel (mV dec ⁻¹)	ω (rpm)	Ref.
La _{0,2} Ca _{0,8} FeO ₃	NaOH 0,5M saturado com Ar	Partículas	Combustão	Hg/HgO	440 mV a 1 mA cm ⁻²	123	1600	[2]
LaFeO ₃	KOH 1 M saturado com O ₂	Partículas	Combustão	Ag/AgCl	530 a 5 mA cm ⁻²	92	1600	[86]
P:LaFeO _{3-δ}	KOH 0,1M saturado com O ₂	Partículas	Sol-gel	Ag/AgCl	460 mV a 10 mA cm ⁻²	50	1600	[4]
LaFeO ₃ /SrTiO ₃	KOH 0,1M	Filmes finos	Deposição por <i>laser</i> pulsado	Ag/AgCl	975 mV a 200 μ A cm ⁻²	–	–	[21]
LaFeO ₃ /Ni	KOH 1M	Partículas	Sol-gel	Hg/HgO	350 mV a 10 mA cm ⁻²	–	–	[34]
LaCoO ₃ -C/Al	KOH 8M	Partículas	Precursor polimérico	Zn	–	64	–	[29]

Tabela 2.1 – Resumo dos trabalhos empregando LaFeO₃ e LaCoO₃ (e compostos derivados) para aplicação como catalisadores para OER. (continuação)

Catalisador	Eletrólito	Formato	Técnica	Eletrodo referência	η	Coef. Tafel (mV dec ⁻¹)	ω (rpm)	Ref.
LaFeO ₃ /FTO	Na ₂ SO ₄ 1M	Filmes espessos	Mergulho em solução sol-gel	Ag/AgCl	1380 mV a 5 mA cm ⁻²	–	–	[82]
LaCoO ₃ -MnO ₂ /C	KOH 0,1M	Partículas	Coprecipitação	Hg/HgO	285 mV a 5 mA cm ⁻²	–	–	[116]
LaCoO ₃ -La _{0,67} Sr _{0,33} MnO ₃	KOH 0,1M saturado com O ₂	Filmes finos	Deposição via laser pulsado	Ag/AgCl e calomelano	340 mV a 50 μ A cm ⁻²	–	–	[53]
LaCoO ₃	KOH 0,1M saturado com O ₂	Partículas	Sol-gel	Hg/HgO	420 mV a 1 mA cm ⁻²	140	400	[26]
LaCoO ₃	KOH 0,1 M saturado com O ₂	Partículas	Sol-gel	Ag/AgCl	490 mV a 10 mA cm ⁻²	69	–	[27]
LaCoO ₃ /óxido de grafeno reduzido	KOH 0,1M saturado com O ₂	Partículas	Sol-gel (perovskita). Hidrotermal (imobilização)	Hg/HgO	460 mV a 10 mA cm ⁻²	91	400	[26]

Tabela 2.1 – Resumo dos trabalhos empregando LaFeO₃ e LaCoO₃ (e compostos derivados) para aplicação como catalisadores para OER. (conclusão)

Catalisador	Eletrólito	Formato	Técnica	Eletrodo referência	η	Coef. Tafel (mV dec ⁻¹)	ω (rpm)	Ref.
LaCoO ₃ /óxido de grafeno reduzido dopado com nitrogênio	KOH 0,1M saturado com O ₂	Partículas	Sol-gel (perovskita) hidrotermal (Imobilização)	Hg/HgO	410 mV a 10 mA cm ⁻²	65	400	[26]
LaCoO ₃	KOH 1M saturado com O ₂	Partículas	Combustão	Ag/AgCl	470 mV a 10 mA cm ⁻²	59	1600	[86]
LaCoO ₃	KOH 0,1 M	Partículas	Sol-gel	Eletrodo de hidrogênio	410 mV a 200 μ A cm ⁻²	64	1600	[16]
LaCoO ₃ /C	KOH 1 M	Partículas	Sol-gel	Calomelano	490 mV a 500 μ A cm ⁻²	-	1600	[7]
La _{0,58} Sr _{0,4} Fe _{0,2} Co _{0,8} O ₃ /Nanotubos de carbono dopados com nitrogênio	KCl 3M	Partículas	Complexação e gelificação (perovskita); deposição de vapor químico (nanotubo)	Ag/AgCl	370 mV a 10 mA cm ⁻²	-	1600	[10]

Fonte: Próprio autor.

Baseado na Tabela 2.1, é possível notar que LaFeO_3 e LaCoO_3 , puros e modificados quimicamente, têm sido extensivamente explorados para *OER*. As substituições iônicas mais comuns para esta aplicação de interesse são, de fato, baseadas em elementos do grupo 2 da tabela periódica, com destaque para cálcio [2] e estrôncio [10,13,53]. Substituições para o cátion *B* na cela unitária também são possíveis, com o emprego de zinco [33], bem como em perovskitas mistas de ferro e cobalto [10].

Outra variação possível são os compósitos e catalisadores suportados no geral. Muitos catalisadores são preparados em materiais suporte a base de carbono, como óxido de grafeno reduzido [26] e nanotubos de carbono [10]. O principal efeito do material suporte é o aumento da atividade eletrocatalítica mediante ao incremento da área de interface devido à dispersão da fase ativa em um suporte de elevada área superficial e com características condutoras [9,26,119–121]. Ademais, o suporte pode também manifestar atividade eletrocatalítica considerável e contribuir decisivamente para taxa global de reação, como nos casos de materiais carbonáceos dopados com nitrogênio [10]. Apesar de não destacado nos trabalhos, quase todos os estudos empregando as perovskitas na forma de partículas utilizaram de negro de fumo (*carbon black*) ou outro tipo de suporte em alguma proporção para propiciar aumento da atividade eletrocatalítica.

Ressalta-se que na Tabela 2.1 todos os trabalhos utilizaram platina como contra eletrodo, com exceção do trabalho de Cheng e colaboradores [16] que usaram ouro; bem como os trabalhos de Stoerzinger et al. [53] e Sun et al. [21], em que o material do contra eletrodo não foi especificado. Eletrodos auxiliares à base de platina são vastamente empregados devido a elevada atividade eletrocatalítica para *HER*, *id est*, apresentam altas taxas de reação para produção de hidrogênio no cátodo. Portanto, quando o objetivo é a avaliação eletrocatalítica para *OER*, garante-se que a taxa limitante da reação global aconteça no eletrodo de trabalho, objetivo de estudo [86].

Os valores de sobrepotencial referenciados nessa tabela baseiam-se em densidades de corrente variados. Isto ocorre devido a elevada diferença da atividade eletrocatalítica destes compostos; consequência da modificação

química e método de preparo, da forma do material (pós, filmes ou pós suportados), da composição e do eletrólito empregado. Portanto, η foi estimado próximo do valor máximo de densidade de corrente medida nas condições dos ensaios reportadas. Por exemplo, quando j atingiu algumas dezenas de miliampere por centímetro quadrado, η foi referenciado a 10 mA cm^{-2} ; quando na casa de centenas de microampere por centímetro quadrado, a $500 \mu\text{A cm}^{-2}$; e assim por diante. Portanto, em uma análise preliminar, catalisadores com melhores atividades catalíticas atingiram maiores densidades de corrente a menores (ou equivalentes) valores de η .

Cabe enfatizar que o uso de partículas, suportadas ou não, ainda é competitivo frente a produção de filmes. Por exemplo, de todos os materiais apresentados, apenas quatro são referentes a filmes [13,21,53,82]. O $\text{La}_{0,88}\text{Sr}_{0,12}\text{FeO}_3$ inicia a tabela, o qual foi depositado sobre SrTiO_3 dopado com nióbio [13]. O método para a produção dos filmes foi por Deposição por *Laser Pulsado* [122] – do inglês *Pulsed Laser Deposition* – um método eficiente de deposição, porém, oneroso comparado a métodos de recobrimento por solução estudados neste trabalho [122,123].

Outro caso interessante foi a produção do LaFeO_3 sobre *FTO* – *fluorine doped tin-oxide* (óxido de estanho dopado com flúor) [82]. Esse substrato é composto por um vidro silicato convencional, mas recoberto com uma camada de $\text{SnO}_2:\text{F}$ que garante elevada condutividade enquanto se preserva a transparência do vidro [124]. De fato, *FTO* refere-se somente à película óxida condutora, mas é comum referenciar na literatura o conjunto como um todo por esse nome. Naquele trabalho, filmes foram produzidos mediante a técnica de mergulho simples do *FTO* em precursores preparados pela técnica sol-gel, sendo possível a obtenção de filmes espessos da ferrita de lantânio. Porém, os resultados ainda são bastante modestos: para se atingir uma densidade de corrente de 5 mA cm^{-2} , um sobrepotencial de 1380 mV foi requerido [82].

Portanto, o atual estado da arte para essas perovskitas apontam que esses materiais já foram avaliados em alguns formatos, em que o método de preparo, composição e forma propiciaram impacto decisivo na atividade eletrocatalítica. Com base nos trabalhos apresentados, o uso de filmes ainda

representa uma parcela pequena quando comparada aos demais métodos de produção. O aprimoramento dos métodos de preparo pautando-se em técnicas simples de deposição, ainda é um desafio para a produção desses catalisadores.

Outra aplicação notória em que perovskitas têm sido empregadas é para dispositivos fotovoltaicos, também na forma de filmes finos. Uma revisão das propriedades requeridas para esta aplicação; dos mecanismos de separação de cargas nesses materiais e os principais avanços nesta área serão apresentados no tópico a seguir.

2.7 Células solares de perovskitas

Com intuito de fomentar o maior emprego da energia solar, novas tecnologias têm sido desenvolvidas de forma a se produzir dispositivos alternativos às células de silício convencionais. Pertencentes à classe de células solares de terceira geração, dispositivos a base de perovskitas têm demonstrado características bastante promissoras para essa aplicação [41,125,126]. O grande investimento em pesquisa desses materiais permitiu um notável avanço em termos de eficiência: crescimento de 3,8 a 20,1% em apenas seis anos (2009 a 2015) [41,127,128] tornando esses materiais bastante atrativos para um futuro emprego prático.

Os melhores resultados para dispositivos fotovoltaicos são baseados em perovskitas de haleto orgânicas-inorgânicas, devido a uma elevada distância de difusão dos pares elétron-buraco, elevado coeficiente de absorção e *band gap* compatível com a radiação visível e infravermelho próximo. Porém, essas perovskitas carecem muito em estabilidade e baseiam-se em metais nocivos ao meio ambiente, como chumbo por exemplo [125,126]. Portanto, o estudo de perovskitas óxidas é importante visando emprego prático. Para o caso de perovskitas óxidas não centrossimétricas, o surgimento do fenômeno de ferroeletricidade pode ser utilizado para explicar o fenômeno fotovoltaico nesses materiais. A ferroeletricidade é caracterizada pela presença de dipolos elétricos permanentes, intrínsecos ao material [68]. Estes dipolos são oriundos do desalinhamento de cargas na estrutura, portanto, são característicos de perovskitas falsas, com sistema cristalino diferente do cúbico [68,112]. A

ferroeletricidade tem se mostrado eficaz na separação dos portadores de cargas fotogerados em perovskitas óxidas, permitindo a coleta de fotocorrente de forma paralela ao alinhamento dos mesmos [47].

Uma célula solar de perovskita baseia-se em um conjunto de camadas de filmes finos (heterojunções), cada qual com uma função específica, de forma a maximizar a coleta de fotocorrente e minimizar a recombinação dos portadores de carga fotogerados [36]. A perovskita é o material absorvedor nesses dispositivos, a qual permite a separação dos pares elétron-buraco devido à polarização ferroelétrica, P [36,51]. De uma maneira simplificada, os efeitos da ferroeletricidade para separação das cargas fotogeradas e uma configuração genérica para as camadas de uma célula solar são apresentados na Figura 2.7 [36,126,129].

Cabe ressaltar que a ferroeletricidade é um fenômeno de volume, portanto, permite a separação dos pares elétron-buraco por toda a extensão do material [36]. Em células convencionais de silício, esse fenômeno é somente interfacial, limitado à região de depleção de uma junção de semicondutores $p-n$ [42]. Elevados valores de voltagem de circuito aberto resultantes da polarização ferroelétrica são normalmente medidos para esses materiais, portanto, é possível obter eficiência de conversão superiores aos apresentados por dispositivos convencionais, desde que as demais propriedades optoeletrônicas sejam também propícias para tanto [126].

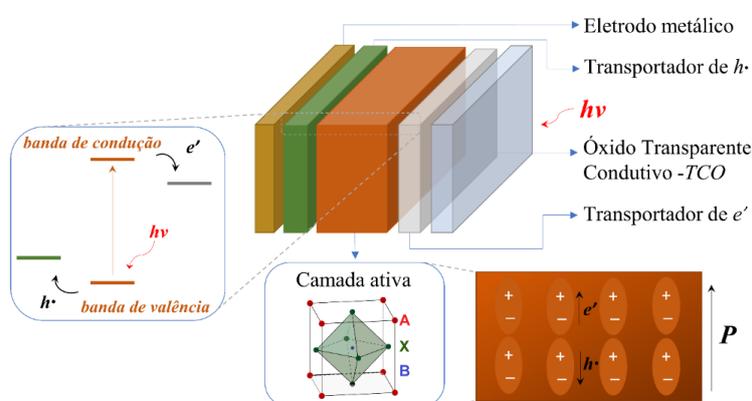


Figura 2.7 – Esquema geral das camadas de uma célula solar de terceira geração, utilizando-se de perovskita óxida como absorvedor. Os efeitos da polarização P na separação dos pares elétron-buraco e dos transportadores para evitar a recombinação são enfatizados.

Fonte: Próprio autor.

Almejando minimizar a recombinação dos portadores de carga fotogerados, uma célula solar de perovskita pode utilizar de diferentes camadas transportadoras conforme demonstrado na Figura 2.7 [41,130]. Uma camada transportadora de elétrons é depositada sobre o substrato transparente condutor, seguida da perovskita como material absorvedor. Um transportador de buracos é adicionado na sequência, seguido de um eletrodo metálico, normalmente ouro, depositado por pulverização catódica ou térmica [126,130].

Além do material absorvedor, as diversas camadas de uma célula solar requerem estudo e aperfeiçoamento com finalidade de se construir dispositivos com elevada eficiência fotovoltaica. Na sequência será realizada uma breve revisão acerca da importância dessas camadas e os avanços que têm sido obtidos para a construção desses dispositivos.

2.8 Óxido transparente condutivo – TCO

O óxido transparente condutivo – do inglês *transparent conducting oxide*, TCO – é um dos componentes principais de uma célula solar [124,126]. Situado na base da célula, deve conter alguns requisitos básicos como elevada janela de transparência na região do visível e infravermelho próximo, permitindo que a radiação solar chegue à camada absorvedora [126,131,132]. Ademais, elevada condutividade elétrica para a coleta da corrente fotogerada é também fator fundamental para sua aplicação [131,132].

Um dos TCOs mais aplicados para células de perovskitas é o *FTO* ($\text{SnO}_2:\text{F}$), mas outros eletrodos como vidro recoberto com óxido de índio dopado com estanho (*tin-doped indium oxide*, $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Sn}$ ou *ITO*) também têm demonstrado expressiva utilização em células solares de terceira geração em geral [131–138]. Eletrodo de *FTO* tem sido preferível ao *ITO* devido à maior escassez do índio comparado a estanho, o que pode aumentar consideravelmente o custo do dispositivo final [131,133].

A camada condutora no *FTO* deve apresentar uma elevada transparência e, portanto, a energia de *band gap* desses materiais deve ser necessariamente elevada (superior a 3,1 eV) [126]. O controle de espessura

também se faz importante, visto que recobrimentos espessos estão atrelados a um maior espalhamento da luz, ocasionando perda de transparência [68].

Além do *TCO*, as camadas transportadoras de elétrons e buracos também possuem importância decisiva no aumento da eficiência do dispositivo. Uma breve revisão dos materiais utilizados para este fim é apresentada na sequência.

2.9 Condutores de elétrons e buracos

Camadas condutoras de elétrons e de buracos visam evitar a recombinação dos pares foto-gerados [126]. Como condutor de elétrons, óxido de titânio é, sem dúvida, o material mais utilizado para células solares de perovskitas [126,130,139]. Isto ocorre devido a um adequado alinhamento da sua banda de condução com grande parte de absorvedores [36], mobilidade eletrônica adequada [36,68] e *band gap* acima do limiar visível [140]. Note que por ser uma camada intermediária entre o *TCO* e a perovskita absorvedora (vide Figura 2.7) deverá apresentar, portanto, elevada transparência para o visível e infravermelho próximo; permitindo transmissão de radiação até o absorvedor.

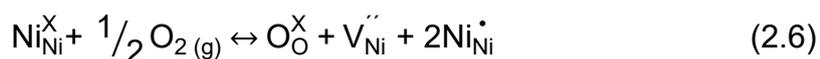
Outro semiconductor com interesse emergente para aplicação como transportador de elétrons é o óxido de zinco, ZnO [141–143]. Esse material é um exímio semiconductor do tipo *n* [68], com elevada mobilidade eletrônica [144] e *band gap* imediatamente acima do limiar de radiação visível (~3,25 eV) [145]. Apesar de outras estruturas serem possíveis, esse material possui uma fase bastante preferencial a temperatura ambiente, a wurtzita [146–148] (hexagonal; grupo espacial $P6_3mc$ – n.º 186, de acordo com o padrão internacional em cristalografia [103]). Portanto, esse óxido não sofre grandes efeitos de polimorfismo durante a síntese como o ocorrente para o TiO₂ (anatase, rutilo e brookita) [148–150]. Além disso, possui posição da banda de condução com o mesmo valor que este último óxido, o que propicia alinhamento adequado dos níveis energéticos para uma vasta quantidade de absorvedores [36]. Este fenômeno é importante, pois permite uma adequada transferência eletrônica para o transportador de elétrons em um “efeito cascata” (vide destaque da

Figura 2.7), evitando significativamente a recombinação dos pares elétron-buraco [129].

No que concerne a condutores de buracos, o Spiro-OMeTAD ($C_{81}H_{68}N_4O_8$) é o mais utilizado devido sua elevada mobilidade de buracos [126,130,139]. Apesar de bastante eficiente, este composto possui alto custo mesmo para utilização em escala laboratorial [151]. Portanto, o aprimoramento de novos condutores de buracos ainda se faz importante, e é um desafio para a aplicação de células solares de terceira geração.

O óxido de níquel é, nesse contexto, um material com características interessantes para utilização como condutor de h^\bullet [152,153]. Este semicondutor possui posição de banda similar à do Spiro-OMeTAD, apresentando um bom alinhamento de bandas para muitas perovskitas [36].

Este óxido é um semicondutor intrínseco do tipo p , uma vez que vacâncias cátion estão naturalmente presentes em sua estrutura [112,154]. Novamente, as propriedades dos materiais podem ser preditas e estratégias de melhorias planejadas com base em reações quase-químicas. A Equação 2.6 descreve o fenômeno da deficiência em metal manifestada pelo NiO e seu impacto nas propriedades elétricas deste óxido [68]:

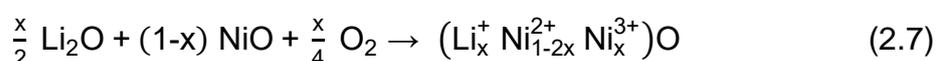


Em que Ni_{Ni}^X estabelece que íons de Ni^{2+} presentes em seus sítios naturais da rede interagem com oxigênio molecular, reduzindo-o a oxigênio aniônico. Os ânions formados ocupam posições normais do oxigênio na estrutura, portanto, sem carga residual (O_O^X). Na mesma medida que um ânion é introduzido na estrutura do óxido de níquel, dois h^\bullet são formados juntamente a uma vacância metal negativamente carregada, V_{Ni}'' . Os buracos associam-se ao cátion, em análogo ao ocorrente para o cobalto na Equação 2.4, o que equivale a dizer que parte dos íons de Ni^{2+} é convertida a Ni^{3+} [68,154].

Dessa forma, as vacâncias cátion são as responsáveis pelo aumento na população de buracos no NiO, *id est*, ocasionam sua semicondução intrínseca do tipo p [68]. Note que uma relação de equilíbrio entre a concentração de defeitos e pressão de oxigênio molecular indicaria que, quão maior fosse a

pressão de oxigênio, maior seria a quantidade de buracos formada [112]. Portanto, com a exceção de casos em que a pressão de oxigênio na atmosfera é elevada, a semicondução intrínseca deste óxido pode ser insuficiente para que se obtenha um transporte de buracos adequado para um dispositivo fotovoltaico [68,112].

Neste contexto, a semicondução do NiO pode ser ampliada decisivamente mediante a substituição com íons lítio [154]. Teores de cerca de 10% (em mols) de Li⁺ inclusos na estrutura do NiO, por exemplo, são capazes de diminuir a resistividade do material de cerca de 10⁸ Ω.cm para 1 Ω.cm [68]. Ademais, devido à similaridade de raios iônicos (0,69 Å e 0,76 Å para Ni²⁺ e Li⁺, respectivamente [112]) a substituição é favorecida; somado ao fato de que ambos os cátions assumem a mesma geometria de coordenação preferencial (octaédrica) de acordo com a Primeira Lei de Pauling [68,112]. Como consequência, substituições com teores molares tão altos quanto 32% podem ser obtidas [155], apesar da queda de resistividade se saturar para valores maiores que 15% [68]. O fenômeno de substituição se processa de acordo com a reação apresentada na Equação 2.7 [68]:



Nesta equação, Ni³⁺ refere-se à associação do íon Ni²⁺ e um h•. A condução de buracos nesse material é, portanto, a transferência de cargas entre os íons Ni²⁺ e Ni³⁺ na estrutura [68].

Portanto, diferentes materiais podem ser empregados como camadas transportadoras de elétrons e buracos para dispositivos solares de terceira geração; a escolha do material deve levar em conta fatores como mobilidade de cargas, posicionamento adequado das bandas de energia, custo, estabilidade e transparência (condutor de elétrons). Por outro lado, a grande maioria das publicações focam no material absorvedor; apesar dos transportadores também desempenharem papel fundamental para o dispositivo [126]. A seguir, será apresentado o atual estado da arte relacionado ao uso de perovskitas como camada ativa para dispositivos solares, ressaltando suas potencialidades e limitações. Posteriormente, os estudos que já reportaram o uso de LaCoO₃ e

LaFeO₃ para esta aplicação serão também apresentados; e os resultados obtidos discutidos.

2.10 Perovskitas como camada ativa

Perovskitas óxidas apresentam vantagens como absorvedores por promover separação das cargas foto geradas em decorrência, principalmente, do fenômeno de ferroeletricidade. Por outro lado, o maior limitante para a aplicação desses materiais é o elevado valor de *band gap*, o que limita a absorção de radiação solar [51,126]. O alto valor deste parâmetro para perovskitas em geral (acima de 3,2 eV) está principalmente atrelado a elevada diferença de eletronegatividade entre o cátion central e o oxigênio [47], o que requer energia considerável para transferência eletrônica entre a banda de valência e condução.

Em particular, a primeira coleta de fotocorrente em perovskitas registrada reporta ao ano de 1956, utilizando-se de titanato de bário como absorvedor [156]. Desde então, um esforço crescente em se diminuir o *band gap* desses materiais tem sido realizado, permitindo dessa forma maior absorção de radiação visível e conseqüente melhora na performance de perovskitas como absorvedores para dispositivos fotovoltaicos [31,45,47,48,51,157–159].

Diversos estudos têm utilizado perovskitas de haleto orgânicas-inorgânicas, as quais têm demonstrado propriedades bastante vantajosas para esta aplicação [36,129,130,139]. Em análogo com perovskitas óxidas, estequiometria do tipo ABX_3 é manifestada por esses materiais [160], conforme esquematizado na Figura 2.7. A diferença para este caso é que o íon grande, *A*, é um cátion orgânico monovalente (formamidínio – $HC(NH_2)_2^+$ [127,161] ou metilamônio – $CH_3NH_3^+$ [130,139,161,162]); enquanto o íon central, *B*, um cátion bivalente (Pb^{2+} [130,139] ou Sn^{2+} [163,164]). Oxigênio não pode corresponder ao ânion *X* ou a estrutura não seria eletricamente neutra, portanto, *X* é monovalente e usualmente um halogênio (Cl^- , Br^- ou I^-) [41,160]. Os valores de *band gap* para essas perovskitas são deveras menores que aqueles referentes à perovskitas óxidas: o $CH_3NH_3PbI_3$ apresenta valor próximo a 1,58 eV [38], por exemplo, permitindo absorção de basicamente toda radiação solar (visível e infravermelho

próximo). Valores de eficiência que superam a 20% já foram reportadas para esses compostos [41,127].

Entretanto, apesar da elevada eficiência dessas perovskitas, elas possuem baixa estabilidade em condições ambientais. Esses materiais se degradam a temperatura ambiente quando expostas à umidade proveniente do ar [160]. Ademais, células de chumbo são consideravelmente mais estáveis que as baseadas em estanho [164], fato preocupante, visto que os íons de chumbo nestas perovskitas se manifestam em um estado hidrossolúvel, promovendo um risco ambiental e à saúde humana [130]. Portanto, a investigação de perovskitas óxidas com *band gap* compatível com o espectro visível é mandatório para que materiais alternativos e competitivos às orgânicas, mais estáveis e menos tóxicos, sejam produzidos.

O composto BiFeO_3 , por exemplo, tem recebido especial interesse por estudos da literatura [126,165–167] por ser uma das perovskitas óxidas com um dos menores valores de *band gap*, similar a 2,50 eV [168]. Apesar de ser um valor bastante acima do considerado ideal ($\sim 1,4$ eV) [47], eficiências de até 3,98% já têm sido reportadas quando utilizado de heterojunções com transportadores de elétrons (ZnO) [143].

Em particular, as perovskitas LaCoO_3 e LaFeO_3 , são candidatas muito pouco exploradas para esta aplicação. O *band gap* de perovskitas do tipo LaBO_3 , em que o cátion *B* é um metal de transição, corresponde à transferência eletrônica entre oxigênio aniônico e cátion central; a banda de valência é principalmente oriunda dos níveis *2p* preenchidos do oxigênio, enquanto a camada de condução principalmente aos níveis *3d* do metal de transição [2,16,169]. Neste caso, o LaCoO_3 demonstra valores de *band gap* bastante promissores na literatura, com transições diretas que variam de 1,0 a 1,84 eV [170–172]; enquanto o LaFeO_3 apresenta este parâmetro no intervalo entre 2,04 e 2,34 eV [173,174]. Os valores de *band gap* reportados ainda são bastante discordantes, dependendo da forma do material e do método empregado para sua estimativa; mas sugerem que esses materiais sejam candidatos promissores à aplicação fotovoltaica.

Para o LaCoO_3 , não foram encontradas publicações que relatem suas possíveis propriedades ferroelétricas, portanto, não é possível afirmar se sua estrutura com distorções romboédricas é o suficiente para culminar em tal propriedade. Por outro lado, um estudo reportou o uso deste composto derivado por substituição, $\text{Sr}_{0,3}\text{La}_{0,7}\text{CoO}_3$, para aplicação em energia solar. Foi utilizado um sistema convencional devido a suas características semicondutoras do tipo p , em que se empregou de silício do tipo n para a heterojunção. Foi observada nesse sistema uma discreta resposta fotovoltaica quando o sistema foi iluminado com *laser* de 532 nm [175], a qual foi atribuída a uma junção p - n convencional, em uma configuração distante daquela normalmente empregada em dispositivos de terceira geração [126].

Com relação ao LaFeO_3 , existem estudos que ressaltam as propriedades multiferróicas desse material [176], *id est*, esta perovskita apresenta acoplamento de propriedades ferroelétricas e ferromagnéticas [177]. Portanto, propriedades ferroelétricas são esperadas; as quais podem atuar na separação dos portadores de cargas quando aplicada em dispositivos fotovoltaicos. No escopo dessa aplicação, uma pesquisa [178] utilizou deste material em uma configuração $\text{Nb}:\text{SrTiO}_3/\text{LaFeO}_3/\text{Au}$; sistema que foi iluminado com um *laser* de 473 nm. Resposta fotovoltaica foi medida mediante ao incremento da corrente em curto circuito, J_{SC} (corrente para quando a voltagem é zero), com aumento gradativo deste parâmetro com relação à potência do *laser* incidida. Os valores para J_{SC} variaram de zero, no escuro, para cerca de $125 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ a uma potência do *laser* de $1,8 \text{ W}\cdot\text{cm}^2$. Porém, novamente, o fenômeno fotovoltaico foi atribuído à propriedade de junção entre os materiais e não à ferroeletricidade de fato. Nenhum outro trabalho que reportasse seu uso em dispositivos fotovoltaicos com configuração característica de células de terceira geração foi encontrado.

Assim, perovskitas têm se mostrado potencial para aplicação, e também são interessantes para estudo fundamental no caso particular das óxidas. Em termos de eficiência fotovoltaica, as perovskitas de haleto orgânicas-inorgânicas se destacam devido as suas propriedades semicondutoras. Apesar disso, esses últimos materiais são muito instáveis e apresentam toxicidade

alarmante (casos contendo chumbo), tornando necessária a busca por alternativas que propiciem propriedades similares. Neste caso, as perovskitas óxidas são diferenciais devido a versatilidade de composição e devido a sua maior estabilidade. Porém, elevados valores de *band gap* limitam as opções viáveis para esta aplicação. Com relação às duas perovskitas principalmente estudadas nesse trabalho, LaFeO_3 e LaCoO_3 , elas aparentam possuir um *band gap* compatível com o requerido para esses dispositivos, inferior ao normalmente demonstrado por perovskitas óxidas mais bem estabelecidas como o BiFeO_3 . Apesar de alguns trabalhos já terem observado resposta fotovoltaica em ambos os sistemas, foram utilizadas configurações experimentais bastante diferentes das naturalmente empregadas para células solares de terceira geração. Portanto, uma avaliação mais detalhada desses materiais em dispositivos contendo transportadores e com testagem sob condições normalizadas pelo padrão internacional ainda são necessárias [42].

Para que tais materiais sejam investigados, células solares deverão ser construídas com base em diversas camadas de filmes finos. A qualidade dessas camadas irá impactar decisivamente na resposta do dispositivo construído, tanto para esta aplicação (fotovoltaico) quanto para aplicação anteriormente discutida (eletrocatalise). Tendo em vista a necessidade de se desenvolver e aplicar métodos eficientes e simples para a produção desses materiais, as estratégias e técnicas que já vem sendo utilizadas para deposição, bem como as oportunidades de estudo serão apresentados no próximo tópico.

2.11 Filmes finos de perovskitas

Perovskitas em dimensão nanométrica, principalmente na forma de filmes finos, têm despertado interesse na literatura tanto para a aplicação em catálise de *OER* quanto para a construção de dispositivos fotovoltaicos. O desenvolvimento e aperfeiçoamento de métodos simples e eficientes para a produção desses materiais ainda é bastante desafiador. Uma das principais desvantagens da utilização de perovskitas para processos eletroquímicos baseia-se na elevada resistividade desses compostos quando comparada a ligas metálicas, carbetos e fosfetos [25,179]. Portanto, é importante utilizar-se de

estratégias para a produção dos eletrocatalisadores que reduzam os efeitos relacionados a isso. Além disso, sua atividade também é fortemente dependente da área exposta e, conseqüentemente, da quantidade de sítios ativos na superfície catalítica [180]. O desenvolvimento de nanomateriais é importante neste sentido, pois atua na melhoria das propriedades sensíveis à área superficial, como as catalíticas e sensoras [181].

Para eletrocatalisadores na forma de partículas, materiais suporte podem ser empregados na produção dos eletrodos como mecanismo de aumento de área superficial [182–186]. São requisitos de um suporte adequado possuir elevada área superficial; resistência à degradação e elevada condutividade elétrica [187–190]. O uso de materiais com atividade eletroquímica a base de carbono ou dispersos nesse suporte é uma das formas mais comuns para aumento das taxas de reação [9,26,119–121]. Catalisadores imobilizados em carbono, porém, sofrem um efeito considerável de corrosão e envenenamento por subprodutos gerados durante a reação, normalmente perdendo atividade com o tempo de eletrocatalise [77].

Os materiais produzidos na forma de partículas, sejam elas suportadas ou não, devem ser imobilizados no eletrodo de trabalho para transferência de corrente necessária para a reação de oxirredução. Os processos de imobilização incluem, principalmente, o uso de polímeros ligantes como o *Nafion*®, a base de tetrafluoroetileno sulfonado [10,23,27]; *Teflon*®, politetrafluoretileno – *PTFE* [11,116]; ou a mistura de ambos [191]. É conhecido, entretanto, que esses polímeros levam a um aumento da resistência ao transporte de cargas e também bloqueiam os sítios ativos do catalisador, reduzindo significativamente sua eficiência [192]. Essa é uma razão para que quase todos os trabalhos da literatura envolvendo partículas utilizarem de algum suporte a base de carbono (negro de fumo, por exemplo) com finalidade de minimizar as perdas por resistência. Porém, esses suportes tendem a sofrer envenenamento e/ou degradação no eletrólito, como há pouco comentado. O crescimento direto do catalisador sobre o substrato na forma de filmes, por exemplo, é uma estratégia interessante para se evitar que tais processos de barreira difusional aconteçam,

enquanto a resistência não é tão impactada controlando-se espessura do filme na deposição [11,77].

Cabe lembrar que a melhoria nas propriedades de perovskitas pela produção de filmes finos não se limita à aplicação eletrocatalítica. As propriedades fotovoltaicas são também bastante sensíveis ao processo de produção empregado e à espessura do material final [48,50]. Alguns estudos pioneiros no uso de perovskitas óxidas se basearam em pós, cristais espessos e pastilhas, com coleta de fotocorrente bastante modestas, variando-se de pico a nanoamperes [31,51]. Aumento em duas ordens de grandeza foi obtido quando se trabalhou no mesmo sistema com filmes finos, atribuído à menor resistência ao transporte de cargas no material [50].

O desenvolvimento de nanomateriais em duas dimensões continua a ser um avanço tecnológico necessário em vias da obtenção de filmes homogêneos, reproduzíveis e com microestrutura controlável [193]. É particularmente desafiador obter filmes poliatômicos em sistemas com várias camadas, mantendo-se uma boa homogeneidade para os mesmos e garantindo-se controle de espessura, principalmente quando o processo de obtenção dos filmes é pautado em técnicas simples de deposição, como aqueles baseados em solução. Em especial, os compostos LaFeO_3 e LaCoO_3 já foram obtidos na forma de filmes finos por algumas técnicas, mas ainda existem diversos limitantes a serem vencidos para sua produção. A seguir, o estado da arte atual para a produção desses materiais na forma de filmes será apresentado com maiores detalhes.

2.12 Filmes finos de LaFeO_3 e LaCoO_3

Na Tabela 2.2 foram sistematizadas as informações das publicações que reportam a produção de filmes de LaFeO_3 e LaCoO_3 . A forma dessas perovskitas (filmes espessos ou finos); o método de preparo e a finalidade pelo qual foram produzidos também são apresentados. Ressalta-se que referências estabelecidas na área de nanomateriais consideram um filme fino aquele que possui uma dimensão menor que cem nanômetros [194], mas espessura em escala submicrométrica também se enquadram nessa definição.

Tabela 2.2 – Resumo dos principais resultados reportados na literatura para produção de filmes de LaFeO₃ e LaCoO₃. (continua)

Substrato	Técnica	Forma	Aplicação	Ref.
Perovskita: LaFeO₃				
Al ₂ O ₃	Recobrimento por pintura	Filmes espessos	Sensor	[99]
TiO ₂ /ITO	<i>Spin coating</i> de géis contendo partículas de LaFeO ₃ obtidas por solvotermal	Não especificada	Fotocatalisador	[100]
Vidro, Al ₂ O ₃	Mergulho em solução com esferas de poliestireno em suspensão	Filmes finos porosos	Sensor	[193]
Pd-MgAl ₂ O ₄ (suporte)	Deposição atômica a <i>laser</i>	Filmes finos de LaFeO ₃ ao entorno das partículas do suporte	Catalisador	[195]
Nb:SrTiO ₃	Deposição por <i>laser</i> pulsado	Filmes finos	Estudo das propriedades magnéticas	[196]
FTO	Mergulho em solução (sol-gel)	Filmes espessos	Fotoeletrocatalisador	[82]
SrTiO ₃	Deposição por <i>laser</i> pulsado	Filmes finos	Eletrocatalisador	[21]

Tabela 2.2 – Resumo dos principais resultados reportados na literatura para produção de filmes de LaFeO_3 e LaCoO_3 . (continuação)

Substrato	Técnica	Forma	Aplicação	Ref.
Platina	<i>Spin coating</i> de resinas obtidas pelos precursores poliméricos	Filmes finos	Estudo das propriedades dielétricas	[81]
SrTiO_3	Deposição por <i>laser</i> pulsado	Filmes espessos	Estudo da influência do método de preparo do alvo para a deposição dos filmes	[197]
SrTiO_3 e Nb:SrTiO_3	Deposição via <i>laser</i> pulsado	Filmes finos	Estudo das propriedades fotovoltaicas	[178]
Perovskita: LaCoO_3				
LaAlO_3	Deposição Polimérica Assistida	Filmes finos	Fotocatalisador	[198]
Vidros com diferentes especificações	Deposição epitaxial de camadas em fluxo	Filmes finos	Estudo do método de deposição para óxidos complexos	[199]
LaAlO_3	Deposição por <i>laser</i> pulsado	Filmes finos	Avaliação das propriedades ferromagnéticas	[200]
SrTiO_3 e LaAlO_3	Deposição por <i>laser</i> pulsado	Filmes finos	Avaliação das propriedades ferromagnéticas	[201]

Tabela 2.2 – Resumo dos principais resultados reportados na literatura para produção de filmes de LaFeO₃ e LaCoO₃. (continuação)

Substrato	Técnica	Forma	Aplicação	Ref.
LaAlO ₃	Não especificado	Filmes finos	Avaliação das propriedades ferromagnéticas	[202]
SrTiO ₃ e (La,Sr)(Al,Ta)O ₃	Deposição por <i>laser</i> pulsado	Filmes finos	Avaliação das propriedades ferromagnéticas	[203]
SiO ₂	Combinação da deposição de vapor químico e método sol-gel	Filmes finos	Avaliação das propriedades ópticas e elétricas	[204]
LaAlO ₃	Deposição por <i>laser</i> pulsado	Filmes finos	Avaliação das propriedades ferroelétricas da heterojunção Sr-LaCoO ₃ /Pb(Zr,Ti)O ₃ / Sr-LaCoO ₃	[205]
Vidro	Pulverização por feixe de íons	Filmes finos	Avaliação do método de deposição e das propriedades elétricas	[206]
Silício	<i>Spin coating</i> dos cátions solubilizados em polietilenoglicol	Filmes finos a espessos	Avaliação do método de deposição	[207]
Silício	<i>Spin coating</i> de solução catiônica em ácido acético	Filmes finos	Avaliação do método de deposição de LaCoO ₃ :Sr	[208]

Tabela 2.2 – Resumo dos principais resultados reportados na literatura para produção de filmes de LaFeO₃ e LaCoO₃. (continuação)

Substrato	Técnica	Forma	Aplicação	Ref.
MgO e LaAlO ₃	Deposição de vapor metalorgânico	Filmes finos	Avaliação do método de deposição	[209]
ZrO ₂ :Y	Pulverização catódica à elevada temperatura	Filmes finos	Sensor	[98]
SrTiO ₃	Deposição Polimérica Assistida via <i>spin coating</i> , utilizando-se de polietilenoimina como carreador catiônico	Filmes finos	Avaliação do método de deposição e sua influência na estrutura do LaCoO ₃	[210]
LaAlO ₃	Deposição Polimérica Assistida via <i>spin coating</i> , utilizando-se de polietilenoimina como carreador catiônico	Filmes finos	Avaliação do método de deposição e sua influência na estrutura do LaCoO ₃	[211]
LaSrAlO ₄ , LaAlO ₃ , SrTiO ₃ e (LaAlO ₃) _{0,3} (Sr ₂ AlTaO ₆) _{0,7}	Deposição Polimérica Assistida via <i>spin coating</i> , utilizando-se de polietilenoimina como carreador catiônico	Filmes finos	Avaliação da estrutura e propriedades ópticas para aplicação como fotocatalisador	[101]

Tabela 2.2 – Resumo dos principais resultados reportados na literatura para produção de filmes de LaFeO₃ e LaCoO₃. (continuação)

Substrato	Técnica	Forma	Aplicação	Ref.
ZrO ₂ :Y	Deposição Polimérica Assistida via <i>spin coating</i> , utilizando-se de metoxietanol e polietileno glicol	Filmes finos	Catalisador para decomposição de NO	[97]
LaAlO ₃ , (La,Sr)(AlTa)O ₃ e SrTiO ₃	Deposição por <i>laser</i> pulsado	Filmes finos	Estudo da variação estrutural mediante a presença de vacâncias de oxigênio	[212]
Vidro	Deposição de vapor químico	Filmes finos	Oxidação catalítica do etanol e monóxido de carbono	[96]
SrTiO ₃	Deposição por <i>laser</i> pulsado	Filmes finos	Isolador magnético	[213]
YAlO ₃ , LaAlO ₃ , NdGaO ₃ , SrTiO ₃ , DyScO ₃ , KTaO ₃	Deposição por <i>laser</i> pulsado	Filmes finos	Avaliação do efeito das vacâncias de oxigênio na estrutura e nas propriedades magnéticas	[92]
Sílica	<i>Dip-coating</i> em precursores preparados pelo método sol-gel	Filmes finos	Avaliação do método de deposição	[214]
SrTiO ₃	Deposição por <i>laser</i> pulsado	Filmes finos	Avaliação das propriedades magnéticas	[215]

Tabela 2.2 – Resumo dos principais resultados reportados na literatura para produção de filmes de LaFeO_3 e LaCoO_3 . (continuação)

Substrato	Técnica	Forma	Aplicação	Ref.
Si, SrTiO_3 (camada intermediária)	Crescimento epitaxial por feixe molecular	Filmes finos	Avaliação das propriedades magnéticas	[216]
MgO	Pulverização catódica magnética	Filmes finos	Estudo da difusão iônica entre as camadas	[217]
Silício	Deposição de complexos metálicos via <i>spin coating</i>	Filmes finos	Estudo do método de deposição e estabilidade química das camadas na interface	[218]
$(\text{LaAlO}_3)_{0,3}(\text{SrAl}_{0,5}\text{Ta}_{0,5}\text{O}_3)_{0,7}$	Deposição via <i>laser pulsado</i>	Filmes finos	Avaliação das propriedades magnéticas	[219]
Vidro	<i>Dip-coating</i> em precursor preparado via sol-gel	Filmes finos	Avaliação da técnica de difração de raios X em duas dimensões para caracterização dos filmes	[220]
$\text{ZrO}_2\text{:Y}$	<i>Spin coating</i> de precursores preparados via sol-gel modificados com polietileno glicol	Filmes finos porosos	Avaliação dos efeitos microestruturais resultantes da modificação com polietilenoglicol	[59]

Tabela 2.2 – Resumo dos principais resultados reportados na literatura para produção de filmes de LaFeO₃ e LaCoO₃. (continuação)

Substrato	Técnica	Forma	Aplicação	Ref.
La _{0,67} Sr _{0,33} MnO ₃ (camada intermediária) sob SrTiO ₃ , (LaAlO ₃) _{0,3} (Sr ₂ AlTaO ₆) _{0,7} e LaAlO ₃	Deposição via <i>laser</i> pulsado	Filmes finos heteroestruturados	Avaliação das propriedades eletrocatalíticas	[53]
SrTiO ₃ , (LaAlO ₃) _{0,3} (Sr ₂ AlTaO ₆) _{0,7} e LaAlO ₃	Deposição via <i>laser</i> pulsado	Filmes finos	Avaliação das propriedades magnéticas	[221]
SrTiO ₃	Deposição via <i>laser</i> pulsado	Filmes finos	Avaliação do método de deposição (multicamadas)	[123]
Silício e LaAlO ₃	Deposição via <i>spin coating</i> e método dos precursores poliméricos; uso de polietilenoglicol para a esterificação	Filmes finos	Avaliação das propriedades elétricas e magnéticas	[57]
SrTiO ₃ , LaAlO ₃ e (La,Sr)(Al,Ta)O ₃	Deposição via <i>laser</i> pulsado	Filmes finos	Influência do substrato no estado de <i>spin</i> do átomo central	[107]
SrTiO ₃	Deposição via <i>laser</i> pulsado	Filmes finos	Avaliação das propriedades magnéticas	[222]

Tabela 2.2 – Resumo dos principais resultados reportados na literatura para produção de filmes de LaFeO_3 e LaCoO_3 . (continuação)

Substrato	Técnica	Forma	Aplicação	Ref.
LaAlO_3 , SrTiO_3 e $(\text{LaAlO}_3)_{0,29}(\text{SrAl}_{0,5}\text{Ta}_{0,5}\text{O}_3)_{0,71}$	Deposição via <i>laser</i> pulsado	Filmes finos	Influência das tensões superficiais no estado de <i>spin</i> do átomo central	[223]
$(\text{LaAlO}_3)_{0,3}(\text{SrAl}_{0,5}\text{Ta}_{0,5}\text{O}_7)_{0,7}$	Deposição via <i>laser</i> pulsado	Filmes finos	Estudo do ordenamento dos <i>spins</i> do átomo central na rede da perovskita	[106]
$(\text{LaAlO}_3)_{0,3}(\text{SrAl}_{0,5}\text{Ta}_{0,5}\text{O}_7)_{0,7}$	Deposição via <i>laser</i> pulsado	Filmes finos	Estudo da relação da tensão superficial com o estado de <i>spin</i> do átomo central	[87]
Aço inoxidável	Deposição Polimérica Assistida: precursor polimérico via <i>dip-coating</i>	Filmes espessos com grãos nanométricos	Células a combustível sólidas	[56]
SrTiO_3 , LaAlO_3 , $(\text{La,Sr})(\text{Al,Ta})\text{O}_3$, SrLaAlO_4	Deposição via <i>laser</i> pulsado	Filmes finos	Avaliação das propriedades magnéticas	[108]
SrTiO_3	Deposição via <i>laser</i> pulsado – Sr:LaCoO_3	Filmes finos	Propriedades magnéticas e elétricas da perovskita	[91]

Tabela 2.2 – Resumo dos principais resultados reportados na literatura para produção de filmes de LaFeO₃ e LaCoO₃. (conclusão)

Substrato	Técnica	Forma	Aplicação	Ref.
ZrO ₂ :Y	Deposição via plasma a baixa pressão – Sr:LaCoO ₃	Filmes espessos e macroporosos	Cátodo para células a combustível	[73]
SrTiO ₃	Deposição Polimérica Assistida: <i>spin coating</i> de cátions solubilizados em solução contendo polietilenoimina e ácido etilenodiaminotetracético	Filmes finos	Avaliação das propriedades fotocondutivas	[224]
Silício (tipo <i>n</i>)	Deposição via <i>laser</i> pulsado – Sr:LaCoO ₃	Filmes finos	Avaliação das propriedades fotovoltaicas da junção <i>p-n</i>	[175]

Fonte: Próprio autor.

