

Investigação da perovskita BZFO para a aplicação de sensor de gás do estado sólido

Paola Gay dos Santos¹; Rafael Uarth Fassbender²; Sérgio da Silva Cava²;
Mário Lucio Moreira³

¹*Paola Gay dos Santos – paolagaydossantos@gmail.com*

²*Rafael Uarth Fassbender – uarth.fisica@gmail.com*

²*Sérgio da Silva Cava – sergiocava@gmail.com*

³*Mário Lucio Moreira – mlucio3001@gmail.com*

1. INTRODUÇÃO

O presente trabalho busca analisar a resposta sensora do composto zirconato de bário em solução sólida com diferentes concentrações de ferro; partindo dessa investigação analisou-se, também, suas características estruturais e morfológicas a fim de melhor compreender os resultados obtidos.

O zirconato de bário (BZO) é um semicondutor cerâmico de estrutura cúbica perovskita (pertencente ao grupo Pm3m) que originou diversos estudos devido apresentar expressivas implicações tecnológicas (MOREIRA et al., 2011). O interesse científico na classe de estruturas perovskitas ocorre devido as suas excelentes propriedades físicas, oriundas da variação do arranjo estrutural desses compostos – ocasionados, por exemplo, pela substituição de íons na rede cristalina.

A motivação para o estudo do BZO com incremento de ferro na rede se dá inicialmente pelo fato do composto ser, até o momento, pouco abordado na literatura; enquanto a investigação do composto como um elemento sensorial surge pela sua potencial aplicabilidade em sensores de estado sólido. Tal comportamento decorre da compatibilidade entre as propriedades dos materiais com estrutura perovskita e as especificidades de um bom sensor (SILVA, 2009). Os detectores de gás de estado sólido podem ser especificados como dispositivos constituídos essencialmente a partir de um óxido metálico semicondutor – associado a eletrodos, um elemento de aquecimento e um circuito específico. O funcionamento do sensor acontece a partir da mudança de condutividade elétrica do semicondutor ao interagir com o gás em diferentes temperaturas – por isso faz-se necessário o elemento de aquecimento interno, que é precisamente controlado por um circuito externo. Visto que o BZO abrange características necessárias em materiais utilizados para essa aplicação, o incremento de ferro surge então da necessidade de potencializar as propriedades de condutibilidade do óxido cerâmico; além disso, o ferro torna-se interessante devido ao seu custo reduzido em relação a outros dopantes como, por exemplo, Terras Raras.

2. METODOLOGIA

As amostras de BZFO foram sintetizadas a partir do método hidrotermal assistido por micro-ondas (HAM) respeitando a composição $BaZr_{1-x}Fe_xO_3$ ($0,0 \leq X \leq 16,0\%$). Para a obtenção do pó cerâmico foi utilizada a seguinte rota de síntese: inicialmente cloreto de Ferro ($FeCl_3$) foi dissolvido em água deionizada e destilada, sendo que a variação da quantidade de Fe incrementada manteve a relação molar Ba: (Zr+Fe) igual a 1:1, posteriormente foi adicionado a solução de 50ml do precipitador Hidróxido de Potássio.

A fim de inviabilizar a formação de fases secundárias, a solução foi mantida em agitação constante à 50°C, sendo após esse processo inserida no copo reacional - que por sua vez foi introduzido dentro da célula reacional - que por fim foi acoplada no forno HAM. O processo de síntese teve como parâmetros

temperatura de 140°C com taxa de aquecimento de 140°C/ 1 minuto e tempo de patamar de 40 minutos.

Após sintetizado, o pó cerâmico foi lavado e centrifugado sucessivamente para que esse obtivesse o pH neutro; por fim as amostras foram secas a uma temperatura de 80°C durante 12 horas para que estivessem aptas a realização das caracterizações empregadas no presente estudo.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Primeiramente foram realizadas caracterizações para determinar a estrutura local e periódica do composto e, também, suas características morfológicas; as técnicas utilizadas para tais investigações foram Difração de RAIO-X (DRX), Espectro Ramam 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.

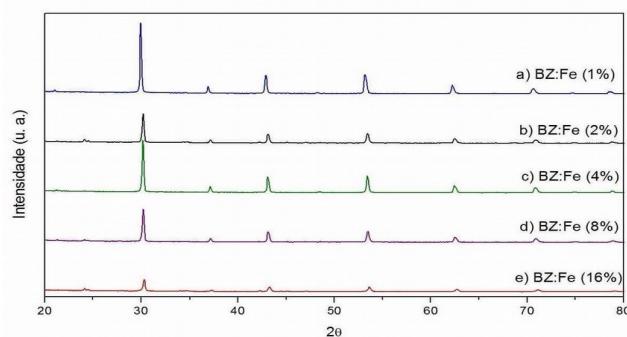


Fig1:Resultados da DRX do BZFO com diferentes concentrações de Ferro.

