

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS  
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E  
ENGENHARIA DE MATERIAIS**

SÍNTESE DA PEROVSKITA  $\text{KBiFe}_2\text{O}_5$  (KBFO), VIA DIFERENTES ROTAS,  
COM POTENCIAL APLICAÇÃO EM CÉLULAS SOLARES

Jhonata Rafael Verza

São Carlos-SP  
2020



**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS  
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E  
ENGENHARIA DE MATERIAIS**

**SÍNTESE DA PEROVSKITA  $\text{KBiFe}_2\text{O}_5$  (KBFO), VIA DIFERENTES ROTAS,  
COM POTENCIAL APLICAÇÃO EM CÉLULAS SOLARES**

Jhonata Rafael Verza

Dissertação apresentada ao  
Programa de Pós-Graduação em Ciência e  
Engenharia de Materiais como requisito para  
à obtenção do título de MESTRE EM  
CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS

Orientador: Dr. Marcio Raymundo Morelli

Agência Financiadora: FAPESP processo nº 2018/06232-4

São Carlos-SP  
2020



DEDICATÓRIA

*Aos meus pais*

*À minha avó*

VITAE

Bacharel em Engenharia de Materiais pela Universidade Federal de São Carlos  
(2017).





UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS

Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia  
Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais

---

Folha de Aprovação

---

Assinaturas dos membros da comissão examinadora que avaliou e aprovou a Defesa de Dissertação de Mestrado do candidato Jhonata Rafael Verza, realizada em 20/02/2020:

---

Prof. Dr. Anselmo Ortega Boschi  
UFSCar

---

Prof. Dr. Marco Aurelio Luthaviciene Cordeiro  
UFSCar

---

Profa. Dra. Vera Lucia Arantes  
USP

---

Prof. Dr. Márcio Raymundo Morelli  
UFSCar

Certifico que a defesa realizou-se com a participação à distância do(s) membro(s) Márcio Raymundo Morelli e, depois das arguições e deliberações realizadas, o(s) participante(s) à distância está(ão) de acordo com o conteúdo do parecer da banca examinadora redigido neste relatório de defesa.

---

Prof. Dr. Anselmo Ortega Boschi





## AGRADECIMENTOS

Primeiramente agradeço ao Professor Dr. Márcio Raymundo Morelli pela orientação, apoio, confiança e momentos de amizade.

Aos técnicos do laboratório de cerâmicas Walter Mariano, pelas análises realizadas para elaboração desse trabalho de dissertação e por todas os momentos de conversas e descontração. Aos técnicos do Laboratório de Caracterização Estrutural (LCE) da UFSCar, pelo auxílio e ajuda nas análises de microscopia eletrônica.

Ao Prof. Dr. Francisco Gil Coury responsável pelos equipamentos de análise térmica localizados no Laboratório de Armazenamento de Hidrogênio (LHM), à Prof.<sup>a</sup> Lucia Helena Mascaro Sales responsável pelo o equipamento de Espectroscopia de absorção na região do Ultravioleta-Visível (UV-VIS) com reflectância difusa e ao LaMaV responsável pelo dilatômetro ótico.

Agradeço aos meus pais Claudinei e Silvia que em todos os momentos me apoiaram nas decisões tomadas e foram o meu suporte para me motivar e me impedir de desistir nos momentos de frustração. Agradeço também à minha avó Silvanira que em cada visita me ensinava a ser mais humano e positivo.

Agradeço a todos os meus amigos que estiveram ao meu lado nos momentos difíceis e nos momentos de descontração, que mesmo quando eu menos merecia eles se mantiveram ao meu lado.

A todos do Laboratório de Formulação e Síntese Cerâmica, especialmente ao meu amigo Jeferson Dias, que me ensinou e acolheu da melhor maneira possível.

Por fim, gostaria de agradecer à Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP) processo n° 2018/06232-4 pela bolsa concedida.

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

A todos meus sinceros agradecimentos

## RESUMO

Energias limpas se tornaram uma busca crescente para o desenvolvimento sustentável. Dentro desse contexto destaca-se a energia solar, a qual é renovável, praticamente inesgotável e limpa. A célula solar é o principal instrumento que realiza a conversão da energia solar em energia elétrica, sendo que a camada ativa é o coração desse dispositivo, é nela que se encontra o material conversor que é responsável por esse processo. Dentre esses materiais, as perovskitas vêm despertando a atenção das pesquisas devido à sua versatilidade nas aplicações, de modo que a perovskita  $\text{KBiFe}_2\text{O}_5$  mostrou um grande potencial de aplicação devido ao seu *band gap* próximo ao ideal para as aplicações fotovoltaicas, cujo valor é aproximadamente de 1.4 eV. Isto posto, buscar métodos de síntese que alinhem simplicidade e formação de um sistema monofásico é de grande interesse, já que fases secundárias podem gerar a recombinação dos pares portadores de carga gerados e diminuir a eficiência de conversão. Portanto, o presente trabalho visou a síntese dessa perovskita via diferentes rotas, avaliar a melhor rota para a formação de um sistema monofásico e avaliar sua potencial aplicação por meio da análise do *band gap*. Para isto, foram utilizados os métodos de combustão em solução, precursores poliméricos e hidrotérmico, diante dos resultados, os três métodos de sínteses empregados foram eficientes para a formação da perovskita, sendo que o método dos precursores poliméricos se mostrou o mais efetivo para a produção de um sistema monofásico. Em virtude de um valor médio de *band gap* de 1.7 eV obtido, entende-se que essa perovskita é promissora para aplicações fotovoltaicas e podem ser produzidas de maneira simples e adaptadas para a produção de filmes finos.

**Palavras-chave:** Combustão; Pechini; Hidrotermal; Energia Solar; *Band Gap*.



## ABSTRACT

### SYNTHESIS OF PEROVSKITE $\text{KBiFe}_2\text{O}_5$ (KBFO) BY DIFFERENT ROUTES WITH POTENCIAL APPLICATION IN SOLAR CELLS

Clean energies have become a growing quest for sustainable development. Within this context, solar energy stands out, which is renewable, practically inexhaustible and clean. The solar cell is the main instrument that converts solar energy into electric energy, and the active layer is the heart of this device, it is in it that the converter material is found that is responsible for this process. Among these materials, perovskites have been attracting the attention of research due to its versatility in applications, so that perovskite  $\text{KBiFe}_2\text{O}_5$  showed a great application potential due to its *band gap* close to ideal for photovoltaic applications, that value is approximately 1.4 eV. Therefore, seeking synthesis methods that align simplicity and formation of a single-phase system is of great interest, since secondary phases can generate the recombination of load-bearing pairs generated and decrease conversion efficiency. Thus, the present work aimed at the synthesis of this perovskite via different routes, evaluating the best route for the formation of a single-phase system and evaluating its potential application through *band gap* analysis. For this, the methods of combustion in solution, polymeric precursors and hydrothermal were used, in view of the results, the three synthesis methods used were efficient for the formation of perovskite, and the polymeric precursor method proved to be the most effective for the production of a single-phase system. Due to an average *band gap* value of 1.7 eV obtained, it is understood that this perovskite is promising for photovoltaic applications and can be produced in a simple way and adapted to produce thin films.

**Keywords:** Combustion; Pechini; Hydrothermal; Solar Energy; Band Gap.



## PUBLICAÇÕES

### Trabalhos completos publicados em anais de congressos:

COELHO, T. P. P.; SANTANNA, M. A.; **VERZA, J. R.**; MELO, G. H. F.; MORELLI, M. R. Incorporação de rocha potássica na formulação de uma cerâmica vitrificada. In: 63° Congresso Brasileiro de Cerâmica, 2019, Bonito-MS. 63° Congresso Brasileiro de Cerâmica, 2019.

**VERZA, J. R.**; MELO, G. H. F.; BRETAS, R. E. S.; MORELLI, M. R. Síntese por Combustão em Solução de  $\text{KBiFe}_2\text{O}_5$  (KBFO) com estrutura tipo perovskita. In: 63° Congresso Brasileiro de Cerâmica, 2019, Bonito-MS. 63° Congresso Brasileiro de Cerâmica, 2019.

MELO, G. H. F.; BRETAS, R. E. S.; **VERZA, J. R.**; MORELLI, M. R.; DIAS, J. A. Síntese com baixas temperaturas da fase tipo perovskita  $\text{KBiFe}_2\text{O}_5$  via sol-gel. In: 63° Congresso Brasileiro de Cerâmica, 2019, Bonito-MS. 63° Congresso Brasileiro de Cerâmica, 2019.

### Apresentação de trabalho em congressos internacionais:

**VERZA, J. R.**; NASCIMENTO, C. C.; BRETAS, R. E. S.; MORELLI, M. R. Synthesis of perovskite  $[\text{KNbO}_3]_{0,9}[\text{BaNi}_{0,5}\text{Nb}_{0,5}\text{O}_{3-\delta}]_{0,1}$  by Solution Combustion. 2018. (ICOOPMA-2018)





## SUMÁRIO

	Pág.
FOLHA DE APROVAÇÃO.....	i
AGRADECIMENTOS .....	iii
RESUMO.....	v
ABSTRACT .....	vii
PUBLICAÇÕES.....	ix
SUMÁRIO.....	xi
ÍNDICE DE TABELAS .....	xiii
ÍNDICE DE FIGURAS .....	xv
SÍMBOLOS E ABREVIATURAS.....	xxi
1 INTRODUÇÃO.....	1
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	3
2.1 O Espectro solar, células solares e eficiência de conversão fotovoltaica ..	3
2.2 Estruturas tipo perovskita.....	6
2.3 Ferritas de bismuto .....	10
2.4 Sínteses de pós cerâmicos .....	15
2.4.1 Síntese por combustão em solução (SCS) .....	15
2.4.2 Métodos dos precursores poliméricos.....	20
2.4.3 Síntese hidrotérmica .....	21
3 MATERIAIS E MÉTODOS .....	27
3.1 Síntese da fase $\text{KBiFe}_2\text{O}_5$ .....	28
3.1.1 Síntese por combustão em solução (SCS) .....	28
3.1.2. Síntese pelo método dos precursores poliméricos (PP) .....	31
3.1.3. Síntese hidrotérmica .....	31
3.2 Caracterizações .....	32
3.2.1 Tratamentos térmicos (calcinação) .....	32
3.2.2 Difração de Raios X (DRX) .....	33
3.2.3 Análises térmicas (TG/DSC) .....	34
3.2.4 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) .....	34
3.2.5 Espectroscopia de absorção na região do Ultravioleta-Visível (UV-VIS) com reflectância difusa.....	35

4	RESULTADOS E DISCUSSÃO .....	37
4.1	PARTE I: Combustão em solução.....	37
4.1.1	Simulação da estrutura monoclinica e seu padrão de difração.....	39
4.1.2	Análises térmicas .....	41
4.1.3	DRX do pó <i>as prepared</i> .....	43
4.1.4	DRX do pó calcinado .....	46
4.1.5	Morfologia dos pós.....	50
4.1.6	Espectroscopia de absorção na região do Ultravioleta-Visível (UV-VIS) com reflectância difusa.....	60
4.2	PARTE II: Precursores poliméricos.....	63
4.2.1	Análise térmica.....	63
4.2.2	DRX do pó calcinado .....	64
4.2.3	Morfologia dos pós.....	66
4.2.4	Espectroscopia de absorção na região do Ultravioleta-Visível (UV-VIS) com reflectância difusa.....	69
4.3	PARTE III: Síntese hidrotérmica .....	71
4.3.1	Simulação da estrutura ortorrômbica e seu padrão de difração.....	71
4.3.2	Análise térmica.....	72
4.3.3	DRX .....	73
4.3.4	Morfologia dos pós.....	76
4.3.5	Espectroscopia de absorção na região do Ultravioleta-Visível (UV-VIS) com reflectância difusa.....	83
5	CONCLUSÕES.....	85
6	SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS .....	87
7	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	89
	APÊNDICE A.....	99
	APÊNDICE B.....	105
	APÊNDICE C .....	107

**ÍNDICE DE TABELAS**

	Pág.
Tabela 2.1: Resumo dos trabalhos da literatura para o sistema KBFO. (Continua) .....	13
Tabela 3.1: Abreviações empregas nesse trabalho de dissertação. ....	27
Tabela 3.2: Reagentes utilizados para cada método de síntese. ....	28
Tabela 3.3: Reagentes utilizados para a SCS e suas respectivas valências resultantes. ....	29
Tabela 4.1: Condições de síntese e avaliação qualitativa da intensidade. ....	37
Tabela 4.2: Parâmetros utilizados para a simulação da estrutura monoclinica e o difratograma da KBFO [9]. ....	40
Tabela 4.3: Resumo dos eventos térmicos presentes no DSC da amostra SCS- 0.5-ureia. ....	42
Tabela 4.4: Tamanho médio de cristalito ( $T_c$ ) calculado pela Equação de Scherrer para as amostras calcinadas. ....	50
Tabela 4.5: Resumo dos $E_g$ das amostras sintetizadas por combustão. ....	62
Tabela 4.6: Tamanho médio de cristalito ( $T_c$ ) para as amostras obtidas pelo método dos precursores poliméricos calcinadas em diferentes temperaturas. ....	65
Tabela 4.7: Resumo dos $E_g$ das amostras sintetizadas pelo método dos precursores poliméricos calcinadas em diferentes temperaturas. ....	70
Tabela 4.8: Parâmetros utilizados para a simulação da estrutura ortorrômbica e o difratograma da KBFO [9]. ....	71
Tabela 4.9: Tamanho médio de cristalito ( $T_c$ ) para as amostras obtidas pela síntese hidrotérmica com diferentes condições de reação. ....	76

Tabela 4.10: Resumo dos  $E_g$  das amostras de KBFO sintetizadas pelo método hidrotérmico com diferentes fatores de preenchimento..... 84

Tabela C.1: Condições de sinterização e densidade relativa das patilhas. .... 110

Tabela C.2: Condições de sinterização e densidade relativa das patilhas sintetizadas pelo método dos precursores poliméricos. .... 112

Tabela C.3: Condições de sinterização para as amostras sintetizadas via síntese hidrotérmica..... 113

## ÍNDICE DE FIGURAS

	Pág.
Figura 1.1: Esquema da arquitetura, camada por camada, de uma célula solar de terceira geração. Fonte: Próprio Autor. ....	2
Figura 2.1: Curva de densidade de corrente <i>versus</i> tensão para uma célula solar sob iluminação. Modificado de [13]. ....	5
Figura 2.2: Limite teórico de Shockley-Queisser em função do band gap e a eficiência para diferentes materiais. As linhas intermediárias representam 50% e 75% do limite teórico. Modificado de [19]. ....	6
Figura 2.3: Estrutura tipo perovskita a partir de diferentes perspectivas. a) Estrutura perovskita cúbica a partir da perspectiva do cátion central sendo o de menor raio. b) Estrutura perovskita a partir da perspectiva do cátion central sendo o de maior raio. Modificado de [22]. ....	7
Figura 2.4: Representação das estruturas das perovskitas duplas, as quais se originam da cúbica e possuem ordenamento dos íons nos sítios A e B. Modificado de [26]. ....	9
Figura 2.5: Esquema da estrutura tipo brownlerita da fase $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ (ICSD n° 5470), estrutura gerada a partir do software VESTA® com o auxílio do <i>cif</i> ( <i>crystallographic information file</i> ) da fase, dessa forma pode-se observar os íons de cálcio e ferro ligados ao oxigênio. Fonte: Próprio Autor. ....	10
Figura 2.6: Representação da estrutura romboédrica da BFO (ICSD n° 75324) e da monoclinica da KBFO, focalizando na coordenação do átomo de Fe. As esferas de cor azul, cinza amarela e vermelhas representam respectivamente os átomos K, Bi, Fe e O. Fonte: Próprio Autor ....	12
Figura 2.7: Etapas básicas de uma SCS. Fonte: Próprio Autor.....	16
Figura 2.8: Efeito da razão combustível/oxidantes na SCS para a obtenção de $\text{LaMnO}_3$ . Dessa forma, $\phi$ é o inverso do adotado anteriormente, alguns autores	

preferem essa nomenclatura, pois tratam apenas o combustível como o componente redutor da combustão, porém pode haver outros componentes redutores como oxalatos [57]. Modificado de [70].	19
Figura 2.9: Esquema da reação de poliesterificação do citrato metálico com o etilenoglicol. Modificado de [72].	20
Figura 2.10: Esquema da correlação da pressão e da temperatura para a água como solvente, com o fator de preenchimento do reator como parâmetro, onde a seta indica ao sentido de diminuição do fator de preenchimento. Modificado de [81].	22
Figura 2.11: Densidade, constante dielétrica e produto iônico ( $K_w$ ) da água em 30 MPa em função da temperatura. Modificado de [79].	23
Figura 2.12: Esquema dos mecanismos mais consolidados na literatura para a nucleação e crescimento sob condições hidrotérmicas. Modificado de [84].	25
Figura 3.1: Curva empregadas nos tratamentos térmicos realizadas nas sínteses por combustão em solução e precursores poliméricos. Fonte: Próprio Autor.	33
Figura 4.1: Evolução da intensidade da chama para a reação de combustão da amostra SCS-0.5-ureia.	38
Figura 4.2: Aspectos dos produtos formados após combustão para as condições de síntese $\phi=1.2$ , $\phi=1.0$ e $\phi=0.2$ .	39
Figura 4.3: Difractograma gerado pelo software VESTA® e a estrutura monoclinica da KBFO, onde as esferas azuis, rosas, vermelhas e amarelas representam respectivamente os átomos de K, Bi, O e Fe.	40
Figura 4.4: TG/DTG/DSC para a amostra SCS-0.5-ureia.	41
Figura 4.5: TG/DTG/DSC para a amostra SCS-0.5-ureia-750.	43
Figura 4.6: Difractograma de raios X para as variações do teor de ureia utilizado nas reações de combustão para o sistema KBFO.	44

Figura 4.7: Difratoogramas de raios X para as variações do teor de ácido cítrico utilizado nas reações de combustão para o sistema KBFO. ....	45
Figura 4.8: Difratoograma de raios X para a amostra SCS-1.0-mistura. ....	46
Figura 4.9: Difratoograma de raios X do pó calcinado das amostras SCS-0.5-ureia-750 e SCS-0.5-ureia-650. ....	47
Figura 4.10: Difratoograma de raios X do pó calcinado das amostras SCS-0.5-citrico-750 e SCS-0.5-citrico-650.....	48
Figura 4.11: Difratoograma de raios X do pó calcinado das amostras SCS-mistura-750 e SCS-mistura-650.....	49
Figura 4.12: Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura para pós do sistema KBFO sintetizados por SCS com ureia como combustível.....	51
Figura 4.13: Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura para pós do sistema KBFO sintetizados por SCS com ácido cítrico como combustível. ....	52
Figura 4.14: Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura para pós do sistema KBFO sintetizados por SCS com mistura de combustíveis. ....	53
Figura 4.15: Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura dos pós calcinados nas condições de 650°C/2h e 750°C/1h para cada combustível utilizado. (Continua) .....	54
Figura 4.16: Mapeamento dos elementos K, Bi, Fe e O realizado na amostra SCS-0.5-ureia-750. ....	57
Figura 4.17: Mapeamento dos elementos K, Bi, Fe e O realizado na amostra SCS-0.5-citrico-750. ....	58
Figura 4.18: Mapeamento dos elementos K, Bi, Fe e O realizado na amostra SCS-1.0-mistura-750.....	59

Figura 4.19: Gráficos de Tauc para as amostras SCS-0.5-ureia-750 e SCS-0.5-ureia-650. ....	60
Figura 4.20: Gráficos de Tauc para as amostras SCS-0.5-citrico-750 e SCS-0.5-citrico-650.....	61
Figura 4.21: Gráficos de Tauc para as amostras SCS-mistura-750 e SCS-mistura-650. ....	61
Figura 4.22: TG/DTG/DSC para o <i>puff</i> obtido. ....	63
Figura 4.23: Difratoograma de raios X para as condições de calcinação para o método dos precursores poliméricos para a obtenção da KBFO. ....	65
Figura 4.24: Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura de pós preparados pelo método dos precursores poliméricos, calcinados em 650°C e 750°C durante 1h. ....	67
Figura 4.25: Mapeamento dos elementos K, Bi, Fe e O realizado na amostra PP-750-1. ....	68
Figura 4.26: Gráficos de Tauc para as amostras PP-650-1 e PP-750-1. ....	69
Figura 4.27: Difratoograma gerado pelo software VESTA® e a estrutura ortorrômbica da KBFO, onde as esferas azuis claras, azuis escuras, vermelhas e amarelas representam respectivamente os átomos de K, Bi, O e Fe. ....	72
Figura 4.28: TG/DTG/DSC para a amostra SH-70-220-72.....	73
Figura 4.29: Difratoogramas de raios X para os pós preparados por síntese hidrotérmica com fator de preenchimento em 70% e 220°C com variações de tempos de reação.....	74
Figura 4.30: Difratoogramas de raios X para os pós preparados por síntese hidrotérmica com fator de preenchimento em 80% e 220°C com variações de tempos de reação.....	75



Figura 4.31: Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura para a amostra SH-70-220-72 sintetizada pelo método hidrotermal em diferentes tempos. (Continua).....	77
Figura 4.32: Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura para a amostra SH-80-220-72 sintetizada pelo método hidrotermal em diferentes tempos. (Continua).....	79
Figura 4.33: Mapeamento dos elementos K, Bi, Fe e O realizado na amostra SH-70-220-72.....	81
Figura 4.34: Mapeamento dos elementos K, Bi, Fe e O realizado na amostra SH-80-220-72.....	82
Figura 4.35: Gráficos de Tauc para as amostras SH-70-220-72 e SH-80-220-72. ....	83
Figura A.1: Mapeamento dos elementos K, Bi, Fe e O realizado na amostra SCS-0.5-ureia-650.....	100
Figura A.2: Mapeamento dos elementos K, Bi, Fe e O realizado na amostra SCS-0.5-citrico-650.....	101
Figura A.3: Mapeamento dos elementos K, Bi, Fe e O realizado na amostra SCS-0.5-mistura-650. ....	102
Figura A.4: Mapeamento dos elementos K, Bi, Fe e O realizado na amostra PP-650-1.....	103
Figura B.1: Figuras complementares aos resultados de Espectroscopia de absorção na região do Ultravioleta-Visível (UV-VIS) com reflectância difusa. a) e b) Espectro DRS para a amostras SCS-0.5-750-citrico e SCS-0.5-650-citrico e Gráfico de Tauc na faixa do $E_g$ da fase secundária. c) e d) Espectro DRS para a amostras SCS-1.0 -750-mistura e SCS-1.0-650-mistura e Gráfico de Tauc na faixa do $E_g$ da fase secundária. e) e f) Espectro DRS para a amostras PP-750-1 e PP-650-1 e Gráfico de Tauc na faixa do $E_g$ da fase secundária. g) e h) Espectro	

DRS para a amostras SH-70-220-72 e SH-80-220-72 e Gráfico de Tauc na faixa do $E_g$ da fase secundária. ....	106
Figura C.1: Esquema da amostra em forma de pastilha e do cadinho com o pó de sacrifício para sinterização. Fonte: Próprio Autor.....	108
Figura C.2: Dilatometria ótica para a amostra SCS-0.5-ureia-750. ....	110
Figura C.3: Dilatometria ótica para a amostra PP-750-1.....	111
Figura C.4: Dilatometria ótica para a amostra SH-70-750-72.....	113

## SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

A	Sítio de coordenação 12 na estrutura perovskita
A <sub>0</sub>	Área inicial
A(T)	Área em uma determinada temperatura
atm	Atmosfera
Å	Angstrom
B	Sítio de coordenação 8 na estrutura perovskita
B'	Cátion alocado no sítio B da perovskita dupla
B''	Cátion alocado no sítio B da perovskita dupla
Ba <sup>+2</sup>	Íon de bário
BaTiO <sub>3</sub>	Titanato de bário
BFO	Ferrita de bismuto
Bi(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> .5H <sub>2</sub> O	Nitrato de bismuto III penta-hidratado
Bi(OH) <sub>3</sub>	Hidróxido de bismuto III
Bi <sup>+3</sup>	Íon de bismuto
Bi <sub>2</sub> Fe <sub>4</sub> O <sub>9</sub>	Ferrita de bismuto rica em bismuto
BiFeO <sub>3</sub>	Ferrita de bismuto
BSE	Elétrons retroespalhados
c	Velocidade da luz
C <sub>1</sub>	Constante de proporcionalidade
C <sub>2</sub>	Constante de proporcionalidade
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> O <sub>2</sub>	Etilenoglicol
C <sub>6</sub> H <sub>8</sub> O <sub>7</sub>	Ácido cítrico
Ca <sup>+2</sup>	Íons de cálcio
Ca <sub>2</sub> Fe <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Ferrita de cálcio
CH <sub>4</sub> N <sub>2</sub> O	Ureia
<i>cif</i>	<i>Crystallographic Information File</i>
CO <sub>2</sub>	Gás carbônico
COOH	Grupo funcional carboxila
C <sub>p</sub>	Capacidade calorífica
Cu	Cobre

D	Diâmetro de Scherer
$D_a$	Densidade aparente
$D_r$	Densidade relativa
DRX	Difração de raios X
DSC	<i>Differential Scanning Calorimetry</i>
$D_t$	Densidade teórica
DTG	Derivada da termogravimetria
$e^-$	Elétron
EDS	Espectroscopia de raios X por dispersão de energia
$E_g$	<i>Band gap</i> óptico
eV	Elétron-volt
$E_\lambda$	Energia relacionada ao comprimento de onda
$F(R_\infty)$	Função da reflectância difusa
$Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$	Nitrato de ferro III nona-hidratado
$Fe(OH)_3$	Hidróxido de ferro III
$Fe^{+3}$	Íon de ferro
FF	Fator de preenchimento
g	Gramas
h	Horas
h	Constante de Planck
$H_2O$	Molécula de água
$HNO_3$	Ácido nítrico
$h^\bullet$	Buraco
ICSD	<i>International Centre of Standard Diffraction</i>
IR	Infravermelho
$J_{max}$	Densidade de corrente máxima
$J_{sc}$	Densidade de corrente em curto circuito
k	Fator de correção
k	Constante de absorção
K	Potássio
$K^+$	Íon de potássio
KBFO	Ferrita de potássio e bismuto

$\text{KBiFe}_2\text{O}_5$	Ferrita de potássio e bismuto
$\text{KNO}_3$	Nitrato de potássio
$\text{KOH}$	Hidróxido de potássio
$K_w$	Constante de ionização da água
$\text{La}^{+3}$	Íon de lantânio
$\text{LaMnO}_3$	Manganito de lantânio
LCE	Laboratório de Caracterização Estrutural
m	Metros
M	Molaridade
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
$M_i$	Massa imersa
min	Minutos
mm	Milímetros
$\text{Mo}^{+5}$	Íon de molibdênio
$M_s$	Massa seca
$M_u$	Massa úmida
n	Transição direta e indireta
N	Nº de mols de elemento
$\text{N}_2$	Nitrogênio
$\text{NH}_2$	Grupo funcional amina
$\text{NH}_4\text{OH}$	Hidróxido de amônio
$\text{Ni}^{+3}$	Íon de níquel
nm	nanômetros
$\text{NO}_3^-$	Ânion nitrato
$\text{NO}_x$	Gases compostos de nitrogênio
O	Valência do elemento oxidante
OH	Grupo funcional hidroxila
pH	Potencial hidrogeniônico
$P_{in}$	Potência a radiação incidente
$P_{Lideal}$	Potência que o dispositivo fornece
$P_{max}$	Potência máxima

$P_{out}$	Potência produzida
R	Valência do elemento redutor
$R_A$	Raio do íon A
$R_B$	Raio do íon B
Ref.	Referência
$R_T$	Retração
$R_X$	Raio do íon X
$R_{\infty}$	Reflectância difusa
s	Coefficiente de espalhamento
SCS	Síntese por combustão em solução
SE	Elétrons secundários
SHS	<i>Self-propagating High-temperature Synthesis</i>
$Sr^{+2}$	Íon de estrôncio
t	Tolerância de Goldschmidt
T	Temperatura
$T_0$	Temperatura ambiente
$T_c$	Temperatura de combustão
$T_c$	Tamanho de cristalito
TG	Termogravimetria
$Ti^{+4}$	Íon de titânio
$TiO_2$	Dióxido de titânio
TW	Terawatts
u.a	Unidade arbitrária
UV	Ultravioleta
$V_{max}$	Voltagem máxima
$V_{out}$	Potencial de circuito aberto
X	Ânion na estrutura perovskita
°C	Graus Celsius
$\alpha$	Coefficiente de absorção linear
$\beta$	Largura do pico a meia altura
®	Marca registrada
$\delta$	Deficiência de oxigênio

$\Delta H_p^0$	Entalpia de formação dos produtos
$\Delta H_r^0$	Entalpia de formação dos reagentes
$\theta$	Ângulo de difração
$\mu\text{m}$	Micrômetros
$\rho$	Densidade
$\Phi$	Razão entre oxidantes e redutores
$\eta$	Eficiência global da luz
$\lambda$	Comprimento de onda
$\nu$	Frequência da radiação eletromagnética





## 1 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 não são renováveis e suas reservas são limitadas, sendo que ainda as provindas de fontes não renováveis estão envolvidas em questões ambientais. Dessa forma, cientistas têm um grande interesse na energia solar, pois o Sol é uma fonte limpa e inesgotável, levando em conta a escala de tempo da Terra [1–3].