Os dados apresentados na Tabela 2.2 demonstram o interesse de vários pesquisadores pela produção de filmes finos de LaFeO_3 e LaCoO_3 para as mais diferentes aplicações. Particularmente, a perovskita baseada em ferro foi pouco explorada comparada a de cobalto. Isto se deve ao fato do composto LaCoO_3 apresentar propriedades magnéticas [200–203,213,216,219] e elétricas [204,206] bastante peculiares, o que fomentou seu estudo e aplicação na forma de filmes na última década. Os mais diversos substratos já foram avaliados para a produção desses filmes, com destaque para o SrTiO_3 e derivados por dopagem [21,101,196,197,201,210,215,224].

Para o LaFeO_3 , o uso de *FTO* foi avaliado em apenas um trabalho [82], em que se utilizou de mergulho simples do substrato em solução obtida pelo método sol-gel. Filmes finos não foram obtidos por esse mecanismo, visto que a espessura obtida atingiu escala micrométrica. De fato, a utilização de filmes de LaFeO_3 como eletrocatalisadores para *OER* foi atribuída a apenas dois trabalhos [53,82] com base na revisão realizada, em que um deles é referente a este filme espesso produzido sobre *FTO*. Um sobrepotencial de aproximadamente 975 mV a 200 $\mu\text{A cm}^{-2}$ foi obtido nas condições utilizadas (vide Tabela 2.1). O segundo estudo [53] apresentou a produção de filmes finos por deposição via *laser* pulsado em substrato de SrTiO_3 , técnica e substrato com destaque na literatura. Os resultados eletrocatalíticos para este caso demonstram sobrepotencial aproximado de 1380 mV para obtenção de 5 mA cm^{-2} , ou seja, os valores de sobrepotenciais para ambos os casos são consideravelmente elevados. Nota-se ainda na Tabela 2.2 que um único estudo reportou o uso de LaFeO_3 para aplicação fotovoltaica [178]; o filme foi crescido por deposição via *laser* pulsado sobre SrTiO_3 e Nb:SrTiO_3 e demonstrou propriedades pertinentes à esta aplicação.

Com relação ao LaCoO_3 , os trabalhos variam desde de um estudo fundamental de suas propriedades [107] e dos métodos de deposição empregados [199,207,209] a aplicações robustas como sensores para monóxido de carbono [225]. A produção de filmes finos para aplicação em eletrocatalise de *OER*, em específico, foi atribuída a somente um trabalho [53], em que filmes finos de LaCoO_3 foram depositados sobre uma camada intermediária de

$\text{La}_{0,67}\text{Sr}_{0,33}\text{MnO}_3$ e, posteriormente, sobre SrTiO_3 , $(\text{LaAlO}_3)_{0,3}(\text{Sr}_2\text{AlTaO}_6)_{0,7}$ e LaAlO_3 . O sobrepotencial obtido para a melhor condição – referente ao uso de $(\text{LaAlO}_3)_{0,3}(\text{Sr}_2\text{AlTaO}_6)_{0,7}$ como substrato – foi consideravelmente baixo, 340 mV, porém a uma densidade de corrente bastante pequena ($50 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$). Cabe ressaltar que não foram encontrados estudos que reportem a preparação deste material na forma de filmes sobre substrato de *FTO*; e o único trabalho encontrado para aplicação fotovoltaica – $\text{Sr}:\text{LaCoO}_3$ – foi preparado por deposição via *laser* pulsado [175].

A técnica de deposição por *laser* pulsado se destaca dentre as apresentadas para a produção tanto do LaCoO_3 quanto para o LaFeO_3 . Esta se baseia na incidência de um *laser* de alta potência sobre alvo com a composição que se deseja preparar o filme; o material é pulverizado (usualmente sobre vácuo) e deposita-se sobre o substrato de interesse [122,226]. Este método é reconhecido pela sua eficiência no controle de espessura; filmes de algumas dezenas de nanômetros à escala micrométrica podem ser obtidos controlando-se os parâmetros de deposição [226,227]. Apesar das vantagens notáveis, pode ser considerado oneroso quando comparado a métodos baseados em deposição por solução, uma vez que requer um aparato experimental comparativamente mais robusto.

Os métodos de deposição em solução também têm ganhado destaque conforme o observado na Tabela 2.2. Eles se baseiam na deposição de uma solução contendo os cátions precursores e, usualmente, utilizam-se de um polímero carreador, seja ele o solvente líquido para os cátions [207] ou também um componente em solução aquosa [81]. Estratégias de deposição que utilizam esse mecanismo são usualmente referenciadas como *Deposição Polimérica Assistida* [101,211,224]. A presença de polímeros nessas técnicas é importante por promover processabilidade devido ao ganho controlado de viscosidade [228,229]; bem como pode permitir a obtenção de fases complexas após calcinação devido a sítios de complexação catiônica [55]. Ao se utilizar de uma técnica de deposição adequada (rotação – *spin coating* [57,59,81,97,101,207,208]; mergulho a taxas controladas – *dip-coating* [56,214,220], dentre outras), consegue-se uma dispersão polimérica

homogênea sobre o substrato e, após calcinação, a obtenção de filmes cerâmicos [54].

Baseando-se nesta estratégia, a grande maioria dos trabalhos solubilizam os cátions em polímeros líquidos como o polietilenoglicol de baixa massa molar ($\sim 400 \text{ g.mol}^{-1}$) [207] e de géis sintetizados pela técnica de sol-gel [59,82,214,220]. Um outro método ainda pouco aplicado para preparo dos precursores para a deposição de filmes de LaCoO_3 e LaFeO_3 é a técnica dos precursores poliméricos [56,57,81]. Em condições adequadas, este método pode propiciar elevada homogeneidade química para a produção de fases cerâmicas complexas, na forma de filmes ou partículas, aliada a baixo custo e simplicidade de processo [55,228]. A seguir, uma revisão mais detalhada será realizada sobre esse método para o preparo de precursores, bem com os processos de preparo dos filmes a partir deles.

2.13 Método dos precursores poliméricos e deposição via *spin coating*

O método dos precursores poliméricos é, sem dúvidas, um dos métodos mais simples, eficientes e estabelecidos para a produção de pós cerâmicos [230]. Este método foi desenvolvido primordialmente por Maggio Pechini [54], sendo aperfeiçoado com o tempo para a obtenção de óxidos cerâmicos complexos com elevada homogeneidade química [55]. A versatilidade desta rota de produção baseia-se na possibilidade de utilizá-la também para produção de filmes, finos a espessos, a depender dos parâmetros de processo, da técnica de deposição e dos requisitos para aplicação [228,231,232]. A Figura 2.8 explica esse método de forma simplificada. Particularmente, a Figura 2.8-a esquematiza de forma simplificada este método e como ele pode ser empregado para a produção de precursores de óxidos em geral. A Figura 4.1-b, por outro lado, apresenta uma das formas em que esses precursores podem ser utilizados no preparo dos filmes, discussão que será realizada na sequência.

Em suma, o método baseia-se na preparação de complexos metálicos a partir de um ácido orgânico, sendo o ácido cítrico o mais usual. Os citratos de cada cátion são produzidos individualmente e posteriormente misturados entre

si em proporções adequadas para a obtenção da fase cerâmica de interesse [55,230]. Nesta etapa, um excesso de ácido orgânico é utilizado para que se garanta a complexação dos íons em solução [233].

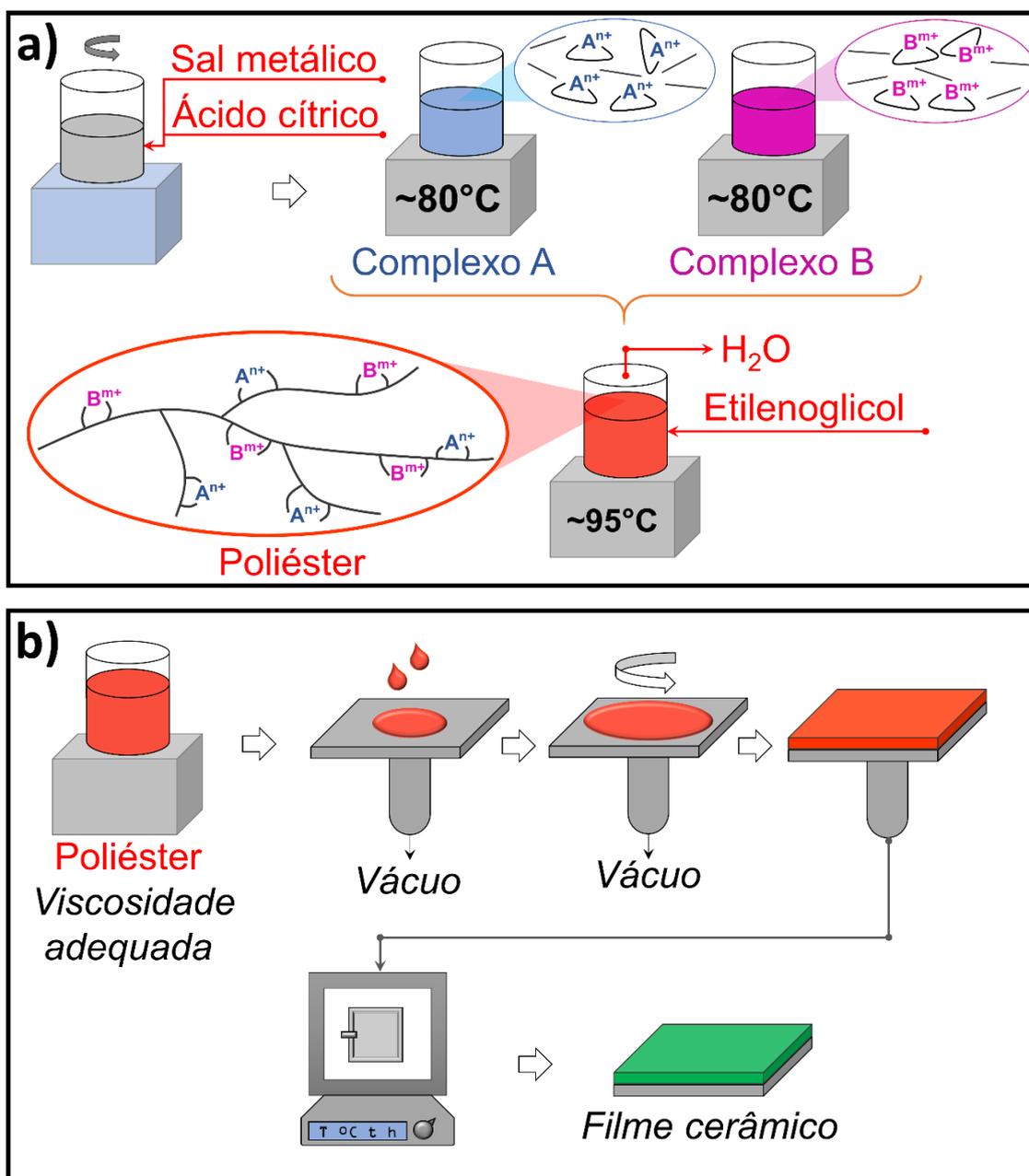


Figura 2.8 – Esquemas:

a) preparação dos precursores cerâmicos pelo método dos precursores poliméricos;

b) deposição dos precursores via *spin coating*.

Fonte: Próprio autor.

Após a mistura dos citratos, um álcool poli-hidroxilado é utilizado como agente polimerizante. Reações de esterificação ocorrem entre álcool, citrato e ácido remanescente, com a formação de um poliéster e eliminação de água, seguindo uma típica reação de polimerização por condensação [54,55]. A formação do poliéster com base nos citratos previamente preparados permite a aquisição de um polímero com dispersão catiônica a nível molecular [55]. Etilenoglicol é um dos dióis mais utilizados neste processo [56,81,148,149].

À medida que a reação avança pela evaporação de água, a viscosidade da solução precursora aumenta, podendo ser controlada com facilidade mediante a este processo [228]. Quando se atinge uma viscosidade desejada para deposição, técnicas de recobrimento já citadas são empregadas para o preparo dos filmes.

Dentre os métodos de deposição, a técnica de *spin coating* se destaca pela obtenção de filmes bastante finos comparada às técnicas de mergulho [234], além da facilidade do processo e exímio controle dos parâmetros de operação [235]. A Figura 2.8-b esquematiza a aplicação dessa técnica, utilizando-se de soluções previamente preparadas pelo método dos precursores poliméricos. De forma simplificada, um sistema de vácuo sustenta o substrato sobre o suporte de rotação. O substrato recebe o precursor polimérico que, após rotação sob velocidade e tempo planejados, permite a produção de um filme polimérico homogêneo [235]. Este filme “intermediário” é posteriormente calcinado, de forma a eliminar a fração orgânica e propiciar a cristalização do filme cerâmico [54].

Para a obtenção de filmes cerâmicos homogêneos e sem trincas que comprometam a estabilidade do filme, o processo dos precursores poliméricos é sensível à reologia do precursor, gravimetria, condições de aquecimento, afinidade com o substrato, atmosfera de calcinação e velocidade de rotação [74]. Esses parâmetros devem ser, portanto, avaliados e otimizados para que se obtenha filmes com qualidade adequada a aplicação, seja ela eletroquímica ou fotovoltaica.

Maggio Pechini nomeou seus precursores em sua patente [54] como “resinas” e, a partir disso, esse termo se tornou bastante usual para se referir

aos poliésteres obtidos por este método [229,231] e será o termo doravante empregado neste trabalho por simplicidade. Cabe ressaltar que uma outra potencialidade pouco explorada neste conjunto de métodos (precursor polimérico com deposição via *spin coating*) é a combinação da resina com modificadores poliméricos, os quais podem impactar nas características morfológicas dos filmes após a calcinação. O uso de outros polímeros, mais complexos, ou mesmo modificações do método tradicional com macromoléculas adequadas são estratégias conhecidas como método dos precursores poliméricos de segunda geração [55]. Essas modificações permitem, principalmente, o controle de morfologia dos materiais obtidos e se situam hoje na fronteira do conhecimento sobre o preparo de materiais óxidos por solução [55]. Na sequência, uma revisão de alguns modificadores e sua potencialidade de uso para filmes finos será apresentada com maiores detalhes.

2.14 Modificadores poliméricos

A combinação de outros polímeros junto a precursores em solução tem sido apresentada na literatura [193,236], com alterações significativas na morfologia dos filmes após a calcinação. O uso de polímeros de sacrifício, insolúveis, junto aos precursores tem permitido a obtenção de estruturas de LaFeO_3 , por exemplo, com aglomerados macroporosos altamente ordenados, com morfologia na forma de colmeia [193,236]. Suspensões compostas de esferas de poliestireno e uma fase alcoólica composta de etilenoglicol e metanol, com cátions diluídos, permitiram a obtenção de poros com geometria definida e ordenada após calcinação. Essa morfologia é vantajosa no preparo de catalisadores, garantindo maior interface entre o meio reacional e superfície catalítica [236].

Outra vertente interessante para se alterar a morfologia dos filmes é utilizar-se de polímeros hidrossolúveis junto aos precursores [58,59]. Em especial, dois polímeros se destacam para este fim: polietilenoglicol de elevada massa molar ($\sim 2000 \text{ g.mol}^{-1}$) – PEG 2000; e os anfifílicos da família dos *Pluronic*®. A Figura 2.9 apresenta a fórmula molecular desses polímeros, onde os meros que os constituem podem ser observados [237,238].

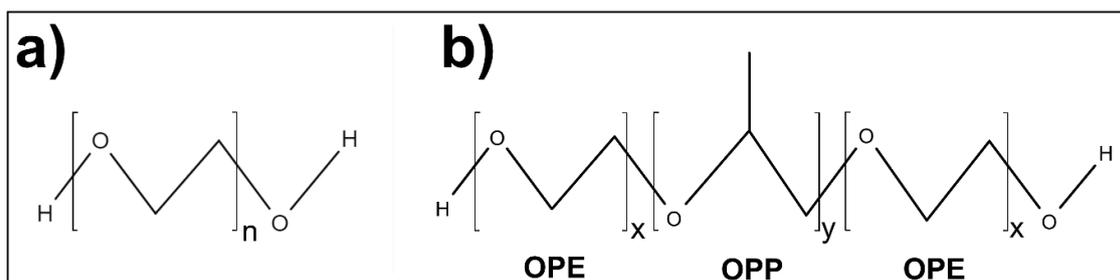


Figura 2.9 – Representação da fórmula molecular:

a) PEG 2000;

b) *Pluronic*®.

Fonte: Próprio autor.

Conforme pode ser visualizado na Figura 2.9-a, o PEG 2000 é um polímero com base na repetição do óxido de etileno ($-\text{O}-(\text{CH}_2)_2-$). A solubilidade do PEG 2000 pode ser explicada por esse apresentar uma quantidade elevada de átomos de oxigênio na cadeia; um átomo de oxigênio para cada dois átomos de carbono desconsiderando-se as hidroxilas terminais [239]. Esta característica permite ligação de hidrogênio com a água e conseqüente solubilidade [240]. Portanto, mesmo a cadeia principal repetindo periodicamente grupamentos do tipo éter, que são caracterizados por possuírem baixa polaridade [240,241], solubilidade em água é assegurada por este fenômeno.

O PEG 2000 já foi empregado em meio a precursores obtidos por solução para a produção de filmes finos [58,59,207]. Em particular, foi determinado um aumento significativo da rugosidade dos filmes, utilizando-se de precursores com base em uma mistura de complexos metálicos e PEG 2000 para a produção do LaCoO_3 [207]. Outros trabalhos combinaram este polímero à solução sol-gel e filmes finos porosos de LaCoO_3 e Sr-LaCoO_3 foram obtidos [58,59]. Utilizando-se de PEG 2000 como modificador, foi demonstrado que filmes nesses sistemas apresentaram atividade catalítica para decomposição de NO superior que os filmes não modificados [97]. Uma revisão na *Web of Science* e *Scopus* (utilizando-se a ferramenta de busca de periódicos da CAPES), porém, indica que a combinação deste polímero com resinas obtidas pelo método dos precursores poliméricos ainda não foi reportada; assim como filmes de LaBO_3 modificados dessa forma ainda não tiveram sua atividade eletrocatalítica avaliada para OER em específico.

Outra vertente de polímeros com potencialidade para uso como modificadores são os anfifílicos da família dos *Pluronics*®, com fórmula molecular apresentada na Figura 2.9-b. Com complexidade química bastante superior ao primeiro caso, essas macromoléculas são, de fato, copolímeros em bloco [238]. Isto significa que esses copolímeros são constituídos de dois ou mais blocos que possuem propriedades físico-químicas (solubilidade, reatividade em solventes, dentre outras) bastante distintas entre si e que se repetem periodicamente na cadeia [242–244]. Em especial, os *Pluronics*® são copolímeros tribloco [238], possuindo configuração do tipo *A–B–A*. Os blocos *A* e *B* se diferenciam consideravelmente em termos de solubilidade e são interconectados entre si por ligações fortes, covalentes, que se mantêm mesmo em solução [245]. Em especial, o bloco *A* nestes polímeros é um oxido de polietileno (*OPE*) enquanto o bloco *B* um óxido de polipropileno (*OPP*); como consequência, *Pluronics*® são copolímeros de cadeia linear com pontas de alta polaridade e centro de baixa polaridade [237]. A proporção dos grupos *OPP* e *OPE* na cadeia ($OPE_x - OPP_y - OPE_x$, com variação de *x* e *y*) pode ser alterada de acordo com a especificação do copolímero [238].

A aplicação dessas macromoléculas na literatura em sínteses óxidas é basicamente para a produção de pós mesoporosos em geral [61–63,65,66,246,247] e surfactante não iônico para sistemas particulados [60–64,247–249]. Perovskitas no sistema $LaBO_3$ (*B* = Fe, Co) já foram obtidas junto a *Pluronics*®, porém, para a preparação de pós e pastilhas [61,66,246–250] somente.

Cabe enfatizar que uma revisão bibliográfica sistemática na *Web of Science* e *Scopus* revelou que não existem relatos que reportem o uso de *Pluronics*® para a produção de filmes de $LaFeO_3$ e $LaCoO_3$; bem como não há nenhum estudo que combine estes copolímeros com o método dos precursores poliméricos para qualquer sistema óxido, seja para a produção de partículas, seja para a deposição de filmes. O uso desse tipo de modificador seria vantajoso devido a possibilidade de obtenção materiais com área superficial elevada em decorrência de sua ação surfactante; enquanto o método dos precursores

poliméricos permite a obtenção de fases complexas em um sistema simples, eficiente, de baixo custo e baixa toxicidade [55].

Dadas essas vantagens, foi realizada uma nova revisão sistemática do uso de *Pluronic*® junto ao método dos precursores poliméricos visando a deposição de qualquer filme fino de óxidos metálicos sobre *FTO*. Não foi encontrado nenhum relato baseado nas buscas feitas na *Web of Science* e *Scopus*, empregando-se a ferramenta de busca de periódicos da CAPES e, posteriormente, o Google Acadêmico. Após, a revisão sistemática se estendeu também para os principais sistemas de patentes. Foi realizada a busca sistematizada por essas informações nas seguintes bases de dados especializadas: Instituto Nacional da Propriedade Industrial; *United States Patent and Trademark Office*; *European Patent Office* e *Derwent Innovations Index*, com os termos de busca elencados de acordo com a classificação internacional de patentes. Não foi encontrado nenhum relato, seja ela publicação ou patente, em que o uso combinado do método dos precursores poliméricos e *Pluronic*® aconteceu visando-se a deposição de filmes finos de óxidos metálicos. Portanto, inovação evidente é passível de ser obtida se a combinação resultar em um processo que permita a obtenção de filmes óxidos com características melhoradas em algum aspecto quando comparadas ao método dos precursores poliméricos convencional. Nesse caso, o processo desenvolvido, a composição da resina precursora contendo *Pluronic*® e os filmes óxidos obtidos são passíveis de proteção intelectual.

Portanto, o presente trabalho visou explorar a preparação de filmes das perovskitas de LaCoO_3 e LaFeO_3 a princípio pelo método dos precursores poliméricos tradicional, visto que, este método já se mostrou eficiente na literatura para produzir filmes desses compostos [56,57,81], mas que ainda não haviam sido obtidos em substrato de *FTO* e nem avaliados para eletrocatalise de *OER* em específico. Posteriormente, foi foco deste trabalho de tese *modificar* este método de preparo dos precursores com ambos os polímeros, PEG 2000 e tipos específicos de *Pluronic*®, para assim averiguar o efeito dessas modificações na *morfologia* dos filmes obtidos e seus respectivos impactos na atividade eletrocatalítica dos mesmos. Concomitante ao uso de PEG 2000, em

que se espera a criação de filmes rugosos, o uso da química de defeitos foi também realizada pela substituição com estrôncio, com intuito de se determinar quais fatores seriam mais importantes para o eletrocatalisador nas condições experimentais: presença de defeitos estruturais ou modificação de superfície. Por último, dispositivos solares foram construídos com base nos métodos dos precursores poliméricos, com o efeito de modificações morfológicas já estabelecidas e com processo novo otimizado, visando finalmente averiguar (de forma exploratória) as propriedades fotovoltaicas de compostos no sistema LaBO_3 em configuração de células solares de terceira geração. Cabe ressaltar que, mais do que as aplicações propostas, o método de obtenção dos filmes é o principal pilar deste trabalho e é onde se encontra sua principal inovação tecnológica. Assim, a metodologia para se atingir cada um desses objetivos será detalhada no capítulo seguinte.

3 METODOLOGIA

A metodologia empregada para a produção e caracterização dos filmes de LaFeO_3 e LaCoO_3 será detalhada na sequência, bem como os métodos para construção dos eletrodos de trabalho (avaliação eletrocatalítica) e dos dispositivos fotovoltaicos. Posteriormente, serão descritas as configurações experimentais utilizadas para a testagem desses filmes em cada uma das aplicações.

3.1 Produção e caracterização das resinas precursoras

Os filmes de LaBO_3 ($B = \text{Fe}, \text{Co}$) foram produzidos pelo método dos precursores poliméricos seguindo modificações da patente de Maggio Pechini [54]. Para produção das resinas, foram solubilizados separadamente 2,5 g de nitrato de lantânio hexahidratado ($\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, Merck, 99,999%) e quantidades equimolares de nitrato de ferro nonahidratado ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, Synth, 98%) e nitrato de cobalto hexahidratado ($\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, Synth, 98%), cada qual em 100 mL de água deionizada. As soluções foram agitadas vigorosamente por pelo menos 30 min a 80 °C para garantia de solubilização total dos sais precursores.

A preparação dos citratos metálicos baseou-se na adição de ácido cítrico ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$, Synth, 99,5%) à cada solução preparada, utilizando-se proporção molar de cátions metálicos e ácido cítrico de 1:6. Os citratos foram agitados vigorosamente por pelo menos uma hora, na mesma temperatura utilizada para dissolução dos sais; e posteriormente misturados entre si. Neste ponto, a mistura reacional atingiu volume de aproximadamente 200 mL; e permaneceu sob agitação por mais 30 min na mesma temperatura para garantia da mistura adequada entre os citratos.

Etilenoglicol ($(\text{CH}_2)_2(\text{OH})_2$, Synth, 99,0%) em proporção mássica 40:60 (etilenoglicol/ácido cítrico) [148,149,251] foi adicionado para início das reações de esterificação. A temperatura foi então aumentada para cerca de 95 °C, cuidando-se para que o sistema não entrasse em ebulição. Água foi eliminada por evaporação na mesma medida que a mistura reacional ganhava viscosidade.

As resinas foram resfriadas à temperatura ambiente quando o sistema atingiu volume próximo a 50 mL.

As viscosidades das resinas foram então ajustadas a 10 ± 1 cP à temperatura ambiente mediante a adição ou remoção de água, com agitação vigorosa e aquecimento em ambos os casos. As viscosidades foram determinadas para este processo no viscosímetro de cilindros coaxiais Brookfield, modelo DV-I-Prime em regime oscilatório. Para algumas resinas selecionadas, as características reológicas foram confirmadas empregando-se reômetro Rheometric Scientific ARES, também baseado em cilindros coaxiais, com medidas realizadas à temperatura controlada de 25 °C e atmosfera de nitrogênio.

A proporção de óxido resultante com relação a massa de cada resina preparada foi determinada por tratamento térmico das mesmas à elevada temperatura, em triplicata. Cadinhos de alumina foram previamente limpos por imersão em ácido clorídrico a 10% v/v por 24 h e posteriormente sonicados em mistura de álcool isopropílico e acetona (50% v/v cada) em banho ultrassônico por 15 min. Os cadinhos foram posteriormente lavados com água deionizada em abundância, seguidos de secagem e aquecimento a 1000 °C. Os cadinhos limpos tiveram sua massa determinada em balança analítica, com manipulação realizada com pinça. Posteriormente, volume de 4 mL de resina foi adicionado em cada cadinho; com massa novamente aferida e, em seguida, tratados termicamente a 1000 °C. Para este processo, o aquecimento foi lento entre a temperatura ambiente e 150 °C (1°C min^{-1}), com intuito de evitar perdas da resina por ebulição vigorosa ou inchamento. Posteriormente, a taxa de aquecimento foi aumentada para 5°C.min^{-1} até que se atingisse 1000 °C, sem patamar de calcinação. Os produtos óxidos resultantes do tratamento térmico tiveram sua massa aferida junto ao cadinho após o resfriamento, permitindo a estimativa da proporção de óxido gerado com relação a massa das resinas de partida.

Modificadores poliméricos foram combinados às resinas de gravimetria baixa após ajuste de viscosidades. Para esses casos, PEG 2000 ($\text{H}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_n\text{OH}$, Sigma-Aldrich) e *Pluronic P123* ($\text{OPE}_{20}\text{OPP}_{70}\text{OPE}_{20}$, Sigma-Aldrich) foram adicionados na proporção de 25 mg de modificador para cada

mililitro de resina precursora à temperatura ambiente. As resinas modificadas foram então agitadas vigorosamente a 80 °C para garantia da solubilização total dos modificadores. As viscosidades foram novamente ajustadas no valor de 10 ± 1 cP por meio da mesma metodologia já descrita para as resinas convencionais. Para os precursores contendo *Pluronic P123*, bolhas foram formadas durante a agitação e aquecimento. Portanto, precursores contendo este copolímero foram preparados ao menos um dia antes das deposições para que as resinas ficassem em repouso, com tempo suficiente para o desprendimento das bolhas aprisionadas na fase líquida.

Resinas convencionais (sem modificador) e modificadas com *Pluronic P123* tiveram suas afinidades com o substrato *FTO* avaliadas mediante a análise de ângulo de contato. Foi utilizado o equipamento KSV CAM 101, com captura de dez fotos, uma a cada segundo. Resinas puras, com e sem modificador, foram também preparadas na ausência de cátions nas mesmas condições e avaliadas por esta técnica para comparação.

Visando confirmação da formação do poliéster, as resinas puras foram ainda caracterizadas via espectroscopia na região do infravermelho com Transformada de Fourier (*FT-IR*). Foi utilizado o equipamento Agilent Technologies Cary 630 com detector *ATR – Attenuated Total Reflection* (reflexão total atenuada), no intervalo de 4000 a 650 cm^{-1} . Para esta análise, a resina pura foi desidratada em dessecador por vinte e um dias, com troca diária do agente secante (sílica-gel).

Para estudo da influência dos defeitos e modificações estruturais nas propriedades do LaCoO_3 , substituição parcial do La^{3+} por Sr^{2+} foi realizada. Resina com cátions em proporção equimolar às primeiras foram preparadas, utilizando-se de nitrato de estrôncio ($\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$, Merck, 99%) em adição aos demais sais já citados. A composição foi planejada para obtenção da perovskita com estequiometria $\text{Sr}_{0,3}\text{La}_{0,7}\text{CoO}_3$. Modificadores poliméricos (PEG 2000 e *Pluronic P123*) também foram adicionados a essa resina, seguindo a mesma metodologia e proporções descritas anteriormente.

Para a etapa de construção da célula solar, resinas precursoras para o transportador de elétrons, ZnO, e buracos, NiO substituído com 15% (mol) de

Li^+ , também foram preparadas. Utilizou-se para tanto de nitrato de zinco hexahidratado ($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, Dinâmica, 96%); nitrato de níquel hexahidratado ($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, Vetec, 97%) e nitrato de lítio (LiNO_3 , Sigma-Aldrich, 99,0%), seguindo-se o procedimento já descrito. Todas essas resinas receberam *Pluronic P123* como modificador. Para esses casos, foi empregada metade da quantidade molar de cátions metálicos utilizada para o preparo das demais resinas, mantendo-se fixa a quantidade de complexante e polimerizante, pois se visava menor espessura para esses filmes.

3.2 Deposição dos filmes, construção dos eletrodos de trabalho e dispositivos fotovoltaicos

Os filmes foram depositados em substratos de *FTO* (Sigma-Aldrich, $\sim 7 \Omega \cdot \text{cm}^{-2}$) com 2,2 mm de espessura pela técnica de *spin coating*. Os parâmetros de processo foram mantidos fixos em 2500 rpm por 30 s. Anterior às deposições, os substratos foram limpos por sonicação durante 30 min em cada um dos seguintes solventes: água deionizada, álcool etílico, álcool isopropílico e acetona. Posteriormente, os substratos tiveram a superfície hidrofílica por imersão em solução aquosa contendo peróxido de hidrogênio e hidróxido de amônio, ambos a 15% v/v, durante meia hora a 60 °C.

Os materiais depositados foram calcinados em forno EDG 3000 a 600 °C por 2 h para eliminação do polímero e cristalização das fases cerâmicas de interesse. Para estes processos, tanto o aquecimento quanto o resfriamento ocorreram a uma taxa lenta de 1°C min^{-1} para se evitar o surgimento de trincas.

Todos os filmes foram depositados em substratos com tamanhos e áreas planejadas para confecção do eletrodo de trabalho (testes eletrocatalíticos) e dispositivos solares. Algumas áreas do substrato foram mantidas limpas, sem recobrimento, para permitir contato elétrico. Fita adesiva 3M Scotch foi utilizada para garantir que houvesse *FTO* exposto nas áreas reservadas a isso, sendo sempre removida após a deposição. A Figura 3.1 apresenta uma esquematização das dimensões do substrato e áreas a serem preservadas com *FTO* exposto tanto para a confecção dos eletrodos de trabalho para testes eletroquímicos quanto para construção de dispositivos fotovoltaicos.

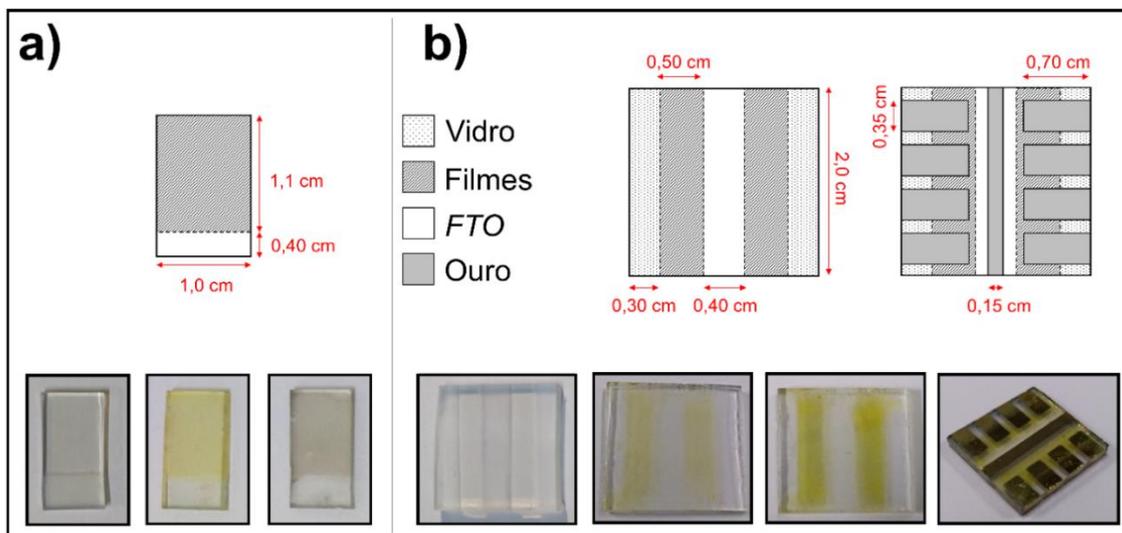


Figura 3.1 – Esquemas e fotografias:

a) construção dos eletrodos de trabalho para testes eletroquímicos;

b) construção do dispositivo fotovoltaico.

Fonte: Próprio autor.

Para a realização dos testes eletroquímicos, substratos com dimensões de aproximadamente $1,5 \text{ cm}^2$ foram utilizados. Borda de pelo menos 4 mm foi sempre preservada para o contato elétrico. Quando utilizado de múltiplas camadas, uma nova proteção foi realizada anterior a cada deposição.

A construção dos dispositivos fotovoltaicos baseou-se nos mesmos princípios, porém, foram construídos em uma área de aproximadamente 4 cm^2 . As bordas laterais dos substratos tiveram a camada de *FTO* removida mediante à reação com zinco metálico em pó e ácido clorídrico 2 M, de forma que vidro ficou exposto nessas regiões. A área central da célula (espessura de 4 mm) foi protegida, mantendo *FTO* sem filmes nessas regiões para propiciar contato elétrico. Similar aos eletrodos de trabalho, casos em que mais de uma deposição foi realizada, a região a ser mantida sem filme foi sempre protegida com fita adesiva anterior a uma nova deposição. Ao final, eletrodo de ouro foi depositado por pulverização catódica (Balzers Sputter Coater SCD 004, 30 mA de corrente por 10 min), utilizando-se de máscara com desenho específico conforme apresentado na Figura 3.1. Cada dispositivo fotovoltaico construído operou com até oito células solares individuais, permitindo análises em réplicas.

