

## **Síntese com baixas temperaturas da fase tipo perovskita $\text{KBiFe}_2\text{O}_5$ via sol-gel.** **(Low temperature synthesis of perovskite-like $\text{KBiFe}_2\text{O}_5$ by sol-gel method)**

G. H. F. Melo<sup>1</sup>, J. R. Verza<sup>1</sup>, J. A. Dias<sup>1</sup>, R. E. S. Bretas<sup>1</sup>, M. R. Morelli<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Universidade Federal de São Carlos, Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais – SP, Brasil  
guilherme.melo@dema.ufscar.br

### **Resumo**

*O  $\text{KBiFe}_2\text{O}_5$  (KBFO) foi descoberto em 2013 como uma alternativa ao  $\text{BiFeO}_3$ , possuindo um band gap inferior (1.6 eV contra 2.7 eV) o que fornece uma potencial aplicação em dispositivos fotovoltaicos. Apesar de promissor, até o momento esse material só foi sintetizado com temperaturas iguais ou superiores a 650°C, o que dificulta sua real aplicação em dispositivos fotovoltaicos. Sendo assim, neste presente trabalho objetivou-se obter pós de KBFO utilizando temperaturas abaixo de 650°C. Para a síntese foi preparada uma solução com  $\text{KNO}_3$ ,  $(\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O})$  e  $(\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O})$  como precursores e polivinilpirrolidona (PVP) para a formação do gel, todos dissolvidos em água e ácido acético. Para a formação da fase foram testados diferentes tempos e temperaturas de calcinação. Os pós obtidos foram peneirados e caracterizados estruturalmente, via difração de Raio X de alto ângulo (DRX), morfológicamente, via microscopia eletrônica de varredura (MEV) e ópticamente, via espectrofotometria UV-vis.*

*Palavras chave:  $\text{KBiFe}_2\text{O}_5$ , materiais fotovoltaicos, sol-gel, síntese.*

### **Abstract**

*$\text{KBiFe}_2\text{O}_5$  (KBFO) was first synthesised in 2013 as an alternative to  $\text{BiFeO}_3$ , having a lower band gap (1.6 eV versus 2.7 eV) which provides a potential application in photovoltaic devices. Although promising, this material has only been synthesized with temperatures equal to or greater than 650°C until today, which difficult its application in photovoltaic devices. Therefore, in this present work was aimed to obtain KBFO powders using temperatures below 650°C. For the synthesis, a solution was prepared with  $\text{KNO}_3$ ,  $(\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O})$  and  $(\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O})$  as precursors and polyvinylpyrrolidone (PVP) for gel formation, all dissolved in water and acetic acid. To obtain the phase different calcination times and temperatures were tested. The powders produced were sieved and structurally characterized by high-angle X-ray diffraction (XRD), morphologically, via scanning electron microscopy (SEM) and optically via UV-vis spectrophotometry.*

*Keywords:  $\text{KBiFe}_2\text{O}_5$ , photovoltaic materials, sol-gel, synthesis.*

## **INTRODUÇÃO**

A ferrita de bismuto ( $\text{BiFeO}_3$  ou BFO) é uma perovskita – óxido do tipo  $\text{ABO}_3$  – que possui propriedade ferroelétrica, ou seja, possui polarização elétrica espontânea a qual pode ser revertida pela aplicação de um campo elétrico externo. Tal propriedade é interessante para materiais utilizados na camada ativa de células solares pois a polarização intrínseca de domínios

ferroelétricos a partir de incidência de luz auxilia na separação das cargas (elétrons e buracos) e auxilia na condução elétrica. Assim, materiais ferroelétricos não precisam de uma junção para a separação de cargas; logo, além de melhorar a separação e a migração dos pares de elétrons-buraco gerados, eles reduzem o custo de fabricação das células [1,4]. No entanto a BFO possui uma alta resistência elétrica, o que significa que a mobilidade dos portadores de carga é baixa e apresenta um band gap de 2.7 eV, o que leva a um limite de Shockley-Queisser (limite teórico de eficiência de conversão energética em função do *band gap*) de aproximadamente 10%.

