

DESENVOLVIMENTO DE SENSORES DE GASES A PARTIR DE ÓXIDOS PEROVSKITA.

PAOLA GAY DOS SANTOS¹; MÁRIO LÚCIO MOREIRA³

¹Universidade Federal de Pelotas – paolagaydossantos@gmail.com

³Universidade Federal de Pelotas – mlucio3001@gmail.com

1. INTRODUÇÃO

O objetivo principal do nosso trabalho é investigar o comportamento estrutural do composto Zirconato de Bário (BaZrO₃ ou BZO) dopado com Ferro (Fe) em solução sólida, via síntese hidrotermal assistido por Micro-ondas (HAM); após analisar os melhores resultados obtidos, estudar a aplicação do material em sensores de gases.

O BZFO é um composto pertencente ao grupo das perovskitas, que são conhecidas como estruturas ABO₃, sendo A um cátion conhecido como modificador de rede e B normalmente um cátion metálico, designado como formador de rede. Materiais de estruturas perovskitas são amplamente estudados devido as suas propriedades favoráveis na aplicação tecnológica, como fotoluminescência, piezoelectricidade, ferroelectricidade, magnetorresistência dentre outras. Além disso, as perovskitas podem ser obtidas pelo método hidrotérmico assistido por microondas (HAM) [2], utilizado nesse trabalho.

A *perovskita* Zirconato de Bário BaZrO₃ (BZO), é um óxido cerâmico, de estrutura cúbica com um “*band-gap*” da ordem de 5 eV, e é um composto interessante e que dá origem a diversos trabalhos [1], porém o estudo desse composto quando dopado com ferro ainda é pouco abordado.

O composto quando dopado em solução sólida pelo método hidrotérmico assistido por micro-ondas (HAM), possibilita o estudo de suas características morfológicas, além do controle do tamanho das amostras sintetizadas. O estudo realizado a partir das amostras do (BZFO) pretende identificar e estudar defeitos estruturais que são característicos de materiais perovskitas, como, por exemplo, vacância de oxigênio e impurezas; o Zirconato de Bário após a dopagem com Ferro possui uma estrutura BaZrO₃ e BaFeO₃ que acaba por manter a eletroneutralidade, e assim, formar os defeitos estruturais aqui citados; tais defeitos na estrutura cristalina, acabam por ter diversas aplicações na ciência.

Um dos pontos mais relevantes do trabalho se refere ao potencial de aplicação deste composto como sensor de gás. Trabalhos anteriores mostram a utilização de perovskitas para essa aplicação - porém a utilização do BZFO para essa aplicação não foi encontrada na literatura. Tal aplicação se dá pelo fato que materiais de estrutura perovskita possuem um alto ponto de fusão e estabilidade estrutural, possibilitando assim a aplicação desses em dispositivos que operem com altas temperaturas [3].

Além do mais, estudos utilizando zirconatos para essa aplicação, ainda são pouco encontradas na literatura, o que motiva a produção e investigação desse material. E ainda, a dopagem/solução sólida destes compostos pode gerar propriedades de conversão de energia híbridas entre si, ampliando o conhecimento científico na obtenção destes compostos e viabilizando inovações tecnológicas resultantes do aprimoramento das metodologias de síntese aplicadas.

Quanto ao método de síntese, o interesse no HAM se dá pelo fato deste método ter se mostrado eficiente no controle do tamanho, distribuição e morfologia em nano e meso escala das amostras sintetizadas [2], e além do mais, o aparato experimental está disponível em um dos laboratórios do grupo de pesquisa CCAF (Crescimento de Cristais Avançados e Fotônica).

2. METODOLOGIA

As amostras $\text{BaZr}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ ($0,0 \leq X \leq 16,0 \%$) na forma de pó foram sintetizadas através do método hidrotermal assistido por micro-ondas (HAM). Para síntese das amostras BZFO foram realizados os seguintes passos: No copo reacional (recipiente de *Teflon*®), a solução foi diluída em 50 ml de água destilada e deionizada, sendo então dissolvido o cloreto de Ferro (FeCl_3). A variação da quantidade de Fe foi realizada mantendo a relação molar Ba : (Zr+Fe) igual a 1 : 1. Após dez minutos, adicionou-se 50 ml da solução Hidróxido de Potássio (KOH). Antes de inserir a solução no forno, a mesma foi mantida sob agitação vigorosa à 50° C, a fim de evitar formação de fases secundárias associadas a grupos carbonatos. Após esse procedimento o copo reacional contendo a solução precursora foi inserido dentro da célula reacional, a qual foi acoplada no forno HAM. Os parâmetros utilizados nesse processo foram à temperatura de 140° C, taxa de aquecimento de 140° C/ 1 minuto e tempo de patamar de 40 minutos.

