

INFLUÊNCIA DO COLETOR E DO TRATAMENTO TÉRMICO NA ESTRUTURA DE NANOFIBRAS ELETROFIADAS DE BiFeO_3

G. H. F. Melo^[1], J. P. F. Santos^[1] e R. E. S. Bretas^{[1]*}

[1] Departamento de Engenharia de Materiais, Universidade Federal de São Carlos
DEMa-UFSCar

e-mail: bretas@ufscar.br

Resumo: Neste trabalho objetivou-se analisar a influência do coletor e do tratamento térmico na morfologia e nas fases de nanofibras de BiFeO_3 , obtidas por eletrofição de solução polimérica contendo precursores cerâmicos. Uma solução com precursores ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ e $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) foi misturada com outra solução de polivinilpirrolidona; a mistura foi eletrofiada utilizando um campo elétrico de 2,8kV/cm, mas mudando o tipo de coletor de eletrofição (alumínio e vidro). Após a eletrofição, as nanofibras foram submetidas a dois tratamentos térmicos distintos: um a 550°C e outro a 750°C, ambos por 2h. A morfologia das nanofibras foi modificada pelo tipo de coletor: no de vidro obteve-se uma rede de nanofibras planas e rugosas e no de alumínio obtiveram-se nanofibras circulares e homogêneas. O tratamento a 550°C manteve a morfologia fibrilar e a fase BiFeO_3 ; já o tratamento a 750°C converteu as nanofibras em flocos com mistura de duas fases: BiFeO_3 e $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$.

Palavras chave: nanofibras cerâmicas, eletrofição, ferrita de bismuto.

INTRODUÇÃO

Durante os últimos cem anos, uma dramática redução do tamanho de eletrônicos tem ocorrido (1, 2). Materiais 2D, como grafeno e disulfeto de molibdênio têm sido amplamente estudados como candidatos para componentes de nano-equipamentos (3-6). No entanto, a próxima redução dimensional é para a 1D (monodimensional); por conta da sua elevada razão de aspecto, as nanofibras, os nanotubos e os nanofios são considerados materiais 1D e em particular as cerâmicas com tal estrutura são de grande interesse por fornecer um sistema ideal para a investigação da dependência das propriedades elétricas, óticas, térmicas, mecânicas com esta redução de dimensões (7). Atualmente o principal método de obtenção de nanofibras cerâmicas é através da eletrofição com soluções

poliméricas (8) por ser um método de fácil controle da morfologia através dos parâmetros como tensão, distância de trabalho, vazão, temperatura, umidade, viscosidade, entre outros. Neste processo uma solução polimérica que contém sais formadores do material cerâmico é eletrofiada e as mantas obtidas passam por um tratamento térmico que visa a eliminação de todo o conteúdo orgânico e a calcinação das nanofibras cerâmicas. Além do processo de eletrofiação, o tratamento térmico utilizado também é uma etapa de extrema importância na obtenção das nanofibras cerâmicas. Wu et al. (9) sintetizaram nanofibras de BiFeO_3 por meio da eletrofiação e variaram a temperatura de queima. Verificaram que nas temperaturas de 700°C e 800°C houve a formação de uma segunda fase ($\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{40}$) enquanto que na temperatura de 500°C houve um resquício da fase $\text{Bi}_2\text{O}_{2.33}$. A morfologia das fibras também foi alterada: a 500°C houve a formação de longas fibras, a 600°C as fibras tiveram uma redução no comprimento, e a partir de 700°C houve a sinterização das fibras e a formação de “flakes”. Verificaram também que a magnetização foi reduzida com o aumento da temperatura de calcinação.

Mohan *et al.* (10) mostraram que a cinética de aquecimento interfere na morfologia do produto final; para um aquecimento direto até 450° , com taxa de aquecimento de $5^\circ\text{C}/\text{min}$ durante 2 horas, obtiveram-se nanotubos de BiFeO_3 com comprimento entre 1 e 2 μm e diâmetro de 100 a 300 nm. Para um aquecimento em etapas (permanecendo 15 minutos em cada temperatura) de 25°C para 150°C , depois para 250°C , 350°C e 450°C numa taxa de $5^\circ\text{C}/\text{min}$ e permanecendo 2 horas em 450°C , obtiveram-se fibras levemente interconectadas com diâmetro médio de 100 nm.

A BiFeO_3 é um material bastante atrativo por possuir boas propriedades multiferroicas, isto é, ferroeletricidade em alta temperatura de Curie ($T_C = 820^\circ\text{C} - 850^\circ\text{C}$) e propriedades antiferromagnéticas em baixas temperaturas de Néel ($T_N = 350^\circ\text{C} - 380^\circ\text{C}$) [11]. Um dos maiores obstáculos para o uso em larga escala da ferrita de bismuto é a constante presença de fases indesejadas como, por exemplo, $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$, $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{40}$, e $\text{Bi}_{36}\text{Fe}_{24}\text{O}_{57}$ [12, 13, 14].