Com essas limitações, foi descoberta em 2013 uma variação da BFO, a fase  $\text{KBiFe}_2\text{O}_5$  ou KBFO. A KBFO é uma estrutura derivada das perovskitas duplas ( $\text{A}'\text{A}''\text{B}_2\text{X}_6$ ) porém, com deficiência de oxigênio; isso a classifica como estrutura brownmillerita. Ela foi sintetizada pela primeira vez em 2013 por Ganghua Zhang et al. [1] apresentando um band gap de 1.6 eV, levando a um limite Shockley-Queisser próximo ao das células de silício cristalino e CdTe (por volta de 30%); ainda observou-se que mantinha a propriedade ferroelétrica encontrada na BFO, mas com uma resistividade três ordens de grandeza menor ( $\approx 10^7 \Omega\cdot\text{cm}$  do KBFO contra  $\approx 10^{10} \Omega\cdot\text{cm}$  do BFO). Zhang et al. [1] ainda mostraram que o coeficiente de absorção no espectro visível era maior que  $10^4 \text{ cm}^{-1}$ , comparável com os materiais adequados para dispositivos fotovoltaicos (na ordem de  $10^5$  e  $10^4 \text{ cm}^{-1}$ ). Sendo assim, essa fase se apresenta como muito promissora para aplicações fotovoltaicas.

Até o momento, só foi possível obter esta fase em temperaturas superiores a  $650^\circ\text{C}$ , sem o uso de pressões acima da atmosférica. Porém a camada ativa dos dispositivos fotovoltaicos é depositada sob um substrato translúcido, composto por uma camada com um óxido condutor (óxido de estanho-flúor ou índio – FTO ou ITO) e um suporte, geralmente um vidro (*soda-lime glass*) ou, em alguns casos, um polímero termoplástico (poli (tereftalato de etileno), PET). O substrato de PET não suporta temperaturas superiores a  $260^\circ\text{C}$  sem se deformar, já o vidro possui uma temperatura de amolecimento Vicat na faixa de  $700^\circ\text{C}$  de acordo com o fabricante dos substratos (Sigma Aldrich); ou seja, a síntese da fase KBFO sobre substratos de vidro deve ser realizada em temperaturas inferiores a  $700^\circ\text{C}$ , para manter a integridade dos mesmos.

Nascimento et al. [3] realizaram a síntese da fase KBFO via combustão, seguida por uma calcinação, visto que a formação da fase não ocorreu apenas com a combustão. A partir do pó obtido na combustão (sem a fase KBFO) foi realizada uma calorimetria diferencial de varredura (DSC) e uma análise termogravimétrica, chegando-se à conclusão de que seria necessária uma temperatura superior a  $650^\circ\text{C}$  para a formação da fase. Essa informação limita a janela de processamento aplicada em dispositivos fotovoltaicos, visto que uma temperatura muito

próxima do amolecimento do vidro pode levar à sua deformação, se for mantida por muito tempo.

Essa fase precisa então de temperaturas altas para sua formação (quando comparada com a BFO, que é de apenas 550°C) devido à sua maior complexidade estrutural que eleva a cinética de formação da fase. Para elevar a cinética de formação da fase são necessários aditivos que aumentem a mobilidade dos cátions ou que ajudem a organizá-los em posições aleatórias antes da formação da fase. Trabalhos utilizam polímeros como aditivos, o mais comum é o poli(vinilpirrolidona) (PVP), o PVP possui grupamentos pirrolidona ao longo de sua cadeia; a presença de tais grupamentos aumenta a cinética de formação de fases cerâmicas [5]. Quando uma solução de polímero + precursores é formada, os íons dos precursores são complexados pelo nitrogênio e oxigênio presentes no grupamento pirrolidona da cadeia polimérica; isso faz com que esses íons sejam distribuídos aleatoriamente ao longo da cadeia mesmo após a retirada do solvente, o que não ocorre em processos de síntese que se iniciam com óxidos ou soluções sem a presença de polímeros. Por esse motivo o PVP foi escolhido como um aditivo para a síntese de KBFO em temperaturas inferiores a 650°C.

