

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

**INFLUÊNCIA DOS CONTORNOS DE GRÃOS NAS PROPRIEDADES
ELÉTRICAS DE HEMATITA POLICRISTALINA MODIFICADA COM
DIFERENTES ELEMENTOS QUÍMICOS**

Fabício Benedito Destro

São Carlos-SP

2020

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

**INFLUÊNCIA DOS CONTORNOS DE GRÃOS NAS PROPRIEDADES
ELÉTRICAS DE HEMATITA POLICRISTALINA MODIFICADA COM
DIFERENTES ELEMENTOS QUÍMICOS**

Fabrício Benedito Destro

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

Orientador Dr. Edson Roberto Leite

Agência financiadora: CAPES (Processo 88882.332718/2019-01)

São Carlos-SP
2019

DEDICATÓRIA

À minha família.

VITAE DO CANDIDATO

Mestre em Ciência e Engenharia Mecânica pela Universidade Estadual Paulista (2015), Engenheiro de Materiais Pela Universidade Estadual Paulista (2010).

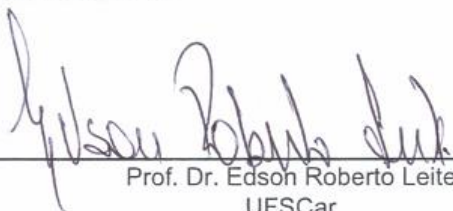


UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS

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

Folha de Aprovação

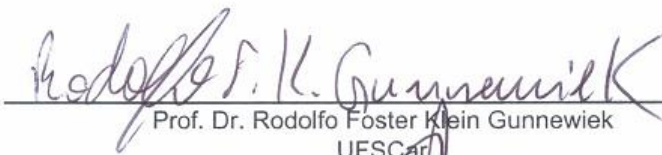
Assinaturas dos membros da comissão examinadora que avaliou e aprovou a Defesa de Tese de Doutorado do candidato Fabricio Benedito Destro, realizada em 13/03/2020:



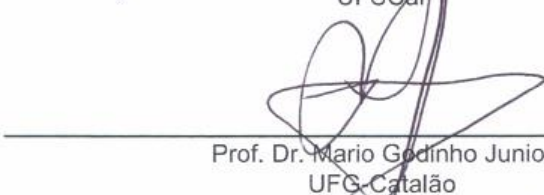
Prof. Dr. Edson Roberto Leite
UFSCar



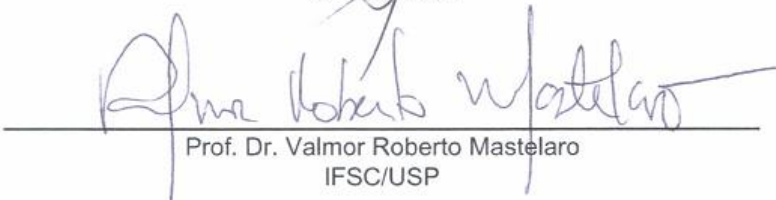
Prof. Dr. Marco Aurelio Liuthevicene Cordeiro
UFSCar



Prof. Dr. Rodolfo Foster Klein Gunnewiek
UFSCar



Prof. Dr. Mario Godinho Junior
UFG-Catalão



Prof. Dr. Valmor Roberto Mastelaro
IFSC/USP

AGRADECIMENTOS

Aos meus familiares, em especial meus pais, Sebastião Destro e Maria Aparecida Fornari Destro, pela minha formação como pessoa e pelo apoio incondicional. À minha irmã Janaina Fornari Destro da Silva por sempre acreditar em mim e por me incentivar a seguir esse tortuoso caminho.

À minha noiva Juliane Resges Orives pelo amor, compreensão, e pelo auxílio, tanto dentro do laboratório, quanto dentro de casa.

Ao meu orientador Prof. Edson Roberto Leite, pela oportunidade de amadurecimento científico.

Aos meus amigos do LIEC, em especial Cipriano Gozzo, Mario Rodrigo Soares, Marcelo Martinho, Gabriel Rocha, Josiane Souza, Murillo Rodrigues, Mitchell Gonzalez, Lucas Leite, Bruno Moura, Bruno Lima, Júlio Szancoski, Rebecca Albers, Vinícius Teodoro, pelas discussões científicas e brincadeiras nos momentos mais leves durante o expediente.

Ao Fabiano Montoro e Carlos Ospina do LNNano – CNPEN pela ajuda na preparação de amostras para microscopia de transmissão.

Aos professores, técnicos e alunos do LIEC, do CDMF e do PPGCEM/UFSCar.

Aos integrantes da banca.

À FAPESP e CNPQ pela infraestrutura e auxílios financeiros à pesquisa, e à CAPES pela bolsa concedida durante o doutorado (número de processo: 88882.332718/2019-01).

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001.

RESUMO

O uso de hidrogênio molecular produzido por células fotoeletroquímicas como combustível químico é uma alternativa ao uso combustíveis fósseis, tanto do ponto de vista econômico quanto ambiental. A hematita ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) é um candidato promissor para a realização do *water splitting* fotoeletroquímico, por possuir baixo *bandgap*, estabilidade química e baixo custo. No entanto, desvantagens como baixa condutividade elétrica e baixo tempo de vida de buracos fotogerados prejudicam sua eficiência teórica. A literatura tem dedicado ênfase na produção de fotoeletrodos de hematita nanoestruturados e/ou modificados a fim de contornar tais pontos negativos, mas devido ao grande número de interfaces presentes no sistema, não há controle quali e quantitativo na contribuição de cada uma destas na perda de eficiência. Portanto, propõe-se um estudo com um modelo simplificado, utilizado um corpo cerâmico policristalino de hematita modificada com vários cátions (como Sn, B, Ti, Zn, Zr e Sb), sinterizados em duas temperaturas, para verificar o efeito dos contornos de grão, além das diferentes espécies de modificadores, nas propriedades elétricas da hematita. As amostras produzidas apresentaram alta densidade relativa, além de diferentes comportamentos elétricos devidos aos defeitos formados. No caso da modificação com Sn, formula-se a hipótese de uma separação em duas populações de contornos de grão distintas com o aumento da temperatura de sinterização. Uma das componentes possui menor tempo de relaxação, o que se traduz em maior resistência elétrica. Ti e Zr apresentam comportamentos semelhantes ao Sn. B não apresentou melhoria, provavelmente porque sua valência permanece igual ao ferro. O Zn induziu a formação de uma fase secundária dielétrica. O Sb se mostrou apropriado para o aumento na condutividade, embora a presença de uma fase secundária limite sua aplicação. No entanto, o sistema também apresentou componente de contorno de grão com alto tempo de relaxação, que atua como limitador da condutividade.

Palavras chave: $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$; dopagem; propriedades elétricas; contornos de grão

ABSTRACT

NUMBER OF GRAIN AND ITS INFLUENCE ON ELECTRICAL PROPERTIES OF HEMATITE MODIFIED WITH DIFFERENT CHEMICAL ELEMENTS

The use of molecular hydrogen produced by photoelectrochemical cells is an alternative to fossil fuels, economically and environmentally. Hematite ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) is a promising candidate to the realization of photoelectrochemical water splitting, by having low bandgap, chemical stability and low cost. However, disadvantages as low electrical conductivity and low lifetime of photogenerated holes harm its theoretical efficiency. Literature has emphasized the production of nanostructured and/or modified hematite photoelectrodes aiming to get around such negatives, but due to the great number of interfaces present in the system, there is not a qualitative or quantitative control in the contribution of each one on the efficiency loss. Therefore, is proposed a study with a simplified model, using a polycrystalline ceramic body modified with many cations (Sn, B, Ti, Zn, Zr and Sb), sintered at two temperatures, to verify the effect of grain boundaries, besides the different kinds of modifiers, on the electrical properties of hematite. The samples produced showed high relative density, besides different electric behaviors due to the different defects formed by the insertion of modifiers. In the case of modifications with Sn, it was formulated the hypothesis of the separation in two distinct grain boundary populations, as the sintering temperature gets larger. One of the components have a larger relaxation time, which translates into a larger electrical resistance. Ti and Zr present similar behaviors as Sn. B did not present any enhancement, probably because its valence remains the same as iron. Zn, however, induced the formation of a secondary dielectric phase. Sb was appropriated to enhance hematite's electrical conductivity, although the presence of a secondary phase limits its application. However, the system also presented a grain boundary component with high relaxation time, acting as a limiter of the conductivity.

Palavras chave: $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$; doping; electrical properties; grain boundaries

PUBLICAÇÕES

F.B. DESTRO; C.B. GOZZO; M.R.S. SOARES; E.R. LEITE. Number of grain in polycrystalline hematite modified with Sn: Its influence on electrical properties. In: XVII BRAZIL MRS MEETING. Natal – RN. Setembro, 2018.

F.B. DESTRO; C.B. GOZZO; M.R.S. SOARES; E.R. LEITE. Study of polycrystalline hematite modified with different cations. In: XVII BRAZIL MRS MEETING. Natal – RN. Setembro, 2018.

F.B. DESTRO; C.B. GOZZO; M.R.S. SOARES; E.R. LEITE. Investigation of the potentiality of antimony oxide as impurity in polycrystalline hematite and its influence on electrical properties. In: 2018 MRS FALL MEETING & EXHIBIT.

Anais: < https://www.mrs.org/docs/default-source/meetings-events/fall-meetings/2018/abstract-book.pdf?sfvrsn=421abc10_14>.

Boston - EUA. Novembro, 2018.

F.B. DESTRO; M.A.D. MARTINHO; C.B. GOZZO; M.R.S. SOARES; M.A.L. CORDEIRO; E.R. LEITE. Photoelectrochemical study of mesoporous hematite thin film decorated with Bi nanoparticles as light scattering centers. In: XVIII BRAZIL MRS MEETING. Balneário Camboriu - SC. Setembro, 2019.

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 ABREVIATURAS.....	xxi
1 INTRODUÇÃO.....	1
2 REVISÃO DA LITERATURA.....	5
2.1 Conceitos Fundamentais.....	5
2.1.1 Semicondutores.....	5
2.1.2 Geração de Par Elétron-Buraco.....	10
2.1.3 Water Splitting Fotoeletroquímico.....	12
2.1.4 Sinterização.....	15
2.1.5 Propriedades Elétricas.....	16
2.1.6 Engenharia de Contorno de Grão.....	20
2.2 A Hematita (α -Fe ₂ O ₃) e suas propriedades de interesse no projeto.....	23
3 OBJETIVOS.....	37
4 MATERIAIS E MÉTODOS.....	39
4.1 Densidade Relativa pelo Método de Arquimedes.....	40
4.2 Difratomia de Raios-X (DRX).....	41
4.3 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	42
4.4 Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET).....	43
4.5 Caracterização Elétrica.....	44
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	45
5.1 Modificações de Hematita com Estanho.....	45
5.2 Modificações de Hematita com Boro, Titânio, Zinco e Zircônio.....	61
5.3 Modificações de Hematita com Antimônio.....	72
6 CONCLUSÕES.....	97

7	SUGESTÃO PARA TRABALHOS FUTUROS	99
8	REFERÊNCIAS	101

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 5.1 - Resultados de densidade relativa calculada pelo método de Arquimedes e tamanho médio de grão para as amostras 1100_SN e 1300_SN.	50
Tabela 5.2 – Resultados das caracterizações anteriores (densidade relativa e MEV) agregados aos dados calculados de resistividade elétrica das amostras 1100_SN e 1300_SN.	54
Tabela 5.3 – Parâmetros calculados pela análise de SSIS das amostras 1100_SN e 1300_SN 2,0% m/m SnO ₂	57
Tabela 5.4 – Tempos de relaxação τ calculados pela Equação 4.6, correspondentes ao máximo da impedância imaginária versus frequência angular para as amostras 1100 e 1300_SN.	59
Tabela 5.5 - Resultados das caracterizações anteriores (densidade relativa e MEV) agregados aos dados calculados de resistividade elétrica das amostras modificadas com boro, titânio, zinco e zircônio.	69
Tabela 5.6 – Resultados das caracterizações anteriores (densidade relativa e MEV) agregados aos dados calculados de resistividade elétrica das amostras 1100_SB e 1300_SB.	81
Tabela 5.7 – Resistividades elétricas calculadas para a amostra 1300_SB 4,0% m/m tratada termicamente sob diferentes atmosferas.	85
Tabela 5.8 - Parâmetros calculados pela análise de SSIS da amostra 1300_SB 2,0% m/m Sb ₂ O ₃ após tratamento em atmosfera de nitrogênio.	89
Tabela 5.9 – Tempos de relaxação calculados para a amostra 1300_SB.	90
Tabela A.1 - Resultados das caracterizações anteriores (densidade relativa e MEV) agregados aos dados calculados de resistividade elétrica das amostras modificadas com boro, titânio, zinco e zircônio.	101

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1.1 - Métodos de conversão de energia solar (adaptado de [8]).....	4
Figura 2.1 – Concentrações de portadores de carga para metais, semimetais e semicondutores (adaptado de [9]).....	6
Figura 2.2 – Diagrama de níveis de energia para um átomo de sódio isolado (a); e diagrama de níveis de energia para uma molécula hipotética de Na ₄ (b). Os quatro elétrons compartilhados, do orbital mais externo, são “separados” em quatro níveis de energia ligeiramente diferentes, conforme previsto pelo Princípio da Exclusão de Pauli [11]......	7
Figura 2.3 – Diagrama de níveis de energia para o sólido sódio. O nível de energia 3s discreto da Figura 2.2 ^a deu origem a uma banda de energia pseudocontínua (preenchida até a metade). Novamente, a separação do nível de energia 3s é prevista pelo Princípio da Exclusão de Pauli (adaptado de [11]).	8
Figura 2.4 – Ocupação eletrônica esquemática para as bandas de energia permitidas para um isolante, um metal, um semimetal e para um semicondutor. A extensão vertical das caixas indica regiões com energias permitidas, as áreas hachuradas indicam regiões preenchidas com elétrons. Num semimetal (tal como o bismuto) uma banda está quase preenchida e outra banda está quase vazia no zero absoluto. O lado esquerdo dos dois semicondutores indicados está a uma temperatura finita, com os portadores excitados termicamente. O outro semicondutor é deficitário em elétrons por causa das impurezas [9]......	9
Figura 2.6 - Geração de um par elétron-buraco através da absorção de um fóton: estado fundamental (a) e estado excitado (b) (adaptado de [12]).	11
Figura 2.7 - Esquema de uma célula fotoeletroquímica cujo anodo é um semicondutor e o catodo é um metal. As semi reações do processo estão representadas, bem como a diferença energética na oxi redução da água (adaptado de [14])......	13
Figura 2.8 – Mecanismos de sinterização para o estado sólido (adaptado de [17]).	16

Figura 2.9 – Representação esquemática de uma estrutura policristalina de um semiconductor, com destaque às adjacências de dois grãos, incluindo a região de contorno. As interfaces causam a formação de uma barreira de potencial Schottky do tipo <i>back-to-back</i> (adaptado de [23]).	21
Figura 2.10 – Representação esquemática de um comportamento típico de tensão x corrente de um material policristalino (adaptado de [21]).	22
Figura 2.11 - Representação da correlação entre processamento, microestrutura e propriedades, atrelados ao desempenho de um determinado material.	23
Figura 2.12 - Representação esquemática da estrutura da hematita ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$). Os átomos de oxigênio são representados em azul, e os átomos de ferro, em vermelho.	25
Figura 2.13 – Representação do alinhamento de bandas de valência e condução da hematita, além dos requisitos básicos para um fotoeletrodo em conjunto com um fotocatalisador apropriado (adaptado de [31]).	26
Figura 2.14 - Curvas I-V típica (em preto) e ideal (em vermelho) de um fotoeletrodo ideal de hematita (adaptado de [31]).	28
Figura 2.15 – Ilustração de diferentes fotoanodos de hematita: um filme fino (a) e um corpo cerâmico cristalino (b) (adaptado de [45]).	30
Figura 2.16 - Análise HRTEM-STEM/EDS da amostra de hematita sinterizada modificada com 2,0% em massa de SnO_2 (a); imagens HRTEM de duas diferentes regiões de contornos de grão. As ampliações destacadas mostram detalhes dos filmes intergranulares. Imagem BF-STEM, indicando a região analisada pelo perfil de linha EDS (c); perfil de linha EDS (d) (adaptado de [45]).	31
Figura 2.17 – Imagens AFM da hematita policristalina sinterizada, modificada com estanho. (a) Imagem topográfica; (b) imagem dC/dZ; (c) imagem KFM e (d) análise de perfil de linha na região indicada pelo retângulo vermelho (adaptado de [54]).	34
Figura 5.1 - DRX das amostras (a) 1100_SN e (b) 1300_SN. O padrão indexado é o PDF 33-0664 da $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Os picos indexados em asterisco correspondem ao padrão 41-1445 característico da cassiterita (SnO_2).	46

Figura 5.2 - Resultados das densidades relativas calculadas por método de Arquimedes para as amostras 1100_SN e 1300_SN.	47
Figura 5.3 – Imagens de microscopia eletrônica de varredura obtidas para as amostras 1100_SN, pelo detector de elétrons retroespalhados. Os respectivos histogramas de tamanho de grão em função da frequência relativa estão destacados em cada imagem.	48
Figura 5.4 - Imagens de microscopia eletrônica de varredura obtidas para as amostras 1300_SN, pelo detector de elétrons retroespalhados. Os respectivos histogramas de tamanho de grão em função da frequência relativa estão destacados em cada imagem.	49
Figura 5.5 – Medidas de corrente x tensão para as amostras 1100_SN. Em destaque estão as amostras com menor concentração de modificador, cuja região de varredura do campo elétrico é mais larga.	51
Figura 5.6 – Medidas de corrente x tensão para as amostras 1300_SN.	52
Figura 5.7 - Resultados obtidos na análise de espectroscopia de impedância no estado sólido para as amostras 2,0% m/m Sn 1100_SN (em preto) e 1300_SN (em vermelho).	56
Figura 5.8 – Gráficos de Bode e ângulo de fase para as amostras 1100_SN (a) e 1300_SN (b) com 2,0% m/m de SnO ₂	56
Figura 5.9 - Circuito equivalente proposto para a análise dos sistemas por SSIS. R _g representa a resistência de grão, R _{gb1} e CPE _{gb1} a resistência e o elemento de fase da primeira componente do contorno de grão, respectivamente; R _{gb2} e CPE _{gb2} a resistência e o elemento de fase constante da segunda componente do contorno, respectivamente.	57
Figura 5.10 – Densidades relativas das amostras de hematita policristalina modificadas com B, Ti, Zn e Zr sinterizadas a 1100 e 1300 °C/2h.	61
Figura 5.11 - Resultados de DRX das amostras modificadas com 2,0% m/m B, Ti, Zn e Zr sinterizadas a 1100 °C/2 h. O padrão indexado é a fase hematita de ficha cristalográfica 33-0664. Os asteriscos representam a fase ZnFe ₂ O ₄ , cuja ficha cristalográfica é 82-1042. Os símbolos “+” representam a fase ZrO ₂ de ficha cristalográfica 50-1089.	62

Figura 5.12 - Resultados de DRX das amostras modificadas com 2,0% m/m B, Ti, Zn e Zr sinterizadas a 1300 °C/2 h. O padrão indexado é a fase hematita de ficha cristalográfica 33-0664. Os asteriscos representam a fase $ZnFe_2O_4$, cuja ficha cristalográfica é 82-1042.	63
Figura 5.13 – Microestruturas das amostras de hematita modificadas com 2,0% m/m de boro, titânio, zinco e zircônio, sinterizadas a 1100 °C/2 h, obtidas por microscopia eletrônica de varredura, com o detector de elétrons retroespalhados.	64
Figura 5.14 – Amostra de hematita modificada com 2,0% m/m de zinco sinterizada a 1100 °C/2 h. Imagem de MEV adquirida com o detector de elétrons retroespalhados a uma tensão de aceleração de 30 kV.....	65
Figura 5.15 - Microestruturas das amostras de hematita modificadas com 2,0% m/m de boro, titânio, zinco e zircônio, sinterizadas a 1100 °C/2 h, obtidas por microscopia eletrônica de varredura.	66
Figura 5.16 – Imagem obtida por MEV da amostra de hematita modificada com 2,0% m/m de zinco sinterizada a 1300 °C/2 h, obtida a uma tensão de 30 kV no detector de elétrons retroespalhados. Em destaque está uma região de maior contraste que corresponde à fase secundária $ZnFe_2O_4$	67
Figura 5.17 - Medidas de corrente x tensão para as amostras modificadas com boro, titânio, zinco e zircônio sinterizadas a 1100 °C/2 h.	68
Figura 5.18 - Medidas de corrente x tensão para as amostras modificadas com boro, titânio, zinco e zircônio sinterizadas a 1100 °C/2 h.	68
Figura 5.19 – Resultados de densidade relativa obtida pelo método de Arquimedes para as amostras 1100_SB e 1300_SB.....	73
Figura 5.20 - Resultados da análise de DRX das amostras 1100_SB (a) e 1300_SB (b), com concentração em massa de Sb_2O_3 entre 0 e 5,0% m/m. Os picos indexados pela fase secundária $FeSbO_4$, de código PDF #74-4558, estão representados por asteriscos.	74
Figura 5.21 – Resultados obtidos pela análise de MEV (utilizando o detector de elétrons retroespalhados) das amostras 1100_SB, além de seus respectivos histogramas de contagem de tamanho de grão. As regiões de maior brilho	

provavelmente representam a fase secundária de antimonato de ferro (FeSbO_4).	76
Figura 5.22 - Resultados obtidos pela análise de MEV (utilizando o detector de elétrons retroespalhados) das amostras 1300_SB, além de seus respectivos histogramas de contagem de tamanho de grão.	78
Figura 5.23 - Resultados das análises j vs. E para as amostras 1100_SB (a) e 1300_SB (b).	80
Figura 5.24 – Resultado da análise DRX da amostra com proporção molar 1 Fe_2O_3 : 1 Sb_2O_3 , sinterizadas a 1100 °C (em preto) e 1300 °C (em vermelho). O padrão indexado é o PDF #74-4558. Os picos referentes à fase hematita, indexada pelo PDF código #33-0664, estão destacados em asterisco.	83
Figura 5.25 – Resultados das análises j vs. E das amostras 1:1 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Sb}_2\text{O}_3$, sinterizadas a 1100 °C/2 h (em preto) e 1300 °C/2 h (em vermelho). Em destaque estão apresentados os valores de resistividade elétrica calculada.	84
Figura 5.26 – Análise j vs. E da amostra 1300_SB 4,0% m/m Sb_2O_3 não tratada (em preto), e tratada termicamente a 850 °C sob atmosferas de nitrogênio (em vermelho) e oxigênio (em verde).	85
Figura 5.27 – Análise SSIS da amostra 1300_SB 4,0% m/m Sb_2O_3 não tratada (em preto), e tratada termicamente a 850 °C sob atmosferas de nitrogênio (em vermelho) e oxigênio (em verde).	87
Figura 5.28 – Gráfico de Nyquist para a amostra 1300_SB 4,0% m/m Sb_2O_3 após tratamento em atmosfera de nitrogênio.	88
Figura 5.29 – Gráficos de Bode (em vermelho) e ângulo de fase (em azul) em função da frequência para a amostra 1300_SB 4,0% m/m Sb_2O_3	89
Figura 5.30 – Imagem de Microscopia Eletrônica de Transmissão em Alta Resolução da amostra de hematita modificada com antimônio. Em destaque está apresentada a Transformada de Fourier com o plano (1 1 0) da hematita indexado.	91
Figura 5.31 – Análise de Microscopia Eletrônica de Transmissão da amostra 1300_SB 4,0% m/m Sb_2O_3 : imagem HAADF (a); imagem EDS com as contagens elementares de ferro (b), antimônio (c) e oxigênio (d). Sentido do perfil de linha	

em imagem combinada HAADF e EDS de ferro e antimônio (e) e gráfico das contagens atômicas na direção do perfil de linha traçado (f)..... 92

Figura 5.32 – Análise de Microscopia Eletrônica de Transmissão da amostra 1300_SB 4,0% m/m Sb₂O₃, em região distinta: imagem HAADF (a); imagem EDS com as contagens elementares de ferro (b), antimônio (c) e oxigênio (d). Sentido do perfil de linha em imagem combinada HAADF e EDS de ferro e antimônio (e) e gráfico das contagens atômicas na direção do perfil de linha traçado (f)..... 93

Figura 5.33 – Análise de Microscopia Eletrônica de Transmissão da amostra em uma região de ponto triplo: imagem HAADF (a); imagem EDS com as contagens elementares de ferro (b), antimônio (c) e oxigênio (d). Sentido do perfil de linha em imagem combinada HAADF e EDS de ferro e antimônio (e) e gráfico das contagens atômicas na direção do perfil de linha traçado (f)..... 94

SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

ppm	Partes por milhão
TW	Terawatt (10^{12} W)
PV	Do inglês, fotovoltaico
DRX	Difração de raios-X
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
SSIS	Do inglês, espectroscopia de impedância no estado sólido
eV	Elétron-volt
E_f	Nível de energia de Fermi
$h\nu$	Energia eletromagnética
rpm	Rotações por minuto
MET	Microscopia eletrônica de transmissão
EIS	Do inglês, espectroscopia de impedância eletroquímica
CPE	Do inglês, elemento de fase constante
HAADF	Do inglês, campo escuro anular de alto ângulo

1 INTRODUÇÃO

Durante toda a história do planeta Terra, a existência de vários ciclos glaciais causou inúmeras mudanças climáticas. Estes ciclos, por sua vez, foram responsáveis por seguidas alterações na quantidade de dióxido de carbono presente na atmosfera, sendo que o pico nessa concentração, até o surgimento da espécie humana, ocorreu entre 300.000 e 400.000 anos atrás, quando o CO₂ atmosférico atingiu cerca de 300 ppm [1]. No entanto, desde o fim da segunda revolução industrial e da segunda guerra e com o advento das máquinas a vapor, tal índice atingiu níveis alarmantes desde 1950, chegando a mais de 400 ppm após a década de 2010. Do ponto de vista ambiental, este aumento representa uma das maiores problemáticas do século XXI. Desde o século XIX, John Tyndall descobriu o efeito de aprisionamento de calor causado pelas moléculas do CO₂ atmosférico (o que, inclusive, é evidência para a explicação dos ciclos glaciais há milhares de anos) [2]. Além disso, evidências como aumento da temperatura média e do nível de água dos oceanos, degelo das calotas polares e aumento no número de eventos climáticos extremos corroboram a tese de que a causa do chamado “efeito estufa” decorre da ação da espécie humana pela emissão de gás carbônico na atmosfera, através do uso contínuo de combustíveis fósseis. O debate entre pesquisadores tende continuamente a ser cada vez mais favorável à ação antrópica como principal causa do efeito estufa, chegando a um consenso superior a 97% [3]. Na verdade, estimativas apontam ainda para o fato de que, estatisticamente, a contribuição humana para o aquecimento global representa quase a totalidade do aquecimento global total no planeta, tornando contribuições naturais, como incidência de raios solares e atividade vulcânica, desprezíveis [4]. De fato, o assunto vem atraindo interesse extenso no meio acadêmico e na comunidade científica em geral ao longo dos anos: uma pesquisa com as palavras chave “*global warming*” na base de dados Web of Science gera mais de 50.000 resultados [5].

Além do enfoque ambiental dado à utilização de combustíveis fósseis, outra preocupação surge do ponto de vista econômico: as jazidas de petróleo, carvão e gás natural, são finitas e não renováveis. Desta forma, a contínua exploração de tais jazidas terá um custo crescente à medida que a dificuldade

na extração aumenta, denotando custos operacionais cada vez maiores, supondo demanda constante. Tais custos serão responsáveis por um efeito cascata em toda a cadeia produtiva, encarecendo a produção de itens advindos de combustíveis fósseis, além de toda a logística que faz uso de derivados do petróleo para o funcionamento de transportes. Tem-se, portanto, dois argumentos sólidos favoráveis à descoberta e exploração de novas fontes renováveis de energia.

Segundo Lewis e Nocera [6], a demanda por energia na década de 2050 chegará a 27 TW, cerca do dobro quando comparado com o início dos anos 2000. Além disso, do ponto de vista econômico, a finitude das jazidas de combustíveis fósseis traz um novo problema: mesmo com o avanço tecnológico e o aumento da eficiência no aproveitamento energético pela queima de petróleo, carvão e gás natural, as projeções de aumento populacional mais que compensam a diminuição do custo referente à maior eficiência.

Dentre as fontes renováveis mais populares, a única com tal potencial capaz de suprir as estimativas de demanda é a energia solar. Com cerca de 160,000 TW de potência referente aos raios solares atingindo a superfície da Terra, bastaria que 0,1% da área do planeta estivesse coberta por células solares com eficiência de 10% para gerar 20 TW de energia. Mesmo que a implementação de tal tecnologia numa escala global seja dificultada por fatores geográficos, produtivos e até sociais, não se pode negar que a conversão da energia solar representará um papel fundamental na mudança do paradigma energético, mesmo que nas próximas décadas os combustíveis fósseis ainda tenham a sua importância.

Hoje em dia as células fotovoltaicas (PV), que transformam energia solar diretamente em energia elétrica, são muito populares. Porém, a natureza intermitente, como ciclos dia/noite, presença de nuvens e dificuldades no armazenamento por baterias (que se apoia na utilização de metais pesados, gerando outro problema de ordem ambiental) torna imprescindível a pesquisa por novas alternativas de aproveitamento da energia solar. Uma forma de buscar tal finalidade é conversão em combustíveis químicos. Além de altas densidades energéticas, a utilização de combustíveis químicos (como hidrogênio, metano,

metanol, etc.) apresenta outra vantagem do ponto de vista logístico, no que diz respeito ao transporte. Dentre estes, a geração de hidrogênio molecular através da quebra da molécula da água (“*water splitting*”) por células fotoeletroquímicas se mostra uma energia limpa e renovável, além de não depender de uma fonte de carbono. Por outro lado, a água utilizada para geração de hidrogênio é abundante, e a subsequente queima deste combustível virtualmente elimina o problema da emissão de gases estufa. A conversão de hidrogênio molecular em eletricidade pode ser realizada facilmente por células combustíveis [7].

A Figura 1.1 mostra um esquema simplificando o processo fotoeletroquímico, que pode ser considerado um híbrido entre dois tipos de sistemas diferentes de conversão de energia solar: um fotovoltaico e um fotossintético. Observa-se que a força motriz de tal processo ocorre pela absorção de fótons por um material fotoativo, de maneira geral um semicondutor.

Na área de ciência e engenharia de materiais, busca-se um equilíbrio entre as propriedades de um material, através da interconexão destas com a microestrutura e o processamento. Dentre as inúmeras possibilidades para a escolha de tal material, um candidato promissor é a hematita ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$), que apresenta propriedades favoráveis, como abundância, estabilidade química, *bandgap* relativamente baixo, entre outras. Para a melhoria de suas propriedades fotoeletroquímicas, são utilizadas etapas de processamento como dopagem, nanoestruturação, acoplamento com fotocatalisadores, etc. No entanto, devido às inúmeras interfaces presentes num sistema fotoeletroquímico, é proposto, através desse trabalho, a utilização de um corpo sinterizado cerâmico de hematita modificada com diferentes cátions, além de sua consequente caracterização física, estrutural e elétrica. É proposto também a verificação da influência da área de contornos de grão nas propriedades elétricas do material modificado, a fim de melhor conhecer os mecanismos de condutividade eletrônica para otimizar a aplicação da hematita em células fotoeletroquímicas.

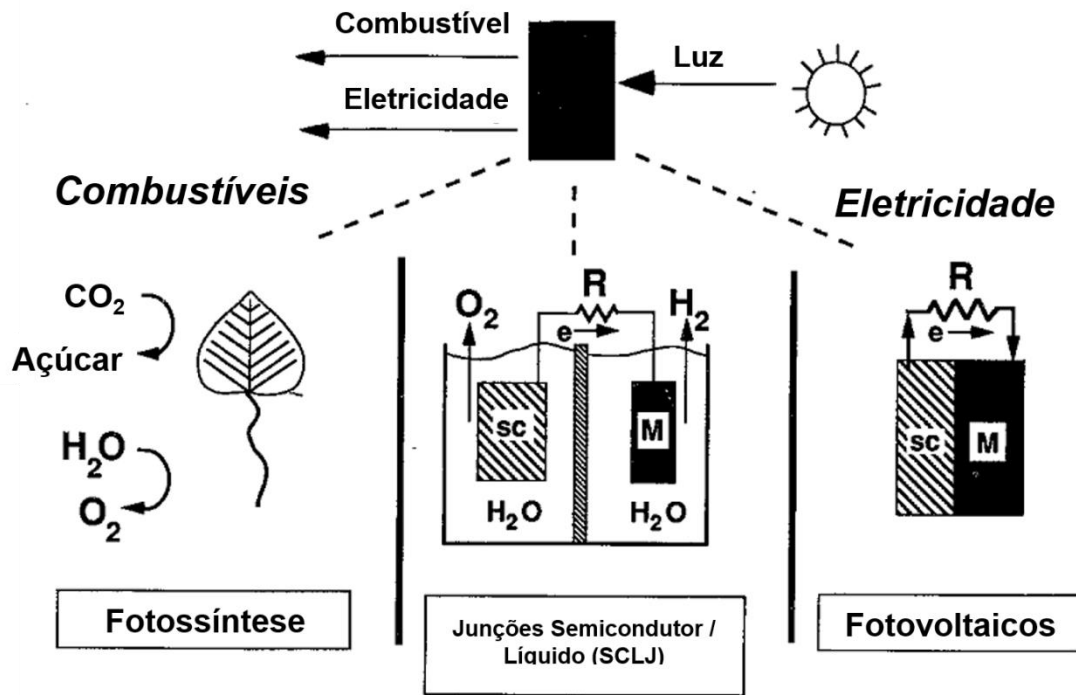


Figura 1.1 - Métodos de conversão de energia solar (adaptado de [8]).