Este trabalho tem como objetivo avaliar a influência do coletor e do tratamento térmico na morfologia e nas fases das nanofibras de BiFeO_3 , obtidas por eletrofiação de uma solução polimérica contendo precursores cerâmicos.

MATERIAIS E MÉTODOS

Eletrofiação: Uma solução de 0,75g de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ com 1,00g de $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ dissolvidos em 2,5mL de 2-metoxietanol e etanolamina para regular o pH entre 3 e 4 (todos da Sigma-Aldrich com pureza $\geq 98\%$) foi preparada. Uma segunda solução foi preparada, com 1,2g de polivinilpirrolidona (PVP) em dimetilformamida (DMF) e acetona (3:1 em volume), com concentração final de 0,12 g/mL (m/v). As duas soluções foram misturadas, formando a solução para eletrofiação a qual foi eletrofiada utilizando uma tensão de 28kV, distância de trabalho de 10 cm, umidade relativa entre 50 e 60%, temperatura entre 21 e 22°C, e vazão controlada aplicando uma força constante de 1N. Os coletores utilizados foram de alumínio (estático) e de vidro (estático).

Tratamento térmico: Após a obtenção das fibras, estas foram mantidas por 24 horas em uma estufa na temperatura de 60°C e posteriormente passaram por dois tipos de tratamentos térmicos: 550°C por 30 minutos, seguido por 750°C por 2 horas (TT1) e 350°C por 30 minutos, seguido por 550°C por 2 horas (TT2).

A relação de coletores e tratamentos térmicos utilizados neste trabalho é mostrada na tabela 1:

Tabela 1- Relação de coletores e tratamentos térmicos utilizados no trabalho

<u>Nome</u>	<u>Coletor</u>		<u>Tratamento</u>
EV1	Estático	Vidro	TT1
EV2			TT2
EA1		Alumínio	TT1
EA2			TT2

Análise Termogravimétrica (TGA/DTA): A cinética de decomposição térmica da manta de PVP-BiFeO₃ foi realizada num equipamento SHIMADZU com detector TGA-50, atmosfera ambiente, célula de platina e taxa de aquecimento 10°C/min, variando a temperatura de 23°C até 850°C.

Difratometria de Raio X de Alto Ângulo (WADX): Utilizou-se o Difratômetro de Raio X Rigaku (radiação de $\text{Cu K}\alpha$, $\lambda=0,15418$ nm e passo de 0,032°/s) variando 2θ de 5° a 90° para analisar as estruturas cristalinas presentes nas fibras após o tratamento térmico.

Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV): Para as análises de MEV as amostras foram fixadas em um substrato metálico com fita de carbono condutora;

suas bordas foram pintadas com tinta prata e o recobrimento da superfície com ouro. O microscópio utilizado foi Philips modelo XL-30 FEG.

Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET): As amostras para a visualização no MET foram obtidas através da eletrofiação das nanofibras diretamente em grids de cobre de 200 mesh. O microscópio utilizado foi o Magellan 400L, operado a 30 kV .

Mapeamento químico: Foi utilizada a técnica Energy Dispersive X-ray Spectrometry (EDS) no equipamento Inspect S50, operado a 35 kV, com as amostras depositas em grids de cobre de 200 mesh.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A figura 1 mostra a curva de TGA das fibras de PVP-BFO após o processo de eletrofiação. A primeira decomposição que ocorre entre 23°C e 150°C pode ser devido à absorção de moléculas de água pelo PVP e pelo BFO (15) onde a perda de massa é em torno de 11%. A segunda e a terceira etapa de decomposição, entre 150°C e 165°C e entre 165°C e 300°C respectivamente, referem-se ao rompimento dos grupos laterais do PVP. A quarta etapa de decomposição entre 300°C e 440°C é por conta da combustão de carbono residual do PVP e decomposição do BFO (16a-b). Por fim, a decomposição é finalizada a partir de 450°C e há um platô até 850°C, indicando que não há resíduos para serem decompostos. Por conta desses resultados, as temperaturas de tratamento térmico foram maiores que 450°C (para garantir a eliminação de todo o polímero e demais reagentes residuais).