Ao término de cada síntese, o sistema foi resfriando naturalmente até que a temperatura ambiente fosse atingida, sendo uma medida de precaução para poder remover o copo reacional do aparato. Após a obtenção da solução desejada, seu conteúdo foi lavado diversas vezes de forma alternada, entre água destilada e álcool isopropílico, até atingir um pH neutro. As amostras lavadas foram submetidas a uma centrifugação de 4000 Rpm's durante 5 minutos para obter a precipitação do pó. Após, as amostras foram secas a uma temperatura de 80° C durante 12 horas, possibilitando assim obter os pós sem resíduos orgânicos e completamente secos.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Até o presente momento as caracterizações para determinar a fase do composto e sua morfologia foram realizadas, sendo essas a Difração de RAIO-X (DRX), e a Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), respectivamente. Na figura 1 abaixo estão os resultados obtidos utilizando a técnica DRX, onde estão representadas amostras de BZFO com diferentes concentrações de Ferro.

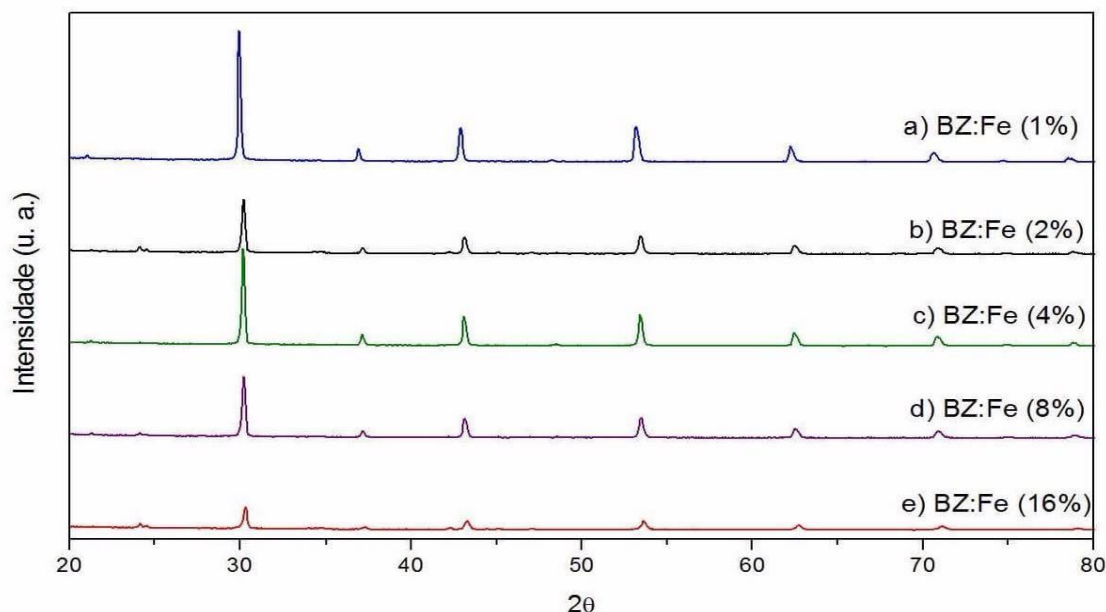


Figure 1: DRX de diferentes concentrações de Fe no composto

Através do DRX podemos constatar que a fase obtida foi a do composto Zirconato de Bário, também é notório que com concentrações maiores de Ferro na solução obtivéssemos deslocamento dos picos de difração na direção de altos ângulos, provavelmente devido a compressão da cela unitária como resultados da substituição de zircônio por ferro. Isso se deve ao fato do volume atômico ocupado pelo ferro ser menor que o do zircônio, perturbando a rede e deformando localmente o sistema. Além disso, podemos observar uma significativa redução da intensidade da difração referente ao pico mais intenso da fase BZO, o que nos leva a inferir uma perda de cristalinidade por meio da inserção do íon ferro em substituição ao zircônio no sítio B da estrutura perovskita. Através do MEV foi possível determinar a morfologia do composto, como pode ser observado na figura 2 (a) e (b). A Figura 2(a) apresenta a morfologia do Zirconato de Bário puro, enquanto a figura 2(b) apresenta esse composto em solução sólida com 16% Fe.