A originalidade do trabalho desenvolvido nessa tese de doutorado está na produção de corpos cerâmicos de hematita modificada com diferentes cátions sinterizados convencionalmente, comparando duas temperaturas diferentes de sinterização de modo que o tamanho médio de grão varie em uma ordem de grandeza. Desse modo, pode-se verificar a contribuição do mecanismo de condução eletrônica do material referente à segregação dos íons de modificador em direção aos contornos de grão, estudos que já foram realizados anteriormente pelo grupo de pesquisa. Como o tamanho médio de grão influencia diretamente na área de contornos de grãos existentes, propõe-se assim verificar quali e quantitativamente se um aumento na área de contornos causa uma melhoria nas propriedades elétricas do material. De posse de tal conhecimento, é possível otimizar o processamento de materiais fotoativos baseados em hematita em busca de uma maior eficiência destes, visando aplicação industrial e comercial futura.

2 REVISÃO DA LITERATURA

2.1 Conceitos Fundamentais

2.1.1 Semicondutores

Semicondutores são um classe de materiais cujas propriedades elétricas são intermediárias. Tal afirmativa pode ser comprovada de acordo com a Figura 2.1, em que podem ser observadas as concentrações de portadores de carga de diferentes materiais. Isto se traduz em condutividades entre 10^{-2} e $10^9 \Omega \text{ cm}$, valores intermediários quando comparados com bons condutores ($10^{-8} \Omega \text{ cm}$) e bons isolantes (10^{14} até $10^{22} \Omega \text{ cm}$) [9].

Semicondutores ainda são divididos em duas classes: intrínsecos e extrínsecos. Semicondutores intrínsecos possuem o mesmo número de portadores de carga positivos e negativos, e aumentam sua condutividade através do aumento de temperatura, em que alguns elétrons absorvem energia o suficiente para saltar para a banda de condução [10]. Semicondutores extrínsecos apresentam defeitos criados pela presença de impurezas, mesmo que em concentrações diminutas. .A adição intencional de impurezas a um semicondutor, com o intuito de modificar as propriedades elétricas, é chamada de dopagem. Se o dopante adicionado possuir número de valência maior que a carga do íon do material dopado, o semicondutor é denominado de tipo n, pois aumentará o numero de portadores de carga negativos (elétrons livres). Analogamente, se a valência do material adicionado for menor, o semicondutor é denominado de tipo p, pois favorece a formação de portadores de carga positivos, ou seja, buracos.

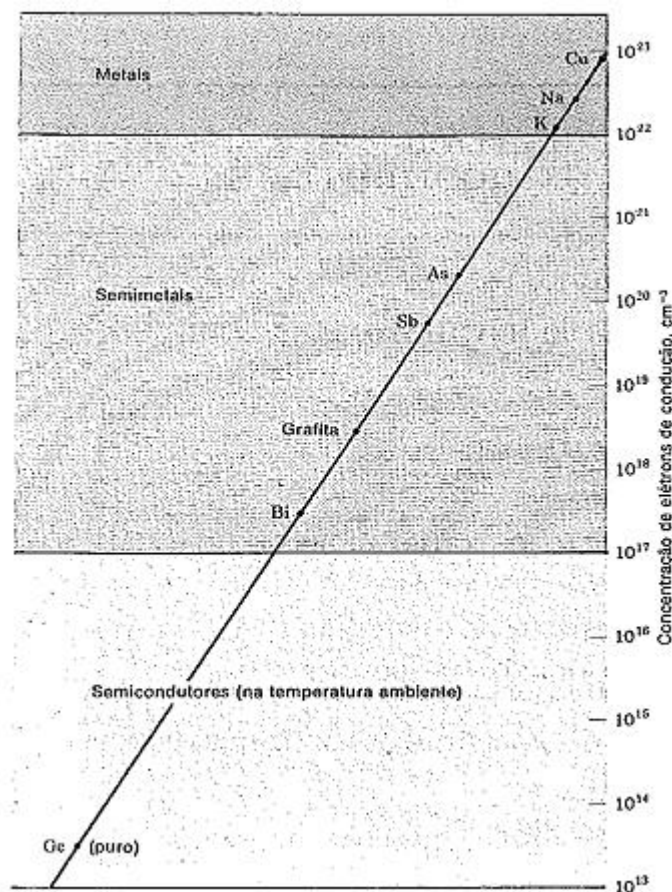


Figura 2.1 – Concentrações de portadores de carga para metais, semimetálicos e semicondutores (adaptado de [9]).

Do ponto de vista físico, a condutividade eletrônica é dependente do número de portadores de carga disponíveis (no caso, elétrons), o que conseqüentemente afetará a resposta do material a um campo elétrico externo. O número de elétrons disponíveis para a condução depende de propriedades do número e do arranjo da estrutura eletrônica, ou mais precisamente, da forma em que os elétrons ocupam os estados energéticos disponíveis no material. De maneira geral, como em escalas diminutas a energia é quantizada, existem apenas níveis discretos de energia disponíveis para os elétrons. Os níveis de energia de cada elétron que ocupa a estrutura eletrônica é descrito pelos números referentes às camadas e subcamadas eletrônicas.

De acordo com o Princípio da Exclusão de Pauli, apenas dois elétrons com spins antiparalelos podem ocupar o mesmo estado energético.

Considerando um material sólido, cuja estrutura é formada por um agregado de átomos, à medida que dois destes são aproximados para formar o arranjo cristalino, os estados energéticos de cada átomo passam a perturbar um ao outro. Novamente segundo o Princípio de Exclusão de Pauli, essa perturbação causa a separação em níveis energéticos adjacentes e ligeiramente diferentes. Um esquema para esse conceito está representado na Figura 2.2, em que há um átomo de sódio isolado, e uma molécula hipotética de Na_4 , além da representação de seus níveis energéticos.

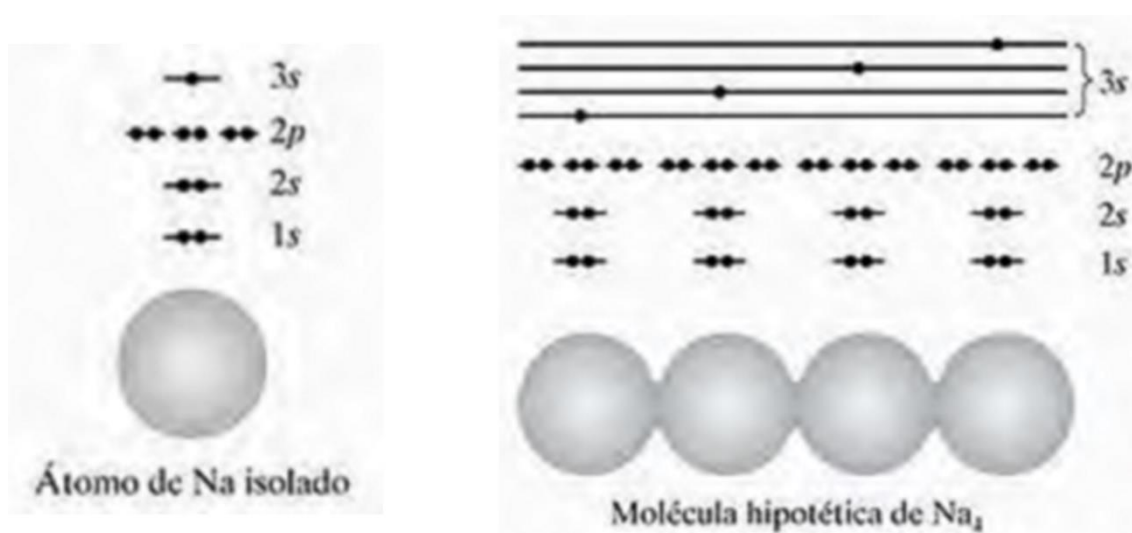
**(a)****(b)**

Figura 2.2 – Diagrama de níveis de energia para um átomo de sódio isolado (a); e diagrama de níveis de energia para uma molécula hipotética de Na_4 (b). Os quatro elétrons compartilhados, do orbital mais externo, são “separados” em quatro níveis de energia ligeiramente diferentes, conforme previsto pelo Princípio da Exclusão de Pauli [11].

Quando um número suficientemente grande de átomos são aproximados, tal perturbação causa a formação de vários níveis energéticos discretos tão próximos que a estrutura resultante é conhecida como bandas de energia eletrônicas, representada esquematicamente na Figura 2.3. Os estados permitidos de energia são definidos por cada uma das bandas, e os estados

energéticos proibidos são definidos como *band gap*.

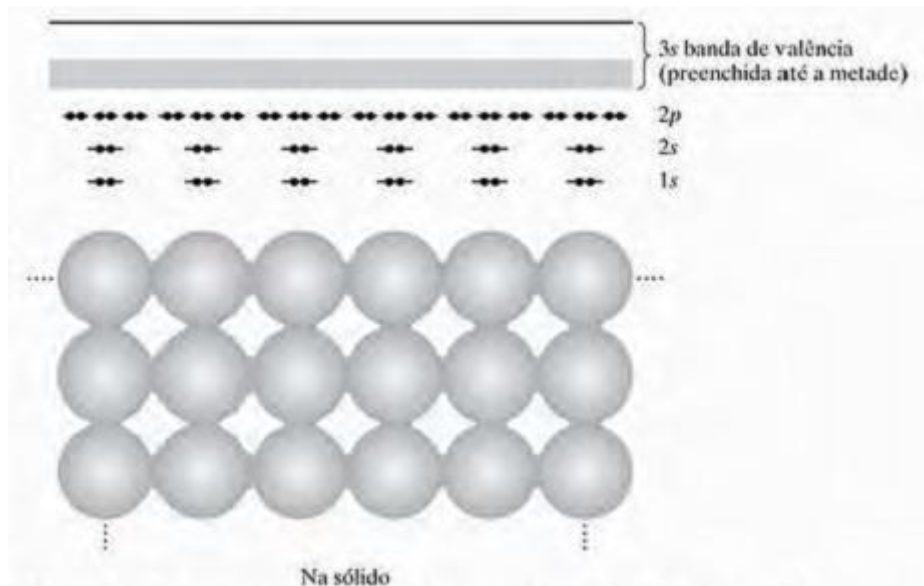


Figura 2.3 – Diagrama de níveis de energia para o sólido sódio. O nível de energia 3s discreto da Figura 2.2^a deu origem a uma banda de energia pseudocontínua (preenchida até a metade). Novamente, a separação do nível de energia 3s é prevista pelo Princípio da Exclusão de Pauli (adaptado de [11]).

A banda energética ocupada pelos elétrons de valência, mais externos, é denominada banda de valência, e a banda acima desta, com nenhum estado energético ocupado, é chamada de banda de condução. Para que os elétrons possam participar efetivamente da condução, é necessário um estímulo externo, nesse caso, um campo elétrico. Isso fará com que os elétrons das camadas mais externas (ou seja, com estados energéticos mais altos) sejam estimulados a níveis energéticos maiores. Para os materiais metálicos, há dois casos possíveis: no primeiro, a banda de valência está somente parcialmente preenchida. Um exemplo é o sódio, como na Figura 2.3. No segundo caso, as bandas de valência e de condução se sobrepõem, como no magnésio. Em ambos os casos, há níveis energéticos disponíveis adjacentes aos elétrons de valência, sendo necessário apenas um pequeno estímulo para haver condução eletrônica. Isso se traduz em menores valores de resistividade elétrica.

Se a banda de valência está completamente preenchida, e entre este e o próximo estado energético disponível na banda de condução vazia há um *band gap*, o material pode ser classificado em semicondutor ou isolante. A diferença entre estes está na magnitude do *band gap*. Se ele é estreito, de modo que um estímulo externo causa a promoção de alguns elétrons à banda de condução, o material é um semicondutor. Mas se o *band gap* for largo (normalmente maior que 2 eV), apenas um número desprezível de elétrons consegue realizar esse salto, e o material é classificado então como isolante. O esquema da Figura 2.4 mostra esta diferenciação.

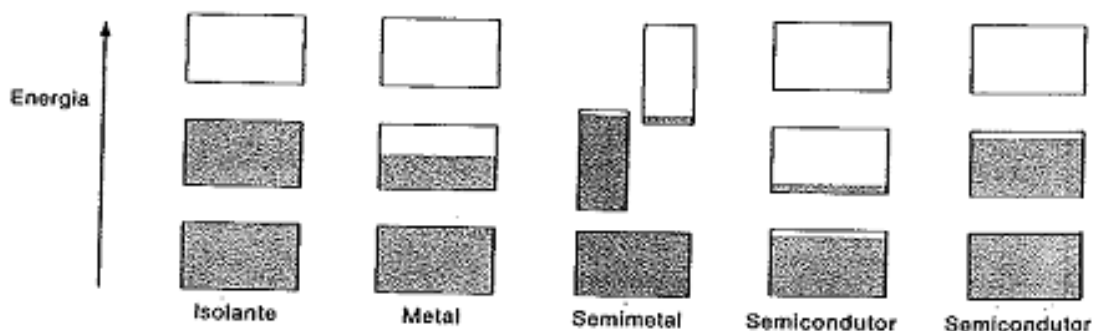


Figura 2.4 – Ocupação eletrônica esquemática para as bandas de energia permitidas para um isolante, um metal, um semimetal e para um semicondutor. A extensão vertical das caixas indica regiões com energias permitidas, as áreas hachuradas indicam regiões preenchidas com elétrons. Num semimetal (tal como o bismuto) uma banda está quase preenchida e outra banda está quase vazia no zero absoluto. O lado esquerdo dos dois semicondutores indicados está a uma temperatura finita, com os portadores excitados termicamente. O outro semicondutor é deficitário em elétrons por causa das impurezas [9].

2.1.2 Geração de Par Elétron-Buraco

Tendo estabelecido as propriedades elétricas dos materiais em função da sua estrutura de bandas, outro conceito necessário para a compreensão do processo fotoeletroquímico: a geração de par elétron-buraco. Tendo em vista a estrutura de bandas, para participar da condução eletrônica, um elétron deve ser estimulado de modo a adquirir uma energia maior que o nível de energia de Fermi. No caso de materiais semicondutores ou isolantes, como estes apresentam uma banda de valência totalmente preenchida, uma banda de condução vazia e um *band gap* separando ambos, considera-se que o nível de Fermi se localiza na metade do *band gap*. Um elétron somente será promovido à banda de condução caso este absorva uma energia maior que o *band gap* para completar o salto. Conseqüentemente, em seu lugar permanece uma carga positiva, denominada “buraco”. Este processo de absorção de energia por um elétron (o que o eleva a um estado excitado acima do nível de Fermi, tornando-o um elétron livre) e a permanência de um buraco positivamente carregado em seu lugar inicial é chamado de geração de par elétron-buraco.

Um elétron pode absorver energia das mais variadas formas para ser promovido à banda de condução, não apenas energia elétrica devida a uma diferença de potencial elétrico. No caso do processo fotoeletroquímico em si, a força motriz é a energia da radiação eletromagnética, portanto, o elétron somente será capaz de realizar o salto à banda de condução se ocorrer a absorção de um fóton com energia superior ao nível de Fermi. Um esquema mostrando a geração de um par elétron-buraco está mostrado na Figura 2.6.

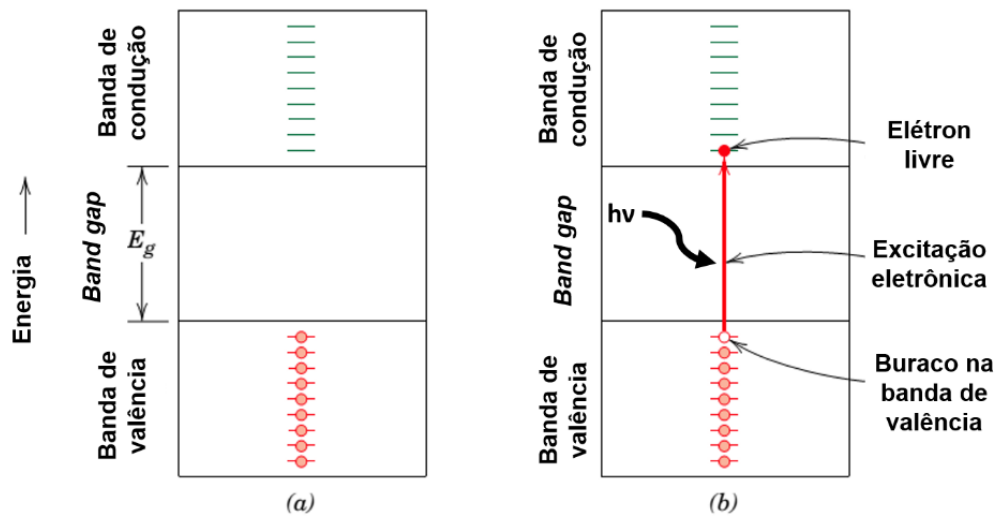


Figura 2.5 - Geração de um par elétron-buraco através da absorção de um fóton: estado fundamental (a) e estado excitado (b) (adaptado de [12]).

2.1.3 Water Splitting Fotoeletroquímico

Desde o início dos anos 2000, com a crescente preocupação em novas fontes renováveis de energia, alternativas aos combustíveis fósseis, soluções têm sido propostas. A energia solar é uma das mais promissoras para mudança do paradigma energético. Embora em 2017 a geração de energia mundial relativa a células solares tenha representado “apenas” cerca de 12%, no mesmo ano, a capacidade instalada total de células fotovoltaicas ultrapassou todas as outras fontes renováveis em energia, e ainda a parcela relativa a combustíveis fósseis, totalizando cerca de 98 GW, apresentando um crescimento de mercado de 31% quando comparado com o ano de 2016 [13]. Isso corrobora a tese de que nas próximas décadas a energia solar representará um papel ainda mais fundamental a fim de substituição das fontes energéticas advindas de combustíveis fósseis.

Dado esse cenário otimista, é importante ressaltar que a natureza intermitente da energia solar, como ciclos dia/noite e dias nublados, pode causar problemas de fornecimento em grandes infraestruturas que eventualmente dependam totalmente em sistemas fotovoltaicos. Por isso, outras rotas de conversão de energia solar devem ser exploradas. Uma alternativa sustentável é a conversão da luz solar em energia na forma de um combustível químico, como o hidrogênio.

A conversão de energia solar em combustível químico pode ser realizada de diferentes maneiras. Uma das alternativas de maior interesse atualmente é a quebra da molécula da água, ou *water splitting* em uma célula fotoeletroquímica. Em linhas gerais, tem-se dois eletrodos, sendo um deles um material semicondutor com a finalidade de geração de par elétron-buraco pela absorção de radiação eletromagnética. Estabelece-se uma corrente elétrica com a separação dos portadores de carga, elétron e buraco. Após essa separação, leva-se o elétron até a superfície cátodo-eletrólito, onde ocorrerá a redução da água com a consequente formação de gás hidrogênio. Analogamente, o buraco deve ser levado até a superfície anodo-eletrólito, onde ocorrerá a oxidação da água e consequente formação de gás hidrogênio. A reação global é descrita pela Equação 2.1:



Um esquema com as semi-reações do processo está descrito na Figura 2.7:

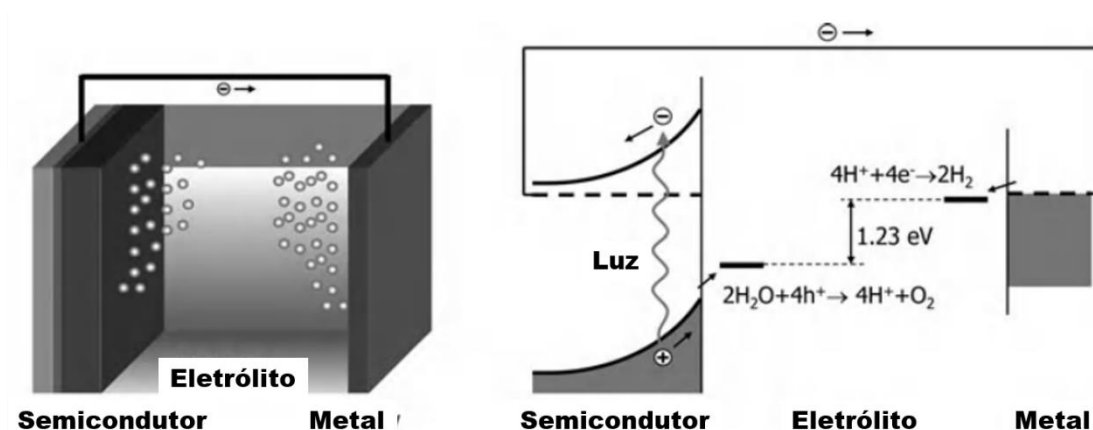


Figura 2.6 - Esquema de uma célula fotoeletroquímica cujo anodo é um semicondutor e o catodo é um metal. As semi reações do processo estão representadas, bem como a diferença energética na oxi redução da água (adaptado de [14]).

O anodo, através da absorção de um fóton cuja energia $h\nu$ seja maior que o *band gap*, possibilita a criação de um par elétron-buraco. Então, o próximo passo é a separação desses portadores de carga para evitar a recombinação. Posteriormente deve-se conduzir tais cargas até a superfície dos respectivos eletrodos em contato com o eletrólito a fim de completar a reação, com a quebra da molécula da água e produção dos gases hidrogênio e oxigênio no catodo e anodo, respectivamente.

Um fotoanodo, do ponto de vista físico-químico, deve possuir algumas características a fim de torná-lo apropriado para o *water splitting*, como:

- Baixo *band gap*, preferivelmente entre 2 e 2,5 eV, a fim de que o semicondutor seja capaz de absorver uma grande parcela do espectro eletromagnético. Um exemplo é o óxido de titânio (TiO_2) o material utilizado no estudo pioneiro na fotólise da água por Fujishima e Honda [15], que possui *band gap* de cerca de 3,1 eV e, portanto, só é capaz de absorver fótons na região do

ultravioleta;

- Bandas de valência e condução que englobem os potenciais de oxidação e redução da água, respectivamente. No caso de um fotoanodo, por exemplo, a energia da banda de condução estar abaixo da redução da água os elétrons livres fotogerados não conseguem gerar H_2 pela redução da água pois há energia livre insuficiente disponível [16];

- Estabilidade química, devido ao fato de que o funcionamento de uma célula eletroquímica se dá em eletrólitos aquosos. Portanto, para viabilizar algum material que seja um eventual candidato a um fotoeletrodo, é imprescindível que o material mantenha sua integridade por longos períodos de tempo.

- Eficiência na separação e condução de cargas, a fim de evitar a recombinação do par elétron-buraco, o que pode contribuir com a perda de eficiência.

2.1.4 Sinterização

Diferentemente de metais e polímeros, que podem ser processados por fusão e solidificação dentro de um molde, forjamento ou usinagem, no caso dos materiais cerâmicos, o processamento é dificultado devido à sua fragilidade. Por isso, comumente é realizada uma mistura de pós, seguida de conformação e tratamento térmico para a sua consolidação. O processo pelo qual um corpo cerâmico conformado à verde é densificado através de aquecimento (a uma temperatura abaixo do ponto de fusão do principal constituinte) é chamado de sinterização.

A força motriz para a sinterização é a redução da energia superficial do pó compacto através da redução da área superficial, induzida pelo aquecimento, que provoca difusão entre as partículas do material. A sinterização pode ocorrer de três formas: em fase líquida, quando, entre os componentes, há uma fase de baixo ponto de fusão, que auxilia na densificação durante o tratamento térmico, molhando as partículas sólidas; sinterização em estado sólido, em que há presença apenas de fases sólidas; e sinterização reativa, na qual há uma reação química entre as partículas para a produção de novas fases. A sinterização em estado sólido será enfatizada de agora em diante visto que é o sistema do qual o presente estudo se baseia. Existem dois mecanismos que competem pela redução da energia superficial, que são os seguintes :

- Crescimento de grão, no qual a redução da energia superficial se dá pelo aumento no tamanho médio das partículas maiores às custas de partículas menores, ou

- Densificação, no qual a porosidade interna é expulsa pela eliminação das interfaces sólido vapor e criação de área de contornos de grão.

Destes, pode-se desdobrar em seis mecanismos específicos, descritos na Figura 2.8. Destes, os três primeiros mecanismos são denominados mecanismos não densificantes, pois levam a crescimento de grãos sem eliminação da porosidade e, portanto, sem densificação. Por outro lado, os mecanismos de difusão por contorno de grão, difusão na rede pelo contorno e fluxo plástico decorrente da formação de pescoço, além de ocasionarem crescimento de grão, também são responsáveis pela eliminação de porosidade,

e, portanto, são denominados por mecanismos densificantes [17].

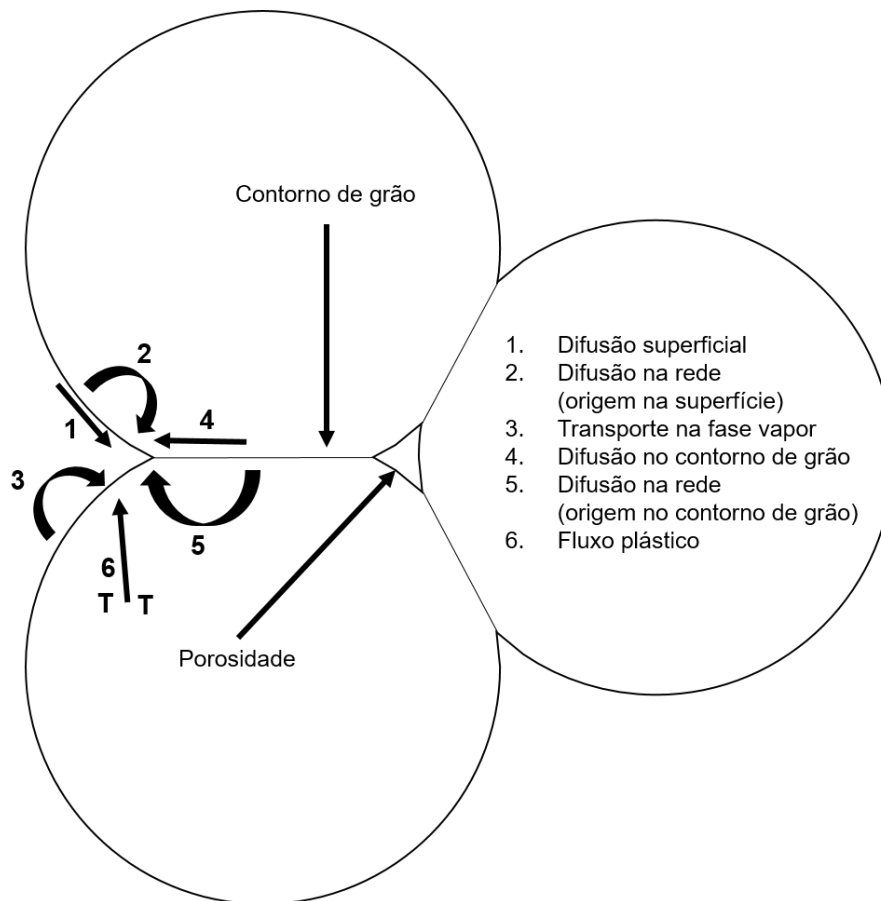


Figura 2.7 – Mecanismos de sinterização para o estado sólido (adaptado de [17]).

Tais mecanismos ocorrem simultaneamente durante a sinterização de um material. Quando a finalidade é produzir um corpo cerâmico o mais denso possível (levando-o mais próximo à sua densidade teórica) deve-se facilitar os mecanismos densificantes e, ao mesmo tempo, inibir os mecanismos não densificantes. Isso pode ser atingido através do controle de variáveis de processo, como o controle da distribuição do tamanho médio de partícula, tornando-a estreita. Do contrário, durante o tratamento térmico, as partículas maiores crescem às custas das menores, favorecendo mecanismos não densificantes e não contribuindo com a eliminação da porosidade.

2.1.5 Propriedades Elétricas

As propriedades de um material dependem intimamente de sua

microestrutura, este é um dos pilares da ciência e engenharia de materiais. O engenheiro deve ter uma aproximação cautelosa para previsão e avaliação de tais propriedades, imaginando um balanço entre os problemas encontrados pelo usuário final no caso de materiais selecionados de maneira inadequada para aplicação em um produto; além de ter consciência do efeito das características estruturais, composicionais e ambientais na qual o material está sujeito em determinado componente.

As propriedades elétricas são definidas a partir da resposta do material sob a aplicação de um campo elétrico externo. Quando tal campo é aplicado, ocorre o aparecimento de uma corrente elétrica, que cresce de maneira rápida ou lenta até chegar a uma condição de equilíbrio na forma de uma corrente direta (dc) [18]. Tal grandeza depende basicamente do número de portadores de carga presentes, e de sua velocidade de deriva na presença do campo. Analiticamente, de acordo com a Equação 2.2, a condutividade é expressa por

$$\sigma = \frac{nz^2e^2\tau}{m} \quad (2.2)$$

onde “ n ” é o número de partículas carregadas por unidade de volume, “ z ” é a valência, “ e ” é a carga elementar eletrônica, “ τ ” corresponde ao tempo de relaxação requerido para atingir as condições de equilíbrio e “ m ” é a massa da partícula.

Resumindo, a carga transportada é proporcional à densidade de cargas (zen), à aceleração desta carga em um determinado campo elétrico (proporcional a ze/m) e τ corresponde ao tempo em que tais forças agem na carga, entre colisões e movimento browniano [18]. Desse modo, em geral, a condutividade de sólidos depende da estrutura de bandas de um determinado material, como explicitado em seções anteriores. No caso das propriedades elétricas de um material, a condutividade depende da sua estrutura de bandas, como demonstrado em tópicos anteriores. Como visto, para um metal sempre há uma concentração finita de elétrons livres para participarem da condução, para os semicondutores, a concentração de portadores de carga pode depender tanto

da temperatura quanto da presença de impureza, e por fim no caso de materiais isolantes, a energia requerida para a formação de pares elétron-buraco é tão grande que virtualmente não há elétrons capazes de participar no processo de condutividade.

De maneira geral, os materiais cerâmicos, sobretudo os óxidos metálicos, apresentam estrutura de bandas análoga a dos semicondutores. Nesse caso, além de portadores gerados pela presença de impureza ou defeitos criados pelo aumento da temperatura, outros portadores de carga, como íons, podem contribuir para a condutividade total de um material. Obviamente, cada fração da condutividade correspondente a uma determinada contribuição está atrelada a mobilidade de cada espécie de portador de carga. Portanto, a condutividade parcial devida a cada uma partícula carregada i é dada por:

$$\sigma_i = \mu_i(n_i z_i e) \quad (2.3)$$

onde μ_i é definido como a mobilidade da partícula i . Portanto, a condutividade total é dada por:

$$\sigma = \sigma_1 + \sigma_2 + \dots + \sigma_i + \dots \quad (2.4)$$

No caso de semicondutores cerâmicos, a condutividade eletrônica é a mais comum. Há a possibilidade também de condução iônica. Porém, como a mobilidade iônica é muito menor, normalmente tal componente é negligenciada. As propriedades elétricas são muito importantes do ponto de vista da fotoeletroquímica, pois, idealmente, um material é adequado a este processo se for um bom absorvedor de luz, bom separador de cargas e bom condutor. Como elucidado anteriormente, a capacidade de absorver a maior parcela possível do espectro eletromagnético está relacionada com a quantidade de portadores fotogerados. Nesse ponto as propriedades ópticas são de maior interesse. No entanto, a separação e condução de cargas diz respeito às propriedades elétricas, e também influenciam diretamente a performance do material, pois um bom separador de cargas é capaz de diminuir a probabilidade de perdas geradas

por recombinação do par elétron-buraco, e um bom condutor é capaz de transportar tais portadores mais facilmente, aumentando a corrente elétrica gerada no processo.

2.1.6 Engenharia de Contorno de Grão

Durante a nucleação e evolução de uma microestrutura de um material sólido, as células unitárias se arranjam de maneira periódica em uma determinada orientação que depende de variáveis termodinâmicas. Em condições reais de processamento, raramente a microestrutura evolui em apenas uma orientação, formando um monocristal. Usualmente, diferentes pontos de nucleação seguem orientações cristalográficas distintas e, portanto, a maioria dos materiais pesquisados atualmente são policristalinos. Quando dois grãos com orientações distintas se encontram, a região entre estes não possui a ordem característica do interior do grão (*bulk*) é quebrada, definindo a região chamada de contorno de grão.

Há mais de um século, quando foram observados pela primeira vez a estrutura de grãos e contornos em aço por Sorby, e com todo o conhecimento gerado nas técnicas experimentais, como microscopia eletrônica de varredura e transmissão, e área de engenharia de contornos de grão em si desde 1950, é estabelecido que os contornos de grão são responsáveis por várias propriedades dos materiais, como mecânicas, elétricas e ópticas. Há tempos tais estruturas são reconhecidas como “quasi-bidimensionais”, apresentando transições de fase e mudanças químicas [19]. Os estados interfaciais termodinamicamente estáveis dos contornos, a fim de serem diferenciados dos análogos ao bulk, são denominados *complexions* [20]. Portanto, a “Engenharia de Contornos de Grão” representa uma vertente da Ciência e Engenharia de Materiais de fundamental importância no processamento de materiais funcionais, como semicondutores e materiais nanoestruturados.

No caso de propriedades elétricas dos semicondutores, o interesse na compreensão do quanto parâmetros como resistividade elétrica, eficiência de recombinação e características de corrente-tensão são modificadas pela presença dos contornos [21]. Anterior ao advento de técnicas de caracterização que permitiram a observação direta de contornos, foram desenvolvidos modelos de interfaces em materiais covalentes, que são descritas como um arranjo de discordâncias, sendo que as estruturas destas são modeladas de forma a minimizar a densidade de *dangling bonds*, entortamento e estiramento de

ligações [22].