## MATERIAIS E MÉTODOS

### *Síntese*

A solução utilizada para a síntese do KBFO foi preparada utilizando como precursores: nitrato de potássio (KNO<sub>3</sub>), nitrato de bismuto pentahidratado Bi(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·5H<sub>2</sub>O e nitrato de ferro nonahidratado Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·9H<sub>2</sub>O, todos com pureza >99%, adquiridos pela Sigma Aldrich. O polímero utilizado para atuar na aceleração da formação da fase desejada foi o poli(vinilpirrolidona) (PVP) da Sigma Aldrich com M<sub>w</sub> ≈ 1,300,000 g/mol. O PVP e os nitratos de ferro e de potássio são solúveis em água e o nitrato de bismuto é solúvel em ácido acético (foi utilizado o Ácido Acético Glacial, da Synth, p.a.); assim, cada componente foi dissolvido separadamente em seu respectivo solvente (de acordo com a Tabela I) e posteriormente as soluções foram misturadas para formar a solução final.

Tabela I: Relação e quantidade dos reagentes utilizados na síntese de KBFO para todas as temperaturas e tempos.

Material	Massa [g]	Solvente	Volume [mL]
<b>PVP</b>	1.2	Água	10.0
<b>Nitrato de Ferro</b>	2.019	Água	5.0
<b>Nitrato de Potássio</b>	0.257	Água	5.0
<b>Nitrato de Bismuto</b>	1.213	Ácido Acético	5.0

A solução preparada passou por um tratamento térmico para a obtenção da fase KBFO. Da temperatura ambiente até a temperatura relativa ao processo de calcinação outros processos ocorrem: primeiramente os solventes são evaporados, em seguida ocorre a decomposição do material polimérico e finalmente a calcinação. Para que essas etapas ocorram de forma independente o perfil de aquecimento mostrado na Figura 1 foi seguido, sendo que a temperatura máxima e o tempo no qual essa temperatura será mantida foram variados, de acordo com a Tabela II. Após o resfriamento, o pó obtido foi desaglomerado em almofariz e pistilo de ágata e passado em peneira de nylon de abertura 43  $\mu\text{m}$  (malha # 325).

Tabela II: Temperatura e tempo de síntese de cada amostra.

Amostra	Temperatura Máxima (°C)	Tempo de Patamar (h)
KBFO 1	750	1.5
KBFO 2	650	3.0
KBFO 3	600	4.0
KBFO 4	550	5.0