Devido ao fato do volume atômico ocupado pelo ferro ser menor que o do zircônio, perturbando a rede e deformando localmente o sistema, através do DRX podemos constatar que a fase obtida foi a do composto zirconato de bário; contudo é visível que para concentrações maiores de ferro obtemos deslocamentos do pico de difração mais intenso para altos ângulos – provavelmente devido a compressão da cela unitária como resultados da substituição de zircônio por ferro. 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 da estrutura perovskita.

Com o intuito de complementar e consolidar os resultados obtidos no DRX a técnica de espectro Ramam foi realizada; os resultados obtidos nessas para as amostras de BZO e BZO:16%Fe estão dispostos nas figuras 2(a) e 2(b), respectivamente.

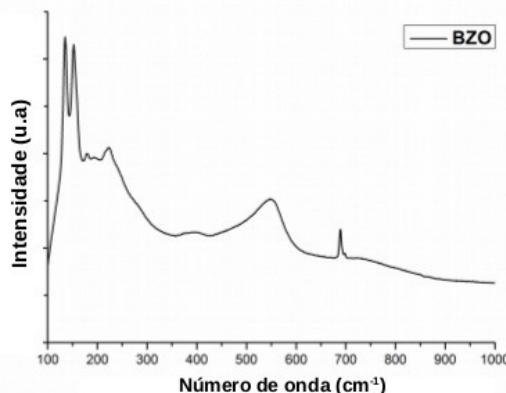


Fig2(a): Ramam da amostra de BZO

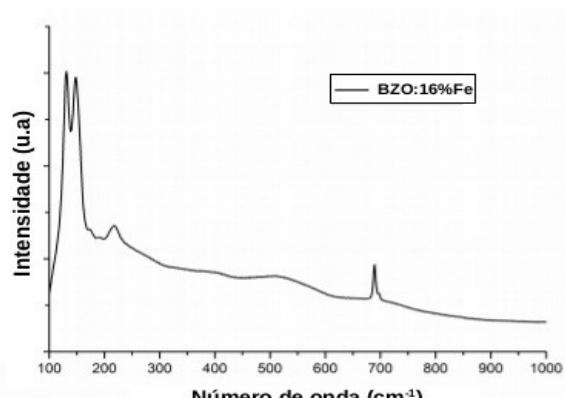


Fig2(b): Ramam da amostra de BZO:16%Fe

Através do Ramam é possível averiguar que ambas amostras apresentam modos vibracionais localizados entre $100(\text{cm}^{-1})$ – $150(\text{cm}^{-1})$ e $700(\text{cm}^{-1})$ – $750(\text{cm}^{-1})$, entretanto os modos vibracionais localizados entre $160(\text{cm}^{-1})$ – $200(\text{cm}^{-1})$ e $550(\text{cm}^{-1})$ – $600(\text{cm}^{-1})$ desaparecem no Ramam correspondente a amostra com incremento de Ferro na matriz. Esses resultados são de extrema relevância, visto que trabalhos anteriores (FASSBENDER, 2015) indicam que os modos Ramam presentes nas duas amostras se referem a modos vibracionais da interação bário-oxigênio, enquanto os modos que se ausentam com o incremento de Fe correspondem a interação zircônio-oxigênio; pode-se então aferir – a partir da análise estrutural do composto – que o incremento dos íons dopantes foram situados nos sítios correspondentes aos cátions metálicos de Zr.

Para corroborar com a análise estrutural, as características morfológicas do composto foram investigadas através do MEV, sendo possível constatar com essa técnica que a solução sólida apresenta considerável redução em duas dimensões a medida que a concentração do dopante aumenta, porém a forma das partículas não é alterada. Essa análise também reitera os resultados aqui já discutidos, visto que o zircônio tem o raio atômico maior que o do ferro, podendo ocasionar assim as mudanças dimensionais descritas.

A fim de determinar a eficiência deste composto como sensor de gás, amostras de BZO e BZFO:16% foram testadas para o gás etanol. Durante o teste foram coletados três ciclos de exposição para uma concentração de 1 ppm de etanol sob uma temperatura de operação de 200°C ; o resultado obtido nessa análise pode ser observado na figura 3 abaixo.

