

Síntese por Combustão em Solução de KBiFe_2O_5 (KBFO) com estrutura tipo perovskita.

(Solution Combustion Synthesis of KBiFe_2O_5 (KBFO) with structure type perovskite)

J. R. Verza^{1*}; G.H.F. Melo¹; R. E. S. Bretas¹, M.R. Morelli¹

(1) Universidade Federal de São Carlos, Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais – UFSCar, Rodovia Washington Luís (SP-310), Km 235, São Carlos, São Paulo, Brasil - CEP: 13565-905

*jrverza@gmail.com

Resumo

A busca por fontes renováveis é cada dia mais discutida tanto no âmbito social quanto no científico, pois as principais fontes de geração de energia são não renováveis, suas reservas são limitadas e ainda trazem malefícios para o meio ambiente. Dessa forma, a energia solar se destaca, pois, o sol é uma fonte limpa e praticamente inesgotável, então, os materiais que potencializam a conversão fotovoltaica estão sendo cada vez mais estudados. Esse trabalho teve como objetivo a síntese por combustão em solução (SCS) de KBiFe_2O_5 , visto que a mesma possui um grande potencial para aplicação em células solares. A SCS se destaca por ser simples e possibilita a obtenção de materiais com estrutura complexas, porém etapas de calcinações podem ser necessárias para se obter um sistema monofásico. O pó obtido foi avaliado por difração de raios-X, Microscopia Eletrônica de Varredura e Espectroscopia de Absorção na Região do Ultravioleta-Visível.

Palavras chave: KBiFe_2O_5 ; Energia Solar; Síntese; Combustão em Solução; Perovskita.

Abstract

The search for renewable sources is increasingly discussed both socially and scientifically, as the main sources of energy are non-renewable, their reserves are limited and they still bring harm to the environment. In this way, solar energy stands out because the sun is a clean source and practically inexhaustible, so the materials that potentiate the photovoltaic conversion are being increasingly studied. This work had the objective of the synthesis by solution combustion (SCS) of KBiFe_2O_5 , since it has a great potential for application in solar cells. SCS stands out because it is simple and makes it possible to obtain materials with complex structures, but stages of calcination may be necessary to obtain a single-phase system. The obtained powder was evaluated by X-ray diffraction, Scanning Electron Microscopy and Absorption Spectroscopy in the Ultraviolet-Visible Region.

Keywords: KBiFe_2O_5 ; Solar Energy; Synthesis; Solution Combustion; Perovskite.

INTRODUÇÃO

A busca por fontes de energia renováveis vem sendo discutida ao longo dos anos e ganhando mais importância a cada dia que passa, pois, as principais fontes de energia utilizadas pelos seres humanos são fontes não renováveis e suas reservas são limitadas. Outro aspecto importante é a qualidade da energia, visto que as provindas de fontes não renováveis apresentam questões ambientais envolvidas com seu uso. Dessa forma, a energia solar se destaca por ser limpa e praticamente inesgotável.

Em 1839 Edmond Becquerel [1] observou que emergindo duas placas de latão em um eletrólito na forma líquida com exposição à luz solar, ocorria a geração de eletricidade, tal fenômeno foi denominado efeito fotovoltaico. Em 1954, Chapin *et al.* [2] desenvolveram a primeira célula solar, essa que era composta de silício e apresentava uma eficiência de 6%, porém seu elevado custo era um fator limitante. A célula solar mais típica é formada por um material que absorve a luz solar, um cátodo, um ânodo e um substrato transparente. Esse material absorvedor é versátil, podendo ser um semicondutor, um corante, inorgânico, orgânico, pode ser ainda monocristalino, policristalino ou amorfo. Para que esse material consiga coletar a luz solar, o mesmo deve ter um *band gap* próximo ao espectro solar.

Nos últimos anos houve grandes avanços no estudo das células solares principalmente de terceira geração, tratando-se das perovskitas orgânicas-inorgânicas e das perovskitas inorgânicas. As orgânicas-inorgânicas tiveram valores relatados na literatura de eficiência maiores que 25% com *band gap* de aproximadamente de 1.5 eV [3,4]. Os materiais que apresentam o efeito ferroelétrico (polarização espontânea em uma faixa de temperatura) têm chamado muita atenção, pois o efeito fotovoltaico é baseado no campo elétrico interno induzido por polarização e não nos pares portadores de carga (junção p-n), sendo que esse campo interno contribui para a condução dos portadores de carga [2,5,6,7].