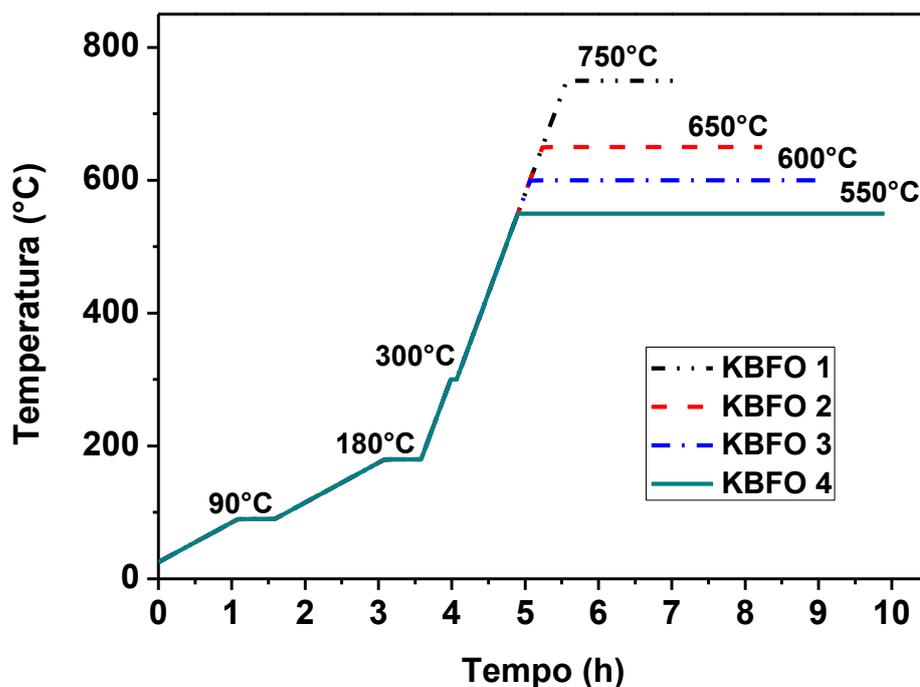


Figura 1: Perfil de temperatura de síntese para cada amostra.

### *Caracterização*

Os pós obtidos foram peneirados e caracterizados estruturalmente, via difração de Raio X de alto ângulo (DRX) através do Difratorômetro de Raio X Bruker modelo D8 Advance ECO (radiação de Cu K $\alpha$ ,  $\lambda=0.15418$  nm e passo de 1.0°/s). A caracterização morfológica foi realizada através de microscopia eletrônica de varredura (MEV) com o uso de um microscópio Philip XL-30 TMP. Foi utilizado um espectrofotômetro Varian Cary 5G variando entre 250 nm e 900 nm para a caracterização ótica.

## **RESULTADOS E DISCUSSÃO**

### *Difração de Raio X (DRX)*

Por se tratar de uma fase relativamente nova, ainda não existe um padrão de DRX para a KBFO nos bancos de dados utilizados para a comparação dos picos. Os padrões utilizados atualmente para comparação são referentes a simulações computacionais e/ou trabalhos anteriores. Zhang *et al.* sintetizaram KBFO pela rota hidrotermal e na análise estrutural, avaliaram as transformações de fase com o aumento da temperatura; os autores verificaram através de DRX e MET que o produto, logo após a síntese, apresentou uma estrutura ortorrômbica com pico de maior intensidade em torno de 13°, ao ser submetido a uma temperatura maior ou igual a 600°C o material sofre uma transformação, passando de uma estrutura ortorrômbica para monoclinica, agora com pico de maior intensidade em 11°C, além do surgimento de outros picos e o desaparecimento de outros, a estrutura monoclinica foi demonstrada por DRX e simulações computacionais. Outros autores reportaram as estruturas monoclinica e ortorrômbica através de outras rotas de síntese, como estado sólido, combustão e sol-gel.

No presente trabalho, foi obtida a fase monoclinica da KBFO em todas as condições de síntese via sol-gel, como mostrado na Figura 2, os resultados foram comparados com outros trabalhos [1, 6, 7], tal comparação mostrou que todos os picos presentes são referentes à fase KBFO, ou seja, não há impureza detectada para o nível de detecção do equipamento.