3.3 Condições avaliadas como eletrocatalisadores e empregadas para construção dos dispositivos fotovoltaicos

Um resumo dos filmes avaliados como eletrocatalisadores para *OER* neste trabalho e a nomenclatura adotada é apresentado na Tabela 3.1. O estudo da influência do número de camadas contou com deposição de resinas obtidas pelo método tradicional e as modificadas com *Pluronic P123*. Para esses casos, o processo de deposição há pouco descrito foi repetido até que se atingisse três e cinco camadas de óxido, com calcinação entre cada nova deposição. Ademais, também foram investigadas perovskitas de LaCoO_3 substituídas com estrôncio, as quais foram modificadas com PEG 2000 e *Pluronic P123*.

Tabela 3.1 – Resumo dos filmes investigados como catalisadores para *OER*.

Nomenclatura	Composição	Deposições	Modificador
$\text{LaFeO}_3\text{-P-1C}$	LaFeO_3	Uma	<i>Pluronic P123</i>
$\text{LaFeO}_3\text{-P-3C}$	LaFeO_3	Três	<i>Pluronic P123</i>
$\text{LaFeO}_3\text{-P-5C}$	LaFeO_3	Cinco	<i>Pluronic P123</i>
$\text{LaCoO}_3\text{-P-1C}$	LaCoO_3	Uma	<i>Pluronic P123</i>
$\text{LaCoO}_3\text{-P-3C}$	LaCoO_3	Três	<i>Pluronic P123</i>
$\text{LaCoO}_3\text{-P-5C}$	LaCoO_3	Cinco	<i>Pluronic P123</i>
$\text{LaFeO}_3\text{-C-1C}$	LaFeO_3	Uma	–
$\text{LaFeO}_3\text{-C-3C}$	LaFeO_3	Três	–
$\text{LaFeO}_3\text{-C-5C}$	LaFeO_3	Cinco	–
$\text{LaCoO}_3\text{-C-1C}$	LaCoO_3	Uma	–
$\text{LaCoO}_3\text{-C-3C}$	LaCoO_3	Três	–
$\text{LaCoO}_3\text{-C-5C}$	LaCoO_3	Cinco	–
$\text{LaCoO}_3\text{-PEG-1C}$	LaCoO_3	Uma	PEG 2000
$\text{Sr}_{0,3}\text{La}_{0,7}\text{CoO}_3\text{-C-1C}$	$\text{Sr}_{0,3}\text{La}_{0,7}\text{CoO}_3$	Uma	–
$\text{Sr}_{0,3}\text{La}_{0,7}\text{CoO}_3\text{-P-1C}$	$\text{Sr}_{0,3}\text{La}_{0,7}\text{CoO}_3$	Uma	<i>Pluronic P123</i>
$\text{Sr}_{0,3}\text{La}_{0,7}\text{CoO}_3\text{-PEG-1C}$	$\text{Sr}_{0,3}\text{La}_{0,7}\text{CoO}_3$	Uma	PEG 2000

Fonte: Próprio autor.

Para construção do dispositivo fotovoltaico, duas configurações foram analisadas conforme esquematizado na Figura 3.2. A primeira delas baseou-se no substrato de *FTO* (vidro e película óxida condutora), seguida de uma camada de ZnO como transportador de elétrons; cinco camadas de LaFeO₃ como absorvedor e eletrodo metálico de ouro. A segunda configuração apresentou as mesmas camadas que a primeira, com a adição do transportador de buracos de NiO:Li entre o absorvedor e o eletrodo metálico. Em particular para o absorvedor, a resina precursora foi a de LaFeO₃ modificada com *Pluronic P123*.

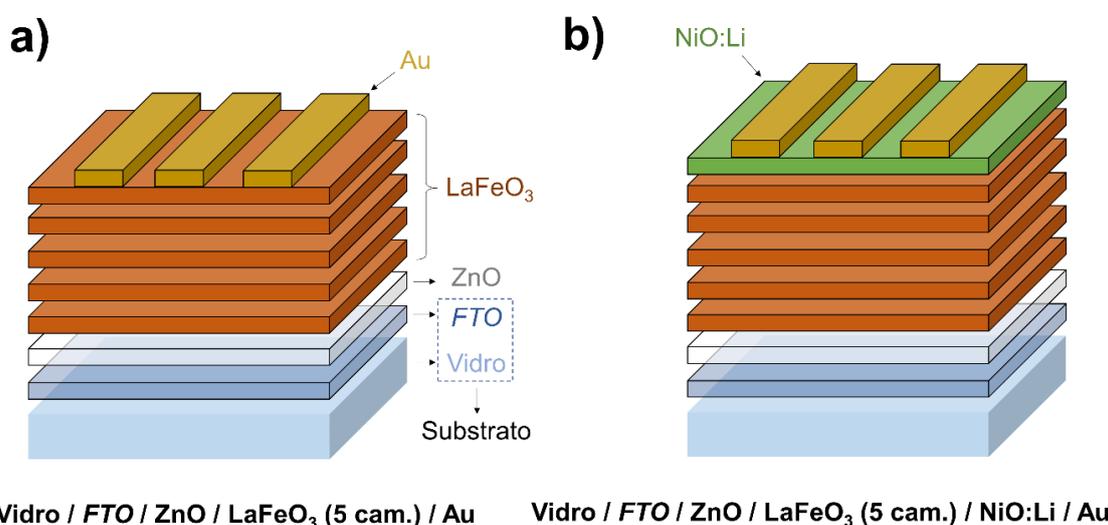


Figura 3.2 – Esquemas dos dispositivos solares construídos:

a) sem adição de condutor de buracos;

b) com adição de condutor de buracos.

Fonte: Próprio autor.

3.4 Caracterização dos filmes

Os materiais tiveram as fases identificadas mediante a técnica de difração de raios X. As análises foram realizadas no equipamento Bruker modelo D8 Advance ECO, contendo tubo de cobre, com parâmetros de operação de 40 kV e 25 mA. As fichas cristalográficas *ICSD* n.º 7794 (LaFeO₃) e 230644 (LaCoO₃) foram utilizadas como padrões de difração para as perovskitas trabalhadas. Ademais, as fichas referentes a camada condutora de buracos, NiO (*ICSD* n.º 131090), e elétrons, ZnO (*ICSD* n.º 230511), também foram empregadas para indexação. Algumas amostras foram produzidas na forma particulada sob mesmas condições dos filmes para auxílio na caracterização e,

para esses casos, refinamento de Rietveld foi utilizado para confirmar a geração das fases. Para este método, utilizou-se do programa computacional GSAS-EXPGUI [252]; Y_2O_3 (Sigma Aldrich, 99.99%) foi empregado como padrão instrumental decomposto pelo método de Le Bail.

A homogeneidade dos filmes e presença de defeitos microestruturais de grande extensão foram observadas em pelo menos três regiões distintas por microscopia confocal. Foi utilizado o microscópio Olympus LEXT OLS 4000, com ampliação quatrocentas vezes. O tamanho dos grãos, morfologia e presença de defeitos nos filmes a elevadas magnificações foi observada por microscopia eletrônica de varredura com emissão de campo nos equipamentos FEI Magellan 400 L e FEI XL-30 com ampliação variando de cinquenta a duzentos e cinquenta mil vezes. Para análise dessas micrografias, utilizou-se de programa computacional ImageJ, versão 1.46r [253]. As espessuras foram analisadas em corte transversal também por esta última técnica, mas utilizando-se do microscópio ZEISS SUPRA 35, com ampliação de sessenta mil vezes. Não foi utilizado recobrimento com ouro em nenhum dos casos para que não houvesse interferência nos resultados observados.

Análise elementar da composição foi determinada por fluorescência de raios X no equipamento Shimadzu EDX-720, utilizando-se área de análise de 1 cm^2 . Análise qualitativa/semiquantitativa; e quantitativa para os elementos La, Fe e Co foi empregada. Para determinação do teor de lítio no condutor de buracos, análise por Espectrometria de Absorção Atômica em Chama foi utilizada. Para tanto, 20 mg de pós produzidos nas mesmas condições das empregadas no preparo dos filmes, foram digeridas em 10 mL de uma mistura de ácido nítrico (20% v/v) e ácido fluorídrico (80% v/v). A digestão ocorreu em tubo de Teflon® em micro-ondas Mars 6 a 60 Hz, ocasionando dissolução completa da amostra. Massa de 3,6 g de ácido bórico foi empregado para consumo do ácido fluorídrico remanescente; e posteriormente normalizada para um volume de 50 mL. A amostra foi então diluída vinte vezes e o teor de lítio determinado em duplicata no espectrômetro HR-CS Mas ContrAA modelo 300, com curva de calibração construída previamente, seguindo procedimento analítico padrão [254–256].

Os filmes de LaCoO_3 e $\text{Sr}_{0,3}\text{La}_{0,7}\text{CoO}_3$ preparados com diferentes modificadores tiveram topografia de superfície caracterizada por microscopia de força atômica no microscópio Bruker modelo Nanoscope V. Foi empregado modo contato de operação, com observação em triplicata de uma área de $15 \mu\text{m}^2$. A rugosidade dos filmes foi posteriormente analisada mediante ao uso do programa computacional Gwyddion, versão 2.53 [257].

As propriedades ópticas foram avaliadas por absorção no Ultravioleta-visível mediante ao uso do espectrofotômetro Cary 5 G, intervalo de 250 a 800 nm. Para determinação da energia de *band gap* óptico dos materiais, a Equação 3.1 foi empregada [51,258–261]:

$$\alpha h\nu = B(h\nu - E_g)^n \quad (3.1)$$

Em que α é o coeficiente de absorção; h é a constante de Planck e ν a frequência do fóton. O parâmetro B é uma constante intrínseca do material e E_g é o *band gap* óptico [259]. O fator n define a natureza da transição eletrônica do material; dentre as várias formas possíveis, a direta ($n = 1/2$) e a indireta ($n = 2$) são as mais comuns [140,261], mas outras como a transição direta-proibida ($n = 3/2$) também podem acontecer [174,261].

O parâmetro E_g para semicondutores pode ser estimado mediante ao gráfico de Tauc [262]. Isto é feito ao se representar graficamente a função $(\alpha h\nu)^{1/n}$ versus a energia do fóton [174] e tangenciando a curva obtida. O valor de E_g é determinado para quando a extrapolação da função atinge o zero [262].

3.5 Testes eletroquímicos e fotovoltaicos

A atividade dos filmes para *OER* foi realizada utilizando-se de sistema de três eletrodos convencionais [113–115,117]. Platina foi empregada como contra eletrodo, Hg/HgO como referência e o filme depositado em *FTO* com dimensões já descritas como eletrodo de trabalho. Solução de hidróxido de potássio a 1 M foi empregada como eletrólito, saturada com nitrogênio por pelo menos 15 min antes das análises. Testes de voltametria linear foram realizadas no equipamento Metrohm Autolab modelo MPGSTAT 302N entre 0 e 1,2 V (*versus* Hg/HgO), empregando-se velocidade de varredura de 5 mV s^{-1} .

Os resultados de potencial medidos (*versus* Hg/HgO) foram então convertidos para a referência de Eletrodo Reversível de Hidrogênio – do inglês *Reversible Hydrogen Electrode*, E_{RHE} . A transformação foi feita mediante ao uso da Equação 3.2 [22]:

$$E_{RHE} = E + E_{Hg/HgO} + 0,059 \text{ pH} \quad (3.2)$$

Em que E é o potencial diretamente medido em relação à referência (Hg/HgO) a um determinado valor de pH. O parâmetro $E_{Hg/HgO}$, por sua vez, é o potencial padrão de eletrodo da referência em relação ao hidrogênio; para o par Hg/HgO, possui valor de 0,092V [22].

Os testes fotovoltaicos foram realizados em pelo menos três células individuais para cada dispositivo, utilizando-se de simulador de radiação solar ORIEL LCS-100, com potência luminosa de 1000 W m^{-2} , e 1,5 *Air Mass*; seguindo procedimento recomendado pelo padrão internacional para caracterização de dispositivos fotovoltaicos [42]. Voltametria linear e cíclica foram realizadas no intervalo entre -1,8 e 1,8 V, no escuro e sob iluminação, utilizando-se de potenciostato equivalente ao empregado para os testes eletroquímicos.

4 RESULTADOS

O método dos precursores poliméricos ainda não foi utilizado para a produção de LaFeO_3 e LaCoO_3 com foco em eletrocatalise, portanto, a eficiência desse método de preparo para produção de filmes finos com essa finalidade ainda não está estabelecida. Poucos trabalhos utilizaram esses óxidos para células solares, e o estudo mais aprofundado nesse tópico ainda se faz necessário. Particularmente, a combinação dos poliésteres em solução obtidos pelo método dos precursores poliméricos com o copolímero em bloco anfifílico *Pluronic P123* é inédita na literatura para a produção de filmes finos. Assim sendo, a investigação das propriedades reológicas e químicas dos precursores foi também foco de estudo do trabalho, uma vez que o processo de obtenção dos filmes é a principal inovação do mesmo. Esses resultados que concernem ao precursor serão discutidos com detalhes na sequência, seguidos de sua influência prática nos filmes e, finalmente, os resultados para as aplicações pretendidas.

4.1 Caracterização das resinas precursoras com a adição de *Pluronic P123*

Os espectros de *FT-IR* da resina obtida pelo método dos precursores poliméricos convencional, bem como com a adição de *Pluronic P123* são apresentados na Figura 4.1. Resina modificada com PEG 2000 também foi avaliada para comparação. Nesta análise, as resinas foram produzidas nas mesmas condições dos precursores utilizados para a deposição dos filmes, mas na ausência dos cátions metálicos para maior simplicidade de interpretação dos espectros.

Bandas bem definidas são observadas nos espectros, as quais foram identificadas principalmente pelas informações contidas na obra de Silverstein et al. [241]. A banda alargada a 3300 cm^{-1} é relacionada ao estiramento das ligações O–H, ocasionada pelas ligações de hidrogênio intermoleculares em grande quantidade. Esta banda está de acordo com as características hidrofílicas da resina, que possui grupos OH capazes de manifestar essas interações intermoleculares, bem como a etilenoglicol

remanescente. Duas bandas de baixa intensidade ocorreram a 2937 cm^{-1} e 2884 cm^{-1} , as quais são características do estiramento assimétrico e simétrico, respectivamente, das ligações C–H do grupo metileno, $[-\text{CH}_2-]$. Assim como para o primeiro caso, este grupo é característico da cadeia do poliéster e também da presença de etilenoglicol remanescente.

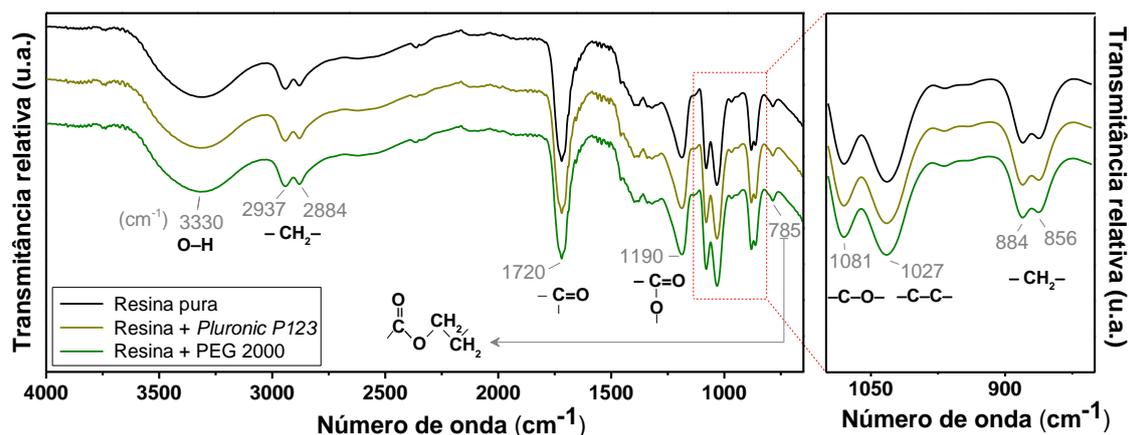


Figura 4.1 – Espectros de *FT-IR* das resinas puras (sem cátions complexados) obtidas pelo método convencional e com modificadores poliméricos.

Fonte: Próprio autor.

Absorção intensa com máximo em 1720 cm^{-1} pode ser atribuída a carbonila, C=O, presente tanto no grupamento característico do ácido carboxílico quanto do éster. Esta banda é conhecida por ser bastante definida em espectros de *FT-IR*, ser estreita e intensa; e é esperado que ocorra em diferentes números de onda para cada tipo de grupamento que a contém [241]. O resultado experimental obtido, porém, demonstrou uma banda consideravelmente alargada, o que é um provável efeito de sobreposição da absorção manifestada por grupos carboxila de ácido cítrico ainda não reagidos com o álcool e daqueles presentes na cadeia do poliéster ($1720\text{-}1705\text{ cm}^{-1}$); juntamente com a carbonila presente no próprio éster, que é comum ocorrer para maiores números de onda ($1750\text{-}1735\text{ cm}^{-1}$).

A banda a 1190 cm^{-1} é referente ao estiramento do grupo $[-\text{C}-(\text{C}=\text{O})-\text{O}-]$ ocorrente no intervalo entre 1210 e 1163 cm^{-1} , característica de ésteres. Ainda, uma banda de baixa intensidade ocorrente a 785 cm^{-1} pode ser atribuída a deformação angular do segmento do acetato de etila, $[-(\text{C}=\text{O})-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-]$, caracterizada por ocorrer entre 790 e 720 cm^{-1} . Essa

banda é bastante característica do poliéster gerado no método dos precursores poliméricos e em conjunto com as demais bandas confirmam sua geração.

Uma sequência de bandas foi destacada no espectro, a qual é estabelecida na literatura para o etilenoglicol [263]. Em particular, a banda a 1081 cm^{-1} e 1027 cm^{-1} referem-se ao estiramento C–O e C–C, respectivamente. As bandas a 884 cm^{-1} e 856 cm^{-1} , por sua vez, à vibração do grupo metileno [263,264].

É importante ressaltar que não houve alteração considerável entre os espectros da resina convencional e aquelas contendo os aditivos poliméricos. Uma análise cautelosa da cadeia desses polímeros (vide Figura 2.9) permite prever que a principal banda esperada tanto para o *Pluronic P123* quanto para o polietilenoglicol é referente ao estiramento do grupamento [–C–O–C–] do óxido de etileno, a ocorrer no intervalo entre 1150 cm^{-1} e 1085 cm^{-1} [241]. Essa região é onde ocorrem as principais bandas de absorção do etilenoglicol remanescente na solução, portanto, as primeiras foram provavelmente sobrepostas, justificando sua ausência nos espectros.

Como não houve o surgimento de nenhuma banda diferente daquelas atribuídas à resina sem aditivos, sugere-se que não ocorreu reações entre os modificadores e os demais componentes da solução precursora (poliéster e reagentes remanescentes) a níveis detectáveis que levassem a produtos distintos e, conseqüentemente, no surgimento de novas bandas. De fato, é almejado que uma mistura em solução aquosa entre esses aditivos e poliéster seja obtida, apesar de se prever que em alguma extensão os modificadores foram incorporados na cadeia do polímero principal (poliéster). Isto se deve à disponibilidade de grupos OH terminal de ambos os modificadores adicionados, que podem competir com o etilenoglicol para a geração do éster. Porém, como o grau de polimerização para esses aditivos é elevado, a disponibilidade desses grupos é pequena comparada ao monômero empregado na esterificação. Portanto, é esperado que uma mistura entre poliéster e aditivos, não incorporados na cadeia dos polímeros, seja uma condição bastante favorecida, mas não exclusiva.

As curvas reológicas e medidas de ângulo de contato dos precursores contendo *Pluronic P123* e das resinas obtidas pelo método dos precursores poliméricos convencional são apresentados na Figura 4.2. Para as medidas de ângulo de contato, as resinas na ausência de cátions e preparadas nas mesmas condições – “resinas puras” – foram novamente avaliadas.

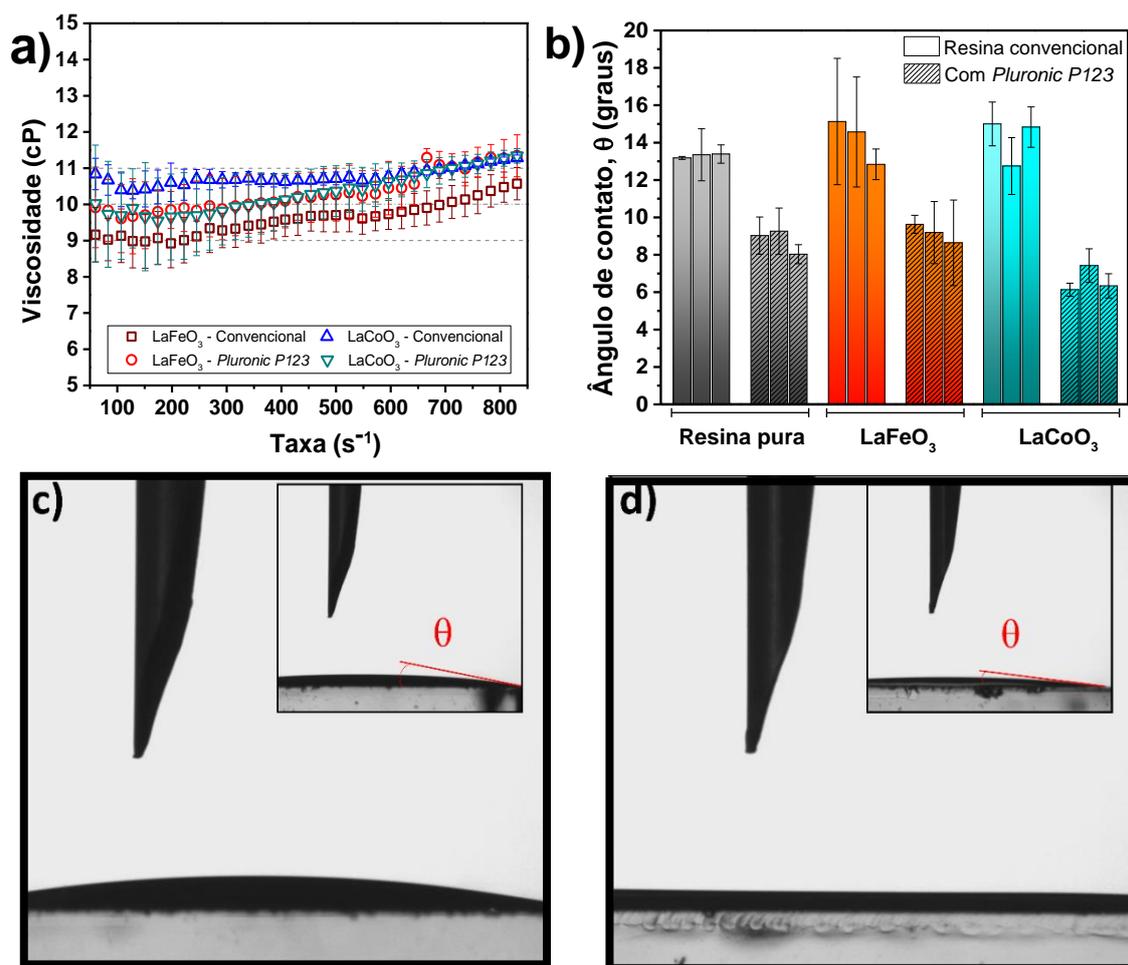


Figura 4.2 – Caracterização dos precursores:

- viscosidade das resinas em função da taxa;
- medidas de ângulo de contato das resinas sobre FTO;
- fotografia da resina pura, convencional, após 10 s sobre FTO;
- fotografia da resina pura, contendo *Pluronic P123*, após 10 s sobre FTO.

Fonte: Próprio autor.

A Figura 4.2-a demonstra o comportamento reológico dos precursores. Os resultados comprovam que o procedimento de ajuste das viscosidades no viscosímetro (10 ± 1 cP) foram satisfatórios para que este parâmetro se situasse próximo de 10 cP. Este resultado é importante, pois elimina qualquer influência significativa da viscosidade na diferença de homogeneidade e espessura dos

filmes preparados. De fato, escolheu-se controlar a viscosidade próxima a 10 cP mediante a testes preliminares realizados para a produção de compostos com estruturas lamelares de estequiometria $\text{LaFeO}_3\text{-Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ e $\text{LaCoO}_3\text{-Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$, os quais serão discutidos com maiores detalhes nos tópicos seguintes. Para esses compostos, foram depositadas soluções precursoras no intervalo de 10 a 100 cP; filmes produzidos com viscosidade acima de 50 cP demonstraram baixa adesão no substrato (APÊNDICE A). Por fim, o aumento da viscosidade corrobora com os resultados obtidos por *FT-IR*, uma vez que a formação do poliéster é o fenômeno responsável pelo incremento da viscosidade dos precursores obtidos por esse método [229].

Os resultados de ângulo de contato foram apresentados na Figura 4.2-b. Cada coluna refere-se a média do ângulo ajustado com base em dez fotografias e seu respectivo desvio padrão; para cada amostra foram medidas três gotas distintas. Foi observada uma redução nos valores médios do ângulo de contato para todas as condições avaliadas para quando utilizado de *Pluronic P123* como modificador. Esses resultados evidenciaram, portanto, a ação surfactante deste copolímero quando combinado com resinas obtidas pelo método dos precursores poliméricos.

O cálculo dos valores médios globais para cada amostra, com base nas três gotas distintas, também demonstra uma tendência de redução do ângulo de contato devido ao uso de *Pluronic P123*. Redução de $13 \pm 1^\circ$ para $9 \pm 2^\circ$ (resina pura); $14 \pm 5^\circ$ para $9 \pm 3^\circ$ (precursor do LaFeO_3) e $14 \pm 2^\circ$ para $7 \pm 1^\circ$ (precursor do LaCoO_3) foi observada. Um reflexo deste fenômeno pode ser observado pela curvatura da fase líquida sobre o substrato (Figura 4.2-c e d); ângulos de contato pequenos como os obtidos para a resina com *Pluronic P123* ocasionam um espalhamento mais eficiente do precursor e podem promover melhorias na homogeneidade dos filmes depositados. Cabe ressaltar que todas as análises foram realizadas com base no ângulo à direita da fotografia, conforme destacado nas figuras; o que ocorreu devido ao intenso espalhamento das gotas e consequente impossibilidade de se capturar ambas as extremidades ao se empregar a distância focal do equipamento.

Por fim, ainda no contexto de caracterização das resinas precursoras, os resultados de gravimetria obtidos para todas as resinas utilizadas neste trabalho estão dispostos no APÊNDICE B para conferência.

Portanto, esta etapa do trabalho confirmou a geração do poliéster pelo método dos precursores poliméricos e indicou que os modificadores não geram novos produtos por reações paralelas em quantidades detectáveis, favorecendo assim uma mistura entre os polímeros. Foi verificado que a viscosidade das resinas foi ajustada satisfatoriamente a um valor comum e propício às deposições; enquanto as medidas de ângulo de contato confirmaram a ação surfactante do *Pluronic P123* quando combinado com resinas obtidas pelo método dos precursores poliméricos. A seguir, a eficácia de obtenção e as características morfológicas dos filmes preparados pelo método tradicional e utilizando deste copolímero serão discutidas com detalhes.

4.2 Caracterização dos filmes obtidos pelo método tradicional e com o modificador *Pluronic P123*

Os difratogramas de raios X dos filmes contendo *Pluronic P123* são apresentados na Figura 4.3. Filmes obtidos pelo método tradicional apresentaram difratogramas bastante similares e com interpretação equivalente àqueles preparados com a adição de copolímero em bloco, portanto, não foram mostrados. Cabe ressaltar que o substrato de *FTO*, na ausência de filmes, foi também analisado nas mesmas condições para comparação. De um modo geral, os resultados demonstraram a formação de ambas as perovskitas, LaCoO_3 de sistema cristalino romboédrico e LaFeO_3 com estrutura ortogonal. Não houve evidência de fases secundárias a níveis detectáveis por essa técnica.

De fato, o sucesso na escolha da temperatura e tempo de calcinação (600 °C por 2 h) é atribuído a estudos preliminares realizados para o composto LaFeO_3 na forma de pós utilizando-se das mesmas condições e método de preparo empregados para a produção dos filmes. Temperaturas superiores a 600 °C não foram utilizadas para evitar o amolecimento e deformação do substrato, observada próximo de 650 °C. Notou-se que essa temperatura também não influenciou expressivamente na condutividade do *FTO*, sendo

propícias para o preparo dessas perovskitas. Assim, o preparo do LaCoO_3 foi também investigado nas mesmas condições do LaFeO_3 para se permitir comparação; além desta ser uma temperatura adequada para sua produção mediante ao uso de sínteses químicas de pós [265,266].

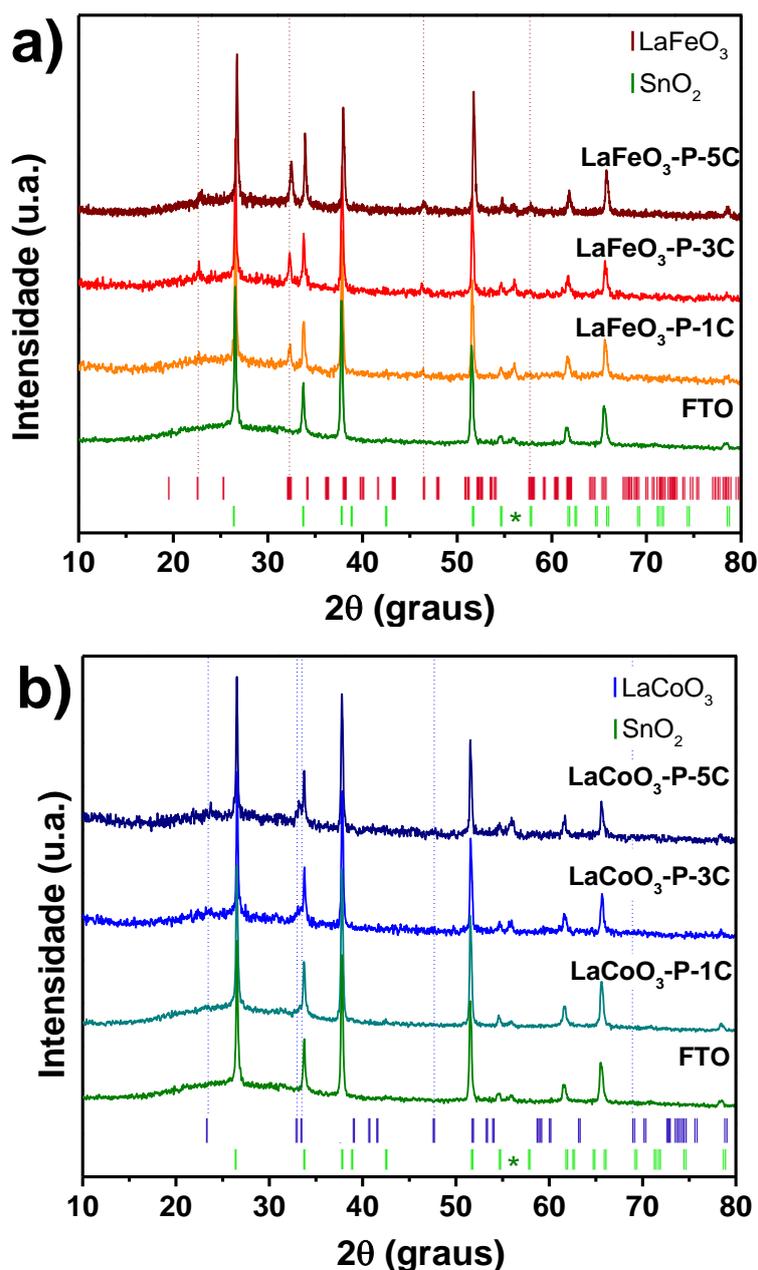


Figura 4.3 – Difratoogramas de raios X para os filmes produzidos com *Pluronic P123*:

a) filmes de LaFeO_3 com uma, três e cinco camadas;

b) filmes de LaCoO_3 com uma, três e cinco camadas.

Fonte: Próprio autor.

Nota-se que os picos referentes ao *FTO* são bem mais intensos que aqueles referentes aos das perovskitas indexadas. A difratometria de raios X é uma técnica de caracterização de superfície de sólidos, principalmente, uma vez que a radiação é exponencialmente atenuada conforme penetra no material [267,268]. Portanto, os resultados obtidos sugerem que os filmes são consideravelmente finos mesmo quando produzidos com várias camadas, permitindo que radiação atinja o substrato e sejam difratados em grande intensidade. Outra possibilidade é que existam regiões de *FTO* expostas, permitindo sua interação com os raios X.

De fato, quase todos os picos do substrato foram indexados aos do composto SnO_2 , com estrutura tetragonal ($P4_2/mnm$, nº.136) e ficha cristalográfica *ICSD* n.º 230789. Um pico não identificado a 56° (marcado com um asterisco nos difratogramas) não pertence ao padrão de difração deste óxido, bem como não pôde ser atribuído a nenhuma fase com base em estanho, silício (oriundo do vidro), flúor (dopante) e combinação entre esses elementos. Os picos referentes ao SnO_2 demonstraram forte orientação preferencial, principalmente no plano (200) ocorrente a $37,7^\circ$. Uma consequência deste fenômeno e da presença de um pico não indexado para o substrato refere-se a impossibilidade de se aplicar o método de Rietveld para uma análise estrutural mais refinada dos filmes. Apesar de um ajuste gráfico razoável ter sido obtido em testes preliminares, os resultados numéricos não possuem confiabilidade.

Um número pequeno de picos foi observado para ambas as perovskitas preparadas com apenas uma deposição; o que é um indício de que filmes ainda mais finos foram produzidos nessas condições. O composto LaFeO_3 (Figura 4.3-a) apresentou picos bem definidos mesmo nesta condição, principalmente a $32,4^\circ$, relacionado à sobreposição da difração dos planos (020), (112) e (200) da estrutura ortorrômbica ($Pnma$). Outros picos de baixa intensidade também foram observados em $22,8^\circ$, referentes aos planos (110) e (002); bem como em $46,5^\circ$, correspondente aos planos (220) e (004).

Para o LaCoO_3 (Figura 4.3-b), os picos são totalmente nítidos apenas para três e cinco camadas. Um pico a $23,4^\circ$, referente ao plano (012) do LaCoO_3 romboédrico, pôde ser distinguido da linha de base. Da mesma forma, o pico a

33,3°, referente aos planos (110) e (104), se destacou ligeiramente e aparece parcialmente sobreposto ao pico do *FTO*. Esses picos confirmam, portanto, a geração do LaCoO_3 , sem evidências de fases secundárias detectáveis.

Análise elementar quantitativa realizada por fluorescência de raios X para os filmes de três camadas revelou que o LaCoO_3 possui 47% (em mols) de cobalto e 53% de lantânio, apresentando uma excelente concordância com a estequiometria – 50% para cada cátion, desconsiderando-se oxigênio que não é detectado por esta técnica. Para o LaFeO_3 , os teores determinados foram de 58% para lantânio e 42% para ferro, apresentando uma concordância razoável com estequiometria. As diferenças observadas para este último caso podem ser atribuídas ao fato de que esses filmes possuem espessura bastante reduzida, portanto, o sinal dos elementos analisados é consideravelmente baixo, ocasionando desvios em comparação ao esperado. Análise qualitativa revelou a presença de silício, cálcio, estanho, enxofre, alumínio e zircônio, oriundos do vidro e camada de *FTO*, os quais correspondem por pelo menos 95% do material em análise semiquantitativa.

A Figura 4.4 compara o aspecto visual dos filmes obtidos pelo método dos precursores poliméricos convencional e aqueles contendo *Pluronic P123* obtidos por deposições em multicamadas. Os filmes de LaFeO_3 e LaCoO_3 obtidos pelo método convencional mediante a uma única e mais deposições apresentaram um recobrimento inadequado do substrato. Diversas regiões com *FTO* exposto ocorrem claramente para essas amostras. Por outro lado, uma nítida melhoria na homogeneidade dos filmes depositados pôde ser observada mediante ao uso do copolímero em bloco. Filmes obtidos nas mesmas condições, mas utilizando-se de *Pluronic P123* como modificador, apresentaram melhora significativa quanto a homogeneidade, com base no aspecto visual. Para esses filmes, não houve área de substrato visivelmente exposta, com exceção daquela preservada para o contato elétrico.

A melhora no aspecto dos filmes não se restringe à deposição de apenas uma camada. Este resultado ainda é nítido para o caso de três camadas. Porém, a cada nova deposição, as áreas expostas do *FTO* (método convencional) são gradualmente preenchidas, de forma que para cinco camadas se torna difícil

discutir sobre a homogeneidade dos filmes baseando-se tão somente no aspecto visual.

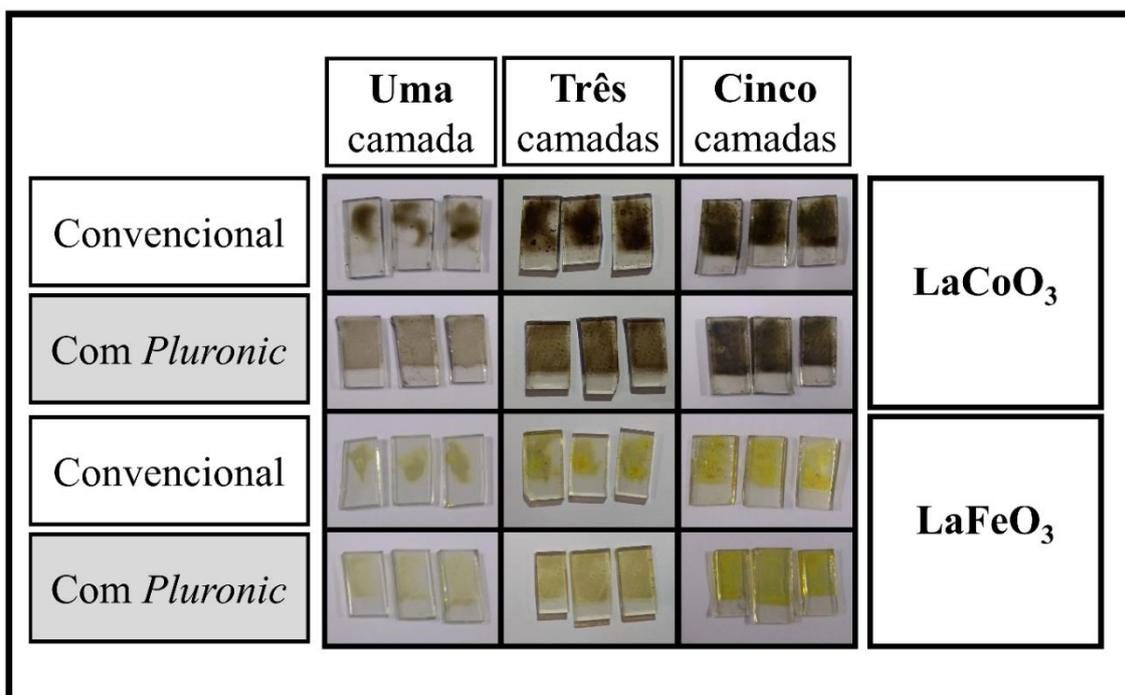


Figura 4.4 – Fotografias comparando o aspecto visual dos filmes produzidos pelo método tradicional e com adição do modificador *Pluronic P123*. Nesta figura, são comparados filmes com uma, três e cinco deposições consecutivas.

Fonte: Próprio autor.

Neste contexto, com intuito de uma análise mais criteriosa da homogeneidade, microscopia confocal foi utilizada. Esta técnica foi escolhida em detrimento às eletrônicas comumente empregadas para caracterização de filmes por ser adequada à ampliação almejada para esta análise (quatrocentas vezes); por ser rápida, permitindo a coleta de um grande número de imagens em um curto período de tempo, e não requerer preparo oneroso de amostra. O baixo aumento foi empregado para que áreas consideráveis dos filmes fossem observadas. Assim, além da homogeneidade do recobrimento, defeitos como a presença de trincas de grande extensão, poros e deslocamento foram observados. As micrografias obtidas para os filmes são comparadas na Figura 4.5.

Nota-se que os filmes obtidos em uma camada pelo método convencional já apresentaram defeitos de grande extensão para ambas as perovskitas avaliadas (marcados na Figura 4.5 com as letras A e B). Esses

defeitos se referem a trincas localizadas, visíveis principalmente para o filme de LaCoO_3 nesta condição, bem como na heterogeneidade de relevo observada para o filme de LaFeO_3 . Para os filmes preparados com o modificador, uma superfície bem mais homogênea em relevo e livre de defeitos de grande extensão foi obtida. Alguns pontos menores puderam ser observados, atribuídos principalmente a crescimento anormal de grãos, poros ou mesmo trincas localizadas, com menor extensão que as do processo convencional (referenciados com a letra C).