A síntese da fase KBFO teve como objetivo diminuir o *band gap* e explorar o efeito ferroelétrico presente na fase BiFeO₃ (BFO), a qual é amplamente explorada na literatura e tem um E_g de aproximadamente 2.6 eV, mas esse valor ainda é alto para aplicações fotovoltaicas. Dessa forma, a modificação de BFO vem sendo estudada afim de se obter fases de baixo *band gap* para a aplicação em células solares de alta eficiência de conversão [5].

O primeiro relato da síntese de KBFO foi realizado por Zhang *et al.* [5], a qual apresenta propriedades ferromagnéticas e ferroelétricas, através do método hidrotermal. Para a síntese executaram a mistura dos precursores, os quais foram deixados sob pressão a 220°C por 3 dias na autoclave. Dessa forma, a fase foi formada e o *band gap* medido foi de 1.6 eV. Além disso,

foi verificado que acima de 575°C ocorre uma transformação irreversível na estrutura, passando de ortorrômbica para monoclinica, sendo metaestável a estrutura ortorrômbica. Depois disso outros trabalhos foram desenvolvidos, explorando outras rotas de sínteses, as quais podem ser citadas síntese no estado sólido, sol-gel e pechini [8,9,10].

A síntese por combustão em solução (SCS) ou síntese auto-propagante de alta temperatura (*self-propagating high-temperature synthesis-SHS*), pode alcançar temperaturas da ordem de 3000°C em um curto prazo de tempo da ordem de segundos, devido à alta exotermia das reações químicas no momento da reação de combustão. Além dessas duas características de síntese, algumas vantagens podem ser citadas: a simplicidade e o baixo custo para a sua realização, a possibilidade de se obter materiais com diversas funcionalidades e estruturas, a possibilidade de sintetizar óxidos de estruturas complexas, entre outras [11,12].

Em suma, esse trabalho teve como objetivo estudar a síntese por combustão em solução da fase KBFO e a influência da quantidade de combustível na formação da fase, assim bem como avaliar o *band gap* do pó obtido.

MATERIAIS E MÉTODOS

Os reagentes utilizados para a síntese da fase KBFO estão apresentados na Tabela 1. Os nitratos metálicos dos respectivos íons da composição foram utilizados como precursores e a ureia foi utilizada como combustível para a reação. A quantidade de combustível para a realização da síntese foi calculada com auxílio de conceitos da química dos propelentes, os quais se baseiam na valência de cada composto, sendo que esta é resultante da valência individual de cada elemento.

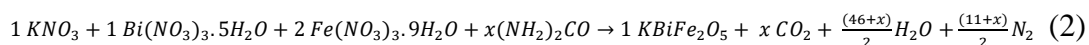
Tabela 1: Reagentes e suas valências resultantes utilizados na síntese da KBFO.

Reagente	Fórmula	Fabricante	Pureza	Valência Resultante
Nitrato de potássio	K(NO ₃)	Neon	>99,0%	-5
Nitrato de bismuto pentahidratado	Bi(NO ₃) ₃ .5H ₂ O	Neon	>98,0%	-15
Nitrato de ferro nonahidratado	Fe(NO ₃) ₃ .9H ₂ O	Synth	>98,0%	-15
Ureia	(NH ₂) ₂ CO	Synth	99,5%	+6

Os nitratos apresentam valência resultante negativa, dessa forma possuem caráter oxidante, enquanto a ureia possui valência resultante positiva e caráter redutor. Portanto, para

a aplicação dos conceitos da química dos propelentes considerou-se a reação química abaixo, seguindo a proporção de 1:1:2 (K:Bi:Fe) para os precursores metálicos, com isso é possível determinar o teor de combustível com base no balanço das valências resultantes dos compostos da mistura.

$$\varphi = \frac{\text{Valência dos componentes oxidantes}}{\text{Valência dos componentes redutores}} = \frac{\sum_{i=1}^n N_i \cdot O_i}{\sum_{j=1}^m N_j \cdot R_j} \quad (1)$$



Considerando a condição estequiométrica ($\varphi=1$), encontra-se a quantidade de ureia em mols.

$$1 (5) + 1 (15) + 2 (15) = x(6) \quad (3)$$

$$x = 8.3 \text{ mols de ureia} \quad (4)$$

Para realizar as reações com excesso ou deficiência de ureia, ajustou-se o valor estequiométrico com base no valor de φ , sendo que $\varphi>1$ tem-se reações com deficiência de combustível e $\varphi<1$ com excesso de combustível.