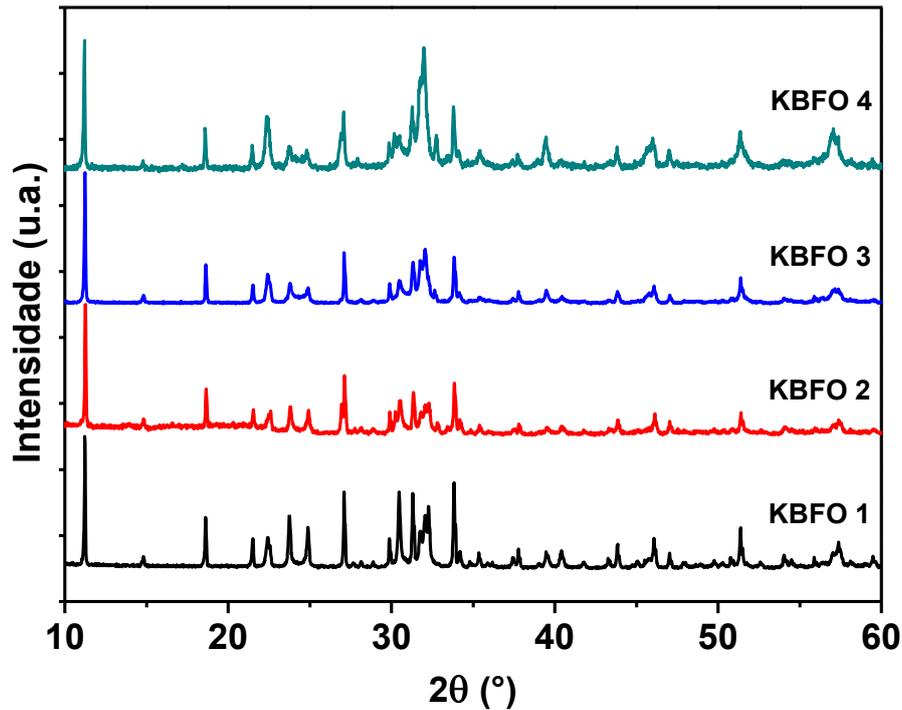


Figura 2: Padrão de DRX para as amostras de KBFO sintetizadas em diferentes condições.

Apesar de os picos serem os mesmos para todas as condições de síntese, os picos referentes ao padrão de difração da amostra sintetizada a temperatura maior (KBFO 1) são mais definidos e com intensidades relativas similares aos simulados por Zhang *et al.* A amostra sintetizada na menor temperatura (KBFO 4) apresentou picos menos definidos, principalmente para ângulos maiores que 30°, além disso, a intensidade relativa desses picos é maior. Os picos menos definidos sugerem que o material obtido em temperaturas menores possui dimensões menores e/ou mais quantidade de imperfeições, enquanto os picos mais definidos sugerem a formação de cristais mais perfeitos.

Através da equação de Scherrer é possível estabelecer uma relação entre o DRX e o tamanho de cristalito das amostras, tal equação é dada por:

$$L = \frac{k \cdot \lambda}{B \cdot \cos(\theta)} \quad (\text{A})$$

Onde L é o tamanho do cristalito, k é um fator adimensional (usualmente igual a 0,9), λ o comprimento de onda do raio X, B a largura do pico de maior intensidade a meia altura (em

rad) e  $\theta$  é referente à posição do pico no DRX. A Tabela III mostra o tamanho de cristalito referente a cada amostra obtidos através da equação de Scherrer:

Tabela III: Tamanho de cristalito, em nm, das diferentes amostras de KBFO.

<b>Amostra</b>	<b>Tamanho de Cristalito (nm)</b>
<b>KBFO 1</b>	96.2
<b>KBFO 2</b>	86.8
<b>KBFO 3</b>	85.8
<b>KBFO 4</b>	79.9

A Tabela III mostra que o tamanho de cristalito é maior quanto maior for a temperatura de síntese, mesmo que o tempo de síntese seja menor, isso porque os fenômenos de nucleação e crescimento são favorecidos em condições diferentes, enquanto a nucleação é favorecida em temperaturas baixas, o crescimento é favorecido em temperaturas menores, sendo assim, quanto menor for a nucleação e maior o crescimento, maior será o tamanho do cristalito.

#### *Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)*

Com a finalidade de verificar a morfologia dos pós obtidos, foram obtidas imagens através de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV). As micrografias, apresentadas na Figura 3, mostram que a amostra KBFO 1 possui um formato que sugere uma pré-sinterização, o que não ocorre nas demais amostras (KBFO 2, 3 e 4), possuem uma morfologia flocular; é possível verificar uma evolução morfológica de acordo com o aumento da temperatura de síntese: nas menores temperaturas (550 e 600°C) os flocos são pequenos, da ordem de 10 a 20  $\mu\text{m}$ , na temperatura intermediária (650°C) os flocos são maiores, da ordem de 60 a 80  $\mu\text{m}$ , por fim, na temperatura máxima utilizadas os flocos não existem mais, há agora partículas sem forma regular.