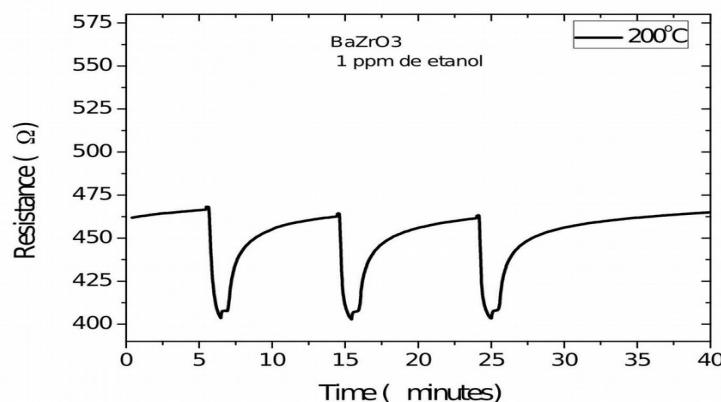


Fig 3: Resultado do teste sensorial para amostra de BZO exposta a 1 ppm de gás etanol.

Nesse gráfico é ilustrada a variação da resistência elétrica da amostra a partir do tempo de exposição ao gás etanol. A resposta sensora foi semelhante durante os períodos de exposição, indicando uma boa reprodutibilidade do composto. Assim cada ciclo apresenta uma resposta com sensitividade e tempos de recuperação muito próximos ao anterior. Esse resultado tem extrema importância, pois indica que após a recuperação as amostras mantêm as propriedades elétricas viabilizando assim sua reutilização.

A figura 4 apresenta o resultado do teste sensorial da amostra de BZFO:16% para diferentes tempos de exposição ao gás.

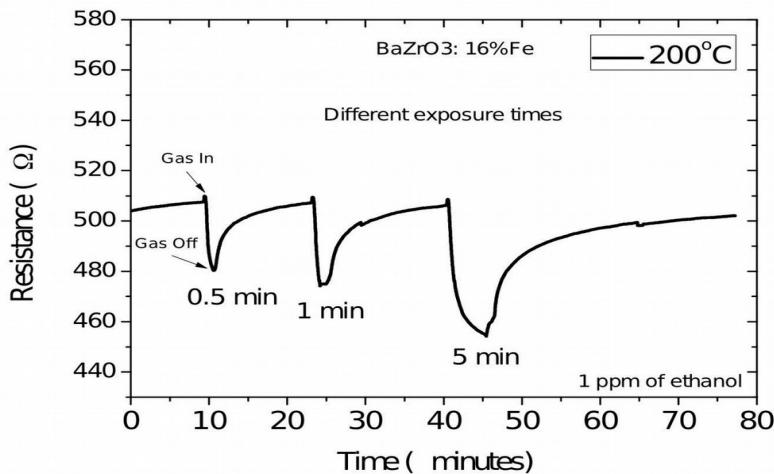


Fig 4: Resultados do teste sensorial para amostra de BZO:16% exposta a 1ppm de gás etanol.

É possível observar a partir da variação da resistência elétrica da amostra que mesmo após um longo tempo de exposição (5 min) não houve indícios de saturação, o que sugere uma grande quantidade de sítios ativos presentes na superfície dessa, propiciando que após longos períodos de exposição ocorra recuperação e a sensitividade elétrica permaneça.

4. CONCLUSÕES

Em decorrência dos resultados aqui apresentados foi possível aferir que o zirconato de bário em solução sólida com íons de ferro foi obtido com sucesso através do método HAM. Quanto a utilização do composto como potencial sensor de gás, avalia-se que os resultados obtidos são motivadores, indicando boas características de reproduzibilidade e condutividade elétrica – sendo ambas fundamentais para sensores de gás do estado sólido. Ainda pretende-se investigar algumas propriedades do composto, principalmente no que tange o estudo dos sítios ativos na superfície da amostra; quanto aos testes relacionados a sensitividade, espera-se avaliar se as amostras com diferentes concentrações de ferro são sensoras ao gás etanol e, também, avaliar se existe resposta de sensitividade para outros gases.

5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

MOREIRA, Mario Lucio et al. Joint Experimental and Theoretical Analysis of Order–Disorder Effects in Cubic BaZrO₃ Assembled Nanoparticles under Decaoctahedral Shape. **The Journal of Physical Chemistry A**, v. 115, n. 17, p. 4482-4490, 2011.

SILVA, Luís Fernando da. **Síntese e Caracterização do Composto SrTi_{1-x}Fe_xO₃ Nanoestruturado**. 2009. Tese de Doutorado. Universidade de São Paulo.

FASSBENDER, Rafael Uarth et al. Fingerprints of short-range and long-range structure in BaZr_{1-x}Hf_xO₃ solid solutions: an experimental and theoretical study. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 17, n. 17, p. 11341-11349, 2015.