Para a realização das reações os precursores foram misturados com água deionizada em um cadinho de sílica. A mistura foi mantida na temperatura de 60°C com agitação constante por aproximadamente 2h. Em seguida elevou-se a temperatura da placa de aquecimento para 100°C para promover a evaporação da água. A temperatura da placa foi elevada novamente até 400°C, dessa forma, com a evaporação da água, a mistura se tornou mais viscosa formando um gel. Por fim, levou-se a mistura em um forno pré-aquecido em 600°C para que ocorra a reação de combustão, depois do fim da reação a mistura foi mantida nessa temperatura por 15 minutos.

O pó obtido foi macerado com auxílio de almofariz e pistilo, peneirado usando uma peneira de malha #325 com abertura de 44 μm e calcinado em duas temperaturas 650 e 750°C por 2h e 1h respectivamente com taxa de aquecimento de 5°C/min.

Caracterizações

Os pós obtidos a partir das sínteses foram caracterizados por difração de raios X (DRX) utilizando um difratômetro Bruker D8 Advance ECO, com radiação Cu Ka ($\lambda=0.15418 \text{ nm}$). O ensaio foi realizado entre $0^\circ < 2\theta < 90^\circ$ com uma taxa de varredura de 1°/min. A identificação das fases formadas foi realizada com o auxílio do software X'Pert HighScore Plus ®.

A morfologia dos pós foi analisada usando microscópios eletrônico de varredura (MEV) Philips XL-30 TMP e Philips XL-30 FEG equipado com espectroscopia por dispersão de energia (EDS).

Os valores do band gap foram obtidos por espectroscopia de absorção de energia na região do Ultravioleta-Visível (UV-Vis) utilizando um espectrômetro Varian Cary G5 variando entre 250 e 900 nm, afim de se obter a refletância difusa. Para a interpretação dos dados obtidos foi utilizada a teoria de Kubelka-Munk.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

As reações foram realizadas variando a quantidade de combustível introduzida no meio reacional, ou seja, utilizou-se $\phi=0.2, 0.5, 1.0$ e 1.2 , sendo que está em uma condição decrescente na quantidade de combustível.

As sínteses tiveram suas intensidades e o tempo em que a combustão se manteve avaliados, tais resultados estão apresentados na Tabela 2.

Tabela 2: Tempo e intensidade da reação de combustão para cada condição reacional.

Condição	Tempo (s)	Intensidade
$\phi=1.2$	7	Pouco intensa
$\phi=1.0$	Não avaliado	Intensa
$\phi=0.5$	5	Muito intensa
$\phi=0.2$	Não ocorreu combustão	Não ocorreu combustão

A Figura 1, mostra o decorrer da reação assim bem como sua intensidade para a condição $\phi=0.5$.

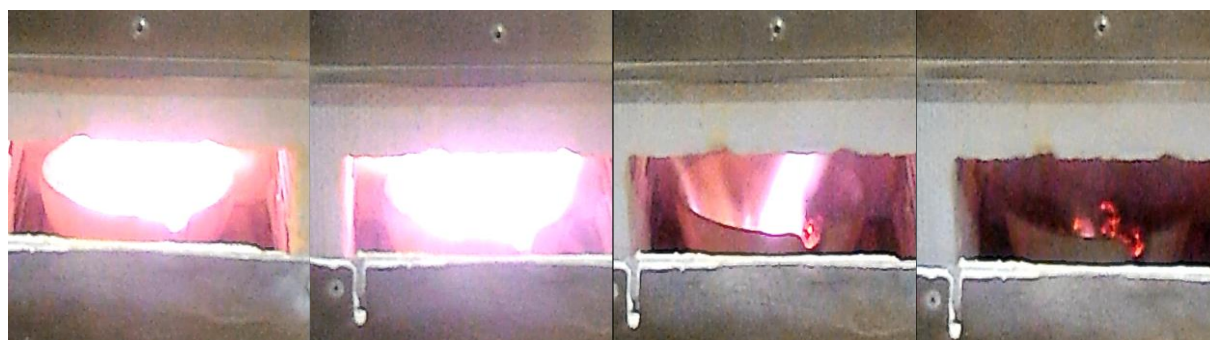


Figura 1: Evolução da intensidade da chama para a reação de combustão na condição $\phi=0.5$, ou seja, com excesso de 50% de combustível.