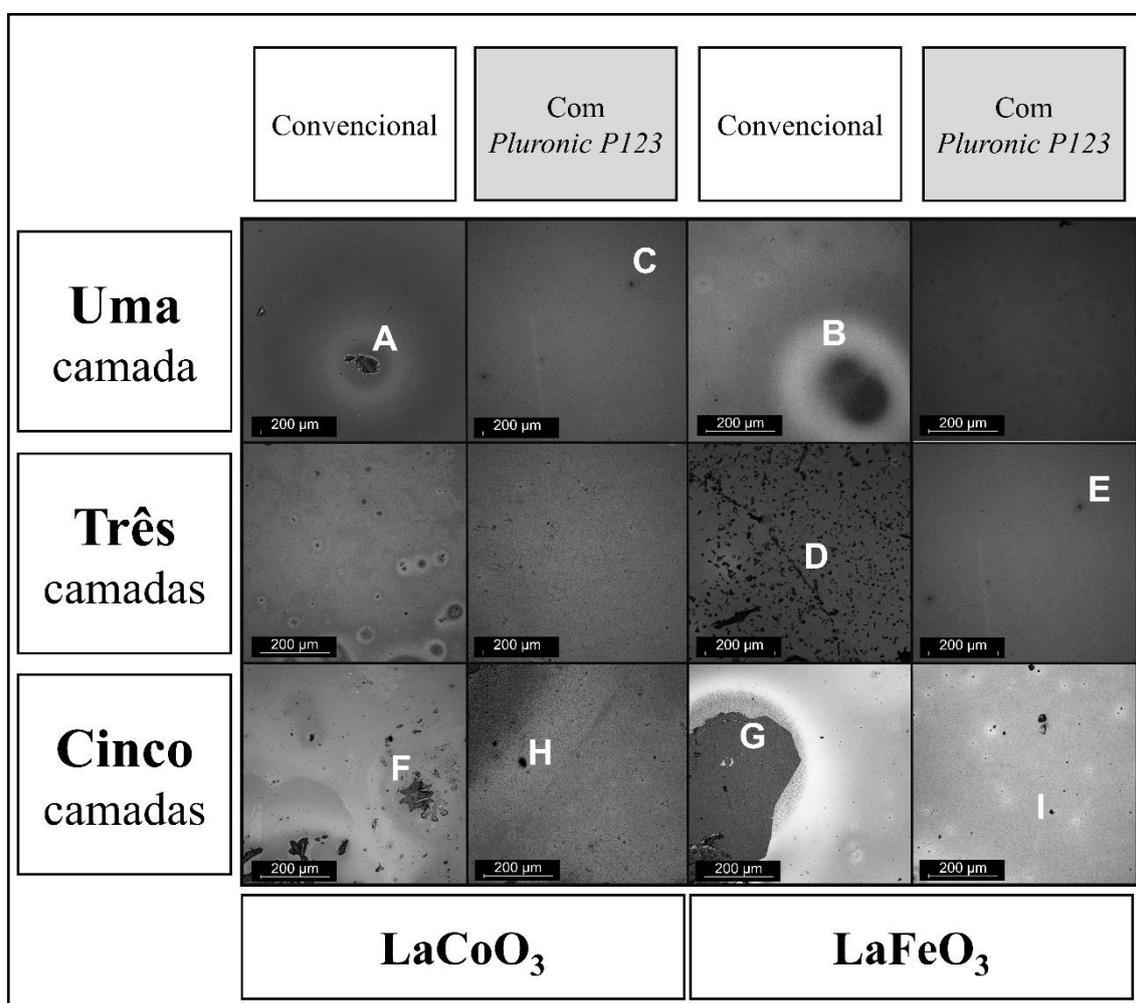


Figura 4.5 – Micrografias a baixo aumento (quatrocentas vezes) comparando a superfície dos filmes de LaCoO_3 e LaFeO_3 obtidos pelo método tradicional e com adição do modificador *Pluronic 123*. Nessa figura, são comparados filmes com uma, três e cinco deposições.

Fonte: Próprio autor.

Quando o número de camadas aumenta, a quantidade e dimensão dos defeitos também cresce para todos os filmes. Porém, ainda é evidente a melhoria

do processo com o uso de *Pluronic P123*. Com relação aos filmes obtidos pelo processo tradicional a três camadas, o número de trincas localizadas aumenta para o LaCoO_3 ; enquanto para o LaFeO_3 trincas não localizadas que se propagam através de toda a área analisada (vide marcação representada pela letra D) são observadas. Para os filmes contendo modificador, também ocorre aumento do número de defeitos, observados como pontos escuros, mas ainda em extensão e número muito menor que aqueles presentes nos filmes obtidos pelo processo tradicional (letra E).

Por fim, a cinco camadas, o processo convencional leva a trincas acumuladas de extensões ainda maiores; há regiões para o LaCoO_3 , por exemplo, que esses defeitos superam a $200\ \mu\text{m}$ (letra F). No caso do LaFeO_3 , o filme entrou em colapso, apresentando deslocamento (letra G). Para os filmes contendo *Pluronic P123*, os defeitos localizados novamente aumentam em tamanho e número (letra H e I), porém, ainda não se equiparam em tamanho aos defeitos apresentados pelo filme de LaCoO_3 obtido pelo método convencional com uma camada, por exemplo (vide novamente letra A). Portanto, esses resultados confirmam que este modificador polimérico melhora consideravelmente a homogeneidade dos filmes em ambos os sistemas nas condições de estudo, resultados que corroboram com a análise visual dos filmes. Essa melhora foi observada tanto para filmes obtidos com uma única deposição quanto em filmes com multicamadas, diminuindo-se para todos os casos a quantidade e extensão dos defeitos quando comparados aos filmes produzidos pelo método convencional.

As micrografias da superfície dos filmes aumentos com uma camada a grandes aumentos (obtidos pelo método tradicional) são apresentadas na Figura 4.6. O substrato isento de qualquer deposição, *FTO*, foi também analisado para comparação.

Os filmes obtidos pelo método tradicional são deveras heterogêneos; as micrografias variam muito a depender da área analisada. Pôde-se observar que mesmo nas regiões recobertas pelo LaCoO_3 (Figura 4.6-a e b), diversas trincas são visualizadas. Além, algumas regiões com grãos de *FTO* projetando-se através do filme também são visualizados. Esses resultados indicaram, portanto,

que apesar do método dos precursores poliméricos convencional ser eficaz para a geração das perovskitas, o mesmo ocasiona a produção de filmes com baixa homogeneidade e reprodutibilidade. Esses resultados à elevadas ampliações corroboram com aqueles previamente obtidos para menores aumentos.

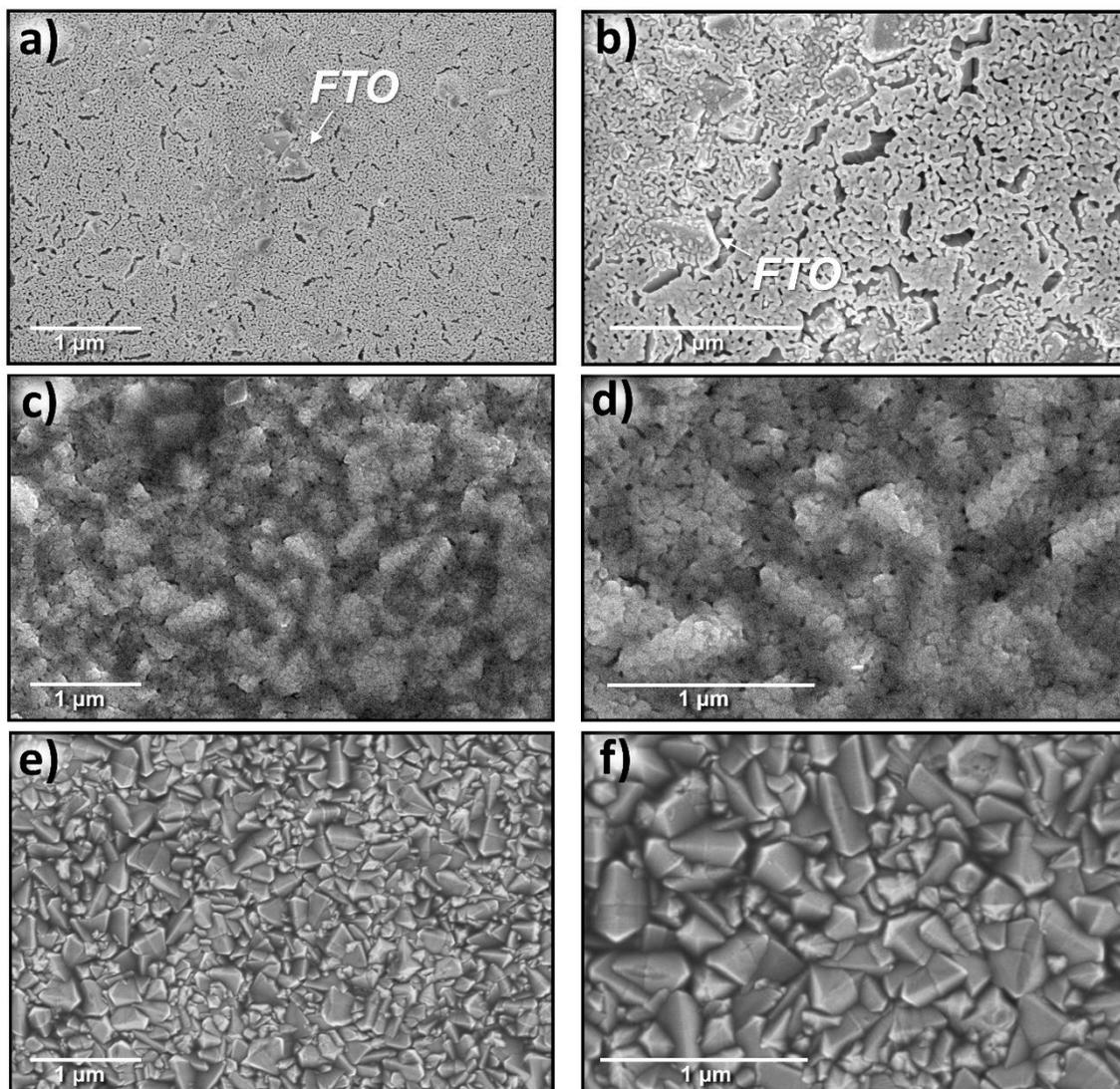


Figura 4.6 – Micrografias a grandes aumentos para filmes preparados pelo método convencional:

- a) LaCoO₃-C-1C com ampliação de cinquenta mil vezes;
- b) LaCoO₃-C-1C com ampliação de cem mil vezes;
- c) LaFeO₃-C-1C com ampliação de cinquenta mil vezes;
- d) LaFeO₃-C-1C com ampliação de cem mil vezes;
- e) FTO com ampliação de cinquenta mil vezes;
- f) FTO com ampliação de cem mil vezes.

Fonte: Próprio autor.

A Figura 4.7, por sua vez, apresenta as micrografias dos filmes obtidos com o uso de *Pluronic P123*. Nesta figura, filmes com mais de uma camada são comparados.

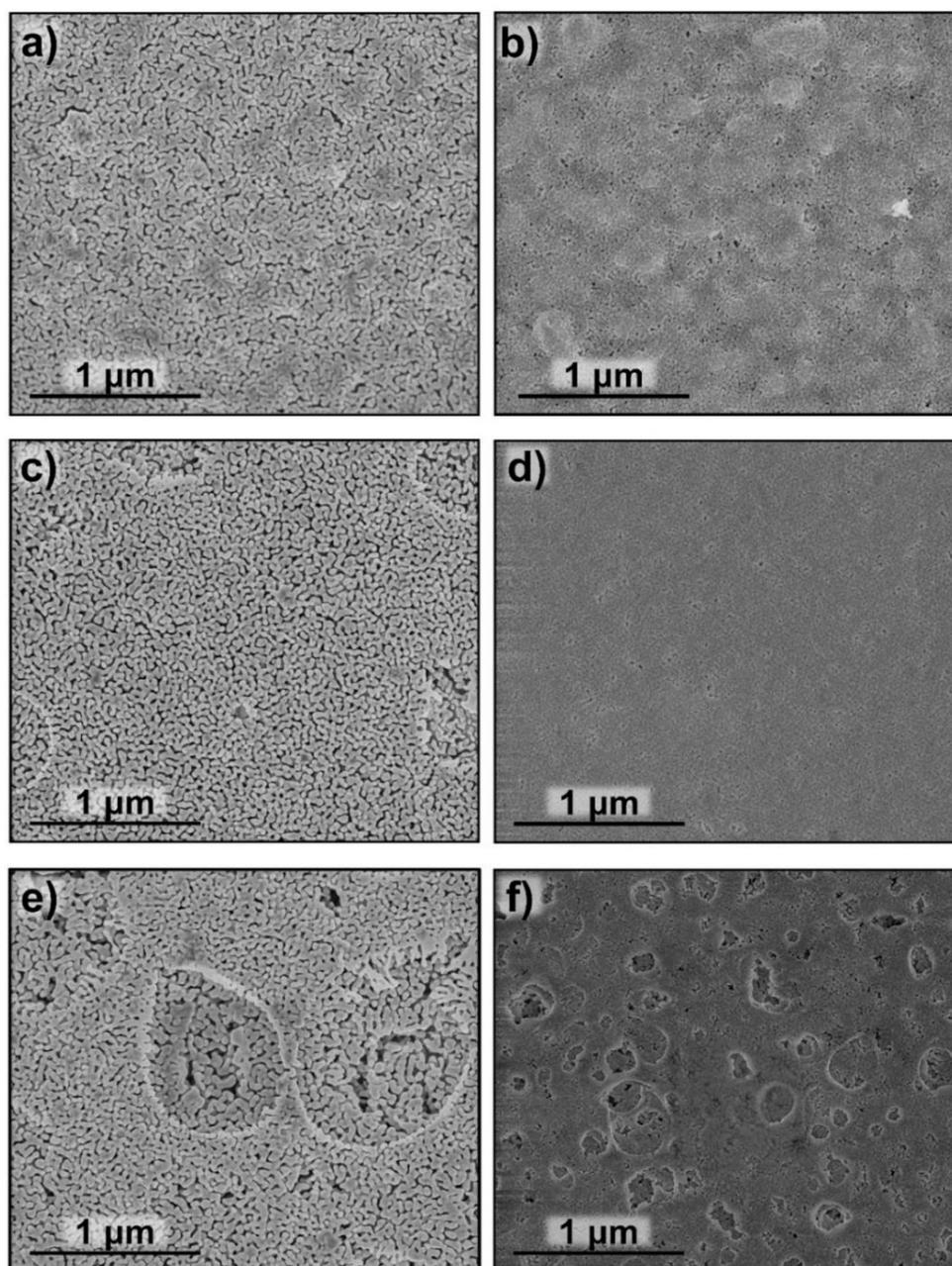


Figura 4.7 – Micrografias a grandes aumentos (cem mil vezes) para filmes preparados com modificador *Pluronic P123*:

- a) $\text{LaCoO}_3\text{-P-1C}$;
- b) $\text{LaFeO}_3\text{-P-1C}$;
- c) $\text{LaCoO}_3\text{-P-3C}$;
- d) $\text{LaFeO}_3\text{-P-3C}$;
- e) $\text{LaCoO}_3\text{-P-5C}$;
- f) $\text{LaFeO}_3\text{-P-5C}$.

Fonte: Próprio autor.

O tamanho médio de grãos variou pouco a cada nova camada depositada; para o LaCoO_3 ficou por volta de 70 a 100 nm, enquanto para o LaFeO_3 variou de 30 a 40 nm. Ademais, redução na variação da topografia de superfície foi observada para as amostras produzidas com copolímero em bloco a uma camada, comparativamente a seus equivalentes obtidos pelo método tradicional (confirmados posteriormente por *AFM*). De fato, o uso de um polímero com ação surfactante reduz a ocorrência desses aglomerados por promover um recobrimento mais homogêneo, apesar de partes da irregularidade da superfície se conservar em decorrência de uma espessura provavelmente reduzida. Essa explicação é corroborada com o fato de que esses aglomerados não são observados para os casos com mais de uma camada; justificado pela atenuação da rugosidade a cada nova deposição.

Outro ponto marcante é a presença de falhas na superfície dos filmes com mais de uma camada, mesmo utilizando-se de *Pluronic P123* no preparo dos filmes. De fato, nenhuma falha ocorreu para amostras preparadas com apenas uma deposição para ambas as perovskitas, observando-se um número grande de regiões distintas. Por outro lado, o LaCoO_3 demonstra falhas arredondadas já para terceira camada, com tamanho em escala submicrométrica (~500 nm) e distribuídas homogêneas na superfície do filme. Essas falhas aumentam em tamanho (~1 μm) e também em número para o caso de filmes com cinco camadas. Para o LaFeO_3 , as falhas apenas aparecem para filmes preparados com cinco deposições; e estão também presentes em toda a sua superfície, possuindo tamanhos em escala submicrométrica.

Por sua vez, as micrografias dos cortes transversais dos filmes preparados com *Pluronic P123* são apresentadas na Figura 4.8, as quais permitem observação de suas espessuras. Cabe ressaltar que as micrografias do corte transversal dos filmes preparados pelo método tradicional não foram apresentadas, visto que são amostras consideravelmente heterogêneas, com espessura bastante variável a cada ponto analisado do filme.

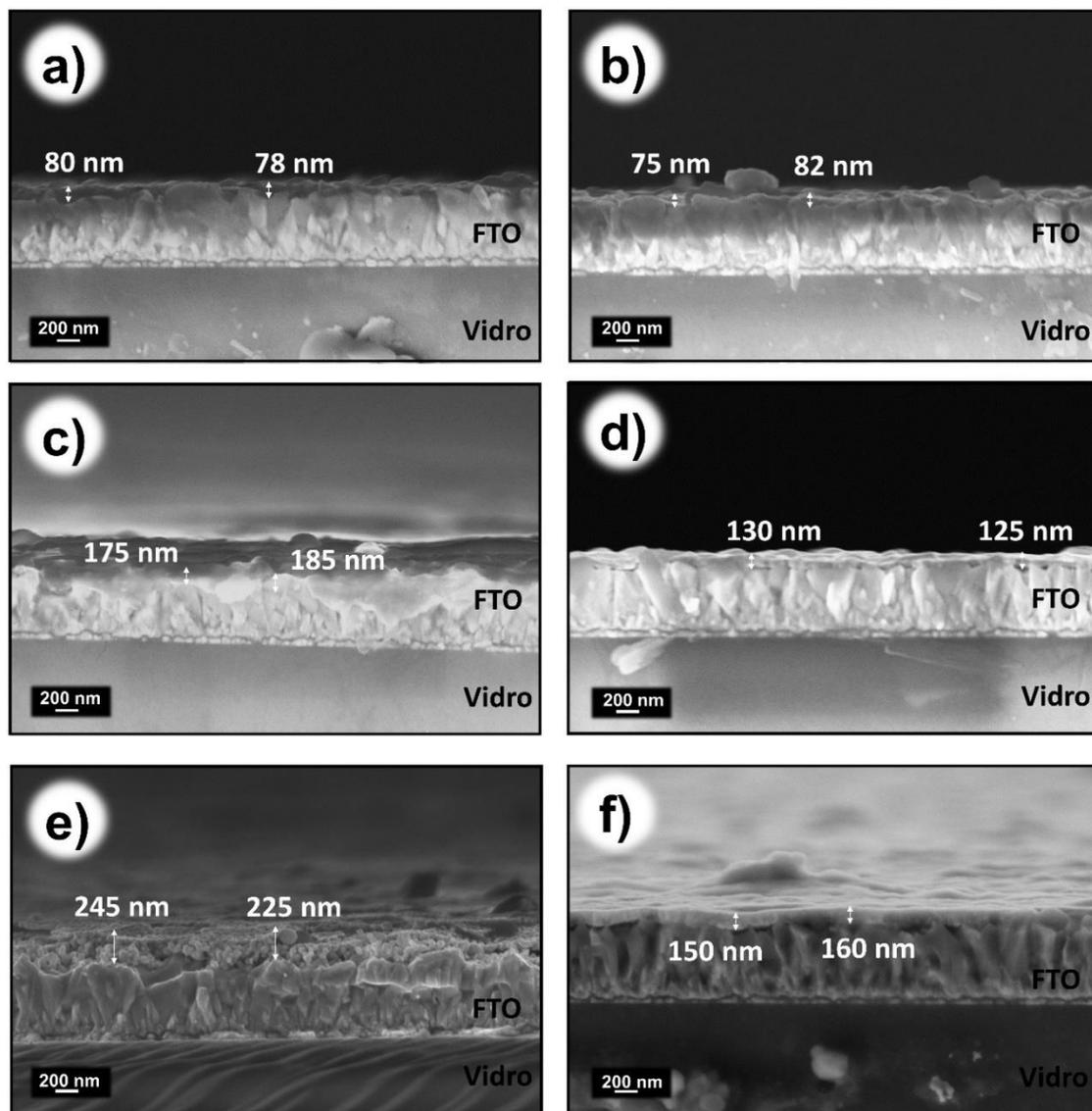


Figura 4.8 – Micrografias do corte transversal para os filmes preparados com *Pluronic P123*:

- a) LaCoO_3 com uma camada ($\text{LaCoO}_3\text{-P-1C}$);
- b) LaFeO_3 com uma camada ($\text{LaFeO}_3\text{-P-1C}$);
- c) LaCoO_3 com três camadas ($\text{LaCoO}_3\text{-P-3C}$);
- d) LaFeO_3 com três camadas ($\text{LaFeO}_3\text{-P-3C}$);
- e) LaCoO_3 com cinco camadas ($\text{LaCoO}_3\text{-P-5C}$);
- f) LaFeO_3 com cinco camadas ($\text{LaFeO}_3\text{-P-5C}$).

Fonte: Próprio autor.

Espessuras com cerca de 80 nm a uma camada foram obtidas para ambas as perovskitas, LaCoO_3 e LaFeO_3 ; os valores obtidos em escala nanométrica confirmam o sucesso da técnica para a produção de filmes finos. É digno de nota que filmes finos policatiônicos com manutenção de sua integridade estrutural (estrutura da perovskita), homogêneos, com espessura nessa ordem de magnitude (<100 nm) e preparados por técnicas simples,

baseadas em solução, compõem um conjunto de resultados bastante ímpar quando comparado com os trabalhos da literatura. Ressalta-se ainda que a obtenção de filmes dessas perovskitas com espessura nessa ordem de magnitude é desejável não apenas para eletrocatalise [13,21,53], mas para inúmeros outras aplicações como sensores [98,99,193], catalisadores para gases [97] e fotocatalisadores reutilizáveis [100,101], sendo excelentes oportunidades para estudos futuros.

Quando o número de camadas aumenta para três, a espessura também aumenta, atingindo valores de cerca de 180 nm para o LaCoO_3 e 130 nm para o LaFeO_3 . Para cinco camadas, este parâmetro fica ao entorno de 235 e 155 nm para a perovskita de cobalto e ferro, respectivamente. Assim, essas observações confirmam o aumento da espessura em função do número de deposições, resultado já esperado com base na observação dos picos de raios X.

Portanto, nesta etapa, foi possível notar uma melhoria significativa da homogeneidade e diminuição da quantidade de defeitos dos filmes obtidos pelo método dos precursores poliméricos combinado com copolímero em bloco *Pluronic P123*. Apesar de nem todos os filmes serem apresentados neste trabalho, o método desenvolvido foi avaliado para outros sistemas e também se mostrou eficiente (visualmente e por microscopia óptica) para a produção de Cu_2O , NiO , TiO_2 (rutilo), TiO_2 (anatase), ZnO e LaNiO_3 sobre *FTO*; com resultados de melhora na homogeneidade similares aos obtidos para os sistemas trabalhados (LaFeO_3 e LaCoO_3) em comparação ao método dos precursores poliméricos tradicional. Além disso, perovskitas híbridas com variação do cátion central do tipo $\text{LaFe}_x\text{Co}_{1-x}\text{O}_3$ foram também produzidas sobre *ITO*, com filmes obtidos visualmente tão ou mais homogêneos que os apresentados (APÊNDICE C). Esse fator é um indicativo de que o método aperfeiçoado é também aplicável a este substrato e a outros óxidos; resultado importante, pois o *ITO* se configura como o *TCO* mais empregado ao lado do *FTO* [126].

A seguir, os resultados de eletrocatalise de *OER* para os filmes produzidos pelo método dos precursores poliméricos convencional e modificado com *Pluronic P123* serão apresentados e discutidos com maiores detalhes.

4.3 Atividade catalítica dos filmes preparados pelo método convencional e com modificador *Pluronic P123*

Os resultados de voltametria linear são apresentados na Figura 4.9. No geral, ambas as perovskitas apresentaram atividade eletrocatalítica deveras superior que o *FTO*, utilizado como padrão de comparação. Porém, foi observada também uma queda ôhmica considerável a elevados potenciais para todos os eletrocatalisadores. Filmes de LaCoO_3 obtidos pelo método convencional e com *Pluronic P123* demonstraram notória atividade eletrocatalítica (Figura 4.9-a); apresentando menores sobrepotenciais para os mesmos valores de densidade de corrente que os filmes de LaFeO_3 (Fig. 4.9-b). Portanto, a teoria de ocupação de orbital se mostrou verdadeira para descrever a atividade eletrocatalítica dessas perovskitas com variação apenas do elemento central [79].

Observou-se ainda que todos os filmes de LaCoO_3 apresentaram atividade eletrocatalítica similar, com inclinações semelhantes para o gráfico de Tafel (destacado na Figura 4.9-a e b). Uma exceção foi o comportamento do filme de LaCoO_3 preparado com *Pluronic P123* em apenas em uma camada ($\text{LaCoO}_3\text{-P-1C}$). Enquanto os demais filmes apresentaram densidades de corrente média próximas a $12,5 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ a $1,9 \text{ V vs RHE}$, este filme apresentou $15,3 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ para o mesmo valor de potencial. Por outro lado, é possível observar que o potencial de início – potencial em que a curva de voltametria inicia uma ascensão significativa – foi similar para este filme quando comparado com o LaCoO_3 obtido pelo método convencional também com apenas uma camada ($\text{LaCoO}_3\text{-C-1C}$, dados mostrados em rosa claro).

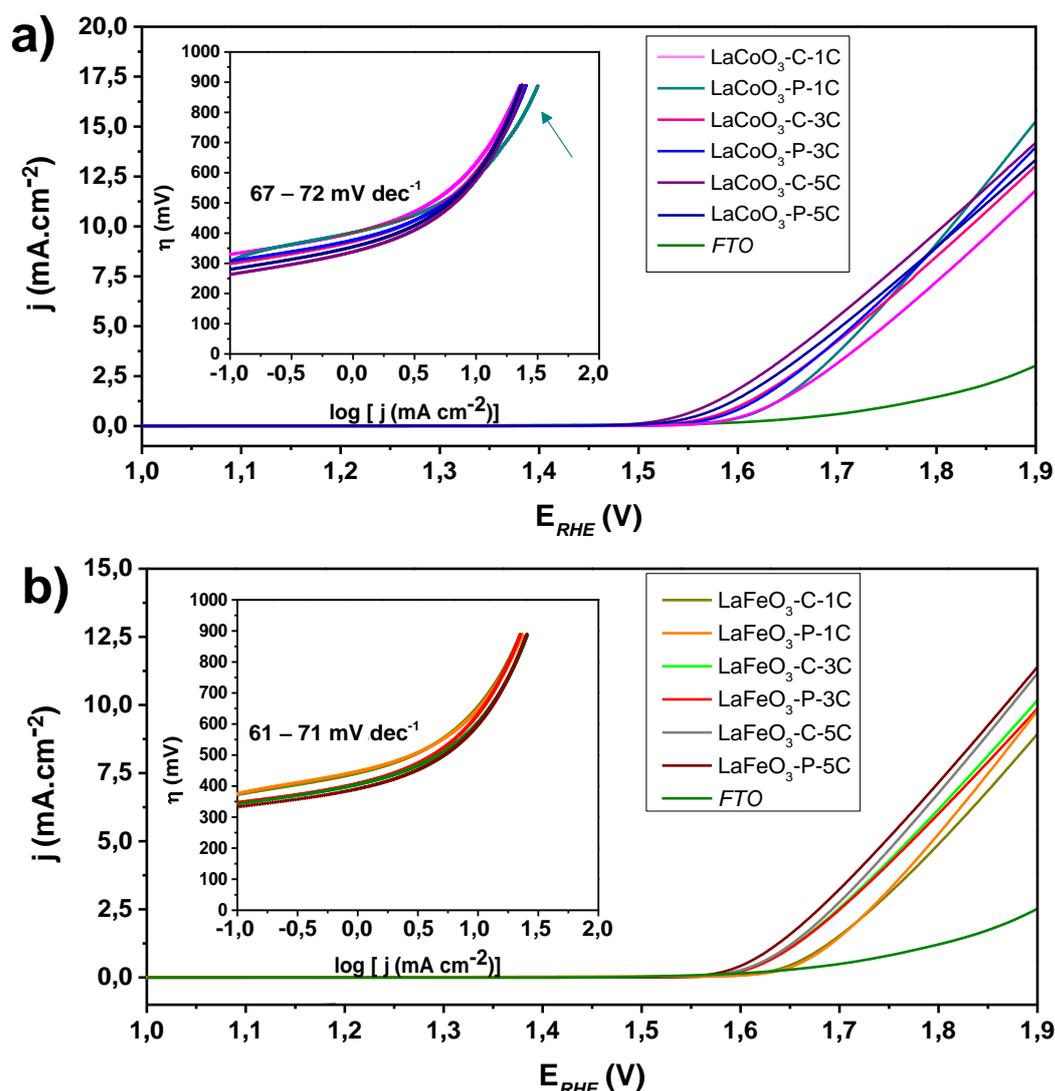


Figura 4.9 – Voltametria linear em eletrólito de KOH 1M, velocidade de varredura de 5 mV.s⁻¹, Hg/HgO como referência e platina como contra eletrodo. Resultado dos filmes produzidos com diferentes camadas com e sem *Pluronic P123*:

- a) LaCoO₃;
b) LaFeO₃.

Fonte: Próprio autor.

Uma outra observação foi que a melhora na atividade eletrocatalítica a elevados potenciais para o LaCoO₃-P-1C foi acompanhada pela mudança na curvatura da região não linear do gráfico de Tafel (para $\log j > 1$), em que este filme apresentou inclinação inferior às demais (marcado com uma seta na Figura 4.9-a). Uma explicação para esse resultado é baseada nas características deste filme; por ser homogêneo e possuir uma espessura reduzida, transferência de cargas e transporte de massa são facilitados, impactando positivamente em sua atividade eletrocatalítica.

Os efeitos do modificador *Pluronic P123* são observados para ambos os sistemas; e são mais pronunciados para os casos de apenas uma camada. Em casos de elevado potencial (1,9 V vs *RHE*), as densidades de corrente obtidas por filmes de LaCoO_3 mudam de 11,8 mA cm^{-2} para 15,3 mA cm^{-2} comparando-se o método convencional e com o uso de modificador, respectivamente. Este último valor é cerca de cinco vezes a densidade de corrente obtida pelo substrato na ausência de filmes (3,0 mA.cm^{-2}) no mesmo potencial. Com relação ao LaFeO_3 , mudança de 8,9 mA cm^{-2} para 9,7 mA cm^{-2} também pôde ser atribuída ao uso de modificador no preparo do filme. Conforme observado na Figura 4.4, este resultado é um reflexo da maior área exposta dos filmes sobre o substrato em decorrência do uso de *Pluronic P123*.

Cabe ressaltar que os filmes produzidos pelo método desenvolvido neste trabalho (combinação do precursor polimérico com modificador *Pluronic P123*) apresentam a principal vantagem de possuírem reprodutibilidade muito superior aos apresentados pelo método convencional. Isto se deve ao fato dos filmes tenderem a se distribuir homoganeamente no substrato e apresentar resultados eletroquímicos bastante semelhantes sempre que avaliados. Por outro lado, o método tradicional ocasiona aleatoriedade da área a ser recoberta pelo filme, alterando-se significativamente a cada filme preparado. Como consequência, os resultados eletroquímicos variam bastante e são pouco reprodutíveis.

A Tabela 4.1 resume os principais parâmetros cinéticos para os resultados dos catalisadores apresentados na Figura 4.9. As incertezas σ apresentadas para os coeficientes de Tafel são aquelas oriundas da linearização; enquanto o quadrado do coeficiente de Pearson (também conhecido como coeficiente de determinação, R^2) foi demonstrado para inferência estatística da qualidade do ajuste. Para facilitar a comparação com os dados previamente reportados na literatura, nesta tabela, os valores de sobrepotencial foram especificados a 1, 5 e 10 mA cm^{-2} e nomeados como η_1 , η_5 e η_{10} , respectivamente.

Nota-se que os resultados obtidos possuem boa confiabilidade, visto que o coeficiente de determinação R^2 se mostrou muito próximo da unidade para todos os casos analisados. Com base nos resultados obtidos para o LaCoO_3

comparados aos já reportados na literatura e resumidos na Tabela 2.1, os materiais produzidos apresentam os menores valores de sobrepotencial já relatados para filmes deste composto [53], isentos de dopagens ou substituição, de acordo com a revisão realizada. Porém, os resultados de sobrepotencial ainda são maiores que os reportados para partículas obtidas por combustão [86], compósitos com MnO_2/C [116], compósitos de LaCoO_3 sobre óxido de grafeno reduzido, puro e dopado com nitrogênio [26] e com nanotubos de carbono [27]. Os resultados são maiores também quando comparado com compostos modificados por dopagem ou substituição.

Tabela 4.1 – Parâmetros cinéticos dos filmes obtidos pelo método dos precursores poliméricos convencional e com modificador *Pluronic P123*.

Filme	Coef. Tafel (mV dec ⁻¹)	σ (mV dec ⁻¹)	R ²	η_1 (mV)	η_5 (mV)	η_{10} (mV)
LaCoO₃						
LaCoO ₃ -C-1C	67,1	0,3	0,998	402	496	585
LaCoO ₃ -P-1C	71,5	0,2	0,995	401	515	631
LaCoO ₃ -C-3C	68,7	0,3	0,999	373	498	684
LaCoO ₃ -P-3C	66,3	0,2	0,999	378	486	592
LaCoO ₃ -C-5C	70,4	0,3	0,998	338	459	577
LaCoO ₃ -P-5C	70,2	0,3	0,999	356	474	594
LaFeO₃						
LaFeO ₃ -C-1C	70,1	0,6	0,995	455	753	695
LaFeO ₃ -P-1C	70,7	0,4	0,998	452	564	675
LaFeO ₃ -C-3C	61,7	0,8	0,990	416	539	666
LaFeO ₃ -P-3C	64,3	0,8	0,989	418	544	674
LaFeO ₃ -C-5C	66,1	0,7	0,992	413	528	645
LaFeO ₃ -P-5C	60,5	0,8	0,991	398	517	638

Fonte: Próprio autor.

Com relação ao LaFeO_3 , os resultados foram similares aos de partículas obtidas por combustão [2,86] mesmo na ausência de rotação do eletrodo de trabalho; e também apresentaram menor sobrepotencial que filmes obtidos por

deposição via *laser* pulsado e mergulho do *FTO* em solução [21,82]. Entretanto, os filmes ainda possuem valores de η superiores àqueles compostos dopados ou substituídos, a exemplo do $\text{LaFe}_{0,8}\text{Zn}_{0,1}\text{Cu}_{0,1}\text{O}_3$ e $\text{P:LaFeO}_{3-\delta}$ [4,13,33]. Ressalta-se que esses resultados são esperados, pois tanto a modificação estrutural quanto o trabalho com partículas suportadas em carbono tendem a melhorar a atividade eletrocatalítica do material em alguma extensão. Assim, para uma comparação mais confiável, para se averiguar a efetividade *do método de deposição*, o ideal é comparar materiais de mesma composição empregados na mesma forma (filmes finos), o que demonstra o sucesso dos filmes desenvolvidos também para a aplicação.

Portanto, a homogeneidade dos filmes foi extensivamente estudada nessa etapa do trabalho, onde se determinou a influência decisiva do copolímero em bloco *Pluronic P123* na qualidade dos filmes produzidos. Como aditivos poliméricos se mostraram mandatórios para o processo de deposição, os resultados obtidos para filmes preparados com PEG 2000 serão apresentados no tópico a seguir. Em conjunto, será investigada também a química de defeitos baseado na substituição parcial dos átomos da perovskita, para que filmes com resultados eletrocatalíticos ainda melhores e competitivos aos da literatura sejam produzidos.

4.4 Caracterização dos filmes de LaCoO_3 e $\text{Sr}_{0,3}\text{La}_{0,7}\text{CoO}_3$ preparados com modificador PEG 2000

Uma vez que a atividade eletrocatalítica para filmes com uma e mais camadas de LaCoO_3 variou pouco de acordo com resultados anteriores, as amostras modificadas com PEG 2000 foram avaliadas em uma única deposição. Portanto, todos os filmes avaliados para eletrocatalise neste tópico possuem apenas uma camada. Porém, a difratometria de raios X não foi sensível o bastante para apresentar picos característicos dos compostos de interesse nesta condição, demonstrando somente o padrão de difração referente ao substrato de *FTO*. Assim, para permitir caracterização estrutural, três camadas foram depositadas apenas para esta análise. Os difratogramas obtidos são apresentados na Figura 4.10.

Picos de difração característicos do LaCoO_3 com grupo espacial $R\bar{3}c$ foram observados para ambos os filmes. O primeiro deles é pouco nítido, ocorrente a $23,45^\circ$; já o segundo mais intenso e alargado (apontado nos difratogramas com uma seta) ocorrente entre $32,3^\circ$ e $33,6^\circ$, aproximadamente. Esses picos são atribuídos respectivamente ao plano (012) e à sobreposição dos planos (110) e (104) da estrutura citada. Esses resultados sugerem que o modificador PEG 2000 não impactou na geração das fases de interesse e que a substituição catiônica com estrôncio foi satisfatória, já que nenhum pico diferente do substrato ou da estrutura $R\bar{3}c$ foi observado. Ressalta-se que a intensidade desses picos em comparação aos do *FTO* é bastante pequena mesmo a três camadas, distinguindo-se com pouca nitidez da linha de base. Esse fenômeno é novamente um indicativo de que filmes finos (escala nanométrica ou submicrométrica) foram obtidos.

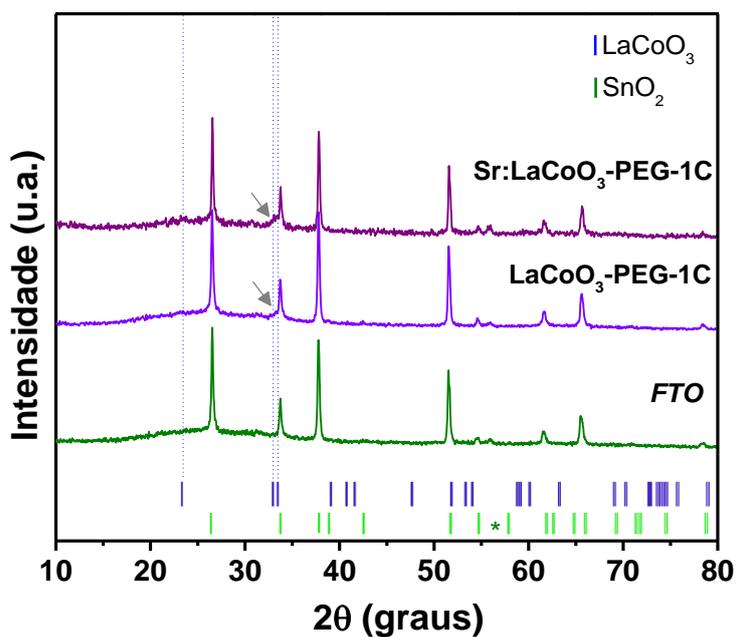


Figura 4.10 – Difratogramas de raios X dos filmes de LaCoO_3 e $\text{Sr}_{0,3}\text{La}_{0,7}\text{CoO}_3$ preparados com PEG 2000.

Fonte: Próprio autor.

De fato a escolha de se substituir 30% de La^{3+} por Sr^{2+} foi realizada por ser um teor em que há um ganho significativo de condutividade pela criação de defeitos estruturais, cerca de trezentas vezes, ao passo que não ocorre transformações de fases do sistema cristalino romboédrico ($R\bar{3}c$) para o cúbico

($Pm\bar{3}m$) [16]. A substituição com estrôncio, portanto, pode atuar positivamente na perda ôhmica ocorrente a elevados potenciais observada para dos filmes de cobaltita de lantânio. Apesar da estrutura cúbica aparentar também ser vantajosa para eletrocatalise devido aos ângulos das ligações Co–O–Co serem iguais a 180° [81,102], escolheu-se um teor de substituinte que não ocasionasse transformação estrutural. Isso porque aumentar-se-ia mais uma variável para análise e não seria possível determinar separadamente a influência dos defeitos estruturais e da mudança de estrutura nos resultados de atividade eletrocatalítica.

Micrografias da superfície (cinquenta mil vezes) e do corte transversal dos filmes produzidos com e sem modificador PEG 2000 são apresentados na Figura 4.11. As espessuras desses filmes ficaram por volta de 140 nm. Grãos nanométricos também podem ser observados na superfície desses materiais para ambas as condições.