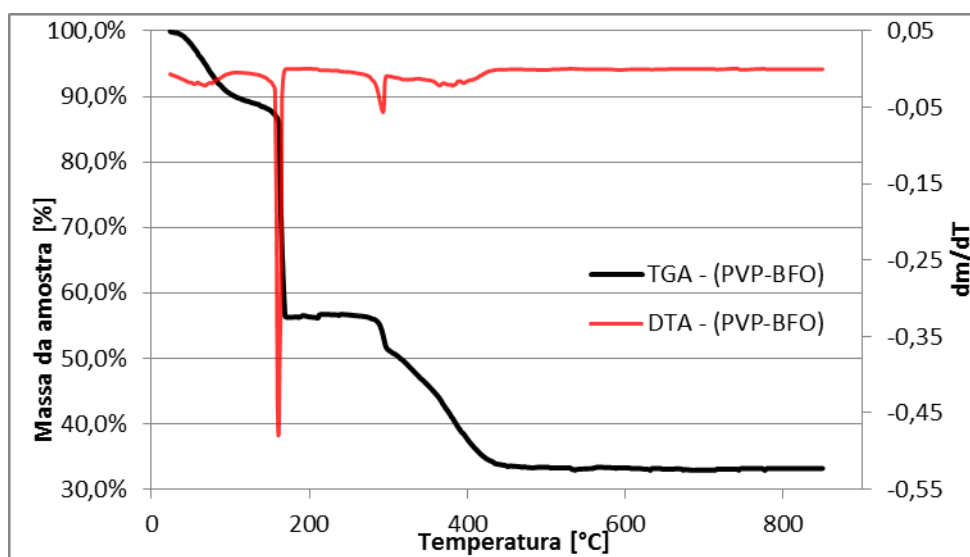


Figura 1- Análise Termogravimétrica das fibras após a eletrofiação.

A taxa de deposição no coletor de vidro foi menor do que no coletor de alumínio, no entanto a área depositada foi maior. As fibras obtidas no coletor de vidro formaram uma rede de nanofibras planas e rugosas; a Figura 2 mostra as mesmas antes e depois dos tratamentos térmicos TT1 e TT2 .

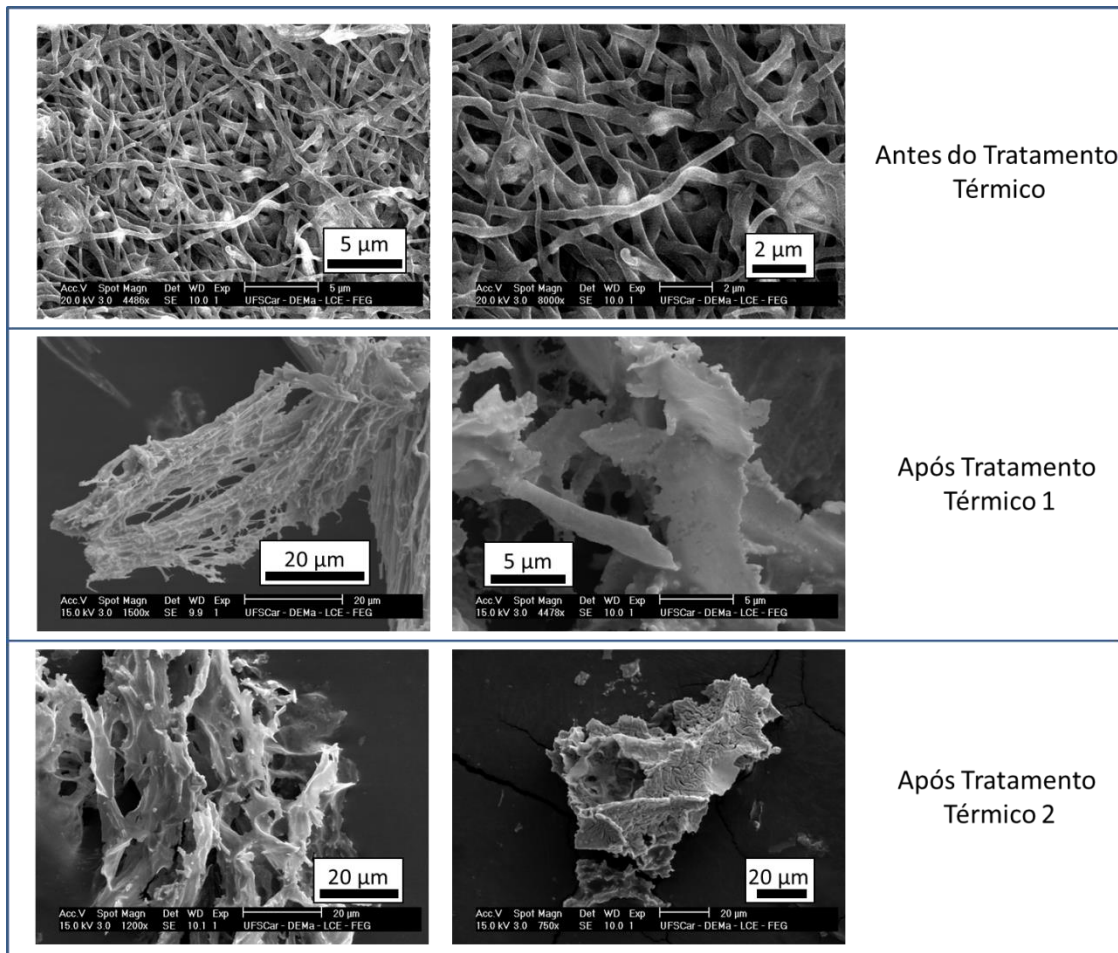


Figura 2- Morfologia das nanofibras cerâmicas fiadas em coletor de vidro, antes e após os tratamentos térmicos.