A síntese utilizando $\phi=1.2$ teve uma combustão pouco intensa comparando com a condição estequiométrica, já que essa apresenta uma menor quantidade de combustível, assim, o produto obtido no final da reação era de aspecto esponjoso, devido a evolução dos gases provindo da reação. Alguns agregados duros estavam presentes no pó obtido, os quais são típicos da alta exotermia da reação de combustão, já que a evolução repentina da temperatura gera uma pré sinterização das partículas.

Para as condições $\phi=1.0$ e 0.5 , a intensidade da reação aumentou conforme se aumentou o teor de combustível no meio reacional, isso influenciou diretamente na quantidade de agregados formados no produto final e no tempo em que a combustão se manteve. Com uma reação mais violenta, mais agregados se formaram e menos controle da exotermia da reação se teve. Com excesso extremo de combustível, $\phi=0.2$, a combustão não ocorreu, como já previsto na literatura, sendo que muito combustível pode afogar o sistema, pois há a presença de muita matéria orgânica no meio, gerando apenas a carbonização do produto.

Os produtos finais da SCS estão mostrados na Figura 2, os produtos foram semelhantes, diferenciando na facilidade de desaglomeração, a qual se torna mais difícil com o aumento da intensidade da combustão.

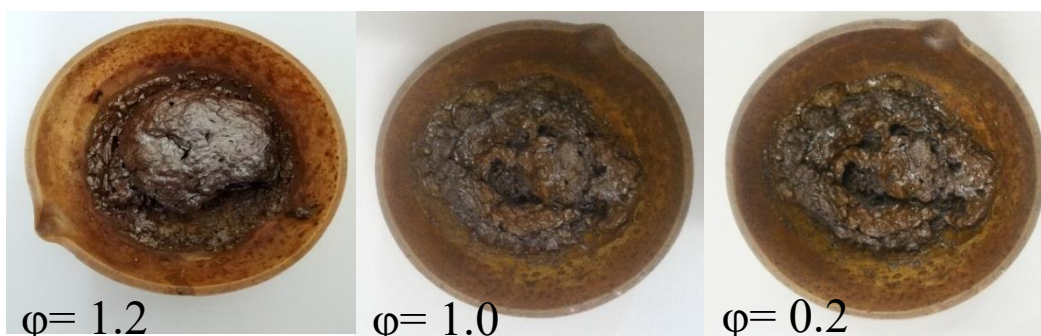


Figura 2: Aspectos dos produtos formados após combustão para as condições de síntese.

A formação da fase de interesse foi verificada por meio da técnica de DRX e o difratograma está apresentado na Figura 3 abaixo.

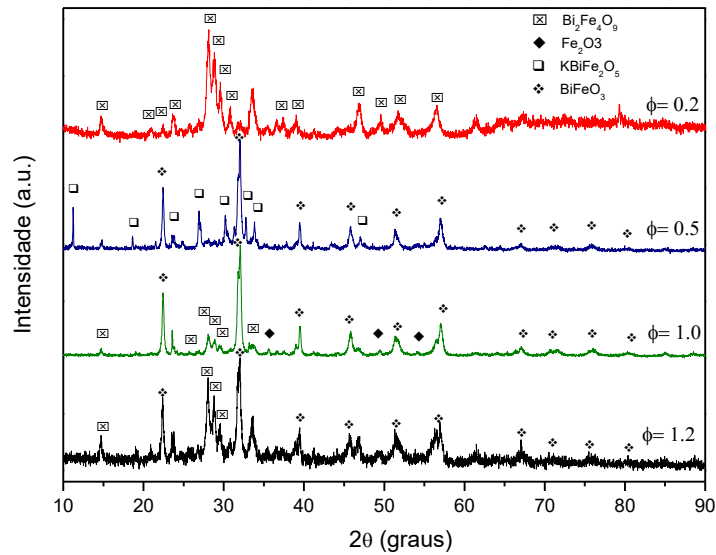


Figura 3: Difratomogramas das condições reacionais para a SCS.