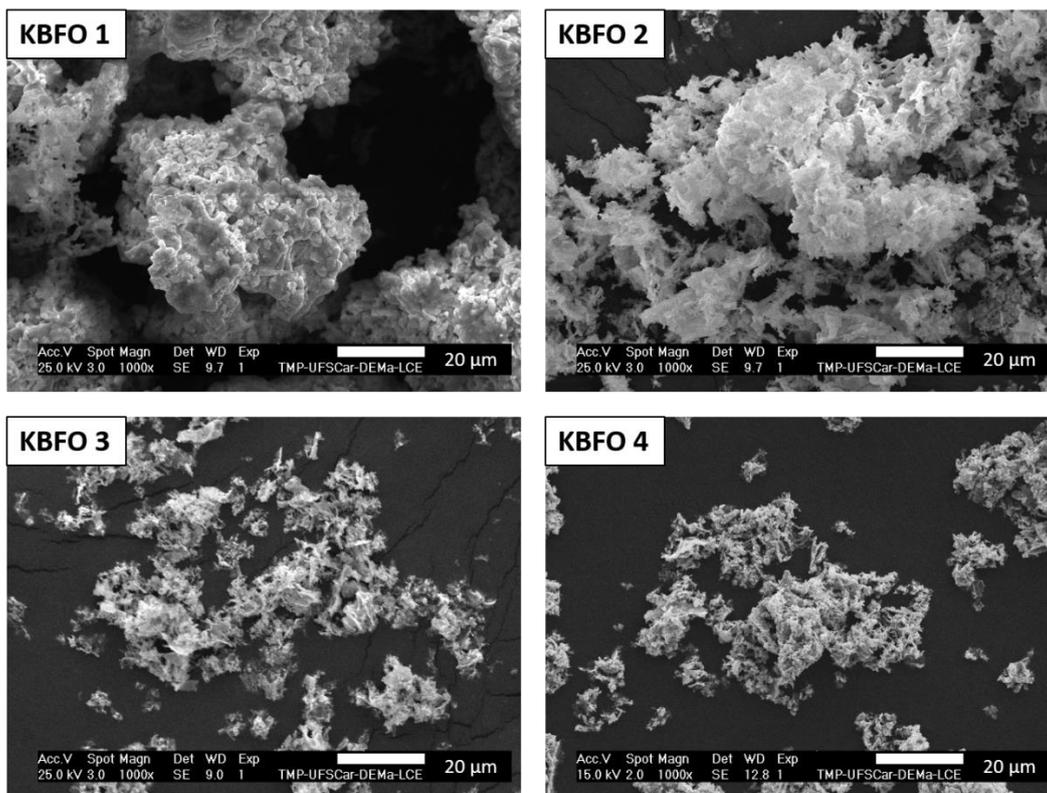


Figura 3: Microscopia Eletrônica de Varredura das partículas de KBFO sintetizadas em diferentes condições.

As partículas com morfologia flocular possuem uma área superficial elevada, quando comparada com partículas sem um formato regular e pré sinterizadas como as da KBFO 1. Uma área superficial elevada pode ser interessante em aplicações como fotocatalise, por exemplo. Essa morfologia acontece devido à presença do PVP, que antes de se decompor forma uma espécie de espuma, dando origem à uma estrutura completamente porosa, quando o PVP é decomposto, essa estrutura é parcialmente mantida, dando origem aos flocos.

#### *Espectrofotometria UV-vis*

Uma metodologia para a obtenção do *band-gap* é através do gráfico de Tauc que consiste em plotar o quadrado (*band-gap* direto) ou a raiz quadrada (*band-gap* indireto) da função  $[F(R_{\infty}) \cdot (hv)]$  pela energia de excitação do fóton emitido ( $hv$ ) e obter a reta tangente na região linear próxima ao ponto de inflexão no gráfico obtido. O valor do *band-gap* é dado pela interceptação desta reta com o eixo das ordenadas. A função  $F(R_{\infty})$  é uma função diretamente proporcional ao coeficiente de absorção dos materiais, que é dependente da reflectância difusa  $R_{\infty}$ , como mostrado na equação B:

$$F(R_{\infty}) = \frac{(1-R_{\infty})^2}{2R_{\infty}} \quad (B)$$

A determinação se o *band gap* é direto ou indireto depende das configurações eletrônicas do material; através da análise da estrutura de bandas do KBFO, Zhang *et al.* [1] determinaram que o *band gap* do KBFO deve ser definido a partir do modo direto. A Figura 4 representa o gráfico de Tauc para as amostras de KBFO.