Apesar de a eletrofiação ter resultado em nanofibras planas de PVP – BiFeO₃, estas ficaram muito próximas (quase coalesceram) e, conseqüentemente, após o tratamento térmico elas se uniram e perderam a morfologia fibrilar tomando-se “flocos”.

Para o coletor de alumínio a morfologia foi ligeiramente diferente, como visto na figura 3, resultando em nanofibras de aspecto homogêneo e com seção transversal circular:

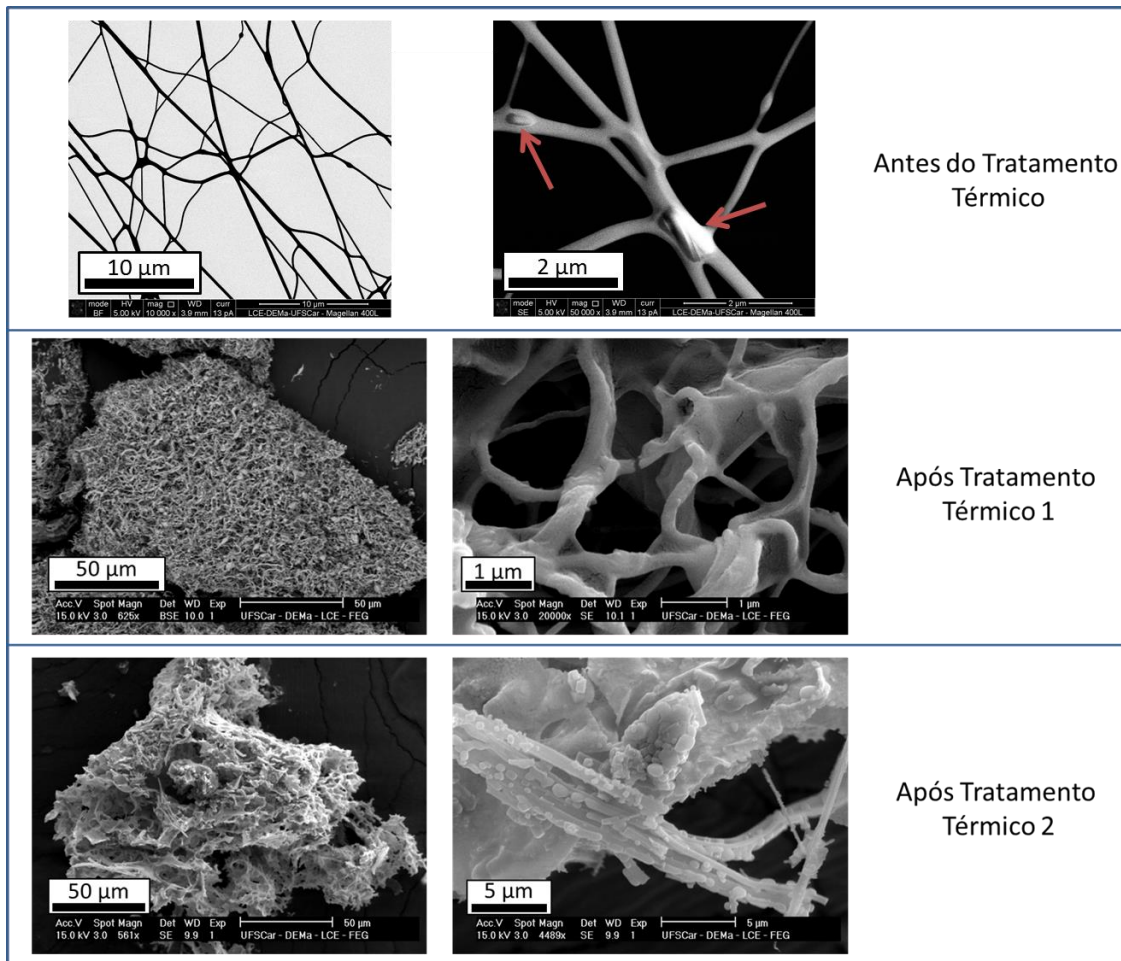


Figura 3- Morfologia das nanofibras cerâmicas fiadas em coletor de alumínio, antes e após os tratamentos térmicos.

Para o tratamento térmico 1 a morfologia fibrilar foi mantida e mais ainda, pelo fato de o coletor ser estático e não dar uma orientação preferencial para as fibras, houve a formação de uma rede interconectada de nanofibras já percolada. Possivelmente as fibras cerâmicas iniciaram sua formação nos pontos indicados pelas setas vermelhas na figura 3 e formaram a rede interconectada. Já o tratamento TT2 transformou as nanofibras em flocos. Nestas micrografias foi realizada uma análise de EDS para a confirmação da composição das fibras, em ambos os coletores (figura 4).