Com a análise do difratograma acima, pode-se perceber que a fase começou a ser formada apenas para a condição com 50% de excesso de combustível ($\phi=0.5$), esse resultado foi comparado com o trabalho de Vavilapalli *et al* [10]. Porém, nenhuma condição de síntese foi suficiente para formar um sistema monofásico, então etapas de calcinações foram necessárias para eliminação das fases secundárias. Para a identificação das fases cristalográficas secundárias foram utilizados os padrões ICDD 75324 (BiFeO_3), 22505 (Fe_2O_3) e 20067 ($\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$).

A condição escolhida para as calcinações foi a $\phi=0.5$, pois essa mesmo sem a etapa de tratamento térmico já apresentou o início da formação da fase desejada, então as calcinações foram feitas em 750°C durante 1 hora e 650°C durante 2 horas para o fim da nucleação e do crescimento de KBFO. Os difratogramas pós calcinações estão apresentados na Figura 4 abaixo.

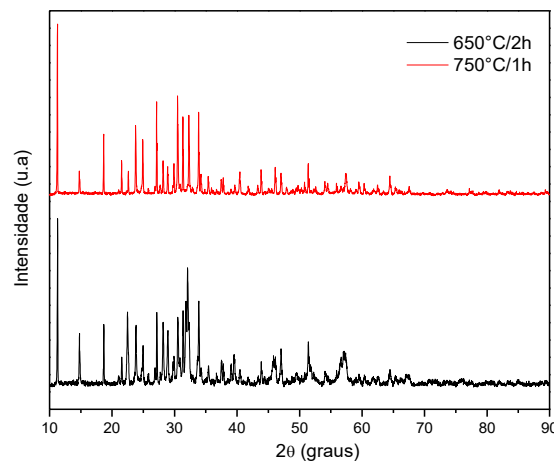


Figura 4: Difratomogramas para as duas condições de calcinação para a amostra de $\phi=0.5$.

Comparando com os trabalhos da literatura [5,10], pode-se perceber o pico característico em $11,3^\circ$, é o mais intenso para o padrão monoclinico. Para a condição calcinada em 650°C pode-se perceber picos menos detalhados que a condição de 750°C , e ainda se nota uma sobreposição de alguns picos, o qual é ausente na condição de maior temperatura.

As morfologias das partículas pós reação e pós calcinação foram investigadas por MEV, a qual está mostrada na Figura 5, para a amostra após a reação nota-se partículas irregulares, esponjosas e aglomeradas, característica da SCS, já que a combustão é muito intensa e gera uma pré sinterização das partículas, a evolução de gases é elevada tornando-as com características esponjosa e a falta de controle da reação causa a irregularidades do tamanho e do formato das partículas. Após a calcinações as mesmas características são mantidas, com um pequeno aumento dos aglomerados.

Com o auxílio do EDS realizou-se uma análise química e um mapeamento de uma partícula, os quais estão apresentados na Figura 6, o mapeamento mostrou uma homogeneidade na distribuição dos elementos, característica importante, pois o desvio da estequiometria será pequeno nos diferentes pontos da amostra. Por meio da razão de K/Bi, cujo valor é de aproximadamente 1.17, obteve-se uma estequiometria próxima de 1.