No contexto de energia solar, em 1839 Edmond Becquerel [1] constatou que emergindo duas placas de latão em um eletrólito líquido com exposição à luz solar, ocorria a geração de eletricidade, tal fenômeno foi denominado efeito fotovoltaico. Em 1954, Chapin *et al.* [4] desenvolveram a primeira célula solar, composta de silício que apresentava uma eficiência de 6%, porém seu elevado custo se tornou um fator limitante. Somente em 1973, com a crise do petróleo, as células solares voltaram a ser cogitadas como fontes de energia substituta e limpa.

Com o passar do tempo, as células solares foram sendo desenvolvidas de diferentes formas, assim, pode-se dividi-las em gerações, sendo que as da primeira geração são baseadas na junção p-n, com exemplo principal as de silício cristalino. As de segunda geração são as de filmes finos comerciais, onde se enquadram a de silício amorfo. Já as de terceira geração, ou de filmes finos emergentes, são as de tecnologias atuais, como à base de materiais orgânicos, pontos quânticos, perovskitas, multi-junção, entre outras [2,4–6].

A arquitetura de uma célula solar típica é formada por um conjunto de materiais dispostos em camadas (heterojunções), representada na Figura 1.1, as quais são: um eletrodo metálico, um material transportador de buraco ( $h^\bullet$ ), a camada ativa, um material transportador de elétron ( $e^-$ ) e um óxido transparente condutivo. O material situado na camada ativa será o foco desse trabalho, o qual deve possuir um *band gap* (separação entre a banda de valência e a de condução) próximo ao espectro solar. De forma geral, a arquitetura da célula

solar busca maximizar a coleta de fotocorrente e minimizar as perdas geradas pela recombinação dos portadores de cargas.

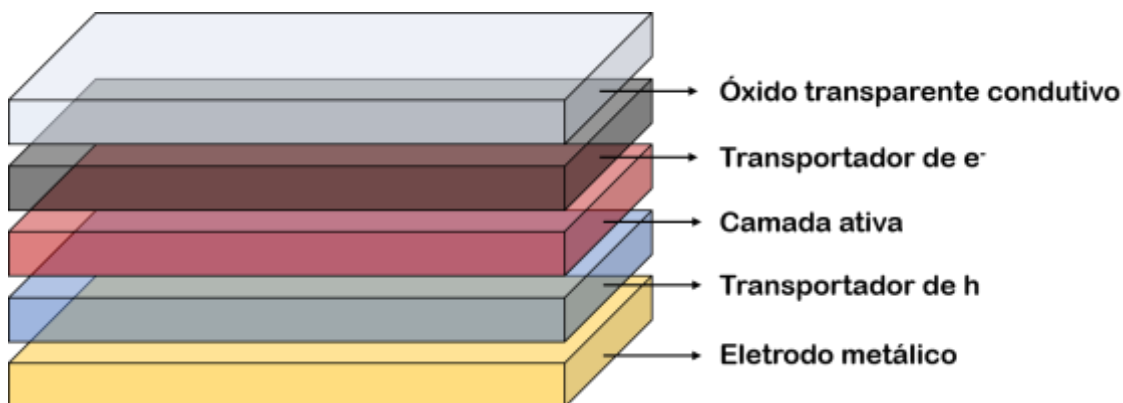


Figura 1.1: Esquema da arquitetura, camada por camada, de uma célula solar de terceira geração. Fonte: Próprio Autor.

Nos últimos anos presenciou-se grandes avanços no estudo das células solares principalmente nas pertencentes à terceira geração, tratando-se das perovskitas orgânicas-inorgânicas e inorgânicas. As orgânicas-inorgânicas tiveram valores relatados na literatura de eficiência maiores que 25% com *band gap* de aproximadamente de 1.5 eV [2,7]. As perovskitas 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), pois esse campo interno contribui para a condução dos portadores de carga e para evitar a recombinação [2,8–10].

Diante disso, o estudo de novos materiais que possam aumentar a eficiência de conversão fotovoltaica é de suma importância energética, assim, o presente trabalho tem como objetivo sintetizar via diferentes rotas a fase  $\text{KBiFe}_2\text{O}_5$ , avaliar a melhor rota entre as estudadas para a formação de um sistema monofásico e verificar sua potencialidade em termos do *band gap* para a aplicação em células solares.

## 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1 O Espectro solar, células solares e eficiência de conversão fotovoltaica

O Sol é a fonte mais abundante de energia que a cada ano bombardeia o planeta terra com aproximadamente 120000 TW de energia, a qual equivale 10000 vezes a demanda global. A luz solar é uma radiação eletromagnética composta por partículas chamadas fótons, os quais são portadores de determinadas quantidades de energia determinadas pelas propriedades espectrais de sua fonte. Os fótons também apresentam um caráter ondulatório, possuindo um comprimento de onda ( $\lambda$ ) relacionado a sua energia ( $E_\lambda$ ) pela a Equação 2.1, onde  $h$  é a constante de Plank e  $c$  é a velocidade da luz [3].

$$E_\lambda = \frac{hc}{\lambda} \quad (2.1)$$

Os fótons provenientes do Sol estão distribuídos em diversos comprimentos de ondas e essa distribuição é chamada de espectro solar que compreende comprimentos de onda ( $\lambda$ ) desde 1 m, chamadas ondas de rádio, até os raios gama ( $10^{-12}$  m). Porém, o olho humano apenas consegue detectar comprimentos de onda entre 400 e 750 nm, parte do espectro chamado de visível. Essa pequena faixa corresponde a cerca de 45% de toda energia irradiada. Esta distribuição de energia é dividida em três partes [11]:

- |      |  |       |
|------|--|-------|
| i.   | Infravermelho (IR) e superiores a 750 nm | 46,3% |
| ii.  | Visível ( $400 < \lambda < 750$ nm)      | 44,6% |
| iii. | Ultravioleta (UV) e inferiores a 400 nm  | 9,1%  |

Apesar de parte dessa radiação ser praticamente constante na superfície, quando entra em contato com a atmosfera terrestre se torna variável devido às absorções e ao espalhamento [12]. Se tratando dessa larga faixa de radiação, dificulta a obtenção de um material fotovoltaico com 100% de eficiência, já que os fótons de baixa energia (elevados comprimentos de ondas), ou seja, de energia menor que o *band gap* do material da camada ativa, não conseguem

gerar pares portadores de carga, os quais não interagem com essa camada. Já fótons de alta energia (baixos comprimentos de ondas), maiores que o *band gap*, geram perdas por calor e ocasionam perdas na conversão [11,13,14].

As principais perdas fotovoltaicas podem ser resumidas em: perdas devido ao processo de termalização (perdas por calor), perdas por recombinação direta ou indireta dos pares elétron-buraco gerados, perdas por reflexão, perdas devido à resistência elétricas dos contatos metálicos, absorção nula, entre outras [15].

Resumidamente, uma célula solar pode ter seu desempenho avaliado pelos parâmetros fotovoltaicos: potência produzida por área de célula sob iluminação ( $P_{out}$ ), potencial de circuito aberto ( $V_{oc}$ ), densidade de corrente em curto circuito ( $J_{sc}$ ), fator de preenchimento ( $FF$ ) e eficiência global da luz incidente ( $\eta$ ) [11,13,14].

Idealmente, a eficiência depende apenas do  $E_g$  do material da camada ativa e da distribuição do espectro solar, dado pela Equação 2.2 [1,11,13,14]:

$$\eta_{ideal} = \frac{P_{Lideal}}{P_{in}} \quad (2.2)$$

onde,  $P_{Lideal}$  é a potência que o dispositivo fornece e  $P_{in}$  é a potência da radiação incidente. Assim, a Equação 2.3 relaciona as perdas com a eficiência: [11,13,14]

$$\eta = \frac{P_{max}}{P_{in}} = \frac{J_{max} \cdot V_{max}}{P_{in}} \quad (2.3)$$

onde, a potência máxima ( $P_{max}$ ) é o produto da densidade de corrente máxima ( $J_{max}$ ) com a voltagem máxima no dispositivo ( $V_{max}$ ), dessa forma,  $\eta < 1$ . A Figura 2.1 mostra a eficiência de forma gráfica, onde a linha pontilhada representa o comportamento de uma célula ideal [11,13,14].

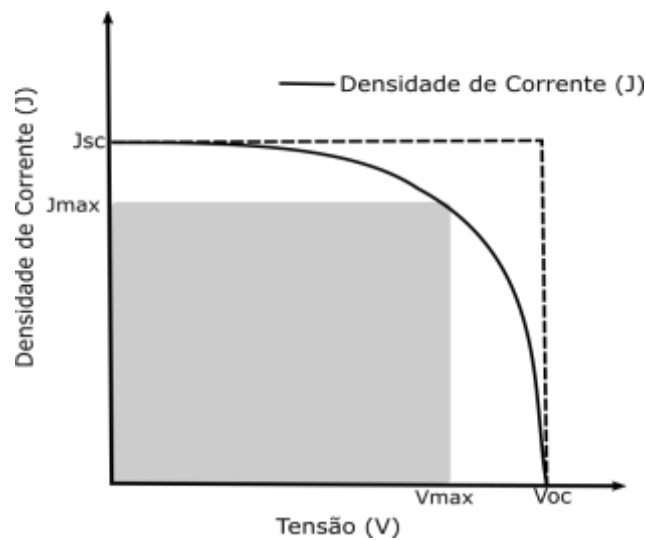


Figura 2.1: Curva de densidade de corrente *versus* tensão para uma célula solar sob iluminação. Modificado de [13].

Como mencionado anteriormente, a eficiência de conversão de uma célula solar é limitada pelo *band gap* do material localizado na camada ativa absorvedora, esse limite foi calculado inicialmente por Shockley e Queisser [16] que utilizaram a teoria do balanço detalhado que consiste no modelamento da transição de elétrons e buracos em uma situação de equilíbrio, dessa forma, essa teoria ficou conhecida como limite teórico de Shockley-Queisser e é baseada em uma junção p-n.

Posteriormente, Henry [17] estendeu esse trabalho, realizando cálculos para células solares terrestres, relacionando a eficiência com o *band gap* dos materiais utilizados, dessa forma, obteve-se o resultado demonstrado na Figura 2.2. Esse limite conduz a um valor máximo aproximado de 30% de eficiência e de 1.4 eV de *band gap* para atingir tal valor. Ainda, é importante salientar que para o grupo perovskita demonstrado no gráfico, os maiores valores de eficiência são atingidos pelas perovskitas orgânicas-inorgânicas, as quais são também promissoras para a aplicação fotovoltaica, porém seu maior desafio é a estabilização em atmosfera ambiente, já que se degradam em contanto com a mesma [18].

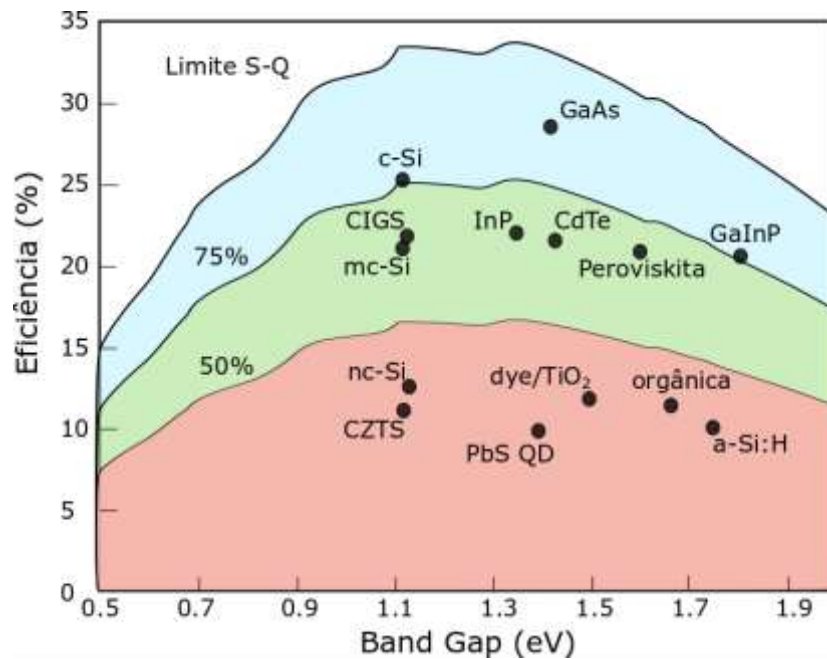


Figura 2.2: Limite teórico de Shockley-Queisser em função do band gap e a eficiência para diferentes materiais. As linhas intermediárias representam 50% e 75% do limite teórico. Modificado de [19].

Frente à esse limite de eficiência das células solares, com o decorrer dos anos foram desenvolvidos dispositivos fotovoltaicos que pudessem superar esse limite teórico, utilizando da engenharia de *band gap* da camada ativa, da modificação da arquitetura da célula e síntese de novos materiais [20].

## 2.2 Estruturas tipo perovskita

Os materiais mais utilizados na camada ativa de uma célula solar de terceira geração possuem estruturas complexas, sendo que grande parte delas são do tipo perovskita. Uma estrutura do supergrupo perovskita apresenta uma estrutura cúbica com fórmula química  $ABX_3$ , na qual as letras A e B são cátions com diferentes raios iônicos e X pode ser um oxigênio, o qual é o mais comum, carbono, nitrogênio ou halogênio (Figura 2.3). O sítio A é comumente ocupado por um cátion de elevado raio iônico, como  $Ba^{2+}$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Sr^{2+}$ ,  $Bi^{3+}$  ou  $La^{3+}$ , o qual apresenta uma coordenação dodecaédrica de oxigênio, ou seja, possui 12 íons de oxigênio ao seu redor, como visualizado na Figura 2.3B. O sítio B corresponde

a um cátion de um metal de transição, os quais podem ser  $Ti^{4+}$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $Ni^{3+}$  ou  $Mo^{5+}$ , eles possuem coordenação octaédrica, ou seja, possuem 6 íons de oxigênio ao seu redor, formando octaedros ( $BO_6$ ) que compartilham vértices, o qual pode-se visualizar na Figura 2.3A [21–23].

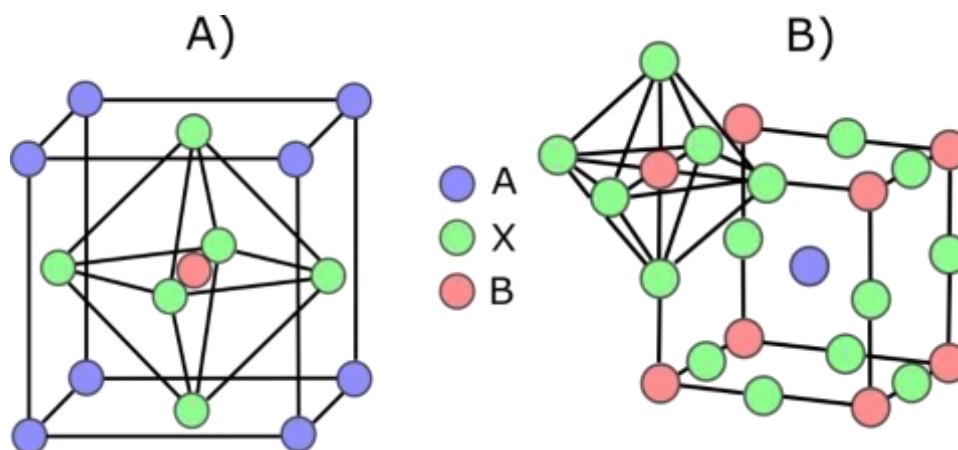


Figura 2.3: Estrutura tipo perovskita a partir de diferentes perspectivas. a) Estrutura perovskita cúbica a partir da perspectiva do cátion central sendo o de menor raio. b) Estrutura perovskita a partir da perspectiva do cátion central sendo o de maior raio. Modificado de [22].

A estrutura pode apresentar distorções para acomodar cátions de tamanhos diversos e apenas apresenta a simetria cúbica em elevadas temperaturas, já que em baixas temperaturas ocorre um pequeno deslocamento do íon centralizado no octaedro de oxigênio, podendo formar estruturas tetragonais, monoclinicas e outras, que podem apresentar propriedades diversificadas, além disso, outras propriedades podem ser geradas a partir da presença de vacâncias de oxigênio e átomos substitucionais [24].

Para formar uma estrutura estável tipicamente do tipo perovskita, a seleção dos componentes iônicos pode ser predita pelo fator de tolerância de Goldschmidt ( $t$ ), dado pela Equação 2.4, onde  $R_A$ ,  $R_B$  e  $R_X$  são os raios dos íons A, B e X. Esse fator revela que para formar um perovskita cúbica o intervalo deve ser  $0.9 \leq t \leq 1$ , para uma estrutura hexagonal ou tetragonal  $t > 1$  e uma ortorrômbica ou romboédrica é  $0.71 \leq t \leq 0.9$ . Esse fator de tolerância é utilizado para relacionar o quão a estrutura está distante de uma geometria cúbica. Se

tratando de perovskita duplas complexas usa-se a média entre os dois raios dos íons que ocupam os sítios B' e B'' [9,24].

$$t = \frac{R_A + R_X}{\sqrt{2}(R_B + R_X)} \quad (2.4)$$

Perovskitas não são apenas estruturas de fórmula  $ABX_3$ , esse supergrupo se divide em compostos estequiométricos, tal qual abrange o grupo das perovskitas duplas; compostos não estequiométricos, cujo grupo abrange vacâncias dos sítios A, B ou vacâncias aniônicas (estrutura brownmillerita) e o grupo das perovskitas em camadas também ditas lamelares. O novo cátion pode se alojar no interior da célula de maneira ordenada ou de maneira aleatória, para o caso ordenado ocorre distorções nas dimensões da célula unitária [25].

As perovskitas duplas são o exemplo mais comuns em que o cátion substituinte entra de maneira ordenada, formando as estequiometrias  $A_2B'B''O_6$  e  $A'A''B_2O_6$ , as quais dependem se o cátion entra no sítio A ou B, essas estequiometrias estão apresentadas na Figura 2.4 [26].

Considerando o ordenamento perfeito no sítio B, o sítio octaédrico do cátion B é ocupado alternadamente pelos cátions B' e B'', os quais possuem diferentes cargas, assim, cada octaedro de  $B'O_6$  é rodeado por seis octaedros de  $B''O_6$  dividindo vértices e vice-versa. Se tratando do sítio A seu ordenamento é conseguido tipicamente através do cátion bivalente de  $Ba^{2+}$  (A') e uma terra rara trivalente (A''), é comum existir deficiência de oxigênio ao redor de A''. Pela variação da razão A':A'' é possível construir perovskitas em camadas, formadas por camadas de  $A'O$ ,  $A''O_8$  e  $BO_2$ , isto é, perovskita duplas  $A'A''B_2O_{5+\delta}$  para a razão 1:1 e triplas  $A'A''B_3O_{8+\delta}$  para a razão 2:1, entre outras [26].



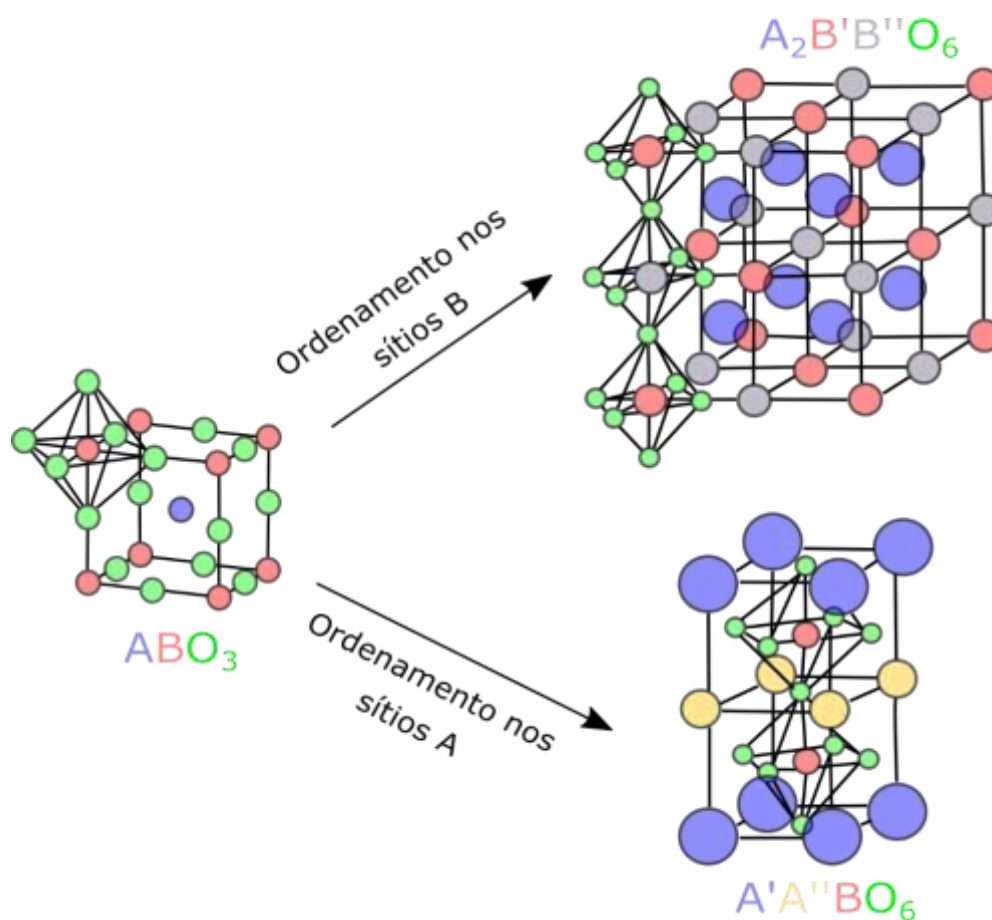


Figura 2.4: Representação das estruturas das perovskitas duplas, as quais se originam da cúbica e possuem ordenamento dos íons nos sítios A e B. Modificado de [26].

Já o ordenamento de vacâncias conduz a formação de superestruturas que crescem em camadas, sendo essas camadas de perovskitas deficientes em oxigênio. A estrutura brownlerita  $A_2B_2O_5$  é derivada da perovskita tradicional, essa estrutura possui camadas de octaedros  $BO_6$  alternadas com camadas de tetraedros  $BO_4$ , devido à ausência de oxigênio na estrutura cristalina. A estrutura brownlerita está representada na **Erro! Fonte de referência não encontrada**. Figura 2.5 [27,28].

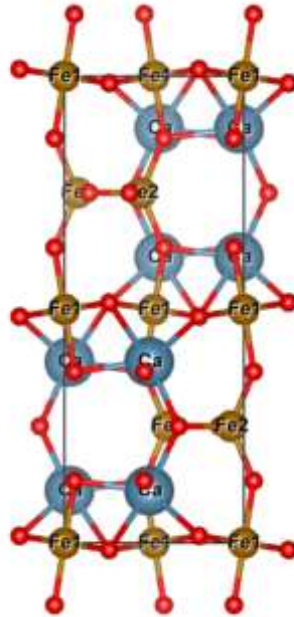


Figura 2.5: Esquema da estrutura tipo brownmillerita da fase  $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$  (ICSD n° 5470), estrutura gerada a partir do software VESTA® com o auxílio do *cif* (*crystallographic information file*) da fase, dessa forma pode-se observar os íons de cálcio e ferro ligados ao oxigênio. Fonte: Próprio Autor.