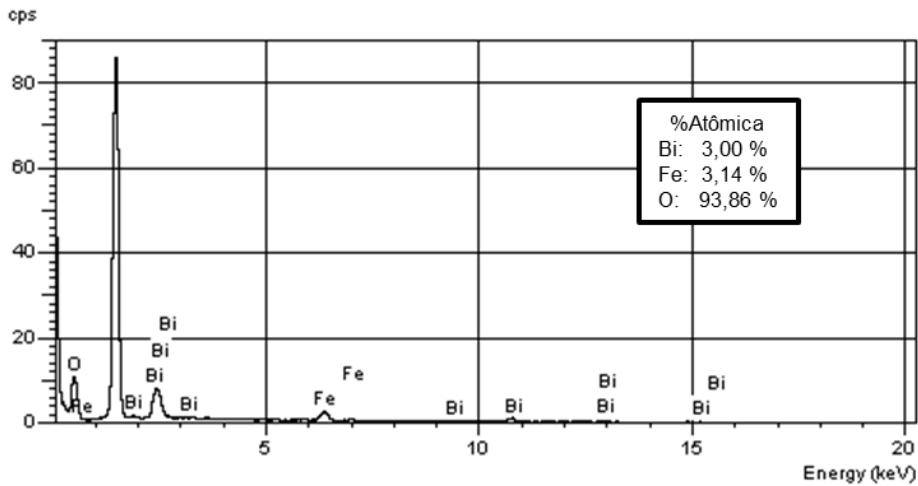


Figura 4: Espectro de EDS das nanofibras de BiFeO_3

A análise de EDS comprovou a presença dos elementos Bi, Fe e O, e de certa forma a estequiometria ($\text{Bi:Fe} = 1:1$); a maior quantidade de oxigênio é proveniente do substrato utilizado para a análise. O mapeamento (figuras 5 e 6) também confirma a presença dos elementos Bi, Fe e O nas fibras.

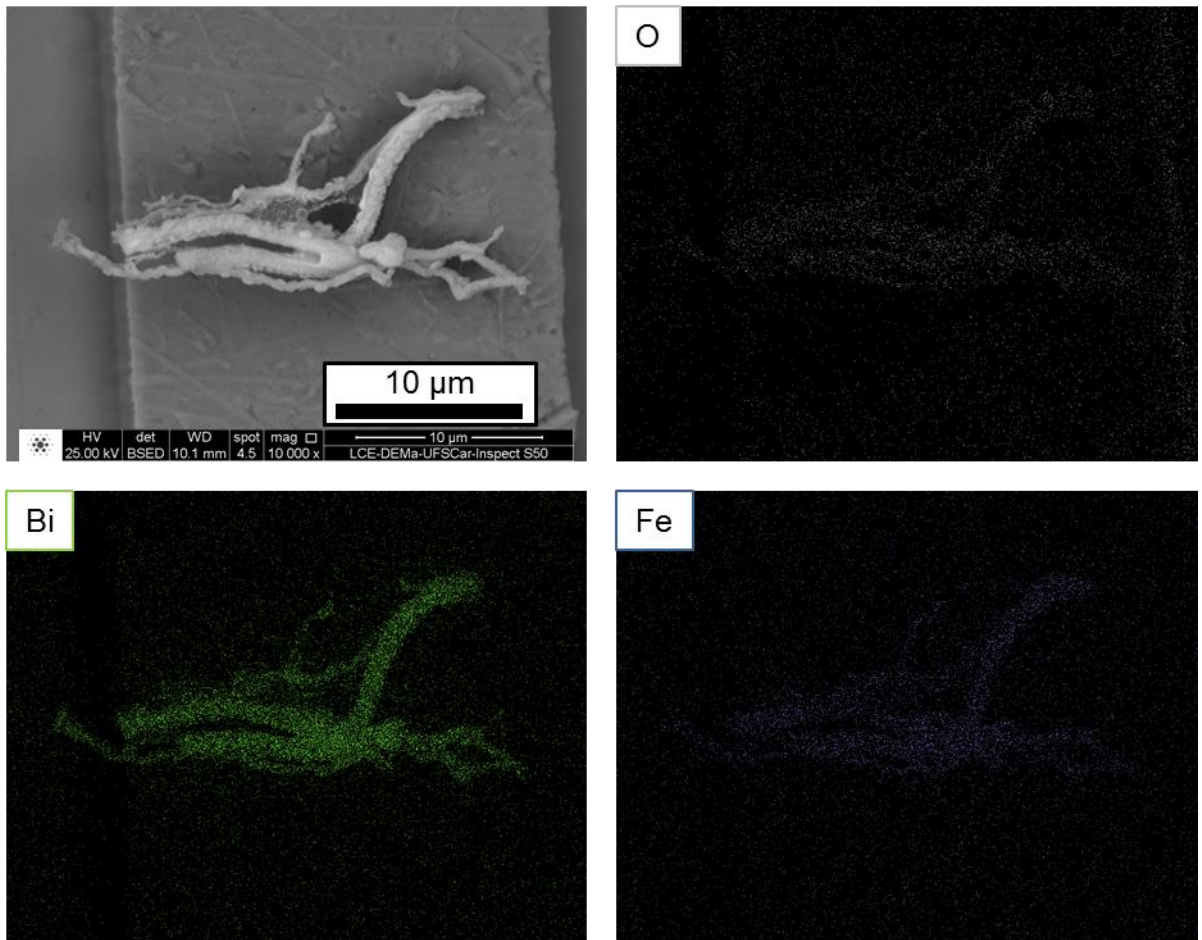


Figura 5: Mapeamento químico das fibras obtidas com coletor estático de alumínio e TT1.