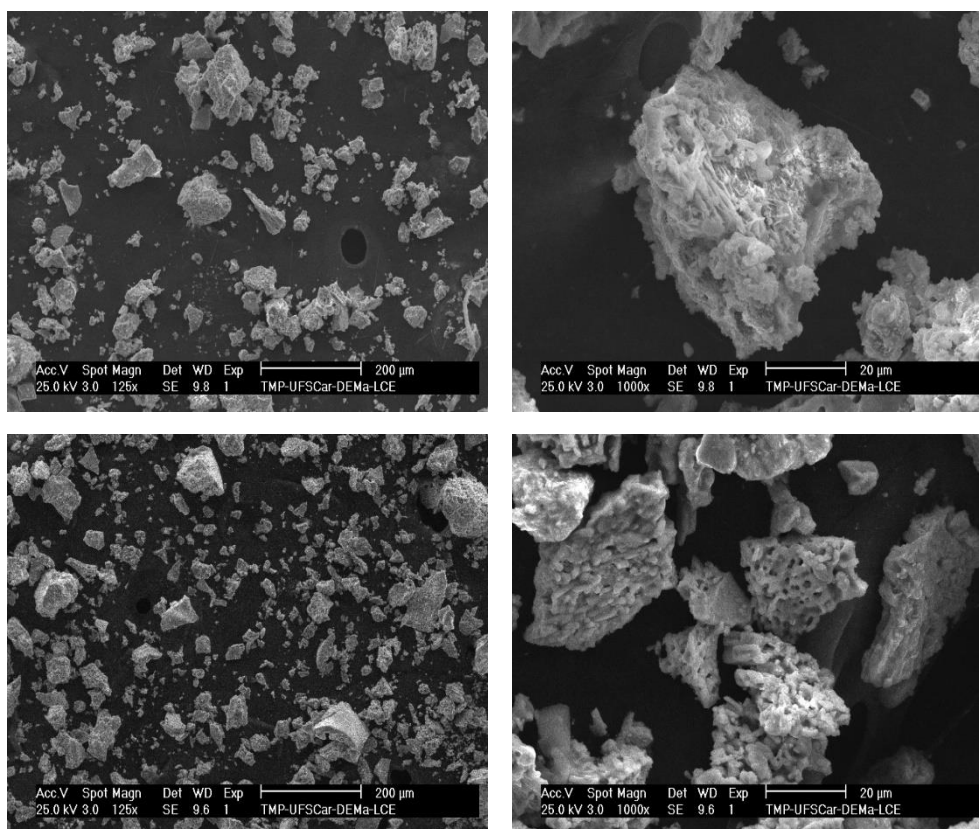


Figura 5: a) e b) MEV da amostra antes da calcinação. c) e d) MEV da amostra pós calcinação.

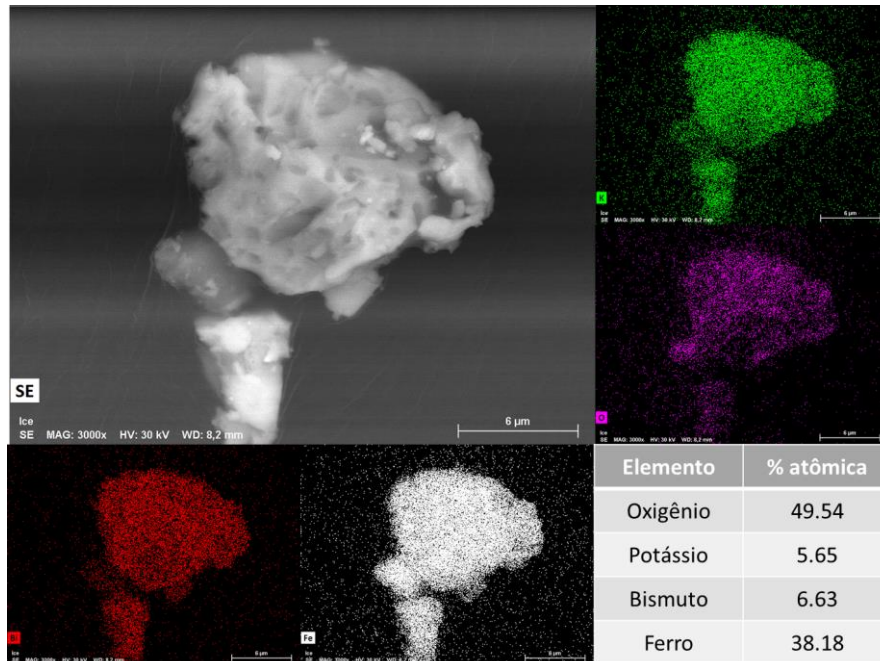


Figura 6: EDS com capeamento da amostra com 50% de excesso de combustível.

O band gap das amostras foram avaliados e para encontrar o valor do mesmo foi utilizado a função Kunbelka-Munk conforme apresentado na Figura 7, com isso o valor encontrado para a condição de 650°C foi de 1.756eV e para 750°C 1.752eV.