Tais defeitos estruturais localizados ocasionam a formação de uma barreira de potencial do tipo Schottky. No caso, tal barreira é considerada dupla (ou *back-to-back*), pois a interface é definida como estando entre dois grãos e a região de contorno. Um esquema para visualização está representado na Figura 2.9.

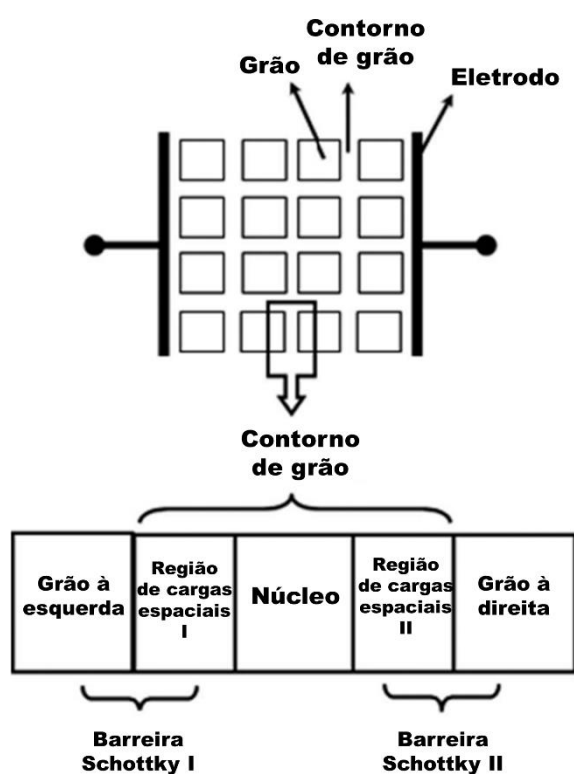


Figura 2.8 – Representação esquemática de uma estrutura policristalina de um semicondutor, com destaque às adjacências de dois grãos, incluindo a região de contorno. As interfaces causam a formação de uma barreira de potencial Schottky do tipo *back-to-back* (adaptado de [23]).

A existência destes defeitos nas interfaces é responsável pelo aprisionamento de portadores de carga, o que, na prática se traduz em uma baixa condutividade elétrica do material. Observações experimentais do comportamento tensão x corrente de materiais policristalinos mostram que há três estágios distintos no transporte de portadores de carga [21]:

- Comportamento ôhmico (linear) em baixas voltagens aplicadas;

- Comportamento sub-ôhmico, no qual os contornos de grão agem como componentes fortemente resistivos; e

- Ruptura em altas voltagens, onde a corrente aumenta dramaticamente com apenas pequenos incrementos na voltagem.

Um exemplo deste tipo de comportamento está representado na Figura 2.10.

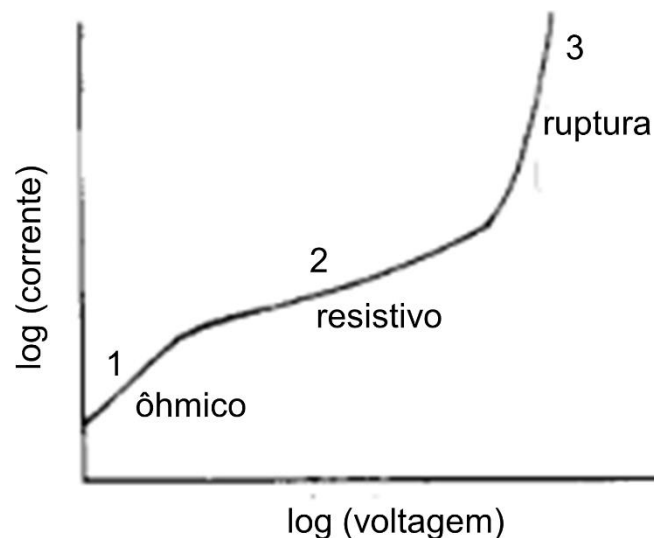


Figura 2.9 – Representação esquemática de um comportamento típico de tensão x corrente de um material policristalino (adaptado de [21]).

Em síntese, a compreensão dos efeitos que os contornos de grão causam nas propriedades elétricas do material é um dos objetos de estudo deste trabalho, visto a baixa condutividade da hematita devido à presença de uma alta barreira de potencial. O efeito de modificação com diversos elementos busca a criação de defeitos estruturais, que criem novos estados energéticos nas interfaces a fim de diminuir a altura da barreira de Schottky e, assim, causar uma melhoria na condutividade.

2.2 A Hematita ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) e suas propriedades de interesse no projeto

A Engenharia de Materiais, em sua história, sempre buscou a criação e/ou desenvolvimento de novos materiais associando processamento, microestrutura e propriedades. De fato, estes três pontos estão intimamente relacionados: uma mudança em qualquer um, causa, invariavelmente, alterações nos outros dois. Dado esse balanço entre propriedades, processamento e microestrutura, o desempenho de um dado material está associado a uma determinada combinação destes, como esquematizado na Figura 2.11, conhecido como o tetraedro da Engenharia de Materiais.

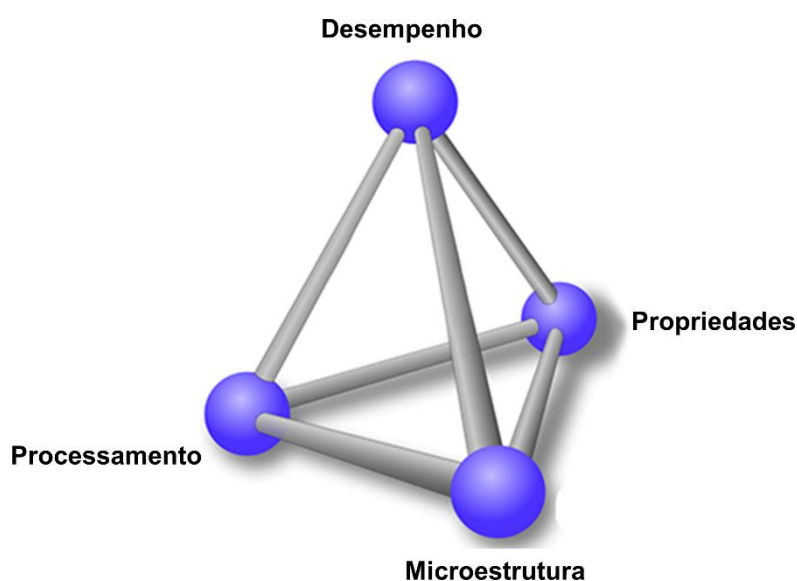


Figura 2.10 - Representação da correlação entre processamento, microestrutura e propriedades, atrelados ao desempenho de um determinado material.

É extremamente difícil, senão impossível, encontrar um material que possua as suas propriedades perfeitamente otimizadas para realizar algum processo de interesse. No caso do *water splitting*, a eficiência do processo depende das características ópticas, elétricas, eletrônicas e químicas do material de interesse. Os materiais semicondutores têm atraído bastante interesse nas últimas décadas, e inúmeros grupos de pesquisa estão em busca do candidato perfeito, que atenda a todos os requisitos descritos no Capítulo 2.1.3, mas até o

momento nenhum semicondutor cuja combinação de propriedades seja perfeita foi descoberto.

Alguns semicondutores compostos por como o sistema monolítico fotovoltaico + eletrólise desenvolvido por Khaselev e colaboradores [24] possui eficiência de 12,4% e um *bandgap* baixo, mas sua estabilidade em eletrólitos aquosos é da ordem de apenas algumas horas além de elevado custo de produção. Já alternativas mais baratas envolvem a utilização de corantes sensibilizadores para otimizar a absorção de radiação eletromagnética, como o sistema proposto por Mallouk e colaboradores [25], que produziram óxido de titânio nanoporoso, com nanopartículas de óxido de irídio conectadas a um corante baseado numa molécula de rutênio. A molécula de corante atua como centro de absorção óptica, e o TiO_2 , como separador de carga, nesse caso. No entanto, o sistema apresenta baixíssima eficiência, menor que 1%, além da desvantagem de degradação da molécula de corante.

Óxidos de metais de transição, como o próprio TiO_2 , possuem boa estabilidade química, mas um *bandgap* relativamente alto (aproximadamente 3,2 eV para a fase anatásio [26]), o que ocasiona que este absorva apenas uma pequena fração do espectro eletromagnético. No entanto, a eficiência prática apresenta um valor intermediário entre os dois extremos mostrados, além do fato de que um sistema óxido metálico apresenta custo de produção relativamente baixo e excelente estabilidade contra a fotocorrosão, em termos gerais. Devido a estas vantagens, tal alternativa será enfatizada daqui em diante.

Um candidato promissor para ser utilizado como um material fotoativo é a hematita ou $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Os óxidos de ferro existem em quatro polimorfos: $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, $\beta\text{-Fe}_2\text{O}_3$, $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ e $\varepsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$. A hematita é uma fase termodinamicamente estável [27], abundante e barata, visto que o ferro é o quarto elemento em percentual presente na crosta terrestre. A $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ apresenta uma estrutura do tipo córindon semelhante à alumina, de grupo espacial $R\bar{3}c$ do tipo romboédrica, como representado esquematicamente na Figura 2.12. Os parâmetros de rede de tal estrutura são $a = b = 0,5034$ nm e $c = 1,375$ nm.

A visualização da célula unitária pode ser facilitada baseado no empacotamento dos ânions O^{2-} num arranjo hexagonal compacto ao longo da

direção [0 0 1], com os cátions Fe^{3+} arranjados regularmente com dois sítios ocupados e um vazio no plano (0 0 1) [28]. Tal arranjo gera octaedros cuja fórmula é FeO_6 .

Do ponto de vista da química dos materiais, a hematita apresenta propriedades desejáveis para o processo de *water splitting*, como um baixo *bandgap*, da ordem de 2,1 eV, o que possibilita a absorção de até 40% do espectro solar, o que denota uma eficiência teórica superior a 15% [16]. Além disso, possui baixa toxicidade e boa estabilidade química.

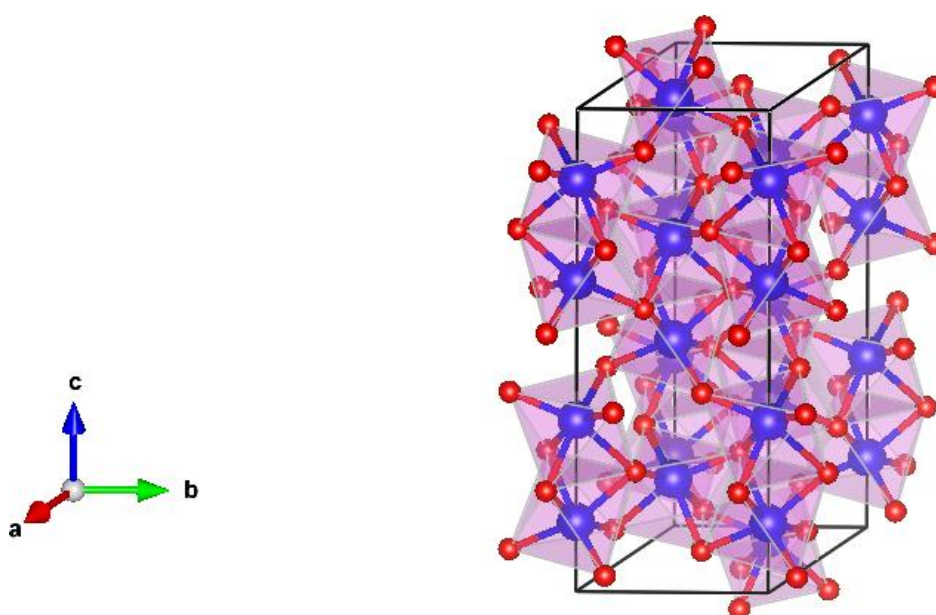


Figura 2.11 - Representação esquemática da estrutura da hematita ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$). Os átomos de oxigênio são representados em azul, e os átomos de ferro, em vermelho.

No entanto, as aplicações práticas da hematita são inibidas por algumas características desfavoráveis, como: baixa condutividade elétrica, baixo tempo de vida para os buracos foto gerados e necessidade de sobrepotencial. Tais fatores contribuem para o fato de que, apesar de a eficiência teórica ser da ordem de 15%, na prática, os estudos reportam uma eficiência bem menor, de 3,4% [29]. O alinhamento de bandas para a hematita está esquematizado na Figura 2.10, e pode-se visualizar que, embora o material possua banda de valência favorável para a oxidação da água, a banda de condução não favorece

a evolução de hidrogênio, tornando necessária a presença de um potencial externo de aproximadamente 0,4 V para ambas as reações. O alinhamento das bandas também já foi reportado como uma alternativa para a diminuição da probabilidade de recombinação [30]. Uma alternativa que também visa melhorar a eficiência de fóton incidente para corrente (do inglês *Incident Photon-to-Current Efficiency*, ou IPCE) é a utilização de eletrodos compostos, empregando uma heterojunção entre hematita e um fotocatalisador apropriado, como também esquematizado na Figura 2.13.

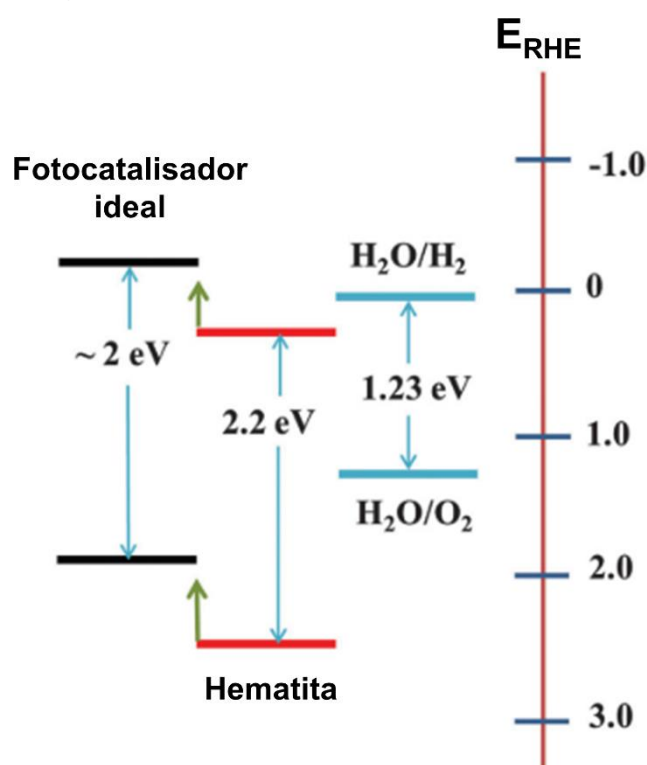


Figura 2.12 – Representação do alinhamento de bandas de valência e condução da hematita, além dos requisitos básicos para um fotoeletrodo em conjunto com um fotocatalisador apropriado (adaptado de [31]).

A grande maioria dos trabalhos reportados na literatura envolvendo fotoeletrodos de hematita como eletrodo de trabalho em sistemas fotoeletroquímicos verifica a performance do sistema através de análises com a aplicação de potencial externo, numa configuração utilizando Pt como contra eletrodo e u eletrodo de referência de Ag/AgCl, em eletrólito de pH básico. Os resultados vindos de tal análise é uma curva I-V (corrente – tensão), onde o

aumento da corrente elétrica ocorre em potenciais altos, e o platô da fotocorrente atinge valores relativamente baixos, como exemplificado no esquema da Figura 2.14.

A complexidade do resultado da performance de um eletrodo, sendo dependente de diversos fatores de natureza óptica, elétrica e eletrônica, requer que a fotocorrente seja representada da seguinte forma [32]:

$$j_{ph} = j_{abs} \times \eta_{sep} \times \eta_{cat} \quad (2.5)$$

onde j_{ph} é a densidade de fotocorrente, j_{abs} é a densidade de fotocorrente de absorção (considerando que cada fóton absorvido gera um par elétron-buraco), η_{sep} é a eficiência devida à separação de cargas e η_{cat} é a eficiência catalítica para a oxidação da água. Portanto, a fim de melhorar a performance da hematita, deve-se melhorar algum de tais parâmetros separadamente ou, se possível, em conjunto.

Um dos problemas dessa abordagem é que estas variáveis estão intimamente relacionadas. Por exemplo, ao se tentar melhorar a componente de absorção de radiação eletromagnética (j_{abs}) pelo aumento da espessura de um filme fino, tanto as componentes de separação de carga quanto catalítica são prejudicadas por aumentar a probabilidade de recombinação. Ainda levando em conta o esquema da Figura 2.14, deve-se buscar contornar as propriedades deletérias no processo e aumentar a densidade de fotocorrente de outras maneiras, e as que atualmente recebem maior ênfase são a nanoestruturação e/ou dopagem da hematita.

A necessidade para a nanoestruturação surge como uma espécie de balanço para duas características de filmes finos de hematita: a necessidade de filmes espessos, da ordem de 500 nm, devido ao baixo coeficiente de absorção, e espessuras mais finas, da ordem de 10 nm, devido ao baixo comprimento de difusão dos buracos fotogerados (entre 2 e 4 nm). Portanto, uma alternativa ideal são estruturas na forma de nanofios, com diâmetro de 5-10 nm e comprimento de 400-500 nm, como a estrutura em forma de couve-flor reportada por Grätzel e colaboradores [33].

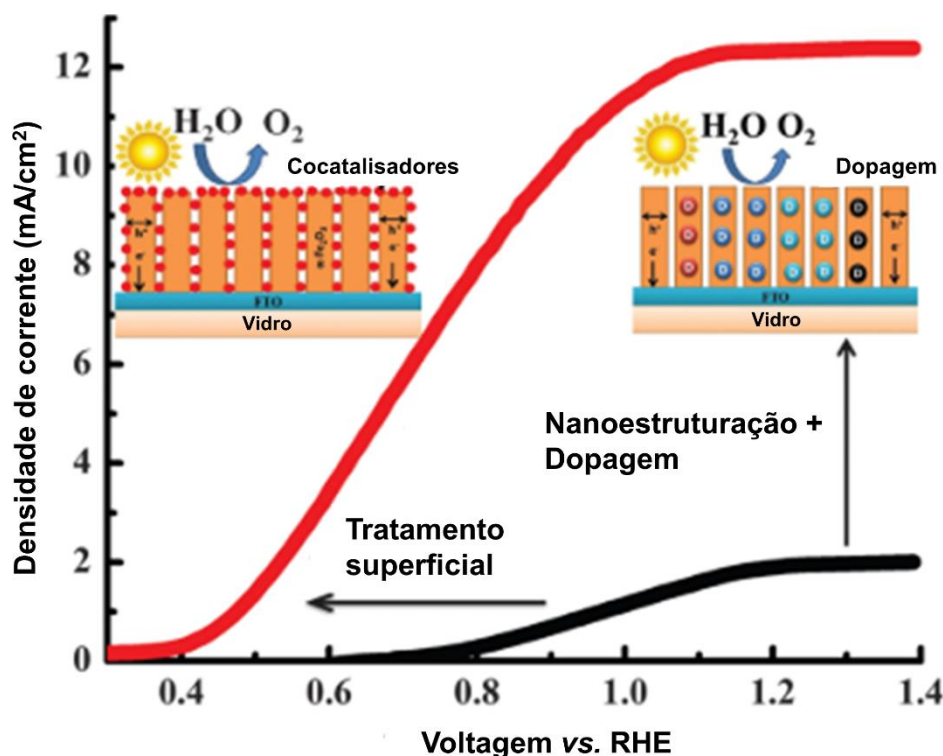


Figura 2.13 - Curvas I-V típica (em preto) e ideal (em vermelho) de um fotoeletrodo ideal de hematita (adaptado de [31]).

Outra alternativa para melhorar a fotocorrente é a dopagem. No caso, é atacado o problema da baixa condutividade elétrica da hematita, da ordem de $10^{-6} \Omega \text{ cm}^{-1}$ [26]. Vários metais de transição são utilizados como dopantes, como Ti [34], Si [35], Al [36], Mg [37], Zn [38], Be [39], Mo [39] e Sn [40], incluindo até estudos sistemáticos na dopagem de hematita utilizando variadas espécies distintas [41].

O grupo de pesquisa possui vasta experiência na produção de filmes finos de hematita nanoestruturada modificada com Sn para a utilização em fotoeletrodos [42–44]. A utilização de uma estrutura mesoporosa apresenta vantagens como aumento da área superficial para a reação na junção líquido – semicondutor, além de atuar como centros para espalhamento de luz, e promover caminhos curtos para a difusão dos buracos fotogerados [14]. Além disso, a produção de uma estrutura texturizada na direção [0 0 1] promove efeitos benéficos nas propriedades fotoeletroquímicas da hematita [44], visto que esta

é a direção que apresenta a maior condutividade elétrica. Além disso, otimizações de processo, como a utilização de processo de deposição por solução coloidal de nanocristais assistido por campo magnético produz filmes de alta qualidade e performance em apenas uma etapa de deposição [42]. Além disso, no próprio grupo, Esteves e colaboradores utilizaram os parâmetros otimizados de tal método de deposição para modificar filmes de hematita com Sb, o que se mostrou apropriado, aumentando a eficiência de separação de cargas através da utilização de um modificador nunca antes reportado na literatura [32]. As pesquisas utilizando hematita, mesmo com os desafios trazidos por algumas propriedades deletérias do ponto de vista optoeletrônico e eletroquímico, atingiram avanços significativos na última década, conseguidos através do desenvolvimento de novas técnicas de processamento.

No entanto, o progresso na melhoria da eficiência da hematita como fotoeletrodo foi conseguido a um custo: o foco dado nas diferentes técnicas de produção pelas mais variadas rotas não foi acompanhado por estudos fundamentais com relação às diferentes contribuições para a perda da eficiência da hematita em termos do estudo de interfaces.

Segundo esta tese, um dos trabalhos do grupo de pesquisa se baseou em tal raciocínio: num fotoeletrodo, são numerosas as interfaces presentes no sistema, é há a dificuldade em definir, quali e quantitativamente, quantas e quais destas interfaces contribuem para a perda de eficiência da hematita no processo fotoeletroquímico. Dito isso, Soares e colaboradores [45] definiram um estudo utilizando um modelo simplificado: um corpo policristalino de hematita modificada com Sn sinterizada por método convencional, para comprovar a existência da segregação iônica do modificador ao longo dos contornos de grão, como esquematizado na Figura 2.15.

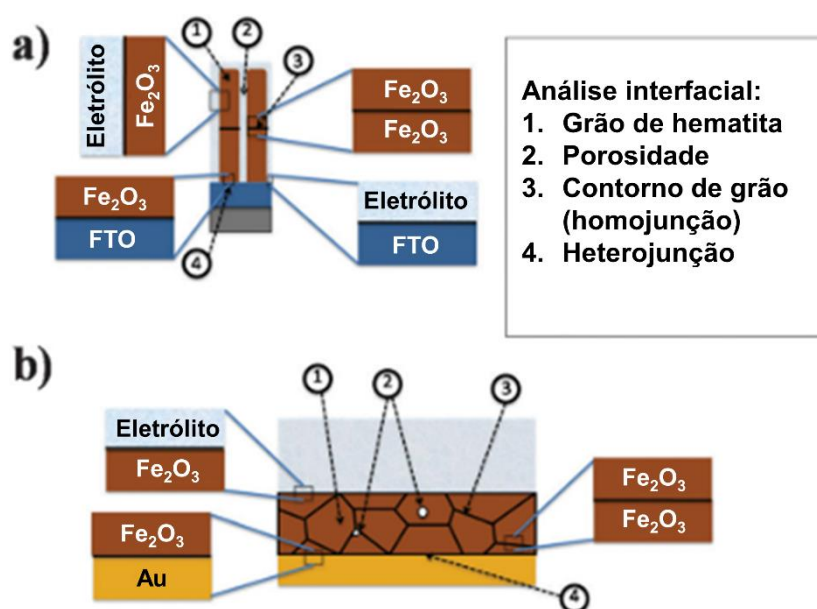


Figura 2.14 – Ilustração de diferentes fotoanodos de hematita: um filme fino (a) e um corpo cerâmico cristalino (b) (adaptado de [45]).

Tal efeito foi discutido anteriormente em um trabalho anterior do grupo [42], visto que, através de resultados de um análise Mott-Schottky em filmes de hematita modificados com Sn mostraram que o a densidade de portadores de carga permaneceu na mesma ordem de grandeza, sugerindo que o estanho, no caso, não age como dopante eletrônico.

O modelo simplificado de hematita modificada com estanho policristalina foi sinterizada convencionalmente em forno a uma temperatura de 1300 °C por 6 horas, com rampa de aquecimento de 10 °C/min. As amostras foram caracterizadas segundo suas propriedades elétricas e fotoeletroquímicas: como esperado, a resposta eletroquímica é baixa devido à espessura da pastilha (~1 mm). Também, as propriedades elétricas foram avaliadas e, como esperado, com o aumento da concentração de dopante adicionado, as propriedades elétricas tendem a ser otimizadas até que o limite de solubilidade seja atingido, ou seja, o sistema permaneça com a estrutura R -3 c da hematita como única fase.

Uma conclusão interessante atribuída a esse trabalho foi a de que, através de uma análise de uma lamela obtida por Feixe de Íons Focalizados (do inglês *FIB*) de uma pastilha policristalina de hematita modificada com 2,0% em massa

de SnO_2 analisada em microscopia de transmissão, exibe o fenômeno de segregação de íons estanho nos contornos de grão do óxido de ferro. O resultado foi obtido pela análise de um perfil de linha entre dois grãos adjacentes aliado à técnica de Espectroscopia de Energia Dispersiva (do inglês *EDS*). O resultado é observado na Figura 2.16, demonstrando o fenômeno de segregação pela maior parte das contagens de estanho⁺ numa região adjacente ao contorno de grão.

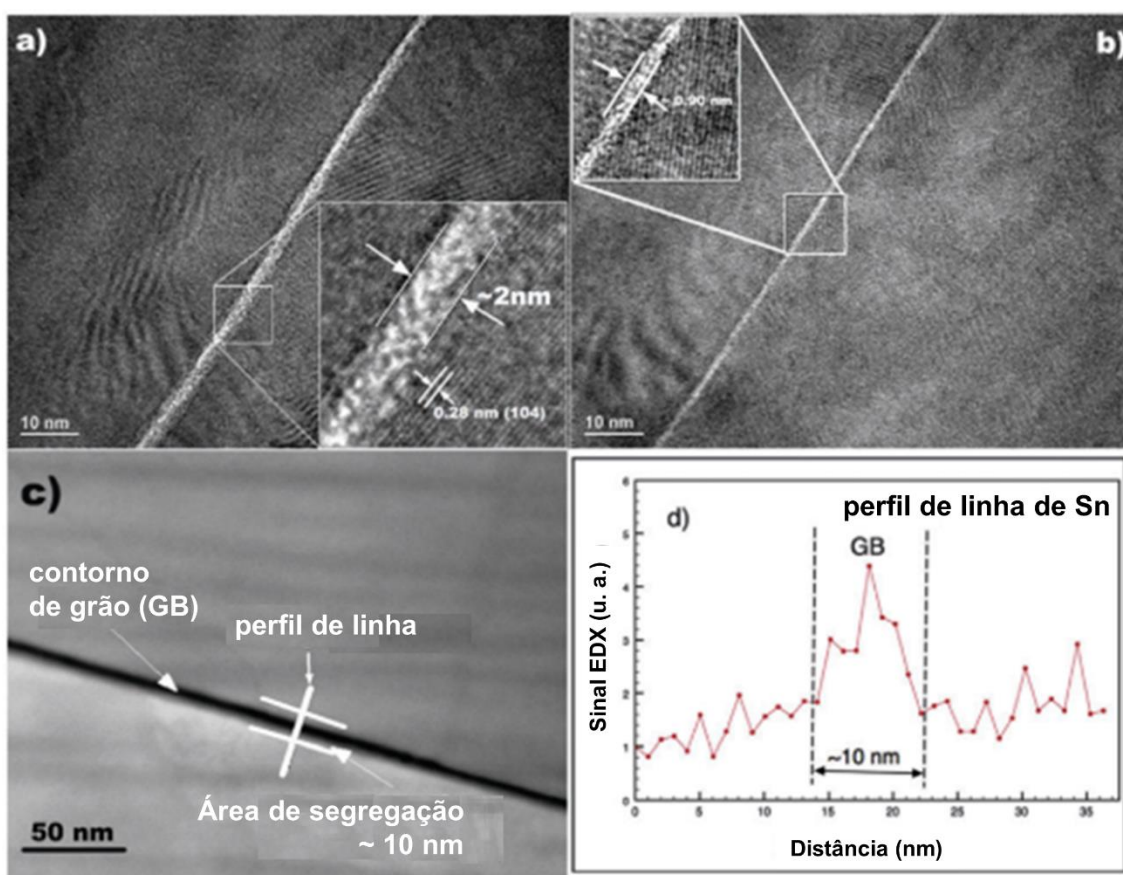


Figura 2.15 - Análise HRTEM-STEM/EDS da amostra de hematita sinterizada modificada com 2,0% em massa de SnO_2 (a); imagens HRTEM de duas diferentes regiões de contornos de grão. As ampliações destacadas mostram detalhes dos filmes intergranulares. Imagem BF-STEM, indicando a região analisada pelo perfil de linha EDS (c); perfil de linha EDS (d) (adaptado de [45]).

Isso motivou novos estudos que poderiam mudar o paradigma da relação dos contornos de grão nas propriedades dos materiais. Normalmente os

contornos de grão são tidos como regiões que dificultam o transporte de carga, por isso é estabelecido que eles controlam as propriedades elétricas do material [46].

De um ponto de vista econômico, a aplicação de materiais monocristalinos para aplicações elétricas é impraticável, ou na melhor das hipóteses, inviável economicamente, devido ao pré-requisito de que tais materiais exigem um controle muito grande em seu processamento. Faz-se necessário, portanto, o estudo das influências dos contornos de grão em semicondutores aplicados industrialmente nas propriedades elétricas. Em materiais cerâmicos policristalinos os contornos de grão causam estados de aprisionamento de portadores de cargas presentes nos mesmos, traduzindo-se em barreiras de potencial eletrostático nesta região [47].

No entanto, com o advento de novas tecnologias de caracterização, pôde-se aprofundar o conhecimento sobre os contornos de grão, inclusive a se determinar estruturas para os mesmos: o trabalho pioneiro de Cottrell, na década de 1950, possibilitou o conhecimento de várias propriedades dos contornos, como energia de deformação de rede, interações de discordâncias, movimentação e fluência [48]. Inclusive, os contornos de grão possuem estruturas específicas, assim como o *bulk*, chamadas de *complexions*. Tal estudo veio da necessidade da compreensão de aspectos metalúrgicos dos contornos e na sua influência em propriedades mecânicas. No entanto, mesmo com o conhecimento na correlação entre estruturas e propriedades dos contornos terem se iniciado devido a pesquisas com materiais metálicos, como disse H.F. Mataré, “(...) não há, *a priori*, nenhuma diferença básica entre a cristalografia de defeitos em metais e semicondutores. A diferença está nas áreas de aplicação onde alguém foca, no primeiro caso, nos efeitos mecânicos e no outro, nos elétricos” [48].

Como dito anteriormente, de uma maneira mais conservadora, os contornos de grão em materiais semicondutores estão associados à formação de barreiras de potencial que dificultam o transporte de portadores de carga majoritários além de atuarem como centros de recombinação [49]. Tal barreira é definida como uma barreira de Schottky, e isso torna a condutividade dos

semicondutores, como a hematita extremamente limitada [45]. Dessa forma, além de estudos na compreensão da estrutura dos contornos, vêm sendo pesquisadas desde a década de 1980 também formas de tornar as superfícies dos contornos eletricamente ativas, ou ainda, passivadas [50,51], o que basicamente envolve introduzir estados superficiais nas regiões de contorno de modo que as ligações químicas abertas sejam satisfeitas a fim de diminuir a possibilidade de que os portadores de carga sejam aprisionados em níveis proibidos nas interfaces sólido-sólido [52,53].

Seguindo a cronologia dos estudos em hematita do grupo de pesquisa, vê-se que o fenômeno de segregação de íons nos contornos de grão atua de maneira fundamental nas propriedades elétricas: no trabalho de Gonçalves, como explicitado, a segregação de íons estanho nos contornos de grão já foi verificada. Como a densidade de portadores de carga não foi modificada de maneira substancial e, portanto, não poderia ser afirmado que houve uma dopagem de fato, a criação dessas regiões de segregação possibilitou a criação de novos estados superficiais, o que por sua vez facilita a separação dos portadores de carga fotogerados e sugere uma melhoria na transferência de carga na junção líquido-semicondutor [42]. No entanto, como o próprio autor afirma, “o efeito exato da segregação de Sn na transferência de carga é desconhecido”.

O trabalho de Soares [45] seguiu de forma lógica tal raciocínio, utilizando um modelo simplificado de hematita policristalina modificada com Sn, como mostrado anteriormente. Novamente, o efeito de segregação foi verificado e o mesmo comportamento quanto ao número de portadores de carga foi exibido: mesmo comparando um corpo policristalino puro de hematita com um modificado com 2,0% de estanho, o número de portadores de carga exibidos não foi substancialmente alterado. Aliado aos resultados de HRTEM, pode-se afirmar que a maior contribuição para o aumento da condutividade da hematita se deve à segregação de íons estanho.

Num trabalho posterior, Soares e colaboradores [54] se dispuseram a correlacionar a segregação de íons estanho num corpo policristalino de hematita modificada com o número de grão:

$$L = n G \quad (2.8)$$

onde o número de grãos em série n é relacionado com a espessura da amostra L e o tamanho médio de grão G .