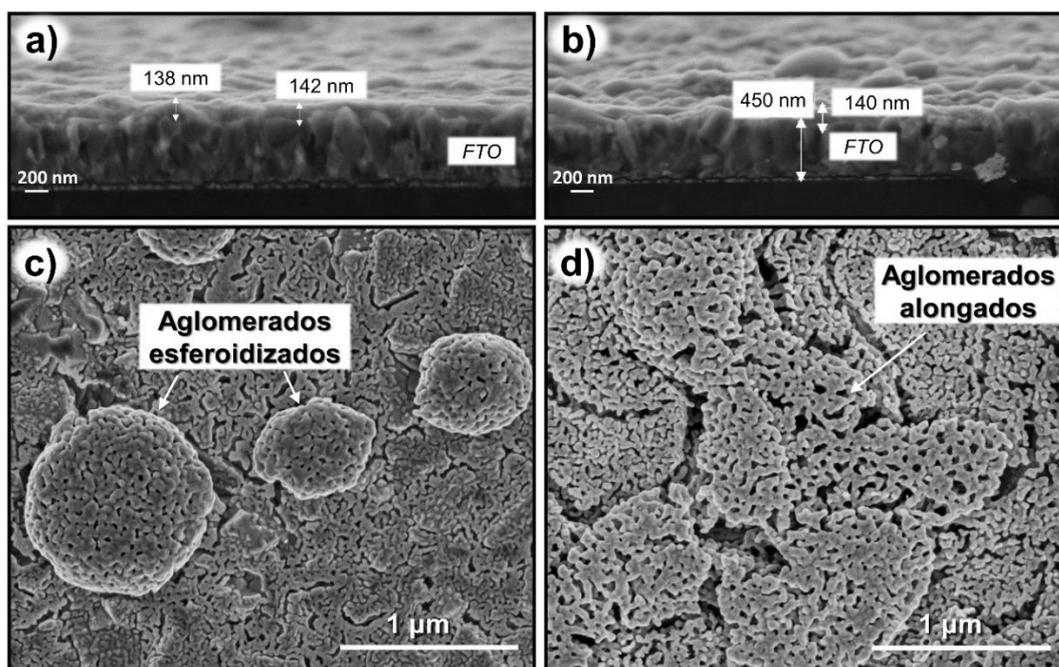


Figura 4.11 – Micrografias eletrônicas:

- corte transversal da amostra $\text{LaCoO}_3\text{-PEG-1C}$;
- corte transversal da amostra $\text{Sr}_{0,3}\text{La}_{0,7}\text{CoO}_3\text{-PEG-1C}$;
- superfície da amostra $\text{LaCoO}_3\text{-PEG-1C}$;
- superfície da amostra $\text{Sr}_{0,3}\text{La}_{0,7}\text{CoO}_3\text{-PEG-1C}$.

Fonte: Próprio autor.

Uma diferença importante, porém, foi a presença de estruturas esferoidizadas (LaCoO_3 , Figura 4.11-c) e alongadas ($\text{Sr}_{0,3}\text{La}_{0,7}\text{CoO}_3$, Figura 4.11-d) de tamanhos superiores às irregularidades provenientes do *FTO*. Para esses casos, os aglomerados de grãos apresentaram extensão de 500 nm a 3 μm . Essas estruturas são porosas e estão distribuídas homoganeamente por toda extensão do filme. Esta modificação de superfície pode ser interessante para eletrocatalise, pois pode propiciar aumento considerável de sua rugosidade de superfície e porosidade. Além disso, se os poros forem interconectados, a atividade eletrocatalítica poderá ser aumentada, pois penetração de eletrólito nesses promove maior exposição dos sítios ativos para que a eletrocatalise de *OER* aconteça

De fato, um estudo reportou aumento da rugosidade de filmes preparados com polietilenoglicol, porém, sem averiguar a presença dessas estruturas porosas na superfície dos filmes [207]. Outros trabalhos seguintes observaram a presença de estruturas ovais sobre os materiais a base de LaCoO_3 e Sr:LaCoO_3 [58,59]; modificação de superfície que desempenhou um papel importante na atividade catalítica para decomposição do NO [58]. Até o presente momento essas estruturas não foram ainda avaliadas nos sistemas aqui estudados para aplicação em eletrocatalise de *OER*, portanto, sua influência para esta aplicação não é estabelecida na literatura.

O polímero PEG 2000 é conhecido por poder ser aplicado como *scaffold*, *id est*, arcabouço de sacrifício para materiais cerâmicos porosos; empregado principalmente para confecção de sílica porosa na forma de partículas e filmes macroporosos de TiO_2 [61,248]. Uma hipótese de seu funcionamento nos sistemas estudados parte-se do princípio de mistura polimérica em fase aquosa, seguida de separação de fases após eliminação do solvente. O PEG 2000 é solúvel em água por razões já descritas (ligação de hidrogênio com os oxigênios da cadeia, presentes em elevada proporção). O poliéster sintetizado é também solúvel pelos mesmos motivos, já que se baseia principalmente no grupamento característico de ésteres, $\text{R}-(\text{C}=\text{O})-\text{O}-\text{R}'$, acrescido de grupos hidroxila e carboxila [55], os quais devem conferir polaridade ainda maior para este polímero. Uma solução aquosa homoganeamente distribuída entre o poliéster e

o PEG 2000 é esperada para que se maximize a entropia configuracional, a qual deve ser limitada tão somente pelas fortes ligações covalentes das cadeias principais [269,270].

Ao se remover o solvente do meio, as ligações de hidrogênio da água com os átomos de oxigênio presentes no PEG 2000 cessam e um enovelamento das cadeias desse polímero é previsível devido a tendência de se realizar novas interações intermoleculares, agora com natureza de dipolo permanente, entre os átomos de sua própria rede. Poliésteres de cadeia curta, com cátions complexados, podem também ser intercalados em meio a ao emaranhado das cadeias de PEG, pois possuem grupos bastante polares e são também capazes de realizar essas interações intermoleculares. Similar ao já estabelecido para outros polímeros [271] empregados para obtenção de diferentes sistemas óxidos [61–63,65,66], vazios prevalecerão onde se situava PEG 2000 após a remoção da matéria orgânica por calcinação, enquanto a fase cerâmica será cristalizada a partir das posições onde se situava o poliéster com os cátions complexados. Essa explicação proposta, portanto, pode esclarecer a diferença em relevo e a porosidade obtidas para esses filmes.

Com intuito de uma análise mais criteriosa da rugosidade e em uma área mais extensa do filme, a Figura 4.12 apresenta micrografias de força atômica da superfície dessas amostras em comparação àqueles obtidos sem o uso de PEG 2000 nos mesmos sistemas. Micrografias do substrato de *FTO*, na ausência de qualquer deposição e de filmes obtidos com o uso de *Pluronic P123* foram também avaliados. Para estes últimos casos, os resultados são apresentados no APÊNDICE D.

É possível notar que tanto o LaCoO_3 quanto o $\text{Sr}_{0,3}\text{La}_{0,7}\text{CoO}_3$ obtidos pelo método convencional apresentaram rugosidade baixa, com máximos de altura inferiores a 100 nm. De fato, a rugosidade observada possui média próxima a 30 nm para esses casos. A micrografia obtida para o *FTO* demonstrou aspecto similar àquele referente aos filmes preparados pelo método convencional e também com *Pluronic P123* como modificador (vide APÊNDICE D). Uma explicação possível para a proximidade nos valores da rugosidade baseia-se na morfologia do substrato utilizado. Os grãos de *FTO*

apresentam como morfologia de equilíbrio formas equivalentes a “prismas” (vide Figura 4.6), portanto, quando recobertos por uma camada fina de polímero carreador, a irregularidade dos grãos do substrato se conserva parcialmente. Assim, após a calcinação, a oscilação em relevo será próxima a do próprio substrato.

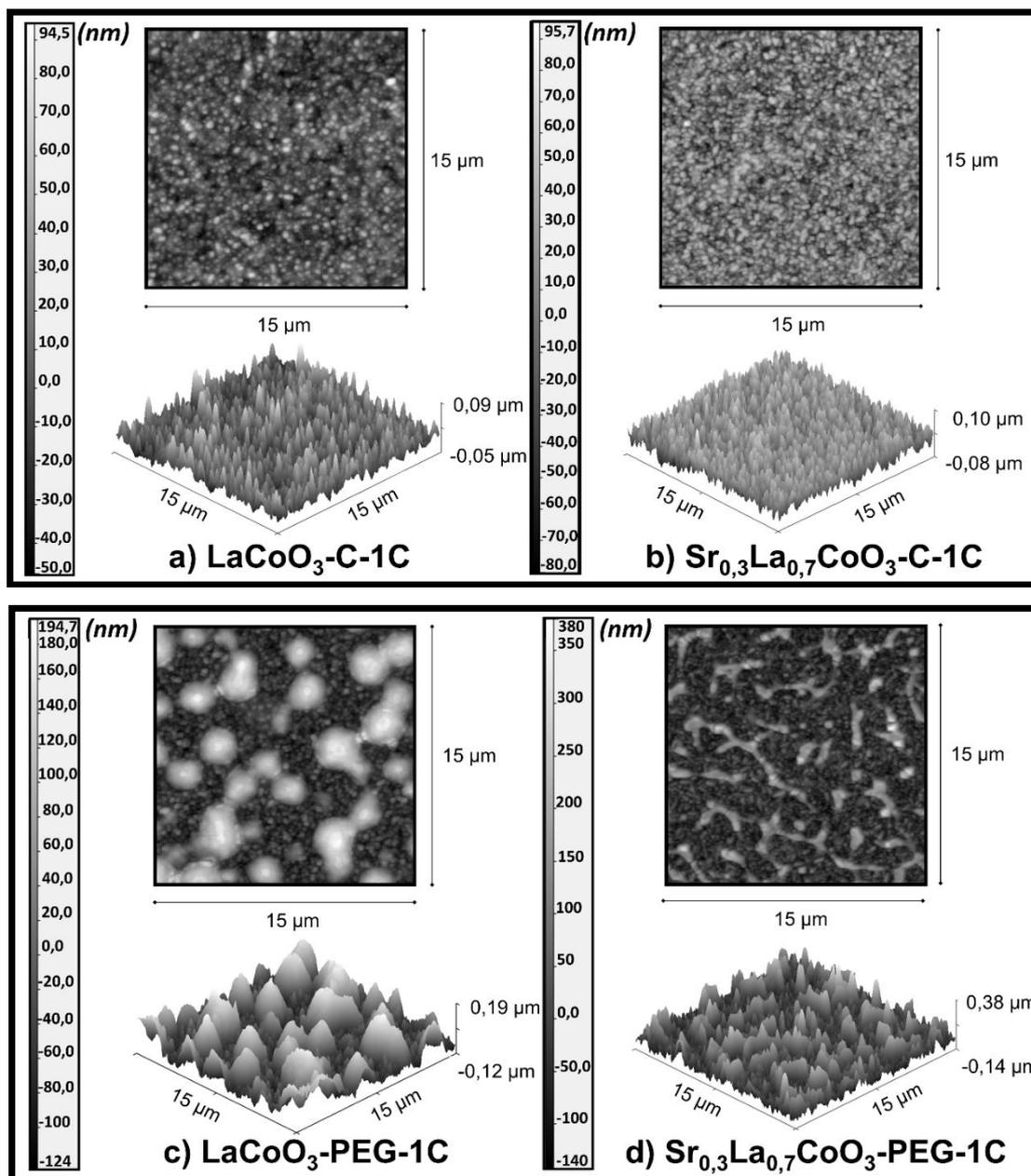


Figura 4.12 – Micrografias de força atômica das superfícies dos filmes:

- LaCoO_3 obtido pelo método convencional;
- $\text{Sr}_{0,3}\text{La}_{0,7}\text{CoO}_3$ obtido pelo método convencional;
- LaCoO_3 utilizando-se de PEG 2000 como modificador;
- $\text{Sr}_{0,3}\text{La}_{0,7}\text{CoO}_3$ utilizando-se de PEG 2000 como modificador.

Fonte: Próprio autor.

Quando utilizado do modificador PEG 2000, o perfil de altura dos filmes muda significativamente em ambos os casos. Estruturas criadas pela adição desse modificador com aspecto esferoidizado e alongado foram novamente observadas. Ambas as estruturas apresentam altura no intervalo de 150 a 250 nm, principalmente, com extensão de vários micrômetros. O incremento da altura nestas regiões comparada às demais áreas do filme é notável, visto que para áreas adjacentes à essas estruturas, a média de altura fica no intervalo de 20 a 30 nm, bastante próxima da rugosidade observada para o substrato.

Portanto, nesta etapa do trabalho, filmes com substituição parcial dos cátions de lantânio por estrôncio foram produzidos eficientemente. Para os casos com adição do modificador, foi notado que o polímero empregado atuou como arcabouço para a modificação da superfície dos filmes, aumentando a rugosidade pela criação de estruturas porosas homogeneamente distribuídas na superfície dos filmes. No tópico a seguir, a atividade desses materiais para catálise de *OER* e a influência individual desses parâmetros (rugosidade e substituição iônica) para esta aplicação de interesse será discutida com detalhes.

4.5 Avaliação da atividade eletrocatalítica de filmes de LaCoO_3 e $\text{Sr}_{0,3}\text{La}_{0,7}\text{CoO}_3$ preparados com modificador PEG 2000

Resultados de voltametria linear são apresentados na Figura 4.13. Elevada atividade eletrocatalítica foi novamente observada. Uma análise preliminar dessas curvas já demonstra os efeitos da mudança de morfologia – aumento da rugosidade/porosidade da superfície – e da substituição de lantânio por estrôncio na atividade eletrocatalítica dos filmes. As diferenças são, novamente, mais pronunciadas a elevados potenciais. Tanto a morfologia quanto a alteração na composição atuaram positivamente no aumento da densidade de corrente obtidas, visto que maiores valores de j foram coletados para os mesmos valores de potencial. Dentro das condições empregadas para preparo dos filmes, a modificação composicional aumentou a atividade do catalisador em um nível superior que a mudança da morfologia de superfície.

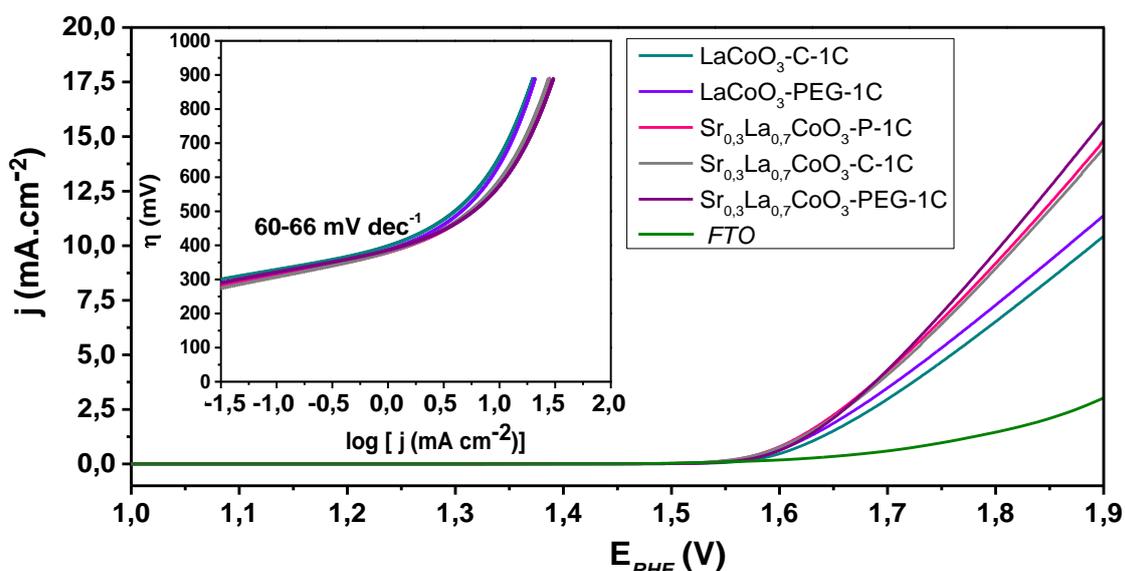


Figura 4.13 – Voltametria linear em eletrólito de KOH 1M, velocidade de varredura de 5 mV s^{-1} , Hg/HgO como referência e platina como contra eletrodo. Resultados dos filmes de LaCoO_3 com substituição parcial de lantânio por estrôncio e modificados com PEG 2000. Filmes preparados com *Pluronic P123* nesse sistema também foram avaliados para comparação

Fonte: Próprio autor.

Portanto, a criação de defeitos estruturais foi confirmada como importante estratégia para o aumento da atividade eletrocatalítica de perovskitas. Defeitos eletrônicos instituídos na estrutura – buracos em particular – somados a vacâncias de oxigênio em menor proporção, foram determinantes para a atividade eletrocatalítica frente até mesmo da morfologia. Porém, cabe lembrar que esses resultados são funções das condições empregadas; se a quantidade de defeitos muda devido ao teor de substituinte utilizado ou a rugosidade se altera devido a quantidade de modificador, um comportamento diferente pode ser obtido.

É digno de nota que todos os filmes apresentaram potencial de início próximos, por volta de $1,58 \text{ V versus RHE}$. Como consequência, as principais diferenças de densidade de corrente ocorreram novamente para elevados valores de potencial, conforme há pouco mencionado. A $1,9 \text{ V versus RHE}$, por exemplo, os resultados diferem-se significativamente e facilitam a comparação dos resultados. O filme de LaCoO_3 obtido pelo método convencional apresentou densidade de corrente de $10,5 \text{ mA.cm}^{-2}$ a este potencial; enquanto o eletrodo de mesma composição modificado com PEG 2000 ($\text{LaCoO}_3\text{-PEG-1C}$) demonstrou

um ligeiro aumento para 11,4 mA.cm⁻², diferença de cerca de 8%. Para os filmes contendo estrôncio, a mudança foi de 14,4 para 15,8 mA.cm⁻² devido a adição de modificador, aumento de cerca de 10%. O uso de *Pluronic P123* pouco impactou na atividade eletrocatalítica dos filmes substituídos com estrôncio (Sr_{0,3}La_{0,7}CoO₃-P-1C, apresentado no conjunto para comparação); esses resultados corroboram com aqueles obtidos anteriormente para os compostos sem substituição catiônica (tópico anterior), em que ficou estabelecido que a principal influência deste modificador é na homogeneidade e reprodutibilidade dos filmes.

Comparando a influência da substituição com estrôncio, o aumento na densidade de corrente observado para o LaCoO₃ convencional e aquele substituído com esse metal alcalino terroso foi de cerca de 37% (a 1,9 V *versus RHE*); aumento de 10,5 para 14,4 mA.cm⁻². De maneira similar, os filmes modificados com PEG 200 apresentaram aumento de cerca de 39% atribuídos a substituição, de 11,4 mA.cm⁻² para 15,8 mA.cm⁻². Portanto, confirmou-se que a modificação estrutural desempenhou maior influência que a morfológica nas condições empregadas para o preparo dos filmes.

Para uma análise mais criteriosa desses resultados, os valores de sobrepotencial a 1, 5 e 10 mA.cm⁻² (η_1 , η_5 e η_{10}); coeficientes de Tafel e suas incertezas (σ), bem como os respectivos coeficientes de determinação oriundos da linearização (R^2), são sumarizados na Tabela 4.2.

Tabela 4.2 – Parâmetros cinéticos dos filmes de LaCoO₃ parcialmente substituídos com estrôncio, obtidos pelo método dos precursores poliméricos convencional e com modificadores PEG 2000 e *Pluronic P123*.

Filme	Coef. Tafel (mV dec ⁻¹)	σ (mV dec ⁻¹)	R ²	η_1 (mV)	η_5 (mV)	η_{10} (mV)
LaCoO ₃ -C-1C	61,6	0,2	0,999	399	530	658
LaCoO ₃ -PEG-1C	61,3	0,2	0,999	389	512	636
Sr _{0,3} La _{0,7} CoO ₃ -C-1C	66,4	0,1	0,999	380	491	585
Sr _{0,3} La _{0,7} CoO ₃ -P-1C	61,9	0,2	0,999	370	486	585
Sr _{0,3} La _{0,7} CoO ₃ -PEG-1C	60,2	0,1	0,999	386	484	574

Fonte: Próprio autor.

O coeficiente R^2 obtido para todos os casos foi de 0,999; este resultado indica um ajuste excelente dos dados experimentais no modelo linear utilizado. No geral, menores coeficientes de Tafel foram obtidos que nos casos anteriormente analisados para seus equivalentes sem substituição ou mudança de morfologia (tópico 4.3). O coeficiente de Tafel foi significativamente menor que o *FTO* na ausência de filmes ($\sim 100 \text{ mV.dec}^{-1}$, dados não mostrados). As maiores diferenças de η foram também obtidas a maiores valores de potencial. Uma redução de 84 mV de sobrepotencial a 10 mA.cm^{-2} foi observada em decorrência da substituição somada a alteração de morfologia. Comparados aos dados na literatura, os resultados são superiores aos filmes sem substituição, mas ainda ficam aquém daqueles baseados em compostos dopados [4,13,33] e partículas suportadas em material carbonáceo [26], principalmente.

Portanto, esta etapa do trabalho confirmou que tanto a modificação estrutural quanto a rugosidade/porosidade desempenham papel importante para a aplicação em eletrocatalise de *OER*. Nas condições avaliadas, as modificações estruturais manifestaram influência superior para a atividade eletrocatalítica que a alteração da morfologia. Este resultado corrobora com a potencialidade do emprego de perovskitas nas mais diferentes aplicações por serem materiais com estrutura bastante versátil, permitindo modificação catiônica em um vasto espectro de possibilidades e, dessa forma, possibilitando a criação de defeitos estruturais com quantidade e natureza controladas em prol da aquisição de melhores propriedades. No tópico seguinte, a potencialidade de aplicação dos filmes baseados em LaFeO_3 e LaCoO_3 para aplicação como material fotovoltaico será discutida; sendo esta outra aplicação uma área em que perovskitas têm recebido destaque especial.

4.6 Estudo exploratório de perovskitas a base de lantânio como materiais fotovoltaicos: caracterização óptica e escolha do material absorvedor

O estudo de algumas propriedades deve ser realizado anterior a aplicação de perovskitas como materiais absorvedores para dispositivos fotovoltaicos. O parâmetro principal para essa aplicação é a energia de transição eletrônica, *band gap*. Porém, outras características como uma adequada adesão

entre as camadas em uma heterojunção, distância de difusão dos portadores de carga, adequado alinhamento de bandas entre as camadas e pequeno número de defeitos nas camadas depositadas também têm impacto decisivo na eficiência do dispositivo. Assim, como estudo inicial, as propriedades ópticas dos filmes LaFeO_3 e LaCoO_3 são apresentadas na Figura 4.14. É possível notar que a ferrita de lantânio apresenta absorção de fótons com comprimentos de onda menores que 520 nm, aproximadamente (Figura 4.14-a), *id est*, uma transição de menor para maior transmitância é observada para esse composto nesta região do espectro. Por outro lado, a cobaltita de lantânio aparenta ser capaz de absorver todo espectro visível e infravermelho próximo; a alteração de menor para maior transmitância acontece de forma gradual para essa perovskita (Figura 4.14-b).

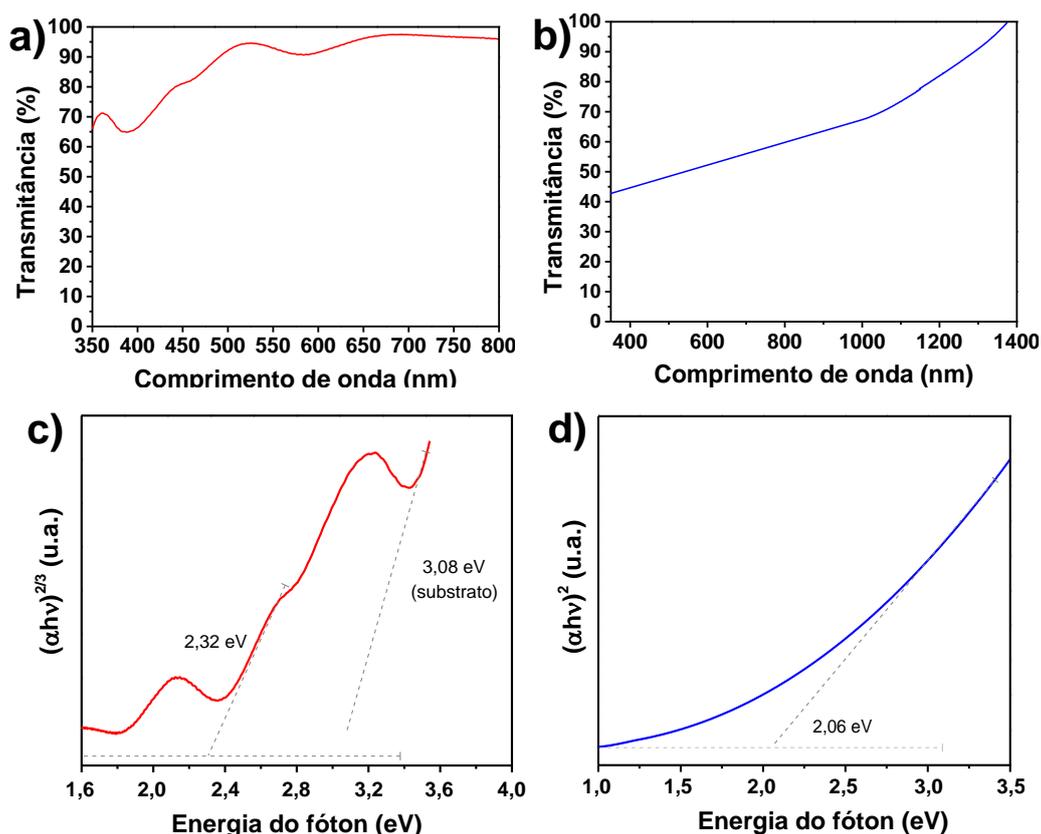


Figura 4.14 – Propriedades ópticas para os filmes a três camadas preparados com *Pluronic P123*:
 a) espectro de transmissão do LaFeO_3 ;
 b) espectro de transmissão do LaCoO_3 .
 c) gráfico de Tauc para o LaFeO_3 (transição direta-proibida);
 d) gráfico de Tauc para o LaCoO_3 (transição direta).

Fonte: Próprio autor.

Os gráficos de Tauc são mostrados na Figura 4.14-c e d. De acordo com a literatura, o LaFeO_3 apresenta transição eletrônica de natureza direta-proibida [174], enquanto para o LaCoO_3 a transição é direta [171]; justificando as diferenças nos expoentes n empregados para a construção desses gráficos. Para o LaFeO_3 , uma transição adicional pôde ser visualizada a 3,08 eV, a qual é atribuída ao substrato; por se situar no limiar da radiação ultravioleta, condiz com a transparência característica de um TCO nas regiões do visível e infravermelho próximo. De fato, essa transição é ainda mais elevada considerando-se transição direta, 3,42 eV, natureza de demonstrada para os componentes do FTO [272].

O valor de *band gap* obtido para o LaFeO_3 está de acordo com o reportado em estudo anterior (2,34 eV) [174], enquanto para o LaCoO_3 esse parâmetro dista consideravelmente dos valores previstos por Teoria Funcional da Densidade – *Density Functional Theory (DFT)*, ~1,0 eV [171]. O resultado, porém, está de acordo com o *band gap* óptico experimental de nanoesferas deste composto (~2,07 eV) [52,273]. Portanto, a absorção manifestada em todo o espectro visível e infravermelho próximo para o filme de cobaltita de lantânio pode ser atribuída a transições por níveis intermediários, transições *d-d*, e níveis de defeitos, o que permitiu a absorção de fótons com energia menor que o *band gap* (2,07 eV). Conforme já discutido, este parâmetro é uma simplificação do fenômeno físico de transição eletrônica dos portadores dos níveis *O-2p* para os níveis *3d* do metal de transição nessas perovskitas, requerendo energia mínima quantizada para sua ocorrência [2,16,169].

Apesar desses resultados serem superiores ao considerado ideal para perovskitas visando a aplicação fotovoltaica, similar a 1,4 eV [45], materiais óxidos com *band gap* próximo a 2,0 eV podem apresentar eficiência de conversão considerável se trabalhados com heterojunções adequadas. Exemplo disso é o óxido cuproso, Cu_2O . Este óxido é um semiconductor do tipo *p* amplamente aplicado em dispositivos fotovoltaicos [141,274] e fotoeletroquímicos [44]. Apesar deste material possuir um *band gap* considerado alto para estas aplicações, cerca de 2,1 eV, células solares com eficiência superior a 4% já foram reportadas, sendo considerado um dos óxidos mais

fotoativos conhecidos [126,274]. O parâmetro de *band gap* é, portanto, de grande importância, mas não deve ser avaliado sozinho para prever as propriedades de um material fotovoltaico.

De fato, previamente ao atual enfoque deste projeto, a “engenharia de *band gap*” foi o principal foco de trabalho [47,48]. Investigou-se a inclusão de folhas estruturais de LaFeO_3 , principalmente, na estrutura de compostos lamelares de titanato de bismuto, $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$, gerando fases bastante novas na literatura e com propriedades ópticas e multiferróicas (magnéticas acopladas a ferroelétricas) interessantes [159,275–277]. A fase resultante é pertencente à família Aurivillius; e apresenta uma estrutura lamelar altamente anisotrópica de estequiometria $\text{LaFeO}_3\text{-Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$, ou resumidamente $\text{LaBi}_4\text{Ti}_3\text{FeO}_{15}$ [275,276]. Fator importante nessa superestrutura é que o teor e tipo de terra rara é passível de modificação em um amplo espectro de possibilidades [278]. Em especial, a modificação óptica atribuída à inclusão estrutural do LaFeO_3 naquele material seria a criação de níveis intermediários oriundos dos íons de ferro (3d) no *band gap* natural do $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$, enquanto se preservava sua ferroeletricidade. O *band gap* deste composto ($\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$) é referente à transição eletrônica dos níveis Bi-6s e O-2p para Ti-3d; a modificação química permitiria, portanto, absorção de radiação visível por níveis intermediários [276,279]. Algumas referências citam que um *band gap* de até 1,77 eV poderia ser obtido mediante a esse mecanismo [280]. A inclusão de uma folha da perovskita de cobalto (LaCoO_3) no titanato de bismuto era determinada por gerar um dos compostos a base de perovskitas óxidas e estruturas correlatas mais promissoras para aplicação fotovoltaica [48,159] sendo, portanto, a proposta inicial de projeto avaliar a influência dos íons de ferro para estas propriedades em adição às multiferróicas.

Para este fim, foi investigado o impacto do teor de lantânio nas propriedades ópticas, elétricas e magnéticas por reação de estado sólido, as composições selecionadas tiveram sua síntese otimizada para obtenção de nanopartículas pelos métodos de combustão das soluções e precursores poliméricos, mecanismos de sínteses que aparentam ser inéditos para a produção dessas fases. A inclusão de outras terras raras (Sm e Nd) também foi investigada com mesmo intuito, além de outros lantanídeos em que a

substituição não aconteceu (Ce, Eu, Yb) [278]. As sínteses foram estudadas e otimizadas para que pós com elevada pureza e sem fases secundárias detectáveis fossem obtidos [281].

Os materiais preparados, porém, deixaram a desejar em termos de *band gap* e resistência, combinação preponderante para a aplicação fotovoltaica. Os valores de *band gap* obtidos foram sempre próximos a 2,7 eV independente da terra rara utilizada [278]. Em nenhuma condição foi obtido valores tão pequenos quanto aqueles reportados previamente na literatura (de 1,77 eV [280] a 2,10 eV [276]); *band gap* próximo a 3,0 eV limita decisivamente a absorção de radiação visível. A resistividade do material também foi muito elevada: superior a 1 TΩ cm à temperatura ambiente, várias ordens de grandeza superior ao LaFeO₃ (resistividade total de 54 kΩ cm); e aumentava com o teor de terra rara assim como o *band gap* [278]. Por último, filmes finos foram produzidos pelo método dos precursores poliméricos para a avaliação das propriedades eletrocatalíticas dessas fases. Apesar de uma melhora nítida poder ser atribuída à inclusão de uma lamela de LaFeO₃ na estrutura do Bi₄Ti₃O₁₂, essas propriedades ainda se mostraram muito inferiores quando comparadas ao do composto de LaFeO₃ puro, com coleta máxima de densidade de corrente na ordem de 200 μA cm⁻². Os resultados principais da avaliação deste sistema são apresentados no APÊNDICE E. Mais informações sobre a metodologia das sínteses e caracterizações utilizadas podem ser consultadas nas publicações das referências [278] e [281].

Portanto, novamente com relação aos compostos com propriedades mais promissoras para esta aplicação, LaFeO₃ e LaCoO₃, um novo critério de seleção teve de ser aplicado para a construção e avaliação do dispositivo solar. Conforme esquematizado na Figura 2.7, a perovskita absorvedora em um dispositivo fotovoltaico com heterojunções deverá se situar entre as camadas transportadoras de elétrons e buracos, as quais atuam decisivamente para evitar a recombinação dos portadores de cargas. Apesar do efeito fotovoltaico em ferroelétricos ser passível de acontecer mesmo na ausência dessas camadas [45], eficiências baixas são obtidas para estes casos [126]; e mesmo as perovskitas orgânicas consideradas como materiais absorvedores de

excelência devido às suas propriedades semicondutoras ímpares, utilizam de heterojunções para maximizar a coleta de fotocorrente [36,130,139].

Os transportadores de elétrons mais utilizados na literatura, ZnO e TiO₂, não formam facilmente uma interface com compostos a base de cobalto, principalmente se esses materiais são crescidos com base em precursores em solução. Soluções sólidas muito favoráveis acontecem entre ZnO:Co e TiO₂:Co, as quais já foram extensivamente estudadas em trabalhos anteriores [146,147,149]. A 600 °C, a difusão atômica dos íons de cobalto para a rede da wurtzita (ZnO) e do rutilo (TiO₂) é mandatória em detrimento à formação de uma heteroestrutura, facilmente notada experimentalmente pelo surgimento de coloração verde intensa em ambos os semicondutores. Portanto, uma interface entre ZnO-LaCoO₃ ou TiO₂-LaCoO₃ seria dificilmente obtida.

Por outro lado, heteroestruturas de ZnO-LaFeO₃ podem ser alcançadas [282]. Ademais, existe um trabalho que evidencia suas propriedades ferroelétricas [176] e, portanto, cumpre os requisitos mínimos para a aplicação. Portanto, LaFeO₃ foi a perovskita escolhida para ser avaliada como material absorvedor no dispositivo fotovoltaico construído, utilizando-se de ZnO como transportador de elétrons. A seguir, a caracterização do dispositivo será apresentada; e os resultados obtidos discutidos.

4.7 Caracterização do dispositivo fotovoltaico

O difratograma de raios X do dispositivo contendo o transportador de elétrons, ZnO, e de buracos, NiO:Li, sem a deposição de ouro é apresentado na Figura 4.15 (vide configuração esquematizada na Figura 3.2). Nota-se que os picos da perovskita puderam ser visualizados com bastante nitidez nos difratogramas junto ao *FTO*. Por outro lado, nenhum pico pôde ser indexado ao ZnO e ao NiO:Li, o que indica que essas camadas foram produzidas com espessura bastante reduzida em comparação ao *FTO* e perovskita, de forma que não puderam ser detectados por esta técnica.

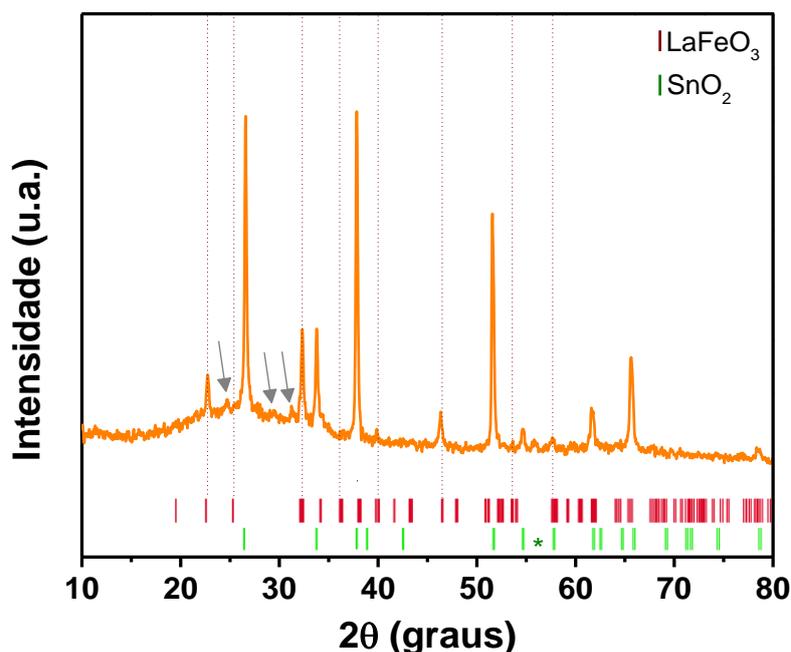


Figura 4.15 – Difratomogramas de raios X para o dispositivo constituído na configuração FTO/ ZnO / LaFeO₃ (5 camadas) / NiO:Li, ainda na ausência de ouro. Para todas as camadas, *Pluronic P123* foi empregado como modificador.

Fonte: Próprio autor.

Três picos adicionais, pouco intensos, foram também detectados no difratograma a 24,8°; 29,4° e 31,2° (ressaltados com setas). Esses picos não coincidem com o padrão de difração do NiO, ZnO ou LaFeO₃; bem como não é possível determinar com certeza a fase a qual se referem devido a sua baixa intensidade. Esse resultado sugere que em alguma extensão ocorreram reações entre as camadas, levando a precipitação de fases secundárias.

Uma vez que as camadas transportadoras não foram detectadas via difração de raios X, a análise foi repetida depositando-se individualmente ZnO sobre FTO e NiO:Li sobre vidro em até cinco camadas, para que a caracterização estrutural pudesse ser realizada. A escolha do substrato de vidro para confirmar a geração do NiO:Li ocorreu porque o condutor de buracos não terá contato com o FTO na célula, portanto, um substrato inerte e sem picos interferentes facilitaria substancialmente sua caracterização. Porém, como a gravimetria dessas resinas é consideravelmente baixa (vide tabela do APÊNDICE B), não foi possível determinar nenhum pico diferente daqueles referentes ao substrato de FTO

(para o ZnO) ou do halo amorfo do vidro silicato (para o NiO:Li) mesmo com elevado número de deposições.

Portanto, optou-se por sintetizar pós nas mesmas condições daquelas utilizadas para as deposições dos filmes, de forma que uma inferência sobre a geração das fases de ZnO e NiO:Li nas temperaturas e tempos de calcinação empregados pudesse ser feita. Cabe ressaltar que é de prática no método dos precursores poliméricos para obtenção de partículas fazer a pirólise do polímero e calcinação em etapas distintas, realizando-se maceração do material entre esses processos [148,149,251]. Porém, o objetivo desta etapa foi identificar se as fases óxidas são geradas nas condições experimentais, portanto, todo o processo aconteceu em uma única etapa, simulando exatamente as condições de produção dos filmes. Os resultados são mostrados na Figura 4.16.

Os difratogramas de raios X para os pós demonstram elevada cristalinidade, com picos de difração bem definidos e com baixa orientação preferencial. A convergência do refinamento de Rietveld foi clara para ambos os compostos; este resultado confirma que as condições experimentais são adequadas para a geração de ZnO - hexagonal ($P6_3mc$) e NiO -cúbico ($Fm\bar{3}m$).

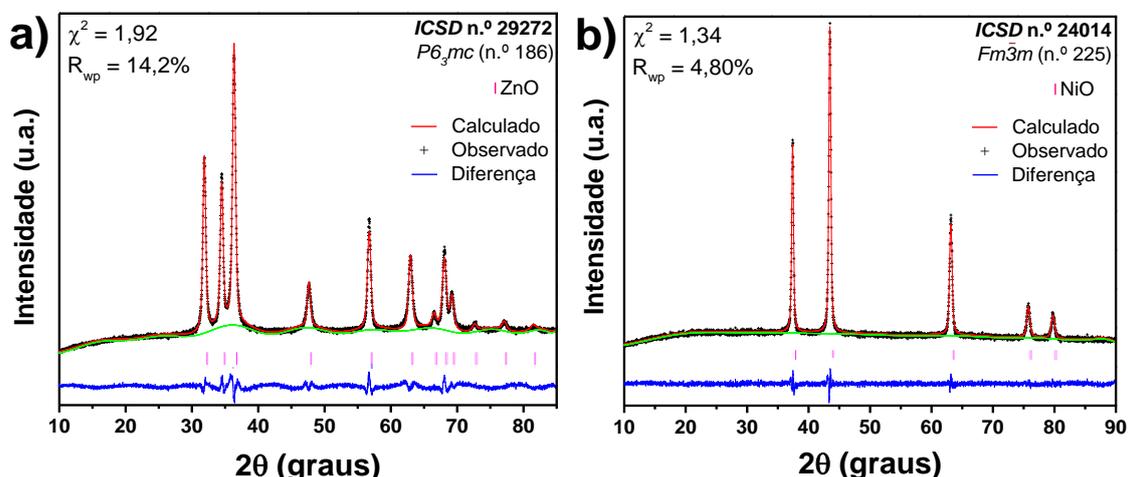


Figura 4.16 – Difratogramas de raios X para pós de mesma composição que os planejados para as camadas transportadoras, obtidos nas mesmas condições dos filmes:

- a) ZnO;
- b) NiO:Li.

Fonte: Próprio autor.

Para composto NiO:Li, nenhum pico diferente daqueles indexados ao NiO foi observado, o que sugere que todo o lítio adicionado no preparo foi

incorporado na rede cristalina da matriz de óxido de níquel. Este resultado é importante pois, conforme já discutido anteriormente (Equação 2.7), o teor de lítio está intimamente ligado à quantidade de defeitos eletrônicos (buracos em específico) presentes no material [68].