Devido à versatilidade dos íons que se acomodam na estrutura do tipo perovskita, possui uma gama de propriedades diversificadas, sendo essas: propriedades ferromagnéticas, piezoelectricidade, condutividade elétrica e iônica, propriedades magnéticas, propriedades catalíticas, fotocondutividade e outras [29].

### 2.3 Ferritas de bismuto

Uma das perovskitas mais difundidas e estudadas é a ferrita de bismuto ( $\text{BiFeO}_3$  ou BFO), pois é um dos poucos materiais no qual a ferroeletricidade e o magnetismo coexistem em temperatura ambiente, tornando-o apropriado para diversas aplicações [30].

A estrutura da BFO em temperatura ambiente é romboédrica com grupo espacial  $R3c$  e apresenta uma polarização ao longo da direção [111] da estrutura

representada da forma pseudocúbica. Essa fase apresenta duas transformações de fase de alta temperatura, sendo que a primeira ocorre em torno de 825°C para uma estrutura ortorrômbica ( $Pbnm$ ) e em 930°C ocorre uma para uma estrutura cúbica ( $P3mm$ ). Porém, devido à baixa estabilidade do sistema BFO, em altas temperaturas essa composição começa a se decompor em outras de maior estabilidade como  $Fe_2O_3$  e  $Bi_2Fe_4O_9$ . Portanto, muitos autores abordam essa composição como um sistema metaestável, dificultando a síntese sem a presença de fases secundárias. A versatilidade da estrutura perovskita proporciona uma ampla série de dopagens que podem ser realizadas, cada dopagem tem o intuito de potencializar uma propriedade específica para uma determinada aplicação. No âmbito desse trabalho, busca-se potencializar a conversão fotovoltaica, de forma a estudar materiais que possuem  $E_g$  próximo do ideal [30–35].

Como dito anteriormente a BFO é amplamente estudada, conseqüentemente foi obtida por diversos métodos de síntese entre eles podem ser citados: reação no estado sólido, combustão, precursores poliméricos, hidrotermal, solvotermal e sol-gel. As suas principais aplicações são: armazenamento de dados, dispositivos *spintronics*, dispositivos fotovoltaicos, ferroelétricos e magnéticos [30,33,35,36]

Dentro da aplicação fotovoltaica, uma nova composição surgiu com um  $E_g$  de aproximadamente 1.7 eV, essa composição se baseia em uma solução sólida do sistema BFO dopado com K, ou seja,  $KBiFeO_5$  (KBFO). A síntese da fase KBFO teve como objetivo diminuir o *band gap* da fase  $BiFeO_3$  (BFO) que possui um  $E_g$  de aproximadamente 2.6 eV, que apesar de baixo, ainda é elevado para aplicações fotovoltaicas. A razão para a diminuição do  $E_g$  advém da estrutura de coordenação dos íons de  $Fe^{+3}$ , o qual na estrutura da BFO possui uma coordenação octaédrica e na KBFO tetraédrica, dessa forma, as ligações Fe-O para a KBFO são mais curtas e com um maior caráter covalente. Uma outra explicação é que a energia de uma coordenação tetraédrica é menor que uma octaédrica. Ambas as estruturas estão demonstradas na Figura 2.6 [9,37].

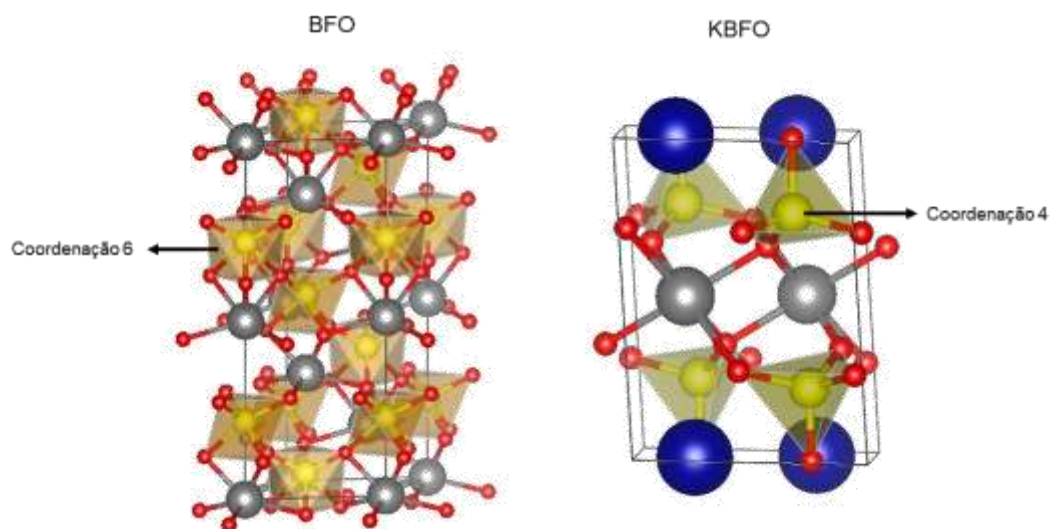


Figura 2.6: Representação da estrutura romboédrica da BFO (*ICSD* n° 75324) e da monoclinica da KBFO, focalizando na coordenação do átomo de Fe. As esferas de cor azul, cinza amarela e vermelhas representam respectivamente os átomos K, Bi, Fe e O. Fonte: Próprio Autor

Essa diminuição de  $E_g$  pode trazer um alto ganho na eficiência de conversão fotovoltaica, chegando, teoricamente, em uma eficiência de 30%, frente a uma de 7% da BFO [9].

Segundo o estudo principal por Zhang *et al.* [9] a KBFO tem uma geometria ortorrômbica ( $P2_1cn$ , n° 33), chamada de estrutura browmillerita, porém como foi sintetizada de maneira hidrotérmica, tipo que se pode obter estruturas metaestáveis, em suas análises térmicas foi descoberto que há uma transição irreversível para a estrutura monoclinica ( $P2/c$ , n° 13) por volta de 575°C. Dessa forma, na Tabela 2.1 está representado um resumo de todos os trabalhos presentes na literatura sobre o sistema KBFO, assim bem como suas estruturas obtidas, temperaturas de síntese, método de síntese e *band gap*.

Tabela 2.1: Resumo dos trabalhos da literatura para o sistema KBFO. (Continua)

<b>Método de Síntese</b>	<b>Temperatura (°C)</b>	<b>Tempo (h)</b>	<b>E<sub>g</sub> (eV)</b>	<b>Estrutura</b>	<b>Ref.</b>
<b>Hidrotermal</b>	220	72	1.59	Ortorrômbica	[9]
<b>Estado Sólido</b>	700/750/800/825/850 0	4	X/X/1.76/X/X	Monoclínica	[37]
<b>Solução + <i>spin coating</i></b>	650	4	1.61	Ortorrômbica	[38]
<b>Estado Sólido</b>	650/750/850/950	4	2.07/1.75/1.65/1.97	X	[39]
<b>Estado Sólido Múltiplas cal.</b>	550/650/750	4	X/1.68/X	X	[40]
<b>Sol-Gel</b>	600/700/800	X	X/1.63/X	Ortorrômbica	[41]
<b>Sol-Gel + <i>spin coating</i></b>	650/750/850	X	2.43/2.54/2.57	X	[42]
<b>Sol-Gel</b>	700	3	1.75	Monoclínica	[43]
<b>Pechini</b>	650	12	X	Monoclínica	[44]
<b>Hidrotermal</b>	220	48	1.63	Ortorrômbica	[45]
<b>Estado Sólido</b>	650/750/850/950	4	X	Ortorrômbica	[46]

Tabela 2.1: Resumo dos trabalhos da literatura para o sistema KBFO. (Conclusão)

Método de Síntese	Temperatura (°C)	Tempo (h)	$E_g$ (eV)	Estrutura	Ref.
<b>Combustão com Citrato</b>	700	6	1.67	Monoclínica	[47]
<b>Estado Sólido</b>	650	4	X	Monoclínica	[48]
<b>Combustão em Solução</b>	750/800	1	1.70/1.93	Monoclínica	[49]
<b>Hidrotermal</b>	220	72	X	Ortorrômbica	[50]
<b>Pechini + Pulsed Laser Deposition (PLD)</b>	700	1	2.3	Monoclínica	[51]
<b>Sol-gel</b>	700	X	1.75	Monoclínica	[52]
<b>Combustão com citrato</b>	700	6	1.67	Monoclínica	[53]
<b>Combustão com citrato</b>	700	3.5	1.74	Monoclínica	[54]

## 2.4 Sínteses de pós cerâmicos

Existem muitos tipos de técnicas para a síntese de pós cerâmicos, ou compostos inorgânicos. As técnicas mais convencionais citadas na literatura são: reação no estado sólido, sol-gel, coprecipitação, reação de combustão, método dos precursores poliméricos, hidrotermal, entre outras e suas variantes com algumas modificações. Cada método tem suas particularidades, vantagens e desvantagens.

### 2.4.1 Síntese por combustão em solução (SCS)

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, devido à alta exotermia das reações químicas no momento da reação de combustão. Além dessas duas características de síntese, algumas vantagens podem ser citadas:

- i. A simplicidade e o baixo custo para a sua realização;
- ii. A possibilidade de se obter materiais com diversas funcionalidades e estruturas;
- iii. A possibilidade de sintetizar óxidos de estruturas complexas, como óxidos ternários e quaternários com elevada pureza, os quais são difíceis de sintetizar por estado sólido devido à baixa velocidade de reação;
- iv. A possibilidade de se obter pós com elevada área superficial;
- v. A possibilidade da dopagem *in situ* apenas com a mudança da composição química da solução [55,56].

A SCS apresenta três etapas básicas, ilustradas na Figura 2.7, a primeira etapa consiste na mistura dos precursores dos cátion metálicos, o combustível e água para a obtenção de uma solução homogênea. Posteriormente, a solução é aquecida para que haja desidratação e formação de um gel e finalmente ocorre a ignição do meio reacional. A combustão se propaga de forma rápida e ao final

tem-se um produto poroso. Etapas posteriores de calcinação podem ser necessárias para que se desenvolva completamente a formação da fase desejada. A energia para a formação e cristalização advém da combustão, a qual promove a decomposição dos reagentes para que se convertam no produto desejado. Além disso, a geração de gases proporcionada pelos precursores gera um pó de elevada área superficial, porém esses gases são poluentes e tóxicos [55,57,58]

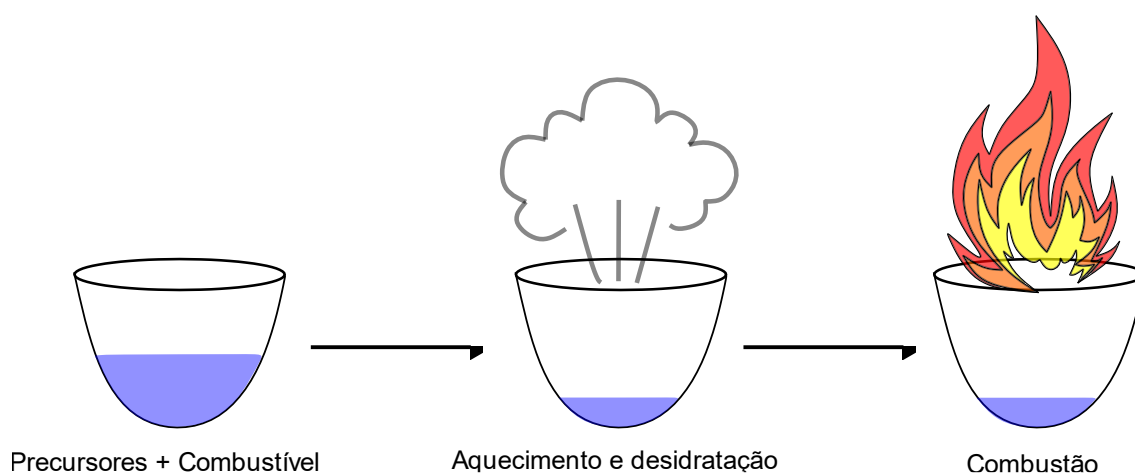


Figura 2.7: Etapas básicas de uma SCS. Fonte: Próprio Autor.

A temperatura de reação é um fator crucial nas sínteses de materiais, para esse tipo de síntese a temperatura de combustão ( $T_c$ ) pode ser estimada usando a Equação 2.5:

$$T_c = T_0 + \frac{(\Delta H_r^0 - \Delta H_p^0)}{C_p} \quad (2.5)$$

Na Equação 2.5,  $T_0$  denota a temperatura ambiente,  $\Delta H_r^0$  e  $\Delta H_p^0$  são as entalpias de formação dos reagentes e dos produtos, respectivamente, e  $C_p$  é a capacidade calorífica dos produtos em pressão constante. Todavia, a temperatura em que ocorre a combustão é muito menor que a calculada a partir dessa equação, pois, na prática, tem-se fatores que consomem e espalham o calor, como a geração de gases, combustão incompleta dos combustíveis e perda por radiação [55].



Comumente, para a SCS utilizam-se sais metálicos e combustíveis, os quais se comportam como oxidantes e redutores respectivamente. Entre os sais metálicos, os mais utilizados são os nitratos devido à sua boa solubilidade em água, baixa temperatura de decomposição e ainda uma eficiente oxidação atribuída aos grupos  $\text{NO}^{3-}$  [55].

Um grande número de combustíveis são utilizados na SCS, dentre os quais pode-se citar: glicina [59,60], ureia [61], carbohidrazina [62], alanina [63], ácido cítrico [64], sucrose [65] e entre outros. Vale salientar que misturas [66] de combustíveis são comuns e alguns casos a reação se dá somente pela decomposição exotérmica dos sais metálicos utilizados. A maior parte dos combustíveis possuem em sua estrutura nitrogênio e se diferem pelo poder redutor e a quantidade de gases gerada durante a síntese. Dessa forma, ureia e glicina, são os mais comuns devido à alta facilidade de coordenação com nitratos, a qual aumenta a solubilidade e previne a precipitação durante a evaporação da água. Porém para a sínteses de óxidos ternários e quaternários, tem-se estruturas de coordenação mais complexas e sujeitas a maiores instabilidades [58].

Erri *et al.* [67] estudaram a reatividade dos grupos funcionais presentes em alguns combustíveis, dessa forma, obtiveram a seguinte ordem de reatividade  $-\text{NH}_2 > -\text{OH} > -\text{COOH}$ , onde o grupo amino é o mais reativo, enquanto o grupo carboxílico é de menor reatividade.

A quantidade de combustível adotado na SCS influencia diretamente na morfologia, no tamanho de partícula e na área superficial do pó resultante. A mesma é dada pela razão de oxidantes/redutores, a qual advém da química dos propelentes [68], Equação 2.6:

$$\varphi = \frac{\text{Valência dos componentes oxidantes}}{\text{Valência dos componentes redutores}} = \frac{\sum_{i=1}^n N_i \cdot O_i}{\sum_{j=1}^m N_j \cdot R_j} \quad (2.6)$$

onde N é igual ao número de mols do elemento cuja valência é indicada pela letra O na equação e a valência do elemento redutor indicada pela letra R, sendo que a valência dos compostos utilizados é igual a soma das valências dos

elementos individuais. Dessa forma, três casos podem acontecer, quando  $\varphi = 1$  tem-se um sistema estequiométrico, quando  $\varphi > 1$  tem-se um sistema com deficiência de combustível e  $\varphi < 1$  há excesso de combustível [55,69].

Vale detalhar alguns casos [57]:

- i. Reação extremamente deficiente em combustível: fornece reações sem chama e grande evolução de gases, os quais são de sua maioria tóxicos ( $\text{NO}_x$ ). Esse tipo de reação é utilizado quando a estabilidade do produto é baixa e calcinações posteriores são requeridas para o completar a reação;
- ii. Reação deficiente em combustível: uma combustão extremamente lenta, com pós altamente porosos de aglomerados macios. Aqui também é necessário etapa de calcinações para que a reação seja completa;
- iii. Reação estequiométrica: a reação de combustão é de forma violenta, sendo que a chama dura em torno de 3-5 segundos, a exotermia é alta e temperaturas elevadas podem ser atingidas. Dessa forma, aglomerados duros são formados, podem ocorrer sinterização parcial do pó obtido;
- iv. Reação com excesso de combustível: a reação é parecida com o caso estequiométrico, porém reações explosivas podem acontecer;
- v. Reação com excesso extremo de combustível: Ocorre a decomposição do gel sem chama e carbonização do produto, esse são geralmente amorfos com alta teor de carbono e precisam ser calcinados por mais tempo no ar para se livrarem dos resíduos carbonáceos. Altas quantidades do gás tóxico CO são liberadas.

Tais casos são observados por Civera *et al.* [70], o qual avaliou essa razão de combustível/oxidante e da temperatura do forno utilizado na síntese da perovskita  $\text{LaMnO}_3$ , com os resultados foi construído um gráfico afim de ilustrar melhor essas variáveis, apresentado na Figura 2.8.

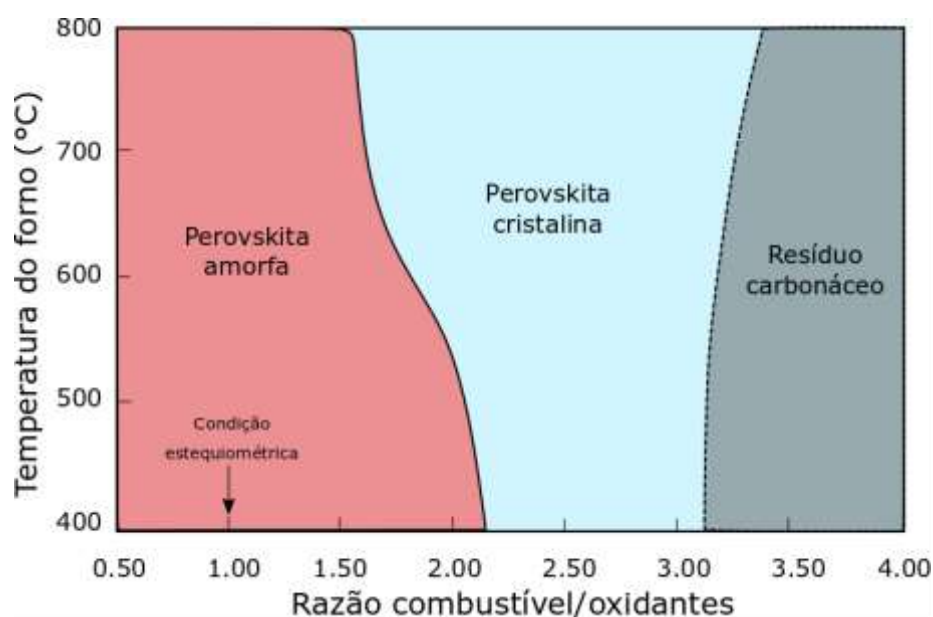


Figura 2.8: Efeito da razão combustível/oxidantes na SCS para a obtenção de LaMnO<sub>3</sub>. Dessa forma,  $\phi$  é o inverso do adotado anteriormente, alguns autores preferem essa nomenclatura, pois tratam apenas o combustível como o componente redutor da combustão, porém pode haver outros componentes redutores como oxalatos [57]. Modificado de [70].

Os autores só conseguiram a obtenção de LaMnO<sub>3</sub> cristalina para razões combustível/oxidante maiores que 2, já com excesso extremo de combustível não ocorre a formação da perovskita e há a formação de resíduos carbonáceos. Mesmo utilizando ureia como combustível, não houve mudanças significativas na área superficial do pó resultante, dessa forma, adicionaram nitrato de amônio, o qual também é um combustível, que ajudou no aumento da área superficial [70].

Isto posto, a SCS é uma ótima rota para a confecção de perovskitas, porém é influenciada por diversos fatores, os quais precisam ser estudados para obter a condição ótima de síntese e o controle da exotermia da reação.

### 2.4.2 Métodos dos precursores poliméricos

O método dos precursores poliméricos (PP) foi criado e patenteado por Maggio Pechini [71] na década de 60, inicialmente foi desenvolvido com o intuito de sintetizar niobatos e titanatos de chumbo, com o passar do tempo foi aprimorado para o desenvolvimento de óxidos complexos. Esse método consiste na formação de complexos metálicos (quelatos) a partir de um ácido carboxílico, sendo o ácido cítrico o mais comum, posteriormente ocorre a reação de polimerização (esterificação) na presença de um polialcool, geralmente etilenoglicol. Dessa forma, os cátions de interesse se arranjam de maneira aleatória na rede polimérica permitindo uma maior homogeneidade do produto a ser formado. A Figura 2.9 representam esquematicamente as reações de complexação e polimerização do método de Pechini, considerando os dois reagentes mais comuns [72–75].

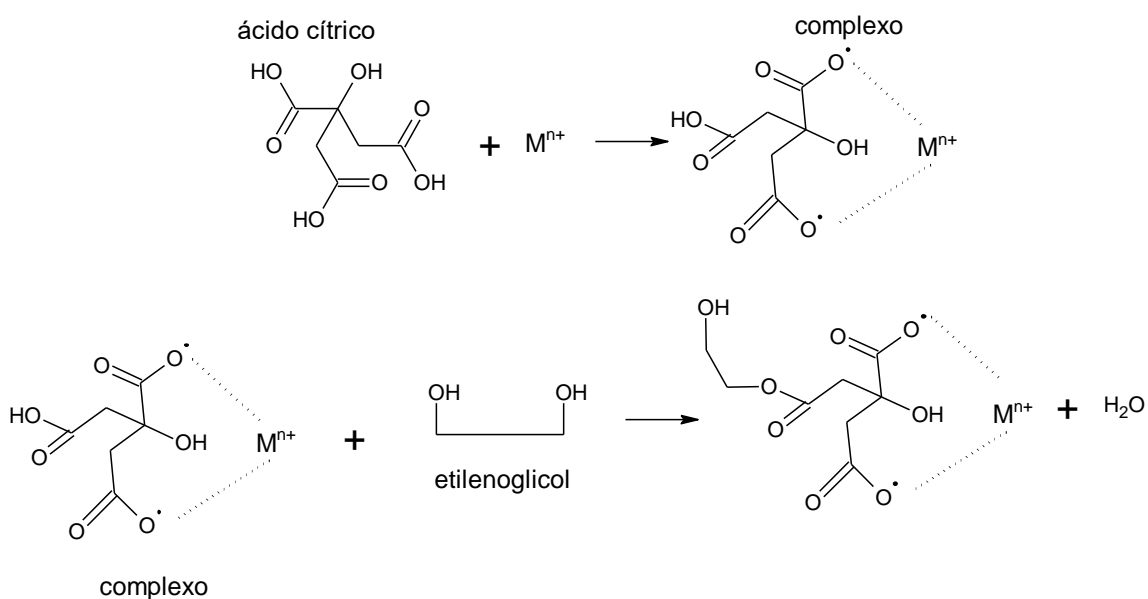


Figura 2.9: Esquema da reação de poliesterificação do citrato metálico com o etilenoglicol. Modificado de [72].

A reação de polimerização ocorre acompanhada por um aquecimento entre 80-200°C, com a evaporação da água a cadeia polimérica se desenvolve e o excesso de água é retirado, como resultado tem-se uma “resina” polimérica. Para a confecção de filmes a síntese é interrompida nesse estágio e a resina é

depositada sob um substrato, por *spin coating* ou *dip coating*, e dirigido ao tratamento térmico. Para a formação de um pó cerâmico, a resina é tratada termicamente entre 250-300°C para a eliminação do excesso de material orgânico, esse produto é comumente chamado de “*puff*” e em seguida é tratado termicamente na temperatura desejada para a formação da fase estudada [72,75,76].

A principal vantagem desse método é solucionar os problemas de homogeneidade, permitir a dopagem com alto controle em concentrações baixas e modificações do método tradicional com outros polímeros, as quais permitem o controle da morfologia e da complexação dos cátions envolvidos no sistema. A principal desvantagem é que os pós obtidos são facilmente aglomerados devido às suas partículas pequenas [72,76].

### **2.4.3 Síntese hidrotérmica**

Em termos de controle de reação e de seus parâmetros, a síntese hidrotérmica se é uma excelente alternativa, pois permite a obtenção de partículas, geralmente em escalas nanométricas, sob condições brandas quando comparadas as de outros métodos de sínteses.

O termo “hidrotermal” é de origem geológica, sendo que geólogo britânico Roderick Murchison (1792-1871) utilizou pela primeira vez para descrever a ação da água em elevada temperatura e pressão, se referindo as mudanças na crosta terrestre, levando a formação de rochas e minerais [77,78]. Além disso, em termos químicos, o método hidrotermal de síntese pode ser definido como uma reação heterogênea na presença de solventes aquosos ou mineralizadores sob pressões maiores que a atmosférica e temperatura, tais condições levam a dissolução e recristalização de materiais que são insolúveis em condições normais. O termo solvotermal também é aceito para reações que utilizam solventes não aquosos [78,79].

Nesse método, a síntese é conduzida, geralmente, em pressão autógena que corresponde à pressão de vapor saturada da solução em uma temperatura e composição específica. A síntese ocorre em um reator totalmente fechado, assim com o aumento da temperatura e pressão, o solvente ou a mistura de solventes usados no processo tem sua temperatura aumentada acima do seu ponto de ebulição. A pressão e outros parâmetros da reação dependem da composição, da temperatura e do fator de preenchimento (FF, responsável pela pressão), o qual é a razão entre volume da mistura com o volume total do recipiente do reator, dessa forma, apenas com a mudança de um desses parâmetros a reação se torna diferente, Figura 2.10 [79,80].