Resultados obtidos em tal estudo permitiram atestar de fato a contribuição da segregação de íons estanho nos contornos de grão na condutividade elétrica da hematita. Análises de microscopia de força atômica com gradiente de capacitância possibilitaram verificar, através do contraste em imagens, regiões adjacentes o contorno de grão, que possui comportamento elétrico e dielétrico diferentes quando comparados ao *bulk*, como mostra a Figura 2.17.

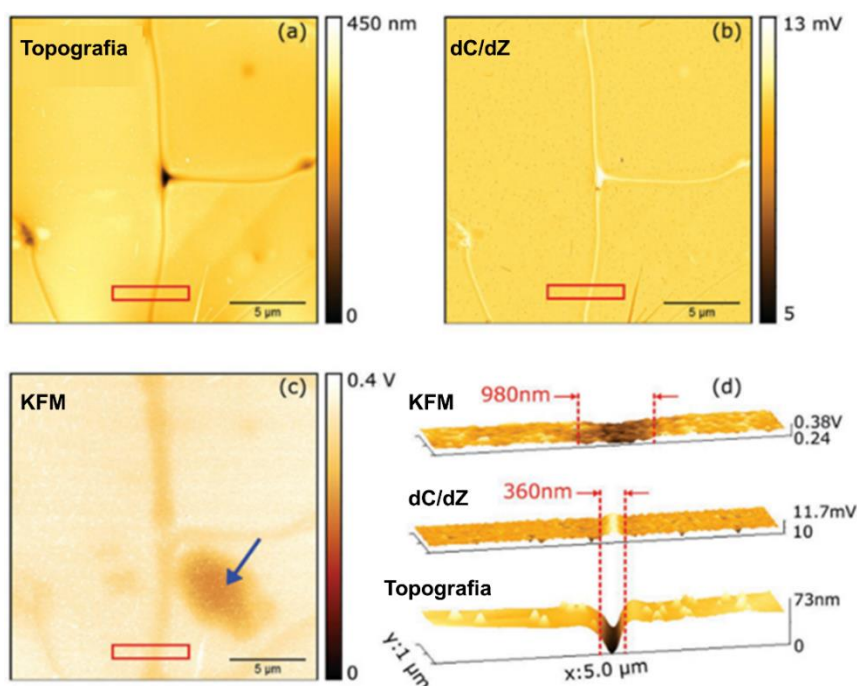


Figura 2.16 – Imagens AFM da hematita policristalina sinterizada, modificada com estanho. (a) Imagem topográfica; (b) imagem dC/dZ; (c) imagem KFM e (d) análise de perfil de linha na região indicada pelo retângulo vermelho (adaptado de [54]).

Com isso, o foco do presente trabalho está no entendimento mais aprofundado com relação às interfaces sólido-sólido na hematita policristalina modificada, e a sua influência nas propriedades elétricas do material. O

conhecimento obtido por este estudo é fundamental para a compreensão da influência destas interfaces na baixa condutividade elétrica da hematita, e em como a modificação com diferentes elementos químicos tem sua importância na melhoria desta propriedade. A ideia é que este conhecimento sirva como base para aplicações futuras de hematita nanoestruturada, para posterior fabricação de dispositivos fotoeletroquímicos eficientes e viáveis economicamente.

3 OBJETIVOS

É fato que a segregação de íons estanho nos contornos de grão da hematita faz com que tais interfaces atuem como caminhos preferenciais para a condução eletrônica, de acordo com o estudado em trabalhos anteriores.

No entanto, a originalidade do trabalho atual parte do princípio um estudo que avalie a influência dos contornos grão na hematita policristalina modificada com diferentes elementos, sob histórias térmicas distintas, ainda não foi realizado. Tal parâmetro foi estudado utilizando duas temperaturas distintas de sinterização, que proporcionaram uma variação de uma ordem de grandeza para os tamanhos médios de grão da estrutura densificada. A obtenção de diferentes tamanhos de grão, dado que a distribuição de modificadores na hematita é heterogênea, poderia induzir a formação de diferentes tipos de contorno de grão. Portanto, o objetivo geral deste trabalho é:

- Avaliar as propriedades elétricas da hematita policristalina sinterizada sob diferentes temperaturas de sinterização e modificada com diferentes elementos.

Os objetivos específicos são:

- Produzir corpos cerâmicos de hematita sinterizada convencionalmente em estado sólido após prensagem uniaxial em duas temperaturas distintas: 1100 e 1300 °C, de modo que o tamanho médio de grão varia em uma ordem de grandeza;

- Produzir modificações com percentuais em massa pré-definidos, utilizando diferentes cátions como modificadores: Sn, B, Ti, Zn, Zr e Sb. Classificar os diferentes modificadores com relação às respostas elétricas que estes induzem na hematita. A mistura de pós hematita + modificadores será realizada anteriormente à sinterização, através de agitação mecânica;

- Caracterizar os corpos cerâmicos policristalinos através de densidade pelo método de Arquimedes, DRX, MEV, medidas de tensão x corrente e espectroscopia de impedância no estado sólido;

- Através das técnicas de medidas de propriedades elétricas, avaliar a existência de diferentes tipos de contorno de grão quanto às propriedades elétricas, correlacionando-as à microestrutura do material.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

Os materiais utilizados no processamento de pastilhas cerâmicas policristalinas de hematita foram:

- α -Fe₂O₃ em pó 99% (Aldrich);
- SnO₂ em pó 99,9% (Aldrich), B₂O₃ em pó 99,8% (Aldrich), TiO₂ anatásio em pó 99,8% (Aldrich), ZnO em pó 99,99% (Aldrich), ZrO₂ em pó 99% (Aldrich) e Sb₂O₃ em pó 99,9% (Aldrich).

No caso das modificações com estanho e antimônio, foram definidas diferentes concentrações em massa de proporção hematita + modificador: amostras puras; 0,5; 1,0; 2,0; 4,0 e 5,0% m/m. No caso das modificações com B, Ti, Zn e Zr, a concentração selecionada foi de 2,0% m/m. Para cada condição, a mistura dos pós precursores foi colocada sob agitação em um *Attritor* com esferas de zircônia a 400 rpm por 2 horas, numa solução em álcool isopropílico seguindo a proporção 180 ml de álcool para 5 g de pó. A mistura foi então seca a 110 °C em estufa. Aproximadamente 0,75 g dos pós resultantes foram utilizados para fabricar cada pastilha sob pressão uniaxial de ~ 55 MPa em um molde de 13 mm de diâmetro. A espessura aproximada das pastilhas a verde foi de aproximadamente 1,6 mm.

As amostras a verde foram então colocadas em um cadinho de alumina e posteriormente colocadas num forno *box* Thermo Scientific Lindberg Blue M, como o mostrado na Figura 3.1. Foi tomado o cuidado de selar os cadinhos com tampa e pasta de alumina nas frestas para evitar a contaminação da superfície interna do forno pela eliminação de voláteis. Os patamares de temperatura utilizados foram 1100 e 1300 °C, ambos durante 2 horas. A taxa de aquecimento selecionada para ambas as condições foi de 10 °C/min.

4.1 Densidade Relativa pelo Método de Arquimedes

A determinação da densidade relativa das amostras foi realizada através do método de Arquimedes no aparato representado pela Figura 3.2. A amostra foi apoiada em tal aparato utilizando-se tolueno como fluido, para medição da massa submersa. As massas seca e submersa, em gramas, foram medidas para cada amostra. O cálculo da densidade relativa pelo método de Arquimedes foi realizado de acordo com a Equação 3.1:

$$d_r^{amostra}(\%) = \left(\frac{100}{d_t^{hematita}} \right) \left(\frac{m_s^{amostra}}{m_u^{amostra} - m_s^{amostra}} \right) \cdot d_{tolueno} \quad (3.1)$$

onde $d_r^{amostra}$ é a densidade relativa da amostra em percentual, $d_t^{hematita}$ é a densidade teórica da hematita (4,26 g/cm³), $m_s^{amostra}$ é a massa seca da amostra, $m_u^{amostra}$ é a massa úmida da amostra e $d_{tolueno}$ é a densidade do fluido utilizado, no caso, tolueno (0,87 g/cm³).

4.2 Difractometria de Raios-X (DRX)

As fases cristalinas de cada amostra foram determinadas pela técnica de difratometria de raios-X (DRX) em um equipamento Rigaku Dmax 2500 PC com radiação $K\alpha$ do cobre ($\lambda = 0.154184$ nm) na faixa 2θ , com incremento de $0,02^\circ$ e taxa de varredura de 1° /min, entre 20 e 80° . O equipamento utilizado é mostrado na Figura 3.3.

4.3 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A preparação para microscopia foi realizada segundo o seguinte procedimento: cada pastilha foi cortada em disco de diamante na seção transversal e posteriormente embutida em resina epóxi com a face de corte exposta. Então foi realizado polimento em lixa d'água de granulometria 1200 *mesh*, politriz rotatória utilizando pasta de diamante de 3 e 1 μm , e, por fim, politriz vibratória utilizando solução de alumina coloidal 0,3 μm . A fim de revelar os contornos de grão, cada amostra foi tratada termicamente a 50 °C abaixo de sua temperatura de sinterização por 20 minutos.

A Microscopia Eletrônica de Varredura foi utilizada a fim de se verificar a microestrutura de cada uma das amostras, além de auxiliar na determinação do tamanho de grão. O equipamento utilizado foi um Microscópio Eletrônico de Varredura FEI Inspect F50, análogo ao mostrado na Figura 3.4.

4.4 Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)

A Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET) foi realizada a fim de verificar o fenômeno de segregação de íon de modificador ao longo dos contornos de grão. Como o grupo já realizou tais análises em modificações de hematita com estanho [45,54], tal técnica somente foi utilizada para caracterização das amostras modificadas com antimônio.

A análise foi realizada num Microscópio Eletrônico de Transmissão FEI Titan Themis apresentado na Figura 3.5. As imagens foram tomadas em campo claro, ou *bright field* (BF) e campo escuro anular, ou *high-angle annular dark field* (HAADF). As análises elementares para visualização da segregação do modificador em contorno de grão foi realizada por espectroscopia de energia dispersiva (EDS). As imagens com exibição dos planos cristalográficos foram tomadas no modo Microscopia Eletrônica de Transmissão de Alta Resolução ou, *high resolution transmission electron microscopy* (HRTEM).

4.5 Caracterização Elétrica

Para a caracterização elétrica, inicialmente cada face da amostra foi polida em lixa d'água 1200 *mesh* até que fosse atingida a espessura aproximada de 1 mm. O diâmetro aproximado das amostras era de 11 mm. Contatos elétricos de ouro de área 0,19 cm² foram depositados por evaporação por feixe de elétrons em cada face polida. Medidas de campo elétrico x densidade de corrente foram realizadas com o uso de uma fonte de alta tensão Keithley 237 (Tektronix, EUA) idêntica à da Figura 3.6.

As medidas de espectroscopia de impedância no estado sólido foram realizadas em um equipamento Agilent 4294A análogo ao mostrado também na Figura 3.6, na faixa de frequência entre 40 Hz e 110 MHz, com uma amplitude de potencial de 5 mV.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Modificações de Hematita com Estanho

A partir de agora, as amostras de hematita sinterizadas a 1100 °C por 2 h a uma taxa de 10 °C/min modificadas com estanho serão denominadas 1100_SN, e as amostras sinterizadas a 1300 °C, respectivamente, serão denominadas 1300_SN, para fins de simplificação. As temperaturas de sinterização foram definidas da seguinte forma: a temperatura de 1300 °C foi utilizada a título de comparação com estudos anteriores do grupo de pesquisa. O tempo de patamar de 2 horas se mostrou suficiente para produzir corpos de densidade relativa superior a 95%, segundo testes anteriores realizados. Já a temperatura de 1100 °C também foi selecionada segundo testes realizados devido ao fato de que a microestrutura resultante do corpo policristalino sinterizado possuía tamanho médio de grão uma ordem de grandeza inferior, a fim de posteriormente verificar o efeito das propriedades elétricas sob tais condições.

Os resultados obtidos das análises de DRX para as pastilhas de hematita modificada com estanho são mostrados nas Figuras 5.1 (a) e (b) para as amostras 1100_SN e 1300_SN, respectivamente. Verifica-se que a fase hematita é indexada pela estrutura romboédrica R -3 c, de ficha cristalográfica 33-0664. Nas amostras com 5,0% m/m de estanho, em ambas as temperaturas, observa-se que há o aparecimento de uma fase secundária de cassiterita (indexada pela ficha cristalográfica 41-1445), cujos picos característicos estão representados por um asterisco na figura. Embora tal fase secundária ainda apareça à concentração de 4,0% m/m de estanho, na temperatura de 1100 °C, o estudo prosseguirá com esta amostra para verificar o efeito nas propriedades elétricas. Portanto, a partir de agora, as amostras com até 4,0% m/m de estanho serão caracterizadas.

Os resultados de densidade relativa calculados pelo método de Arquimedes estão representados na Figura 5.2. Devido à maior temperatura, o que fornece maior energia para difusão, as densidades relativas das amostras 1300_SN são obviamente maiores. Verifica-se que em todas as concentrações de modificador, para ambas as temperaturas de sinterização, os corpos

cerâmicos produzidos possuem densidade relativa superior a 96%, exceto para a amostra 1300_SN 4,0% m/m de estanho, cuja densidade cai abruptamente para aproximadamente 92%. Isso se deve a um defeito de prensagem que provavelmente foi desencadeado apenas nessa condição.

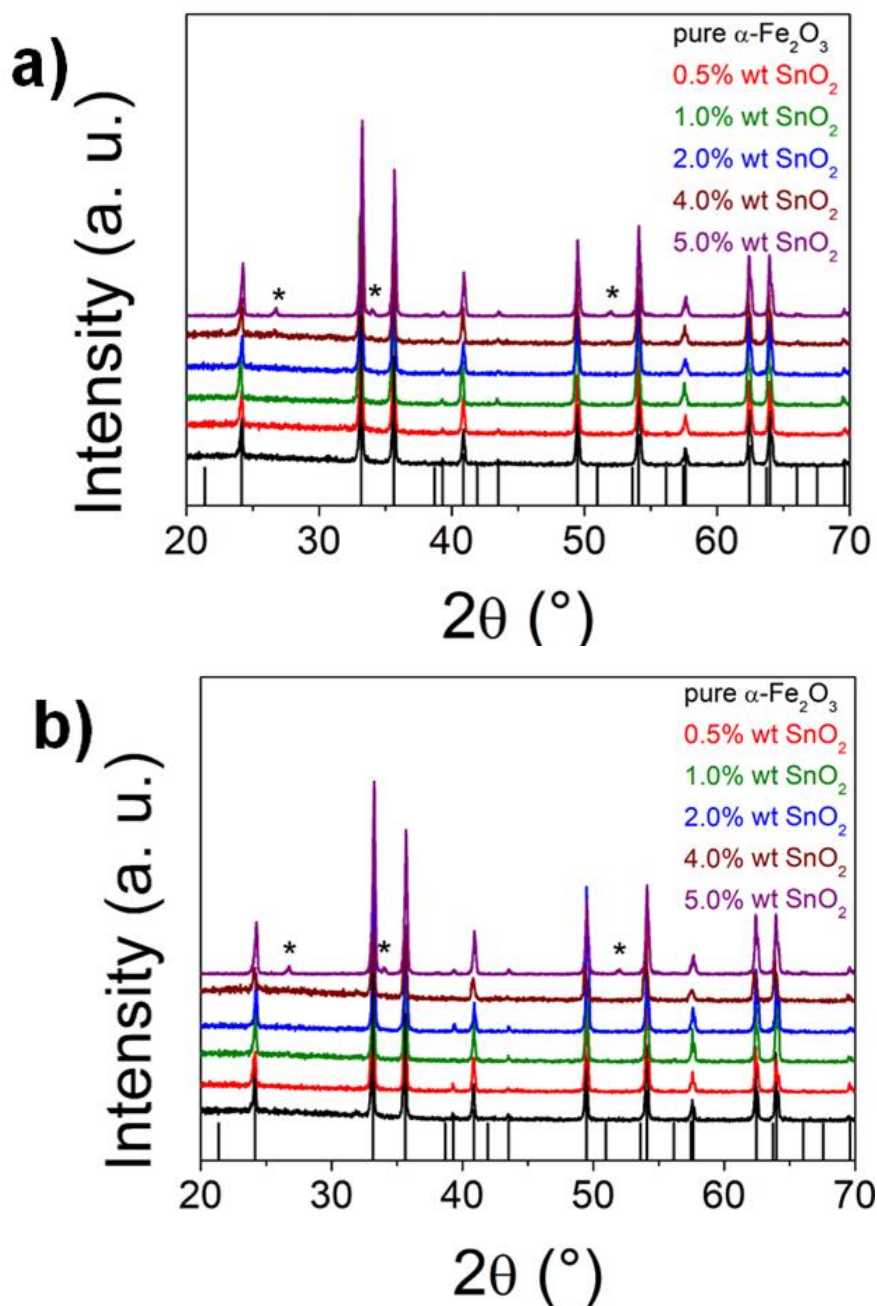


Figura 5.1 - DRX das amostras (a) 1100_SN e (b) 1300_SN. O padrão indexado é o PDF 33-0664 da $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Os picos indexados em asterisco correspondem ao padrão 41-1445 característico da cassiterita (SnO_2).

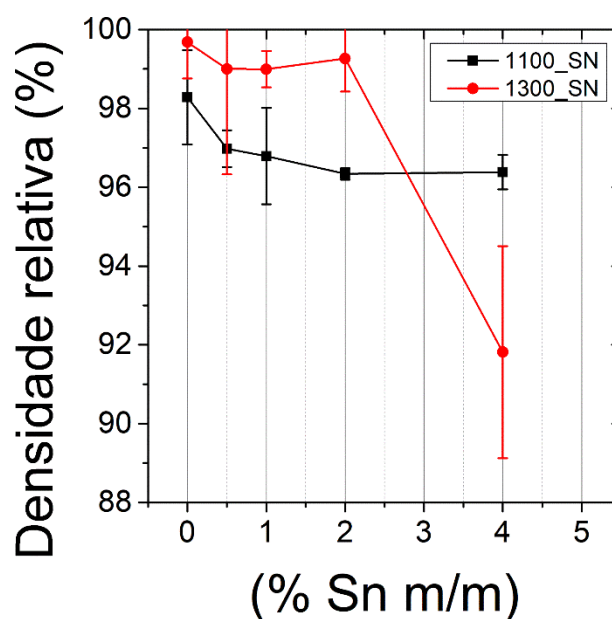


Figura 5.2 - Resultados das densidades relativas calculadas por método de Arquimedes para as amostras 1100_SN e 1300_SN.

Para verificar a microestrutura resultante das amostras em ambas as condições, foi realizada análise de microscopia eletrônica de varredura, utilizando o detector de elétrons retroespalhados, com uma tensão de aceleração de 5 kV. O contraste foi obtido pelo efeito das diferenças em orientações cristalográficas. O tamanho da amostra para o número de contagens foi $\Omega = 300$. O pós processamento das imagens, juntamente com a medição dos tamanhos médios foi realizado com auxílio do software ImageJ [55]. Pode-se observar que em ambas as condições de sinterização a microestrutura apresentada é típica de materiais cerâmicos, com grãos isotrópicos. Os resultados de MEV, juntamente com seus respectivos histogramas calculados para tamanho médio de grão, para as amostras 1100_SN estão mostrados na Figura 5.3. Já os resultados de MEV para as amostras 1300_SN são mostrados na Figura 5.4.

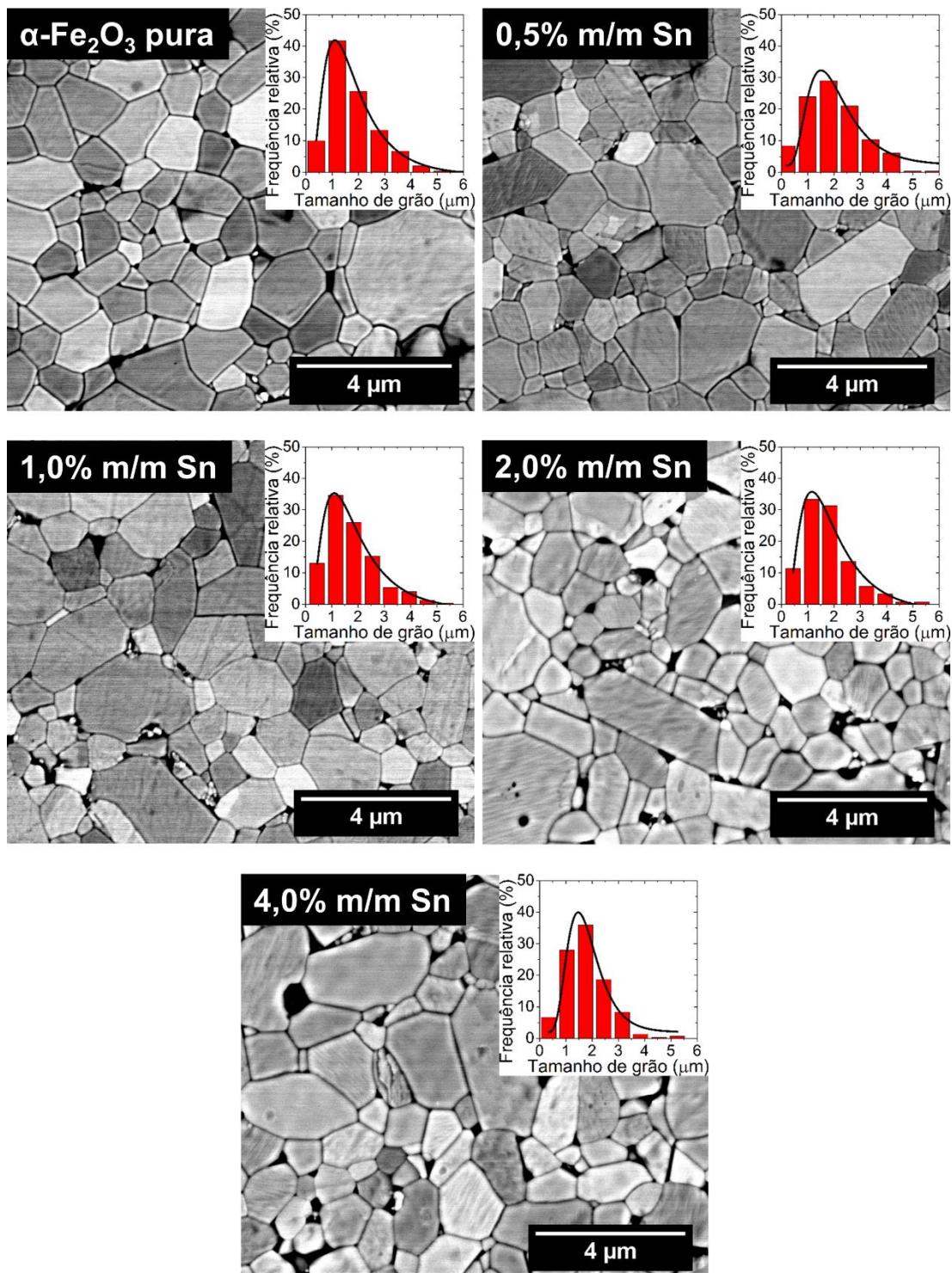


Figura 5.3 – Imagens de microscopia eletrônica de varredura obtidas para as amostras 1100_SN, pelo detector de elétrons retroespalhados. Os respectivos histogramas de tamanho de grão em função da frequência relativa estão destacados em cada imagem.

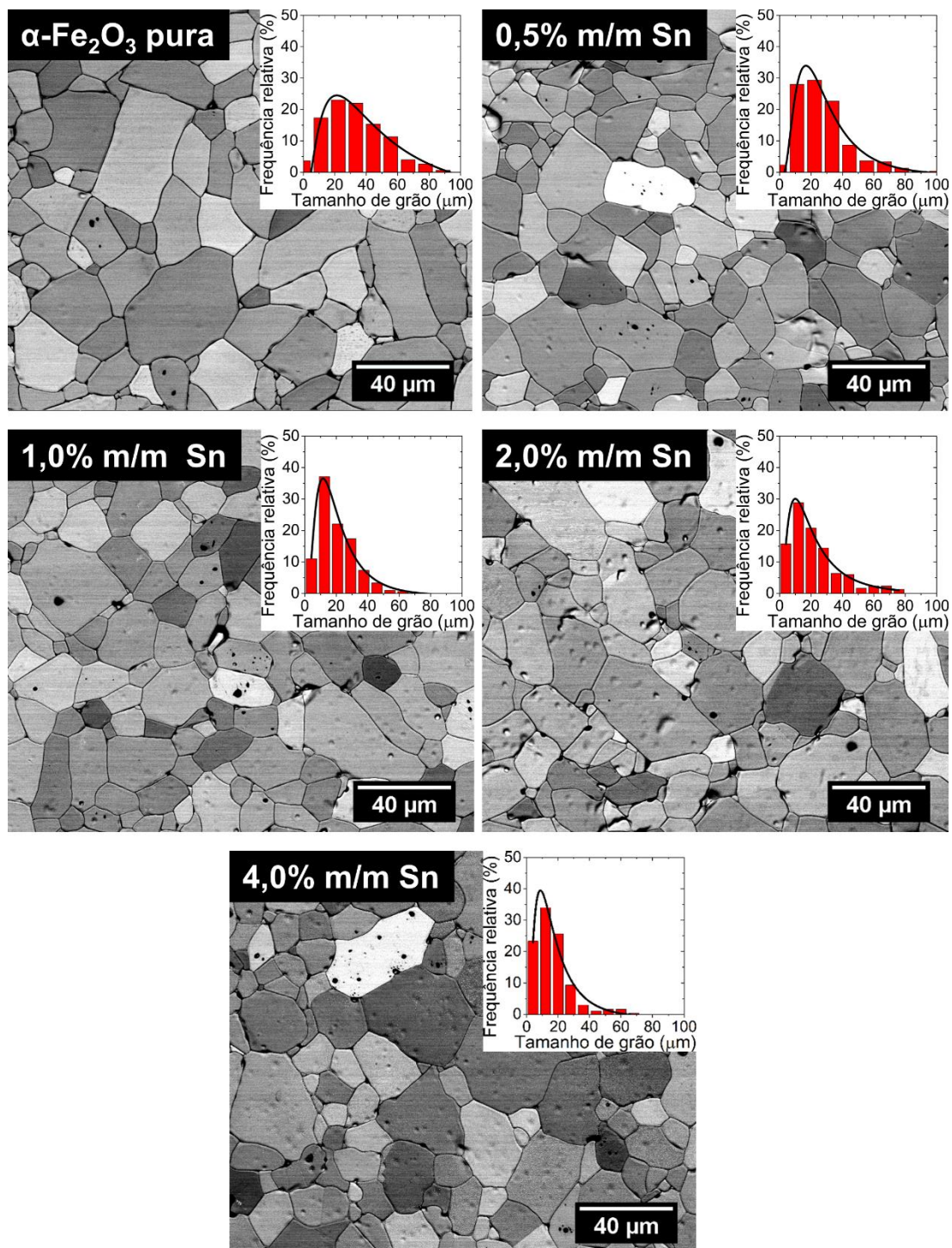


Figura 5.4 - Imagens de microscopia eletrônica de varredura obtidas para as amostras 1300_Sn, pelo detector de elétrons retroespalhados. Os respectivos histogramas de tamanho de grão em função da frequência relativa estão destacados em cada imagem.

Analogamente nas imagens são destacados os respectivos histogramas de tamanho de grão em função da frequência relativa. Nas amostras 1100_SN não há diferença significativa no tamanho médio de grão, mas nas amostras 1300_SN há uma tendência de diminuição do tamanho de partícula, sugerindo segregação de Sn⁴⁺ nos contornos, o que atua como barreira na cinética de crescimento de grão. Os resultados referentes a caracterizações anteriormente realizadas estão sumarizados na Tabela 5.1 para efeitos de visualização. Pode-se observar que a diferença na temperatura de sinterização possibilitou que o tamanho médio de grão variasse uma ordem de grandeza, quando comparadas as amostras 1100_SN e 1300_SN. Deve-se frisar que a distribuição de tamanhos médios de grão foram corrigidas pelo fator de 1,558 proposto por Mendelson para cerâmicas policristalinas [56].

Tabela 5.1 - Resultados de densidade relativa calculada pelo método de Arquimedes e tamanho médio de grão para as amostras 1100_SN e 1300_SN.

Amostra (% m/m SnO ₂)	Densidade relativa (%)		Tamanho médio de grão (μm)	
	1100_SN	1300_SN	1100_SN	1300_SN
0	98,3	99,7	1,6	47,8
0.5	97,0	99,0	1,9	25,8
1.0	96,8	99,0	1,7	18,9
2.0	96,3	99,3	1,7	18,4
4.0	96,4	91,9	1,7	15,4

Nas Figuras 5.5 e 5.6 seguem as análises j vs. EA varredura foi realizada utilizando passo de 50 mV. A fim de se obter as resistividades para cada uma das amostras, a região onde $E \rightarrow 0$ foi aproximada como linear. O coeficiente angular calculado é utilizado no cálculo da resistividade elétrica segundo a relação:

$$j = \frac{1}{\rho} E \quad (4.1)$$

Como esperado, em ambas as condições, as amostras exibem comportamento elétrico que parte de ôhmico e altamente resistivo da hematita pura, para não linear (não-ôhmico). Isto se deve ao fato de que a condutividade elétrica é controlada essencialmente pelos contornos de grão. Na amostra 1100_SN 4,0% m/m Sn, observa-se um pequeno aumento na resistividade, o que sugere formação de fase secundária em baixa concentração, como explicado anteriormente durante a análise de difração de raios-X, o que aumentou sensivelmente a resistividade. Tal comportamento não é verificado na amostra 1300_SN de mesma concentração. Uma explicação seria que, em maiores temperaturas, há uma maior energia para difusão, estabelecendo uma nova condição de equilíbrio para dissolução de soluto. Portanto, a esta temperatura, espera-se um maior limite de solubilidade, o que permite que uma maior quantidade de SnO_2 seja dissolvida na hematita.

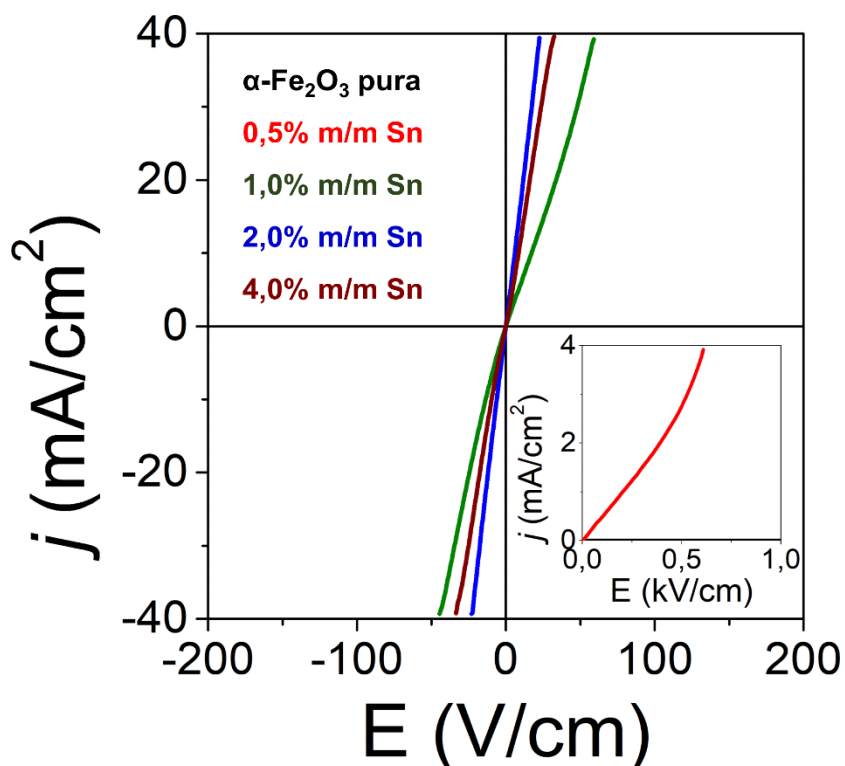


Figura 5.5 – Medidas de corrente x tensão para as amostras 1100_SN. Em destaque estão as amostras com menor concentração de modificador, cuja região de varredura do campo elétrico é mais larga.

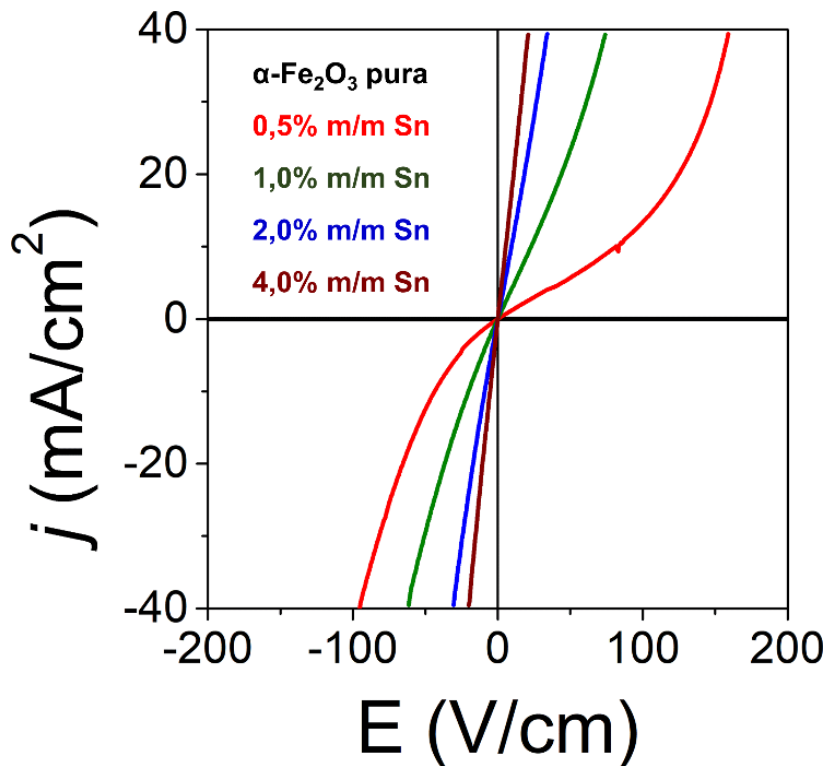
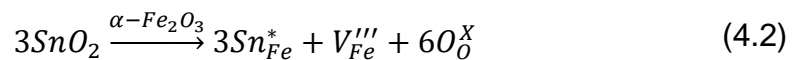
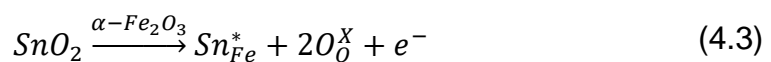


Figura 5.6 – Medidas de corrente x tensão para as amostras 1300_SN.

