

12º CONGRESSO BRASILEIRO DE PESQUISA E DESENVOLVIMENTO EM PETRÓLEO E GÁS



TÍTULO DO TRABALHO:

SÍNTESE DE MATERIAIS FERROELÉTRICOS PARA PRODUÇÃO DE HIDROGÊNIO EM CÉLULAS FOTOELETROQUÍMICAS

AUTORES:

Suellen Battiston¹, Karina Luzia Andrade¹, Letícia Alves da Costa Laqua¹, Fabrício Luiz Fanta², Ricardo Antonio Francisco Machado^{1*}

INSTITUIÇÃO:

¹Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, Brasil.
²Departamento de Física, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, Brasil.

SÍNTESE DE MATERIAIS FERROELÉTRICOS PARA PRODUÇÃO DE HIDROGÊNIO EM CÉLULAS FOTOELETROQUÍMICAS

Resumo

A produção de hidrogênio é uma solução atrativa para impulsionar a descarbonização e surge como uma fonte de energia renovável e abundante. Nesse sentido, estudos estão sendo desenvolvidos para melhorar a eficiência da eletrólise, com destaque para a área de materiais com foco nas células fotoeletroquímicas, processos cada vez mais atrativos do ponto de vista de produção de energia limpa. Entretanto, algumas barreiras ainda precisam ser investigadas para aumentar a eficiência e produção de hidrogênio. Com isso, sistemas de semicondutores formando heteroestruturas estão sendo investigados com o objetivo de superar as limitações de um sistema com único componente, com destaque especial para os materiais ferroelétricos. Nesses sistemas a camada de semicondutor tem o papel de atuar como fotogeradora e o material ferroelétrico como camada protetora, auxiliando na separação das cargas mediante polarização elétrica. Assim, nesse trabalho os materiais ferroelétricos KNbO_3 e o KBNNO na estrutura $(\text{KNbO}_3)_{(1-x)}(\text{BaNi}_{1/2}\text{Nb}_{1/2}\text{O})_{(x)}$ foram sintetizados com diferentes teores de dopagem utilizando técnicas de síntese no estado sólido, com o objetivo de investigar as propriedades do grupo perovskitas dos materiais ferroelétricos. Para tanto, avaliaram-se reduções no percentual de dopagem das amostras de KBNNO , variações na temperatura de calcinação e síntese em altas pressões a fim de entender o impacto dessas variações nas propriedades dos materiais. A caracterização das amostras foi realizada por Difração de raios X (DRX) com refinamento de Rietveld, Raman e Espectroscopia na região do UV-Vis. Após as caracterizações dos materiais, observou-se que todas as amostras calcinadas apresentaram picos correspondentes à estrutura cristalina ortorrômbica do grupo espacial $\text{Amm}2$. Houve alterações significativas na estrutura apenas na amostra pura submetida às condições extremas de pressão de 7.7 GPa e temperatura de 1300 °C, onde foi possível observar uma evolução para a fase tetragonal P4mm , impactando significativamente nas propriedades ferroelétricas do material. As alterações nas condições de síntese apresentaram reduções importantes de até 0,16 eV no *band gap* dos materiais. Dessa forma, as sínteses desses materiais comprovaram o seu potencial de contribuição na formação de heteroestruturas e de melhoria da eficiência das células fotoeletroquímicas por meio da polarização espontânea, contribuindo com a separação das cargas fotogeradas. Além disso, estudos atuando na redução do *band gap* potencializam o uso desses materiais para contribuírem também com a geração das cargas, o que, por sua vez, fortalece o desenvolvimento de materiais para melhorar a eficiência das células fotoeletroquímicas, apresentando rotas de baixo custo na produção de hidrogênio.

Palavras-chave: células fotoeletroquímicas, hidrogênio, materiais ferroelétricos, perovskita.