É digno de nota que um outro fenômeno também possível de ter ocorrido que justificaria a inexistência de picos relacionado à fases a base de lítio é que este metal tenha sido vaporizado durante a síntese por ser bastante leve [84]; hipótese que poderia ser utilizada como contraexemplo à substituição. Portanto, para esclarecer quaisquer dúvidas quanto a incorporação do lítio na rede cristalina do NiO, o teor deste metal foi quantificado via Espectroscopia de Absorção Atômica em Chama. Essa técnica química foi escolhida em detrimento a métodos de análise elementar mais simples como a espectroscopia de energia dispersiva ou a fluorescência de raios X devido ao tamanho do elemento substituinte. Por ser o metal mais leve da tabela periódica [84], técnicas de quantificação que dependam da densidade eletrônica dos elementos não são sensíveis para sua determinação. Os resultados obtidos, em duplicata, confirmam a presença de um elevado teor deste elemento nas partículas: média de 3 ± 1 % com relação a massa total digerida. Este teor condiz com o percentual mássico esperado para a quantidade de lítio adicionada – 15% de substituição atômica equivalendo a 1,6% em massa de óxido. Portanto, este resultado corrobora com a ocorrência da substituição iônica frente à volatilização deste metal nas condições experimentais.

Por fim, a análise microestrutural do dispositivo pode ser visualizada na Figura 4.17. Na Figura 4.17-a, imagem da superfície a baixos aumentos obtidos por microscopia confocal é apresentada (sem ouro); é possível observar que o dispositivo demonstra boa homogeneidade e baixo número de defeitos mesmo após todas as etapas de deposição. Ressalta-se que o dispositivo somente pôde ser construído devido ao método aprimorado com a adição de *Pluronic P123*, já que a técnica de preparo convencional ocasionaria colapso do filme de LaFeO_3 neste número de deposições mesmo sem as camadas transportadoras adicionais, conforme discutido amplamente no tópico 4.1. A Figura 8.4-b evidencia uma camada com grãos nanométricos muito pequenos, com pouca

definição mesmo a aumentos tão altos como duzentos e cinquenta mil vezes. Aparentemente é uma camada bastante fina, pois permite visualizar algumas falhas nas camadas abaixo, enquanto recobre toda a área analisada. Esta camada é atribuída, obviamente, ao condutor de buracos NiO:Li.

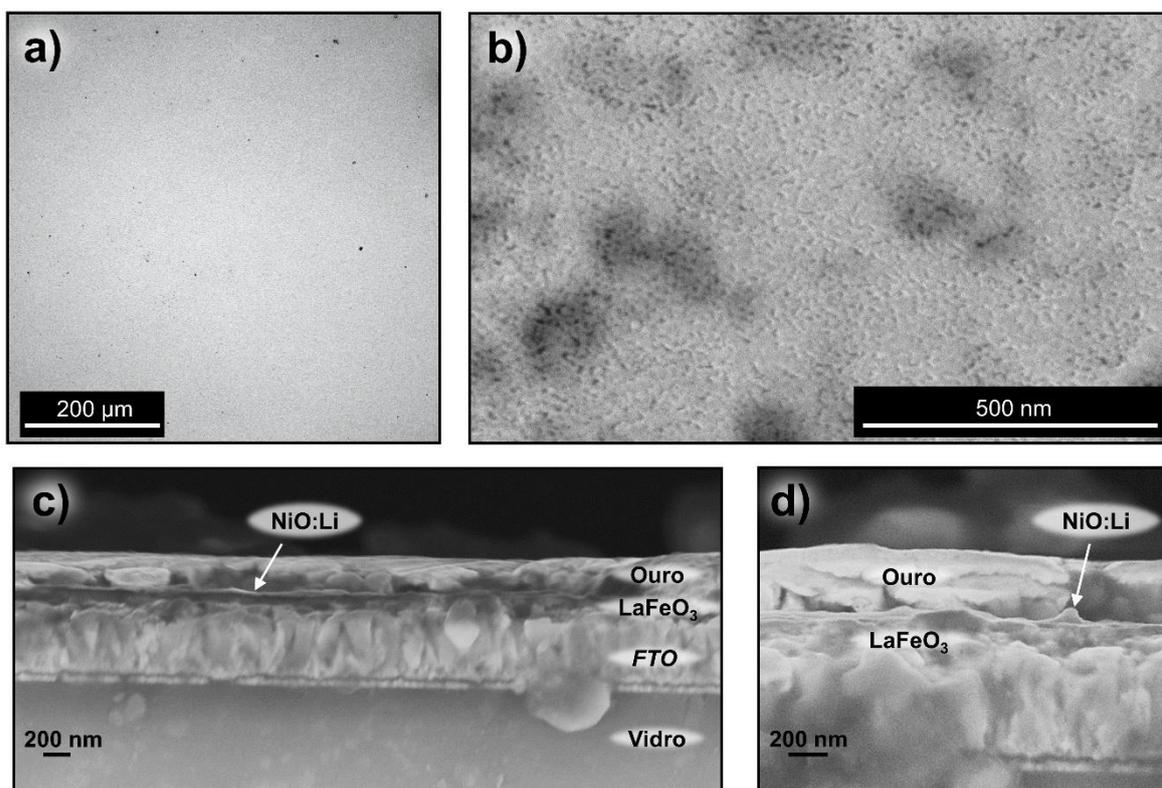


Figura 4.17 – Micrografias do dispositivo contendo camada de NiO:Li:

- a) imagem da superfície, ampliação de quatrocentas vezes;
- b) imagem da superfície, ampliação de duzentos e cinquenta mil vezes;
- c) imagem do corte transversal, ampliação de sessenta mil vezes;
- d) destaque da imagem do corte transversal à mesma ampliação.

Fonte: Próprio autor.

A Figura 4.17 (c e d) apresenta imagens do corte transversal em duas regiões distintas, cada uma enfatizando algumas informações importantes sobre as espessuras das diferentes camadas que compõem o dispositivo. Uma visão mais geral é observada na Figura 4.17-c, onde pôde-se notar que o absorvedor possui espessura de cerca de 160 nm, acrescido de uma camada espessa de ouro, variando de 200 a 250 nm. De fato, é difícil prever a espessura ótima para perovskitas fotovoltaicas em geral, pois é esperado que parâmetros como absorção, espalhamento e resistividade do filme sejam competitivos para a eficiência da célula e aumentem de acordo com a espessura do

absorvedor [47,50,51]. Porém, o resultado obtido pode ser considerado promissor, uma vez que já foi estabelecido na literatura que a espessura de absorvedores em células solares de terceira geração deve ser limitada a algumas centenas de nanômetros, para que a fotocorrente seja coletada antes de se recombinar [52]. No que concerne a camada espessa de ouro obtida, ela foi planejada para que não houvesse nenhuma área de óxido exposta. Não é esperado que a espessura elevada para este eletrodo influa negativamente para o sistema, dado a sua elevada condutividade com relação aos demais componentes óxidos [104].

Uma característica importante nessas imagens é que as camadas foram mostradas em diferentes distâncias focais. Coloquialmente, isto equivalente a dizer que a amostra se clivou em “degraus”, permitindo distinção de cada uma delas. Imagens de outras áreas em que a clivagem ocorreu com todas as camadas em um mesmo plano focal e normalmente mais empregadas na literatura (dados não mostrados) não trouxeram a riqueza de detalhes conforme nessas primeiras. Em adição ao absorvedor, uma camada bastante fina foi visualizada por toda a extensão entre o LaFeO_3 e o eletrodo metálico. Ela é atribuída à camada de NiO:Li , que por ter sido preparada em uma gravimetria bastante baixa, esperar-se-ia que obtivesse menor espessura que as demais. O valor medido ficou entre 20 e 40 nm nas áreas analisadas.

Como o valor obtido para esta camada é bastante baixo, um contraexemplo a essa afirmação seria que a diferença de tonalidade observada em toda extensão entre o absorvedor e o ouro fosse referente à própria interface entre esses materiais. Porém, a área destacada na Figura 4.17-d demonstra uma região onde o eletrodo metálico foi removido pelo corte; a camada fina imediatamente abaixo do ouro permaneceu nesta região. Portanto, essa observação corrobora com o fato de que ela se refere a uma camada distinta, atribuída ao transportador de buracos (NiO:Li).

Com relação a camada de ZnO , não foi possível observá-la nas imagens, resultado da baixa gravimetria de sua resina precursora, o que pode ter ocasionado a obtenção de uma espessura bastante fina, similar ao NiO:Li . Além de que a rugosidade determinada para o *FTO* via microscopia de força atômica

no tópicos 4.4 (~30 nm) provavelmente contribuiu para que a distinção desta camada do substrato fosse dificultada.

Portanto, em suma, os resultados obtidos da caracterização óptica e do dispositivo como um todo indicaram que tanto o LaFeO_3 quanto o LaCoO_3 apresentam energia de transição eletrônica promissora a aplicação em comparação à maioria das perovskitas óxidas [126]. Outros materiais (compostos lamelares) também foram investigados previamente a esses primeiros e, apesar da literatura indicar como propícios para a aplicação fotovoltaica, as caracterizações ópticas e elétricas foram de encontro a essa informação. Assim, optou-se por direcionar as análises para o LaFeO_3 . A caracterização do dispositivo foi bastante desafiadora por este se basear em camadas com espessuras reduzidas e composições químicas diferenciadas. Como consequência, algumas análises não foram totalmente conclusivas, a exemplo da natureza das fases secundárias; e outras forneceram inferências e hipóteses mais prováveis, já que medidas diretas e mais certeiras (como a difração de raios X dos filmes individuais, por exemplo) não trouxeram informações significativas.

A seguir, os resultados dos testes fotovoltaicos realizados para os dispositivos construídos serão finalmente apresentados, juntamente com a discussão relacionada aos mesmos.

4.8 Testes fotovoltaicos

Os resultados de voltametria dos dispositivos construídos são apresentados na Figura 4.18. A Figura 4.18 (a e b) apresenta os resultados obtidos para duas células distintas do sistema $\text{FTO}/\text{ZnO}/\text{LaFeO}_3$ (5 camadas)/Au, sem transportador de buracos; enquanto a Figura 4.18 (c e d) apresentam os resultados para a célula contendo a camada de $\text{NiO}:\text{Li}$ entre o absorvedor e eletrodo metálico.

Nenhuma célula medida em ambos os dispositivos apresentou curva característica para diodos convencionais, comportamento esperado para células solares. Todas as situações apresentaram voltagem em circuito aberto (voltagem para quando a corrente é zero, sob iluminação) e corrente de curto

circuito (corrente para quando a voltagem é zero, também sob iluminação) iguais a zero [42]. De maneira simplificada, a corrente em curto circuito, J_{SC} , já foi definida por ser aquela gerada constantemente pela absorção de radiação; enquanto a voltagem em circuito aberto, V_{OC} , é o valor de voltagem obtido para quando não há geração de corrente, e costuma ser elevado para ferroelétricos [126]. Estes parâmetros são fundamentais para descrever as propriedades do dispositivo fotovoltaico. De maneira similar, as voltagens e correntes máximas que permitem o cálculo da potência máxima e da eficiência do dispositivo [42] não puderam ser estimadas.

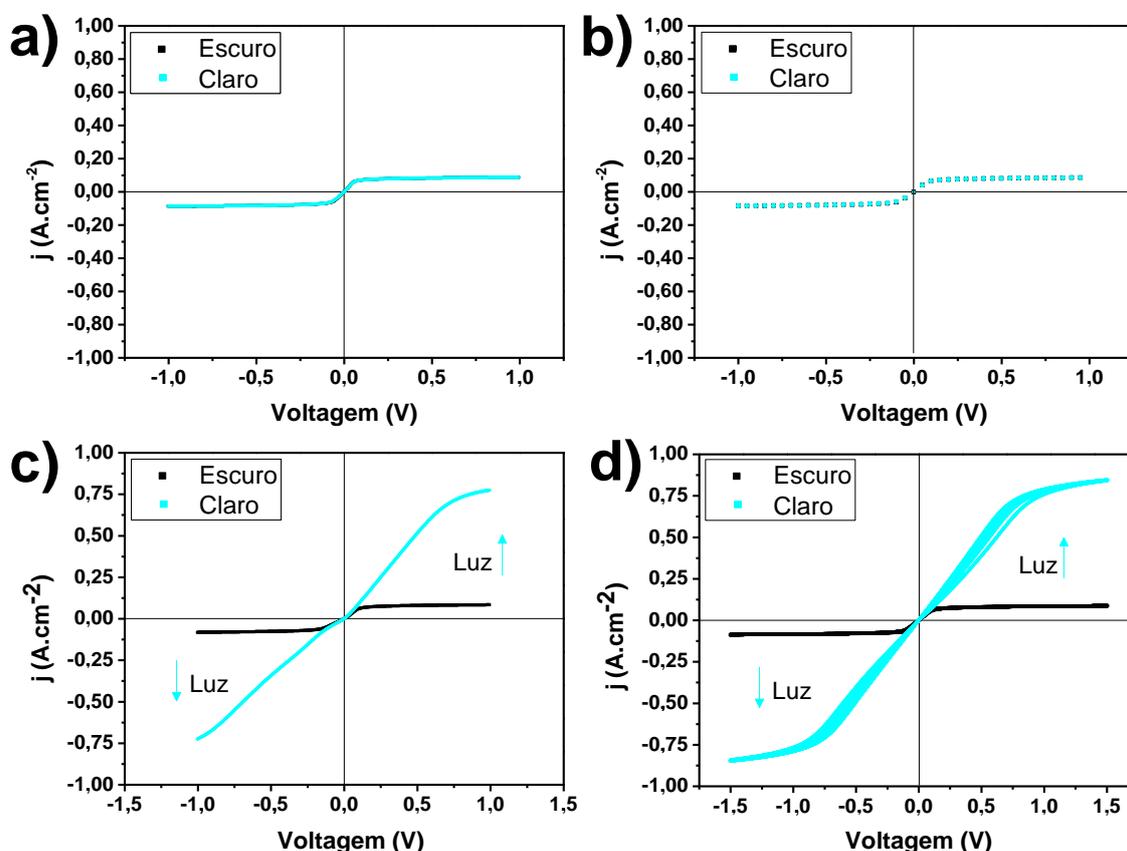


Figura 4.18 – Voltametria linear e cíclica obtidas para duas células distintas dos dispositivos:
 a,b) FTO/ZnO/LaFeO₃ (5 camadas)/Au;
 c,d) FTO/ZnO/LaFeO₃ (5 camadas)/NiO:Li/Au.

Fonte: Próprio autor.

Não foi encontrado comportamento similar ao obtido para células solares de perovskitas na literatura; mas o fato de J_{SC} e V_{OC} serem zero simultaneamente é um forte indício de que as células se encontram em curto-circuito. Outra observação importante é que nos extremos de todas as curvas, *id est*, para

voltagens elevadas (positivas ou negativas), ocorre saturação da corrente em função desse parâmetro. A corrente quase constante nessas condições foi chamada como *corrente de saturação* neste trabalho.

Um comportamento ôhmico, *id est*, aumento linear da corrente em função do potencial, pôde ser observado para todos os casos na região central das curvas. Isto significa que os portadores de carga no escuro e sob iluminação respondem ao campo sob efeito de resistência constante a sua movimentação nesta região. Aplicando-se, portanto, a Lei de Ohm ($V = Ri$) [283] foi possível estimar a resistência R nas regiões lineares para cada condição. Na primeira e segunda células, que se referem ao dispositivo sem transportador de buracos (Figura 4.18 a-b), não houve mudança na resistência ao transporte de cargas atribuída à iluminação, o que pode ser observado pelo coeficiente angular da região central ser o mesmo nessa condição e no escuro. Além, a corrente de saturação obtida é aproximadamente a mesma, isto é, as curvas são idênticas e sobreponíveis para esses casos. Mediante a lei de Ohm, uma resistência de $11,1 \pm 0,1 \Omega$ e $14,7 \pm 0,3 \Omega$ foram estimadas para a primeira e segunda células na região linear, respectivamente, ambas com coeficiente de determinação de 0,996, o que indica que o modelo da Lei de Ohm representa muito bem os mecanismos de transporte de cargas na região central.

Para as células contendo o transportador de buracos (terceira e quarta células, Figura 4.18 c-d) uma mudança brusca é observada para quando a célula é iluminada. Nestes casos, é possível afirmar que as células são *fotosensíveis* apesar do provável curto-circuito, visto que a corrente de saturação se altera amplamente para com a absorção de luz. Por exemplo, para a terceira célula a +1 V, a densidade de corrente muda de $0,08 \text{ A cm}^{-2}$ para $0,77 \text{ A cm}^{-2}$ quando iluminada, aumento de quase dez vezes. A célula quatro (Figura 4.14-d) também seguiu o mesmo comportamento: mudança de $0,085 \text{ A cm}^{-2}$ para $0,79 \text{ A cm}^{-2}$ quando sob iluminação naquele mesmo potencial. Para confirmação dos resultados obtidos, foi realizada análise de voltametria cíclica para esta última célula, em que o resultado se confirmou por mais quatro ciclos. Portanto, a camada de NiO:Li propiciou que o dispositivo se tornasse bastante fotosensível, seja por uma condução mais eficiente dos buracos até o eletrodo, seja por algum

outro mecanismo ainda não estabelecido. É possível que o dispositivo construído, apesar de não demonstrar eficiência fotovoltaica conforme planejado, possa atuar como um sensor óptico bastante responsivo à radiação visível.

Em análogo ao caso das primeiras células, a Lei de Ohm foi aplicada e a resistência ao transporte de cargas na região linear das curvas estimada. Para a terceira célula (Figura 4.18-c), a resistência em potenciais positivos muda de $16,6 \pm 0,3 \Omega$ para $11,1 \pm 0,2 \Omega$ com a iluminação. De maneira similar, na mesma região para a célula quatro (Figura 4.18-d), mudança de $18,9 \pm 0,3 \Omega$ para $11,0 \pm 0,3 \Omega$ ocorreu quando iluminadas. Portanto, a incidência de radiação, simulando a solar, impactou na *resistência ao transporte de cargas* nesses sistemas, ocasionando, portanto, maior condutividade eletrônica.

Em materiais cerâmicos em geral, a condutividade eletrônica depende basicamente do produto da mobilidade pela concentração dos portadores de cargas [68]. Como a composição e temperatura são fixas nesses sistemas, espera-se que a mobilidade varie pouco com a iluminação. Dessa forma, o aumento da condutividade para esses casos pode ser principalmente atribuído ao incremento da população de portadores eletrônicos na banda de condução, ocasionado pela *absorção fotônica*.

Portanto, os dispositivos construídos demonstram um comportamento bastante atípico e diferente do esperado para fotodiodos convencionais. Apesar de não terem sido totalmente compreendidos, acredita-se que as diferenças observadas estejam principalmente atribuídas ao fenômeno de curto-circuito devido às espessuras reduzidas das camadas; tal como a um transporte ineficiente dos portadores de cargas nas interfaces, sendo que, para elevados potenciais (em módulo) a corrente atinge um valor quase constante em todos os casos. Foi possível notar que a presença da camada transportadora de buracos apresentou papel determinante no comportamento optoeletrônico dos dispositivos construídos quando expostos à luz. Para esses casos, os resultados demonstraram que os dispositivos foram bastante fotossensíveis, atingindo corrente de saturação na luz quase dez vezes maior que no escuro, o que pode ser interessante para futuras aplicações optoeletrônicas, como sensores ópticos.

5 CONCLUSÃO

Neste trabalho, o método dos precursores poliméricos foi empregado e avaliado para a produção de filmes de LaFeO_3 e LaCoO_3 visando utilização em eletrocatalise das reações de *OER*, principalmente, e em dispositivos fotovoltaicos.

Em suma, para todas as condições experimentais adotadas, pode-se concluir que o método de preparo foi eficaz para a produção de ambas as perovskitas. Porém, os filmes obtidos pelo método tradicional se apresentaram bastante heterogêneos, com defeitos visíveis a olho nu e com atividade eletrocatalítica pouco reproduzível.

A adição do copolímero *Pluronic P123* no preparo das resinas precursoras atuou de forma a reduzir a tensão superficial da mesma, o que permitiu seu espalhamento mais efetivo sobre o substrato nas deposições e propiciou a obtenção de filmes cerâmicos bem mais homogêneos após calcinação. Filmes preparados com o referido copolímero em bloco apresentaram um número de defeitos consideravelmente menor que aqueles obtidos pelo método tradicional e são a principal inovação deste trabalho de tese. Os efeitos positivos de seu uso na atividade eletrocatalítica são visualizados principalmente para uma única camada; para três e cinco deposições, porém, a vantagem em utilizá-lo se baseia mais pelo fato de se produzir filmes reproduzíveis e com baixo número de defeitos do que no aumento da atividade eletrocatalítica de fato. Com relação as perovskitas, foi observado que a cobaltita de lantânio possui maior atividade que a ferrita de lantânio, corroborando com teorias já existentes.

O modificador PEG 2000 atuou como arcabouço para produção de filmes rugosos e macroporosos; estratégia que se mostrou eficiente para aumentar as taxas de reação catalisadas pelos filmes produzidos. A substituição de lantânio por estrôncio levou a produção de filmes com maiores atividades catalíticas, fenômeno atribuído à presença de defeitos estruturais criados controladamente na estrutura. Mesmo com utilização do modificador polimérico PEG 2000, a mudança composicional desempenhou papel mais determinante para a atividade eletrocatalítica que a morfológica (rugosidade/porosidade).

Com relação ao já reportado na literatura, os resultados de atividade eletrocatalítica superam aqueles já obtidos por filmes de mesma composição (LaCoO_3 e LaFeO_3) preparados por outras técnicas. Porém, os resultados ainda são inferiores a materiais modificados quimicamente, por partículas dessas perovskitas com elevada área superficial ou suportados em material carbonáceo. Nestes casos, os defeitos oriundos da dopagem; elevada superfície e condutividade propiciada pelo suporte desempenharam papel determinante na atividade dos materiais, que os filmes produzidos nas condições desse estudo ainda não puderam superar.

Com relação aos estudos fotovoltaicos, o trabalho foi realizado em um caráter mais exploratório que os apresentados para eletrocatalise. O LaFeO_3 foi escolhido para a construção do dispositivo e sua avaliação demonstrou características muito distantes daquelas esperadas para diodos convencionais. Os filmes preparados sem transportadores de buracos não tiveram nenhuma resposta à luz, por outro lado, o dispositivo contendo transportador de $\text{NiO}:\text{Li}$ se mostrou bastante fotossensível, resultado que se confirmou em várias avaliações. Esse resultado pode ser interessante para outras aplicações optoeletrônicas, como os sensores ópticos. Trabalhos futuros que façam novos testes como a alteração dos transportadores e que permitam um entendimento mais aprofundado desses dispositivos são necessários, para que as propriedades optoeletrônicas observadas sejam melhor compreendidas e novas aplicações propostas.

6 TRABALHOS FUTUROS

São algumas sugestões para trabalhos futuros:

- a) avaliação de filmes de LaFeO_3 substituídos com estrôncio pois, além da criação de defeitos estruturais, a atividade eletrocatalítica dessa perovskita poderá ser também melhorada pela mudança do estado de preenchimento de orbital desdobrado;
- b) produção de nanofibras nos sistemas trabalhados e estudo de sua deposição no eletrodo utilizando-se de polímeros ligantes. Área superficial é determinante para a eletrocatalise e nanofibras com elevada razão de aspecto são bastante promissoras para esta aplicação, mas ainda não foram investigadas nos sistemas trabalhados para aplicação eletrocatalítica;
- c) estudo aprofundado do transporte de massa na superfície dos filmes durante testes eletrocatalíticos, sobretudo a elevados potenciais;
- d) avaliação de maiores teores de polímero PEG 2000 na modificação de superfície dos filmes, aumento de gravimetria e avaliação dos materiais produzidos em termos de atividade eletrocatalítica;
- e) estudo aprofundado de deposições de filmes no sistema híbrido $\text{LaFe}_x\text{Co}_{1-x}\text{O}_3$, *id est*, estudo da influência da variação do cátion central nas propriedades dos filmes preparados;
- f) aplicação e avaliação aprofundada do método de preparo dos precursores aprimorado com o copolímero em bloco *Pluronic P123* para deposição de filmes óxidos em *ITO*;
- g) estudo da difusão dos íons entre as diferentes camadas dos dispositivos fotovoltaicos construídos e das fases secundárias formadas;
- h) realizar novos estudos dos dispositivos fotovoltaicos, com alteração do tipo de transportadores, gravimetria, número de camadas, bem

como realizar a determinação experimental do alinhamento de bandas entre os materiais;

- i) estudar transportadores de elétrons que sejam compatíveis com materiais a base de cobalto, para que a escolha do transportador não restrinja novamente o uso desse material em heterojunções, conforme o ocorrente para os dois transportadores de elétrons mais empregados, TiO_2 e ZnO .

7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] VILELA, A. **Trem-Bala**. São Paulo: Som Livre, 2017. Disponível em: <<https://www.somlivre.com/ana-vilela-ana-vilela-cd.html>>. Acesso em 1 jun. 2019.
- [2] SANKANNAVAR, R.; SARKAR A. The electrocatalysis of oxygen evolution reaction on $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{FeO}_{3-\delta}$ perovskites in alkaline solution. **Int. J. Hydrogen Energy**, v. 43, p. 4682–4690, 2018. doi:10.1016/j.ijhydene.2017.08.092.
- [3] INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA ESTÁTICA. **Estimativas das emissões de Gases Efeito Estufa (GEE) de origem antrópica, por setores de emissão e tipo de gás**. Disponível em: <<https://sidra.ibge.gov.br/tabela/5911#resultado>>. Acesso em 5 abr. 2019.
- [4] LI, Z. et al. Engineering phosphorus-doped $\text{LaFeO}_{3-\delta}$ perovskite oxide as robust bifunctional oxygen electrocatalysts in alkaline solutions. **Nano Energy**, v. 47, p. 199–209, 2018. doi:10.1016/j.nanoen.2018.02.051.
- [5] LI, Y. et al. Promoted photoelectrochemical activity of BiVO_4 coupled with LaFeO_3 and LaCoO_3 . **Res. Chem. Intermed.**, v.44, p. 1013–1024, 2018. doi:10.1007/s11164-017-3149-3.
- [6] RETUERTO, M. et al. Structural effects of LaNiO_3 as electrocatalyst for the oxygen reduction reaction. **Appl. Catal. B Environ.**, v. 203, p. 363–371, 2017. doi:10.1016/j.apcatb.2016.10.016.
- [7] DUAN, Y. et al. Tailoring the Co 3d –O 2p covalency in LaCoO_3 by Fe substitution to promote Oxygen Evolution Reaction. **Chem. Mater.**, v. 29, p. 10534–10541, 2017. doi:10.1021/acs.chemmater.7b04534.
- [8] WAN, M. et al. Building block nanoparticles engineering induces multi-element perovskite hollow nanofibers structure evolution to trigger enhanced oxygen evolution, **Electrochim. Acta**, v. 279, p. 301–310, 2018. doi:10.1016/j.electacta.2018.05.077.
- [9] CHINNAPPAN, A. et al. 3-Dimensional MWCNT/CuO nanostructures use as an electrochemical catalyst for oxygen evolution reaction. **J. Alloys Compd.**, v. 735, p. 2311–2317, 2018. doi:10.1016/j.jallcom.2017.11.390.
- [10] ELUMEEVA, K. et al. Perovskite-based bifunctional electrocatalysts for oxygen evolution and oxygen reduction in alkaline electrolytes. **Electrochim. Acta**, v. 208, p. 25–32, 2016. doi:10.1016/j.electacta.2016.05.010.
- [11] CHENG, N. et al. $\text{Cu}/(\text{Cu}(\text{OH})_2\text{-CuO})$ core/shell nanorods array: in-situ growth and application as an efficient 3D oxygen evolution anode. **Electrochim. Acta**, v. 163, p. 102–106, 2015. doi:10.1016/j.electacta.2015.02.099.

- [12] SCHOLZ, J. et al. Rotating ring – disk electrode study of Oxygen Evolution at a perovskite surface: correlating activity to manganese concentration. **J. Phys. Chem.**, v. 120, p. 27746–27756, 2016. doi:10.1021/acs.jpcc.6b07654.
- [13] WANG, L. et al. Band alignment and electrocatalytic activity at the p-n $\text{La}_{0.88}\text{Sr}_{0.12}\text{FeO}_3/\text{SrTiO}_3(001)$ heterojunction. **Appl. Phys. Lett.**, v. 112, p. 261601–261607, 2018. doi:10.1063/1.5030897.
- [14] QIU, Q.; ZHANG, B; LV, W. Green energy based thermochemical and photochemical hydrogen production. **Int. J. Electrochem. Sci.**, v.13, p.6484–6502, 2018. doi:10.20964/2018.07.06.
- [15] HONG, W. T. Toward the rational design of non-precious transition metal oxides for oxygen electrocatalysis. **Energy Environ. Sci.**, v. 8, p. 1404–1427, 2015. doi:10.1039/c4ee03869j.
- [16] CHENG, X. et al. Oxygen Evolution Reaction on $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ perovskites: a combined experimental and theoretical study of their structural, electronic, and electrochemical properties. **Chem. Mater.**, v. 27, p. 7662–7672, 2015. doi:10.1021/acs.chemmater.5b03138.
- [17] MONAHOV, B.; PAVLOV, D.; PETROV, D. Influence of Ag as alloy additive on the oxygen evolution reaction on Pb/PbO₂ electrode. **J. Power Sources**, v. 85, p. 59–62, 2000.
- [18] ZHANG, H. et al. Cu₂O@C core/shell nanoparticle as an electrocatalyst for oxygen evolution reaction. **J. Catal.**, v. 352, p.239–245, 2017. doi:10.1016/j.jcat.2017.05.019.
- [19] CAI, X. et al. Heteroatom-doped carbon nanospheres derived from cuttlefish ink: a bifunctional electrocatalyst for oxygen reduction and evolution. **Int. J. Hydrogen Energy**, v.43, 17708–17717, 2018. doi:10.1016/j.ijhydene.2018.08.003.
- [20] HALCK, N. B. et al. Beyond the volcano limitations in electrocatalysis-oxygen evolution reaction. **Phys. Chem. Chem. Phys.**, v.16, p. 13682–13688, 2014. doi:10.1039/c4cp00571f.
- [21] SUN, Y. et al. Insight into the enhanced photoelectrocatalytic activity in reduced LaFeO₃ films. **Chem. Commun.**, v. 53, p. 2499–2502, 2017. doi:10.1039/c7cc00140a.
- [22] XIE, M. et al. In-situ generation of oxide nanowire arrays from AgCuZn alloy sulfide with enhanced electrochemical oxygen-evolving performance. **ACS Appl. Mater. Interfaces**, v. 7, p. 17112–17121, 2015. doi:10.1021/acsami.5b03805.
- [23] LIU, H. et al. Mixed protonic-electronic conducting perovskite oxide as a robust oxygen evolution reaction catalyst. **Electrochim. Acta**, v. 282, p. 324–330, 2018. doi:10.1016/j.electacta.2018.06.073.

- [24] GOH, F. W. T. et al. Ag nanoparticle-modified MnO₂ nanorods catalyst for use as an air electrode in zinc–air battery. **Electrochim. Acta**, v. 114, p. 598–604, 2013. doi:10.1016/j.electacta.2013.10.116.
- [25] HU, J. et al. Silver decorated LaMnO₃ nanorod/graphene composite electrocatalysts as reversible metal-air battery electrodes. **Appl. Surf. Sci.**, v. 402, p. 61–69, 2017. doi:10.1016/j.apsusc.2017.01.060.
- [26] LIU, K. et al. Designed synthesis of LaCoO₃/N-doped reduced graphene oxide nanohybrid as an efficient bifunctional electrocatalyst for ORR and OER in alkaline medium. **J. Alloys Compd.**, v. 725, p. 260–269, 2017. doi:10.1016/j.jallcom.2017.07.178.
- [27] ZHOU, S. et al. Engineering electrocatalytic activity in nanosized perovskite cobaltite through surface spin-state transition. **Nat. Commun.**, v. 7, p. 11510, 2016. doi:10.1038/ncomms11510.
- [28] TAO, H. B. et al. Identification of surface reactivity descriptor for transition metal oxides in Oxygen Evolution Reaction. **J. Am. Chem. Soc.**, v. 138, p. 9978–9985, 2016. doi:10.1021/jacs.6b05398.
- [29] LOPEZ, K. et al. Electrochemical characterizations of LaMO₃ (M = Co, Mn, Fe, and Ni) and partially substituted LaNi_xM_{1-x}O₃ (x = 0.25 or 0.5) for oxygen reduction and evolution in alkaline solution. **J. Appl. Electrochem.**, v. 45, p. 313–323, 2015. doi:10.1007/s10800-015-0798-z.
- [30] KUSHWAHA, H. S. et al. CaCu₃Ti₄O₁₂: A bifunctional perovskite wlectrocatalyst for Oxygen Evolution and Reduction Reaction in alkaline medium. **Electrochim. Acta**, v. 252, p. 532–540, 2017. doi:10.1016/j.electacta.2017.09.030.
- [31] BAI, Y. et al. Ferroelectric, pyroelectric, and piezoelectric properties of a photovoltaic perovskite oxide. **Appl. Phys. Lett.**, v. 110, 063903, 2017. doi:10.1063/1.4974735.
- [32] HAYDEN, B. E.; ROGERS, F. K. Oxygen reduction and oxygen evolution on SrTi_{1-x}Fe_xO_{3-y} (STFO) perovskite electrocatalysts. **J. Electroanal. Chem.**, v. 819, p. 275–282, 2018. doi:10.1016/j.jelechem.2017.10.056.
- [33] OMARI, E.; OMARI, M.; BARKAT, D. Oxygen evolution reaction over copper and zinc co-doped LaFeO₃ perovskite oxides. **Polyhedron**, v. 156, p. 116–122, 2018. doi:10.1016/j.poly.2018.09.031.
- [34] LEBID, M.; OMARI, M. Synthesis and electrochemical properties of LaFeO₃ oxides prepared via sol-gel method. **Arab. J. Sci. Eng.**, v. 39, p. 147–152., 2014. doi:10.1007/s13369-013-0883-8.
- [35] BENABDALLAH, I. et al. Lead-free perovskite based bismuth for solar cells absorbers. **J. Alloys Compd.**, v. 773, p. 796–801, 2019. doi:10.1016/j.jallcom.2018.09.332.

- [36] GAO, K. M. et al. Organohalide lead perovskites for photovoltaic applications. **Energy Environ. Sci.**, v. 7, p. 2448–2463, 2014. doi:10.1021/acs.jpcclett.5b02893.
- [37] XING, G. et al. Long-range balanced electron- and hole-transport lengths in organic-inorganic $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$. **Science**, v. 342, p. 344–347, 2013.
- [38] MOZAFFARI, M.; BEHJAT, A.; MIRJALILI, B. F. The effect of solution process control on the formation of the α -FAPbI₃ perovskite: FAPbI₃ versus MAPbI₃ solar cells. **Sol. Energy**, v. 174, p. 780–785, 2018. doi:10.1016/j.solener.2018.09.067.
- [39] HOYE, R. L. Z. et al. Methylammonium bismuth iodide as a lead-free, stable hybrid organic–inorganic solar absorber. **Chem. A Eur. J. Commun.**, v. 22, p. 2605–2610, 2016. doi:10.1002/chem.201505055.
- [40] PARK, B. et al. Bismuth based hybrid perovskites $\text{A}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$ (A: Methylammonium or Cesium) for solar cell application. **Adv. Mater.**, Morris Township, v. 27, p. 6806–6813, 2015. doi:10.1002/adma.201501978.
- [41] CHEN, Z. et al. Bulk heterojunction perovskite solar cells based on room temperature deposited hole-blocking layer: Suppressed hysteresis and flexible photovoltaic application. **J. Power Sources**, v. 351, p. 123–129, 2017. doi:10.1016/j.jpowsour.2017.03.087.
- [42] LABOURET, A.; VILLOZ, M. **Solar Photovoltaic Energy**. 4. ed. London: IET, 2010.
- [43] AGÊNCIA NACIONAL DE ENERGIA ELÉTRICA. **Energia solar**. In: Jerson Kelman (Ed.). **Atlas Energia Elétrica do Brasil**, 2. ed., Brasília: ANEEL, 2005. cap. 3. p. 29–41.
- [44] CONIBEER, G. Third-generation photovoltaics. **Mater. Today**, v. 10, p. 42–50, 2010. doi:10.1016/S1369-7021(07)70278-X.
- [45] ZHANG, G. et al. New high T_c multiferroics KBiFe_2O_5 with narrow band gap and promising photovoltaic effect. **Sci. Rep.**, v. 3, 1265, 2013. doi:10.1038/srep01265.
- [46] REZAI, F. K. Junctionless thin-film ferroelectric oxides for photovoltaic energy production. **SPIE**, v. 9115, 91150Q–1, 2014. doi:10.1117/12.2050707.
- [47] NECHACHE, R. et al. Band gap tuning of multiferroic oxide solar cells. **Nat. Photonics**, v. 9, p. 61–67, 2014. doi:10.1038/nphoton.2014.255.
- [48] CHOI, W. S.; LEE, H. N. Band gap tuning in ferroelectric $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ by alloying with LaTMO_3 (TM = Ti, V, Cr, Mn, Co, Ni, and Al). **Appl. Phys. Lett.**, v. 100, 132903, 2012. doi:10.1063/1.3697645.

- [49] JOHNSON, B. A.; BHUNIA, A.; OTT, S. Electrocatalytic water oxidation by a molecular catalyst incorporated into a metal–organic framework thin film. **Dalt. Trans.**, v. 46, 1382–1388, 2017. doi:10.1039/C6DT03718F.
- [50] CHEN, J. et al. Greatly enhanced photocurrent in inorganic perovskite $[\text{KNbO}_3]_{0.9}[\text{BaNi}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_{3-\sigma}]_{0.1}$ ferroelectric thin-film solar cell. **J. Am. Ceram. Soc.**, v. 101, p. 4892–4898, 2018. doi:10.1111/jace.15890.
- [51] GRINBERG, I. et al. Perovskite oxides for visible-light-absorbing ferroelectric and photovoltaic materials. **Nature**, v. 503, p. 509–512, 2013. doi:10.1038/nature12622.
- [52] WANG, W.; TADÉ, M. O.; SHAO, Z. Research progress of perovskite materials in photocatalysis and photovoltaics-related energy conversion and environmental treatment. **Chem. Soc. Rev.**, v. 44, p. 5371–5408, 2015. doi:10.1039/c5cs00113g.
- [53] STOERZINGER, K. A. et al. Role of strain and conductivity in oxygen electrocatalysis on LaCoO_3 thin films. **J. Phys. Chem. Lett.**, v. 6, p. 487–492, 2015. doi:10.1021/jz502692a.
- [54] PECHINI, Maggio. **Method of preparing lead and alkaline earth titanates and niobates and coating method using the same to form a capacitor**. Depositante: Maggio Pechini. US Pat no. 3330697. Depósito: 26 Aug. 1963. Concessão: 11 jul. 1967.
- [55] DANKS, A. E.; HALL, S. R.; SCHNEPP, Z. The evolution of “sol-gel” chemistry as a technique for materials synthesis. **Mater. Horiz.**, v. 3, p. 91–112, 2016. doi:10.1039/c5mh00260e.
- [56] POPA, M.; CALDERÓN-MORENO, J. M. Lanthanum cobaltite thin films on stainless steel. **Thin Solid Films**, v. 517, p. 1530–1533, 2009. doi:10.1016/j.tsf.2008.08.187.
- [57] LIU, H. et al. Epitaxial growth of strain-induced ferromagnetic LaCoO_3 thin films by simple sol–gel technique. **Nano.**, v. 11, p. 1650030–1650039, 2016. doi:10.1142/s1793292016500302.
- [58] HWANG, H. J. et al. Sol-Gel route to perovskite-type Sr-substituted LaCoO_3 thin films and effects of polyethyleneglycol on microstructure evolution. **Scr. Mater.**, v. 44, p. 2173–2177, 2001.
- [59] HWANG, H. J. et al. Sol-gel route to porous lanthanum cobaltite (LaCoO_3) thin films. **J. Am. Ceram. Soc.**, v. 83, p. 2852–2854, 2000. doi:10.1111/j.1151-2916.2000.tb01643.x.
- [60] FENG, Z. et al. Promotional role of La addition in the NO oxidation performance of a SmMn_2O_5 mullite catalyst. **Catal. Sci. Technol.**, v. 6, p. 5580–5589, 2016. doi:10.1039/c5cy01919b.