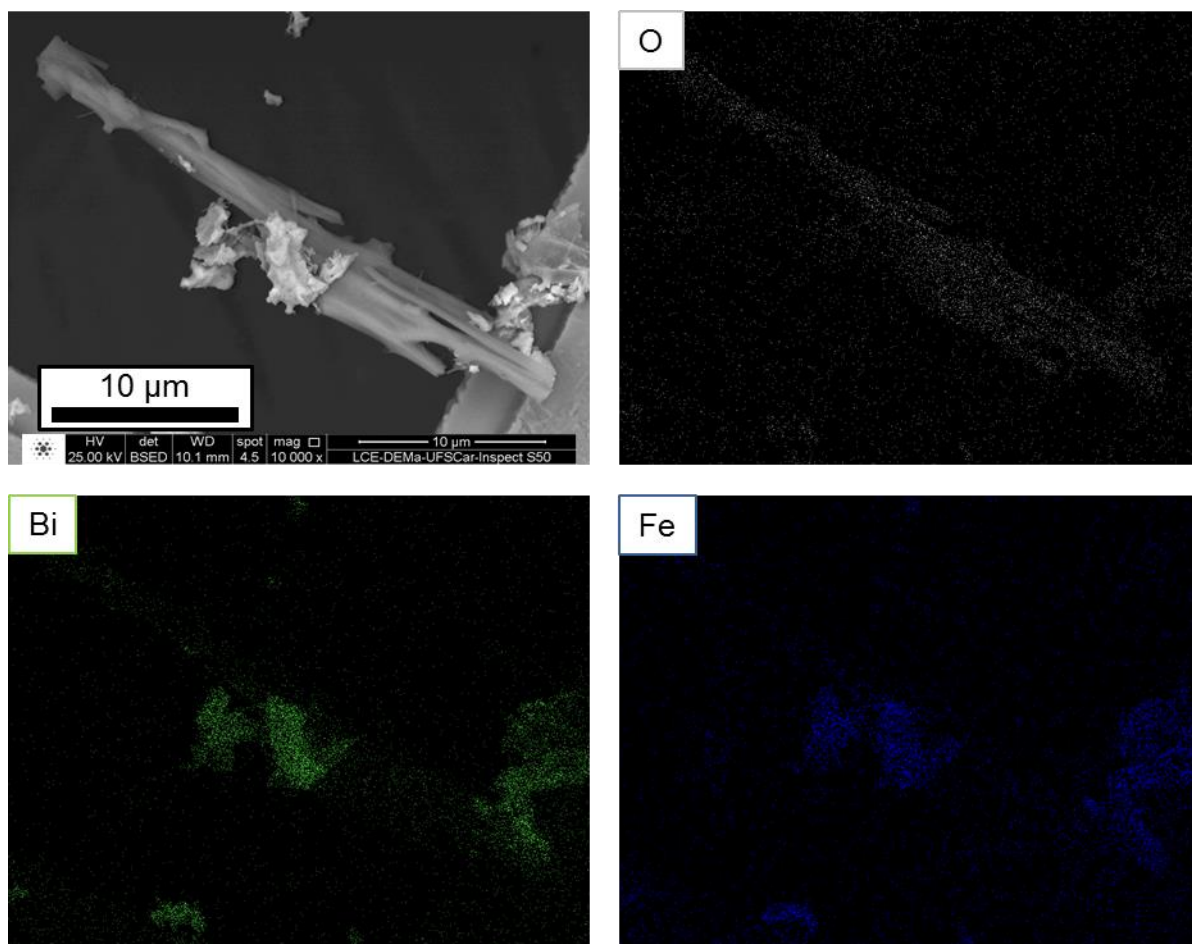


Figura 6: Mapeamento químico das fibras obtidas com coletor estático de vidro e TT1.

No entanto foi necessário confirmar se a fase formada era BiFeO_3 ; para isso foi realizada a difração de Raio X como mostra a Figura 7.