Abstract

Hydrogen production is an attractive solution for decarbonization and emerges as an abundant, renewable energy source. In this sense, studies are being developed to improve the efficiency of electrolysis, focusing on materials for photoelectrochemical cells, processes that are increasingly attractive from the point of view of clean energy production. However, some challenges still need to be investigated to increase efficiency and hydrogen production. As a result, semiconductor systems forming heterostructures are being investigated to overcome the limitations of a single-component system, with special emphasis on ferroelectric materials. In these systems, the semiconductor layer act as a photogenerator and the ferroelectric material as a protective layer, helping to separate charges through electrical polarization. Thus, in this work the ferroelectric materials KNbO_3 and KBNNO in the structure $(\text{KNbO}_3)_{(1-x)}(\text{BaNi}_{1/2}\text{Nb}_{1/2}\text{O})_{(x)}$ were synthesized with different doping levels using solid state synthesis techniques, aiming to investigate the properties of the perovskite group of ferroelectric

materials. Therefore, we investigated the reductions in the doping percentage of KBNNO samples, variations in calcination temperature and synthesis at high pressures to understand the impact of these variations on the properties of the materials. The characterization of the samples was carried out by X-ray Diffraction (XRD) with Rietveld refinement, Raman and Spectroscopy in the UV-Vis region. After characterizing the materials, it was observed that all calcined samples presented peaks corresponding to the orthorhombic crystalline structure of the Amm2 group. There were significant changes in the structure only in the pure sample in the extreme conditions of pressure of 7.7 GPa and temperature of 1300 °C, where it was possible to observe an evolution towards the P4mm tetragonal phase and a significantly impacting in the ferroelectric properties of the material. Changes in synthesis conditions showed important reductions of up to 0.16 eV in the *band gap* of the materials. Thus, the syntheses of these materials have proven their potential to contribute to the formation of heterostructures and improve the efficiency of photoelectrochemical cells through spontaneous polarization, contributing to the separation of photogenerated charges. Furthermore, studies working to reduce the *band gap* enhance the use of these materials to also contribute to the generation of charges, helping to improve the efficiency of photoelectrochemical cells in a low-cost route to produce hydrogen.

Keywords: photoelectrochemical cells, hydrogen, ferroelectric materials, perovskite.

Introdução

A demanda energética mundial vem crescendo dia após dia, o desenvolvimento de novas tecnologias e a industrialização demandam cada vez mais processos energéticos. Pontos esses que trazem à tona as questões do crescimento sustentável e do progresso econômico. Nesse contexto, o hidrogênio (H₂) surge como uma alternativa devido a sua alta capacidade energética, com a maior quantidade de energia por unidade de massa do que qualquer outra substância conhecida (121.000 kJ/kg) (ALVES et al., 2013). Para a produção do hidrogênio existem diversas alternativas, porém, para ser considerado verdadeiramente sustentável, o hidrogênio deve ser produzido a partir de fontes renováveis e evitar a liberação de grandes quantidades de gases de efeito estufa. (BRESCIANI; STÜLP, 2022).

Com isso, as células fotoeletroquímicas (PECs) vem sendo estudadas na literatura como uma alternativa para a produção de hidrogênio. Em geral, as PECs consistem de um fotoeletrodo e um contra eletrodo imersos em um eletrólito (LI et al., 2013). Nessa configuração, a absorção da luz é feita por meio do material semicondutor, que permite a oxidação ou redução da água no fotoeletrodo. Os eletrodos semicondutores têm a função de absorver radiação solar gerando formação de pares elétron-buraco (BAGAL et al., 2019). As células PEC são baseadas no comportamento de um fotoanodo (evolução do oxigênio) ou num fotocátodo (evolução do hidrogênio).

Conforme relatado na literatura, existem algumas limitações na utilização individual de semicondutores como baixa absorção de luz visível, alta taxa de recombinação das cargas, aglomeração das partículas, baixa estabilidade, entre outras (TASLEEM; TAHIR, 2020). Essas limitações causam baixa eficiência em sistemas fotocatalíticos. Um dos grandes problemas apresentados pelos semicondutores é a relativamente baixa mobilidade das cargas fotogeradas, as quais naturalmente dificultam uma separação natural de pares de elétron-buracos e consomem mais energia solar, diminuindo a eficiência (TASLEEM; TAHIR, 2020).

Para superar essas limitações, estudos estão sendo realizados com a utilização dos materiais ferroelétricos, que recentemente vêm atraindo atenção devido à suas propriedades, que auxiliam na separação desejável dos portadores fotoexcitados e que permite melhorar a eficiência das células (GRINBERG et al., 2013). Esses materiais apresentam simultaneamente duas propriedades importantes,

a pizoelétrica e a piroelétrica. Assim, o material ferroelétrico por possuir essas propriedades tem a sua polarização dependente da temperatura e alguns outros fatores, como campo externo aplicado (OLIVEIRA, 2017).