- [61] HUANG, X. et al. Synthesis and applications of nanoporous perovskite metal oxides. **Chem. Sci.**, v. 9, p. 3623–3637, 2018. doi:10.1039/c7sc03920d.
- [62] NAIR, M. M.; KALIAGUINE, S. Structured catalysts for dry reforming of methane. **New J. Chem.**, v. 40, p. 4049–4060, 2016. doi:10.1039/c5nj03268g.
- [63] CHAO, R. et al. Structure and relative thermal stability of mesoporous (La,Sr)MnO₃ powders prepared using evaporation-induced self-assembly methods. **J. Am. Ceram. Soc.**, v. 95, p. 2339–2346, 2012. doi:10.1111/j.1551-2916.2012.05236.x.
- [64] ZHAO, P. et al. A mullite oxide catalyst of SmMn₂O₅ for three-way catalysis: synthesis, characterization, and catalytic activity evaluation. **RSC Adv.**, vol. 6, p. 65950–65959, 2016. doi:10.1039/c6ra12313a.
- [65] PROTTI, S.; ALBINI, A., SERPONE, N. Photocatalytic generation of solar fuels from the reduction of H₂O and CO₂: a look at the patent literature. **Phys. Chem. Chem. Phys.**, v. 16, p. 19790–19827, 2014. doi:10.1039/c4cp02828g.
- [66] ARANDIYAN, H.; WANG, Y.; WANG, Y. Ordered meso- and macroporous perovskite oxide catalysts for emerging applications. **Chem. Commun.**, v. 54, 6484–6502, 2018. doi:10.1039/c8cc01239c.
- [67] TILLEY, R. J. D. **Perovskites: structure-property relationships**. 1. ed. Wiley: West Sussex, 2016.
- [68] KINGERY, W. D.; BOWEN, H. K. **Introduction to Ceramics**. 2. ed. Wiley: West Sussex, 1960.
- [69] KIM, J. et al. Ca₂Mn₂O₅ as oxygen-deficient perovskite electrocatalyst for Oxygen Evolution Reaction. **J. Am. Chem. Soc.**, v. 136, p. 14646–14649, 2014.
- [70] WU, H; LI, F. Oxygen vacancy-assisted high ionic conductivity in perovskite LaCoO_{3-δ} (δ = 1/3) thin film: A first-principles-based study. **Phys. Lett. Sect. A Gen. At. Solid State Phys.**, v. 383, p. 210–214, 2019. doi:10.1016/j.physleta.2018.10.012.
- [71] GRIMAUD, A. et al. Double perovskites as a family of highly active catalysts for oxygen evolution in alkaline solution. **Nat. Commun.**, v. 4, 2439, 2013. doi:10.1038/ncomms3439.
- [72] MEDLING, S. et al. Evolution of magnetic oxygen states in Sr-doped LaCoO₃. **Phys. Rev. Lett.**, v. 109, 157204–157209, 2012. doi:10.1103/PhysRevLett.109.157204.
- [73] ROUSSEAU, F. et al. Electrochemical studies on Sr doped LaMnO₃ and LaCoO₃ layers synthesised in a low-pressure plasma reactor equipped with a convergent nozzle. **J. Appl. Electrochem.**, v. 37, 95–101. doi:10.1007/s10800-006-9214-z.

- [74] RANIERI, M. G. A. et al. $\text{La}_{0.5}\text{Sm}_{0.5}\text{FeO}_3$: a new candidate for magneto-electric coupling at room temperature. **J. Mater. Sci. Mater. Electron.**, v. 28, p. 10747–10757, 2017. doi:10.1007/s10854-017-6851-4.
- [75] YAMADA, I. et al. Systematic study of descriptors for Oxygen Evolution Reaction catalysis in perovskite oxides. **J. Phys. Chem. C.**, v. 122, p. 27885–27892., 2018. doi:10.1021/acs.jpcc.8b09287.
- [76] BECERRO, A. I. et al. Oxygen vacancy ordering in CaTiO_3 - $\text{CaFeO}_{2.5}$ perovskites: from isolated defects to infinite sheets. **Phase Transitions.**, v. 69, p. 133–146, 1999. doi:10.1080/01411599908208014.
- [77] BROWNE, M. P.; DOMÍNGUEZ, C.; COLAVITA, P. E. Emerging trends in metal oxide electrocatalysis: Bifunctional oxygen catalysis, synergies and new insights from *in situ* studies. **Curr. Opin. Electrochem.**, v. 7, p. 208–215, 2018. doi:10.1016/j.coelec.2017.09.012.
- [78] BICK, D. S. et al. Stability and degradation of perovskite electrocatalysts. **Electrochim. Acta**, v. 218, p. 156–162, 2016. doi:10.1016/j.electacta.2016.09.116.
- [79] SUNTIVICH, J. et al. A perovskite oxide optimized for Oxygen Evolution catalysis from molecular orbital principles. **Science**, v. 334, p. 1383–1385, 2012. doi:10.1126/science.1212858.
- [80] MA, T. Y. et al. Interacting carbon nitride and titanium carbide nanosheets for high-performance oxygen evolution. **Angew. Chemie - Int. Ed.**, v. 55, p. 1138–1142, 2016. doi:10.1002/anie.201509758.
- [81] RANIERI, M. G. A. et al. Electrical behavior of chemically grown lanthanum ferrite thin films. **Ceram. Int.**, v. 42, p. 2234–2240, 2016. doi:10.1016/j.ceramint.2015.10.016.
- [82] Nassar, I. M. et al. Facile preparation of n-type LaFeO_3 perovskite film for efficient photoelectrochemical water splitting. **Chem. Sel.**, v. 3, p. 968–972, 2018. doi:10.1002/slct.201702997.
- [83] ANJUM, M. A. R.; LEE, M. H.; LEE, J. S. Boron- and nitrogen-codoped molybdenum carbide nanoparticles imbedded in a BCN network as a bifunctional electrocatalyst for hydrogen and Oxygen Evolution Reactions. **ACS Catal.**, v. 8, p. 8296–8305, 2018. doi:10.1021/acscatal.8b01794.
- [84] ATKINS, P. W. et al. **Inorganic chemistry**. 5. ed. Oxford University Press: Oxford, 2009.
- [85] BETHE, H. Termaufspaltung in Kristallen. **Ann. Phys.**, v. 395, p. 133–208, 1929. doi:10.1002/andp.19293950202.
- [86] ASHOK, A. et al. Combustion synthesis of bifunctional LaMO_3 (M = Cr, Mn, Fe, Co, Ni) perovskites for oxygen reduction and oxygen evolution reaction in

alkaline media. **J. Electroanal. Chem.**, v. 809, p. 22–30, 2018.
doi:10.1016/j.jelechem.2017.12.043.

[87] YOKOYAMA, Y. Tensile-strain-dependent spin states in epitaxial LaCoO₃ thin films. **Phys. Rev. Lett.**, v. 120, p. 206402–206407, 2018.
doi:10.1103/PhysRevLett.120.206402.

[88] GRACIA, J. Spin dependent interactions catalyse the oxygen electrochemistry. **Phys. Chem. Chem. Phys.**, v. 19, p. 20451–20456, 2017.
doi:10.1039/c7cp04289b.

[89] HAN, B. et al. Activity and stability trends of perovskite oxides for oxygen evolution catalysis at neutral pH. **Phys. Chem. Chem. Phys.**, v. 17, p. 22576–22580, 2015. doi:10.1039/c5cp04248h.

[90] KRÖGER, F. A.; VINK, H. J. Relations between the concentrations of imperfections in crystalline solids. **Solid State Phys. - Adv. Res. Appl.**, v. 3, p. 307–435, 1956. doi:10.1016/S0081-1947(08)60135-6.

[91] LIU, B. et al. Effect of oxygen vacancies on structural, electrical and magnetic properties of La_{0.67}Sr_{0.33}CoO₃ thin films. **Mater. Des.**, v. 89, p. 715–720, 2016. doi:10.1016/j.matdes.2015.10.034.

[92] ZHANG, N. et al. Oxygen vacancy ordering modulation of magnetic anisotropy in strained LaCoO_{3-x} thin films. **Appl. Mater. Interfaces.**, v. 10, p. 38230–38238, 2018. doi:10.1021/acsami.8b13674.

[93] SEO, M. H. et al. Design of highly active perovskite oxides for Oxygen Evolution Reaction by combining experimental and *ab initio* studies. **ACS Catal.**, v. 5, p. 4337–4344, 2015. doi:10.1021/acscatal.5b00114.

[94] SOUSA FILHO, P. C.; SERRA, O. A. Terras raras no Brasil: histórico, produção e perspectivas, **Quim. Nova**, v. 37, p. 753–760, 2014.

[95] DEPARTAMENTO NACIONAL DE PESQUISA MINERAL. Sumário Mineral 2016. Disponível em: <<http://www.anm.gov.br/dnpm/publicacoes/serie-estatisticas-e-economia-mineral/sumario-mineral>>. Acesso em 3 jul. 2018.

[96] HERVE, P. et al. CO and ethanol oxidation over LaCoO₃ planar model catalysts: Effect of the thickness. **Catal. Commun.**, v. 12, p. 1344–1350, 2011. doi:10.1016/j.catcom.2011.04.029.

[97] HWANG, H. J. et al. Preparation of LaCoO₃ catalytic thin film by the sol–gel process and its NO decomposition characteristics. **J. Eur. Ceram. Soc.**, v. 21, p. 2103–2107, 2001.

[98] BROSHA, E. L. et al. CO/HC sensors based on thin films of LaCoO₃ and La_{0.8}Sr_{0.2}CoO_{3-δ} metal oxides. **Sensors Actuators B. Chem.**, v. 69, p. 171–182, 2000.

- [99] XIANGFENG, C.; SICILIANO, P. CH₃SH-sensing characteristics of LaFeO₃ thick-film prepared by co-precipitation method. **Sensors Actuators B. Chem.**, v. 94, p. 197–200, 2003. doi:10.1016/S0925-4005(03)00340-X.
- [100] GAO, K.; LI, S. Multi-modal TiO₂ – LaFeO₃ composite films with high photocatalytic activity and hydrophilicity. **Appl. Surf. Sci.**, v. 258, p. 6460–6464, 2012. doi:10.1016/j.apsusc.2012.03.061.
- [101] LIU, H. et al. Tuning the structural distortion and visible-light-driven photocatalytic properties of LaCoO₃ thin films by epitaxial strain. **J. Alloys Compd.**, v. 777 p. 679–687, 2019. doi:10.1016/j.jallcom.2018.11.048.
- [102] AKSENOVA, T. V. et al. Phase equilibria and crystal structures of solid solutions in the system LaCoO_{3-δ}-SrCoO_{2.5±δ}-SrFeO_{3-δ}-LaFeO_{3-δ}. **Inorg. Mater.**, v. 43, p. 296–300, 2007. doi:10.1134/s0020168507030168.
- [103] ARNOLD, H.; AROYO, M. I.; BERTAUT, E. F. **International tables for crystallography - Vol. A: Space-group symmetry**. 5. ed. Springer Netherlands: Dordrecht, 2005.
- [104] CALLISTER, W. D.; RETHWISCH, D. G. **Ciência e engenharia de materiais: uma introdução**. 8. ed. LCT: Rio de Janeiro, 2013.
- [105] JUNG, J. et al. A bifunctional perovskite catalyst for Oxygen Reduction and Evolution. **Angew. Chemie - Int. Ed.**, v. 53, p. 4582–4586, 2014. doi:10.1002/anie.201311223.
- [106] FUJIOKA, J. et al. Spin-orbital superstructure in strained ferrimagnetic perovskite cobalt oxide. **Phys. Rev. Lett.**, v. 111, p. 27206–27206, 2013. doi:10.1103/PhysRevLett.111.027206.
- [107] MEHTA, V. V. et al. Long-range ferromagnetic order in LaCoO_{3-δ} epitaxial films due to the interplay of epitaxial strain and oxygen vacancy ordering. **Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.**, v. 91, p. 144418–144430, 2015. doi:10.1103/PhysRevB.91.144418.
- [108] RATA, A. D. et al. Lattice structure and magnetization of LaCoO₃ thin films. **Eur. Phys. J. B.**, v. 76, p. 215–219, 2010. doi:10.1140/epjb/e2010-00203-6.
- [109] SCHOLZ, J. et al. Tailoring the Oxygen Evolution activity and stability using defect chemistry. **Catalysts.**, v. 7, p. 15–19, 2017. doi:10.3390/catal7050139.
- [110] LAZAROVA, T. et al. Complete oxidation of hydrocarbons on YFeO₃ and LaFeO₃ catalysts. **Chem. Eng. J.**, v. 231, p. 236–244, 2013. doi:10.1016/j.cej.2013.07.029.

- [111] MILLER, V. L.; TIDROW, S. C. Perovskites: Temperature and coordination dependent ionic radii. **Integr. Ferroelectr.**, v. 148, p. 1–16, 2013. doi:10.1080/10584587.2013.851576.
- [112] CHIANG, Y.; BIRNIE, D. P.; KINGERY, W. D. **Physical ceramics**. 1. ed. Wiley: West Sussex, 1997.
- [113] ZHU, C. et al. Solution combustion synthesis of LaMO₃ (M = Fe, Co, Mn) perovskite nanoparticles and the measurement of their electrocatalytic properties for air cathode. **Int. J. Hydrogen Energy**, v. 38, p. 13238–13248, 2013. doi:10.1016/j.ijhydene.2013.07.113.
- [114] NEYERLIN, K. C. et al. Strasser, combinatorial study of high-surface-area binary and ternary electrocatalysts for the Oxygen Evolution Reaction. **J. Electrochem. Soc.**, Pennington, v. 156, B363, 2009. doi:10.1149/1.3049820.
- [115] BRETT, C.; BRETT, A. M. O. **Electrochemistry: Principles, methods, and applications**. 1. ed. Oxford University Press Inc: New York, 1993.
- [116] BENHANGI, P. H.; ALFANTAZI, A.; GYENGE, E. Manganese dioxide-based bifunctional Oxygen Reduction/Evolution Electrocatalysts: Effect of perovskite doping and potassium ion insertion. **Electrochim. Acta**, v. 123, p. 42–50, 2014. doi:10.1016/j.electacta.2013.12.102.
- [117] BARD, A. J.; FAULKNER, L. R. **Electrochemical methods: fundamentals and applications**. 2. ed. Wiley: West Sussex, 2001.
- [118] XU, X.; SONG, F.; HU, X. A nickel iron diselenide-derived efficient oxygen-evolution catalyst. **Nat. Commun.**, v. 7, 12324, 2016. doi:10.1038/ncomms12324.
- [119] MA, T. et al. The novel synthesis of a continuous tube with laminated g-C₃N₄ nanosheets for enhancing photocatalytic activity and oxygen evolution reaction performance. **Dalt. Trans.**, v. 47, p. 10240–10248, 2018. doi:10.1039/c8dt01898g.
- [120] TOUR, J. M. Carbon-free electrocatalyst for Oxygen Reduction and Oxygen Evolution Reactions. **ACS Appl. Mater. Interfaces.**, v. 7, p. 20607–20611, 2015. doi:10.1021/acsami.5b04887.
- [121] ALEGRE, C. Enhanced durability of a cost-effective perovskite-carbon catalyst for the oxygen evolution and reduction reactions in alkaline environment. **Int. J. Hydrogen Energy.**, v. 42, p. 28063–28069, 2017. doi:10.1016/j.ijhydene.2017.03.216.
- [122] ASHFOLD, M. N. R. et al. Pulsed laser ablation and deposition of thin films. **Chem. Soc. Rev.**, v. 33, 23–31, 2004. doi:10.1039/b207644f.

- [123] LIU, Y.; MA, K.; YU, Y. The fabrication of layer-by-layer mode LaCoO_3 film by pulsed laser deposition. **Surf. Interface Anal.**, v. 49, p. 1160–1164, 2017. doi:10.1002/sia.6274.
- [124] NAPI, M. L. M. et al. Fabrication of fluorine doped tin oxide (FTO) thin films using spray pyrolysis deposition method for transparent conducting oxide. **ARNP J. Eng. Appl. Sci.**, v. 11, p. 8800–8804, 2016. doi:10.1016/j.jaac.2018.01.002.
- [125] YANG, S. et al. Recent advances in perovskite solar cells: efficiency, stability and lead-free perovskite. **J. Mater. Chem. A.**, v. 5, p. 11462–11482, 2017. doi:10.1039/c7ta00366h.
- [126] PÉREZ-TOMÁS, A. et al. Metal oxides in photovoltaics: All-oxide, ferroic, and perovskite solar cells. *In*: CANTU, M. L. **The future of semiconductor oxides in next-generation solar cells**. Amsterdã: Elsevier Inc., 2018. p. 267–353.
- [127] YANG, W. S. et al. High-performance photovoltaic perovskite layers fabricated through intramolecular exchange. **Science**, v. 348, p. 1234–1237, 2015. doi:10.1126/science.aaa9272.
- [128] KOJIMA, A. et al. Organometal halide perovskites as visible-light sensitizers for photovoltaic cells. **J. Am. Chem. Soc.**, v. 131, p. 6050–6051, 2009. doi:10.1021/ja809598r.
- [129] LEE, M. M. et al. Efficient hybrid solar cells based on meso-structured organometal halide perovskites. **Science**, v. 338, p. 643–647, 2012.
- [130] ZHENG, J. et al. Spin-coating free fabrication for highly efficient perovskite solar cells. **Sol. Energy Mater. Sol. Cells.**, v. 168, p. 165–171, 2017. doi:10.1016/j.solmat.2017.04.029.
- [131] TSENG, S. Investigation of post-annealing aluminum-doped zinc oxide (AZO) thin films by a graphene-based heater. **Appl. Surf. Sci.**, v. 448, p. 163–167, 2018. doi:10.1016/j.apsusc.2018.04.036.
- [132] TONNY, K. N. et al. Electrical, optical and structural properties of transparent conducting Al doped ZnO (AZO) deposited by sol-gel spin coating. **AIP Adv.**, v. 8, 065307, 2018. doi:10.1063/1.5023020.
- [133] RITZ, E. et al. Atmospheric pressure dielectric barrier discharge (DBD) for post-annealing of aluminum doped zinc oxide (AZO) films. **Surf. Coat. Technol.**, v. 251, p. 64–68, 2014. doi:10.1016/j.surfcoat.2014.04.004.
- [134] MURUGESAN, M. et al. Properties of Al-doped zinc oxide and In-doped zinc oxide bilayer transparent conducting oxides for solar cell applications. **Mater. Lett.**, v. 222, p. 50–53, 2018. doi:10.1016/j.matlet.2018.03.097.

- [135] KIM, J. Y. Effect of solvents on the electrical and morphological characteristics of polymer solar cells. **Polymers**, v. 11, p. 228–236, 2019. doi:10.3390/polym11020228.
- [136] FACCHETTI, A. Polymer donor–polymer acceptor (all-polymer) solar cells. **Mater. Today.**, v. 16, p.123–132, 2013. doi:10.1016/j.mattod.2013.04.005.
- [137] HUANG, W. et al. Rational design on conjugated side chains for high performance all polymer solar cells. **Mol. Syst. Des. Eng.**, v. 3, p.103–112, 2018. doi:10.1039/c7me00088j.
- [138] BERGQVIST, J. et al. Sub-glass transition annealing enhances polymer solar cell performance. **J. Mater. Chem. A.**, v. 2, p. 6146–6152, 2014. doi:10.1039/c3ta14165a.
- [139] BURSCHKA, J. et al. Sequential deposition as a route to high-performance perovskite-sensitized solar cells. **Nature**, v. 499, p. 316–319, 2013. doi:10.1038/nature12340.
- [140] ZHANG, J. et al. New understanding of the difference of photocatalytic activity among anatase, rutile and brookite TiO₂. **Phys. Chem. Chem. Phys.**, v. 16, p. 20382–20386, 2014. doi:10.1039/c4cp02201g.
- [141] MINAMI, T.; MIYATA, T.; NISHI, Y. Relationship between the electrical properties of the n-oxide and p-Cu₂O layers and the photovoltaic properties of Cu₂O-based heterojunction solar cells. **Sol. Energy Mater. Sol. Cells**, v. 147, p. 85–93, 2016. doi:10.1016/j.solmat.2015.11.033.
- [142] YOU, H. et al. Enhanced performance of inverted non-fullerene organic solar cells by using metal oxide electron and hole-selective layers with process temperature ≤150°C. **Polymers**, v. 10, 725, 2018. doi:10.3390/polym10070725.
- [143] TIWARI, D. et al. Solution processed bismuth ferrite thin films for all-oxide solar photovoltaics. **J. Phys. Chem. C.**, v. 119, p. 5872–5877, 2015. doi:10.1021/jp512821a.
- [144] CHANDIRAN, A. K. et al. Analysis of electron transfer properties of ZnO and TiO₂ photoanodes for dye-sensitized solar cells. **ACS Nano**, v. 8, p. 2261–2268, 2014. doi:10.1021/nn405535j.
- [145] PIVA, D. H. et al. Antibacterial and photocatalytic activity of ZnO nanoparticles from Zn(OH)₂ dehydrated by azeotropic distillation, freeze drying, and ethanol washing. **Adv. Powder Technol.**, v. 28, p. 463–472, 2017. doi:10.1016/j.appt.2016.11.001.
- [146] DIAS, J. A. et al. Characterization and photocatalytic evaluation of ZnO–Co₃O₄ particles obtained by high energy milling. Part I: Processing, physicochemical and thermal characterization. **Ceram. Int.**, v. 42, p.1425–1431, 2016. doi:10.1016/j.ceramint.2015.09.086.

- [147] DIAS, J. A. et al. Characterization and photocatalytic evaluation of ZnO–Co₃O₄ particles obtained by high energy milling. Part II: Photocatalytic properties. **Ceram. Int.**, v. 42, p. 3485–3490, 2016. doi:10.1016/j.ceramint.2015.10.151.
- [148] GONÇALVES, P. et al. Evaluation of the photocatalytic potential of TiO₂ and ZnO obtained by different wet chemical methods. **Mater. Res.**, v. 20, p. 181–189, 2017. doi:10.1590/1980-5373-mr-2016-0936.
- [149] GIRALDI T. R. et al. Anatase-to-rutile transition in Co-doped TiO₂ pigments. **J. Sol-Gel Sci. Technol.**, v. 83, p.115–123, 2017. doi:10.1007/s10971-017-4379-y.
- [150] HANAOR, D. A. H.; SORRELL, C. C. Review of the anatase to rutile phase transformation. **J. Mater. Sci.**, v. 46, p. 855–874, 2011. doi:10.1007/s10853-010-5113-0.
- [151] CONNELL, A. et al. Low cost triazatruxene hole transporting material for >20% efficiency perovskite solar cells. **J. Mater. Chem. C.** (no prelo), 2019. doi:10.1039/c8tc04231d.
- [152] STA, I. et al. Structural, optical and electrical properties of undoped and Li-doped NiO thin films prepared by sol-gel spin coating method. **Thin Solid Films**, v. 555, p. 131–137, 2014. doi:10.1016/j.tsf.2013.10.137.
- [153] KIM, B. G.; JANG, W.; WANG, D. H. Facile NiO_x sol-gel synthesis depending on chain length of various solvents without catalyst for efficient hole charge transfer in perovskite solar cells. **Polymers**, v.10, p.1227–1240, 2018. doi:10.3390/polym10111227.
- [154] STA, I. et al. Hydrogen sensing by sol-gel grown NiO and NiO:Li thin films. **J. Alloys Compd.**, v. 626, p. 87–92, 2015. doi:10.1016/j.jallcom.2014.11.151.
- [155] MIGEON, H. et al. The Li₂O-NiO-O₂ system at 670°C and the consequences of non-stoichiometry on the magnetic properties of the Li_xNi_{1-x}O_{1+y} phases. **J. Mater. Sci.**, v.13, p. 461–466, 1978. doi:10.1007/BF00541793.
- [156] CHYNOWETH, A. G. Surface space-charge layers in barium titanate. **Phys. Rev.**, v.102, p. 705–714, 1955.
- [157] NASCIMENTO, C. C. et al. Synthesis of perovskite [KNbO₃]_{0.9}[BaNi_{0.5}Nb_{0.5}O_{3-δ}]_{0.1} by solution combustion. **Cerâmica**, v. 65, p. 45–53, 2019.
- [158] VAVILAPALLI, D. S. et al. Photoactive brownmillerite multiferroic KBiFe₂O₅ and its potential application in sunlight-driven photocatalysis. **ACS Omega**, v. 3, p.16643–16650, 2018. doi:10.1021/acsomega.8b01744.

- [159] CHOI, W. S. Wide band gap tunability in complex transition metal oxides by site-specific substitution. **Nat. Commun.**, v. 3, p. 686–689, 2012. doi:10.1038/ncomms1690.
- [160] LI, X. et al. Enhanced photovoltaic performance and stability in mixed-cation perovskite solar cells via compositional modulation. **Electrochim. Acta**, v. 247, p. 460–467, 2017. doi:10.1016/j.electacta.2017.07.040.
- [161] BORRIELLO, I.; CANTELE, G.; NINNO, D. Ab *initio* investigation of hybrid organic-inorganic perovskites based on tin halides. **Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.**, v. 77, 235214, 2008. doi:10.1103/PhysRevB.77.235214.
- [162] LI, Y. et al. Direct observation of long electron-hole diffusion distance in CH₃NH₃PbI₃ perovskite thin film. **Sci. Rep.**, v. 5, 14485, 2015. doi:10.1038/srep14485.
- [163] IEFANOVA, A. et al. Lead free CH₃NH₃SnI₃ perovskite thin-film with p-type semiconducting nature and metal-like conductivity. **AIP Adv.**, v. 6, 085312, 2016. doi:10.1063/1.4961463.
- [164] OGOMI, Y. et al. CH₃NH₃Sn_xPb_(1-x)I₃ perovskite solar cells covering up to 1060 nm. **J. Phys. Chem. Lett.**, v. 5, p. 1004–1011, 2014. doi:10.1021/jz5002117.
- [165] JIANNING, D. et al. Photovoltaic properties of ferroelectric solar cells based on poly-crystalline BiFeO₃ films sputtered on indium tin oxide substrates. **Sci. China**, v. 58, 037701, 2015. doi:10.1007/s11433-014-5552-8.
- [166] MOHAMED, M. M.; REDA, S. M.; AMER, A. A. Enhanced performance of BiFeO₃ nitrogen doped TiO₂ core-shell structured nanocomposites: Synergistic effect towards solar cell amplification. **Arab. J. Chem.** (no prelo), 2018. doi:10.1016/j.arabjc.2018.06.013.
- [167] JALAJA, M. A.; DUTTA, S. Switchable photovoltaic properties of multiferroic KBiFe₂O₅. **Mater. Res. Bull.**, v. 88, p. 9–13, 2017. doi:10.1016/j.materresbull.2016.12.008.
- [168] DILUZIO, W. R. et al. Switchable ferroelectric diode and photovoltaic effect in BiFeO₃. **Science**, v. 324, p. 63–67, 2009.
- [169] JIA, T. et al. First-principles study on the electronic, optical and thermodynamic properties of ABO₃ (A = La, Sr, B = Fe, Co) perovskites. **RSC Adv.**, v. 7, p. 38798–38804, 2017. doi:10.1039/C7RA06542F.
- [170] XU, L. et al. Photothermal catalytic activity of combustion synthesized LaCo_xFe_{1-x}O₃ (0 ≤ x ≤ 1) perovskite for CO₂ reduction with H₂O to CH₄ and CH₃OH. **RSC Adv.**, v. 7, p. 45949–45959, 2017. doi:10.1039/C7RA04879C.

- [171] RAHNAMAYE ALIABAD, H. A. et al. Electronic band structure of LaCoO₃/Y/Mn compounds. **Phys. B Condens. Matter.**, v. 410, p. 112–119, 2013. doi:10.1016/j.physb.2012.11.002.
- [172] MA, C. L.; CANG, J. First principles investigation on the band gap of the ground state of LaCoO₃. **Solid State Commun.**, v. 150, p. 1983–1986, 2010. doi:10.1016/j.ssc.2010.08.023.
- [173] TIJARE, S. N. et al. Photocatalytic hydrogen generation through water splitting on nano-crystalline LaFeO₃ perovskite. **Int. J. Hydrogen Energy**, v. 37, p. 10451–10456, 2012. doi:10.1016/j.ijhydene.2012.01.120.
- [174] SCAFETTA, M. D. et al. Band structure and optical transitions in LaFeO₃: Theory and experiment. **J. Phys. Condens. Matter.**, v. 26, 505502, 2014. doi:10.1088/0953-8984/26/50/505502.
- [175] JIN, K. X. et al. Rectifying and photovoltaic properties in La_{0.7}Sr_{0.3}CoO₃- σ /Si heterostructure. **Appl. Phys. A Mater. Sci. Process**, v. 106, p. 219–222, 2012. doi:10.1007/s00339-011-6562-2.
- [176] ACHARYA, S. et al. Multiferroic behavior of lanthanum orthoferrite (LaFeO₃). **Mater. Lett.**, v. 64, p. 415–418, 2010. doi:10.1016/j.matlet.2009.11.037.
- [177] BANERJEE, S.; TYAGI, A. K. **Functional materials: Preparation, processing and application**. 1. ed. Elsevier: Amsterdã, 2012.
- [178] NAKAMURA, M. et al. Spontaneous polarization and bulk photovoltaic effect driven by polar discontinuity in LaFeO₃/SrTiO₃ heterojunctions. **Phys. Rev. Lett.**, v. 116, 156801., 2016. doi:10.1103/PhysRevLett.116.156801.
- [179] CHEN, D. et al. Preferential cation vacancies in perovskite hydroxide for the Oxygen Evolution Reaction. **Angew. Chemie - Int. Ed.**, v. 57, p. 8691–8696, 2018. doi:10.1002/anie.201805520.
- [180] HANEFELD, U.; LEFFERTS, L. **Catalysis: an integrated textbook for students**. 1. ed. Wiley: West Sussex, 2017.
- [181] MADHAVAN, B; ASHOK, A. Review on nanoperovskites: materials, synthesis, and applications for proton and oxide ion conductivity. **Ionics**, v. 21, p. 601–610, 2001. doi:10.1007/s11581-014-1340-8.
- [182] SAHA, S. et al. Performance evaluation of platinum-molybdenum carbide nanocatalysts with ultralow platinum loading on anode and cathode catalyst layers of proton exchange membrane fuel cells. **J. Power Sources**, v. 378, p. 742–749, 2018. doi:10.1016/j.jpowsour.2017.12.062.
- [183] NGUYEN, A. T. N.; SHIM, J. H. Facile one-step synthesis of Ir-Pd bimetallic alloy networks as efficient bifunctional catalysts for oxygen reduction

and oxygen evolution reactions. **J. Electroanal. Chem.**, v. 827, p. 120–127, 2018. doi:10.1016/j.jelechem.2018.09.012.

[184] REIER, T.; OEZASLAN, M.; STRASSER, P. Electrocatalytic oxygen evolution reaction (OER) on Ru, Ir, and Pt catalysts: A comparative study of nanoparticles and bulk materials. **ACS Catal.**, v. 2, p.1765–1772, 2012. doi:10.1021/cs3003098.

[185] SANCHEZ, J. et al. Transition metal-modified zirconium phosphate electrocatalysts for the Oxygen Evolution Reaction. **Catalysts**, vol. 7,132, 2017. doi:10.3390/catal7050132.

[186] LIU, Y. et al. Metal carbides as alternative electrocatalyst supports. **ACS Catal.**, vol. 3, p. 1184–1194, 2013. doi:10.1021/cs4001249.

[187] HU, Y. M. et al. Amorphous Ni-C nanoparticles with high electric conductivity and high specific capacitance for rechargeable charge storage. **Mater. Chem. Phys.**, v. 205, p. 494–501, 2018. doi:10.1016/j.matchemphys.2017.11.032.

[188] KARIMI, F.; PEPPELEY, B. A. Metal carbide and oxide supports for iridium-based Oxygen Evolution Reaction electrocatalysts for polymer-electrolyte-membrane water electrolysis. **Electrochim. Acta**, v. 246, p. 654–670, 2017. doi:10.1016/j.electacta.2017.06.048.

[189] WANG, Y. Pt decorated Ti_3C_2 MXene for enhanced methanol oxidation reaction. **Ceram. Int.**, v. 45, p. 2411–2417, 2018. doi:10.1016/j.ceramint.2018.10.160.

[190] LIAO, L. et al. Nanoporous molybdenum carbide wires as an active electrocatalyst towards the oxygen reduction reaction. **Phys. Chem. Chem. Phys.**, v. 16, p. 10088–10094, 2014. doi:10.1039/c3cp54754j.

[191] DAVARI, E.; IVEY, D. G. Synthesis and electrochemical performance of manganese nitride as an oxygen reduction and oxygen evolution catalyst for zinc–air secondary batteries. **J. Appl. Electrochem.**, v. 47, p. 815–827, 2017. doi:10.1007/s10800-017-1084-z.

[192] ROY-MAYHEW, J. D. Functionalized graphene sheets as a versatile replacement for platinum in dye-sensitized solar cells. **ACS Appl. Mater. Interfaces**, v.4, p. 2794–2800, 2012. doi:10.1021/am300451b.

[193] DAI, Z. et al. Honeycomb-like periodic porous $LaFeO_3$ thin film chemiresistors with enhanced gas-sensing performances. **ACS Appl. Mater. Interfaces.**, v. 6, p.16217–16226, 2014. doi:10.1021/am504386q.

[194] DURÁN, N. et al. **Nanotecnologia: introdução, preparação e caracterização de nanomateriais e exemplos de aplicação**. 1. ed. Artliber: São Paulo, 2006.

- [195] ONN, T. M., et al. Smart Pd catalyst with improved thermal stability supported on high-surface-area LaFeO₃ prepared by Atomic Layer Deposition. **J. Am. Chem. Soc.**, v.140, p. 4841–4848, 2018. doi:10.1021/jacs.7b12900.
- [196] FOLVEN, E. et al. Antiferromagnetic domain reconfiguration in embedded LaFeO₃ thin film nanostructures. **Nano Lett.**, vol. 10 p. 4578–4583, 2010. doi:10.1021/nl1025908.
- [197] WATABE, Y. et al. Growth difference of LaFeO₃ thin films by Pulsed Laser Deposition method using the targets prepared by Pechini and conventional solid solution methods. **Trans. Mater. Res. Soc. Japan**, v. 37, p. 369–372, 2012. doi:10.14723/tmrj.37.369.
- [198] ZHANG, Y. et al. Orientation-dependent structural and photocatalytic properties of LaCoO₃ epitaxial nano-thin films. **R. Soc. Open Sci.**, v. 5, 171376, 2018. doi: <https://doi.org/10.1098/rsos.171376>.
- [199] SEIM, H. et al. Growth of LaCoO₃ thin films from b-diketonate precursors. **Appl. Surf. Sci.**, v. 112, p. 243–250, 1997.
- [200] MEHTA, V.; SUZUKI, Y. Ferromagnetism enhanced by structural relaxation of biaxially compressed LaCoO₃ films. **J. Appl. Phys.**, v. 109, 07D717, 2011. doi:10.1063/1.3545809.
- [201] PARK, S. et al. Microscopic evidence of a strain-enhanced ferromagnetic state in thin films. **Appl. Phys. Lett.**, v. 95, 072508, 2009. doi:10.1063/1.3206667.
- [202] KLIE, Q. et al. Direct measurement of ferromagnetic ordering in biaxially strained thin films. **Appl. Phys. Lett.**, v. 96, 082510, 2010. doi:10.1063/1.3336010.
- [203] MEHTA, V. V. et al. Ferromagnetism in tetragonally distorted thin films. **J. Appl. Phys.**, v. 105, 07E503, 2009. doi:10.1063/1.3059606.
- [204] LOSURDO, M. et al. A. Optical and electrical properties of nanostructured LaCoO₃ thin films. **J. Appl. Phys.**, v. 87, 061909, 2005. doi:10.1063/1.2009057.
- [205] LEE, J. K. et al. Built-in voltages and asymmetric polarization switching in capacitors. **Appl. Phys. Lett.**, v. 72, 3380, 1998. doi:10.1063/1.121610.
- [206] HATTORI, T. et al. Fabrication and electric properties of LaCoO₃ thin films by ion-beam sputtering. **Thin Solid Films**, v. 388, p.183–188, 2001. doi: [doi.org/10.1016/S0040-6090\(01\)00822-7](https://doi.org/10.1016/S0040-6090(01)00822-7).
- [207] ZHANG, Y. et al. Influence of PEG additive and precursor concentration on the preparation of LaCoO₃ film with perovskite structure. **Thin Solid Films**, v. 388, p.160–164, 2001. doi: [10.1016/S0040-6090\(01\)00851-3](https://doi.org/10.1016/S0040-6090(01)00851-3).

- [208] PARK, J. S.; KIM, Y. Synthesis and characterization of nanoporous strontium-doped lanthanum cobaltite thin film using metal organic chemical solution deposition. **Thin Solid Films**, v. 599, p.174–178, 2016. doi:10.1016/j.tsf.2015.12.042.
- [209] CATALANO, M. R. et al. Perovskite LaCoO₃ thin films on single crystal substrates: MOCVD growth and characterization. **Surf. Coat. Technol.**, v.. 230, p. 174–179, 2013. doi:10.1016/j.surfcoat.2013.06.068.
- [210] LIU, H. et al. Simple polymer assisted deposition and strain-induced ferromagnetism of LaCoO₃ epitaxial thin films. **Surf. Coat. Technol.**, v. 226, p. 108–112, 2013. doi:10.1016/j.surfcoat.2013.03.042.
- [211] LIU, H. et al. Nature of ferromagnetic ordered state in LaCoO₃ epitaxial nano-thin film on LaAlO₃ substrate. **J. Alloys Compd.**, v. 594, p. 158–164, 2014. doi:10.1016/j.jallcom.2014.01.126.
- [212] LIU, G. et al. Nanoscale domains of ordered oxygen-vacancies in LaCoO₃ films. **Appl. Surf. Sci.**, vol. 425, p.121–129, 2017. doi:10.1016/j.apsusc.2017.06.315.
- [213] SEOK, W. et al. Highly insulating ferromagnetic cobaltite heterostructures. **Curr. Appl. Phys.**, v. 17, p. 722–726, 2017. doi:10.1016/j.cap.2017.02.013.
- [214] BONTEMPI, E. et al. Structural characterization of sol-gel lanthanum cobaltite thin films. **Cryst. Eng.**, v. 5, p. 291–298, 2002. doi:10.1016/S1463-0184(02)00040-0.
- [215] ZHU, S. et al. Proximity-induced magnetism and an anomalous Hall effect in Bi₂Se₃/LaCoO₃: a topological insulator thin film heterostructure. **Nanoscale**, v.10, p. 10041–10049, 2018. doi:10.1039/c8nr02083c.
- [215] ZHU, S. et al. Proximity-induced magnetism and an anomalous Hall effect in Bi₂Se₃/LaCoO₃: a topological insulator thin film heterostructure. **Nanoscale**, v.10, p. 10041–10049, 2018. doi:10.1039/c8nr02083c.
- [216] POSADAS, A. et al. Strain induced ferromagnetism in LaCoO₃: Teory and growth on Si (100). **Microelectron Eng.**, v. 88, p. 1444–1447, 2011. doi: <https://doi.org/10.1016/j.mee.2011.03.108>.
- [217] FISCHER, E.; SHEN, W.; HERTZ, J. L. Measurement of the surface exchange and diffusion coefficients of thin film LaCoO₃ and SrCoO_x. **J. Electroceramic.**, v. 29, 262–269, 2012. doi:10.1007/s10832-012-9770-z.
- [218] MA, S. Y et al. Chemical structure and interface reaction of LaCoO₃/Si thin-film system. **Surf. Interface Anal.** v. 32, p. 310–313, 2001. doi:10.1002/sia.1062.

- [219] FUCHS, D. et al. Suppression of the ferromagnetic state in LaCoO₃ films by rhombohedral distortion. **Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.**, v. 79, 024424, 2009. doi:10.1103/PhysRevB.79.024424.
- [220] BONTEMPI, E. et al. Residual stress analysis of thin films and coatings through XRD² experiments. **Thin Solid Films**, v. 450, p.143–147, 2004. doi:10.1016/j.tsf.2003.10.059.
- [221] LI, Y. et al. Strain effect on the magnetic and transport properties of LaCoO₃ thin films. **AIP Adv.**, v. 8, 56317–56322, 2018. doi:10.1063/1.5006280.
- [222] HU, X. et al. Strain-induced high-temperature perovskite ferromagnetic insulator. **Proc. Natl. Acad. Sci.**, v.115, p. 2873–2877, 2018. doi:10.1073/pnas.1707817115.
- [223] HINKOV, V. et al. Strain-induced spin states in atomically ordered cobaltites. **Nano Lett.**, v.12, p. 4966–4970, 2012. doi:10.1021/nl302562f.
- [224] LIU, H. et al. Novel visible-light-driven photoconductive properties of LaCoO₃ epitaxial nano-thin films. **Mater. Lett.**, v. 209, 446–449, 2017. doi:10.1016/j.matlet.2017.08.070.
- [225] DING, J. et al. LaCoO₃-based sensors with high sensitivity to carbon monoxide. **RSC Adv.**, v. 5, p. 65668–65673, 2015. doi:10.1039/c5ra10521h.
- [226] VOEVODIN, A. A.; DONLEY, M. S.; ZABINSKI, J. S. Pulsed laser deposition of diamond-like carbon wear protective coatings: a review. **Surf. Coatings Technol.**, v. 92, p. 42–49, 1997. doi:10.1016/S0257-8972(97)00007-8.
- [227] SELVAKUMAR, N.; BARSHILIA, H. C. Review of physical vapor deposited (PVD) spectrally selective coatings for mid- and high-temperature solar thermal applications. **Sol. Energy Mater. Sol. Cells**, v. 98, 1–23, 2012. doi:10.1016/j.solmat.2011.10.028.
- [228] SÁNCHEZ, C. et al. Nanocrystalline ZnO films prepared via polymeric precursor method (Pechini). **Phys. B Condens. Matter.**, v. 405, p. 3679–3684, 2010. doi:10.1016/j.physb.2010.05.065.
- [229] CHOPPALI, U.; GORMAN, B. P. Nanocrystalline ZnO thin film synthesis using glycerol in aqueous polymeric precursor processing. **J. Am. Ceram. Soc.**, v. 91, p. 2553–2558, 2008. doi:10.1111/j.1551-2916.2008.02523.x.
- [230] EROR, N. G.; Anderson, H. U. Polymeric precursor synthesis of ceramic materials. **Mater. Res. Soc. Symp. Proc.**, v. 73, p. 571–577, 1986. doi:10.1557/PROC-73-571.
- [231] MALAGUTTI, A. R. et al. Deposition of TiO₂ and Ag:TiO₂ thin films by the polymeric precursor method and their application in the photodegradation of

textile dyes. **Appl. Catal. B Environ.**, v. 90, p. 205–212, 2009.
doi:10.1016/j.apcatb.2009.03.014.