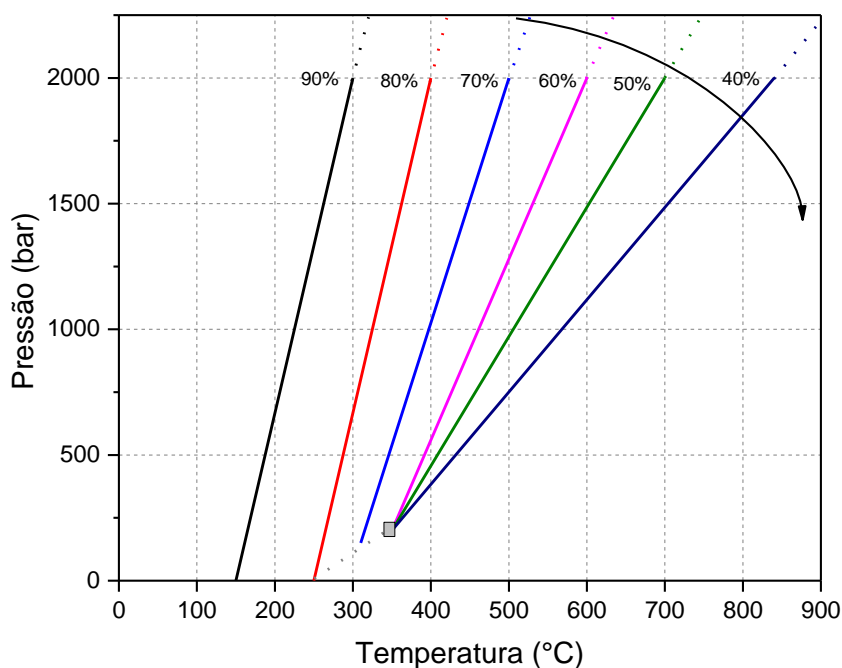


Figura 2.10: Esquema da correlação da pressão e da temperatura para a água como solvente, com o fator de preenchimento do reator como parâmetro, onde a seta indica ao sentido de diminuição do fator de preenchimento. Modificado de [81].

O reator utilizado para a síntese necessita conter algumas características específicas, dentre as quais podem ser citadas: ser inerte aos reagentes, produtos e intermediários químicos; ser de fácil montagem; possuir dimensões suficientes

para obter um gradiente de temperatura desejado; ser resistente mecanicamente para suportar altas pressões e ser à prova de vazamentos.

O sistema reacional sofre mudanças devido à submissão em regime hidrotermal, com o aumento da temperatura e da pressão do sistema, a densidade, o produto iônico, a constante dielétrica e a viscosidade dos solventes estão aptas a mudanças conforme exemplificado na Figura 2.11. Se tratando da água, solvente mais utilizado nas sínteses químicas, sua densidade diminui com o aumento da temperatura, enquanto a densidade da fase gasosa aumenta. Quando os parâmetros alcançam o ponto crítico, o qual para água é 374°C e 218 atm, a diferença entre a fase líquida e gasosa desaparecem e o solvente existente é um fluido supercrítico. Quanto à constante dielétrica diminui com o aumento da temperatura e move-se para valores característicos de solventes apolares, permitindo a dissolução de precursores apolares. Isso causa uma maior reatividade, solubilidade e difusividade dos reagentes da mistura, que em muitos casos seriam insolúveis e não reativos. Dessa forma, muitos materiais inorgânicos podem ser produzidos com temperaturas mais baixas e com a utilização de menos solventes [79].

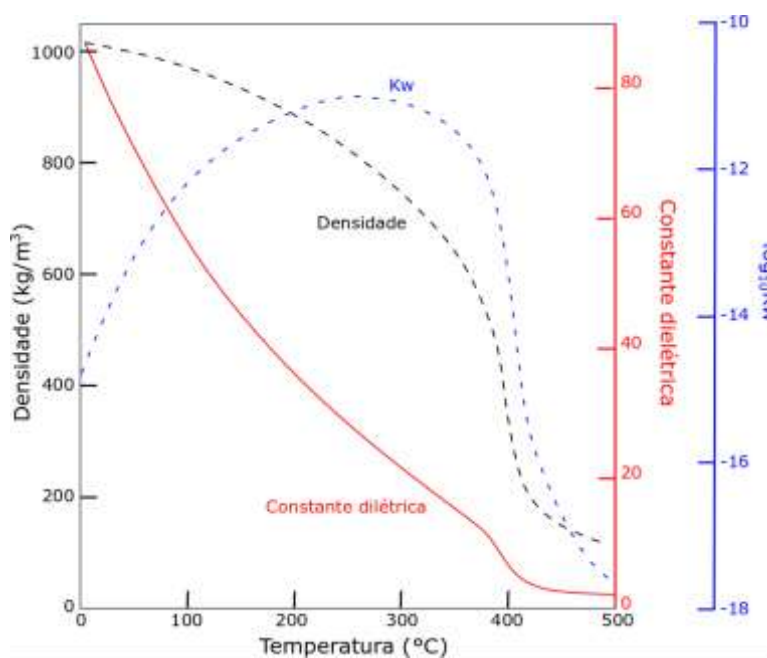


Figura 2.11: Densidade, constante dielétrica e produto iônico ( $K_w$ ) da água em 30 MPa em função da temperatura. Modificado de [79].

No meio reacional, além do solvente, existem os precursores, os mineralizadores e em alguns casos os agentes quelantes. Os precursores atuam como os doadores de cátion para a formação da composição desejada, como já explicado na síntese SCS. Os mineralizadores são usados para promover o controle do pH, promover a solubilidade das espécies precursores, além disso, acelera a taxa de cristalização e diminuir a temperatura de reação de forma a catalisar a reação de desidratação do hidróxido metálico do precursor [82].

Há muitos estudos e teorias de como ocorre a formação do composto desejado sob as condições hidrotérmicas, sendo que a mais aceita é baseada nas teorias termodinâmicas de nucleação e crescimento. O crescimento de um cristal é conduzido de duas maneiras [83]:

- i. A recristalização da substância sólida, incluindo sua dissolução na fase líquida, transferência de massa da substância dissolvida para a semente.
- ii. Dissolução dos componentes da mistura com a ajuda da transferência de massa convectiva para a semente e interação dos componentes dissolvidos com a superfície da semente.

A Figura 2.12 esquematiza essas duas condições para o  $\text{BaTiO}_3$ , sendo que esses são os dois mecanismos mais difundidos na literatura. Onde a primeira transformação leva em conta a dissolução completa do sal de bário e depois sua recristalização com auxílio da semente/substância sólida de  $\text{TiO}_2$ . Já a segunda reação proposta é a dissolução do sal de bário e sua posterior precipitação, com posterior dissolução do  $\text{TiO}_2$  o qual é consumido para a formação do  $\text{BaTiO}_3$  [84].



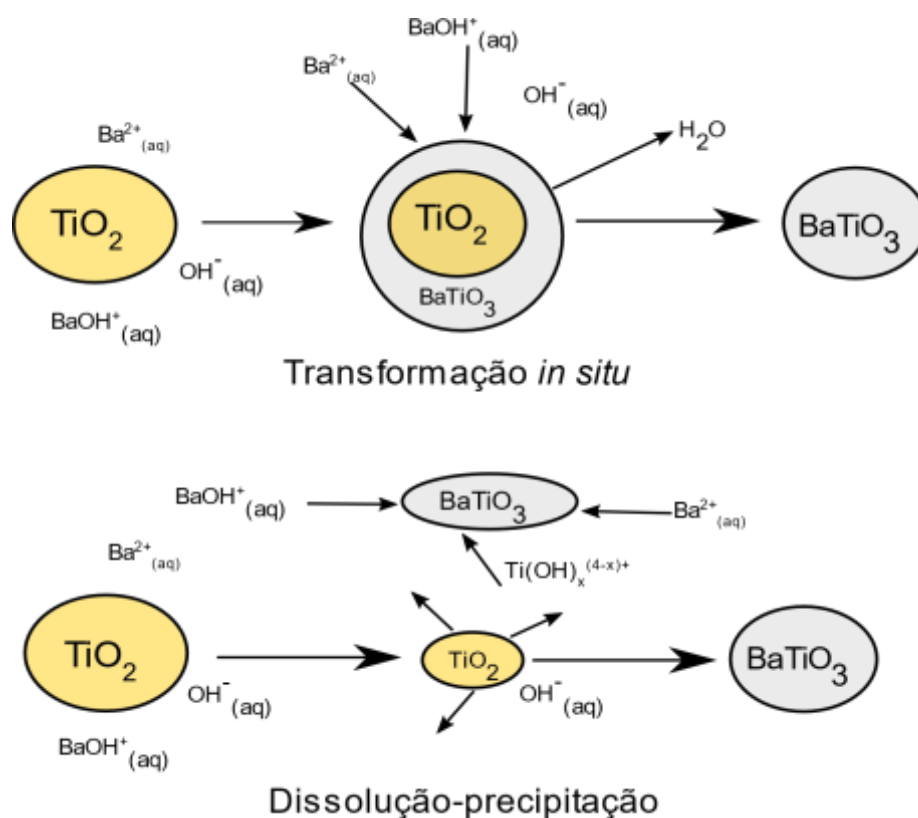


Figura 2.12: Esquema dos mecanismos mais consolidados na literatura para a nucleação e crescimento sob condições hidrotérmicas. Modificado de [84].

Dentre as vantagens desse tipo de síntese pode-se citar: a obtenção de produtos de elevada pureza e homogeneidade, obtenção de fases metaestáveis com propriedades únicas, distribuição estreita de tamanho partícula, tamanho de partícula da ordem nanométrica, obtenção de compostos de estruturas complexas e refinadas, morfologia controlada, elevada cristalinidade e as fases raramente necessitam de calcinações posteriores à síntese [78,79].

Portanto, esse método é atrativo para o desenvolvimento de perovskitas para aplicações fotovoltaicas pois consegue-se obter fases de elevada pureza e homogeneidade.



### 3 MATERIAIS E MÉTODOS

Esta seção abordará os materiais e métodos de caracterizações utilizados durante o desenvolvimento dessa dissertação, assim bem como a metodologia empregada.

Inicialmente, foi realizado o estudo da síntese por combustão em solução, na qual desenvolveu-se experimentos com o tipo de combustível utilizado e a variação do teor deles no meio reacional. Posteriormente, estudou-se a síntese pelo método dos precursores poliméricos, o qual permite a produção de uma resina para uma possível deposição em filmes finos. Por fim, estudou-se a síntese hidrotérmica, nesta foi realizada a variação do fator de preenchimento do reator e do tempo de reação

Ao decorrer dessa dissertação foram empregadas abreviações para se referir às amostras do material estudado, sendo discriminadas na Tabela 3.1.

Tabela 3.1: Abreviações empregas nesse trabalho de dissertação.

<b>Abreviação</b>	<b>Nome completo</b>
<b>SCS-<math>\varphi</math>-combustível-T</b>	KBFO sintetizada por meio do método Combustão em Solução com variação do teor e tipo de combustível com ou sem calcinação
<b>PP-T-t</b>	KBFO sintetizada por meio do método dos precursores poliméricos com determinada temperatura e tempo
<b>SH-FF-T-t</b>	KBFO sintetizada por meio da síntese Hidrotérmica com os parâmetros fator de preenchimento (FF) temperatura e tempo.

### 3.1 Síntese da fase $\text{KBiFe}_2\text{O}_5$

Os materiais utilizados para a síntese da fase KBFO pelos diferentes métodos empregados – combustão em solução, precursores poliméricos e hidrotérmico – estão dispostos na Tabela 3.2.

Tabela 3.2: Reagentes utilizados para cada método de síntese.

<b>Método</b>	<b>Reagente</b>	<b>Pureza</b>	<b>Fabricante</b>
<b>Solução em combustão</b>	$\text{KNO}_3$	99.0%	Neon
	$\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	98.0%	Neon
	$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	98.0%	Fisher
	$\text{CH}_4\text{N}_2\text{O}$ (Ureia)	98.0%	Neon
	$\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ (Ac. Cítrico)	99.5%	Synth
<b>Hidrotermal</b>	$\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	98.0%	Neon
	$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	98.0%	Fisher
	KOH	85.0%	Neon
<b>Precursores poliméricos</b>	$\text{KNO}_3$	99.0%	Neon
	$\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	98.0%	Neon
	$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	98.0%	Fisher
	$\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ (Ac. Cítrico)	99.5%	Synth
	$\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$ (Etilenoglicol)	99.0%	Synth
	$\text{HNO}_3$	65.0%	Neon
	$\text{NH}_4\text{OH}$	27.0% ( $\text{NH}_3$ )	Synth

#### 3.1.1 Síntese por combustão em solução (SCS)

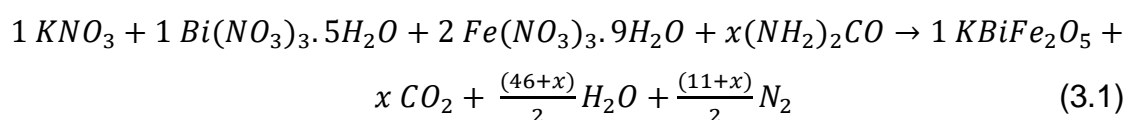
Pós da fase KBFO com estrutura cristalina monoclinica foram obtidos pelo método por combustão em solução, com a variação do tipo e do teor de combustível. A SCS foi escolhida devido a sua alta exotermia de reação, a qual contribui para a formação de fases complexas e a obtenção de pós de elevada área superficial.

Para todas as composições e suas respectivas variações, utilizou-se conceitos da química dos propelentes para o cálculo das quantidades dos reagentes utilizados, tal teoria se baseia na valência de cada composto, sendo que esta é resultante da valência individual de cada elemento do composto. Sendo que para os elementos K, N, O, Bi, H, Fe, e C as valências individuais são +1, 0, -2, +3, +1 e +4 respectivamente. Assim, a Tabela 3.3, apresenta a valência resultante de cada reagente utilizado.

Tabela 3.3: Reagentes utilizados para a SCS e suas respectivas valências resultantes.

Reagente	Valência Resultante
KNO <sub>3</sub>	-5
Bi(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> .5H <sub>2</sub> O	-15
Fe(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> .9H <sub>2</sub> O	-15
CH <sub>4</sub> N <sub>2</sub> O (Ureia)	+6
C <sub>6</sub> H <sub>8</sub> O <sub>7</sub>	+18

Os nitratos metálicos apresentam valência resultante negativa, característica oxidante, enquanto os combustíveis possuem valências resultantes positivas, característica redutora. Para a aplicação dos conceitos da química dos propelentes considerou-se a reação química geral abaixo, seguindo a proporção de 1:1:2 (K:Bi:Fe) para os precursores metálicos, com isso e com a Equação 3.2 é possível determinar o teor de combustível com base no balanço das valências resultantes dos compostos formadores do sistema reacional.



$$\varphi = \frac{\text{Valência dos componentes oxidantes}}{\text{Valência dos componentes redutores}} = \frac{\sum_{i=1}^n N_i \cdot O_i}{\sum_{j=1}^m N_j \cdot R_j} \quad (3.2)$$

Com isso, considerando a condição estequiométrica ( $\varphi = 1$ ), consegue-se encontrar a quantidade de mols de ureia.

$$1 (5) + 1 (15) + 2 (15) = x(6) \quad (3.3)$$

$$x = 8.3 \text{ mols de ureia} \quad (3.4)$$

Para as reações com excesso ou deficiência de combustível, ajustou-se a quantidade com base no valor de  $\varphi$ , sendo que quando  $\varphi < 1$  o sistema reacional se encontra em uma condição de excesso de combustível e  $\varphi > 1$  de deficiência de combustível. Para a condição reacional com ácido cítrico como combustível e a condição de mistura dos combustíveis foi adotado o mesmo procedimento para os cálculos. Dessa forma, as condições avaliadas foram com 20% de deficiência de combustível ( $\varphi = 1.2$ ), estequiométrica ( $\varphi = 1.0$ ), 50% ( $\varphi = 0.5$ ) e 80% ( $\varphi = 0.2$ ) de excesso de combustível, essa última apenas para a ureia como combustível.

Para a realização das reações os precursores metálicos e o combustível foram misturados com água deionizada em um cadinho de sílica de vítrea. A mistura foi mantida na temperatura de 60°C com agitação constante por aproximadamente 2h até se obter uma mistura homogênea. 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 para um forno pré-aquecido em 600°C para ocorrer a ignição do sistema reacional, após o fim da reação a mistura foi mantida nessa temperatura por 15 minutos para eliminar quantidades residuais de matéria orgânica.

Os pós obtidos para cada condição analisada foram homogeneizados com almofariz de ágata e pistilo, peneirados em malha #170 com abertura de 90  $\mu\text{m}$ , posteriormente calcinados em diferentes temperaturas (650 e 750°C) por 2h e 1h respectivamente, sob taxa de aquecimento de 5°C/min em atmosfera ambiente.

### 3.1.2. Síntese pelo método dos precursores poliméricos (PP)

Pós da fase KBFO com estrutura cristalina monoclinica foram obtidos pelo método dos precursores poliméricos. Esse método foi escolhido devido à sua versatilidade para aplicações futuras em filmes finos.

Para a realização do sistema reacional, primeiramente misturou-se etilenoglicol e ácido cítrico na proporção molar de 4:1 e aqueceu-se a 80°C até a formação de uma solução homogênea. Os precursores metálicos foram dissolvidos separadamente em água deionizada e ácido nítrico, sendo que para o  $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  utilizou-se um concentração de 2 M de ácido nítrico, para o  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  0.5 M e para  $\text{KNO}_3$  0.5 M. Posteriormente, a solução de etilenoglicol com ácido cítrico foi resfriada até a temperatura ambiente e todas as soluções foram misturadas em uma única, o pH foi elevado até 9 com a adição de  $\text{NH}_4\text{OH}$  e a água foi evaporada em 200°C até formar um gel viscoso. Esse gel viscoso foi levado ao forno a 250°C por 12h para a formação de um “*puff*”, o pó foi homogeneizado e calcinado em diferentes temperaturas (450, 550, 650, 750 e 850°C) por 1h sob taxa de aquecimento de 5°C em atmosfera ambiente.

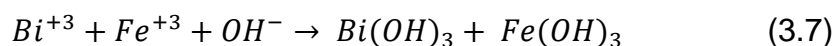
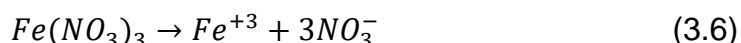
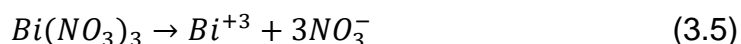
### 3.1.3. Síntese hidrotérmica

Pós da fase KBFO com estrutura cristalina ortorrômbica foram obtidos pelo método de síntese hidrotermal, esse método foi escolhido devido à possibilidade de estudar a formação de fases metaestáveis, com elevado grau de homogeneidade e tamanhos médios de partículas pequenos.

Para o estudo do sistema hidrotermal preparou-se duas misturas, sob agitação, em béqueres diferentes, a primeira com 0,2 M de  $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  e a segunda com 0,2 M de  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  com o dobro do volume da primeira, ambas em água deionizada. Posteriormente juntou-se as duas misturas e adicionou-se 50 g de KOH, cuja função é atuar como mineralizador e fonte de  $\text{K}^+$  para o sistema reacional, e deixou esfriar até a temperatura ambiente, pois com a adição de KOH no sistema ocorre liberação de calor. Por fim, a mistura, a qual

se tornou uma suspensão é colocada em um copo de Teflon e levada ao reator, o qual teve seu tempo e fator de preenchimento variados.

Alguns estudos para  $\text{BiFeO}_3$  as reações no interior do reator, de forma análoga pode-se expandir as mesmas para o sistema  $\text{KBFO}$ , elas estão demonstradas na Equação 3.5, 3.6, 3.7 e 3.8 [36,85].



Os pós resultantes foram lavados com água destilada e colocados em estufa a  $110^\circ\text{C}$  para secar, peneirados em malha #170 com abertura de  $90 \mu\text{m}$  e encaminhado para as caracterizações pertinentes.

## 3.2 Caracterizações

### 3.2.1 Tratamentos térmicos (calcinação)

Os pós obtidos a partir do método SCS e PP foram calcinados em um forno tipo mufla EDG 3000 sob uma taxa de aquecimento de  $5^\circ\text{C}/\text{min}$  e em atmosfera convencional, na Figura 3.1 está demonstrado a programação de rampa e patamares para os dois métodos de síntese tratados termicamente. As temperaturas para a realização das calcinações foram obtidas por meio da técnica de TG/DTG. A síntese hidrotérmica não necessita de calcinação, pois o pó resultante já é esperado ser da fase desejada.



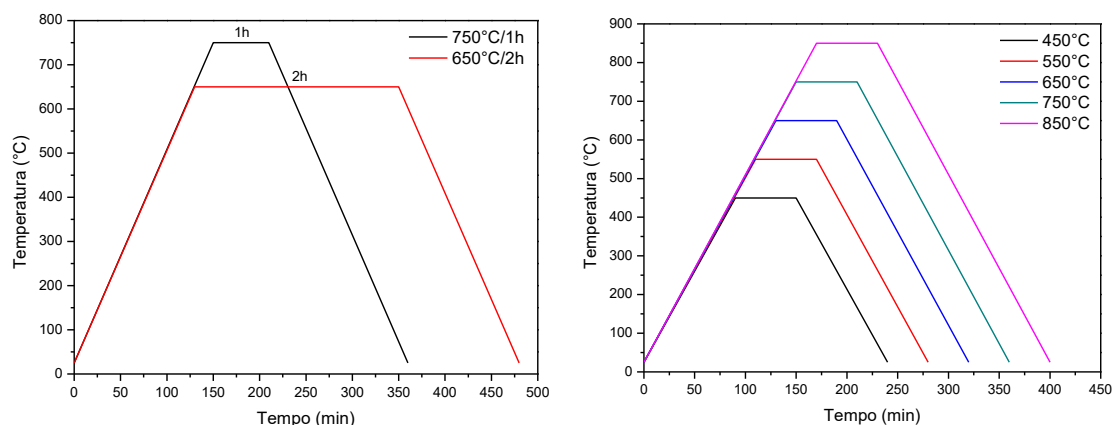


Figura 3.1: Curva empregadas nos tratamentos térmicos realizadas nas sínteses por combustão em solução e precursores poliméricos. Fonte: Próprio Autor.

### 3.2.2 Difração de Raios X (DRX)

Os pós obtidos das sínteses foram analisados por meio da técnica de DRX, medidas obtidas com o equipamento Difratorômetro Bruker D8 Advance ECO localizado no Laboratório de Caracterização Estrutural (LCE) no DEMa-UFSCar, operando a 40 kV, 25 mA, com radiação Cu K $\alpha$  = 1.54056 Å, 2 $\theta$  variando de 10 a 90° com um passo de 0,02° e uma velocidade de 0,10°/s.

Os difratogramas das amostras foram analisados e comparados qualitativamente com as fichas cristalográficas da base de dados *Inorganic Crystal Structure Database (ICSD)*, utilizando o software *X'Pert HighScore Plus*®, com isso foi possível identificar as fases presentes nos pós.

Para o cálculo dos tamanhos de cristalitos (Tc) foi utilizada a Equação 3.9, proposta por Scherrer:

$$D = \frac{k\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (3.9)$$

onde D é o diâmetro de Scherrer, k é o fator de correção sendo considerado igual a 0.9,  $\lambda$  representa a comprimento de onda da radiação utilizada (Cu K $\alpha$  =

1.54056 Å),  $\beta$  corresponde a largura do pico a meia altura e  $\theta$  é o ângulo que ocorreu a difração, cujo é utilizado em radianos.

### **3.2.3 Análises térmicas (TG/DSC)**

O comportamento térmico das amostras foi avaliado por meio das técnicas de Termogravimetria (TG) e Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) realizadas em um equipamento Netzsch STA 449C Júpiter, com taxa de aquecimento de 5°C/min e atmosfera de argônio.

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

As características microestruturais do pó obtido foram estudados com a utilização da técnica de microscopia eletrônica de varredura, para isso foi utilizado os microscópios: Philips XL-30 FEG equipado com Espectroscopia de raios X por Dispersão de Energia (EDS) e Phillips XL-30 TMP.

A preparação de amostras consistiu na dispersão dos pós em álcool isopropílico com auxílio de um equipamento de ultrassom por 15 minutos para uma possível quebra dos aglomerados. Dessa forma, as amostras foram gotejadas em porta amostras de alumínio, os quais foram recobertos com ouro pulverizado.

As micrografias foram obtidas por meio da utilização dos detectores de elétrons secundários (SE) e retroespalhados (BSE), o primeiro para a avaliação da topografia e o segundo para avaliar qualitativamente a composição química. Por meio do EDS foi possível realizar o mapeamento dos elementos químicos e verificar a homogeneidades das partículas em termos de distribuição dos elementos.

### 3.2.5 Espectroscopia de absorção na região do Ultravioleta-Visível (UV-VIS) com reflectância difusa

Os valores de *band gap* para os pós foram obtidos utilizando o espectrômetro Varian Carry 5G, programado no modo reflectância difusa, varrendo a faixa de 250 a 900 nm. Essa técnica avalia o processo de transição eletrônica, principalmente para semicondutores.

Para o processo de interpretação do espectro de reflectância difusa utiliza-se da teoria de Kubelka-Munk que apresenta a Equação 3.9 abaixo como característica:

$$F(R_{\infty}) = \frac{(1 - R_{\infty})^2}{2R_{\infty}} = \frac{k}{s} \quad (3.9)$$

onde  $R_{\infty}$ ,  $k$  e  $s$  são respectivamente a reflectância difusa da amostra, a constante de absorção e o coeficiente de espalhamento. Vale salientar que o fator  $s$  é praticamente independente do comprimento de onda, por isso ele pode ser negligenciado para essa análise permitindo o uso da reflectância difusa para obtenção de  $E_g$  para pós. A reflectância difusa,  $R_{\infty}$ , é a razão entre intensidade refletida pela amostra e a referência. Wood e Tauc relacionaram o *band gap* ( $E_g$ ) do material com o coeficiente de absorção linear ( $\alpha$ ) por meio da Equação 3.10 abaixo:

$$\alpha h\nu = C_1(h\nu - E_g)^n \quad (3.10)$$

onde  $h$ ,  $\nu$ ,  $n$  e  $C_1$  são respectivamente a constante de Planck, a frequência da radiação, valor associado ao tipo de transição (direta ou indireta) e uma constante de proporcionalidade que depende do material. Rearranjando a equação, se obtém a Equação 3.11 abaixo:

$$(\alpha h\nu)^{\frac{1}{n}} = C_1^{\frac{1}{n}}(h\nu - E_g) \quad (3.11)$$

Vale ressaltar que uma transição direta é definida por um vetor de onda ( $k$ ), sendo que a transição da banda de valência para a de condução não possui desvio na sua trajetória. Já a transição indireta, o vetor  $k$  possui um desvio da sua trajetória, ou seja, há um momento associado, pois o ponto de máxima energia da banda de valência não está alinhado com o ponto mínimo de energia da banda de condução [86].