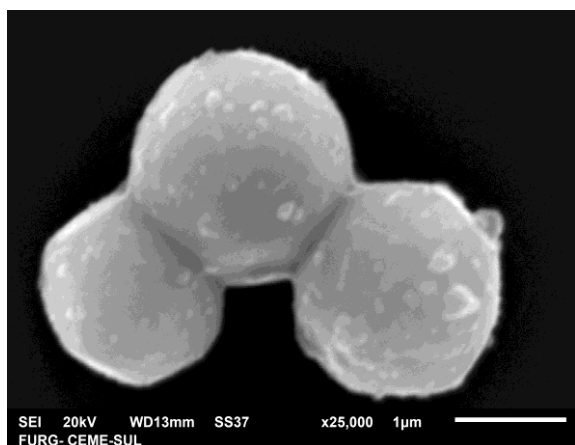


Figura 2(a): MEV BZO

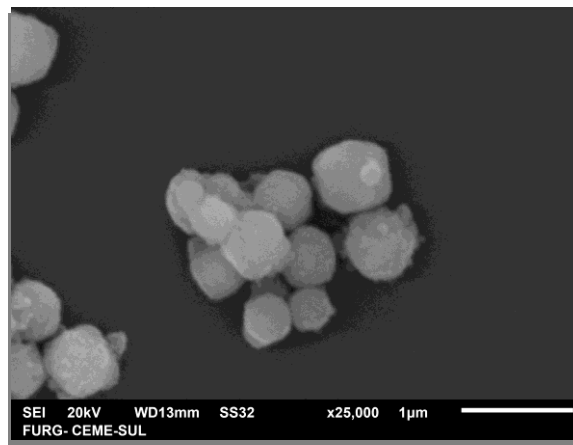


Figura 2(b): MEV BZFO

Com a microscopia eletrônica de varredura pode-se constatar que a morfologia do composto não é alterada com o incremento de ferro. Entretanto o tamanho das partículas apresenta forte redução em suas dimensões a medida que a concentração de ferro aumenta. Isso pode ser relacionado a compressão da cela unitária do composto BZFO como indicado pelo DRX. Este efeito pode levar a uma estrutura mais densa o que necessita de confirmação posterior; lembrando que um bom sensor de gás deve ser capaz de adsorver o gás de modo a gerar o sinal elétrico. Caso esta danificação seja excessiva pode prejudicar a propriedade sensor e assim concentrações menores que 16 % de ferro em solução sólida podem ser mais interessantes.

A fim de determinar a eficiência deste composto como sensor de gás, estas amostras foram enviadas ao Laboratório Interdisciplinar de Eletroquímica e Cerâmica na Cidade de São Carlos (UFSCar) sob a responsabilidade de nosso colaborador Luis Fernando da Silva, para estimar esta eficiência sob diferentes gases e diferentes concentrações. Tais resultados podem no futuro gerar um dispositivo sensor de gás produzido de forma inovadora e com baixo custo. Caso isso seja confirmado será possível a aplicação de uma patente deste dispositivo.

4. CONCLUSÕES

Através dos resultados obtidos até o momento e aqui apresentados, foi aferido que a o Ferro incrementado na matriz cristalina de maneira eficaz, onde fases secundárias não foram observadas, o que mantém as propriedades esperadas da perovskita BZFO. Com os resultados obtidos nas caracterizações finais que serão realizadas para averiguar a aplicação do composto como sensor de gás será possível a análise complementar dos resultados.

5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] FASSBENDER, R. U. F. ***“Desenvolvimento de Compósitos Luminescentes a Partir de Mesocristais de BaZrHfO 3 e Poliamida 6”*** 2015, 86p. Dissertação (Mestrado em Física) – Programa de Pós-Graduação em Física, Departamento de Física, Instituto de Física e Matemática, Universidade Federal de Pelotas, Pelotas, 2015.
- [2] MOREIRA, M. L. et al. ***Hydrothermal microwave: a new route to obtain photoluminescent crystalline BaTiO3 nanoparticles***. *Chemistry of Materials*, v. 20, n. 16, 2008.
- [3] SILVA, L. F. da. ***“Síntese e caracterização do composto SrTiO3 e SrTi1-xFexO3 através do método hidrotermal assistido por micro-ondas”***. 172p. Tese (Doutorado) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2013.