

## AVALIAÇÃO ESTRUTURAL DE PEROVSKITAS DESTINADAS PARA APLICAÇÕES AMBIENTAIS VIA XAFS NO ESRF – GRENOBLE/FRANÇA

BRENDA APARECIDA MARTINELI FRAGOSO<sup>1</sup>; LORENZO LEMOS CASTAGNO<sup>2</sup>; GUSTAVO DA SILVA DELANO GARE<sup>3</sup>; ANDRIELE LANGE DA ROSA<sup>4</sup>; JOÃO ELIAS RODRIGUES<sup>5</sup>; MATEUS MENEGHETTI FERRER<sup>6</sup>

<sup>1</sup>Universidade Federal de Pelotas – [brendamartinelli@icloud.com](mailto:brendamartinelli@icloud.com)

<sup>2</sup>Universidade Federal de Pelotas – [lorenzo.lcastagno@gmail.com](mailto:lorenzo.lcastagno@gmail.com)

<sup>3</sup>Universidade Federal de Pelotas – [gustavodalenogare@gmail.com](mailto:gustavodalenogare@gmail.com)

<sup>4</sup>Universidade Federal de Pelotas – [andrielelange@hotmail.com](mailto:andrielelange@hotmail.com)

<sup>5</sup>European Synchrotron Radiation Facility – [rodrigues.joaoelias@esrf.fr](mailto:rodrigues.joaoelias@esrf.fr)

<sup>6</sup>Universidade Federal de Pelotas – [mmferrer@ufpel.edu.br](mailto:mmferrer@ufpel.edu.br)

### 1. INTRODUÇÃO

A crescente demanda por energias alternativas se tornou importante para preservação do meio ambiente. Para resolver este problema, a fotocatálise possibilitada por alguns semicondutores foi considerada como uma abordagem de baixo custo e sustentável (FOTEINIS et al., 2018).

Os semicondutores são caracterizados por bandas de valência e condução separadas, sendo a diferença energética entre essas bandas é chamada de band gap. A ativação de um semicondutor na fotocatálise é ativada pela absorção de fótons com energia superior ao band gap que resulta na promoção de um elétron e da banda de valência para a banda de condução (NOGUEIRA, 1995).

Dentre os diversos materiais semicondutores, a peroviskita é uma classe de materiais que apresentam propriedades optoeletrônicas com grande potencial de aplicação. (MAYRINCK et al., 2020). No entanto, a sua estabilidade estrutural sob pressão ainda desperta grandes dúvidas. Este tema é considerado um desafio, principalmente quando relacionado com a possível transição de fase também a baixa temperatura.

O objetivo deste estudo foi estudar a transição de fase sob pressão Pm-3m para I4/mcm em perovskita BaZrO<sub>3</sub> e avaliar o diagrama de fases pressão-temperatura, considerando aplicações em baixa temperatura e alta pressão. Isso fornece informações sobre a estabilidade da estrutura cristalina da perovskita BaZrO<sub>3</sub>.

### 2. METODOLOGIA

O conhecimento da estrutura em nível atômico é essencial para entender seu comportamento e adaptar suas propriedades, facilitando o desenvolvimento de materiais. As técnicas baseadas em absorção de raios X (*X-ray absorption based technique – XAS*) possuem seletividade atômica e alta sensibilidade espacial ao redor do elemento absorvente. A espectroscopia de absorção de raios X na região próxima à borda (*X-ray absorption near edge structure – XANES*) é uma ferramenta muito sensível ao mapeamento seletivo químico para determinar a densidade de estados eletrônicos desocupados, estado médio de oxidação ou transferência de carga. A estrutura fina da absorção de raios X na região estendida (*Extended X-ray absorption fine structure – EXAFS*) é reconhecida como uma ferramenta de primeira importância para o estudo de aspectos estruturais em sistemas de ordem de curto alcance.

Na linha de luz ID15B/ID27, os monocrstais e pó, são adicionados simultaneamente em uma bigorna de diamante. O estudo a partir dos dados de XAFS em monocrstais e em pó, com a pressão de 5 GPa, são utilizados para conhecer a estabilidade da estrutura, e esclarecer a transição proposta em 18 GPa e quaisquer anomalias potenciais que possam aparecer com o aumento da pressão. Esta linha de luz possui um detector *CdTeEiger2 9M*, com alta resolução espacial e faixa dinâmica necessária para detectar e resolver as reflexões de baixa intensidade que podem estar associadas a mudanças sutis na estrutura da perovskita. A pressão foi medida usando a fluorescência de rubi e ouro.

### 3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A linha de luz ID15B/ID27 é totalmente otimizada para este tipo de experimento, pois fornece alto fluxo, alta estabilidade de feixe, feixe micrométrico e detectores de última geração. No ID15B/ID27, o tempo de exposição será inferior a 2 minuto por amostra por ponto de pressão-temperatura devido ao alto fluxo fornecido pelo ESRF e detector *Eiger2*; no entanto, o alinhamento da amostra e a estabilização da pressão exigirão 10 a 15 min por ponto de pressão. As medidas foram realizadas em 12 turnos, considerando o planejamento de seguir três isotérmicas de até 1 Mbar para a perovskita BaZrO<sub>3</sub>.