Se tratando de um espalhamento difuso perfeito para um dado material, o coeficiente  $k$  da Equação 3.9 se torna igual a  $2\alpha$ , dessa forma, com o rearranjo da Equação 3.9 e substituição na 3.11, obtém-se a Equação 3.12 abaixo:

$$[F(R_\infty) \cdot hv]^{1/n} = C_2(hv - E_g) \quad (3.12)$$

Para um material que possui *band gap* direto o parâmetro  $n$  presente nas equações assume um valor de  $n = 0.5$ , já para um material que possui *band gap* indireto assume-se  $n = 2$ .

Portanto, para a obtenção dos valores de  $E_g$  para as amostras, utilizou-se o gráfico de Tauc, cujo consiste em analisar  $[F(R_\infty) \cdot hv]^{1/n}$  versus  $hv$ , onde, o material estudado nessa dissertação possui *band gap* indireto, dessa forma,  $n = 0.5$  conforme o trabalho de Zhang *et al* [9]. O valor de  $E_g$  é obtido extrapolando uma linha reta para  $\alpha = 0$ .

## 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.1 PARTE I: Combustão em solução

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

As sínteses tiveram suas intensidades avaliada de forma qualitativa e comparativa umas com as outras, tais resultados estão apresentados na Tabela 4.1. É importante salientar que todas as combustões que foram acompanhadas de ignição, o tempo que a chama persistiu foi de aproximadamente 5 segundos.

Tabela 4.1: Condições de síntese e avaliação qualitativa da intensidade.

<b>Combustível</b>	<b>Condição</b>	<b>Intensidade</b>
<b>Ureia</b>	$\varphi=1.2$	Pouco intensa
	$\varphi=1.0$	Intensa
	$\varphi=0.5$	Muito intensa
	$\varphi=0.2$	Não ocorreu combustão
<b>Ácido cítrico</b>	$\varphi=1.2$	Sem ignição
	$\varphi=1.0$	Sem ignição
	$\varphi=0.5$	Sem ignição
<b>Ac. cítrico + ureia</b>	$\varphi=1.0$	Intensa

Avaliando a tabela acima, de acordo com a literatura, era esperado que o sistema reacional que utiliza ureia como combustível fosse de maior intensidade, pois já foi mencionado anteriormente que os grupos funcionais que contêm nitrogênio em sua composição apresentam uma maior reatividade. Dessa forma, quanto maior a quantidade de combustível mais intensa é a reação, sendo que o tempo não é afetado de maneira significativa. Já para o sistema reacional que utiliza o ácido cítrico não houve ignição, porém a combustão ocorreu de maneira interna.

A Figura 4.1 ilustra o decorrer da reação para ureia como combustível, assim bem como sua intensidade para a condição  $\phi=0.5$ .



Figura 4.1: Evolução da intensidade da chama para a reação de combustão da amostra SCS-0.5-ureia.

Na síntese utilizando  $\phi=1.2$  obteve-se uma combustão pouco intensa comparada com a condição estequiométrica, pois apresenta uma quantidade menor de combustível, assim, o produto obtido foi de aspecto esponjoso, devido a evolução dos gases provindo da reação. Alguns agregados duros estavam presentes no pó obtido, típicos da alta exotermia da reação, já que a evolução repentina da temperatura gera uma pré sinterização das partículas. Já para as condições  $\phi=1.0$  e  $0.5$ , a intensidade da reação aumentou conforme se aumentou o teor de combustível no meio reacional, influenciando diretamente na quantidade de agregados formados no produto. Com uma reação mais intensa, 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 da SCS estão mostrados na Figura 4.2, para todas as condições o aspecto foi semelhante, diferenciando apenas na facilidade de desaglomeração, a qual se torna mais difícil com o aumento da intensidade da combustão e da reatividade do mesmo.

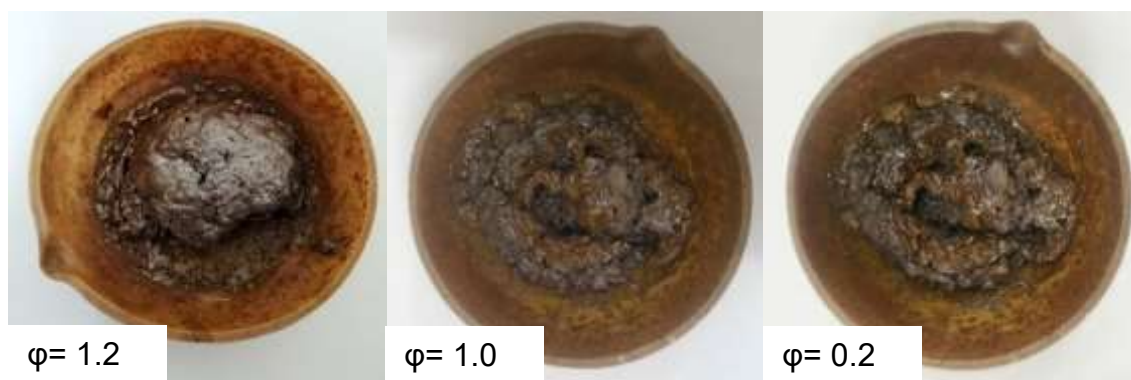


Figura 4.2: Aspectos dos produtos formados após combustão para as condições de síntese  $\varphi=1.2$ ,  $\varphi=1.0$  e  $\varphi=0.2$ .

O ácido cítrico foi empregado como combustível e seu excelente efeito de complexação dos cátions metálicos, visto que é majoritariamente utilizado no método dos precursores poliméricos devido à sua facilidade de formação de quelatos (citratos) metálicos. Dessa forma, os produtos obtidos foram facilmente desaglomerados, pois à combustão não foi acompanhada de ignição, apresentando poucos agregados.

A mistura dos combustíveis buscou alinhar a alta exotermia provocada pela ureia e a facilidade de complexação do ácido cítrico, com isso, a combustão ocorreu e o produto obtido foi um intermediário entre os dos combustíveis isolados.

#### 4.1.1 Simulação da estrutura monoclinica e seu padrão de difração

A estrutura cristalina da KBFO foi simulada com o auxílio do software VESTA® [87] e as posições presentes no trabalho de Zhang *et al.* [9], com isso, foi possível simular o padrão de difração teórico e verificar de maneira mais precisa a formação das fases nas amostras sintetizadas, pois nas bases de dados não há o arquivo *cif* disponível. Na Tabela 4.2 estão representadas as posições utilizadas, os parâmetros de rede e o grupo espacial utilizado para a montagem da estrutura teórica e na Figura 4.3 está representada a estrutura e o difratograma gerado.

Tabela 4.2: Parâmetros utilizados para a simulação da estrutura monoclinica e o difratograma da KBFO [9].

Átomo	Posição	Ocupação	X (Å)	Y (Å)	Z (Å)
<b>Fe</b>	4g	1.0	0.2282	0.1635	0.2625
<b>Bi</b>	2f	1.0	0.5	0.6724	0.25
<b>K</b>	2e	1.0	0	0.685	0.25
<b>O1</b>	4g	1.0	0.7188	0.0666	0.5289
<b>O2</b>	4g	1.0	0.6567	0.4151	0.1064
<b>O3</b>	2e	1.0	0	0.2273	0.25

Grupo espacial:  $P2/c$ ; N° 13;  $a=7.8987$  Å;  $b=6.0331$  Å;  $c=5.7744$  Å;  
 $\beta=94.4790^\circ$

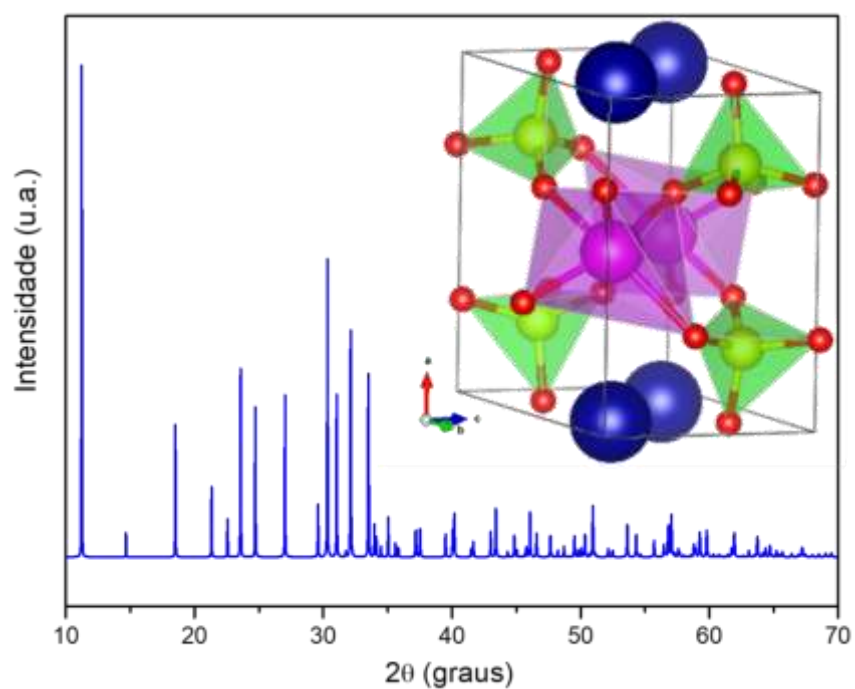


Figura 4.3: Difratograma gerado pelo software VESTA® e a estrutura monoclinica da KBFO, onde as esferas azuis, rosas, vermelhas e amarelas representam respectivamente os átomos de K, Bi, O e Fe.

Para a estrutura monoclinica, o pico característico, ou seja, o de maior intensidade está localizado em  $11.22^\circ$  e corresponde ao plano (100). Esse



difratograma simulado, quando comparado com os presentes na literatura, é representativo da fase estudada.

#### 4.1.2 Análises térmicas

As análises térmicas foram realizadas com intuito de se verificar se a combustão foi suficiente para a formação da fase desejada, se houve alguma decomposição ou formação de fase durante o aquecimento e as respectivas perdas de massa. Além disso, foi possível investigar uma possível temperatura de calcinação para a completa formação da fase desejada. A Figura 4.4 apresenta a análise térmica para a amostra dos pós *as prepared* para a amostra SCS-0.5-ureia.

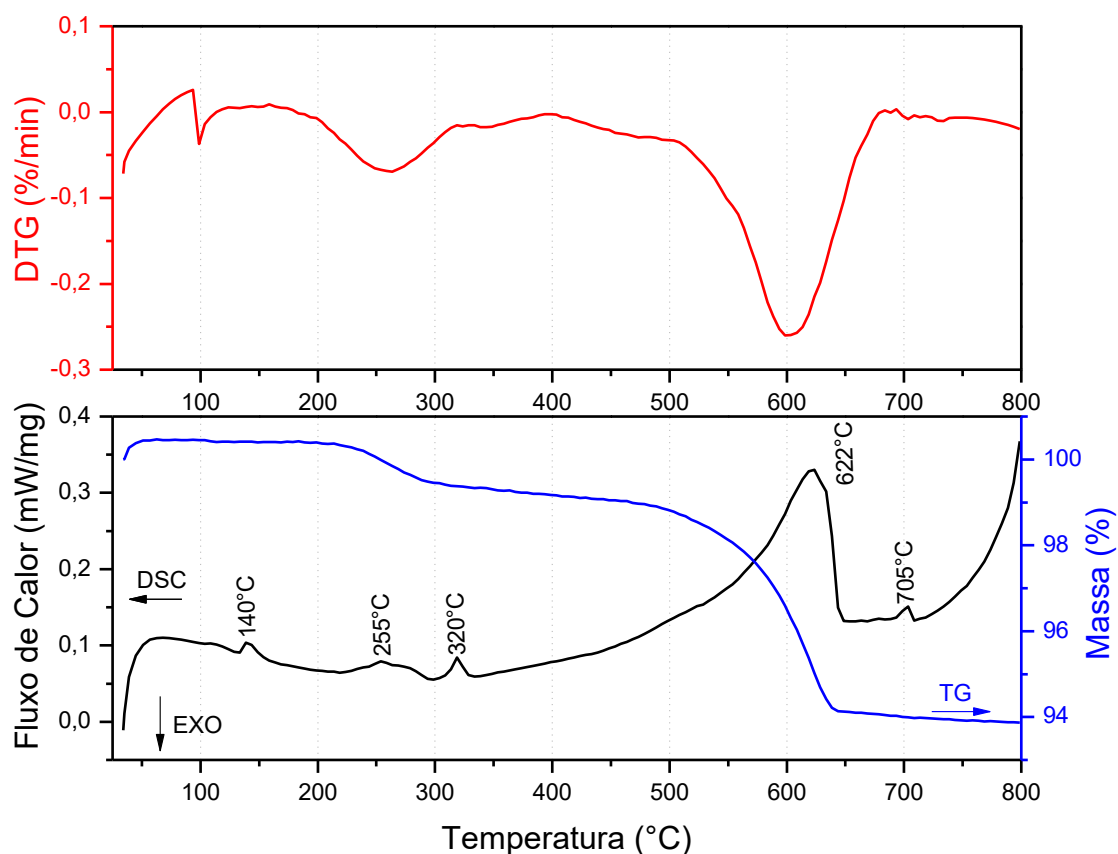


Figura 4.4: TG/DTG/DSC para a amostra SCS-0.5-ureia.

Os primeiros eventos térmicos, de origem endotérmica, presentes no DSC correspondem respectivamente a vaporização da água estrutural presente no pó

e a decomposição da matéria orgânica residual da reação de combustão, já que a ureia é um composto orgânico, todos esses eventos são acompanhados por uma perda de massa da amostra. Da mesma forma, em 622°C ocorre um pico mais intenso acompanhado por uma perda de massa de maior intensidade sendo que pode estar relacionado à alguma decomposição de fase do sistema, um estudo de Zhang *et al.* [37] mostrou, por meio da análise de DSC, que em temperaturas de aproximadamente 685°C e 803°C ocorrem decomposições de fase, dessa forma, em 705°C também pode ser uma decomposição de fase. Na Tabela 4.3 há um resumo dos eventos térmicos encontrados.

Tabela 4.3: Resumo dos eventos térmicos presentes no DSC da amostra SCS-0.5-ureia.

<b>Temperatura (°C)</b>	<b>Evento Térmico</b>
<b>140</b>	Vaporização d'água
<b>255</b>	Decomposição da matéria orgânica restante da combustão
<b>320</b>	Decomposição da matéria orgânica restante da combustão
<b>622</b>	Decomposição de fase
<b>705</b>	Decomposição de fase

Após a calcinação da amostra em 750°C durante 1h foi realizado um novo ensaio com as mesmas condições anteriores para verificar se a temperatura e o tempo empregados foram suficientes para a completa formação da KBFO. Dessa forma, na Figura 4.5, observou-se que não houve perda de massa, assim bem como nenhum evento térmico foi detectado pelo DSC, concluindo que a condição de calcinação foi suficiente para a formação completa da fase de interesse.

Vale salientar que decidiu-se calcinar as amostras em uma temperatura máxima de 750°C, pois vários trabalhos mostram que a partir de 800°C começa a formação de fases secundárias a partir da decomposição da KBFO, sendo que o K e o Bi volatilizam facilmente, da mesma forma sistemas de BFO mostram diversas decomposições de fase acima dessa temperatura [33,34,40,41].

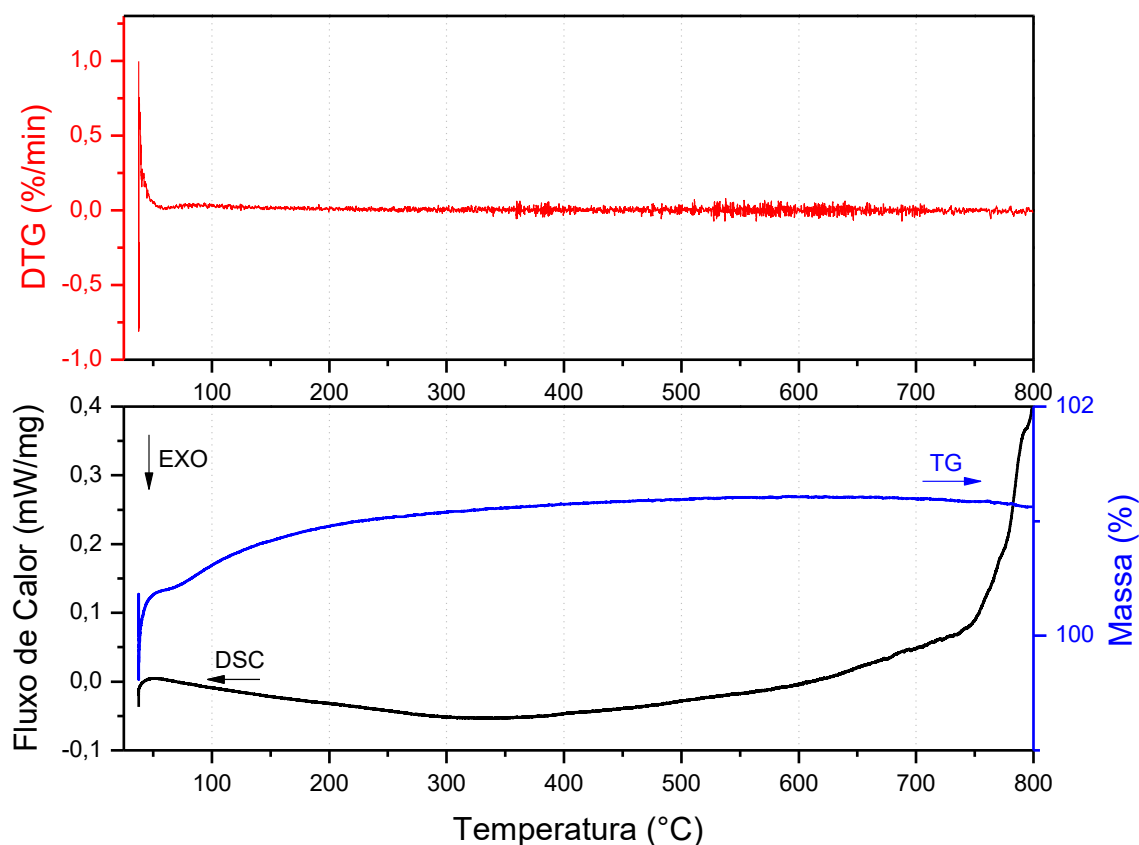


Figura 4.5: TG/DTG/DSC para a amostra SCS-0.5-ureia-750.

#### 4.1.3 DRX do pó *as prepared*

Após a síntese, a difratometria de raios X foi realizada com o intuito de identificar as fases presentes, a Figura 4.6 apresenta os difratogramas para o sistema com ureia como combustível, assim bem como a variação de sua quantidade. Para todas as condições não houve a formação majoritária da fase desejada, apenas na condição  $\phi=0.5$  houve o início da cristalização da KBFO, porém todas as composições apresentaram as fases  $\text{BiFeO}_3$  (ICSD-75324) e

$\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$  (ICSD-20067). Provavelmente, a energia gerada durante a combustão não foi suficiente para a formação da fase desejada sem a presença de fases secundárias ou o tempo foi muito curto. Como a ureia é um combustível com muita reatividade, sua combustão ocorre de forma explosiva dificultando o controle reacional, atingindo temperaturas elevadas, a qual leva a formação de várias fases secundárias numa mesma amostra e ainda propicia a decomposição da  $\text{BiFeO}_3$ . Outra questão importante de se levantar, que a estrutura complexa da KBFO dificulta a formação imediata da fase, dessa forma, necessita-se de tempo para que os íons se reorganizem na estrutura desejada. Dessa forma, uma etapa de calcinação foi necessária para se obter a KBFO.

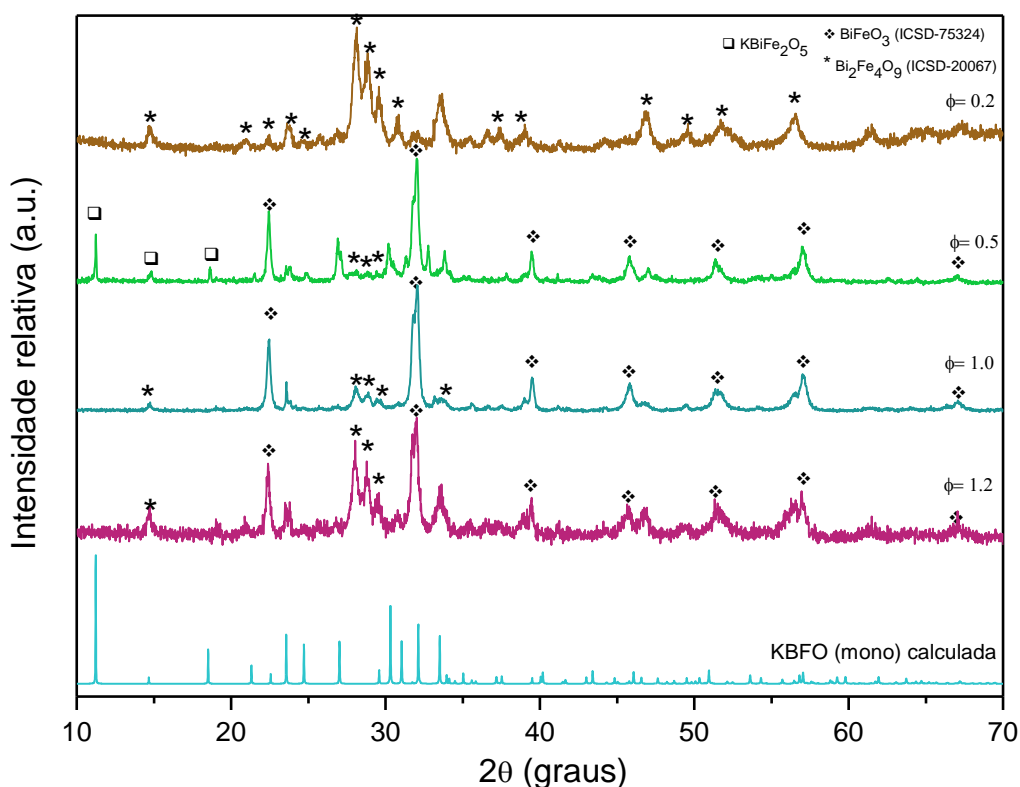


Figura 4.6: Difratoograma de raios X para as variações do teor de ureia utilizado nas reações de combustão para o sistema KBFO.

Para o combustível ácido cítrico, Figura 4.7, todos os difratogramas apresentaram a formação de  $\text{BiFeO}_3$  (ICSD-75324) como fase majoritária e em apenas uma condição iniciou-se a cristalização da KBFO. Como o ácido cítrico tem uma menor reatividade e gera mais matéria orgânica residual,

consequentemente com uma maior formação de  $\text{CO}_2$  durante a reação, ela se torna mais controlada e sem a presença de ignição, tornando a reação mais controlada, porém sem a energia suficiente para nuclear a KBFO. Já, por outro lado, não atinge temperatura elevadas, o qual contribui para a não decomposição da  $\text{BiFeO}_3$  em outras fases conforme descrito na literatura [30,33,34].

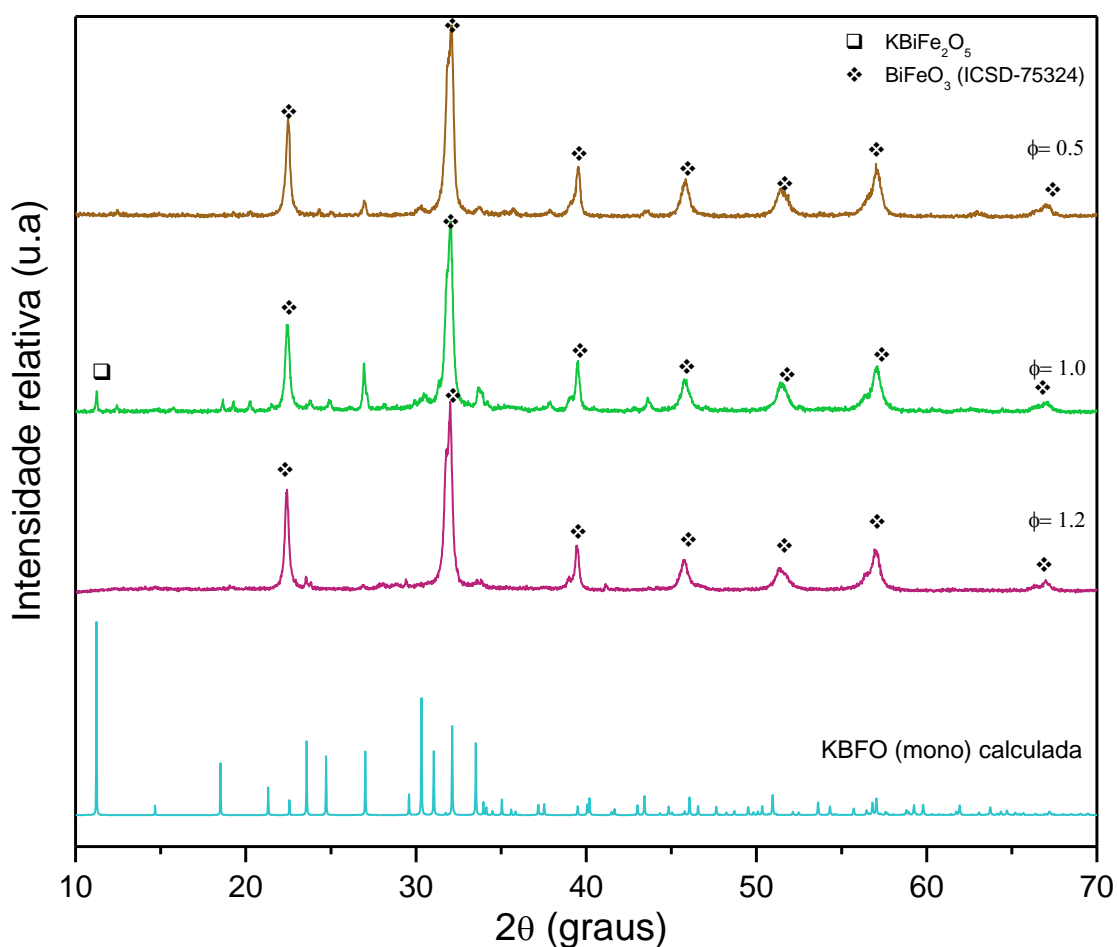


Figura 4.7: Difrátogramas de raios X para as variações do teor de ácido cítrico utilizado nas reações de combustão para o sistema KBFO.