Essa polarização pode ser revertida pela aplicação de um campo elétrico externo, gerando assim uma histerese semelhante aos materiais ferromagnéticos. Desta forma, para ser classificado como ferroelétrico, o material deve possuir polarização espontânea e reversibilidade da polarização. Esse efeito em camadas ferroelétricas finas induz cargas superficiais de interface, que por sua vez, induzem um campo despolarizante que atua contra a polarização (SILVA, 2018)

Nesse sentido, materiais ferroelétricos são um forte candidato para o uso em dispositivos fotovoltaicos. O uso de materiais ferroelétricos em estruturas de fotocatalisadores semicondutores está atraindo muita atenção e sendo considerado como um novo caminho para a eletrólise da água. O efeito da polarização elétrica espontânea pode gerar um campo elétrico que auxilia na separação eficiente de portadores de carga fotogerada (GRINBERG et al., 2013). Ou seja, em estruturas de semicondutor/ferroelétrico a camada semicondutora é fotogeradora de carga e a interação com a camada ferroelétrica irá gerar um campo elétrico que desassociará as cargas fotogeradas segundo a polarização assumida (SINGH et al., 2020).

A sinergia das vantagens dos materiais ferroelétrico e do semicondutor em sistemas de heteroestrutura demonstraram ser uma abordagem potencial para alcançar fotocorrentes mais altas (SINGH et al., 2020). Entretanto, o obstáculo para a aplicação de materiais fotovoltaicos é o *band gap* e sua correspondente absorção limitada da luz visível. Para superar essa barreira, esforços estão sendo feitos no sentido de melhorar o *band gap* sem alterar as características ferroelétricas do material.

A perovskita é uma das configurações estruturais dos materiais que apresentam as propriedades ferroelétricas. Recentemente, entre muitos materiais fotocatalíticos, os óxidos de perovskita estão recebendo considerável atenção devido à sua eficiência na produção de hidrogênio. Fato esse relacionado principalmente as propriedades eletroquímicas desses materiais, bem como, o band de gap da estrutura cristalina da perovskita, que pode ser alterada conforme necessidade específica das reações catalíticas (TASLEEM; TAHIR, 2020; MESQUITA, 2011).

Nesse trabalho, o foco principal foi sintetizar materiais ferroelétricos conhecidos como niobatos (ANbO_3) na estrutura KNbO_3 avaliando diferentes condições de temperatura, pressão e dopagem na seguinte configuração $(\text{KNbO}_3)_{(1-x)}(\text{BaNi}_{1/2}\text{Nb}_{1/2}\text{O})_{(x)}$. O principal objetivo do trabalho desenvolvido foi identificar modificações em sua estrutura ferroelétrica e do *band gap* do material, contribuindo com o desenvolvimento de rotas de baixo custo na produção de hidrogênio com eficiente conversão de radiação solar.

Metodologia

O trabalho em questão teve como objetivo principal o estudo da perovskita KNbO_3 e da dopagem na estrutura $(\text{KNbO}_3)_{(1-x)}(\text{BaNi}_{1/2}\text{Nb}_{1/2}\text{O})_{(x)}$, respectivamente denominado KNO e BNNO. Nesse estudo sintetizou-se o material utilizando técnicas de síntese no estado sólido (pó), seguido por sinterização. Para a síntese foram utilizados de forma estequiométrica os seguintes pós secos: K_2CO_3 , BaCO_3 , NiO e Nb_2O_5 . Os pós foram misturados e moídos utilizando para isso um moinho de bolas, a moagem foi conduzida em etanol por 2 h. Após a secagem, os pós foram calcinados em cadinhos de alumina a 1000 °C por 12 h, para a calcinação utilizou-se pó de sacrifício para inibir a volatilização de potássio. Para a amostra denominada de S0 e S1 testaram-se três diferentes temperaturas de calcinação (1000 °C; 1100 °C e 1300 °C) para verificar possíveis alterações estruturais na amostra. A descrição das condições utilizadas em cada amostra estão descritas na Tabela 1.

Após a síntese, a amostra S0, sem dopagem, e a amostra S3, com maior percentual de dopagem, foram submetidas a altas pressões. Os experimentos em alta pressão foram realizados em câmaras de perfil toroidal, que possuem alta resistência mecânica e propriedades térmicas adequadas, que permitem chegar a pressões da ordem de 8 GPa e temperatura desde a ambiente até aproximadamente 2000 °C.