De acordo com a química de defeitos, pode-se tentar compreender o mecanismo que leva a um aumento na condutividade elétrica neste caso. No caso da dopagem, conforme ela ocorre, cátions Sn^{4+} substituem Fe^{3+} na rede. Devido a estas mudanças na carga elétrica, defeitos devem ser gerados a fim de que o material mantenha a neutralidade de cargas segundo a Equação 4.2:



Esta equação pode ser reescrita na forma de compensação eletrônica:



E reescrevendo a equação nesta forma, pode-se observar que a formação de um elétron extra, por compensação de cargas, introduz elétrons nas vizinhanças dos sítios Fe^{3+} , possibilitando a redução de Fe^{3+} para Fe^{2+} ,

aumentando substancialmente a condutividade da hematita [18] segundo a relação:



Adicionalmente, o tratamento em atmosfera de N₂ promove formação de vacâncias de oxigênio, melhorando as interfaces sólido-sólido, favorecendo a coleta e transporte de cargas [57].

No entanto, uma hipótese alternativa é proposta devido ao fato de que a segregação de íons estanho já foi comprovada neste sistema em trabalhos anteriores do grupo de pesquisa [32,45,54]. A baixa condutividade elétrica da hematita é atribuída à presença de cargas negativas superficiais de oxigênio nos contornos, formados durante o resfriamento após a sinterização, causando a formação de barreiras do tipo Schottky. A formação de cargas positivas associadas à modificação com estanho e ao tratamento térmico em atmosfera (respectivamente, Sn_{Fe}^* e V_O^{**}) permite diminuir a concentração de tais cargas negativas nas interfaces, diminuindo conseqüentemente a altura da barreira de potencial e, assim, melhorando a condutividade [45]. Como já reportado, tal modulação das propriedades dos contornos de grão pelo conhecimento adquirido deste fenômeno pode ser possível, mudando o paradigma associado às interfaces sólido-sólido e sua influência nas propriedades elétricas. Estes resultados sugerem que, mesmo em condições de história térmica diferente, o efeito de segregação é pronunciado de modo a influenciar profundamente nas propriedades elétricas da hematita.

De posse destas informações, relacionando os dados microestruturais com as análises corrente x tensão, tem-se os resultados apresentados na Tabela 5.2.

Tabela 5.2 – Resultados das caracterizações anteriores (densidade relativa e MEV) agregados aos dados calculados de resistividade elétrica das amostras 1100_SN e 1300_SN.

Amostra (% m/m SnO ₂)	Densidade relativa (%)		Tamanho médio de grão (μm)		Resistividade elétrica (Ω cm)	
	1100_SN	1300_SN	1100_SN	1300_SN	1100_SN	1300_SN
0	98,3	99,7	1,6	47,8	2,31x10 ¹¹	1,17x10 ⁹
0,5	97,0	99,0	1,9	25,8	2,09x10 ⁵	7,18x10 ³
1,0	96,8	99,0	1,7	18,9	1,59x10 ³	2,20x10 ³
2,0	96,3	99,3	1,7	18,4	6,21x10 ²	9,43x10 ²
4,0	96,4	91,9	1,7	15,4	1,02x10 ³	5,40x10 ²

A fim de aprofundar o estudo e quantificar as propriedades elétricas de grão e contorno, foi realizada uma análise SSIS nas duas amostras mais condutoras em ambas as temperaturas de sinterização. A condição escolhida foi 2,0% m/m Sn, devido à formação de fase secundária ter causado diminuição da condutividade na amostra 1100_SN 4,0% m/m Sn.

Cerâmicas policristalinas cujas propriedades elétricas são controladas pelos contornos de grão podem ser descritas pelo modelo BLM (do inglês *brick layer model*). Em trabalhos anteriores, o sistema foi tratado como um circuito RC em série deslocados da origem. O deslocamento em altas frequências é definido como a resistência pura de grão, e o semicírculo em sequência denotava as componentes capacitiva e resistiva do contorno de grão, devido ao efeito de segregação de íons estanho [45,54].

Segundo à relação entre número de grão e espessura, tem-se:

$$L = n G \quad (4.5)$$

onde L é a espessura da amostra, n é o número de grãos em série e G , o tamanho médio de grão. Portanto, temos que a amostra 1100_SN possui um número de grão maior que a análoga 1300_SN, mantendo a espessura constante, e sabendo-se que o tamanho médio de grão é uma ordem de grandeza menor na primeira. Isso denota uma maior área de contornos.

A Figura 5.7 mostra o gráfico de Nyquist normalizado em relação ao número de grão “n” das amostras 2,0% m/m Sn 1100_SN e 1300_SN. O *fitting* foi calculado com o software ZView [58]. Como esperado, o deslocamento em relação à origem representa a resistência pura do grão. Porém, a impedância apresenta dois semicírculos em médias frequências referentes ao contorno de grão, um fenômeno até então não observado. Isso pode ter ocorrido pela existência de duas populações de contorno de grão com propriedades elétricas distintas, o que reforça a hipótese que de uma dessas populações apresenta caminhos preferenciais (de menor resistência) para a condução eletrônica, cujo fenômeno ainda não havia sido explorado pelo grupo de pesquisa.

Na Figura 5.8 estão apresentados os gráficos de Bode e ângulo de fase para as amostras 1100 e 1300_SN. Como pode ser visualizado diretamente, para a amostra 1100_SN, o pico referente à variação do ângulo de fase em função do logaritmo da frequência não é simétrico, corroborando o fato de ter sido utilizado um circuito equivalente com duas componentes RC com constantes de tempo distintas.

O circuito equivalente proposto está representado na Figura 5.9. Em ambas as amostras os semicírculos obtidos no gráfico de Nyquist estão deformados, confirmando as dispersões anômalas de frequência causadas pela policristalinidade [59], justificando, portanto, a utilização de um CPE (do inglês *constant phase element*) para explicar a componente capacitiva de cada uma das contribuições.

Como a microestrutura do material não apresenta heterogeneidades tanto no tamanho quanto na forma dos grãos (neste caso a resistência referente à contribuição do contorno é menor do que aquela prevista pelo modelo [60]), o modelo BLM pode ser aplicado para avaliar o comportamento elétrico do material.

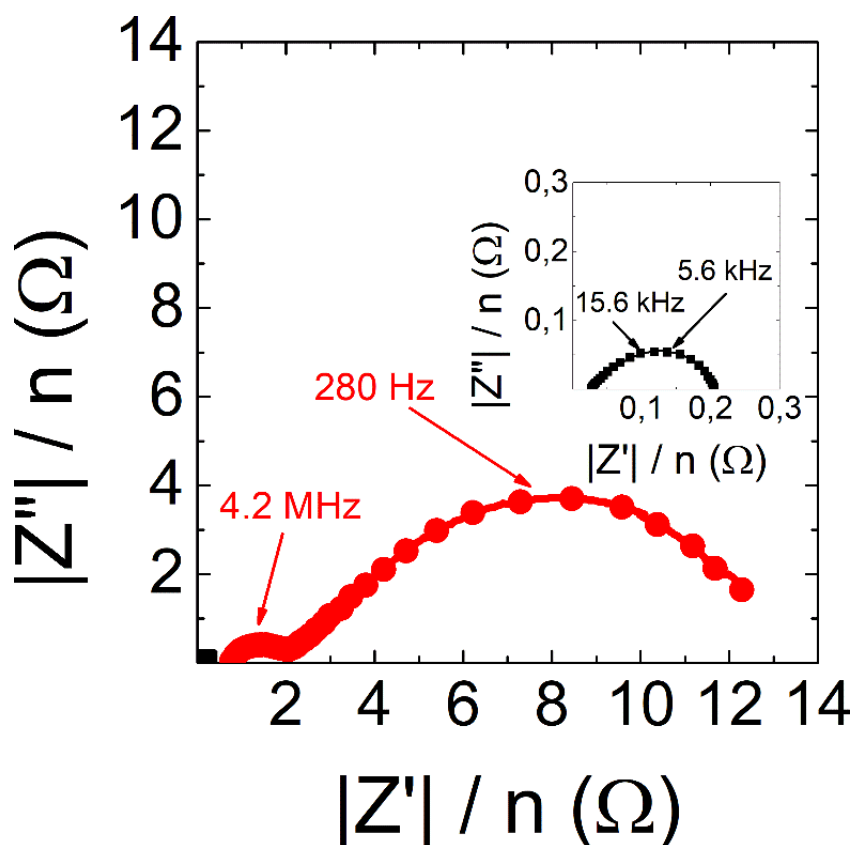


Figura 5.7 - Resultados obtidos na análise de espectroscopia de impedância no estado sólido para as amostras 2,0% m/m Sn 1100_SN (em preto) e 1300_SN (em vermelho).

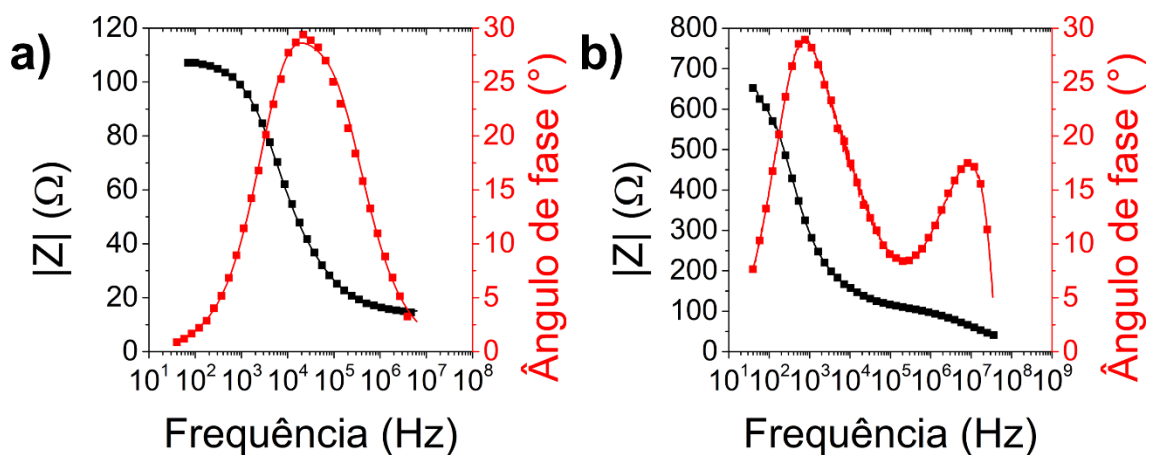


Figura 5.8 – Gráficos de Bode e ângulo de fase para as amostras 1100_SN (a) e 1300_SN (b) com 2,0% m/m de SnO₂.

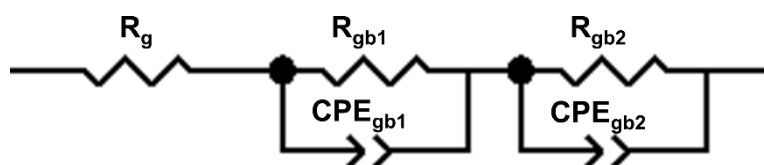


Figura 5.9 - Circuito equivalente proposto para a análise dos sistemas por SSIS. R_g representa a resistência de grão, R_{gb1} e CPE_{gb1} a resistência e o elemento de fase da primeira componente do contorno de grão, respectivamente; R_{gb2} e CPE_{gb2} a resistência e o elemento de fase constante da segunda componente do contorno, respectivamente.

Os parâmetros calculados pela análise de SSIS normalizados por “n” estão apresentados na Tabela 5.3. Verifica-se que, com a etapa de normalização, os parâmetros da amostra 1100_SN apresentam valores muito menores. A condição de normalização indica que, embora o número de grãos em série (e, por consequência, o número de interfaces) seja maior a 100 °C, a resistência total de contornos é menor. Esta informação estatística denota que, para uma maior área de contornos, é mais provável que elétrons fluam através de um caminho preferencial na amostra, que seria a população com menor resistência de contorno de grão.

Tabela 5.3 – Parâmetros calculados pela análise de SSIS das amostras 1100_SN e 1300_SN 2,0% m/m SnO₂.

Amostra	R_g/n (Ω)	R_{gb1}/n (Ω)	$CPE_{gb1}-$ T/n (F)	$CPE_{gb1}-$ P	R_{gb2}/n (Ω)	$CPE_{gb2}-$ T/n (F)	$CPE_{gb2}-$ P	χ^2
1100_SN 2,0% m/m SnO ₂	0,02	0,14	$7,87 \times 10^{-9}$	0,78	0,03	$6,55 \times 10^{-9}$	0,75	$9,38 \times 10^{-4}$
1300_SN 2,0% m/m SnO ₂	0,76	1,33	$4,75 \times 10^{-8}$	0,55	9,88	$2,09 \times 10^{-7}$	0,66	$3,44 \times 10^{-3}$

Tal hipótese é condizente com o estudo de Emtage [61] sobre o comportamento de um varistor espesso no qual a redução do *onset* de ruptura da barreira de potencial é proporcional ao número de vizinhos de um dado grão, já que a condução é geralmente em direção do campo aplicado médio.

Em princípio, as diferenças encontradas nas constantes de tempo podem ser relacionadas a distintas estruturas de contornos de grão originadas pela história térmica. Duas hipóteses são plausíveis para explicar esse fenômeno: diminuição na barreira Schottky devido à aniquilação entre cargas negativas superficiais de oxigênio e os defeitos originados pela substituição de ferro por estanho na rede, como já sugerido anteriormente [45], ou estados eletrônicos não degenerados criados pela dopagem [62]. Isto novamente indica diferentes populações de contorno de grão causadas, por diferentes histórias térmicas, e na verdade, uma maior temperatura de sinterização causa a separação das duas constantes de tempo em direção a menores frequências angulares, como mostrado na Figura 5.7.

Para avaliar mais profundamente tais populações de contornos, os tempos de relaxação foram calculados a partir da frequência correspondente ao máximo da impedância imaginária *versus* frequência angular de acordo com a seguinte relação:

$$\tau = \frac{2\pi}{\omega} \quad (4.6)$$

Os resultados são mostrados na Tabela 5.4. É observado que para a amostra 1100_SN, como esperado, os tempos de relaxação estão na mesma ordem de magnitude devido a capacitâncias similares e, para a amostra 1300_SN, os tempos são distintos, corroborando a hipótese de separação em duas populações distintas de contornos de grão conforme a temperatura de sinterização aumenta. A diferença em ordens de magnitude das duas amostras pode ser associada aos tamanhos de grão.

Tabela 5.4 – Tempos de relaxação τ calculados pela Equação 4.6, correspondentes ao máximo da impedância imaginária versus frequência angular para as amostras 1100 e 1300 _SN.

Amostra (2,0 % m/m SnO₂)	Tempo de relaxação τ (s) para o contorno 1	Tempo de relaxação τ (s) para o contorno 2
1100_SN	$4,03 \times 10^{-4}$	$11,20 \times 10^{-4}$
1300_SN	$1,50 \times 10^{-6}$	$2,24 \times 10^{-2}$

O fato de que a 1300 °C os dois tempos de relaxação são separados por seis ordens de grandeza pode ser associado à aparição de um processo lento de condução referente ao contorno de grão 2 (em baixas frequências angulares) devido à alteração na história térmica. Tal processo pode ser avaliado como uma menor probabilidade de um elétron encontrar um caminho ótimo na região das interfaces devido ao maior tamanho médio de grão. Para ilustração, assim como o estudo de capacitores, um tempo de relaxação mais rápido implica em menor tempo de carga e descarga. Assim, isso implica que quanto menor o tempo de relaxação, provavelmente o transporte de cargas é mais rápido.

Como mostrado, tal componente mais lenta é deletéria às propriedades de condutividade na amostra 1300_SN, já que é associado à maior resistência elétrica observada no gráfico de Nyquist e aos parâmetros de *fitting*. Como esperado, este mais que compensa a existência do processo rápido de 1,50 μ s (que é o menor tempo de relaxação dentre os componentes analisados), sendo, portanto, crítico para as propriedades elétricas.

Portanto, o presente estudo complementa a discussão sobre propriedades elétricas de acordo com a conhecimento estabelecido dos contornos de grão controlando as propriedades elétricas através da formação de barreiras de potencial, agregando informações importantes quanto à natureza de diferentes propriedades elétricas para diferentes tipos de contornos de grão. Pode ser observado que uma menor temperatura de sinterização, mesmo

gerando uma maior área de interfaces, pode ser benéfica ajustando finamente os parâmetros de história térmica e adição controlada de elementos na rede da hematita (o que denota diferentes efeitos de segregação e, ainda, diferentes estruturas de contorno de grão). A utilização de modificadores para a hematita em menores temperaturas se mostra viável no caso particular do estanho, visto que uma das dificuldades na utilização do Sn é que este requer altas temperaturas na incorporação [63].

5.2 Modificações de Hematita com Boro, Titânio, Zinco e Zircônio

A fim de se verificar o comportamento de outros modificadores para a hematita nas propriedades elétricas, foi utilizada a concentração que representou a condição otimizada com a utilização de Sn (no caso, 2,0% m/m) para um pequeno estudo com outros modificadores. Os candidatos selecionados foram B, Ti, Zn e Zr.

Analogamente à seção anterior, primeiramente as amostras foram caracterizadas segundo suas densidades relativas calculadas pelo método de Arquimedes. Os resultados são mostrados na Figura 5.10. Observa-se que de maneira geral, assim como na utilização do estanho, as sinterizações a 1300 °C apresentam maior densidade relativa que as realizadas a 1100 °C. No entanto, na condição específica da amostra modificada com Zr sinterizada a 1300 °C, ocorreu novamente o defeito interno de prensagem, o que fez com que sua densidade caísse para valores próximos de 90%.

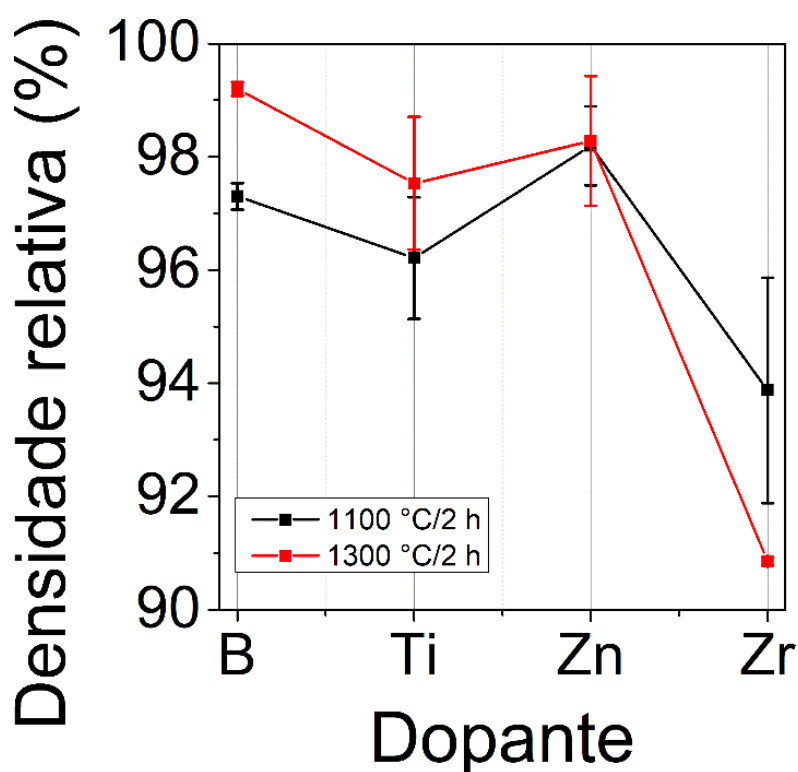


Figura 5.10 – Densidades relativas das amostras de hematita policristalina modificadas com B, Ti, Zn e Zr sinterizadas a 1100 e 1300 °C/2h.

As amostras foram posteriormente caracterizadas por DRX, cujos difratogramas estão apresentados nas Figuras 5.11 e 5.12. Observa-se que nos casos das modificações utilizando B e Ti, nenhuma fase secundária foi indexada além da estrutura R -3 c da ficha cristalográfica 33-0664 da hematita, para ambas as temperaturas de sinterização. Já a modificação com Zn apresentou, além da hematita como fase principal, a estrutura secundária $ZnFe_2O_4$, de grupo espacial F d -3 m Z, indexada pela ficha cristalográfica 82-1042, em ambas as temperaturas de sinterização. Segundo o diagrama de fases obtido para o sistema Fe_2O_3 -ZnO, a composição selecionada está no campo onde a mistura entre as fases hematita e a estrutura espinélio $ZnFe_2O_4$ é estável [64]. Como esta é a fase estável em altas temperaturas, segundo o diagrama de equilíbrio, a sua quantidade aparentemente aumenta, de acordo com o aumento da intensidade dos picos referentes à $ZnFe_2O_4$ em 1300 °C. No caso da modificação com Zr, apenas a amostra sinterizada a 1100 °C/2 h apresentou uma estrutura secundária, no caso a P 42/n m c Z do ZrO_2 , indexada pela ficha cristalográfica 50-1089.

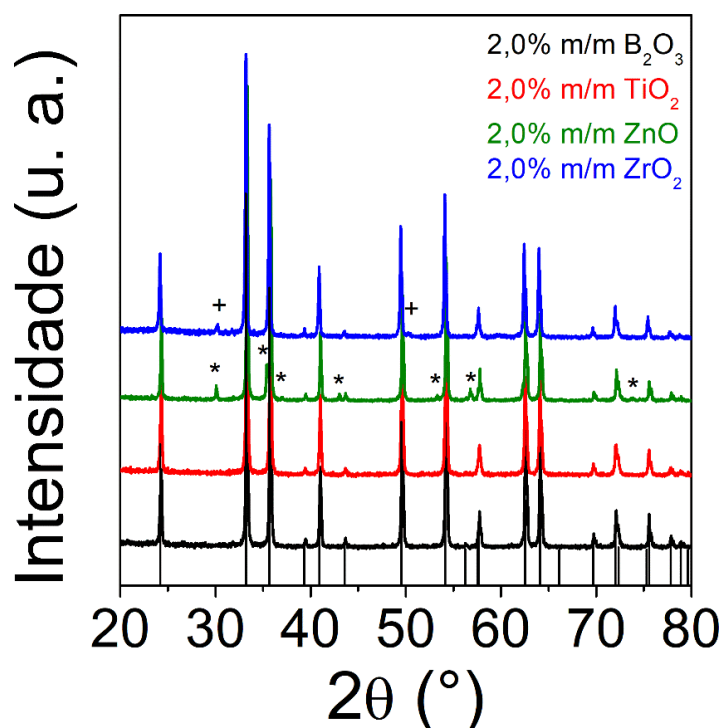


Figura 5.11 - Resultados de DRX das amostras modificadas com 2,0% m/m B, Ti, Zn e Zr sinterizadas a 1100 °C/2 h. O padrão indexado é a fase hematita de

ficha cristalográfica 33-0664. Os asteriscos representam a fase ZnFe_2O_4 , cuja ficha cristalográfica é 82-1042. Os símbolos “+” representam a fase ZrO_2 de ficha cristalográfica 50-1089.

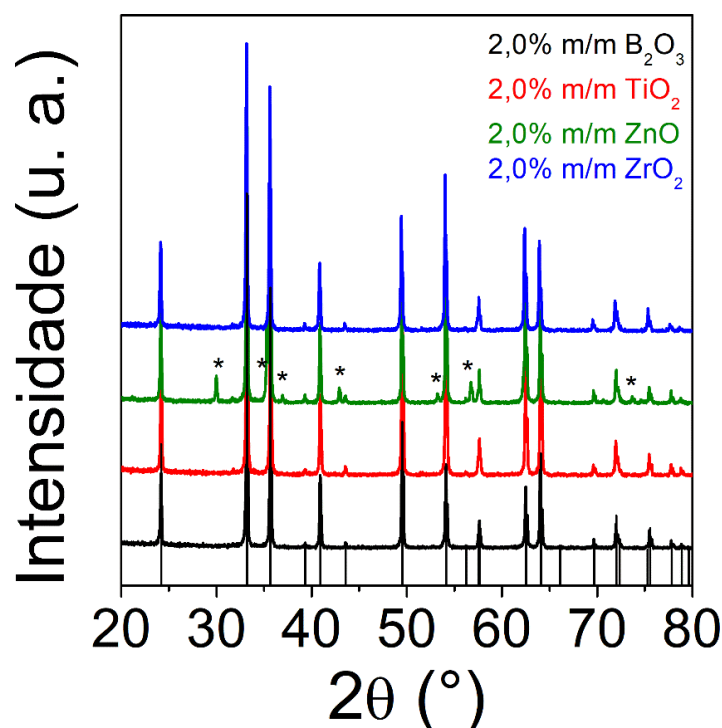


Figura 5.12 - Resultados de DRX das amostras modificadas com 2,0% m/m B, Ti, Zn e Zr sinterizadas a 1300 °C/2 h. O padrão indexado é a fase hematita de ficha cristalográfica 33-0664. Os asteriscos representam a fase ZnFe_2O_4 , cuja ficha cristalográfica é 82-1042.

Os resultados de MEV para as amostras modificadas a 1100 °C/2 h estão mostrados na Figura 5.13, juntamente com os respectivos histogramas relativos ao cálculo de tamanho médio de grão. Pode-se observar que todas as amostras em tal condição apresentam microestruturas cerâmicas típicas. As amostras modificadas com zinco e zircônio apresentam regiões contrastadas, que são as fases secundárias obtidas pela análise DRX. Em ambos os casos, tais fases (ZnFe_2O_4 e ZrO_2 , respectivamente), por possuírem maior peso atômico, geram um maior sinal no detector de elétrons retroespalhados, aparecendo com maior brilho. Na amostra modificada com zircônio, o contraste é maior pois a diferença de peso atômico entre Zr e Fe é grande. No caso da modificação com Zn, a

diferença de peso atômico entre a hematite e a ferrita de zinco é menor, por isso o contraste só aparece em maiores tensões de aceleração do feixe de elétrons. Tal destaque é mostrado na Figura 5.14, onde é apresentado uma região destacada na amostra de hematita modificada com zinco obtida pelo detector de elétrons retroespalhados a 30 kV.

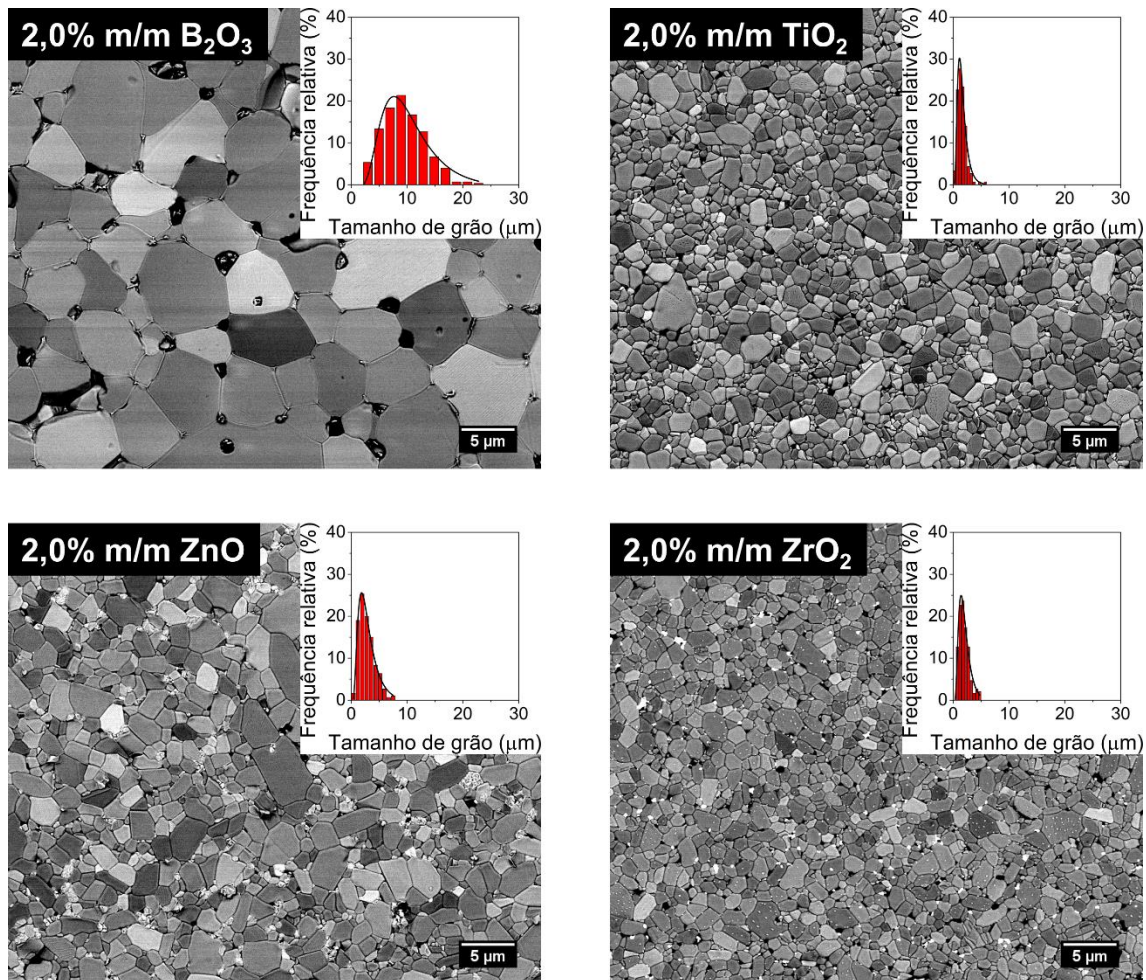


Figura 5.13 – Microestruturas das amostras de hematita modificadas com 2,0% m/m de boro, titânio, zinco e zircônio, sinterizadas a 1100 °C/2 h, obtidas por microscopia eletrônica de varredura, com o detector de elétrons retroespalhados.

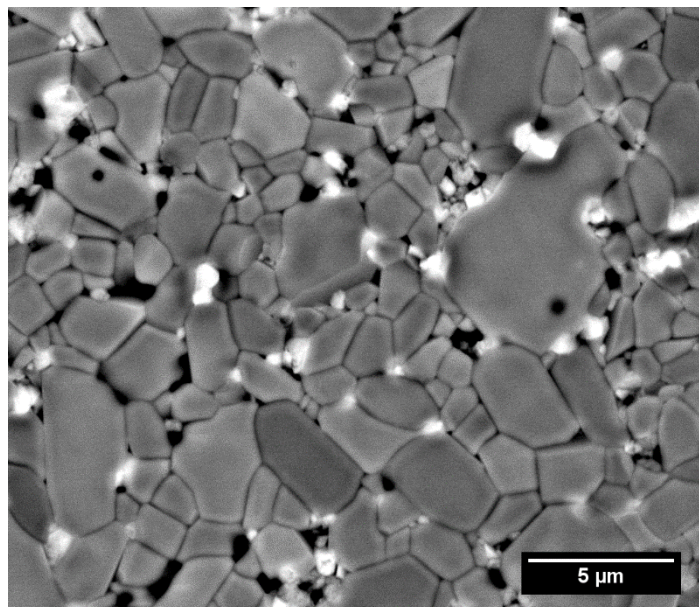


Figura 5.14 – Amostra de hematita modificada com 2,0% m/m de zinco sinterizada a 1100 °C/2 h. Imagem de MEV adquirida com o detector de elétrons retroespalhados a uma tensão de aceleração de 30 kV.

Na Figura 5.15, analogamente são mostrados os resultados de MEV para as amostras modificadas e sinterizadas a 1300 °C/ 2 h. Pode-se observar, assim como nas modificações com estanho apresentadas no subcapítulo anterior, a diferença de tamanho de grão em uma ordem de grandeza entre as duas condições de sinterização. Como na condição anterior, pode-se observar a presença de fase secundária ferrita de zinco na amostra modificada com Zn, cujo destaque está presente na Figura 5.16, numa imagem de microscopia eletrônica adquirida com uma tensão de 30 kV. Na imagem modificada com 2,0% m/m de zircônio ainda aparecem regiões de maior contraste, que podem ainda ser referentes à fase secundária de ZrO_2 , embora tal fase não tenha aparecido no difratograma de raios-X para esta temperatura. Isto pode ser explicado pela hipótese de que esta esteja presente em menor quantidade do que na temperatura anterior, o que ocasionou sua não detecção pela análise DRX.