Para a síntese com a mistura de ambos os combustíveis, Figura 4.8, obteve-se a fase KBFO em conjunto com a fase  $\text{BiFeO}_3$  (ICSD-75324), observa-se picos menos definidos quando comparados ao de ácido cítrico, devido à irregularidade que a ureia traz para o sistema reacional, tornando-o intenso e de cunho explosivo.

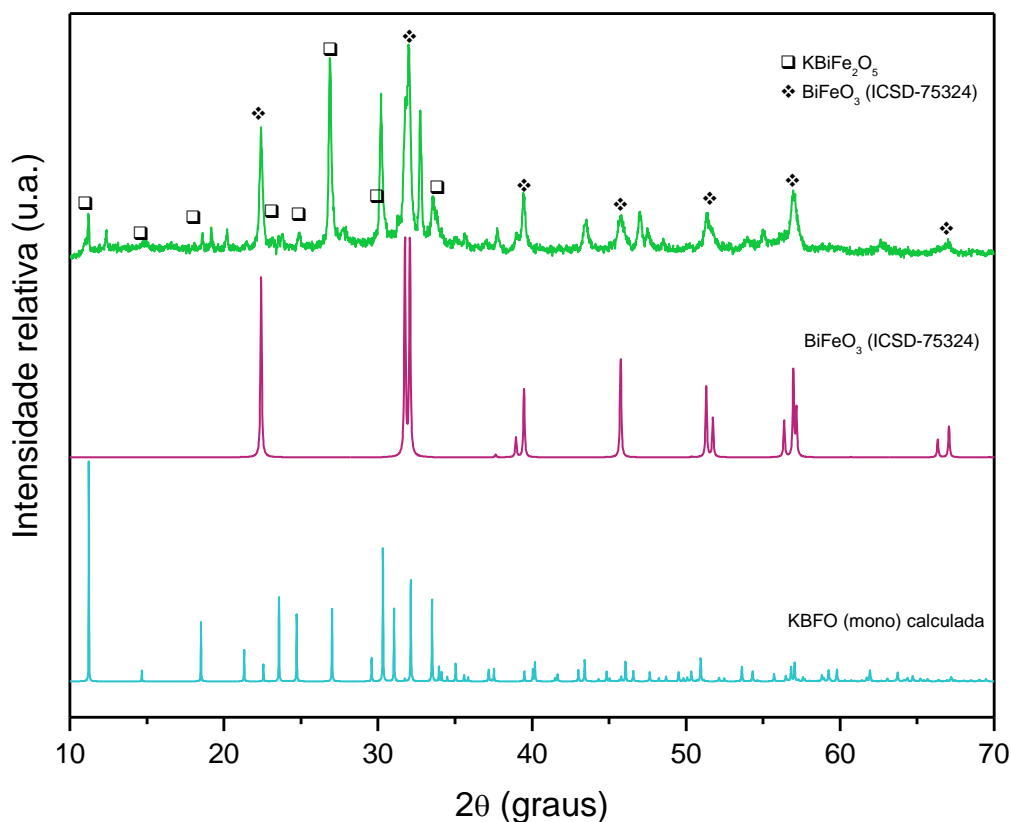


Figura 4.8: Difratoograma de raios X para a amostra SCS-1.0-mistura.

#### 4.1.4 DRX do pó calcinado

Devido à não cristalização da fase KBFO e com a análise térmica anterior, fez-se duas calcinações para a condição de  $\phi=0.5$ , uma calcinada a  $650^{\circ}\text{C}$  por 2h e outra a  $750^{\circ}\text{C}$  por 1h. Na Figura 4.9 estão representadas as duas condições de calcinação para a o sistema com ureia, observa-se que houve a cristalização da fase de interesse, porém há ainda a persistência da fase secundária  $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$  (ICSD-20067) proveniente da decomposição da  $\text{BiFeO}_3$  (ICSD-75324). É importante ressaltar que as amostras não foram calcinadas em temperaturas mais elevadas, pois, além da decomposição das fases, quis se evitar a volatilização do Bi e do K, já que em vários estudos são reportadas essa fácil volatilização e ainda temperaturas elevadas reportam a decomposição da KBFO para outras fases [30,33,34].

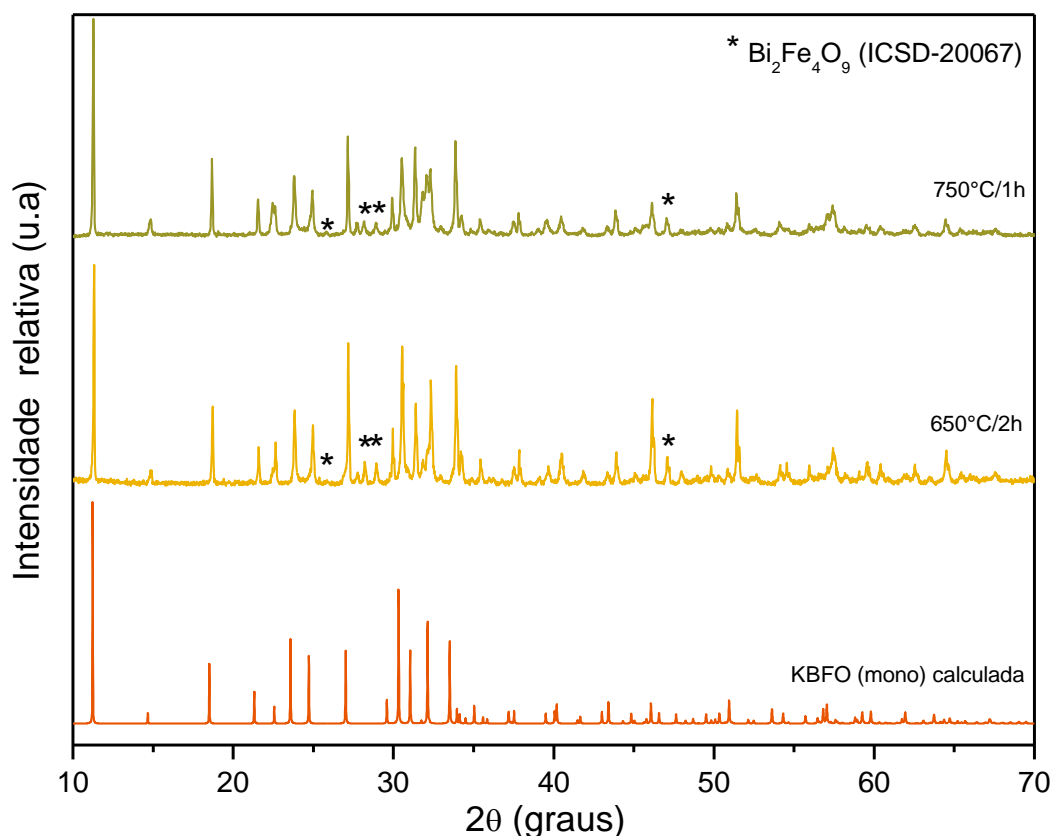


Figura 4.9: Difratoograma de raios X do pó calcinado das amostras SCS-0.5-ureia-750 e SCS-0.5-ureia-650.

Já para a reação com ácido cítrico, Figura 4.10, obteve-se a KBFO sem a presença de fases secundárias, dentro do limite de detecção do equipamento, isso deve-se ao fato de que o ácido cítrico complexa melhor os cátions envolvidos na reação e que a reação de síntese não envolve a ignição, dessa forma, não houve a decomposição da  $\text{BiFeO}_3$  em outras fases. Entre as duas condições de calcinação, houve apenas uma melhor definição dos picos.

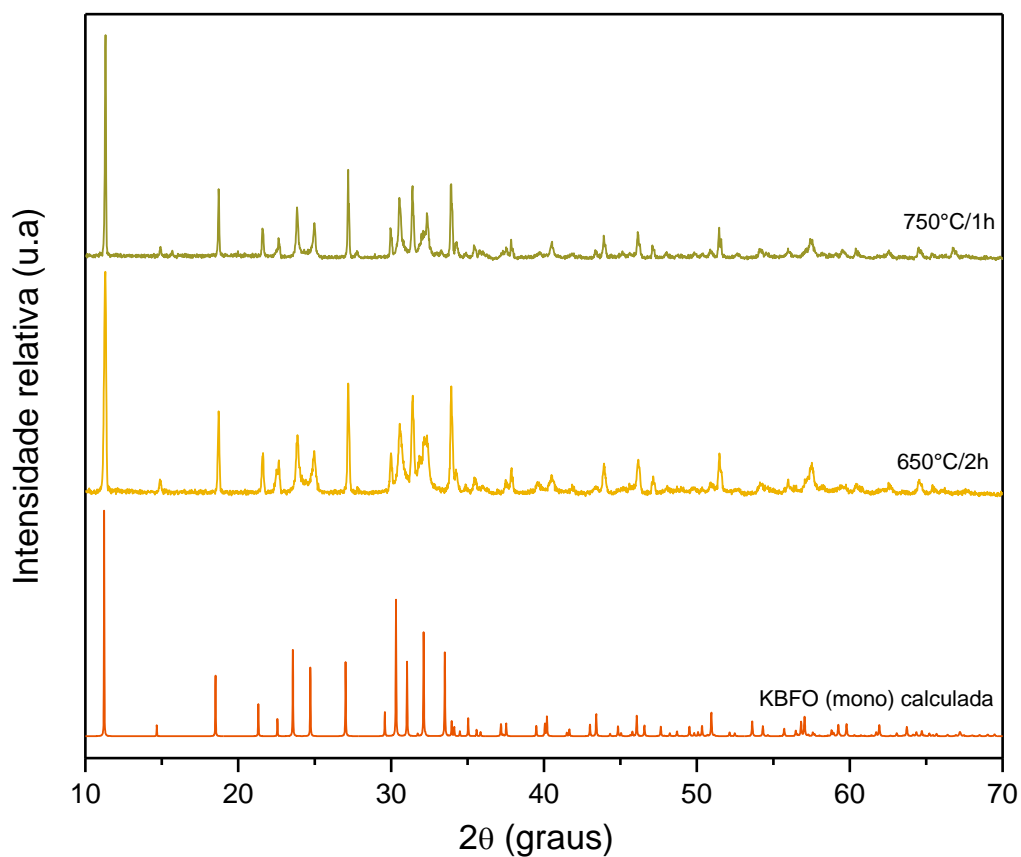


Figura 4.10: Difratoograma de raios X do pó calcinado das amostras SCS-0.5-citríco-750 e SCS-0.5-citríco-650.

Para a mistura de combustíveis, Figura 4.11, foi possível alinhar ambas as vantagens dos combustíveis, ou seja, a complexação dos cátions e a reatividade no controle da combustão, conduzindo o sistema para a formação da KBFO sem fases secundárias, dentro do limite do equipamento. Os difratogramas apresentaram uma elevada semelhança com a condição anterior.



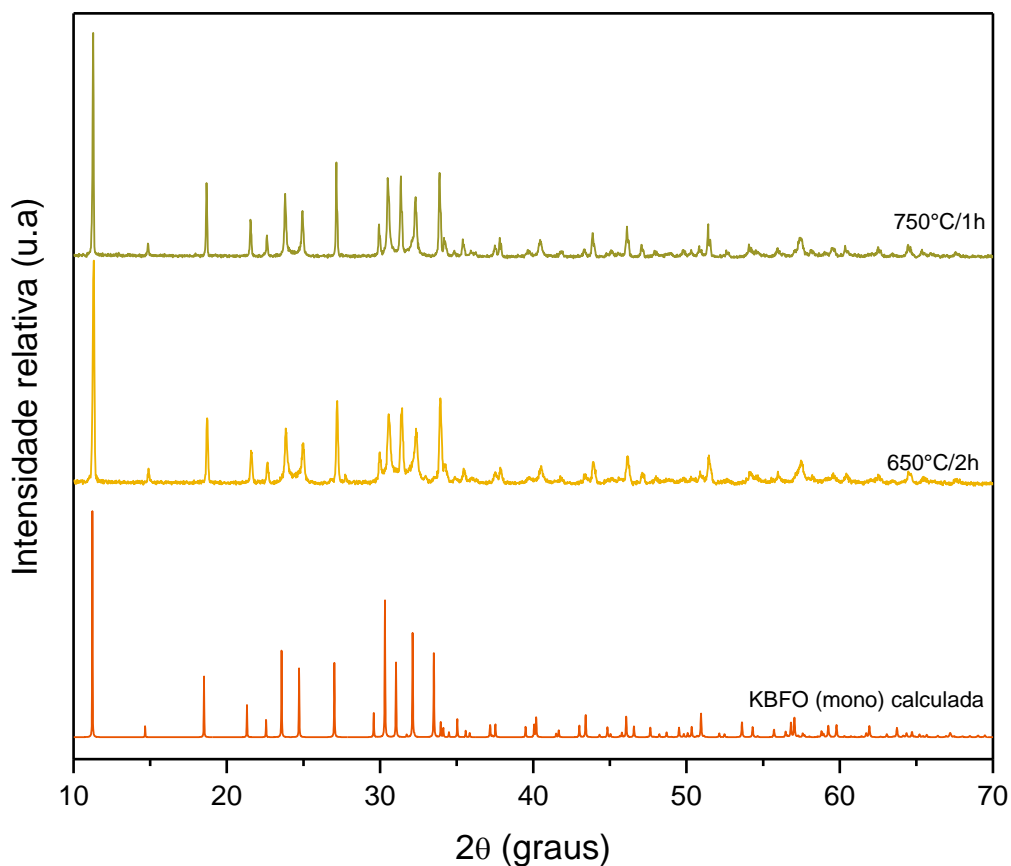


Figura 4.11: Difratograma de raios X do pó calcinado das amostras SCS-mistura-750 e SCS-mistura-650.

Comparando os difratogramas obtidos com os presentes na literatura, ainda é possível notar uma disparidade, já que alguns não apresentam o pico de maior intensidade da KBFO [41,42], localizado em 11.22°, porém os que apresentam é possível notar a similaridade entre os difratogramas, confirmando assim a reprodutibilidade dos resultados [43,44].

Com os difratogramas foi possível obter o tamanho médio de cristalito por meio da Equação de Scherrer com os três picos de maior intensidade, os valores para cada condição estão representados na Tabela 4.4. Para as composições calcinadas em 750°C observa-se um tamanho médio maior, pois maiores temperaturas propiciam um maior crescimento. Para a condição com ácido cítrico obteve-se um tamanho médio menor no geral, isso deve-se ao fato de a reação de combustão ser mais controlada, sem a presença de ignição e uma

maior facilidade de complexação dos cátions, já para os sistemas que contêm ureia, obteve-se tamanhos médios maiores, pois esse combustível torna a combustão mais intensa com a presença de ignição, atingindo temperaturas maiores, a qual leva cristallitos iniciais do pó *as prepared* maiores que quando calcinados crescem ainda mais. Mesmo com a mistura esses cristallitos continuam com tamanhos maiores.

Tabela 4.4: Tamanho médio de cristallito (Tc) calculado pela Equação de Scherrer para as amostras calcinadas.

Amostra	Tc (nm)
<b>SCS-0.5-ureia-750</b>	104.43 ± 1.68
<b>SCS-0.5-ureia-650</b>	104.91 ± 10.81
<b>SCS-0.5-citrico-750</b>	91.33 ± 36.18
<b>SCS-0.5-citrico-650</b>	63.23 ± 6.86
<b>SCS-mistura-750</b>	104.72 ± 2.08
<b>SCS-mistura-650</b>	66.43 ± 4.81

#### 4.1.5 Morfologia dos pós

Os pós tiveram sua morfologia avaliada antes e após a calcinação. Na Figura 4.12 estão representadas as micrografias para o sistema com ureia, é possível observar a irregularidades das partículas e a grande formação de agregados, devido às elevadas temperaturas que a ignição alcança, isso também leva a formação de gases que propicia um aspecto esponjoso no pó obtido. O tamanho médio das partículas primárias se torna difícil de avaliar, já que a combustão leva a uma larga distribuição de tamanhos médios de partículas e ainda, com as altas temperaturas ocorre a pré sinterização das partículas primárias acarretando a formação de agregados que alcançam tamanhos de até 20 µm aproximadamente.

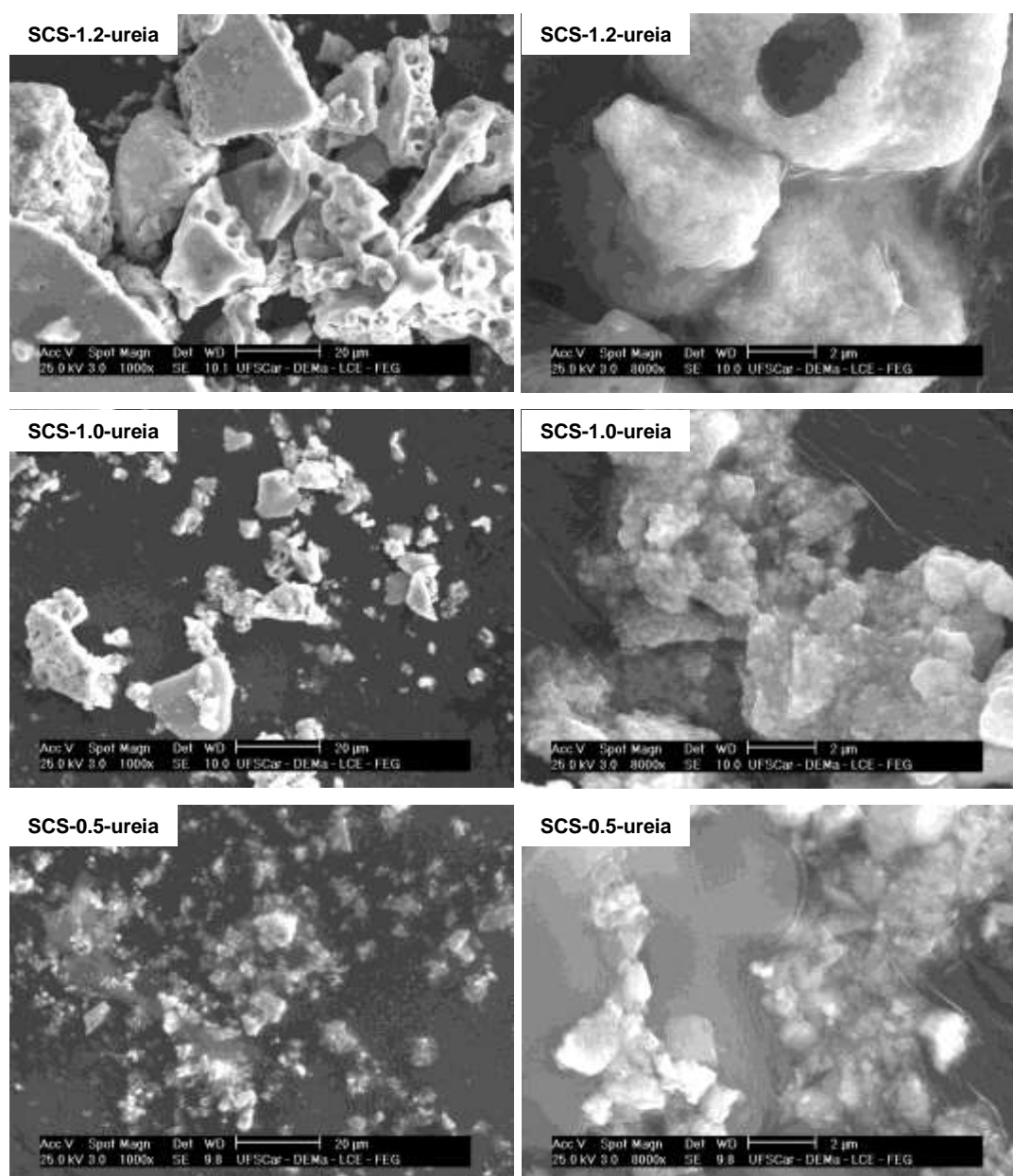


Figura 4.12: Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura para pós do sistema KBFO sintetizados por SCS com ureia como combustível.

Para o sistema com ácido cítrico, Figura 4.13, obteve-se partículas menores com a presença de aglomerados de partículas, já agregados não se encontram tanto quando comparado com a síntese com ureia, pois o ácido cítrico não promove a combustão acompanhada com ignição, dessa forma as partículas não são pré-sinterizadas. Além disso, a maior efetividade de complexação dos cátions promove um tamanho médio de partículas menor.

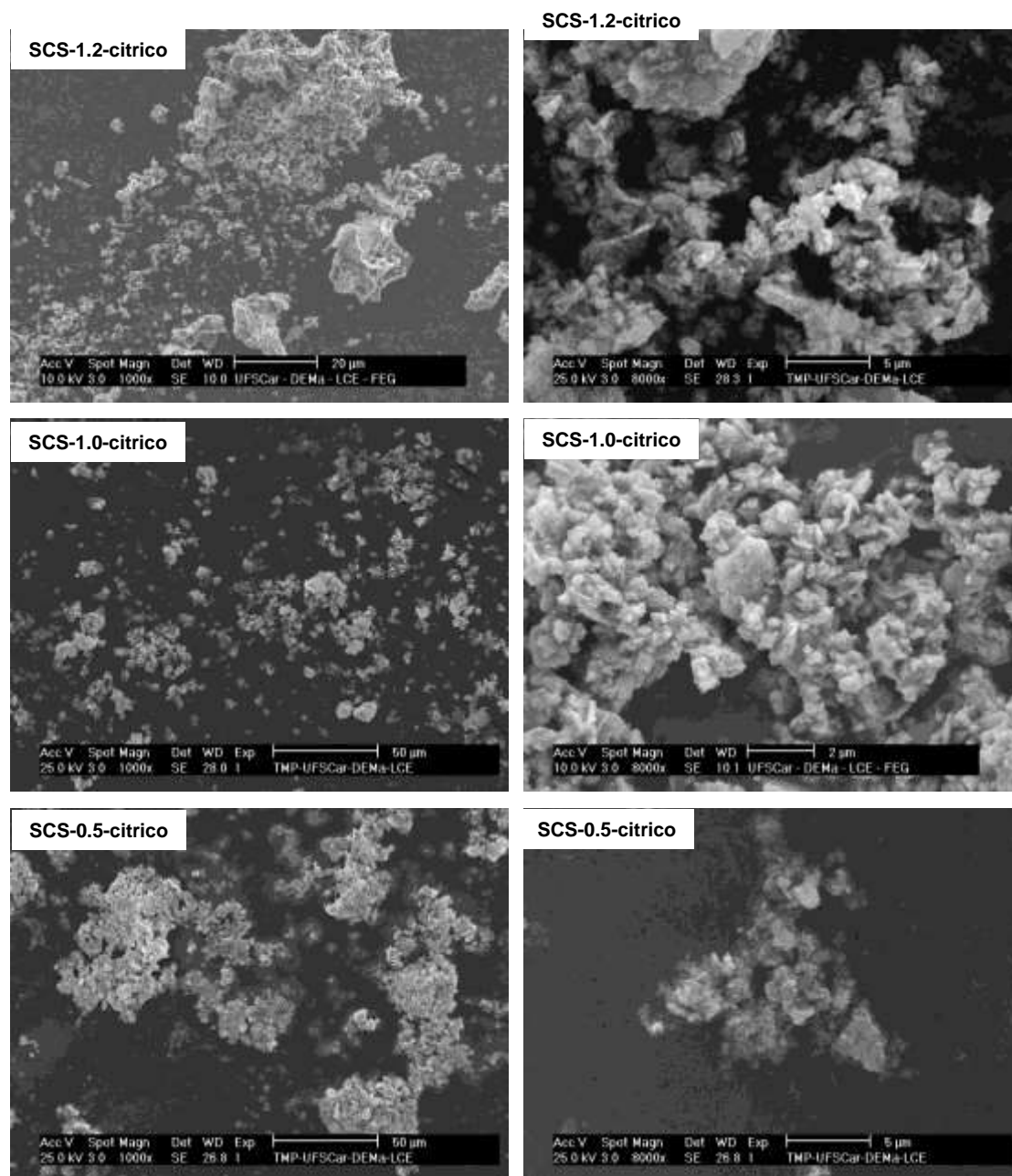


Figura 4.13: Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura para pós do sistema KBFO sintetizados por SCS com ácido cítrico como combustível.

Já para o sistema que abordou a mistura dos combustíveis, Figura 4.14, houve a aglomeração das partículas e a presença de alguns agregados, devido à ignição presente na reação de combustão, dessa forma, o produto obtido foi um intermediário entre ambos os combustíveis isolados.

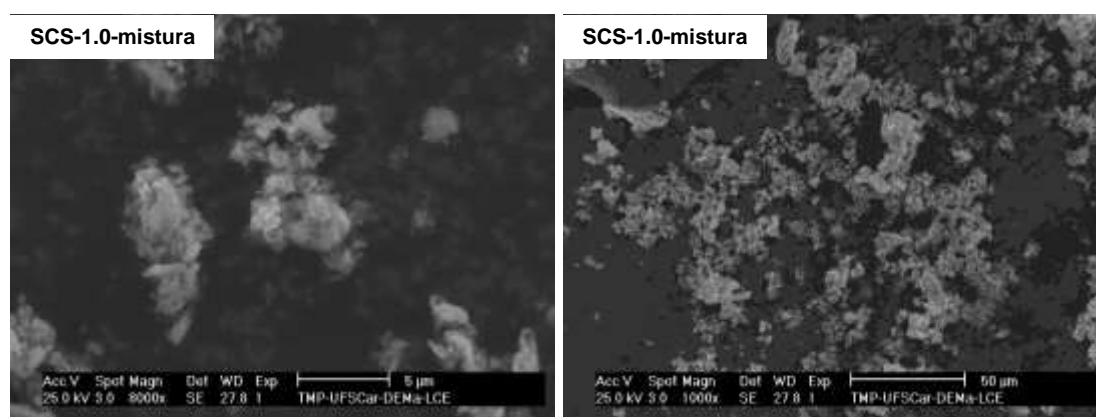


Figura 4.14: Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura para pós do sistema KBFO sintetizados por SCS com mistura de combustíveis.