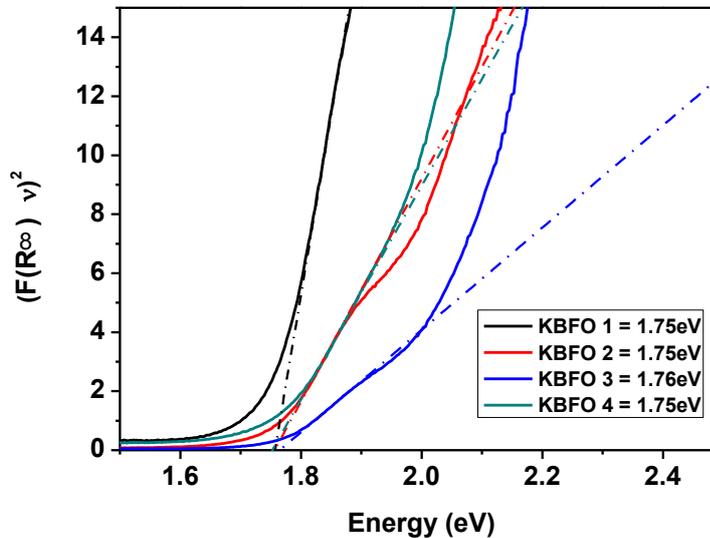


Figura 4: Gráfico de Tauc para as amostras de KBFO.

Apesar das pequenas diferenças no DRX e na morfologia das partículas, as amostras apresentaram valores de *band gap* direto iguais, comparáveis com os da literatura, porém um pouco maior do que o apresentado originalmente por Zhang *et al.* [1]. A amostra KBFO 1 apresenta uma queda mais acentuada na curva do gráfico, o que pode indicar uma maior absorção para a faixa de energias avaliada.

## CONCLUSÕES

A fase KBFO foi obtida com sucesso através do método sol-gel para temperaturas de 750, 650, 600 e 550°C, em tempos de 1.5, 3.0, 4.0 e 5.0h respectivamente. Até o momento foi a primeira vez que a síntese dessa fase é reportada numa temperatura inferior a 650°C, esse fato é devido à presença do PVP como aditivo. A morfologia das partículas evoluiu com o aumento da temperatura de síntese, sendo que em temperaturas menores as partículas possuem formato flocular e em temperaturas maiores um formato denso e irregular. A análise óptica mostrou um valor de *band gap* de 1.75eV para todas as condições, o que é próximo aos valores reportados na literatura.

## AGRADECIMENTOS

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

## REFERÊNCIAS

- [1] G. Zhang, H. Wu, G. Li, Q. Huang, C. Yang, F. Huang, F. Liao, J. Li, **Scientific Reports**, v. 3, n. 1, (2013) p.1265.
- [2] W. Zhou, H. Deng, P. Yang, J. Chu. **Mater. Lett.** 181 (2016) p. 178.
- [3] C. C. Nascimento, SÍNTESE DE CERÂMICAS TIPO PEROVSKITA COM POTENCIAL USO EM CÉLULAS SOLARES. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) – Departamento de Engenharia de Materiais, UFSCar. São Carlos, SP. 2017.
- [4] J. Ding, M. Chen, J. Qiu. **Sci. China Phys. Mech. Astron.** 58 (2015) p.1.
- [5] L. Wu, W. Sui, C. Dong, C. Zhang. **Applied Surface Science**, 384 (2016) p.368.
- [6] M. Zhang, Z. Wang, S. Lin, Y. Wang, Y. Pan. **Journal of Alloys and Compounds**, 699 (2017) p.561.
- [7] D. S. Vavilapalli, K. Srikanti, R. Mannam, B. Tiwari, M. Kant, M. S. R. Rao, S. Singh. **ACS Omega** 3 (2018) p.16643.