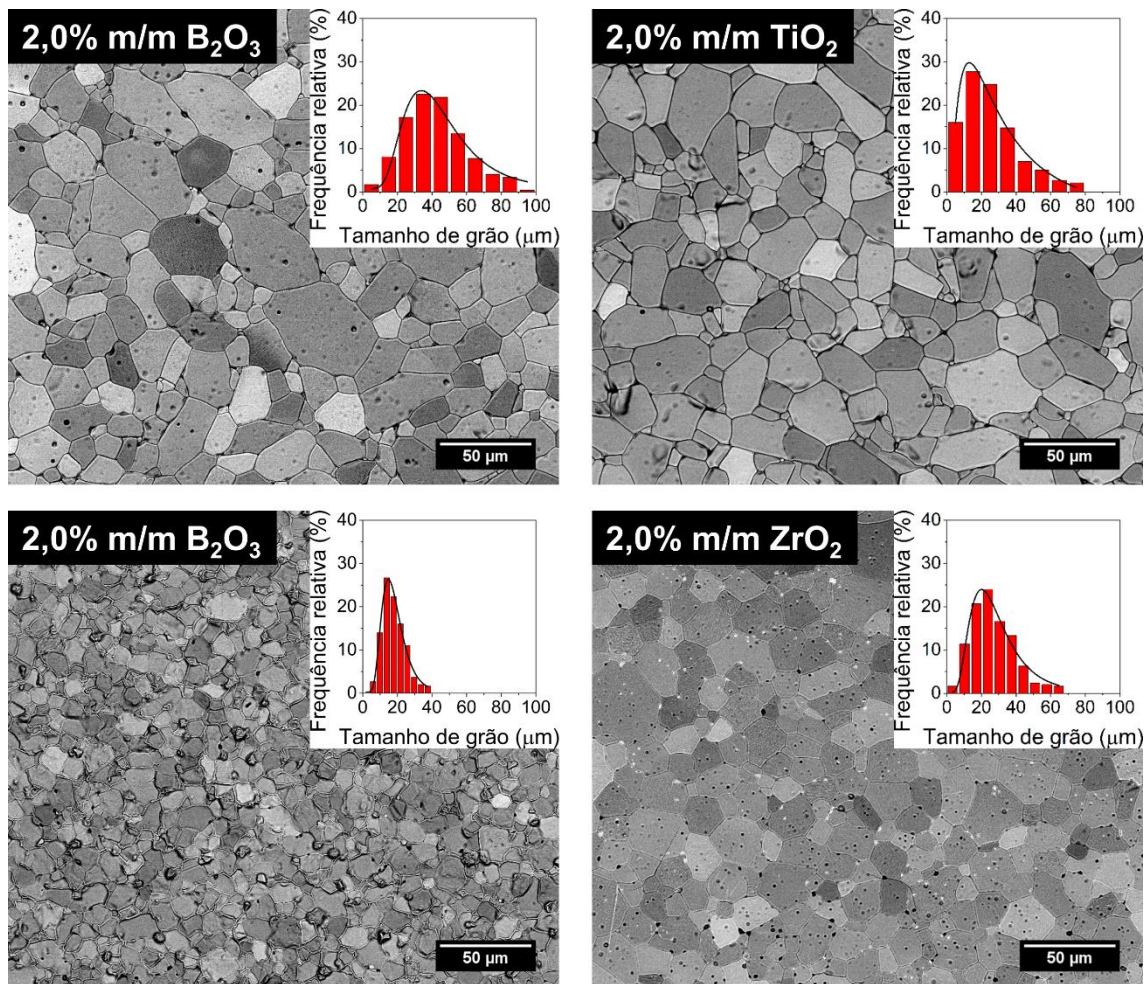


Figura 5.15 - Microestruturas das amostras de hematita modificadas com 2,0% m/m de boro, titânio, zinco e zircônio, sinterizadas a 1100 °C/2 h, obtidas por microscopia eletrônica de varredura.

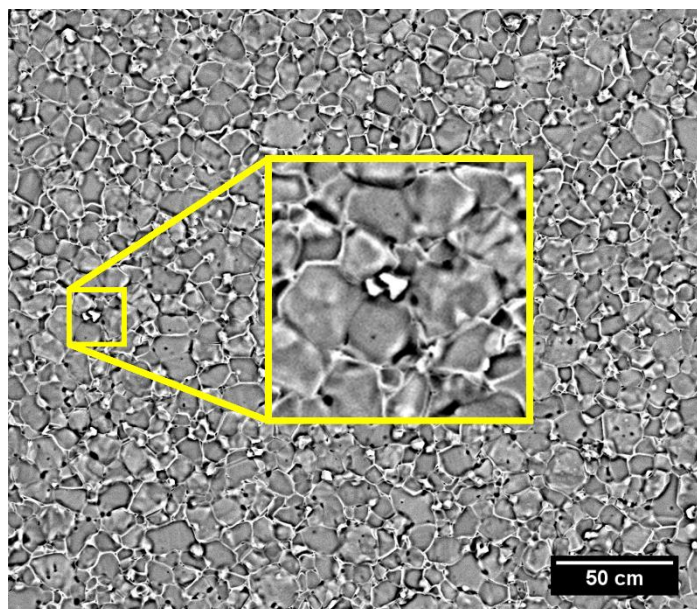


Figura 5.16 – Imagem obtida por MEV da amostra de hematita modificada com 2,0% m/m de zinco sinterizada a 1300 °C/2 h, obtida a uma tensão de 30 kV no detector de elétrons retroespalhados. Em destaque está uma região de maior contraste que corresponde à fase secundária $ZnFe_2O_4$.

Na Figura 5.17 e 5.18 estão apresentados os resultados das medidas tensão x corrente para as amostras modificadas sinterizadas a 1100 °C e 1300 °C/2 h, respectivamente. Em ambas as condições pode-se observar um padrão de comportamento: as amostras modificadas com boro e zinco exibem comportamento ôhmico e altamente resistivo, enquanto as modificações com titânio e zircônio apresentam comportamento não-ôhmico, corrente de ruptura próxima a 40 mA/cm² o que denota um aumento substancial na condutividade elétrica. Tomando como base o fenômeno de segregação em direção aos contornos de grão da hematita, pode-se tecer os seguintes comentários: no caso de ambas as modificações com Ti e Zr, estas apresentam efeito similar à modificação com Sn. A criação de defeitos do tipo Ti_{Fe}^* e Zr_{Fe}^* , além da criação de vacâncias de oxigênio V_O^{**} pela utilização de tratamento térmico em atmosfera inerte de nitrogênio é capaz de diminuir a resistividade associada às barreiras de Schottky formadas nos contornos devidas principalmente a cargas negativas. Portanto, a utilização de ambos os modificadores apresenta um fenômeno similar ao estanho. De maneira quantitativa, o pior desempenho das

modificações com zircônio pode ser atribuído à presença da fase secundária ZrO_2 em ambas as temperaturas de sinterização.

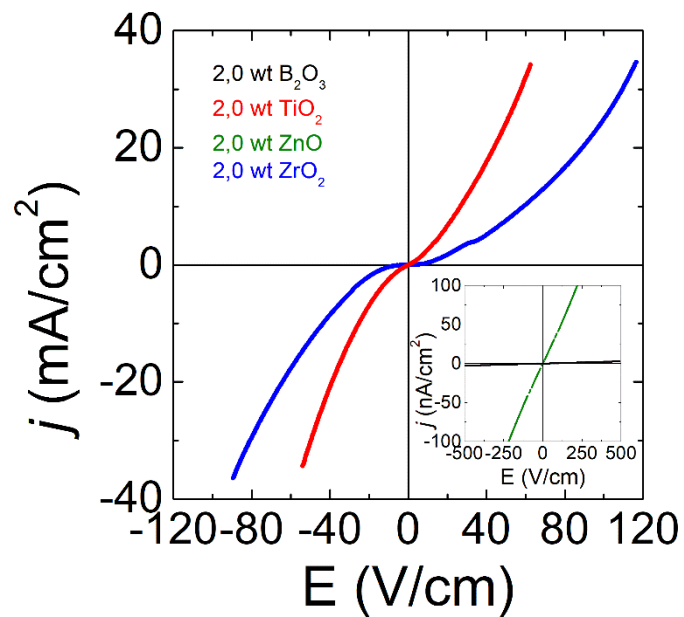


Figura 5.17 - Medidas de corrente x tensão para as amostras modificadas com boro, titânio, zinco e zircônio sinterizadas a 1100 °C/2 h.

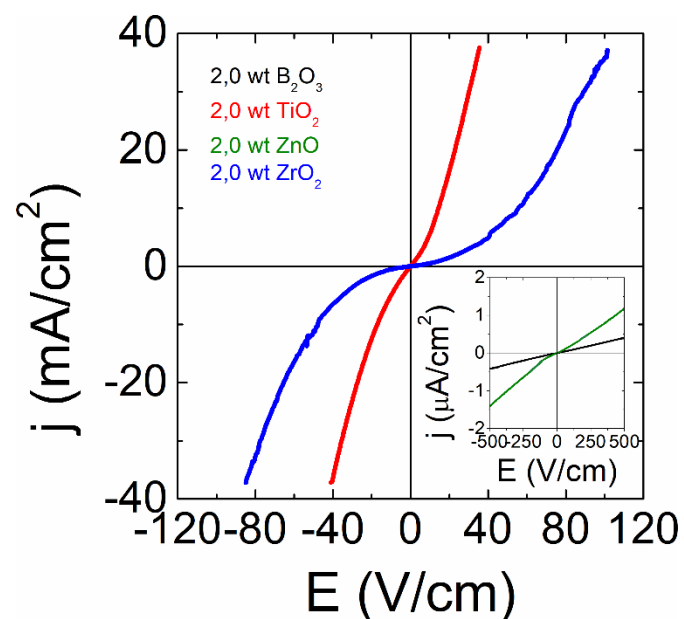


Figura 5.18 - Medidas de corrente x tensão para as amostras modificadas com boro, titânio, zinco e zircônio sinterizadas a 1100 °C/2 h.

Os resultados das caracterizações anteriores, juntamente com a resistividade calculada para cada uma das amostras, estão mostrados na Tabela 5.5.

Tabela 5.5 - Resultados das caracterizações anteriores (densidade relativa e MEV) agregados aos dados calculados de resistividade elétrica das amostras modificadas com boro, titânio, zinco e zircônio.

Amostra (2,0 % m/m)	Densidade relativa (%)		Tamanho médio de grão (μm)		Resistividade elétrica ($\Omega\text{ cm}$)	
	1100 °C	1300 °C	1100 °C	1300 °C	1100 °C	1300 °C
B ₂ O ₃	97,3	99,2	9,6	41,3	2,56x10 ¹¹	1,36x10 ⁹
TiO ₂	96,2	97,5	1,5	30,5	5,56x10 ³	2,28x10 ³
ZnO	98,2	98,3	2,6	17,1	2,44x10 ⁹	6,99x10 ⁸
ZrO ₂	93,9	90,1	1,9	25,9	1,09x10 ⁵	2,48x10 ⁴

Devido à geração de defeitos estruturais discutidos acima, que servem para neutralizar as cargas negativas presentes nos contornos de grão, diminuindo o tamanho da barreira de potencial associado às resistências de contorno, a escolha da utilização de Ti e Zr como modificadores se mostra apropriada. No entanto, no caso das modificações com boro e zinco, como as valências dos elementos nos óxidos utilizados são diferentes, explicações adicionais devem ser utilizadas a fim de identificar o comportamento elétrico característico de cada uma.

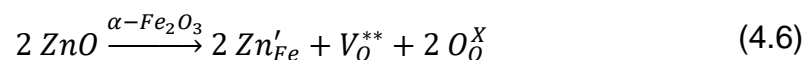
A utilização de óxido de boro como modificador inicialmente pode ser atribuída ao seu baixo ponto de fusão (450 °C), podendo auxiliar na densificação. A formação de tal fase pode ainda explicar o porquê de tal modificação exibir os maiores números de tamanho médio de grão: como há uma fase de baixo ponto de fusão, o mecanismo de sinterização responsável pela densificação é favorecido. No entanto, a partir de um certo ponto não ocorre mais tal mecanismo, e o mecanismo a ser favorecido é o de crescimento de grão.

No entanto, do ponto de vista de propriedades elétricas, há trabalhos envolvendo a utilização de boro como modificador: no trabalho de Ahn e

colaboradores é proposta uma co-dopagem com íons metálicos (Sn^{4+} e Ti^{4+}) com boro a fim de suprimir o número de íons metálicos que podem aumentar a probabilidade de recombinação do par elétron-buraco pela criação de níveis adicionais de energia entre as bandas de valência e condução [65]. A utilização de boro, um dopante tipo p, é responsável pela formação de uma junção p-n com os dopantes metálicos do tipo n, gerando um campo elétrico a fim de auxiliar na separação de cargas. Um filme fino apresentado no estudo exibe uma fotocorrente de $1,92 \text{ mA/cm}^2$. Um outro estudo de filmes finos de hematita modificados com boro, obtidos por processo hidrotermal, também atribui a incorporação de boro à formação de um campo elétrico intrínseco no fotoanodo, além da existência de um maior número de vacâncias de oxigênio na superfície, aumentando sua fotocorrente em 37 vezes, quando comparado com a hematita pura [66].

No entanto, ao analisar no atual caso de uma cerâmica policristalina modificada com boro, observa-se que a adição do mesmo virtualmente não alterou a condutividade da hematita pura, mantendo-a na mesma ordem de grandeza. Como no óxido bórico a valência do íon é a mesma do ferro na hematita, não houve a criação de defeitos de carga positiva a fim de neutralizar as cargas negativas responsáveis pela barreira de Schottky nos contornos de grão. Portanto, no atual estudo, a modificação da hematita com boro não foi responsável por mudanças benéficas da condutividade elétrica.

No caso da modificação da hematita com zinco, deve-se atentar à seguinte equação da química de defeitos:



Primeiramente, quando há a substituição de íons Zn na rede do Fe, há a criação de defeitos de carga negativa devido ao fato da valência do zinco ser menor. Isso somado às cargas negativas superficiais de oxigênio presentes nos contornos de grão, não causa a melhoria da condutividade elétrica da hematita com a segregação destes defeitos. Além disso a formação da fase secundária ZnFe_2O_4 também é deletéria às propriedades elétricas pois se trata de uma fase

dielétrica. Tal fase apresenta uma transição ferrimagnética para paramagnética com aumento da condutividade para a ordem de $10^{-5} (\Omega \text{ cm})^{-1}$, mas apenas a temperaturas superiores a 200 °C (transição de Curie) [67]. À temperatura ambiente os valores de condutividade eletrônica são baixos.

No entanto, há a formação de vacâncias de oxigênio além daquelas originadas no tratamento térmico em atmosfera inerte, o que pode explicar o fato de que, mesmo altamente resistivo, o material modificado com zinco ainda apresenta uma condutividade maior que a da hematita pura.

Portanto, corroborando os dados obtidos para o óxido de estanho, elementos tetravalentes como Ti e Zr são mais apropriados na modificação da hematita a fim de melhorar suas propriedades elétricas. A realização de estudos sistemáticos utilizando estes cátions em sistemas policristalinos de hematita se mostra com potencial, especialmente para comparação com resultados anteriores.

5.3 Modificações de Hematita com Antimônio

Seguindo o raciocínio explicitado anteriormente, a utilização de modificadores que favoreçam a segregação é um efeito importante para o aumento na condutividade elétrica da hematita. Como mostrado no caso de estudos com boro anteriormente citados [65,66], a utilização de semimetais como modificadores na hematita se apresenta uma alternativa viável no objetivo de aumento de sua condutividade elétrica. Um desses semimetais empregados recentemente é o antimônio, devido à sua capacidade de possuir vários estados de oxidação (entre 3+ e 5+), promovendo um efeito de doação de elétrons à hematita [32,68]. Além disso, pelo fato de o óxido de antimônio possuir baixa temperatura de fusão (656 °C), processos de densificação por fase líquida podem ser favorecidos. Portanto, seguindo os mesmos objetivos dos capítulos anteriores, propôs-se realizar um estudo sistemático em cerâmicas policristalinas modificadas com antimônio baseado no sistema binário $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-Sb}_2\text{O}_3$, de maneira análoga ao caso da utilização do óxido de estanho.

Para fins de simplificação, deste ponto em diante, as amostras de hematita modificadas com antimônio sinterizadas a 1100 °C/2 h e 1300 °C/2 h serão denominadas 1100_SB e 1300_SB, respectivamente. A Figura 5.19 mostra os resultados da densidade relativa obtida pelo método de Arquimedes de tais amostras, com concentração de antimônio entre 0 e 5,0% m/m Sb_2O_3 . Pode-se observar que a partir de 4,0% m/m das amostras 1100_SB há uma queda acentuada na densidade relativa. Já as amostras 1300_SB possuem densidade acima de 95% em todas as condições estudadas.

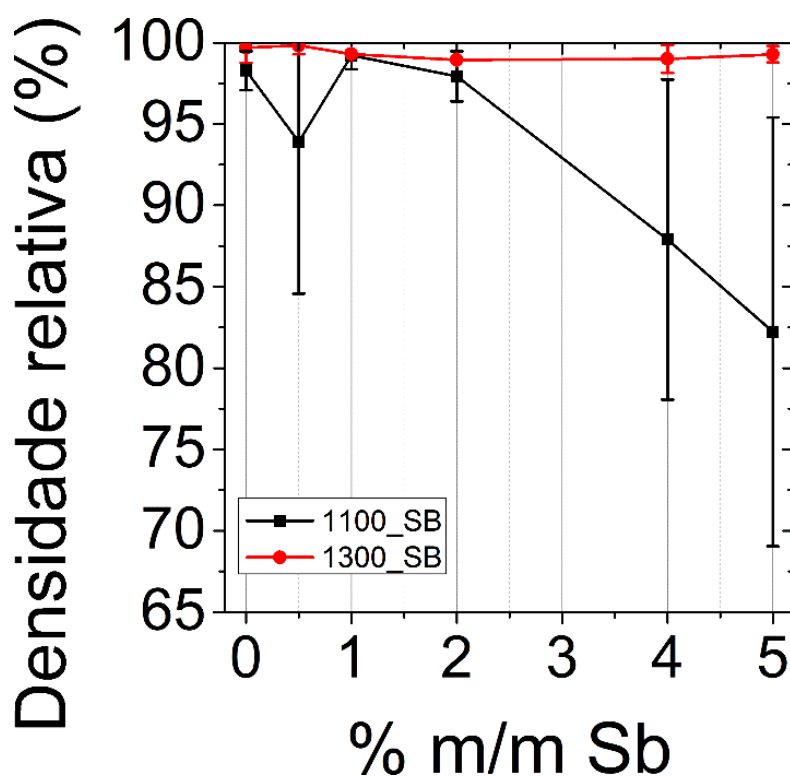
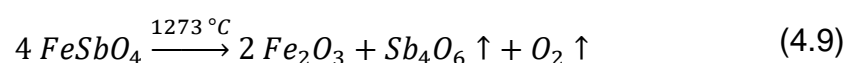
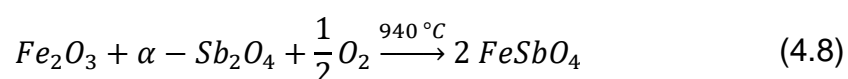
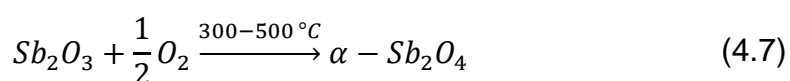


Figura 5.19 – Resultados de densidade relativa obtida pelo método de Arquimedes para as amostras 1100_SB e 1300_SB.

Na Figura 5.20 estão mostrados os dados obtidos da análise de DRX das amostras 1100_SB e 1300_SB, com concentração em massa de Sb_2O_3 entre 0 e 5,0% m/m. Pode-se observar que, a partir de 2,0% m/m para a condição 1100_SB há o aparecimento de uma fase secundária indexada pela estrutura cristalina de grupo espacial P 42/m n m do $FeSbO_4$, de código PDF #74-4558. O mesmo ocorre para a amostra com 5,0% m/m para a condição 1300_SB. Para a compreensão do porquê ter sido formada tal fase, Martinelli e colaboradores apresentam em seu trabalho as seguintes etapas para formação e decomposição térmica do antimonato de ferro [69]:



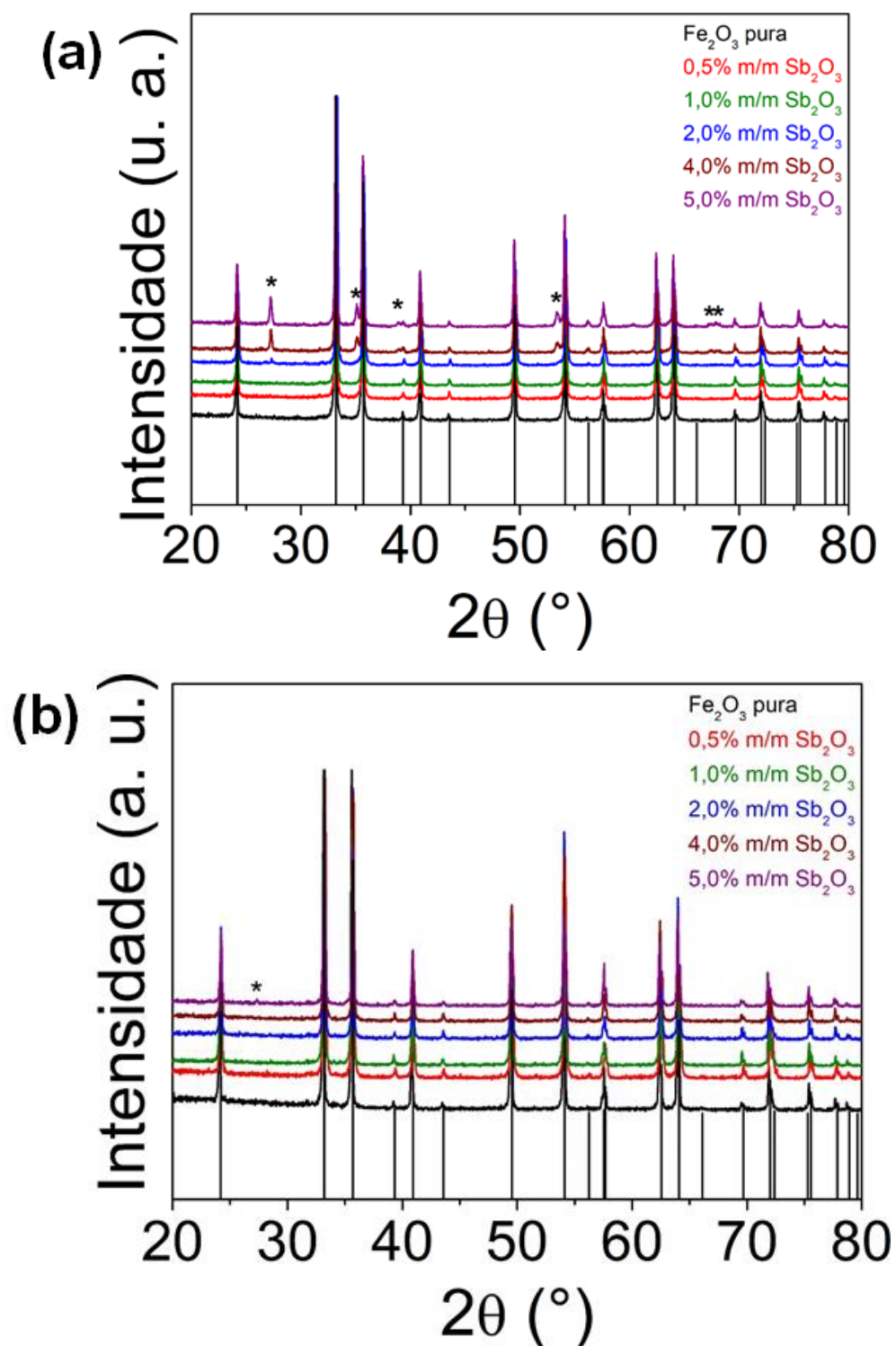


Figura 5.20 - Resultados da análise de DRX das amostras 1100_SB (a) e 1300_SB (b), com concentração em massa de Sb_2O_3 entre 0 e 5,0% m/m. Os picos indexados pela fase secundária FeSbO_4 , de código PDF #74-4558, estão representados por asteriscos.

Tais etapas são capazes de explicar o aparecimento da fase secundária de antimonato de ferro em sistemas binários $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-Sb}_2\text{O}_3$. A partir de 2,0% m/m para a condição 1100_SB, o limite de solubilidade de óxido de antimônio em hematita foi provavelmente ultrapassado. Com isso houve a formação de antimonato de ferro devido ao fato de que a temperatura de sinterização está dentro de sua faixa de estabilidade (1100 °C). Já para a condição 1300_SB, a temperatura de sinterização está logo acima da temperatura de decomposição do antimonato em hematita e outros voláteis, portanto, a fase secundária só volta a aparecer novamente em 5,0% m/m. Provavelmente, isto se deve ao fato de que o tempo de patamar de 2 horas foi insuficiente para decompor o restante da fase FeSbO_4 . A fim de compreender o efeito de tal fase no comportamento microestrutural e elétrico desta fase em relação à hematita, manteve-se todas as amostras, mesmo as que apresentaram fase secundária, para a realização das caracterizações posteriores.

A Figura 5.21 mostra os resultados de MEV para as amostras 1100_SB, além de seus respectivos histogramas de tamanho de grão. Nota-se a tendência de diminuição do tamanho de grão. Além disso, com a formação da fase secundária de antimonato de ferro (que provavelmente é representada pelas regiões com maior brilho nas imagens obtidas pelo detector de elétrons retroespalhados, devido ao maior peso atômico) há também um aumento na porosidade intergranular, o que corrobora a diminuição abrupta na densidade relativa à medida que se aumenta a concentração em massa de Sb_2O_3 .

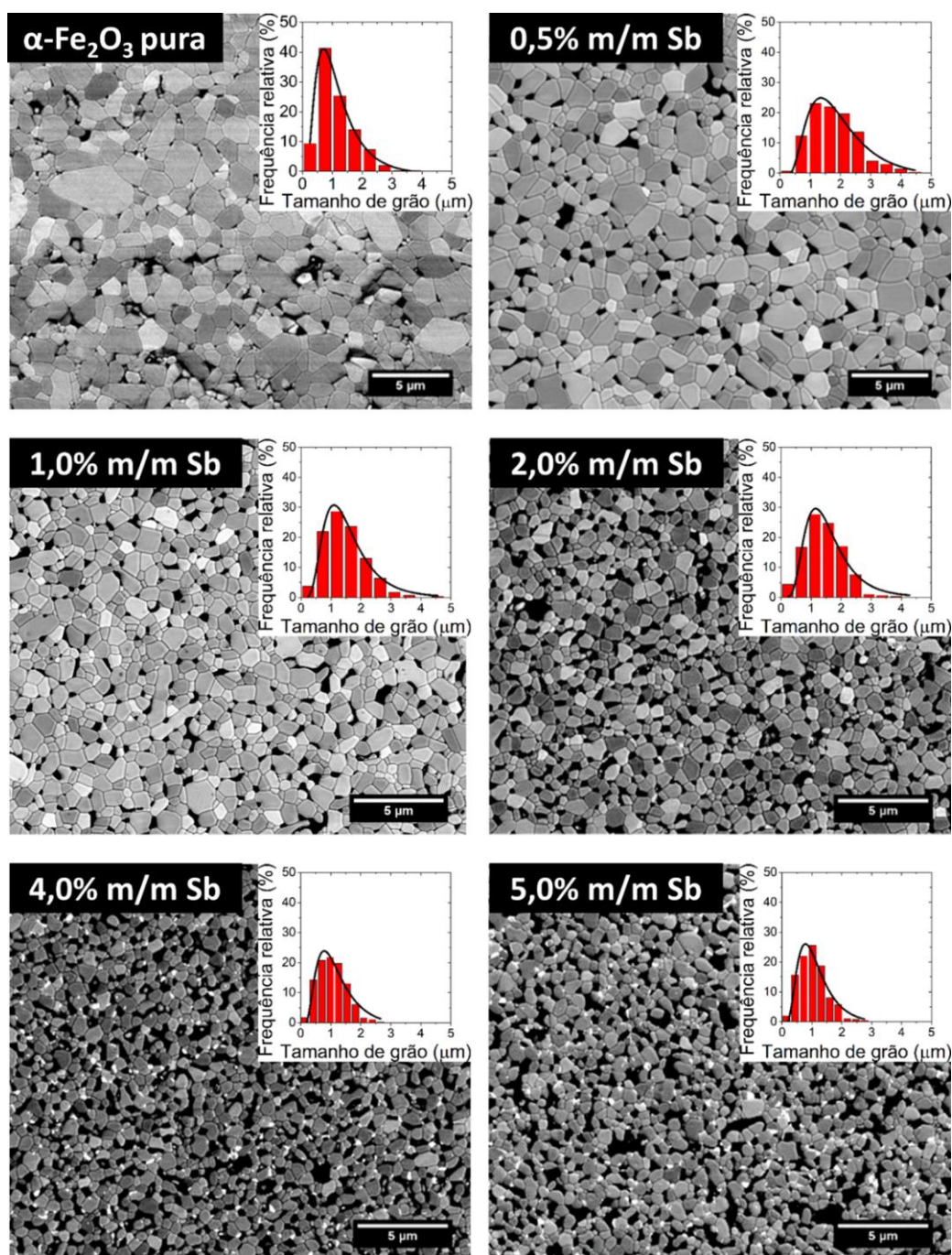


Figura 5.21 – Resultados obtidos pela análise de MEV (utilizando o detector de elétrons retroespalhados) das amostras 1100_SB, além de seus respectivos histogramas de contagem de tamanho de grão. As regiões de maior brilho provavelmente representam a fase secundária de antimonato de ferro (FeSbO_4).

A Figura 5.22, de maneira análoga, mostra os resultados de MEV para as amostras 1300_SB. Assim como nos capítulos anteriores, nota-se a diferença no

tamanho de grão em uma ordem de grandeza. Além disso, há a presença de porosidade intragranular, que aumenta à medida que há uma maior concentração em massa de Sb_2O_3 . Isso pode ser um indicativo de que a mobilidade dos contornos de grão nas modificações com antimônio é muito grande, quando comparado com o estanho. O efeito é que, durante a sinterização, os poros não podem ser eliminadas a tempo, ocasionando porosidade aprisionada. Além disso, como mostra a própria análise de DRX, mesmo na amostra de 5,0% m/m Sb_2O_3 , o único pico aparente da fase de antimonato de ferro é o mais intenso correspondente ao plano (1 1 0), em aproximadamente $2\theta = 27,2^\circ$, como um sinal de baixa intensidade, indicando uma menor quantidade de fase secundária. Isto provavelmente explica o fato de que, nesta concentração, não há regiões com maior brilho na microestrutura, indicando uma menor presença da fase FeSbO_4 .

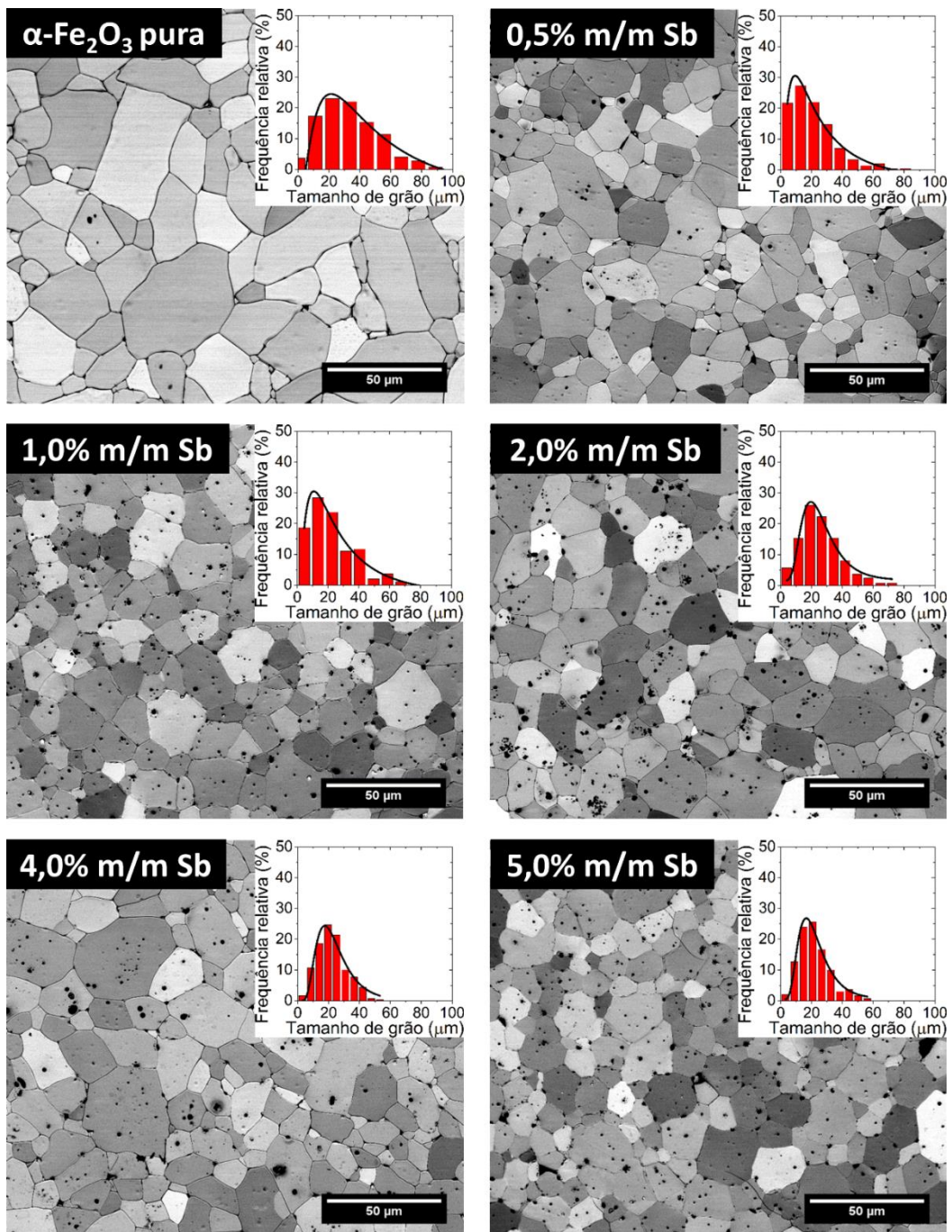


Figura 5.22 - Resultados obtidos pela análise de MEV (utilizando o detector de elétrons retroespalhados) das amostras 1300_SB, além de seus respectivos histogramas de contagem de tamanho de grão.