Para a calcinação escolheu-se a condição 0.5 do sistema com ureia, pois já se observou um início da cristalização da fase de interesse (KBFO), para padronizar as calcinações as mesmas condições foram escolhidas para os outros sistemas estudados. Isto posto, a Figura 4.15 mostra as duas condições de calcinação empregadas para cada sistema reacional. Vale salientar, mesmo com a preparação das amostras com o auxílio do ultrassom para a desaglomeração dos pós, os aglomerados ainda persistiram.

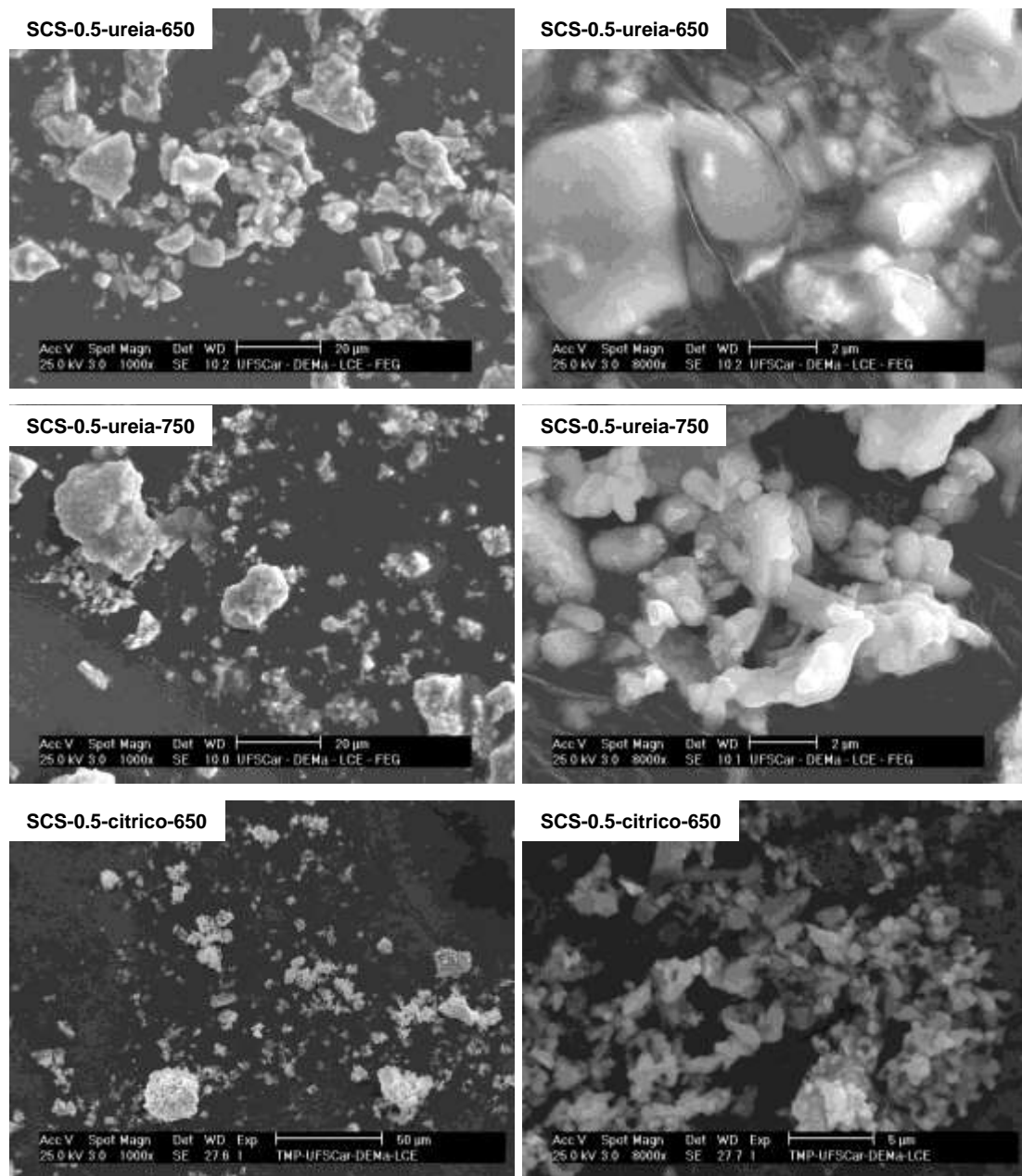


Figura 4.15: Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura dos pós calcinados nas condições de 650°C/2h e 750°C/1h para cada combustível utilizado. (Continua)

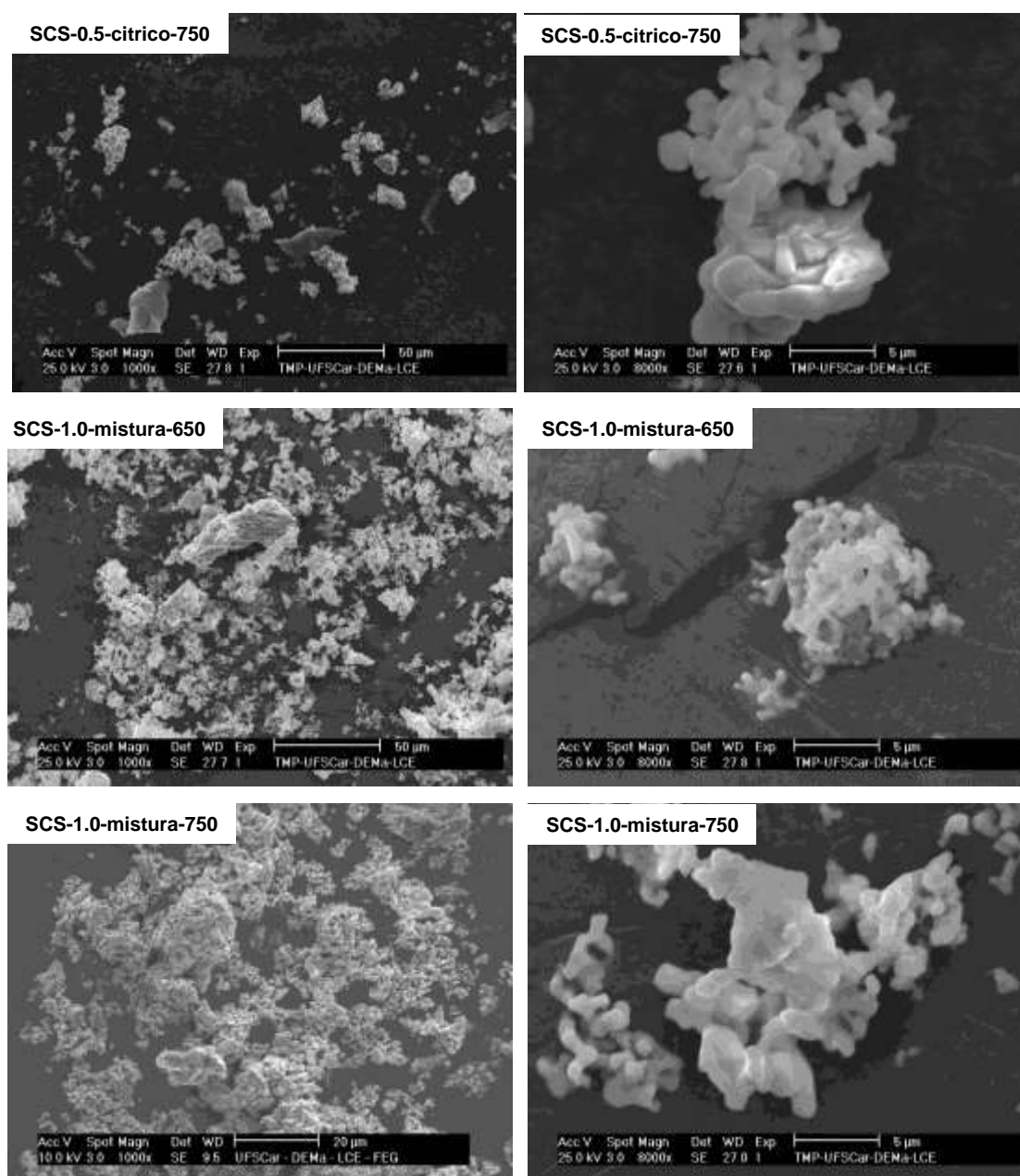


Figura 4.15: Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura dos pós calcinados nas condições de 650°C/2h e 750°C/1h para cada combustível utilizado. (Conclusão)

Para todas as micrografias dos sistemas reacionais, a condição de calcinação de 750°C /1h apresentou partículas pré-sinterizadas, características notadas pelo início do empescoçamento entre partículas. Para 650°C/2h esse empescoçamento é de forma mais branda, porém ainda está presente, para o sistema com ureia os agregados ainda estão presentes e a com ácido cítrico e

mistura, observam-se partículas menores. Dessa forma, fica claro que a condição de maior temperatura age de forma a pré-sinterizar as partículas.

Vale salientar que estudos que utilizaram a combustão com citrato mostraram morfologias semelhantes a obtidas nesse trabalho [43,52–54].

Com intuito de verificar a homogeneidade da composição, realizou-se o mapeamento dos elementos para cada composição. As Figura 4.16, 4.17 e 4.18 representa o mapeamento para as amostras SCS-0.5-ureia-750, SCS-0.5-citrato-750 e SCS-1.0-mistura-750. Para todas as condições, observa-se a homogeneidade da distribuição dos elementos na região selecionada, aspecto importante para confirmar a não segregação dos elementos para a formação de fases secundárias não estequiométricas. No apêndice A os mapeamentos para a condição de calcinação a 650°C/2h estão apresentados, da mesma forma, é possível notar a distribuição homogênea dos elementos selecionados.



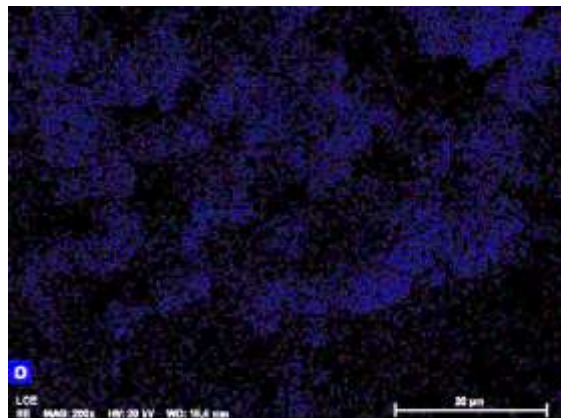
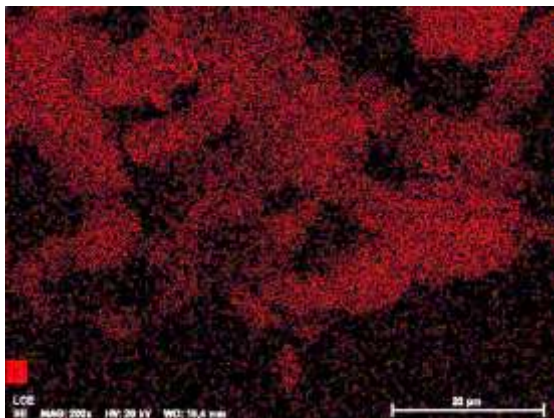
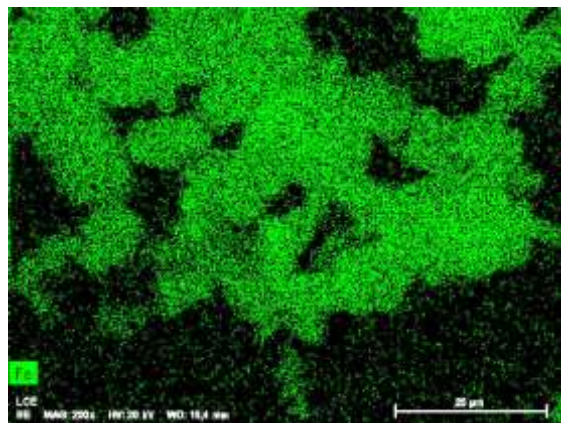
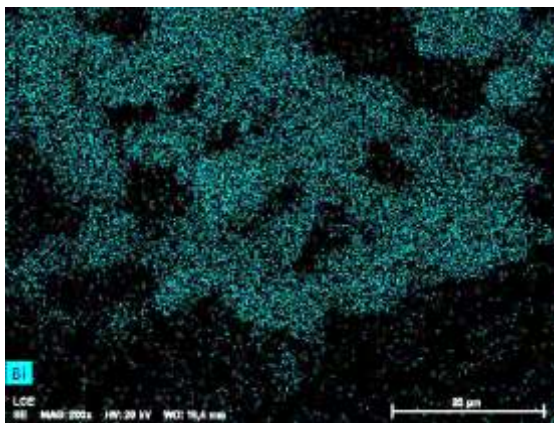
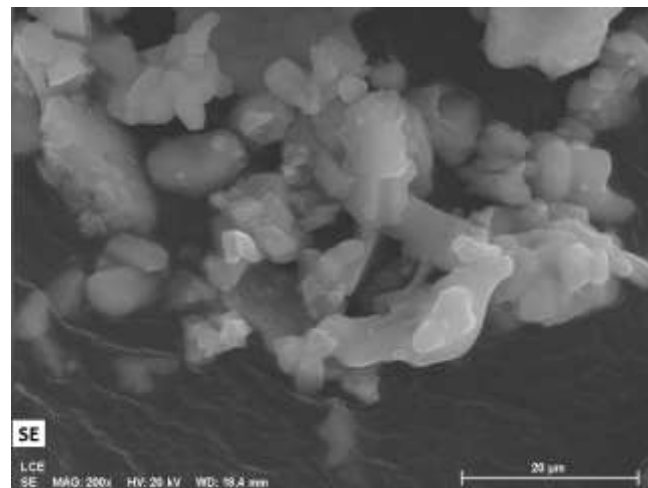


Figura 4.16: Mapeamento dos elementos K, Bi, Fe e O realizado na amostra SCS-0.5-ureia-750.

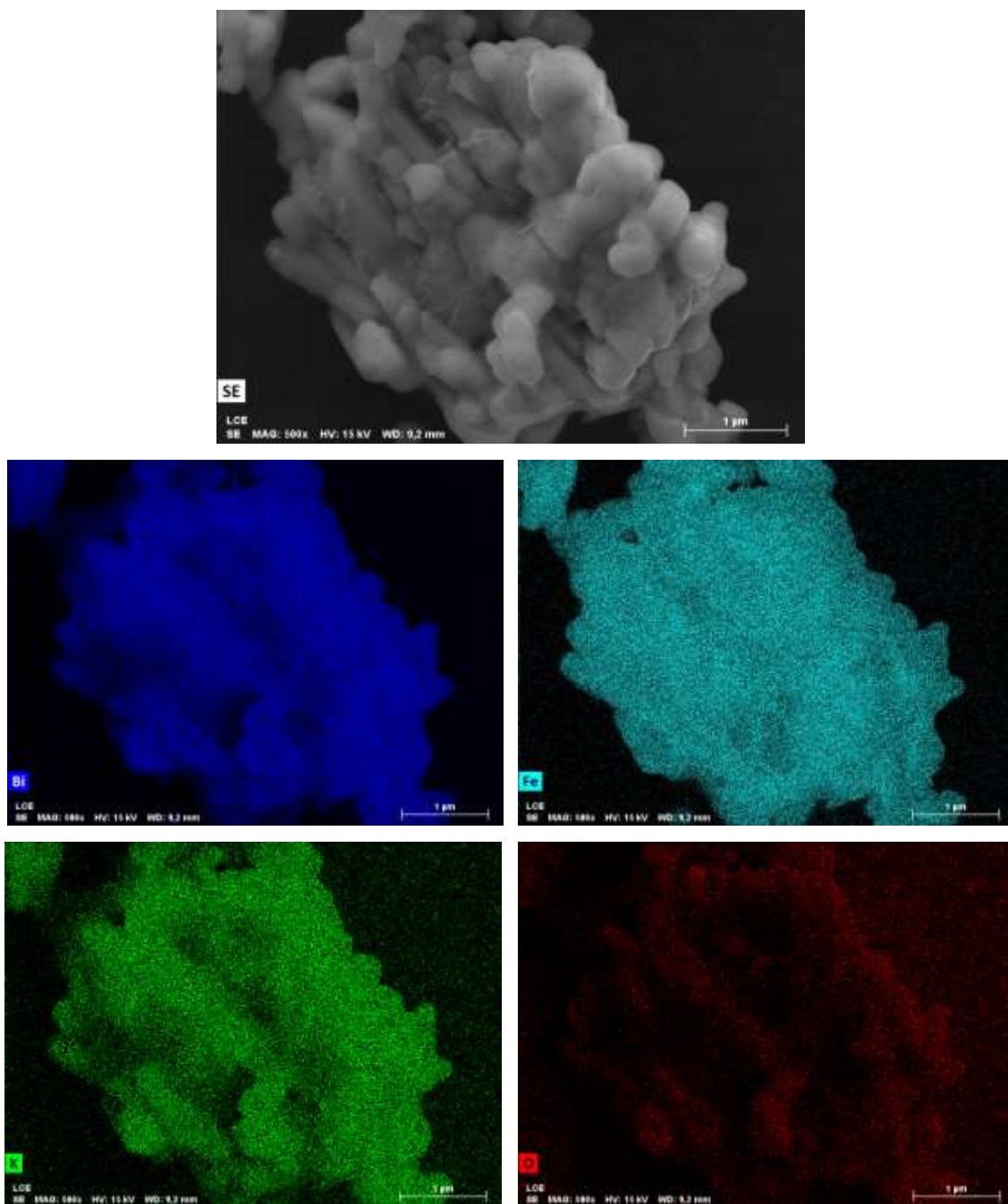


Figura 4.17: Mapeamento dos elementos K, Bi, Fe e O realizado na amostra SCS-0.5-citrico-750.

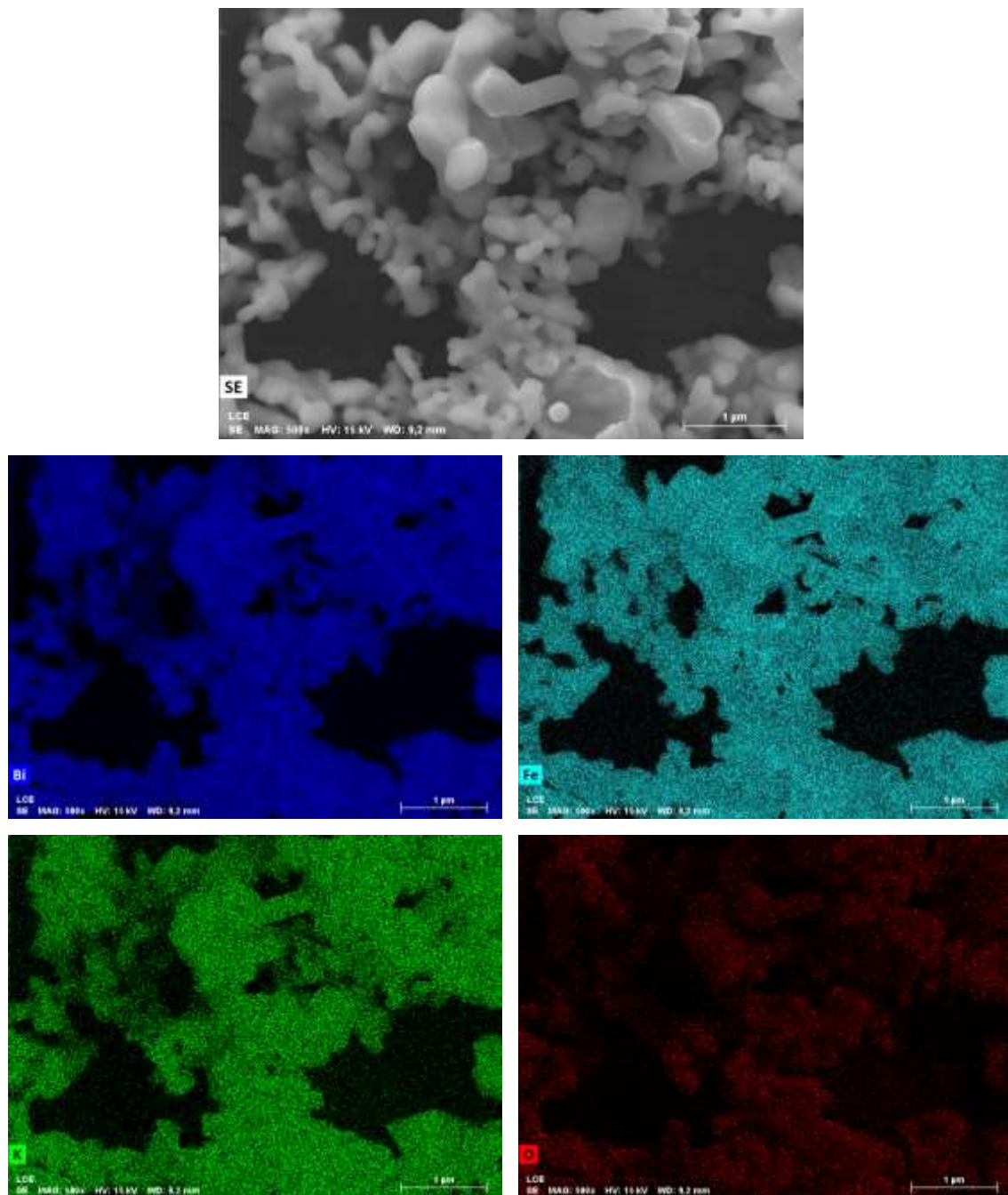


Figura 4.18: Mapeamento dos elementos K, Bi, Fe e O realizado na amostra SCS-1.0-mistura-750.

#### 4.1.6 Espectroscopia de absorção na região do Ultravioleta-Visível (UV-VIS) com reflectância difusa

O *band gap* de cada amostra calcinada foi avaliado e está representado em figuras. A Figura 4.19 representa a análise para as amostras SCS-0.5-ureia-750 e SCS-0.5-ureia-650, com isso é possível observar duas regiões de inflexão, a qual corresponde a um material com dois possíveis  $E_g$ , correspondendo as duas fases presentes nos difratogramas para cada condição. Com um ajuste gráfico nas duas regiões Figura 4.19a-b e por meio do gráfico de Tauc foi possível obter dois valores,  $E_{g1}$  e  $E_{g2}$ , para as duas condições de calcinação. Dessa forma, por meio de comparações com a literatura os valores próximos a 1.7 eV correspondem a fase KBFO e 2.2 eV corresponde a  $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$  [88,89].

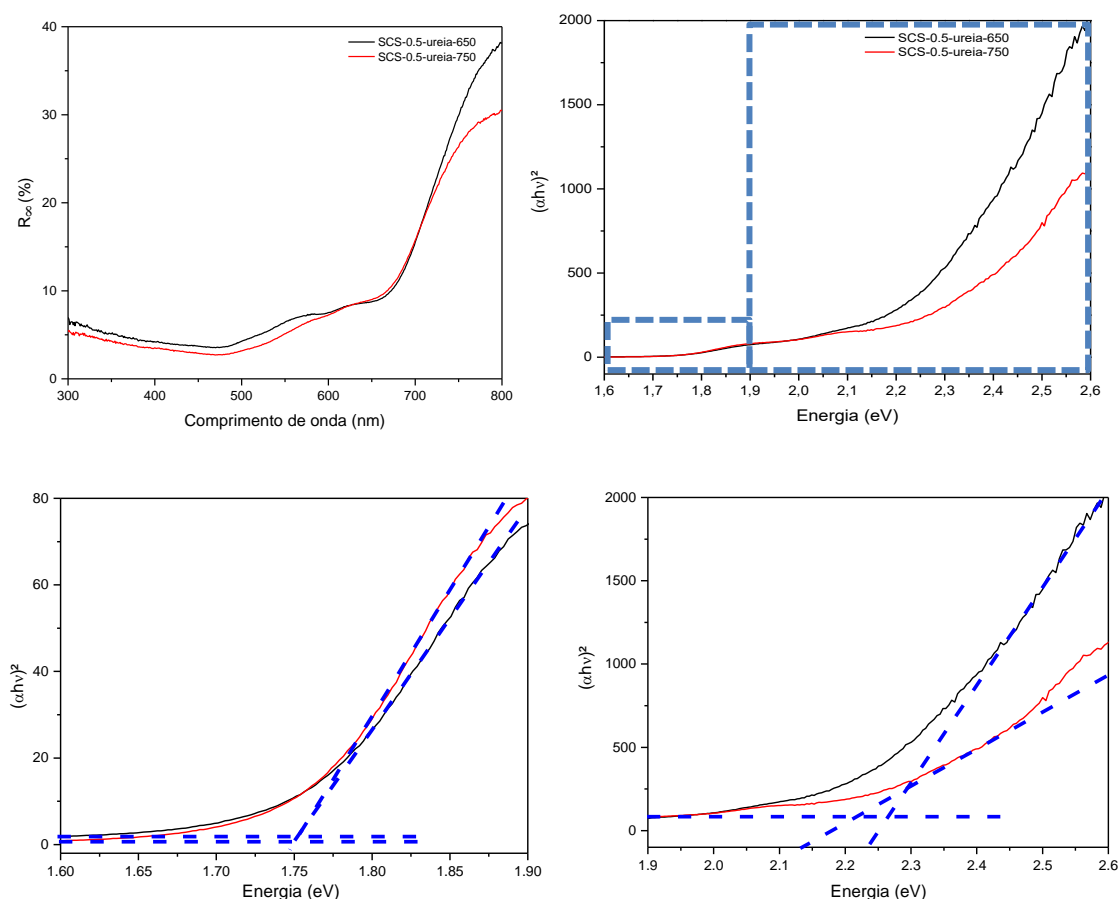


Figura 4.19: Gráficos de Tauc para as amostras SCS-0.5-ureia-750 e SCS-0.5-ureia-650.