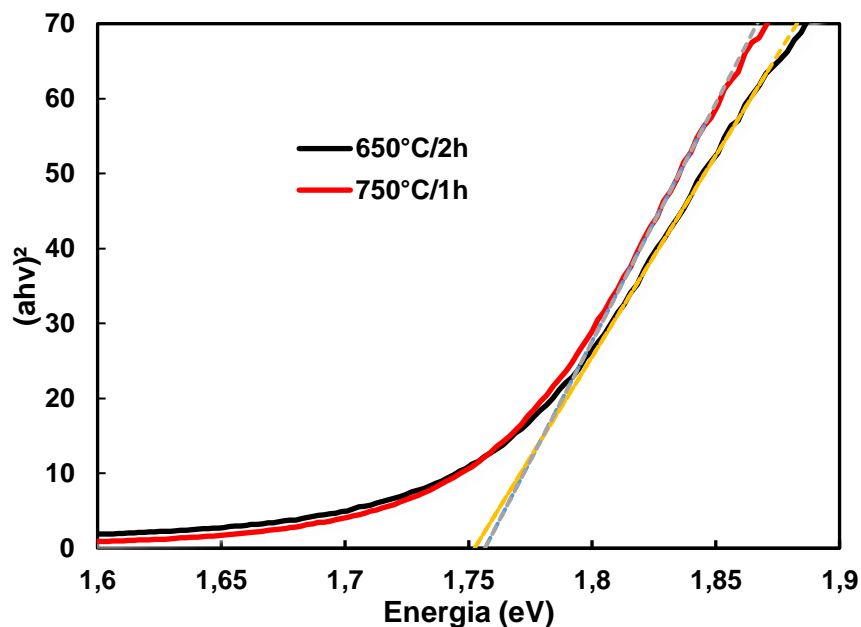


Figura 7: Medida do band gap para a amostra calcinada em duas temperaturas diferentes.

CONCLUSÕES

Portanto, considerando as condições experimentais, a fase KBiFe_2O_5 com morfologia monoclínica foi obtida com sucesso por meio da SCS, porém etapas de calcinações foram

necessárias para a formação completa da mesma e de um sistema monofásico. Com auxílio do EDS confirmou-se uma homogeneidade distributiva dos elementos, e uma razão próxima de 1. Além disso, um *band gap* de aproximadamente 1.75 eV foi obtido. Porém análises complementares devem ser realizadas para a investigação da morfologia da estrutura, já que a fase ainda não possui uma ficha ICDD.

AGRADECIMENTOS

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001 e a FAPESP processo n° 2018/06232-4.

REFERÊNCIAS

- [1] S. L. Fernandes. Desenvolvimento de células solares de perovskita baseadas em filmes de óxidos nanoestruturados. 132 f. Universidade Estadual Paulista (2016).
- [2] E. Raphael, M. N. Silva, R. Szotak, M. A. Schiavon, A. F. Nogueira. *Química Nova*, 41, p. 61-74 (2018).
- [3] N. Assim, K. Sopian, S. Ahmadi, K. Saeedfar, M. A. Alghoul, O. Saadatian, S. H. Zaidi. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 16, n. 8, p. 5834–5847 (2012).
- [4] P. Nayak, P. K. Cahen. *Advanced Materials*, v. 26, n. 10, p. 1622–1628 (2014).
- [5] G. Zhang, H. Wu, G. Li, Q. Huang, C. Yang, F. Huang, F. Liao, J. Lin. *Scientific Reports*, v. 3, n. 1, p. 1265 (2013).
- [6] I. Grinberg, D. V. West, M. Torres, G. Gou, D. M. Stein, L. Wu, G. Chen, E. M. Gallo, A. R. Akbashev, P. K. Davies, J. E. Spanier, A. M. Rappe. *Nature*, v. 503, n. 7477, p. 509–512 (2013).
- [7] K. Sharma, A. Singh. *Journal of Nanoscience and Technology*, v. 2, n. 2, p. 85–90 (2016).
- [8] D. S. Vavilapalli, K. Srikanti, R. Mannam, B. Tiwari, M. Kant, M. S. R. Bao, S. Singh. *ACS Omega*, v. 3, p. 16643–16650 (2018).
- [9] A. Nonato, P.H.M. Lima, W.C. Ferreira, R.X. Silva, N.L.M. Costa, A.R. Paschoal, A.P. Ayala, C.W.A. Paschoal. *Journal of Alloys and Compounds* (2019).
- [10] R. Rai, M. Molli. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics* (2019)
- [11] F. Li; J. Ran, M. Jaroniec, S. Z. Qiao. *Nanoscale*, 7, p.17590–17610 (2015).
- [12] K. Rajeshwar, N. R. Tacconi. *Chemical Society Reviews*. 28, p. 1984–1998 (2009).