Na Figura 5.23 estão mostrados os resultados das análises j vs. E para as amostras 1100_SB e 1300_SB, inicialmente, sem tratamento térmico em atmosfera inerte, pois se trata de um sistema ainda não estudado pelo grupo de pesquisa. Pode-se observar que os tais resultados se corroboram com a análise de DRX, no sentido de que o aparecimento da fase secundária de antimonato de ferro representa uma piora nas propriedades elétricas da hematita. No caso da condição 1100_SB, a partir do aparecimento da fase em 2,0% m/m de Sb_2O_3 , o comportamento passa de não ôhmico para ôhmico e altamente resistivo, como pode-se observar pela mudança da escala do eixo y (seis ordens de grandeza menor). Para as amostras 1300_SB, na única condição em que a fase $FeSbO_4$ é detectada pela DRX (5,0% m/m de Sb_2O_3), há uma piora na condutividade, representada pelo aumento da faixa de campo elétrico em que ocorre a ruptura da corrente elétrica.

Na Tabela 5.6 estão listados os dados de todas as caracterizações realizadas até agora, juntamente com os valores calculados de resistividade elétrica para cada uma das amostras, de acordo com os dados das medidas j vs. E . Pode-se confirmar os dados discutidos no parágrafo anterior: a resistividade diminui conforme há o aparecimento da fase secundária de antimonato de ferro no DRX.

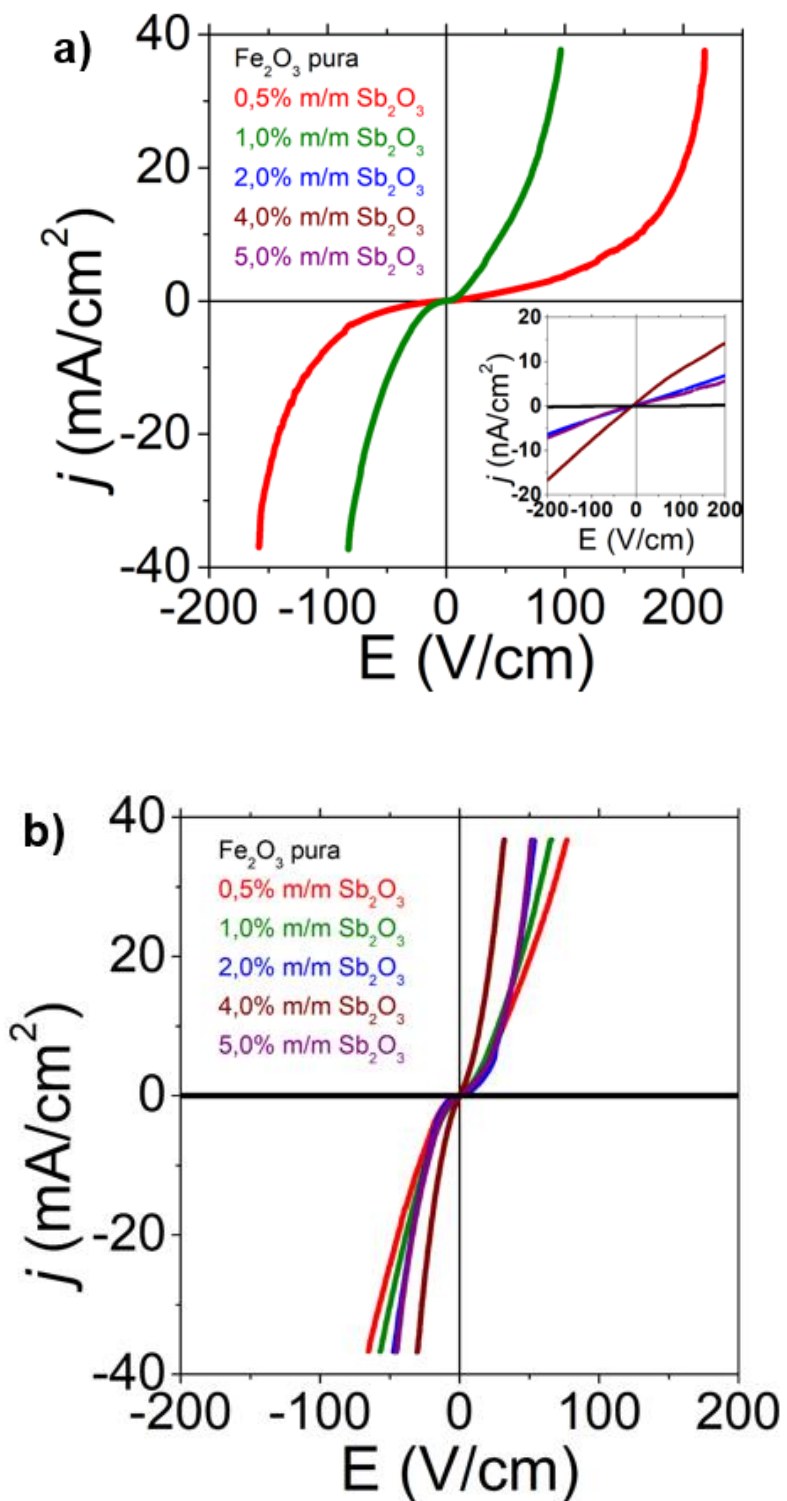


Figura 5.23 - Resultados das análises j vs. E para as amostras 1100_SB (a) e 1300_SB (b).

Tabela 5.6 – Resultados das caracterizações anteriores (densidade relativa e MEV) agregados aos dados calculados de resistividade elétrica das amostras 1100_SB e 1300_SB.

Amostra (% m/m Sb ₂ O ₃)	Densidade relativa (%)		Tamanho médio de grão (µm)		Resistividade elétrica (Ω cm)	
	1100_SB	1300_SB	1100_SB	1300_SB	1100_SB	1300_SB
0	98,3	99,7	1,6	47,8	2,31x10 ¹¹	1,17x10 ⁹
0,5	93,9	99,8	1,8	24,2	9,12x10 ⁴	3,07x10 ⁴
1,0	99,2	99,3	1,4	25,2	4,04x10 ⁴	1,50x10 ⁴
2,0	97,9	98,9	1,4	24,1	3,33x10 ⁹	6,23x10 ³
4,0	87,9	99,0	1,0	22,0	1,24x10 ⁹	2,37x10 ³
5,0	82,2	99,3	1,0	20,5	4,13x10 ⁹	8,63x10 ³

A explicação de como o antimônio atua com a finalidade de melhorar a condutividade elétrica da hematita pode ser explicada pelas mesmas etapas do mecanismo proposto por Martinelli [69]: entre 300 e 500 °C, há a oxidação de Sb₂O₃ para α-Sb₂O₄. Portanto, a modificação da hematita pelo óxido de antimônio ocorre de maneira análoga ao óxido de estanho, com a modificação da hematita através de um átomo tetravalente. O íon antimônio, assumindo valência +4, ocasiona a formação de defeitos do tipo Sb_{Fe}^* . Tais defeitos provavelmente atuam de maneira a diminuir a altura da barreira de potencial da barreira Schottky, causada principalmente por cargas negativas presentes nos contornos de grão.

Posteriormente, propôs-se realizar um novo estudo: fabricar um corpo cerâmico policristalino de tal composto, utilizando uma proporção molar de 1:1 na mistura dos pós, e seguindo as mesmas etapas de processamento, incluindo os parâmetros de sinterização. O objetivo seria verificar o comportamento elétrico de cada amostra nas condições utilizadas neste capítulo, a fim de fornecer novas evidências se de fato o FeSbO₄ é deletério às propriedades da hematita. Foram processadas pastilhas a fim de serem sinterizadas nas duas temperaturas utilizadas, algumas destas foram trituradas, e o pó resultante foi analisado na DRX, cujos difratogramas estão mostrados na Figura 5.24. Pode-se confirmar que, de fato, a temperatura de 1100 °C se localiza na faixa de

estabilidade da estrutura $P 42/m n m$ do FeSbO_4 , de código PDF #74-4558, de tal modo que é a única fase presente. Já a uma temperatura de $1300\text{ }^\circ\text{C}$, logo acima da decomposição térmica do antimonato de ferro, constata-se que existe uma fase secundária de hematita (uma análise quantitativa mostra que há cerca de 3% de óxido de ferro nessa condição). Isso mostra também o porquê de certas concentrações em massa de Sb_2O_3 apresentarem antimonato como fase secundária a $1100\text{ }^\circ\text{C}$ e não a $1300\text{ }^\circ\text{C}$.

Depois, foi realizada a caracterização elétrica destas amostras pela análise j vs. E , cujos resultados estão mostrados na Figura 5.25, incluindo as respectivas resistividades elétricas calculadas. É possível constatar que ambas as amostras possuem altos valores de resistividade elétrica. Observa-se que a amostra sinterizada a $1300\text{ }^\circ\text{C}/2\text{ h}$ possui uma resistividade calculada cerca de duas ordens de grandeza menor do que a amostra sinterizada a $1100\text{ }^\circ\text{C}/2\text{ h}$. Isso pode ser explicado pela hipótese de que a $1300\text{ }^\circ\text{C}$ iniciou-se o processo de decomposição do antimonato de ferro em Fe_2O_3 e Sb_4O_6 . Provavelmente uma parte do antimônio que deveria volatilizar acaba servindo para modificar a hematita e causando segregação de íons antimônio nos contornos dessa fase recém-formada, pois a resistividade elétrica da amostra 1:1 sinterizada a $1300\text{ }^\circ\text{C}/2\text{ h}$, apesar de possuir um valor alto, ainda é uma ordem de grandeza menor do que a calculada para a hematita pura processada nas mesmas condições.

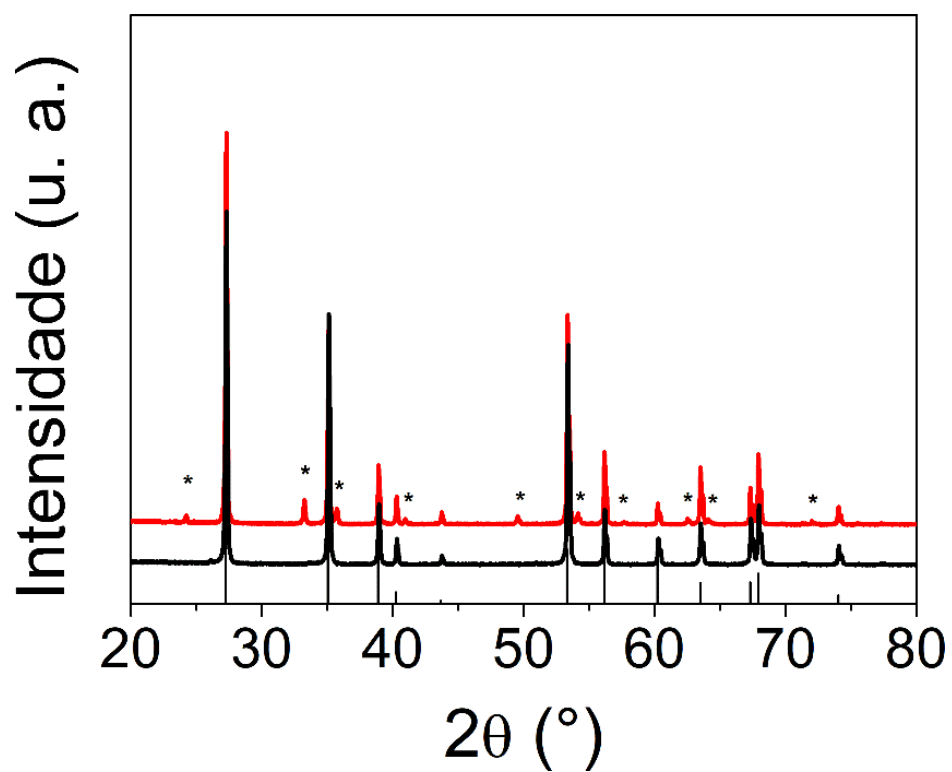


Figura 5.24 – Resultado da análise DRX da amostra com proporção molar 1 Fe_2O_3 : 1 Sb_2O_3 , sinterizadas a 1100 °C (em preto) e 1300 °C (em vermelho). O padrão indexado é o PDF #74-4558. Os picos referentes à fase hematita, indexada pelo PDF código #33-0664, estão destacados em asterisco.

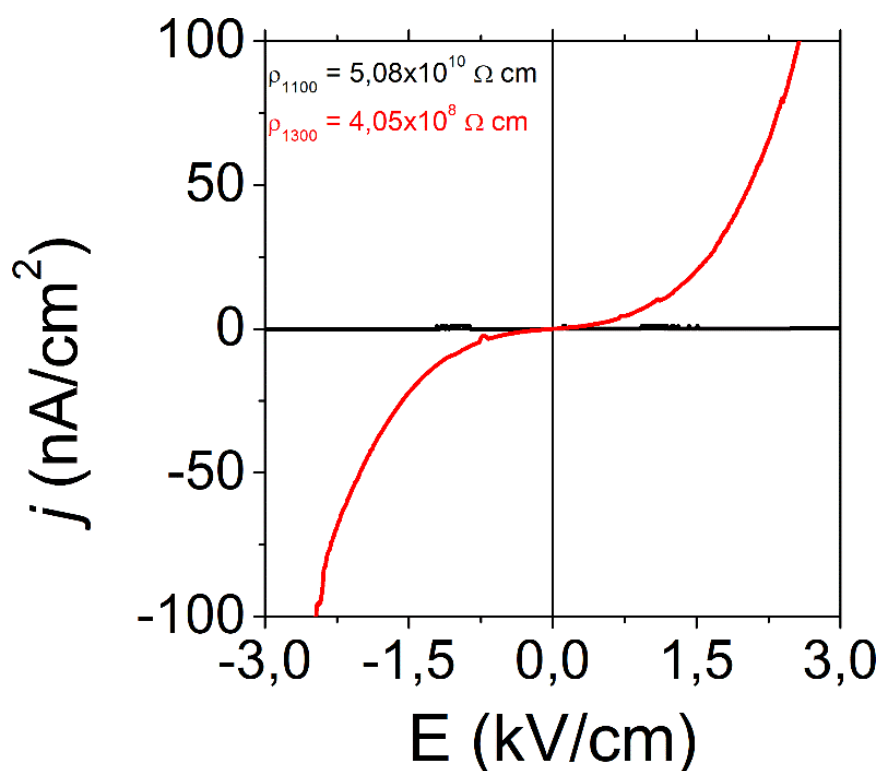


Figura 5.25 – Resultados das análises j vs. E das amostras 1:1 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Sb}_2\text{O}_3$, sinterizadas a 1100 °C/2 h (em preto) e 1300 °C/2 h (em vermelho). Em destaque estão apresentados os valores de resistividade elétrica calculada.

De posse de tais resultados, pode-se afirmar que, diferentemente das modificações de hematita com estanho, o atual estudo é limitado pela presença da fase antimonato de ferro, que afeta fortemente as propriedades elétricas das amostras. Portanto, mesmo que, analogamente aos casos anteriores, tenha sido possível produzir microestruturas com tamanho médio de grão com variação em uma ordem de grandeza, correspondente à temperatura de sinterização utilizada, a comparação entre condições de mesma concentração em massa de antimônio para as amostras 1100_SB e 1300_SB não é possível, neste caso.

Como a amostra que apresentou a melhor condutividade foi a 1300_SB 4,0% m/m Sb_2O_3 , tal amostra foi selecionada para a realização de caracterizações posteriores. Outro processamento a ser realizado foi a influência de tratamento térmico em diferentes atmosferas na condutividade elétrica do material, no caso, a 850 °C por 20 minutos. A Figura 5.26 mostra o resultado da medida j vs. E para a amostra 1300_SB 4,0% m/m Sb_2O_3 sem e com tratamento

em atmosferas de N_2 e O_2 . As respectivas resistividades calculadas estão apresentadas na Tabela 5.7.

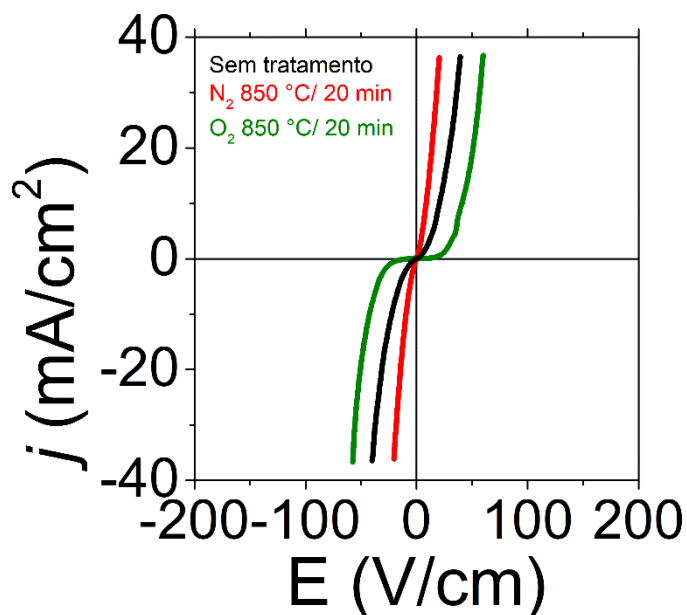


Figura 5.26 – Análise j vs. E da amostra 1300_SB 4,0% m/m Sb_2O_3 não tratada (em preto), e tratada termicamente a 850 °C sob atmosferas de nitrogênio (em vermelho) e oxigênio (em verde).

Tabela 5.7 – Resistividades elétricas calculadas para a amostra 1300_SB 4,0% m/m tratada termicamente sob diferentes atmosferas.

Amostra 1300_SB 4,0% m/m Sb_2O_3	Resistividade ($\times 10^3 \Omega \text{ cm}$)
Sem tratamento	2,37
N_2 850 °C/20 min	1,59
O_2 850 °C/20 min	416,90

Conforme observado e esperado quando é observada a modificação de hematita com estanho, a utilização de tratamento térmico sob atmosferas distintas afeta a condutividade do material. Como a temperatura utilizada é menor que a temperatura de sinterização, espera-se que tal efeito seja apenas resultado de uma reconfiguração dos defeitos próximos ao contorno de grão [45]. No caso da utilização de uma atmosfera oxidante causa uma condição de saturação na absorção de oxigênio durante o resfriamento, o que é responsável

por aumentar a resistividade da hematita [70]. Um resfriamento contínuo em altas pressões parciais de oxigênio leva a uma alta temperatura crítica, na qual a difusão de átomos de oxigênio no interior da amostra é suficientemente rápida. Abaixo dessa temperatura crítica, há apenas a introdução de cargas nos contornos [71]. Tais cargas são responsáveis pela formação da barreira de potencial do tipo Schottky com contatos *back-to-back*. Por isso é importante manter essa temperatura crítica em valores baixos, a fim de que durante o resfriamento a espessura dessa camada seja diminuída o máximo possível. Isto é possível quando é utilizada atmosfera inerte, como nitrogênio. Na prática, como explicitado anteriormente, a utilização de tratamento nesta atmosfera é responsável pela criação de vacâncias de oxigênio, que são responsáveis pela neutralização das cargas negativas presentes nos contornos responsáveis pela alta barreira de potencial, que por sua vez causam a alta resistividade na hematita.

A Figura 5.27 mostra os resultados das mesmas amostras analisadas em espectroscopia de impedância no estado sólido. Correlacionando os dados com as análises anteriores, observa-se que a amostra tratada em oxigênio apresenta resistências da ordem de $k\Omega$, conforme esperado. Quando comparados os resultados para a amostra não tratada com a tratada em nitrogênio, verifica-se que a segunda possui uma menor resistência de grão (representada pelo deslocamento dos semicírculos em relação à origem), além de uma menor resistência total de contorno. As três amostras apresentam duas constantes de tempo bem definidas, sugerindo, analogamente ao caso das modificações com estanho, que existem duas componentes capacitivas diferentes, fornecendo outra evidência de que existem certos tipos de interfaces que são preferenciais com relação à condutividade elétrica.

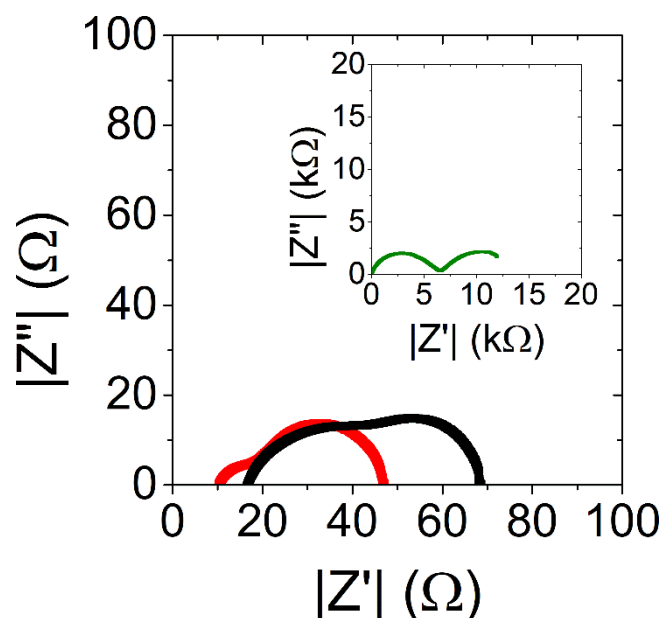


Figura 5.27 – Análise SSIS da amostra 1300_SB 4,0% m/m Sb_2O_3 não tratada (em preto), e tratada termicamente a 850 °C sob atmosferas de nitrogênio (em vermelho) e oxigênio (em verde).

Sabendo-se disso, a amostra tratada em nitrogênio foi analisada de maneira mais profunda, a fim de quantificar suas componentes capacitivas e resistivas de contornos. O circuito equivalente proposto é análogo ao da Figura 4.9 para as amostras modificadas com estanho, com uma componente puramente resistiva, referente à resistência de grão, em série com duas componentes RQ (resistência em paralelo com um CPE) referentes a duas constantes de relaxação correspondentes ao contorno de grão. O gráfico de Nyquist para tal é mostrado na Figura 5.28. Pode ser observado que o comportamento da amostra apresenta duas constantes de tempo bem definidas da mesma forma que as amostras modificadas com Sn a 1300 °C, corroborando a hipótese de que a esta temperatura ocorre uma separação total em duas populações distintas de interface. Ainda, a resistência total de contorno de grão de aproximadamente 40 Ω . Na Figura 5.29 estão representados os gráficos de Bode e ângulo de fase em função da frequência, no qual as duas contribuições de contorno de grão estão visíveis.

Na Tabela 5.8 estão reunidos os resultados referentes aos parâmetros de ajuste para o circuito equivalente proposto utilizado para esta amostra. No

entanto, o valor mínimo encontrado para X^2 foi de $2,4 \times 10^{-1}$, um valor considerado insatisfatório do ponto de vista estatístico. Mesmo assim, é possível concluir que a resistência total de contorno de grão para esta condição é muito menor do que a condição análoga utilizando o estanho como modificador.

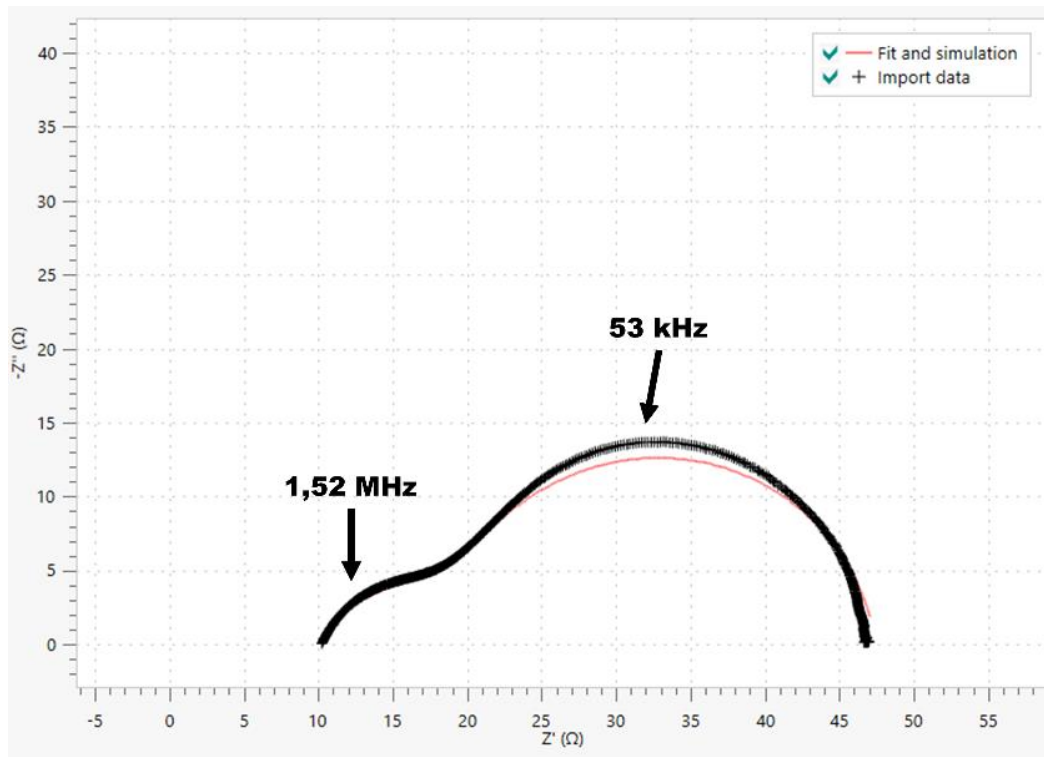


Figura 5.28 – Gráfico de Nyquist para a amostra 1300_SB 4,0% m/m Sb_2O_3 após tratamento em atmosfera de nitrogênio.

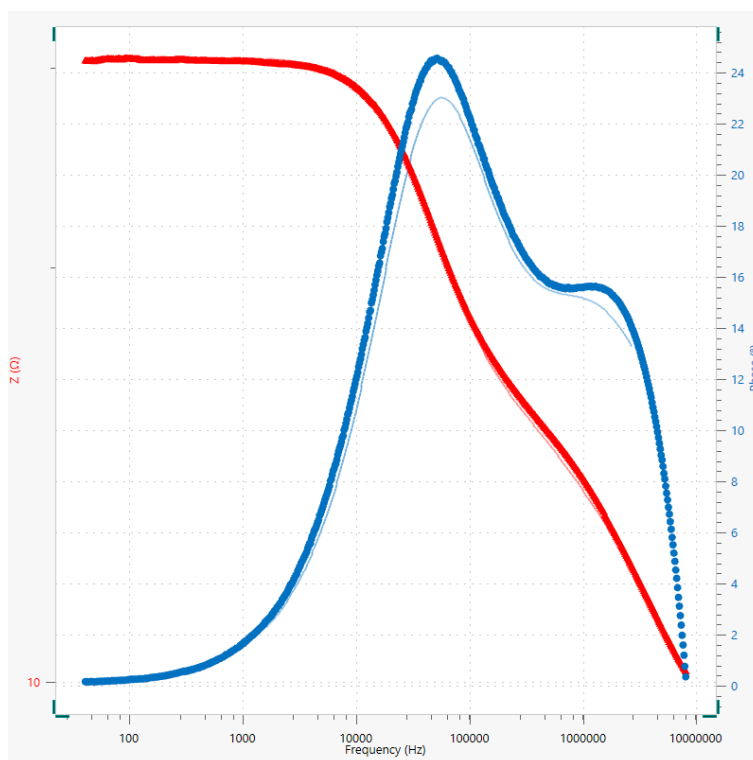


Figura 5.29 – Gráficos de Bode (em vermelho) e ângulo de fase (em azul) em função da frequência para a amostra 1300_SB 4,0% m/m Sb_2O_3 .

Tabela 5.8 - Parâmetros calculados pela análise de SSIS da amostra 1300_SB 2,0% m/m Sb_2O_3 após tratamento em atmosfera de nitrogênio.

Amostra	R_g (Ω)	R_{gb1} (Ω)	CPE_{gb1-T} ($\times 10^{-7}$ F)	CPE_{gb1-P}	R_{gb2} (Ω)	CPE_{gb2-T} ($\times 10^{-7}$ F)	CPE_{gb2-P}	χ^2
1100_SB 4,0% m/m Sb_2O_3	10,51	9,30	7,95	0,75	27,7	5,40	0,91	$2,40 \times 10^{-1}$

Analogamente às amostras modificadas com estanho, foram calculados os tempos de relaxação para tais populações de contorno utilizando a Equação 4.6. Os resultados estão mostrados na Tabela 5.9. Como observado para o gráfico de Bode, há uma nítida separação em tempos de relaxação bem definidos, separados por duas ordens de grandeza, denotando duas populações distintas de contorno.

Tabela 5.9 – Tempos de relaxação calculados para a amostra 1300_SB.

Amostra (4,0 % m/m Sb₂O₃)	Tempo de relaxação τ (s) para o contorno 1	Tempo de relaxação τ (s) para o contorno 2
1300_SB	$4,13 \times 10^{-6}$	$1,18 \times 10^{-4}$

Analogamente às modificações com estanho, pode-se verificar que o contorno 2 é definido por um tempo de relaxação mais lento, o que, seguindo as hipóteses previamente estabelecidas, pode se traduzir como uma menor velocidade por transporte de cargas. Devido a esse efeito, o contorno 2 é o fator determinante para a condução elétrica no material, pois a resistência deste é maior para o processo total.

A fim de fornecer evidências para as conclusões apresentadas sobre o comportamento elétrico da amostra, foram realizadas análises de Microscopia Eletrônica de Transmissão, visando verificar a existência ou não de segregação de antimônio nos contornos de grão da hematita. A Figura 4.21 mostra uma imagem em alta resolução de uma lamela retirada da pastilha 1300_SB 4,0% m/m Sb₂O₃. A imagem da transformada de Fourier em destaque mostra o plano indexado (1 1 0) da estrutura de grupo espacial R -3 c do PDF# 33-0664 da hematita.

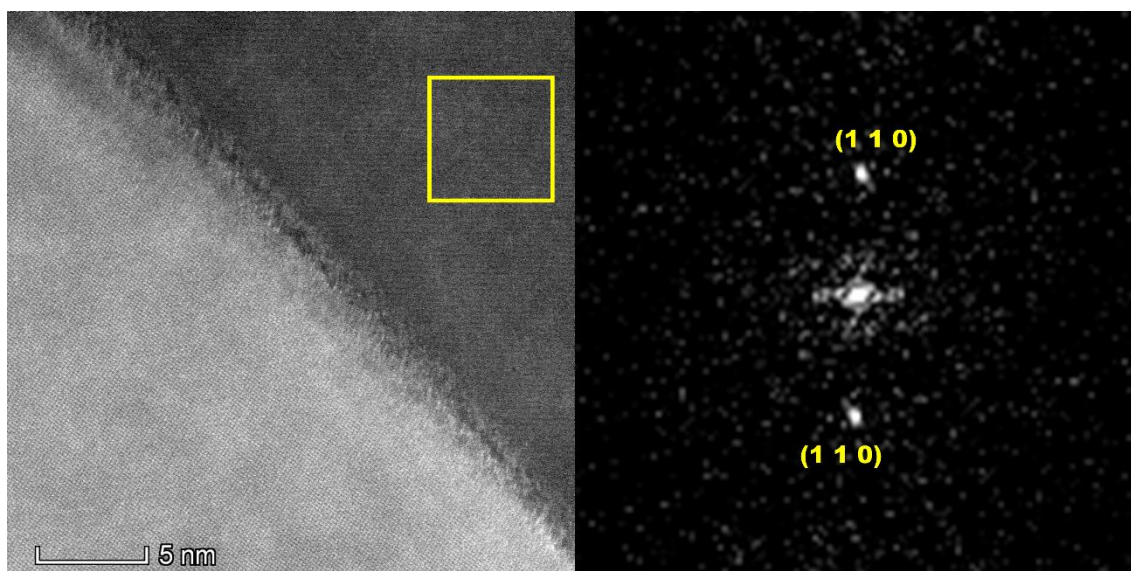


Figura 5.30 – Imagem de Microscopia Eletrônica de Transmissão em Alta Resolução da amostra de hematita modificada com antimônio. Em destaque está apresentada a Transformada de Fourier com o plano (1 1 0) da hematita indexado.

O próximo passo foi analisar os contornos de grão da amostra policristalina, seguido de uma análise EDS em perfil de linha, a fim de corroborar a hipótese de segregação de antimônio. A Figura 4.22 reúne tais análises. A segregação claramente mostra que a modificação com antimônio é distribuída heterogeneamente. Pode-se confirmar o tal efeito num contorno de grão de espessura aproximada de 6 nm. Além disso, o perfil de linha mostra como a concentração de ferro diminui na região da interface entre dois grãos, enquanto a quantidade de antimônio aumenta.