Por fim, realizou-se a caracterização do material sintetizado, para tanto foi utilizado a técnica de difração de raios X (DRX) combinada com o método de Rietveld para identificar as fases formadas, possibilitando a obtenção de inúmeras informações cristalográficas. Para essa análise foi utilizado um Difrator Siemens D500. A medida foi realizada em pó, $\lambda_{\text{CuK}\alpha} = 1,5418 \text{ \AA}$ e α com radiação CuK. As medidas foram realizadas de 10° a 90° (2 θ) com tamanho de passo 0,01°, tempo de contagem de 1 s, e a geometria utilizada foi $\theta/2\theta$. Utilizou-se também a Espectroscopia Raman (ER) para obter informações químicas e estruturais do material. Os espectros de Raman foram obtidos em uma microsonda Raman, construída no Laboratório de Altas Pressões e Materiais Avançados. Foram realizadas medidas de ER para todas as amostras. Como fonte de excitação foi utilizado um laser He-Ne com potência nominal de 10 mW e comprimento de onda de $\lambda = 632,8 \text{ nm}$. A composição espectral dessa luz é então analisada usando um monocromador Horiba Jobin-Yvon HR 320 conectado a um detector tipo CCD (charged coupled device) de 1024 canais, refrigerado por nitrogênio líquido. Para as amostras foi utilizado lentes ópticas com aumentos $\geq 50\times$. Além disso, utilizou-se um espectrofotômetro Agilent CARY 5000 para obtenção dos espectros na região do UV-Visível, por refletância difusa (R). Foi analisada a janela espectral entre 200 nm a 800 nm. A refletância medida foi transformada em espectros de absorção de acordo com a função Kubelka-Munk (KM).

Tabela 1. Condição de processamento de cada amostra

Amostra	BNNO (x=)	Temperatura Calcinação	Pressão
S0	0,00	1000°C	-
S1	0,03	1000°C	-
S2	0,05	1000°C	-
S3	0,10	1000°C	-
S0T1	0,00	1100°C	-
S0T2	0,00	1300°C	-
S1T1	0,03	1100°C	-
S0P1	0,00	1000°C	7,7GPa
S0P2	0,00	1300°C	7,7GPa
S3P1	0,10	1000°C	7,7GPa
S3P2	0,10	1300°C	7,7GPa

Resultados e Discussão

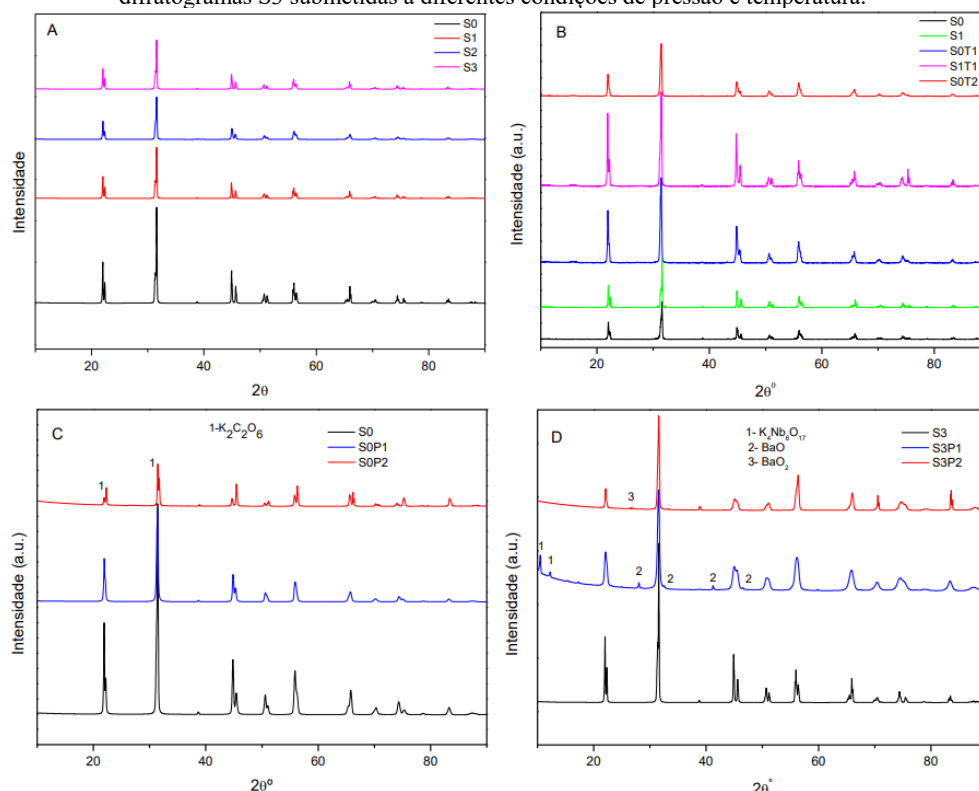
Na Figura 1 são apresentados os difratogramas obtidos para todas as amostras S0 (KNbO₃), S1, S2 e S3 (KBNNNO), calcinadas em diferentes temperaturas (1000 °C, 1100 °C e 1300°C) e submetidas a diferentes condições de pressão e temperatura.