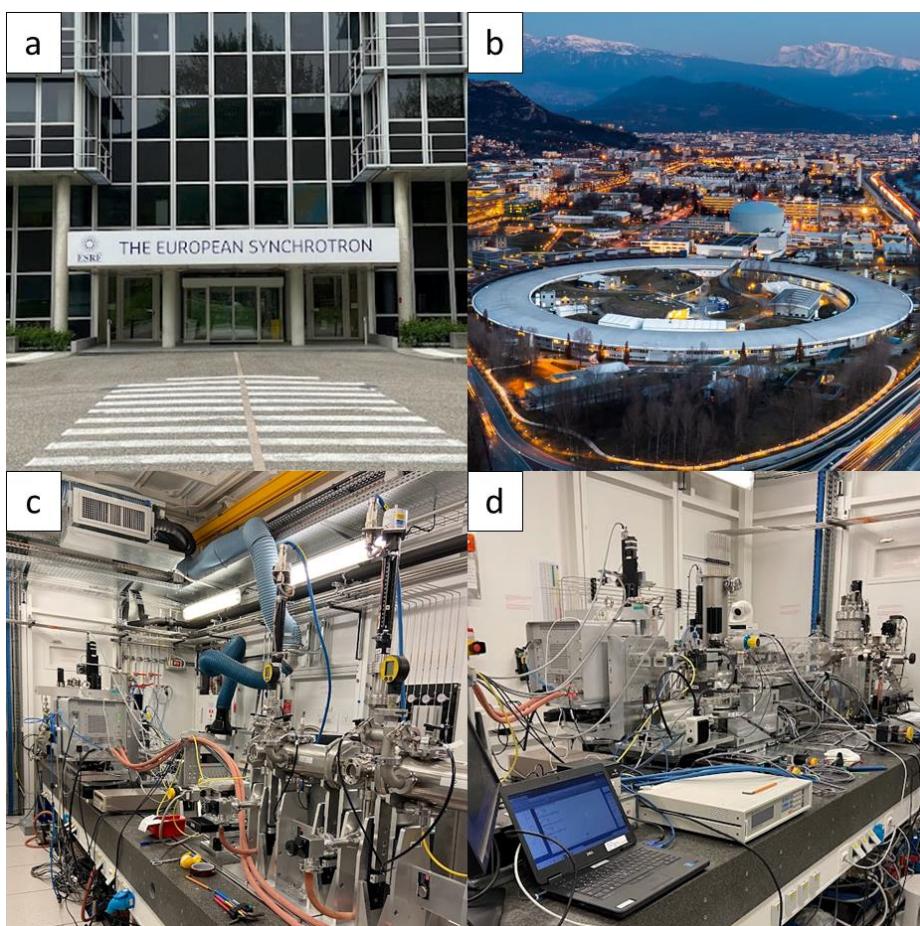


Figura 1 – a,b) European Synchrotron Radiation Facility (ESRF); c,d) XAFS.

## 4. CONCLUSÕES

Informações sobre a estrutura local e estabilidade estrutural da perovskita cúbica  $\text{ABO}_3$  ainda carecem de detalhamento sistemático. Em particular,  $\text{BaZrO}_3$  é um material amplamente explorado para diversas aplicações devido às suas propriedades notáveis, como fotocatalítica, luminescente, vórtice (PERRICHON , 2020; FLURI, 2017), fixação em filmes finos supercondutores à base de ferro e condutividade de prótons. Sua dinâmica e estabilidade de rede foram encontradas mais complexas do que o previsto, o que chamou a atenção para sua estrutura e propriedades de baixa temperatura. A falta de dados estruturais detalhados, juntamente com a pequena quantidade de estudos anteriores sobre as transições de  $\text{BaZrO}_3$  torna este assunto interessante a ser explorado.

## 5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- FLURI, A; MARCOLONGO, A; RODDATIS, V; WOKAUN, A; PERGOLESI, D; MARZARI, N; LIPPERT T. Enhanced Proton Conductivity in Y-Doped  $\text{BaZrO}_3$  via Strain Engineering. **Advanced Science**. p. 4, (2017).
- FOTEINIS, S; BORTHWICK, A. G. L; FRONTISTIS, Z; MANTZAVINOS, D; CHATZISYMEON, E. Environmental sustainability of light-driven processes for wastewater treatment applications. **Journal of Cleaner Production**, 182(1), 2018, p. 8–15.
- MAYRINCK, C.; RAPHAEL, E.; FERRARI, J. L.; SCHIAVON, M. A. **Síntese, Propriedades e Aplicações de Óxido de Zinco Nanoestruturado**. Revista Virtual Química, 2014. 6 (5), p.1185-1204.
- NEWVILLE, M. Fundamentals of XAFS. **Reviews in Mineralogy and Geochemistry** (2014) v. 78 (1), p. 33–74.
- NOGUEIRA, R. F. P. Fotodestruição de compostos potencialmente tóxicos utilizando  $\text{TiO}_2$  e luz solar. 1995. 71. **Tese de Doutorado – Universidade Estadual de Campinas**.
- PERRICHON, A. GRANHED, E; ROMANELLI, G; PIOVANO, A; LINDMAN, A; HYLDGAARD, P; WAHNSTRÖM, G; KARLSSON, M. Unraveling the Ground-State Structure of  $\text{BaZrO}_3$  by Neutron Scattering Experiments and First-Principles Calculations. **Chemistry of Materials**. v. 32, p.2824 (2020).
- VIANNA, J. D. M.; FAZZIO, A.; CANUTO, S. **Teoria Quântica de Moléculas e Sólidos**. São Paulo: Livraria da Física, 2004.