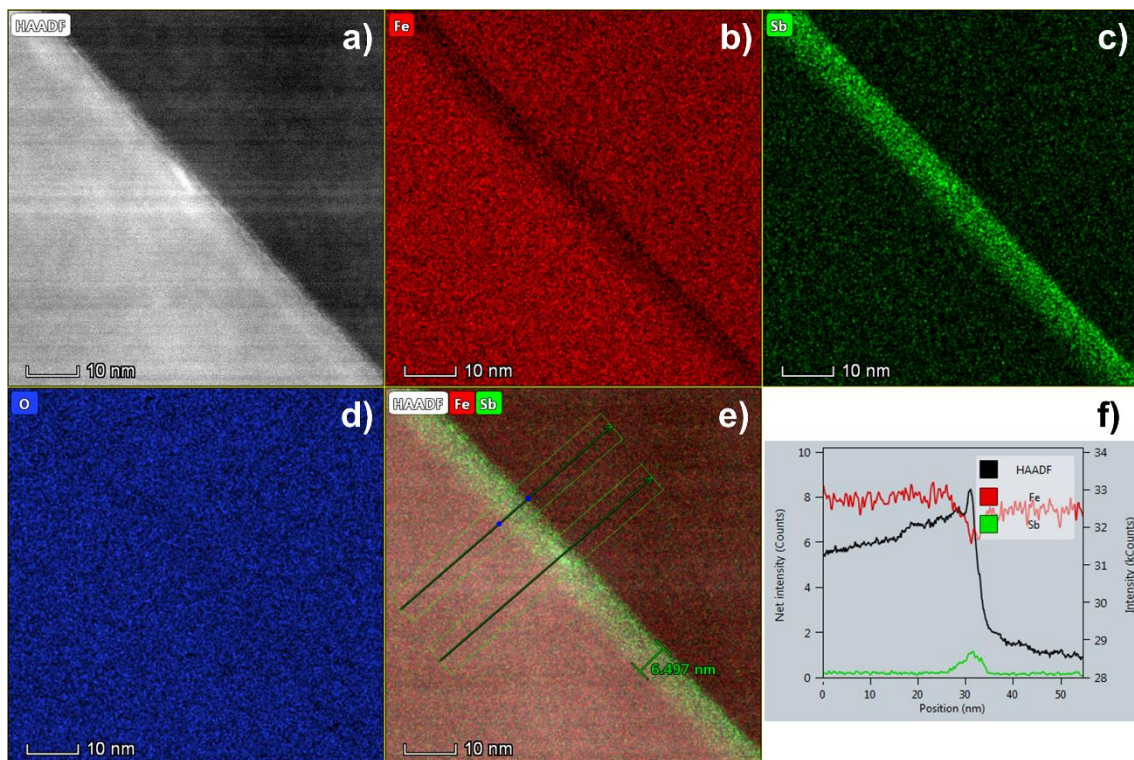


Figura 5.31 – Análise de Microscopia Eletrônica de Transmissão da amostra 1300_SB 4,0% m/m Sb_2O_3 : imagem HAADF (a); imagem EDS com as contagens elementares de ferro (b), antimônio (c) e oxigênio (d). Sentido do perfil de linha em imagem combinada HAADF e EDS de ferro e antimônio (e) e gráfico das contagens atômicas na direção do perfil de linha traçado (f).

A Figura 4.23 apresenta outra região análoga, e pode-se novamente observar o fenômeno de segregação de antimônio. Um ponto a se destacar é o fato de que a espessura da região onde há a segregação varia dependendo da localização analisada, conforme comparação entre esta e a figura anterior. Desta maneira, há um indício de que existem diferentes estruturas de contorno de grão, o que poderia explicar as diferentes constantes de tempo encontradas na análise de impedância. Dependendo do tipo de *complexion* existente em determinada interface, isso pode se traduzir em diferentes alturas de barreiras de potencial, o que por sua vez ocasionaria caminhos preferenciais para a condução eletrônica, que é a tese defendida pelas análises elétricas do grupo de pesquisa nos estudos com hematita. Outra observação interessante é que no gráfico EDS com

perfil de linha, é possível visualizar como a distribuição de oxigênio é homogênea, além da variação das contagens elementares de ferro e antimônio.

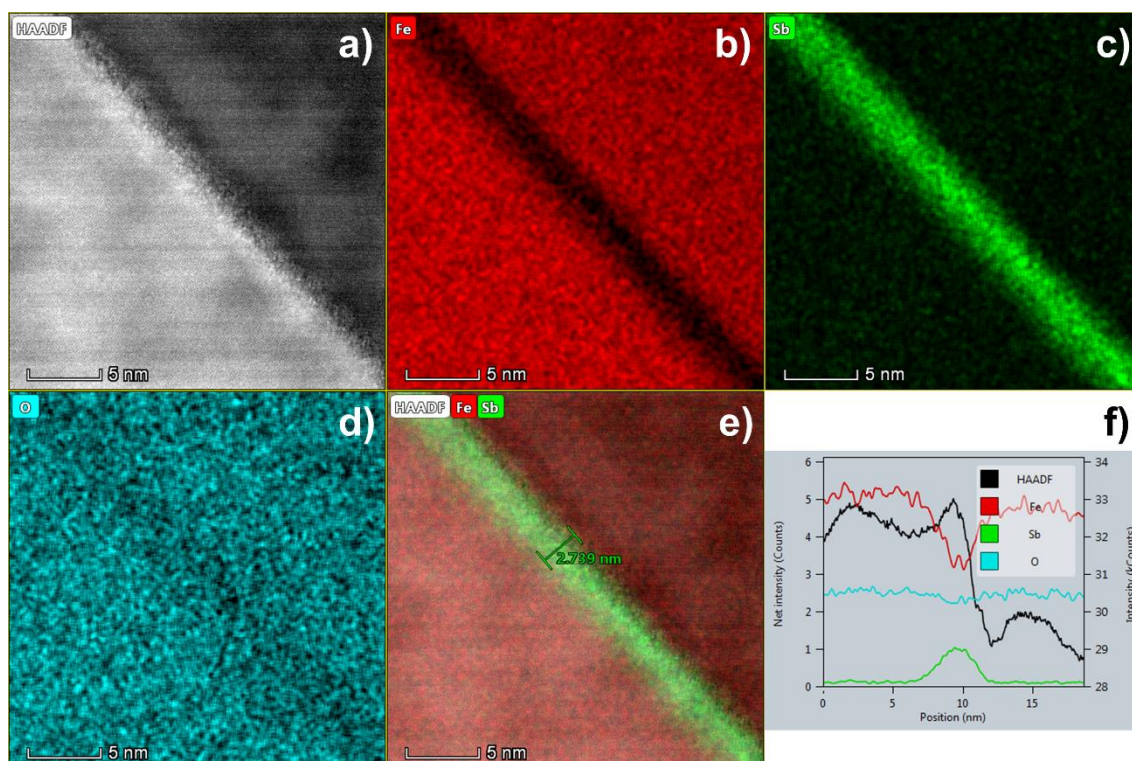


Figura 5.32 – Análise de Microscopia Eletrônica de Transmissão da amostra 1300_SB 4,0% m/m Sb_2O_3 , em região distinta: imagem HAADF (a); imagem EDS com as contagens elementares de ferro (b), antimônio (c) e oxigênio (d). Sentido do perfil de linha em imagem combinada HAADF e EDS de ferro e antimônio (e) e gráfico das contagens atômicas na direção do perfil de linha traçado (f).

Ao observar uma região de ponto triplo (união entre três grãos diferentes) na Figura 4.24, pode-se confirmar, baseado em resultados análogos de hematita policristalina modificada com estanho, em trabalhos anteriores do grupo de pesquisa [45,54], a distribuição heterogênea em relação à segregação de antimônio, tanto no bulk quanto nos contornos. No interior do grão, aliás, ocorre a formação de estruturas semelhantes a agulhas de antimônio. Uma hipótese para tal fato é o tempo menor em patamar para sinterização (2 horas, em comparação com as 6 horas em trabalhos anteriores), que pode ter se mostrado insuficiente para levar à segregação completa de antimônio nos contornos. Outra

hipótese poderia ser a ocorrência de um processo de precipitação e envelhecimento semelhante ao que ocorre em zircônia parcialmente estabilizada com ítria [72], com formação de pequenos precipitados durante a sinterização, e posterior nucleação a uma temperatura menor durante o resfriamento (envelhecimento). Como pode ser observado nas análises elementares de EDS, tais precipitados se tratam de alguma de antimônio, pois tais regiões são deficientes em ferro. Além disso a coerência entre as estruturas não é completa, pois nenhuma estrutura de óxido deste elemento é romboédrica.

Nestes, aparentemente a espessura da camada de antimônio segregado aumenta próximo a porosidades intergranulares, o que poderia sugerir uma maior molhabilidade devido à presença dos poros graças à maior energia interfacial. Novamente, o perfil de linha mostra claramente que a contagem elementar de ferro diminui enquanto a de antimônio aumenta nas interfaces.

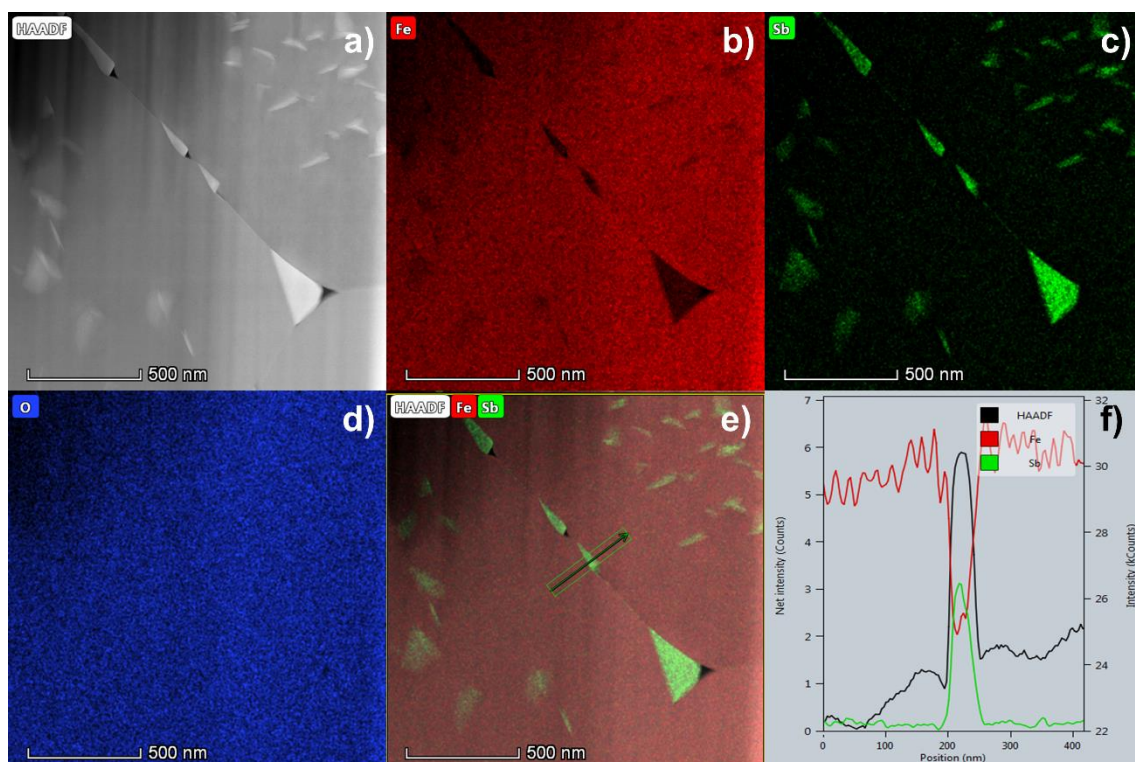


Figura 5.33 – Análise de Microscopia Eletrônica de Transmissão da amostra em uma região de ponto triplo: imagem HAADF (a); imagem EDS com as contagens elementares de ferro (b), antimônio (c) e oxigênio (d). Sentido do perfil de linha

em imagem combinada HAADF e EDS de ferro e antimônio (e) e gráfico das contagens atômicas na direção do perfil de linha traçado (f).

6 CONCLUSÕES

Em suma, foi possível a produção de amostras de hematita policristalina modificada com vários cátions e sinterizadas em duas temperaturas distintas (1100 e 1300 °C/2 h) a fim de verificar a influência do tamanho médio de grão nas propriedades elétricas do material. A resistividade elétrica em ambas as condições atingiu $10^2 \Omega \text{ cm}$ na condição de 1,0% em massa. O aumento da temperatura de sinterização leva à separação de duas populações de contornos de grão distintas. O aparecimento de uma fase com tempo de relaxação lento provavelmente atua como fator crítico para a condutividade elétrica, visto que este tipo de contorno apresenta maior resistência elétrica.

No caso do estudo simplificado utilizando modificadores como boro, titânio, zinco e zircônio, o efeito de diminuição da resistividade foi mais pronunciado quando utilizados Ti e Zr. No caso do boro, sua utilização se mostrou ineficiente do ponto de vista elétrico, pois a hematita modificada ainda apresenta comportamento altamente resistivo. O sistema $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ apresenta uma fase dielétrica altamente resistiva, que prejudicou sua performance em altas concentrações, mas em pequenas quantidades pode ser interessante num estudo em conjunto com outros modificadores, visto que apresentou uma diminuição significativa no tamanho médio de grão.

Por fim, em se tratando da modificação da hematita com óxido de antimônio, foi realizado um estudo detalhado. A comparação entre duas temperaturas distintas de sinterização foi prejudicada devido ao aparecimento de uma fase secundária de antimonato de ferro, estável até temperaturas próximas a 1300 °C. Tal fase prejudicou as propriedades elétricas. Analisando a amostra mais condutora, foi possível uma grande diminuição na resistividade quando comparado com a hematita pura. A análise de espectroscopia de impedância também mostrou a existência de duas populações distintas de contornos, definidas por seus tempos de relaxação. Novamente, a componente com tempo de relaxação mais lento provavelmente é responsável por um aumento na resistência elétrica desse tipo de contorno.

Tal estudo se mostra fundamental na compreensão das propriedades elétricas da hematita, visando a aplicação em dispositivos eletroquímicos.

7 SUGESTÃO PARA TRABALHOS FUTUROS

Buscar entender a eventual evolução de estruturas de *complexions* na hematita modificada com estanho utilizando vários tempos de sinterização, e correlacionando tal fato com a variação em suas propriedades elétricas através de microscopia eletrônica de transmissão *in situ* de tais amostras durante a sinterização.

Realizar um estudo sistemático em outras temperaturas de sinterização a fim de verificar variações no número de grãos em série e suas respectivas correlações com as propriedades elétricas da hematita modificada.

Realizar estudos mais detalhados com as modificações utilizando titânio e zircônio, variando as concentrações em massa e o tempo de sinterização, para comparar o efeito de diminuição da resistividade com relação ao estanho.

Variar o tempo de patamar de sinterização na modificação de hematita com antimônio a altas temperaturas, a fim de encontrar um eventual ponto de saturação no fenômeno de segregação, aumentando a concentração em massa utilizada de óxido de antimônio, e se baseando no fato de que a decomposição da fase secundária de antimonato de ferro ocorre em altas temperaturas, buscando sempre manter a hematita como única fase estável. Também avaliar a possível evolução das estruturas de contornos de grão neste caso.

8 REFERÊNCIAS

- [1] NASA, Climate change: How do we know?, (2019) NASA. <https://climate.nasa.gov/evidence/>.
- [2] AIP, The discovery of global warming, Am. Inst. Phys. (2019). <https://history.aip.org/climate/co2.htm>.
- [3] J. Cook, D. Nuccitelli, S.A. Green, M. Richardson, B. Winkler, R. Painting, R. Way, P. Jacobs, A. Skuce, Quantifying the consensus on anthropogenic global warming in the scientific literature, *Environ. Res. Lett.* 8 (2013) 024024. doi:10.1088/1748-9326/8/2/024024.
- [4] M.R. Allen, O.P. Dube, W. Solecki, F. Aragón-Durand, W. Cramer, S. Humphreys, M. Kainuma, S. Kala, N. Mahowald, Y. Mulugetta, R. Perez, M. Wairiu, K. Zickfeld, Framing and Context, in: V. Masson-Delmotte, P. Zhai, H.-O. Pörtner, D. Roberts, J. Skea, P.R. Shukla, A. Pirani, W. Moufouma-Okia, C. Péan, R. Pidcock, S. Connors, J.B.R. Matthews, Y. Chen, X. Zhou, M.I. Gomis, E. Lonnoy, T. Maycock, M. Tignor, T. Waterfield (Eds.), *Glob. Warm. 1.5°C. An IPCC Spec. Rep. Impacts Glob. Warm. 1.5°C above Pre-Industrial Levels Relat. Glob. Greenh. Gas Emiss. Pathways, Context Strength. Glob. Response to Threat Clim. Chang.*, 2018.
- [5] Web Of Science, (2019). http://apps.webofknowledge.com/Search.do?product=WOS&SID=7Cv6eM1WRILRAZ2vKKj&search_mode=GeneralSearch&prID=fd5f99cd-2077-4d0a-a8dd-bc10e573b92c.
- [6] N.S. Lewis, D.G. Nocera, Powering the planet: Chemical challenges in solar energy utilization, *Proc. Natl. Acad. Sci.* 103 (2006) 15729–15735. doi:10.1073/pnas.0603395103.
- [7] Florida Solar Energy Center, Hydrogen Basics, (2019). <http://www.fsec.ucf.edu/en/consumer/hydrogen/basics/fuelcells.htm> (accessed July 12, 2019).

- [8] M.X. Tan, P.E. Laibinis, S.T. Nguyen, J.M. Kesselman, C.E. Stanton, N.S. Lewis, Principles and Applications of Semiconductor Photoelectrochemistry, in: Prog. Inorg. Chem. Vol. 41, 2007: pp. 21–144. doi:10.1002/9780470166420.ch2.
- [9] C. Kittel, Introdução à física do estado sólido, 5ª edição, 1987.
- [10] M.W. Barsoum, Fundamentals of ceramics, IOP Publishing, 2003.
- [11] J.F. Shackelford, Ciência dos Materiais, 6ª edição, Pearson Education do Brasil, 2008.
- [12] W.D. Callister Jr., D.G. Rethwisch, Materials science and engineering: an introduction, 8th edition, 8th ed., 2009.
- [13] M. Gaetan, O. Sinead, R. Manoel, Global market outlook, EPIA - Eur. Photovolt. Ind. Assoc. (2018) 60. doi:10.1787/key_energ_stat-2014-en.
- [14] R. Van de Krol, M. Grätzel, Photoelectrochemical Hydrogen Production, Springer US, Boston, MA, 2012. doi:10.1007/978-1-4614-1380-6.
- [15] A. FUJISHIMA, K. HONDA, Electrochemical Photolysis of Water at a Semiconductor Electrode, Nature. 238 (1972) 37–38. doi:10.1038/238037a0.
- [16] Y.W. Phuan, W.J. Ong, M.N. Chong, J.D. Ocon, Prospects of electrochemically synthesized hematite photoanodes for photoelectrochemical water splitting: A review, J. Photochem. Photobiol. C Photochem. Rev. 33 (2017) 54–82. doi:10.1016/j.jphotochemrev.2017.10.001.
- [17] M.N. Rahaman, Kinetics and mechanisms of densification, in: Z.Z. Fang (Ed.), Sinter. Adv. Mater., Elsevier, 2010: pp. 33–64. doi:10.1533/9781845699949.1.33.
- [18] W.D. Kingery, H.K. Bowen, D.R. Uhlmann, Introduction to Ceramics, 2nd ed., John Wiley & Sons, 1976.
- [19] H. EW, The Nature and Behavior of Grain Boundaries, Springer US, New

- York, NY, 1972. doi:10.1007/978-1-4757-0181-4.
- [20] P.R. Cantwell, M. Tang, S.J. Dillon, J. Luo, G.S. Rohrer, M.P. Harmer, Grain boundary complexions, *Acta Mater.* 62 (2014) 1–48. doi:10.1016/j.actamat.2013.07.037.
- [21] C.R.M. Grovenor, Grain boundaries in semiconductors, *J. Phys. C Solid State Phys.* 18 (1985) 4079–4119. doi:10.1088/0022-3719/18/21/008.
- [22] J. Hornstra, Models of grain boundaries in the diamond lattice I. Tilt about $\langle 10 \rangle$, *Physica.* 25 (1959) 409–422. doi:10.1016/S0031-8914(59)94454-4.
- [23] T. Prakash, S. Ramasamy, B.S. Murty, Effect of DC bias on electrical conductivity of nanocrystalline α -CuSCN, *AIP Adv.* 1 (2011). doi:10.1063/1.3583601.
- [24] O. Khaselev, A Monolithic Photovoltaic-Photoelectrochemical Device for Hydrogen Production via Water Splitting, *Science* (80-.). 280 (1998) 425–427. doi:10.1126/science.280.5362.425.
- [25] W.J. Youngblood, S.A. Lee, K. Maeda, T.E. Mallouk, Visible Light Water Splitting Using Dye-Sensitized Oxide Semiconductors, *Acc. Chem. Res.* 42 (2009) 1966–1973. doi:10.1021/ar9002398.
- [26] K. Sivula, F. Le Formal, M. Grätzel, Solar Water Splitting: Progress Using Hematite (α -Fe₂O₃) Photoelectrodes, *ChemSusChem.* 4 (2011) 432–449. doi:10.1002/cssc.201000416.
- [27] K. Bindu, K.M. Ajith, H.S. Nagaraja, Electrical, dielectric and magnetic properties of Sn-doped hematite (α -Sn_xFe_{2-x}O₃) nanoplates synthesized by microwave-assisted method, *J. Alloys Compd.* 735 (2018) 847–854. doi:10.1016/j.jallcom.2017.11.180.
- [28] A.G. Tamirat, J. Rick, A.A. Dubale, W.-N. Su, B.-J. Hwang, Using hematite for photoelectrochemical water splitting: a review of current progress and challenges, *Nanoscale Horiz.* 1 (2016) 243–267. doi:10.1039/C5NH00098J.

- [29] Gurudayal, P.S. Bassi, T. Sritharan, L.H. Wong, Recent progress in iron oxide based photoanodes for solar water splitting, *J. Phys. D. Appl. Phys.* 51 (2018). doi:10.1088/1361-6463/aae138.
- [30] M. Grätzel, Photoelectrochemical cells, *Nature*. 414 (2001) 338–344. doi:10.1038/35104607.
- [31] P.S. Bassi, Gurudayal, L.H. Wong, J. Barber, Iron based photoanodes for solar fuel production, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 16 (2014) 11834–11842. doi:10.1039/c3cp55174a.
- [32] A.E. Nogueira, M.R. Santos Soares, J.B. Souza Junior, C.A. Ospina Ramirez, F.L. Souza, E.R. Leite, Discovering a selective semimetal element to increase hematite photoanode charge separation efficiency, *J. Mater. Chem. A*. 7 (2019) 16992–16998. doi:10.1039/C9TA05452A.
- [33] A. Kay, I. Cesar, M. Grätzel, New Benchmark for Water Photooxidation by Nanostructured α -Fe₂O₃ Films, *J. Am. Chem. Soc.* 128 (2006) 15714–15721. doi:10.1021/ja064380l.
- [34] P. Hiralal, S. Saremi-Yarahmadi, B.C. Bayer, H. Wang, S. Hofmann, K.G. Upul Wijayantha, G.A.J. Amaratunga, Nanostructured hematite photoelectrochemical electrodes prepared by the low temperature thermal oxidation of iron, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*. 95 (2011) 1819–1825. doi:10.1016/j.solmat.2011.01.049.
- [35] A. Kay, I. Cesar, M. Grätzel, New Benchmark for Water Photooxidation by Nanostructured α -Fe₂O₃ Films, *J. Am. Chem. Soc.* 128 (2006) 15714–15721. doi:10.1021/ja064380l.
- [36] C. Jorand Sartoretti, B.D. Alexander, R. Solarska, I.A. Rutkowska, J. Augustynski, R. Cerny, Photoelectrochemical Oxidation of Water at Transparent Ferric Oxide Film Electrodes, *J. Phys. Chem. B*. 109 (2005) 13685–13692. doi:10.1021/jp051546g.
- [37] M. Gaudon, N. Pailhé, J. Majimel, A. Wattiaux, J. Abel, A. Demourgues, Influence of Sn⁴⁺ and Sn⁴⁺/Mg²⁺ doping on structural features and visible

- absorption properties of α -Fe₂O₃ hematite, *J. Solid State Chem.* 183 (2010) 2101–2109. doi:10.1016/j.jssc.2010.04.043.
- [38] V. SATSANGI, S. KUMARI, A. SINGH, R. SHRIVASTAV, S. DASS, Nanostructured hematite for photoelectrochemical generation of hydrogen, *Int. J. Hydrogen Energy.* 33 (2008) 312–318. doi:10.1016/j.ijhydene.2007.07.034.
- [39] J.S. Jang, J. Lee, H. Ye, F.-R.F. Fan, A.J. Bard, Rapid Screening of Effective Dopants for Fe₂O₃ Photocatalysts with Scanning Electrochemical Microscopy and Investigation of Their Photoelectrochemical Properties, *J. Phys. Chem. C.* 113 (2009) 6719–6724. doi:10.1021/jp8109429.
- [40] N.T. Hahn, C.B. Mullins, Photoelectrochemical Performance of Nanostructured Ti- and Sn-Doped α -Fe₂O₃ Photoanodes, *Chem. Mater.* 22 (2010) 6474–6482. doi:10.1021/cm1026078.
- [41] K.D. Malviya, H. Dotan, D. Shlenkevich, A. Tsyganok, H. Mor, A. Rothschild, Systematic comparison of different dopants in thin film hematite (α -Fe₂O₃) photoanodes for solar water splitting, *J. Mater. Chem. A.* 4 (2016) 3091–3099. doi:10.1039/C5TA07095C.
- [42] R.H. Goncalves, E.R. Leite, The colloidal nanocrystal deposition process: an advanced method to prepare high performance hematite photoanodes for water splitting, *Energy Environ. Sci.* 7 (2014) 2250–2254. doi:10.1039/C4EE00335G.
- [43] R.H. Gonçalves, B.H.R. Lima, E.R. Leite, Magnetite colloidal nanocrystals: A facile pathway to prepare mesoporous hematite thin films for photoelectrochemical water splitting, *J. Am. Chem. Soc.* 133 (2011) 6012–6019. doi:10.1021/ja111454f.
- [44] R.H. Goncalves, E.R. Leite, Nanostructural characterization of mesoporous hematite thin film photoanode used for water splitting, *J. Mater. Res.* 29 (2013) 47–54. doi:10.1557/jmr.2013.249.

- [45] M.R.S. Soares, R.H. Gonçalves, I.C. Nogueira, J. Bettini, A.J. Chiquito, E.R. Leite, Understanding the fundamental electrical and photoelectrochemical behavior of a hematite photoanode, *Phys. Chem. Chem. Phys.* (2016) 21780–21788. doi:10.1039/C6CP03680E.
- [46] H.H. Tuller, K.-K. Baek, *Grain Boundaries and Interfacial Phenomena in Electronic Ceramics*, The American Ceramic Society, Ohio, 1994.
- [47] H.K. V LOTSCH, *Polycrystalline Semiconductors*, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 1989. doi:10.1007/978-3-642-93413-1.
- [48] H.F. Mataré, Carrier transport at grain boundaries in semiconductors, *J. Appl. Phys.* 56 (1984) 2605–2631. doi:10.1063/1.333793.
- [49] F. Greuter, G. Blatter, Electrical properties of grain boundaries in polycrystalline compound semiconductors, *Semicond. Sci. Technol.* 5 (1990) 111–137. doi:10.1088/0268-1242/5/2/001.
- [50] M.J. Cohen, M.D. Paul, D.L. Miller, J.R. Waldrop, J.S. Harris, Schottky barrier behavior in polycrystal GaAs, *J. Vac. Sci. Technol.* 17 (1980) 899–903. doi:10.1116/1.570613.
- [51] J.W. McPherson, W. Collis, E. Stefanakos, A. Safavi, A. Abul-Fad, Band Bending and Passivation Studies of GaAs Grain Boundaries, *J. Electrochem. Soc.* 127 (1980) 2713–2721. doi:10.1149/1.2129578.
- [52] L.A. Hughes, M. Marple, K. Van Benthem, Electrostatic fields control grain boundary structure in SrTiO₃, *Appl. Phys. Lett.* 113 (2018) 1–5. doi:10.1063/1.5039646.
- [53] D.S. Lee, J.S. Yun, J. Kim, A.M. Soufiani, S. Chen, Y. Cho, X. Deng, J. Seidel, S. Lim, S. Huang, A.W.Y. Ho-Baillie, Passivation of Grain Boundaries by Phenethylammonium in Formamidinium-Methylammonium Lead Halide Perovskite Solar Cells, *ACS Energy Lett.* 3 (2018) 647–654. doi:10.1021/acseenergylett.8b00121.
- [54] M.R.S. Soares, C.A.R. Costa, E.M. Lanzoni, J. Bettini, C.A.O. Ramirez, F.L. Souza, E. Longo, E.R. Leite, Unraveling the Role of Sn Segregation in

- the Electronic Transport of Polycrystalline Hematite: Raising the Electronic Conductivity by Lowering the Grain-Boundary Blocking Effect, *Adv. Electron. Mater.* 1900065 (2019) 1900065. doi:10.1002/aelm.201900065.
- [55] ImageJ <<https://imagej.nih.gov/ij/index.html>>, (2019). <https://imagej.nih.gov/ij/index.html>.
- [56] M.I. MENDELSON, Average Grain Size in Polycrystalline Ceramics, *J. Am. Ceram. Soc.* 52 (1969) 443–446. doi:10.1111/j.1151-2916.1969.tb11975.x.
- [57] A.L.M. Freitas, W.M. Carvalho, F.L. Souza, Enhanced water oxidation efficiency of hematite thin films by oxygen-deficient atmosphere, *J. Mater. Res.* 30 (2015) 3595–3604. doi:10.1557/jmr.2015.353.
- [58] ZView <<http://www.scribner.com/software/68-general-electrochemistr376-zview-for-windows/>>, (2019). <http://www.scribner.com/software/68-general-electrochemistr376-zview-for-windows/>.
- [59] I. Snook, A. Barnard, *Impedance Spectroscopy*, John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, NJ, USA, 2005. doi:10.1002/0471716243.
- [60] J. Fleig, J. Maier, The impedance of ceramics with highly resistive grain boundaries: Validity and limits of the brick layer model, *J. Eur. Ceram. Soc.* 19 (1999) 693–696.
- [61] P.R. Emtage, Statistics and grain size in zinc oxide varistors, *J. Appl. Phys.* 50 (1979) 6833–6837. doi:10.1063/1.325882.
- [62] M.W.J. Prins, K.O. Grosse-Holz, J.F.M. Cillessen, L.F. Feiner, Grain-boundary-limited transport in semiconducting SnO₂ thin films: Model and experiments, *J. Appl. Phys.* 83 (1998) 888–893. doi:10.1063/1.366773.
- [63] J. Frydrych, L. MacHala, J. Tucek, K. Siskova, J. Filip, J. Pechousek, K. Safarova, M. Vondracek, J.H. Seo, O. Schneeweiss, M. Grätzel, K. Sivula, R. Zboril, Facile fabrication of tin-doped hematite photoelectrodes - Effect of doping on magnetic properties and performance for light-induced water splitting, *J. Mater. Chem.* 22 (2012) 23232–23239. doi:10.1039/c2jm34639g.

- [64] S.A. Degterov, A.D. Pelton, E. Jak, P.C. Hayes, Experimental study of phase equilibria and thermodynamic optimization of the Fe-Zn-O system, *Metall. Mater. Trans. B.* 32 (2001) 643–657. doi:10.1007/s11663-001-0119-2.
- [65] H.-J. Ahn, K.-Y. Yoon, M.-J. Kwak, J. Park, J.-H. Jang, Boron Doping of Metal-Doped Hematite for Reduced Surface Recombination in Water Splitting, *ACS Catal.* 8 (2018) 11932–11939. doi:10.1021/acscatal.8b03184.
- [66] A. Liu, Y. Zhang, W. Ma, W. Song, C. Chen, J. Zhao, Facial boron incorporation in hematite photoanode for enhanced photoelectrochemical water oxidation, *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* 355 (2018) 290–297. doi:10.1016/j.jphotochem.2017.08.045.
- [67] G.S. Yashavanth Kumar, H.S. Bhojya Naik, A.S. Roy, K.N. Harish, R. Viswanath, Synthesis, optical and electrical properties of ZnFe₂O₄ nanocomposites, *Nanomater. Nanotechnol.* 2 (2012) 1–6. doi:10.5772/56169.
- [68] A. Annamalai, R. Sandström, E. Gracia-Espino, N. Boulanger, J.F. Boily, I. Mühlbacher, A. Shchukarev, T. Wågberg, Influence of Sb⁵⁺ as a Double Donor on Hematite (Fe³⁺) Photoanodes for Surface-Enhanced Photoelectrochemical Water Oxidation, *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 10 (2018) 16467–16473. doi:10.1021/acscami.8b02147.
- [69] A. Martinelli, M. Ferretti, V. Buscaglia, R. Cabella, G. Lucchetti, Formation and decomposition of the rutile-type compound FeSbO₄TG-DTA study, *J. Therm. Anal. Calorim.* 70 (2002) 123–127. doi:10.1023/A:1020653616924.
- [70] M.P. Dare-Edwards, J.B. Goodenough, A. Hamnett, P.R. Trellick, Electrochemistry and photoelectrochemistry of iron(III) oxide, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1 Phys. Chem. Condens. Phases.* 79 (1983) 2027. doi:10.1039/f19837902027.
- [71] A.J. Bosman, H.J. van Daal, Small-polaron versus band conduction in some transition-metal oxides, *Adv. Phys.* 19 (1970) 1–117.

doi:10.1080/00018737000101071.

- [72] J.R. Kelly, I. Denry, Stabilized zirconia as a structural ceramic: An overview, *Dent. Mater.* 24 (2008) 289–298. doi:10.1016/j.dental.2007.05.005.