Todos os resultados de DRX, apresentados por meio dos difratogramas na Figura 1, foram ajustados pelo método de Rietveld. Para todas as amostras calcinadas na temperatura de 1000 °C os picos correspondem à estrutura cristalina ortorrômbica do grupo espacial Amm2, de acordo com os padrões do cartão ICSD nº 009533. As alterações na temperatura de calcinação não provocaram alterações significativas na estrutura cristalina, que se manteve ortorrômbica do grupo espacial Amm2 (cartão ICSD nº 009533). Análises utilizando o método Rietveld revelaram similaridade entre as amostras nas diferentes condições. Nos dados obtidos nesse estudo pode-se observar o comportamento da evolução da fase apenas na amostra KNbO₃ quando submetida submetidas as condições extremas de pressão de 7.7 GPa e a temperatura de 1300 °C. Com o aumento da pressão e temperaturas de 1300°C, ocorre a inversão da intensidade dos picos localizados em $2\sigma = 45^\circ$, característica essa atribuído à transição da fase ortorrômbica Amm2 para a fase tetragonal (P4mm), ocorrendo uma transição de fase

definitiva no material, conforme também pontuado por Skjærvø et al. (2018). Para a amostra S3, submetida às mesmas condições de pressão e temperatura, percebe-se nos picos uma alteração no formato, porém ao serem refinados confirmaram que a estrutura se manteve na fase ortorrômbica do grupo espacial Amm2.

Além disso, nas amostras sob pressão, as análises utilizando o método de Rietveld revelaram um percentual de outras fases na amostra S0P2 sendo $88,93 \pm 0,04$ % wt da fase tetragonal (P4mm) e $11,07 \pm 1,54$ % wt para a fase $K_2C_2O_6$. A formação de duas fases também ocorreu para as amostras S3P1 e S3P2, com respectivamente, $68,3 \pm 0,10$ % wt e $98,02 \pm 0,01$ % wt da fase ortorrômbica (Amm2) do $KNbO_3$ e $30,37\% \pm 1,52$ % wt da fase $K_4Nb_6O_{17}$ e $1,977 \pm 0,21$ % wt da Fase BaO_2 . O padrão de DRX da amostra S0P1 é praticamente idêntico ao da amostra sem pressão, não sendo observados indícios de novas nucleações de fase.

Figura 1. A) difratogramas S0 ($KNbO_3$), S1, S2 e S3 (KBNNO); B) difratogramas S0 e S1 calcinadas em diferentes temperaturas 1000°C/1100°C/1300°C; C) difratogramas S0 submetidas a diferentes condições de pressão e temperatura; D) difratogramas S3 submetidas a diferentes condições de pressão e temperatura.



Os espectros Raman são exibidos na Figura 2. Para todas as amostras de $KNbO_3$ e de KBNNO com as variações na temperatura de calcinação e nas condições submetidas de alta pressão. Yu et al, (2018) avaliaram detalhadamente o Espectro Raman das amostras de $KNbO_3$ e de KBNNO, os autores observaram que os picos 188 cm^{-1} seguido da queda acentuada no espectro Raman em 190 cm^{-1} e o pico 275 cm^{-1} seja uma impressão digital para a ocorrência de ordem polar de longo alcance. No caso desse trabalho nota-se tal evidência para as amostras submetidas a temperaturas de calcinação mais elevadas, principalmente na amostra S0 submetida a 1300°C , bem como, de forma mais acentuada nas amostras submetidas à pressão na condição 7.7 GPa a 1300°C .