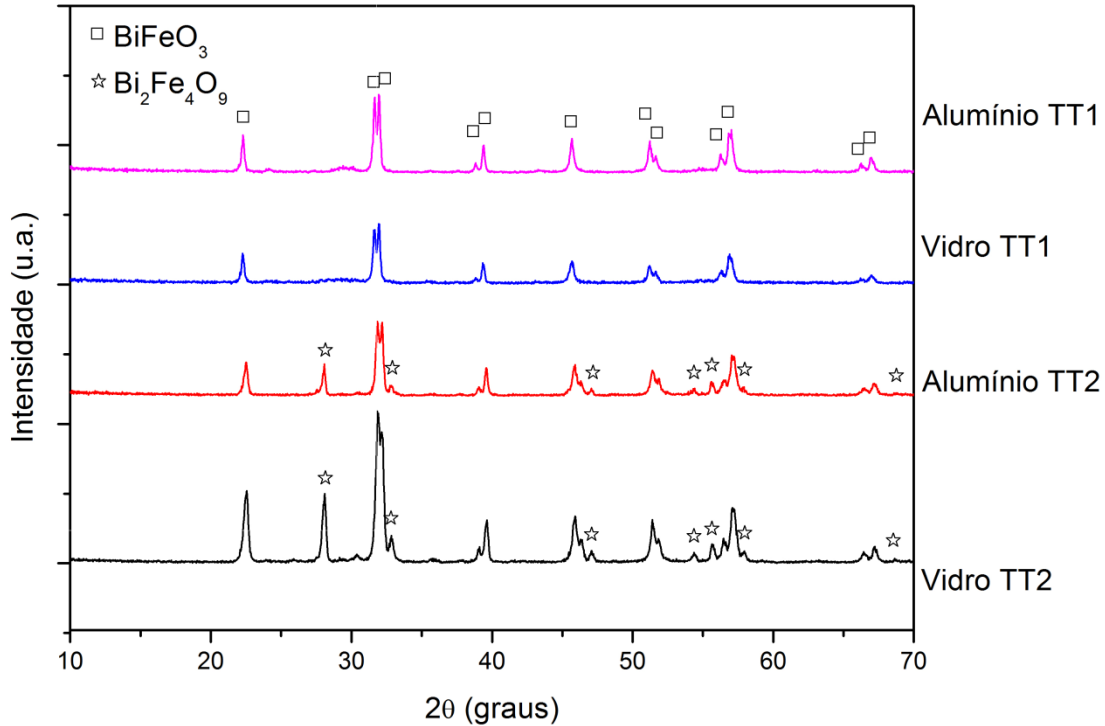


Figura 7: Difração de Raios X das nanofibras cerâmicas obtidas nos coletores de vidro e alumínio e submetidas aos tratamentos térmicos TT1 e TT2.

A difração de Raios X revelou a presença da fase de BiFeO_3 perovskita romboédrica (JCPDS N°. 86-1518) R3c em todas as amostras. As amostras submetidas ao tratamento térmico 2 (TT2) apresentaram a fase $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ (17), independentemente do coletor. Portanto, o coletor não tem influência na formação das fases, apenas a temperatura de tratamento térmico foi um fator decisivo, sendo que o tratamento térmico 1 (TT1) foi melhor por aparentemente apresentar uma pureza maior.

CONCLUSÃO

Nanofibras cerâmicas de BiFeO_3 foram obtidas a partir da eletrofiliação com precursores cerâmicos, mostrando-se um método eficaz, no entanto com muitas variáveis a serem levadas em consideração (mais do que a eletrofiliação convencional de polímeros). Este trabalho mostrou que o coletor utilizado tem uma função importante na morfologia das fibras, enquanto que o tratamento térmico influencia principalmente as fases cerâmicas formadas.

A utilização do coletor de alumínio resultou em uma rede interconectada de fibras cerâmicas com elevada área superficial, o que gera uma potencial aplicação em catálise. O coletor de vidro resultou em flocos cerâmicos, alguns com resquícios

de fibras, mas mesmo assim com uma área superficial menor do que o material obtido com o coletor de alumínio. Todos os resultados no tratamento térmico 2 (TT2) apresentaram a destruição da morfologia fibrilar além do surgimento da fase $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$.

AGRADECIMENTOS

Agradecemos à CNPq (PIBIC-UFSCar) pela bolsa de iniciação científica concedida e à Afinko Soluções em polímeros pelas análises de TGA.

REFERÊNCIAS

(1) THELANDER, C.; AGARWAL, P.; BRONGERSMA, S.; EYNERY, J.; FEINER, L.F.; FORCHEL, A.; SCHEFFLER, M.; RIESS, W.; OHLSSON, B.J.; GÖSELE, U.; SAMUELSON, L.; Nanowire-based one-dimensional electronics, *Mater. Today* v.9 p.28–35, 2006.

(2) XIA, Y.N.; YANG, P.D.; SUN, Y.G.; WU, Y.Y.; MAYERS, B.; GATES, B.; YIN, Y.D.; KIM, F.; YAN, H. Q.; One-dimensional nanostructures: synthesis, characterization, and applications, *Adv. Mater.* v.15 p.353, 2003.

(3) GEIM, A.K.; NOVOSELOV, K.S.; The rise of graphene, *Nat. Mater.* v.6 p.183, 2007.