[232] LIMA, S. A. M. et al. Electroluminescence of zinc oxide thin-films prepared via polymeric precursor and via sol–gel methods. **Thin Solid Films**, v. 516, p. 165–169, 2007. doi:10.1016/j.tsf.2007.06.106.

[233] PREDA, S. et al. Synthesis and structural characterization of single-phase BiFeO₃ powders from a polymeric precursor. **J. Am. Ceram. Soc.**, v. 90, p. 2723–2727, 2007. doi:10.1111/j.1551-2916.2007.01779.x.

[234] SCRIVEN, L. E. Physics and applications of DIP coating and spin coating. **MRS Proc.**, v. 121, p. 717–729, 1988. doi:10.1557/PROC-121-717.

[235] Taylor, J. F. Spin coating: An overview. **Met. Finish.**, v. 99, p. 16–21, 2001. doi:10.1016/S0026-0576(01)80527-4.

[236] XU, J. J. et al. 3D ordered macroporous LaFeO₃ as efficient electrocatalyst for Li–O₂ batteries with enhanced rate capability and cyclic performance. **Energy Environ. Sci.**, v. 7, p. 2213–2219, 2014.
doi:10.1039/c3ee42934b.

[237] LIN, Y. et al. Nanoparticle-driven assembly of block copolymers: A simple route to ordered hybrid materials. **J. Am. Chem. Soc.**, v. 133, p. 6513–6516, 2011. doi:10.1021/ja2003632.

[238] PITTO-BARRY, A.; BARRY, N. P. E. Pluronic® block-copolymers in medicine: From chemical and biological versatility to rationalisation and clinical advances. **Polym. Chem.**, v. 5, p. 3291–3297, 2014.
doi:10.1039/C4PY00039K.

[239] BRADY, J. et al. Polymer properties and characterization. *In*: QIU, Y. et al. **Developing solid oral dosage forms**. Amsterdã, Elsevier Inc., 2017. p.181–223.

[240] ISAC-GARCÍA, al. **Experimental organic chemistry: Laboratory manual**. 1.ed. Academic Press: London, 2016.

[241] SILVERSTEIN, R.; WEBSTER, F.; KIEMLE, D. **Spectrometric identification of organic compounds**. 7. ed. Wiley: New York, 2005.

[242] SANTOS, J. P. F. et al. Flexible conductive poly(styrene-butadiene-styrene)/carbon nanotubes nanocomposites: Self-assembly and broadband electrical behavior. **J. Appl. Polym. Sci.**, v.135, p. 46650–46660, 2018.
doi:10.1002/app.46650.

[243] HILL, J. D.; MILLETT, P. C. Numerical simulations of directed self-assembly in diblock copolymer films using zone annealing and pattern templating. **Sci. Rep.**, v.7, 5250, 2017 doi:10.1038/s41598-017-05565-w.

- [244] WANAKULE, N. S. et al. Thermodynamic properties of block copolymer electrolytes containing imidazolium and lithium salts. **Macromolecules**, v. 43, p. 8282–8289, 2010. doi:10.1021/ma1013786.
- [245] JANG, S. G. et al. Bicontinuous block copolymer morphologies produced by interfacially active, thermally stable nanoparticles. **Macromolecules**, v. 44, p. 9366–9373, 2011. doi:10.1021/ma201937z.
- [246] EFIMOV, K. et al. Ca-containing CO₂-tolerant perovskite materials for oxygen separation. **J. Memb. Sci.**, v. 389, p. 205–215, 2012. doi:10.1016/j.memsci.2011.10.030.
- [247] LI, H. et al. On the mechanism of oxidative degradation of rhodamine B over LaFeO₃ catalysts supported on silica materials: Role of support. **Microporous Mesoporous Mater.**, v. 221, p. 159–166, 2016. doi:10.1016/j.micromeso.2015.09.034.
- [248] BOYJOO, Y. et al. Synthesis and applications of porous non-silica metal oxide submicrospheres. **Chem. Soc. Rev.**, v. 45, p. 6013–6047, 2016. doi:10.1039/c6cs00060f.
- [249] CHEN, R. et al. SmMn₂O₅ mullite for NO_x-assisted soot combustion. **Catal. Sci. Technol.**, v. 7, p. 838–847, 2017. doi:10.1039/c6cy02478e.
- [250] LI, G. et al. Triblock polymer mediated synthesis of Ir e Sn oxide electrocatalysts for oxygen evolution reaction. **J. Power Sources**, v. 249, p. 175–184, 2014. doi:10.1016/j.jpowsour.2013.10.088.
- [251] CASTRO, I. et al. Production of heterostructured TiO₂/WO₃ nanoparticulated photocatalysts through a simple one pot method. **Ceram. Int.**, v. 41, p. 3502–3510, 2015. doi:10.1016/J.CERAMINT.2014.11.001.
- [252] LARSON, A. C.; VON DREELE, R. B. General structure analysis system (GSAS). **Los Alamos National Laboratory Report LAUR**, p. 86-748, 2000.
- [253] NATIONAL INSTITUTE OF HEALTH. **ImageJ**. Versão 1.46r. [S. l.]. Disponível em: <<https://imagej.nih.gov/ij/>>. Acesso em 10 jun. 2019.
- [254] GOUVÊA, L. F. C. et al. Speciation of nitrite, nitrate and p-nitrophenol by photochemical vapor generation of NO using High-Resolution Continuum Source Molecular Absorption Spectrometry. **J. Food Compos. Anal.**, v. 70, p. 28–34, 2018. doi:10.1016/j.jfca.2018.04.003.
- [255] MOREIRA, A. J. et al. Microwave discharge electrodeless mercury lamp (Hg-MDEL): An energetic, mechanistic and kinetic approach to degradation of Prozac®. **J. Environ. Chem. Eng.**, v. 7, 102916, 2019. doi:10.1016/j.jce.2019.102916.

- [256] KRUG, F. J. **Métodos de preparo de amostras fundamentos sobre preparo de amostras orgânicas e inorgânicas para análise elementar.** Piracicaba, 2008.
- [257] NEČAS, D.; KLAPETEK, P. **Gwyddion**. Versão 2.53. [S. l.]. Disponível em: <<http://gwyddion.net/>>. Acesso em: 12 out. 2018.
- [258] MACFARLANE, G. G. et al. Fine structure in the absorption-edge spectrum of Si. **Phys. Rev.**, v.111, p.1245–1254, 1958. doi:10.1103/PhysRev.111.1245.
- [259] TRIPATHI, A. K. et al. Study of structural transformation in TiO₂ nanoparticles and its optical properties. **J. Alloys Compd.**, v. 549, p. 114–120, 2013 doi:10.1016/J.JALLCOM.2012.09.012.
- [260] WOOD, D. L., TAUC, J. Weak absorption tails in amorphous semiconductors. **Phys. Rev. B.**, v. 5, 3144, 1972.
- [261] SCHEVCIW, O.; WHITE, W. B. The optical absorption edge of rare earth sesquisulfides and alkaline earth-rare earth sulfides. **Mater. Res. Bull.**, v.18, p. 1059–1068, 1983.
- [262] TAUC, J. Optical properties and electronic structure of amorphous Ge and Si. **Mater. Res. Bull.**, v. 3, p. 37–45, 1968.
- [263] GUO, Y. C.; CAI, C.; ZHANG, Y. H. Observation of conformational changes in ethylene glycol-water complexes by FTIR-ATR spectroscopy and computational studies. **AIP Adv.**, v. 8, 55308, 2018. doi:10.1063/1.4995975.
- [264] BUCKLEY, P.; GIGUERE, P. Infrared studies on rotational isomerism. I. Ethylene glycol. **Can. J. of Chem.**, v. 45, p. 397–407.
- [265] PREDOANA, L. et al. Study of the gelling process in the La-Co-citric acid system. **J. Am. Ceram. Soc.**, v. 95, p. 1068–1076, 2012. doi:10.1111/j.1551-2916.2011.04965.x.
- [266] ZAHARESCU, M.; PREDOANA, L.; MALIC, B. LaCoO₃ formation from precursors obtained by water-based sol–gel method with citric acid. **J. Therm. Anal. Calorim.**, v. 98, p. 361–366, 2009. doi:10.1007/s10973-009-0315-x.
- [267] LIU, J.; SAW, R.; KIANG, Y. Calculation of effective penetration depth in X-Ray diffraction for pharmaceutical solids. **J. Pharm. Sci.**, v. 99, p. 3807–3814, 2010. doi: 10.1002/jps.22202.
- [268] VINEYARD, G. H. Grazing-incidence diffraction and the distorted-wave approximation for the study of surfaces. **Phys. Rev. B.**, v. 26, p. 4146–4159, 1982. doi:10.1103/PhysRevB.26.4146.
- [269] RAGONE, D. V. **Thermodynamics of materials**. 1. ed. Wiley: New York, 1995.

- [270] ORILALL, M. C.; WIESNER, U. Block copolymer based composition and morphology control in nanostructured hybrid materials for energy conversion and storage: Solar cells, batteries, and fuel cells. **Chem. Soc. Rev.**, v. 40, p. 520–535, 2011. doi:10.1039/c0cs00034e.
- [271] HOHEISEL, T. N.; HUR, K.; WIESNER, U. B. Block copolymer-nanoparticle hybrid self-assembly. **Prog. Polym. Sci.**, v. 40, p. 3–32, 2015 doi:10.1016/j.progpolymsci.2014.10.002.
- [272] HADDAD, N. et al. Influence of fluorine doping on the microstructure, optical and electrical properties of SnO₂ nanoparticles. **J. Mater. Sci. Mater. Electron.**, V. 28, p. 15457–15465, 2017. doi:10.1007/s10854-017-7433-1.
- [273] FU, S. et al. Low temperature synthesis and photocatalytic property of perovskite-type LaCoO₃ hollow spheres. **J. Alloys Compd.**, v. 576, p. 5–12, 2013. doi:10.1016/J.JALLCOM.2013.04.092.
- [274] MINAMI, T.; MIYATA, T.; NISHI, Y. Efficiency improvement of Cu₂O-based heterojunction solar cells fabricated using thermally oxidized copper sheets. **Thin Solid Films**, v. 559, p. 105–111, 2014. doi:10.1016/j.tsf.2013.11.026.
- [275] ZHANG, P. F. et al. The structural and piezoresponse properties of c-axis-oriented Aurivillius phase Bi₅Ti₃FeO₁₅ thin films deposited by atomic vapor deposition. **Appl. Phys. Lett.**, v. 101, 112903, 2012. doi:10.1063/1.4752007.
- [276] WU, M. et al. Magnetic and optical properties of the Aurivillius phase Bi₅Ti₃FeO₁₅. **Mater. Lett.**, v. 68, p. 190–192, 2012. doi:10.1016/j.matlet.2011.09.113.
- [277] LI, J. B. et al. Ferroelectric transition of Aurivillius compounds Bi₅Ti₃FeO₁₅ and Bi₆Ti₃Fe₂O₁₈. **Appl. Phys. Lett.**, v. 96, 222903, 2010. doi:10.1063/1.3447372.
- [278] DIAS, J. A. et al. Optical and dielectric properties of Nd and Sm-doped Bi₅Ti₃FeO₁₅. **J. Mater. Sci. Mater. Electron.** (no prelo), 2019. doi:10.1007/s10854-019-01363-4.
- [279] BAI, W. Y. et al. Electrical, magnetic, and optical properties in multiferroic Bi₅Ti₃FeO₁₅ thin films prepared by a chemical solution deposition route. **J. Appl. Phys.**, v. 109, 064901, 2011. doi:10.1063/1.3553879.
- [280] BOBIĆ, J. D. et al. Dielectric, ferroelectric and magnetic properties of La doped Bi₅Ti₃FeO₁₅ ceramics. **J. Mater. Sci. Mater. Electron.**, v. 27, p. 2448–2454, 2016. doi:10.1007/s10854-015-4044-6.
- [281] DIAS, J. A. et al. Production of nanometric Bi₄Ti₃O₁₂ powders: from synthesis to optical and dielectric properties. **Mater. Res.**, v. 21, e20180118, 2018. doi:10.1590/1980-5373-mr-2018-0118.

[282] REN, T. Z. et al. Highly efficient and stable p-LaFeO₃/n-ZnO heterojunction photocatalyst for phenol degradation under visible light irradiation. **J. Hazard. Mater.**, v. 377, p. 195–205, 2019.
doi:10.1016/J.JHAZMAT.2019.05.070.

[283] BARSOUKOV, E.; MACDONALD, J. R. **Impedance spectroscopy: theory, experiment, and applications**. 2. ed. Wiley: Hoboken, 2005.

APÊNDICE A

Uma análise visual da influência da viscosidade para a deposição de compostos lamelares com estequiometria $\text{LaFeO}_3 - \text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ e $\text{LaCoO}_3 - \text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ indica que valores acima de 50 cP levam a trincas de grande extensão, baixa homogeneidade e desprendimento do filme. Fotografias das amostras obtidas para esse estudo preliminar podem ser observadas na Figura A.1.

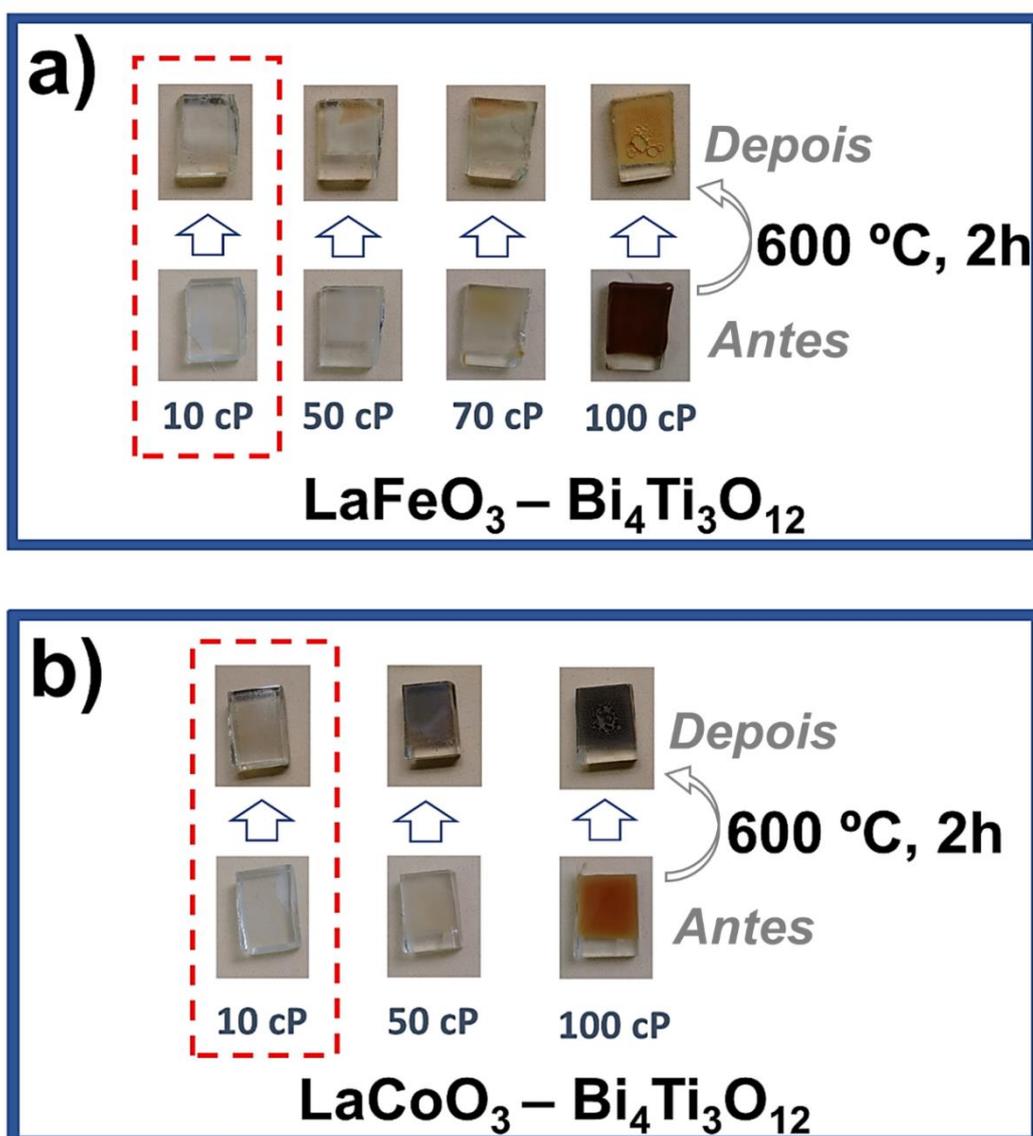


Figura A.1 – Análise preliminar da viscosidade para filmes de compostos lamelares:

a) $\text{LaFeO}_3 - \text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$;

b) $\text{LaCoO}_3 - \text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$.

Fonte: Próprio autor.

APÊNDICE B

Os resultados de gravimetria são apresentados na Tabela A.1. De uma forma geral, resinas preparadas para preparo das perovskitas levaram a proporções mássicas de óxido remanescente maiores que àquelas correspondentes ao ZnO e ao NiO:Li. Esses resultados estão de acordo com o esperado, devido à menor concentração sais metálicos para esses últimos casos em relação aos componentes orgânicos. Ressalta-se que, nessa tabela, os dados foram referenciados em % (m/m); e se referem ao percentual mássico de óxido residual com relação à massa de resina de partida.

Tabela A1– Gravimetria das resinas utilizadas neste trabalho.

Resina	Gravimetria (% m/m)
LaFeO ₃	1,6 ± 0,4
LaFeO ₃ – <i>Pluronic P123</i>	1,92 ± 0,05
LaFeO ₃ – PEG 2000	1,7 ± 0,2
LaCoO ₃	2,2 ± 0,3
LaCoO ₃ – <i>Pluronic P123</i>	2,18 ± 0,02
LaCoO ₃ – PEG 2000	1,5 ± 0,6
Sr _{0,3} La _{0,7} CoO ₃	1,8 ± 0,3
Sr _{0,3} La _{0,7} CoO ₃ – <i>Pluronic P123</i>	1,9 ± 0,4
Sr _{0,3} La _{0,7} CoO ₃ – PEG 2000	1,4 ± 0,04
ZnO	0,38 ± 0,01
NiO:Li	0,31 ± 0,02

Fonte: Próprio autor.

APÊNDICE C

A Figura A.2 apresenta fotografias de perovskitas híbridas do tipo $LaFe_xCo_{1-x}O_3$. Foram investigadas amostras com $x = 0,25$; $0,50$ e $0,75$ e, além do aspecto visual, os difratogramas de raios X apresentam picos característicos das perovskitas (estrutura romboédrica e/ou ortorrômbica) sobre *ITO*. Ademais, gráficos de Tauc construídos para os filmes (considerando-se *band gap* direto) apontam que todos os materiais avaliados neste sistema apresentam mais de um valor de transição eletrônica; com valores de até $1,52$ eV. São candidatos propícios à aplicação fotovoltaica baseando-se nesse parâmetro, configurando-se como uma oportunidade promissora para trabalhos futuros.

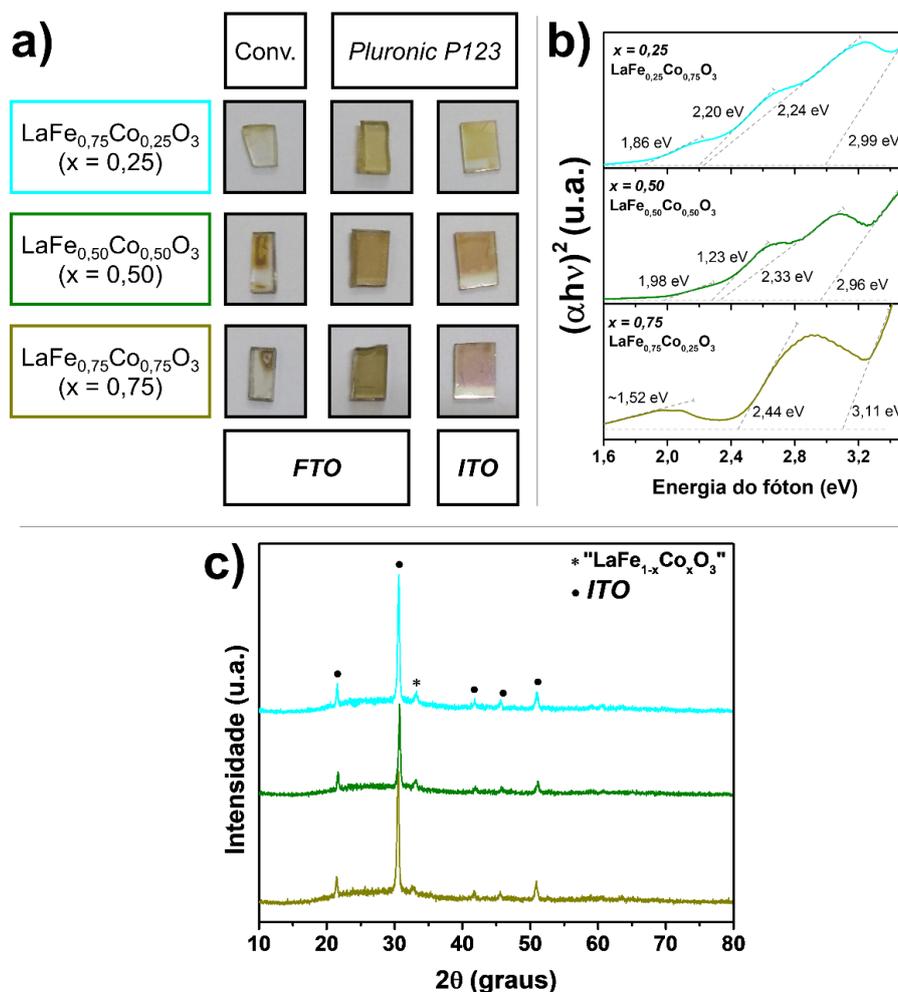


Figura A.2 – Perovskitas duplas de ferro e cobalto:
 a) aspecto visual sobre *FTO* e *ITO* (duas camadas);
 b) gráficos de Tauc;
 c) difratogramas de raios X.

Fonte: Próprio autor.

APÊNDICE D

As micrografias de força atômica das amostras contendo *Pluronic P123* e do substrato de *FTO* são apresentadas na Figura A.3. De um modo geral, a rugosidade é bastante similar para todos os casos, com oscilações de altura com cerca de 30 nm. Filmes contendo *Pluronic P123* são menos rugosos que o próprio *FTO*.

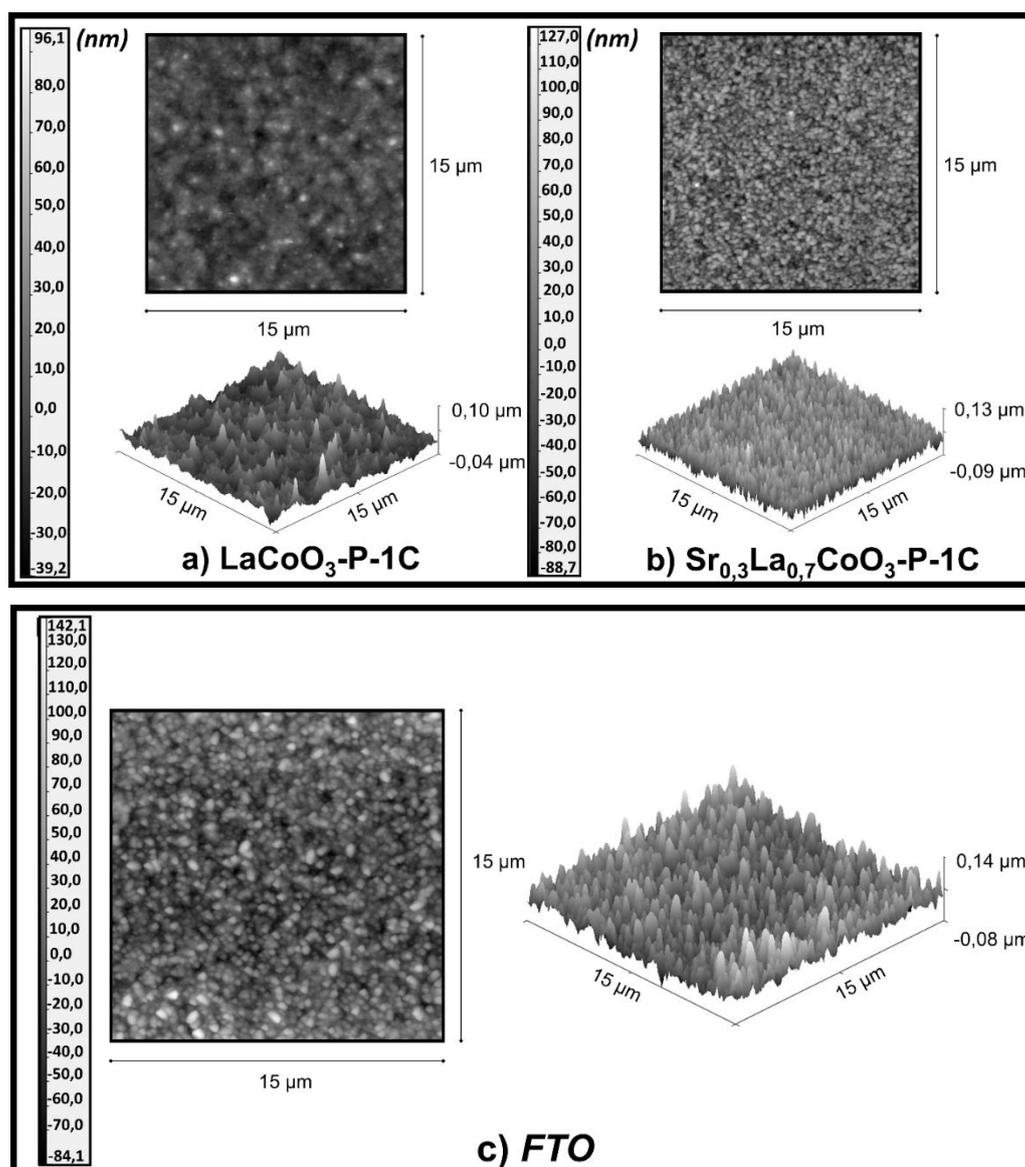


Figura A.3 – Micrografias de força atômica:

- a) $\text{LaCoO}_3\text{-P-1C}$;
- b) $\text{Sr}_{0,3}\text{La}_{0,7}\text{CoO}_3\text{-P-1C}$;
- c) substrato (*FTO*).

Fonte: Próprio autor.

APÊNDICE E

Os principais resultados para os sistemas lamelares contendo ferro são mostrados na Figura A.4. De um modo geral, os compostos puderam ser formados sem fases secundárias detectáveis até se atingir o teor de substituição de $x = 2$ (x refere-se neste caso ao teor de La^{3+} no $\text{La}_x\text{Bi}_{5-x}\text{Ti}_3\text{FeO}_{15}$). A partir desta quantidade, fases secundárias apareceram, sugerindo que o limite de saturação para solução sólida foi atingido. O *band gap* aumentou com o teor de lantânio na estrutura. Resultados de espectroscopia de impedância para pastilhas cerâmicas apresentam que o $\text{LaBi}_4\text{Ti}_3\text{FeO}_{15}$ demonstrou resistividade superior a $1 \text{ T}\Omega \text{ cm}$, muito acima do apresentado pelo LaFeO_3 ($54 \text{ k}\Omega \text{ cm}$) a $25 \text{ }^\circ\text{C}$.

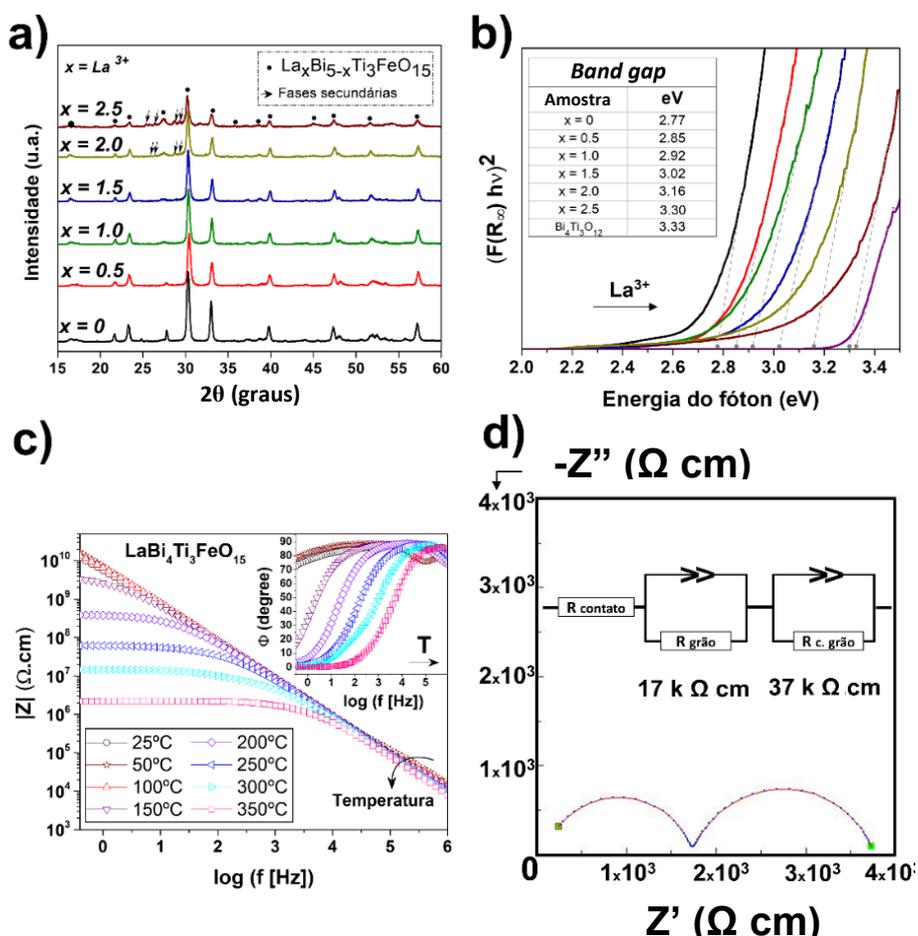


Figura A.4 – Resultados para os compostos lamelares obtidos por reação do estado sólido:
 a) formação das fases em função do teor de substituinte (La^{3+});
 b) energia de *band gap* em função do teor de substituinte;
 c) gráfico de Bode em função da temperatura para o $\text{LaBi}_4\text{Ti}_3\text{FeO}_{15}$;
 d) plano complexo da impedância para o LaFeO_3 .

Fonte: Próprio autor.

As sínteses foram estudadas e aperfeiçoadas para a produção de nanopartículas pelo método de combustão das soluções e dos precursores poliméricos. Determinou-se que as condições de 600 °C durante duas horas eram ótimas para a obtenção de nanopartículas, sem fases secundárias detectáveis e com cristalinidade adequada. Um resumo desses resultados é apresentado na Figura A.5. Porém, o elevado *band gap* e resistividade ocorreram também para esses casos.

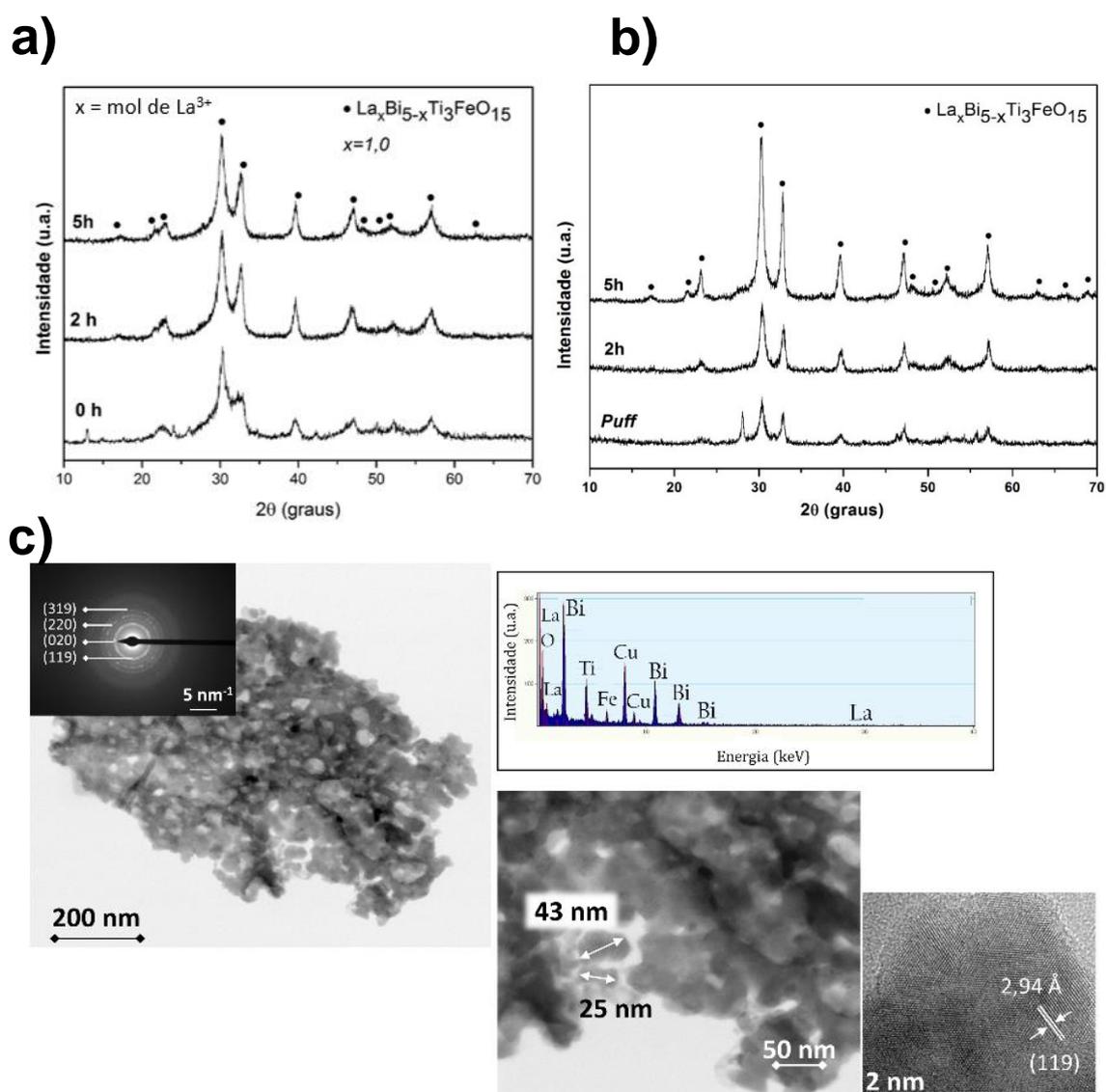


Figura A.5 – Resultados para as sínteses químicas dos compostos lamelares:
 a) formação das fases pelo método de combustão das soluções;
 b) formação das fases pelo método dos precursores poliméricos;
 c) microscopia eletrônica de transmissão para pós obtidos por combustão.

Fonte: Próprio autor.

Os pós não puderam ser avaliados adequadamente para eletrocatalise, uma vez que se desprendiam do substrato assim que eram mergulhados no eletrólito. Portanto, filmes foram obtidos e avaliados para *OER*, seguindo a metodologia já discutida neste trabalho de tese. Houve uma melhoria nítida da densidade de corrente para o composto $\text{LaBi}_4\text{Ti}_3\text{FeO}_{15}$ em comparação ao padrão $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$, porém, os resultados são muito modestos comparados aos demais abordados neste trabalho. Esses resultados são sumarizados na Figura A.6; e indicam que os compostos lamelares investigados apresentam baixa atividade como catalisadores para *OER*.

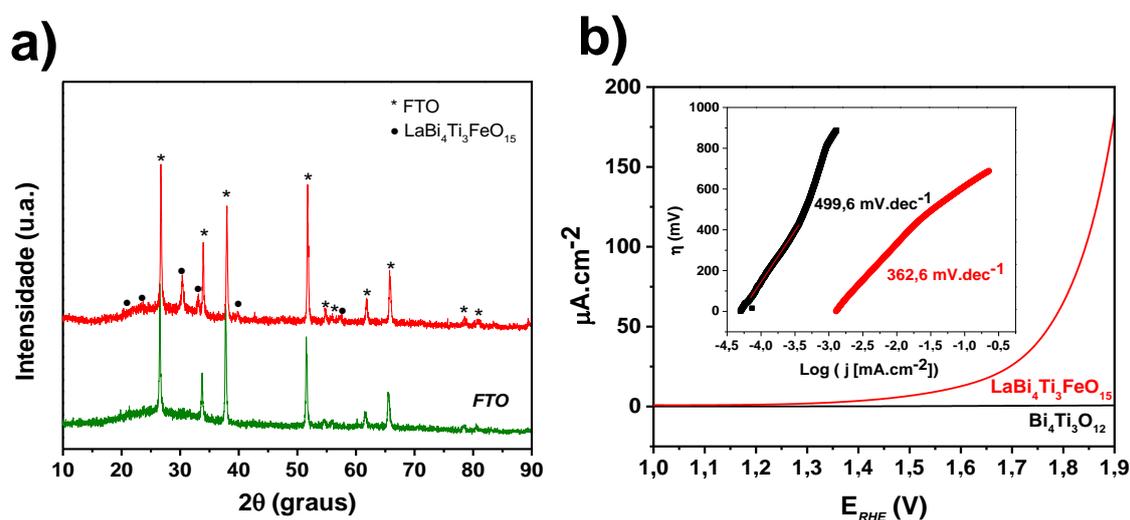
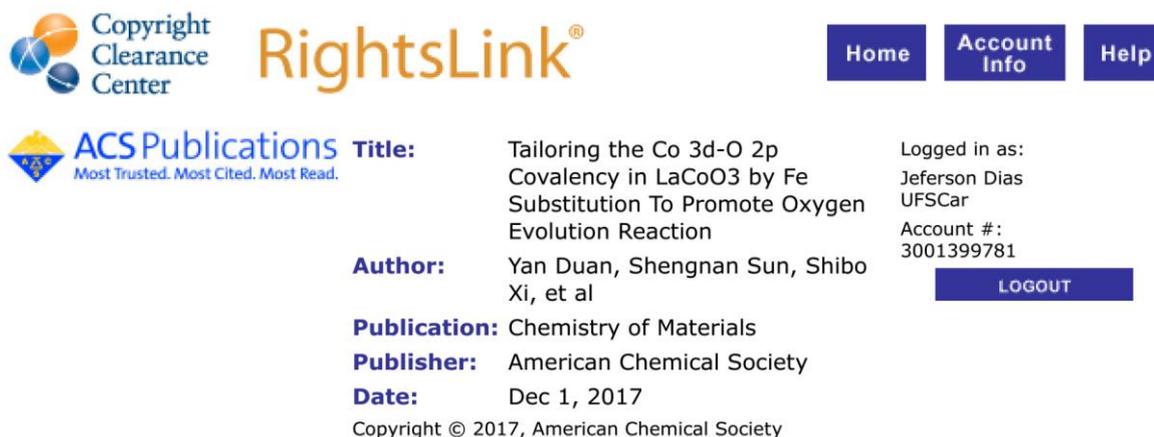


Figura A.6 – Estudo de filmes de compostos lamelares:
 a) difratograma de raios X do filme de $\text{LaBi}_4\text{Ti}_3\text{FeO}_{15}$;
 b) resultados eletrocatalíticos para *OER*.

Fonte: Próprio autor.

ANEXO A

Permissão concedida pela *American Chemical Society* para utilização da Figura 1 do trabalho de DUAN et al. [7]. Adaptação corresponde à Figura 2.4 deste trabalho de tese.



The screenshot shows the RightsLink interface. At the top left is the Copyright Clearance Center logo. To its right is the RightsLink logo. Further right are three navigation buttons: Home, Account Info, and Help. Below the Copyright Clearance Center logo is the ACS Publications logo with the tagline 'Most Trusted. Most Cited. Most Read.'. The main content area displays the following information:

Title:	Tailoring the Co 3d-O 2p Covalency in LaCoO ₃ by Fe Substitution To Promote Oxygen Evolution Reaction	Logged in as: Jeferson Dias UFSCar
Author:	Yan Duan, Shengnan Sun, Shibo Xi, et al	Account #: 3001399781
Publication:	Chemistry of Materials	LOGOUT
Publisher:	American Chemical Society	
Date:	Dec 1, 2017	

Copyright © 2017, American Chemical Society

PERMISSION/LICENSE IS GRANTED FOR YOUR ORDER AT NO CHARGE

This type of permission/license, instead of the standard Terms & Conditions, is sent to you because no fee is being charged for your order. Please note the following:

- Permission is granted for your request in both print and electronic formats, and translations.
- If figures and/or tables were requested, they may be adapted or used in part.
- Please print this page for your records and send a copy of it to your publisher/graduate school.
- Appropriate credit for the requested material should be given as follows: "Reprinted (adapted) with permission from (COMPLETE REFERENCE CITATION). Copyright (YEAR) American Chemical Society." Insert appropriate information in place of the capitalized words.
- One-time permission is granted only for the use specified in your request. No additional uses are granted (such as derivative works or other editions). For any other uses, please submit a new request.

If credit is given to another source for the material you requested, permission must be obtained from that source.

[BACK](#)

[CLOSE WINDOW](#)

Copyright © 2019 [Copyright Clearance Center, Inc.](#) All Rights Reserved. [Privacy statement.](#) [Terms and Conditions.](#) Comments? We would like to hear from you. E-mail us at customercare@copyright.com

Figura A.7 – Permissão concedida pela *American Chemical Society* para adaptação de figura.