Por meio da regressão linear e extrapolação da região linear para o eixo de energia dos espectros de absorção das amostras ajustadas de acordo com a função Kubelka-Munk foram obtidos os valores de *band gap* apresentados na Tabela 2. Todas as amostras apresentaram apenas absorção na faixa de luz UV. O intervalo de bandas do $KNbO_3$ foi direto e estimado em $3,465\text{ eV}$, o que corresponde bem aos relatórios apresentados na literatura. Não houve redução significativa nos valores do *band gap*, para a

faixa do visível em nenhuma das amostras sintetizadas. As maiores reduções foram nas amostras S0 tratada em 1300 °C, em comparação com o KNbO_3 1000 °C, houve redução 0,11 eV e na amostra S1 tratada em 1100 °C, na qual houve redução de 0,12 eV em comparação com o KNbO_3 1000°C e, na amostra S0 tratada a 1300 °C a qual apresentou redução de 0,16 eV em relação a amostra KNbO_3 .

Figura 2. A) espectros Raman para as amostras S0, S1, S2 e S3; B) espectros Raman para as amostras com variação na temperatura de calcinação; C) espectros Raman para as amostras submetidas a alta pressão.

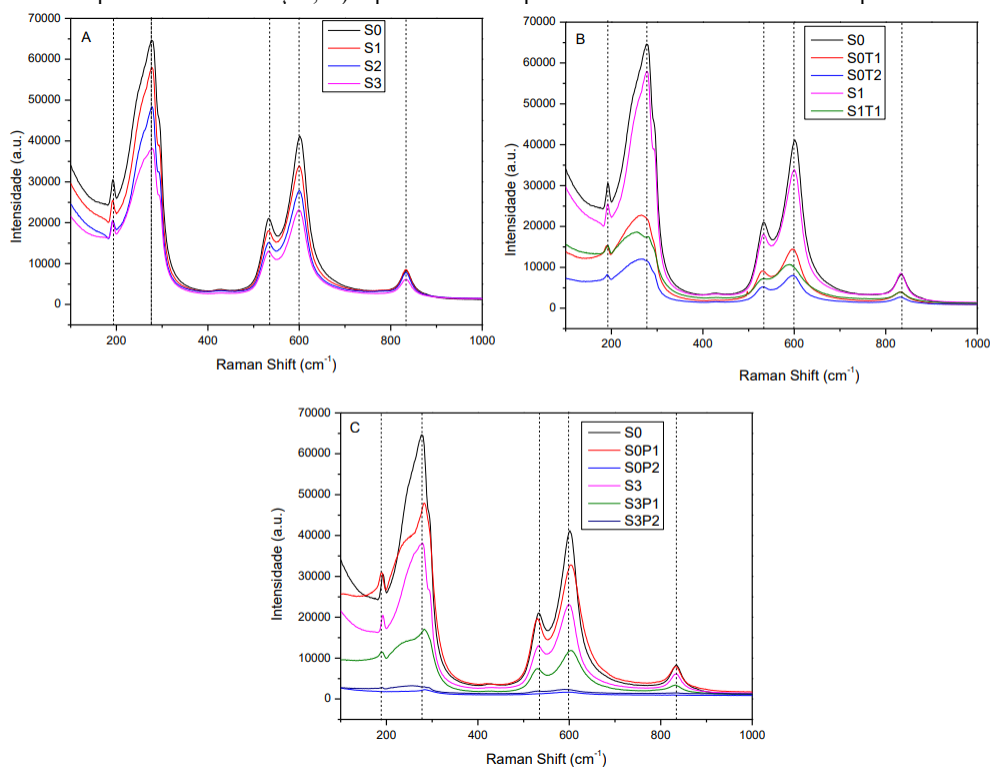


Tabela 2. Valores do *band gap* das amostras sintetizadas.