(4) KRETININ, A.V.; CAO, Y.; TU, J.S.; YU, G.L.; JALIL, R.; NOVOSELOV, K.S.; HAIGH, S.J.; GHOLINIA, A.; MISHCHENKO, A.; LOZADA, M.; GEORGIU, T.; WOODS, C.R.; WITHERS, F.; BLAKE, P.; EDA, G.; WIRSING, A.; HUCHO, C.; WATANABE, K.; TANIGUCHI, T.; GEIM, A.K.; GORBACHEV, R.V.; Electronic properties of graphene encapsulated with different two-dimensional atomic crystals, *Nano Lett.* v.14 p.3270–3276, 2014.

(5) RADISAVLJEVIC, B.; RADENOVIC, A.; BRIVIO, J.; GIACOMETTI, V.; KIS, A.; Single-layer MoS₂ transistors, *Nat. Nanotechnol.* v.6 p.147–150, 2011.

(6) LOPEZ-SANCHEZ, O.; LEMBKE, D.; KAYCI, M.; RADENOVIC, A.; KIS, A.; Ultrasensitive photodetectors based on monolayer MoS₂, *Nat. Nanotechnol.* v.8 p.497–501, 2013.

(7) HUI W.; WEI P.; DANDAN L.; HEPING L.; Electrospinning of ceramic nanofibers: Fabrication, assembly and applications, *Journal of advanced ceramics*, p2-23, 2012.

(8) TARARAM R. et al. Uniaxially aligned ceramic nanofibers obtained by chemical mechanical processing. *Journal of Alloys and Compounds*, v.604 p.175–180, 2014.

(9) WU, L. et al. One-dimensional BiFeO₃ nanotubes: Preparation, characterization, improved magnetic behaviors, and prospects, *Applied Surface Science*, v.384 p.368–375, 2016.

(10) SAKAR, M. and BALAKAMUR, S. A strategy to fabricate bismuth ferrite (BiFeO₃) nanotubes from electrospun nanofibers and their solar light-driven photocatalytic properties. *RSC Adv.*, v.3 p.23737–23744, 2013.

(11) MOREAU, J. M. ; MICHEL, C. ; GERSON, R. ; JAMES, W. J. ; *J. Phys. Chem. Solids*, v.32 p.1315, 1971.

(12) FILIP'EV, V.S.; SMOL'YANINOV, I.P.; FESENKO, E.G.; BELYAEV, I.I.; *Kristallografiya*, v.5 p.958, 1960.

(13) KUBEL, F.; SCHMID, H.; *Acta Cryst. B*, v.46 p,698, 1990.

(14) BUCCI, J. D.; ROBERTSON, B. K.; JAMES, W. J.; *J. Appl. Cryst.*, v.5 p.187, 1972.

(15) SZILAGYI, I.M.; SANTALA, E.; HEIKKILA, M.; KEMELL, M.; NIKITIN, T.; KHRIACHTCHEV, L.; RASANEN, M.; RITALA M.; LESKELA, M.; Thermal study on electrospun Polyvinylpyrrolidone/ammonium metatung state nanofibers: optimising the annealing conditions for obtaining WO₃ nanofibers, *J. Therm. Anal. Calorim.* v.105 p.73–81, 2011.

(16) (a) NUANSING, W.; NINMUANG, S.; JARERBOON, W.; MAENSIRI, S.; SERAPHIN, S., Structural characterization and morphology of electrospun TiO₂ nanofibers, *Mater. Sci. Eng. B* v.131 p.147–155, 2006

(b) PONHAN, W.; MAENSIRI, S., Fabrication and magnetic properties of electrospun copper ferrite (CuFe₂O₄) nanofibers, *Solid State Sci.* v.11 p.479–484, 2009

(17) SAKAR, M.; BALAKUMAR, S.; SARAVANAN, P.; JAINSANKAR, S. N.; Electric field induced formation of one-dimensional bismuth ferrite (BiFeO₃) nanostructures in electrospinning process, *Materials and Design* v.94 p.487–495, 2016.

Abstract: *The objective of this work was to analyze the influence of the collector type and heat treatment on the morphology and crystalline phases of*

BiFeO₃ electrospun nanofibers. A solution containing (Fe(NO₃)₃.9H₂O and Bi(NO₃)₃.5H₂O) as precursors together with a polyvinylpyrrolidone solution was electrospun using 2.8KV/cm as electrical field. The collector type was however, changed (aluminum and glass). After the electrospinning, the as-spun nanofibers were submitted to two different heat treatments: one at 550°C and the other at 750°C, both during 2h. The collector type changed the morphology of the nanofibers; while in the glass collector, a non-woven mat of flat and rough nanofibers was obtained, in the aluminum collector, mats of circular and smooth nanofibers were obtained. The thermal treatment also changed the morphology and amount of crystalline phases; at 550°C, the nanofiber morphology was maintained and only one crystalline phase (BiFeO₃) was detected. On the other hand, at 750°C, flakes were obtained of two crystalline phases (BiFeO₃ and Bi₂Fe₄O₉).

Key words: *ceramic nanofibers, electrospinning, bismuth ferrite.*