Amostra	Band gap	Amostra	Band Gap	Amostra	Band gap
S0	3,465 eV	S0T1	3,425 eV	S0P1	3,525 eV
		S0T2	3,352 eV	S0P2	3,307 eV
S1	3,389 eV	S1T1	3,346 eV		
S2	3,367 eV				
S3	3,375 eV			S3P1	-
				S3P2	-

Conclusões

No presente trabalho os materiais KNbO_3 e $(\text{KNbO}_3)_{(1-x)}(\text{BaNi}_{1/2}\text{Nb}_{1/2}\text{O})_x$ foram sintetizados utilizando técnica de síntese no estado sólido. Após as caracterizações, observou-se que todas as amostras calcinadas na temperatura 1000 °C apresentaram os picos correspondem à estrutura cristalina ortorrômbica do grupo espacial Amm2 e a variação de temperatura não apresentou alteração na estrutura cristalina das amostras KNbO_3 . Em relação à estrutura das amostras quando submetidas às altas pressões, foi possível observar um comportamento da evolução da fase na amostra KNbO_3 quando submetida a pressão de 7.7 GPa e a temperatura de 1300 °C, ocorrendo à transição da fase ortorrômbica

Amm2 para a fase tetragonal P4mm. Outra análise realizada foi a Espectroscopia Raman, a qual indicou que nas amostras submetidas a temperaturas de calcinação mais elevadas, bem como, nas amostras submetidas à pressão na condição 7.7 GPa a 1300°C houve uma redução da polarização. Por fim, a espectroscopia de absorção caracterizou e identificou os valores de *band gap*. Todas as amostras apresentaram apenas absorção na faixa de luz UV. Não houve redução significativa nos valores do *band gap* para a faixa do visível em nenhuma das amostras sintetizadas. A maior redução foi observada na amostra S0P2 tratada a 1300 °C e sob pressão de 7.7 GPa, a qual apresentou redução de 0,16 eV em relação a amostra KNbO₃. Porém, em se tratando da aplicação desses materiais em heteroestruturas, a melhor atuação do material seria devido a sua polarização, que auxiliaria na separação das cargas fotogeradas. Dessa forma, alterações na estrutura que reduzem o *band gap* afetando a polarização do material para esse tipo específico de aplicação não seriam vantajosas.

Agradecimentos

Os autores agradecem ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq), à Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES), à Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado do Rio Grande do Sul (FAPERGS) e à Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP - PRH 11.1) pelo suporte financeiro.

Referências Bibliográficas

- ALVES, H. J. et al. Overview of hydrogen production technologies from biogas and the applications in fuel cells. *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 38, n. 13, p. 5215–5225, 2013.
- BAGAL, I. V. et al. Cu₂O as an emerging photocathode for solar water splitting - A status review. *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 44, n. 39, p. 21351–21378, 2019.
- BRESCIANI, L.; STÜLP, S. Photoelectrocatalytic conversion of biomethane and biogas to hydrogen over a nanostructured Ti/TiO₂ semiconductor. *International Journal of Energy Research*, v. 46, n. 15, p. 24332–24342, 2022.
- GRINBERG, I. et al. Perovskite oxides for visible-light-absorbing ferroelectric and photovoltaic materials. *Nature*, v. 503, n. 7477, p. 509–512, 2013.
- LI, Z. et al. Photoelectrochemical cells for solar hydrogen production: Current state of promising photoelectrodes, methods to improve their properties, and outlook. *Energy and Environmental Science*, v. 6, n. 2, p. 347–370, 2013.
- OLIVEIRA, M. A. DE. Investigação das propriedades físicas do sistema titanato de bário modificado com íons doadores nos sítios A e/ou B. Universidade Estadual Paulista, p. 175, 2017.
- SILVA, M. C. . Propriedades Estruturais e Microestruturais de eletro-cerâmicas baseadas em BaTiO₃. Universidade Federal de Uberlândia, 2018.
- SINGH, S. et al. Recent Advances in Semiconductor-Graphene and Semiconductor-Ferroelectric/Ferromagnetic Nanoheterostructures for Efficient Hydrogen Generation and Environmental Remediation. *ACS Omega*, v. 5, n. 21, p. 11874–11882, 2020.
- SKJÆRVØ, S. L. et al. Thermal evolution of the crystal structure and phase transitions of KNbO₃ Subject Category : Subject Areas : 2018.
- TASLEEM, S.; TAHIR, M. Recent progress in structural development and band engineering of perovskites materials for photocatalytic solar hydrogen production: A review. *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 45, n. 38, p. 19078–19111, 2020.
- YU, L. et al. Ferroelectric Perovskite Oxide@TiO₂ Nanorod Heterostructures: Preparation, Characterization, and Application as a Platform for Photoelectrochemical Bioanalysis. 2018.