Para os sistemas que contém ácido cítrico, Figura 4.20 e Figura 4.21, a presença de duas fases é perceptível, porém elas não foram identificadas nos difratogramas provavelmente devido à sensibilidade do equipamento, dessa forma foi obtido dois valores de  $E_g$ . Esse problema poderia ser contornado realizando um refinamento de Rietveld dos difratogramas, porém não foi o intuito desse trabalho, o qual pode ser realizado em trabalhos futuros. Da mesma forma, os valores de  $E_g$  se mantiveram próximos de 1.7 e 2.2 eV, todos os valores exatos estão mostrados na Tabela 4.5.

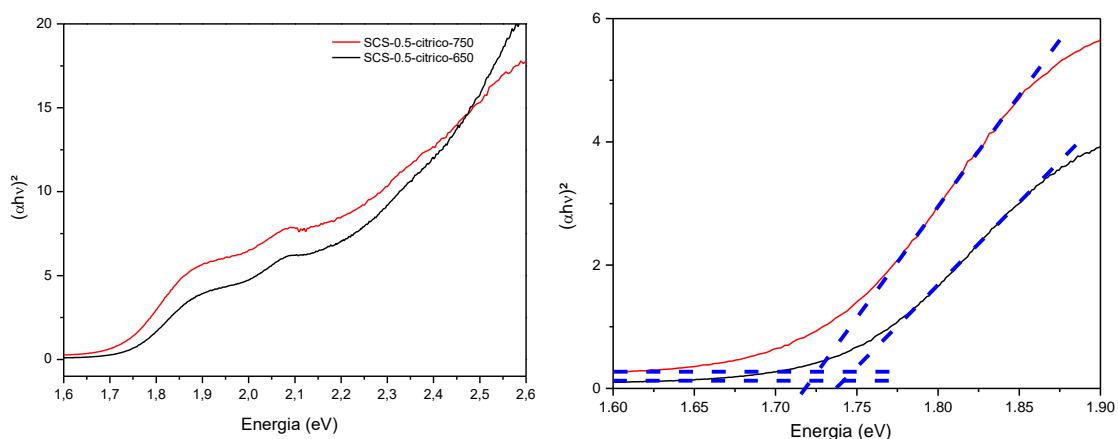


Figura 4.20: Gráficos de Tauc para as amostras SCS-0.5-citrico-750 e SCS-0.5-citrico-650.

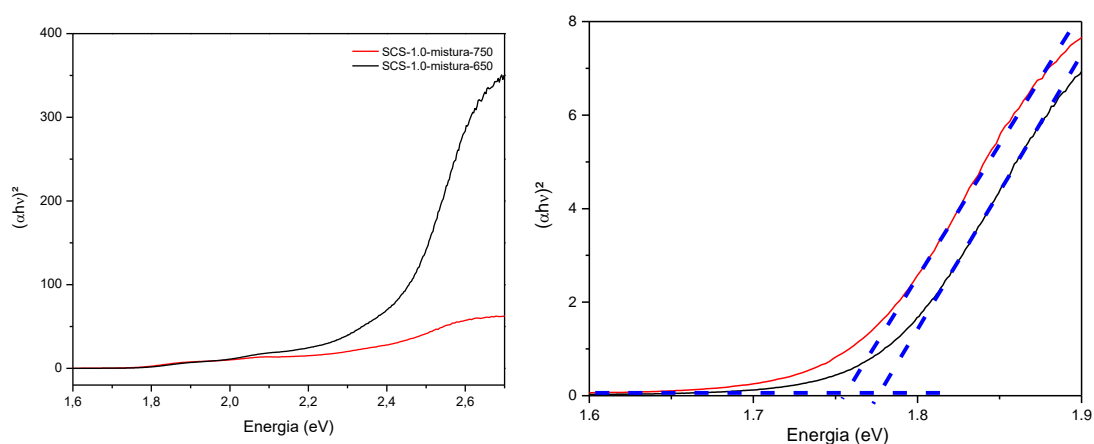


Figura 4.21: Gráficos de Tauc para as amostras SCS-mistura-750 e SCS-mistura-650.

Esse valor de aproximadamente  $1.7\text{ eV}$  é significativo comparado aos presentes na literatura representados na Tabela 2.1. Isto posto, é um bom valor para aplicações fotovoltaicas, já que para essas aplicações o limite teórico Schockley-Queisser está em torno de  $1.4\text{ eV}$ .

Tabela 4.5: Resumo dos  $E_g$  das amostras sintetizadas por combustão.

<b>Amostra</b>	<b><math>E_{g1}</math> (eV)</b>	<b><math>E_{g2}</math> (eV)</b>
<b>SCS-0.5-ureia-750</b>	1.75	2.15
<b>SCS-0.5-ureia-650</b>	1.75	2.20
<b>SCS-0.5-citrico-750</b>	1.72	2.10
<b>SCS-0.5-citrico-650</b>	1.74	2.20
<b>SCS-mistura-750</b>	1.76	2.26
<b>SCS-mistura-650</b>	1.77	2.40

## 4.2 PARTE II: Precursores poliméricos

### 4.2.1 Análise térmica

O *puff* obtido a partir da síntese foi submetido a uma análise térmica, Figura 4.22, assim com o aquecimento foram identificados dois picos endotérmicos (272°C e 312°C) acompanhados por uma perda de massa que continua até o fim da análise, isso deve-se a matéria orgânica restante da decomposição da rede polimérica formada durante a síntese. Em 400°C está presente um pico exotérmico, o qual corresponde ao início de cristalização das primeiras fases do sistema, já em 782°C está ocorrendo a decomposição de fases para a formação de outras.

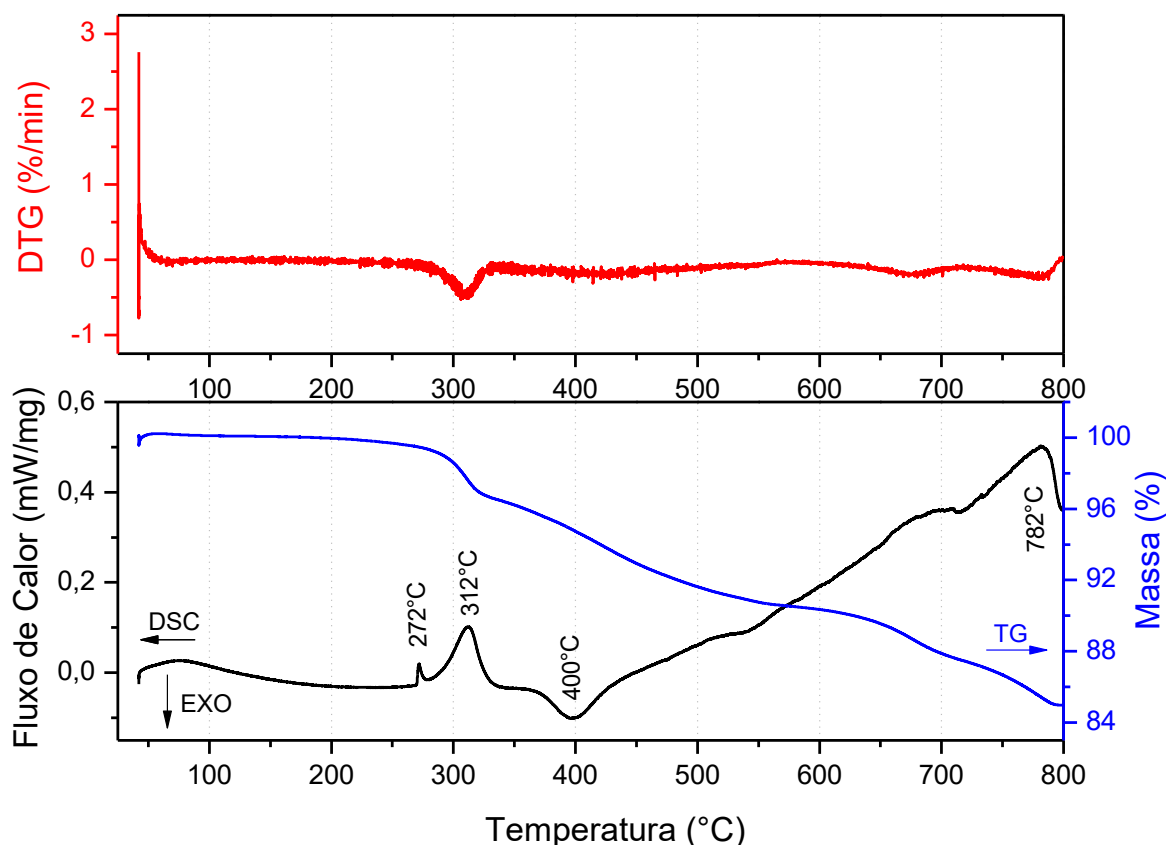


Figura 4.22: TG/DTG/DSC para o *puff* obtido.

Os pós calcinados tiveram a perda de massa avaliada após seu tratamento térmico. Assim, de 450 a 850 as perdas de massa foram

respectivamente de 4.50%, 4.18%, 15.10%, 11.25% e 13.40%, as quais foram obtidas experimentalmente pesando o pó tratado e antes de tratar termicamente.

#### 4.2.2 DRX do pó calcinado

A evolução da formação de fases a partir do *puff* com calcinações durante 1h em variadas temperaturas está representada na Figura 4.23. Obteve-se a fase de interesse acima de 650°C, sendo que na temperatura de 850°C foi obtido a fase  $\text{Bi}_{24}\text{FeO}_{40}$  (*ICSD-68627*), a qual, como já mencionada, é uma fase oriunda de decomposição. Para as temperaturas de 650°C e 750°C obteve-se a fase de interesse e abaixo dessas não foi possível cristalizá-la, já que provavelmente não se atingiu a energia de formação suficiente, cristalizando apenas as fases  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  (*ICSD-62979*) e  $\text{BiFeO}_3$  (*ICSD-75324*). Entre 650°C e 750°C observa-se pequenas diferenças entre os difratogramas, sendo que a mais nítida é a intensidade relativa dos picos, já que 750°C propicia uma melhor cristalização da fase e conseqüentemente detalhando e intensificando os picos.



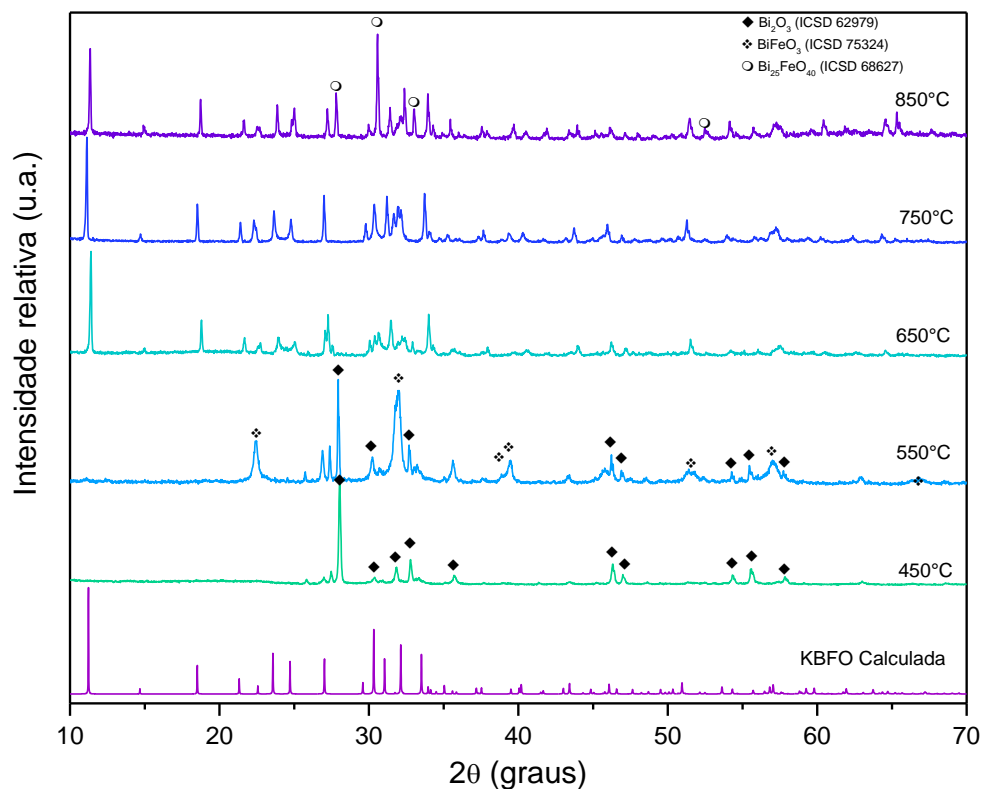


Figura 4.23: Difratoograma de raios X para as condições de calcinação para o método dos precursores poliméricos para a obtenção da KBFO.

Com a Equação de Scherrer foi possível calcular o tamanho de cristalito para as condições que a fase foi formada, os valores estão apresentados na Tabela 4.6. Os cristalitos tiveram seus tamanhos na escala nanométrica, cuja característica pode levar a formação de pequenos tamanhos de partículas.

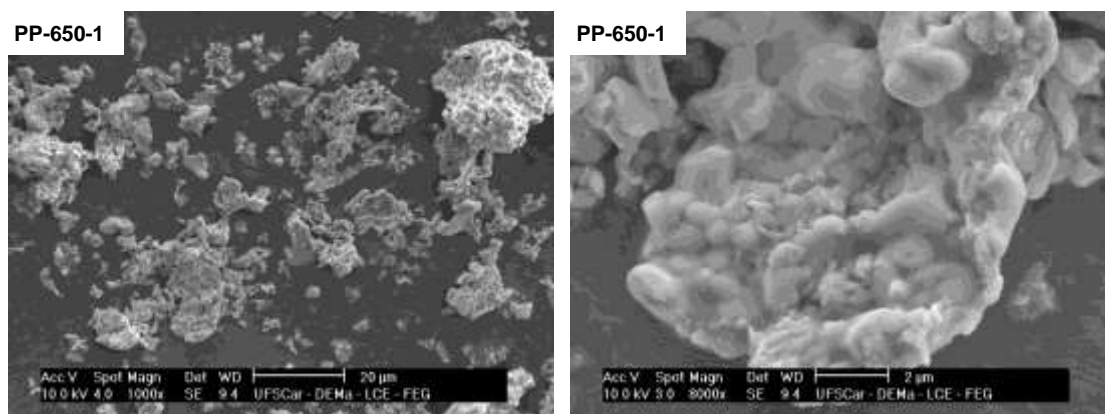
Tabela 4.6: Tamanho médio de cristalito ( $T_c$ ) para as amostras obtidas pelo método dos precursores poliméricos calcinadas em diferentes temperaturas.

Amostra	$T_c$ (nm)
PP-650-1	$83,80 \pm 1.67$
PP-750-1	$79,28 \pm 7.23$

### 4.2.3 Morfologia dos pós

Na Figura 4.24, estão representadas as micrografias dos pós calcinados durante 1h, é visível a formação de grandes aglomerados típico de sínteses que envolvem precursores poliméricos, poucas diferenças são notadas entre as morfologias de ambas as temperaturas de calcinação. Em comparação com a SCS, pode-se observar tamanho de partículas e aglomerados menores, pois, como já dito, a combustão tem um caráter instável o que leva a formação de partículas maiores, aglomerados maiores e ainda agregados com a pré sinterização das partículas.

No estudo de Nonato *et al.* [44] a síntese Pechini também foi utilizada, porém não há relato que foi realizada em pH básico, mesmo assim as morfologias obtidas se assemelham com a desse trabalho.



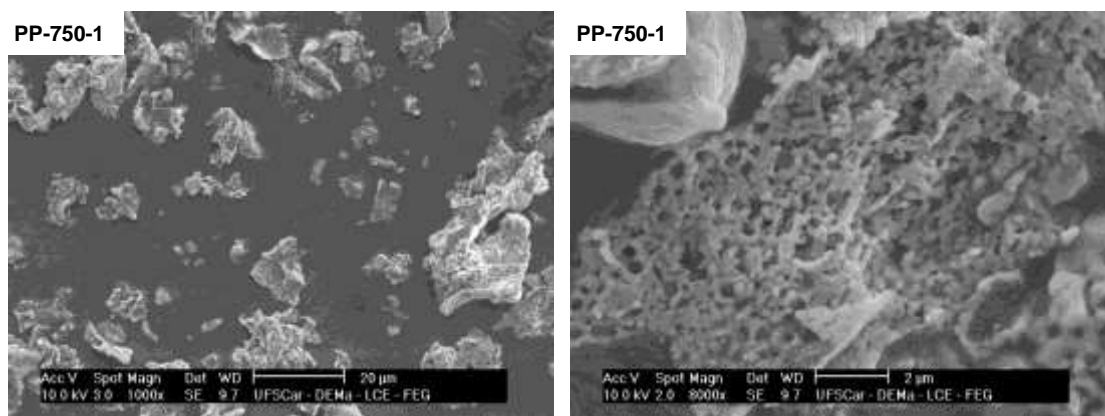


Figura 4.24: Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura de pós preparados pelo método dos precursores poliméricos, calcinados em 650°C e 750°C durante 1h.

Para verificar a homogeneidade da distribuição dos elementos foi realizado o mapeamento dos mesmos, com isso é possível analisar uma boa homogeneidade do pó calcinado em 750°C, Figura 4.25. Para o calcinado a 650°C também se obteve-se boa homogeneidades, porém está apresentada no Apêndice A.

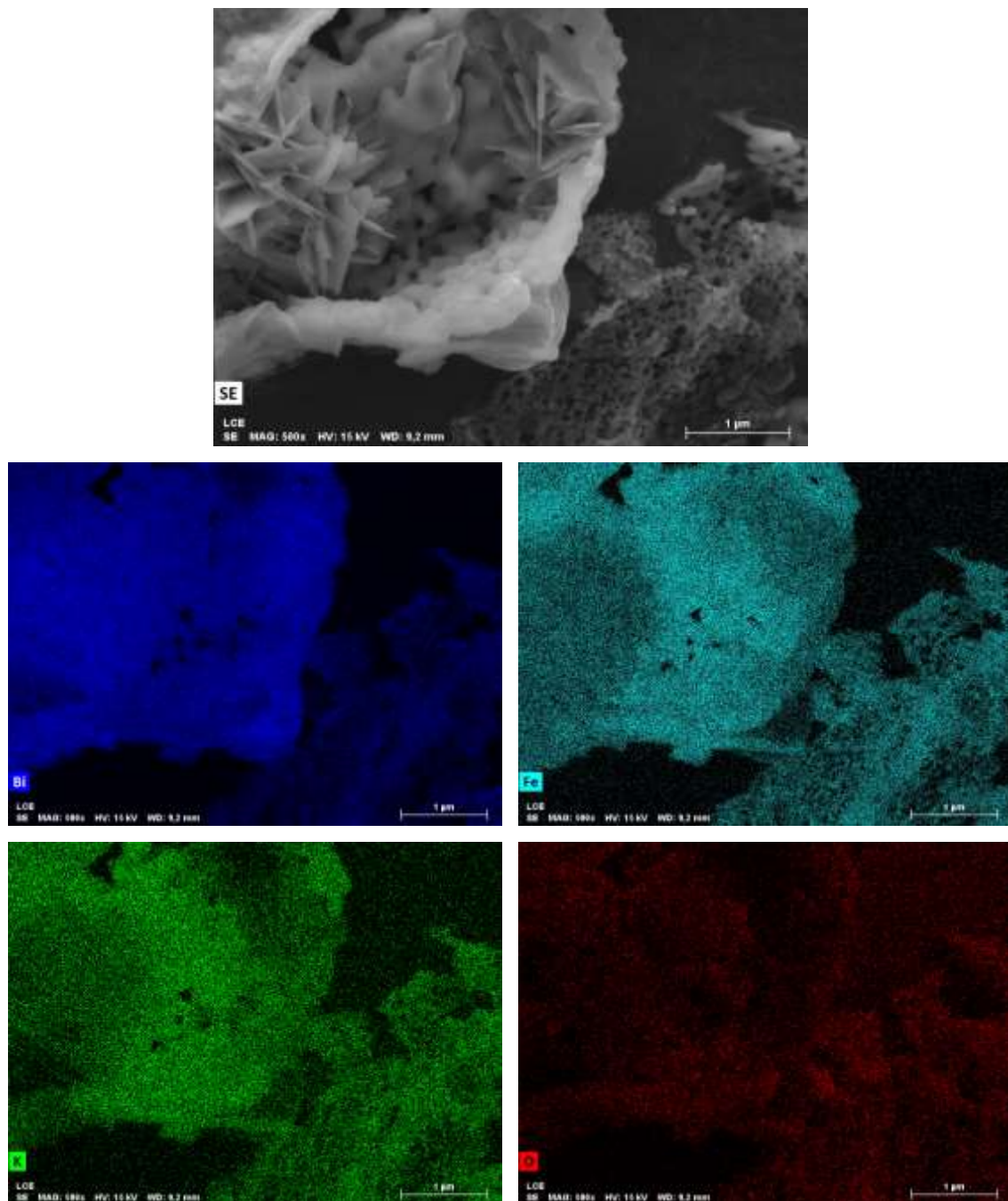


Figura 4.25: Mapeamento dos elementos K, Bi, Fe e O realizado na amostra PP-750-1.

#### 4.2.4 Espectroscopia de absorção na região do Ultravioleta-Visível (UV-VIS) com reflectância difusa

Para o método dos precursores poliméricos foram escolhidas para as medidas de  $E_g$ , as duas melhores condições e as que não apresentaram fases secundárias, dessa forma, a Figura 4.26 representa os gráficos de Tauc para a amostra PP-650-1 e PP-750-1. É observado que a amostra com tratamento térmico de 650°C ainda apresenta algumas mudanças sutis de inclinações na curva, as quais podem ser devido à presença de fases secundárias não detectadas nos difratogramas anteriores. Já a amostra tratada termicamente em 750°C não apresenta nenhuma mudança de inclinação na curva, característica positiva, pois dentro dos limites dos equipamentos não foram detectadas fases secundárias. No apêndice B estão representadas as figuras que complementam a análise.

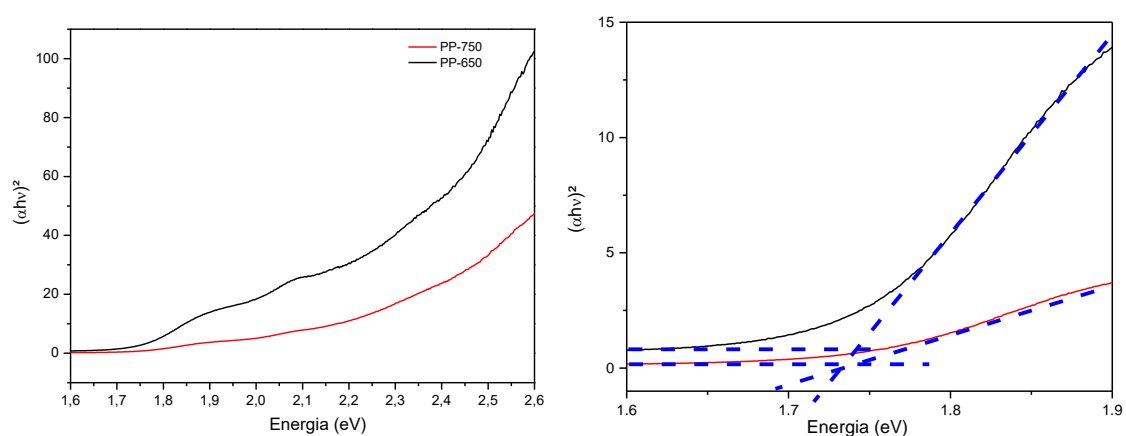


Figura 4.26: Gráficos de Tauc para as amostras PP-650-1 e PP-750-1.

Na Tabela 4.7 estão apresentados os valores dos  $E_g$  das duas condições de calcinação, como mencionado a amostra calcinada a 650°C apresenta um resquício de fase secundária, mostrando um  $E_{g2}$  que corresponde a fase  $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$  (ICSD-20067), para a amostra calcinada a 750°C não foi detectado presença de fases secundárias, sendo que, dentro dos limites experimentais, ela está homogênea e monofásica.

Tabela 4.7: Resumo dos  $E_g$  das amostras sintetizadas pelo método dos precursores poliméricos calcinadas em diferentes temperaturas.

<b>Amostra</b>	<b><math>E_{g1}</math> (eV)</b>	<b><math>E_{g2}</math> (eV)</b>
<b>PP-650-1</b>	1.74	2.1
<b>PP-750-1</b>	1.74	-----

### 4.3 PARTE III: Síntese hidrotérmica

#### 4.3.1 Simulação da estrutura ortorrômbica e seu padrão de difração

A estrutura ortorrômbica, assim como a monoclinica, foi simulada com o auxílio do software VESTA® e os parâmetros contidos no trabalho de Zhang *et al.* [9], dessa forma, foi possível gerar o padrão de difração teórico para essa estrutura. Na Tabela 4.8 estão apresentadas as posições utilizadas, os parâmetros de rede e o grupo espacial utilizado para a montagem da estrutura teórica e na Figura 4.27 está representada a estrutura e o difratograma.

Tabela 4.8: Parâmetros utilizados para a simulação da estrutura ortorrômbica e o difratograma da KBFO [9].

Átomo	Ocupação	X (Å)	Y(Å)	Z(Å)
Fe1	1.0	0.23872	0.5890	0.2751
Fe2	1.0	0.30603	0.4112	0.7757
Bi	1.0	0.0231	0.334742	0.24945
K	1.0	0.23872	0.86449	0.2476
O1	1.0	1.018	0.6412	0.251
O2	1.0	0.307	0.5292	0.9835
O3	1.0	0.238	0.4753	0.5073
O4	1.0	0.1768	0.2940	0.915
O5	1.0	0.3746	0.7060	0.408
Grupo espacial: $P2_1cn$ ; N° 33; a=7.9841 Å; b= 11.8192 Å; c=5.7393 Å;				

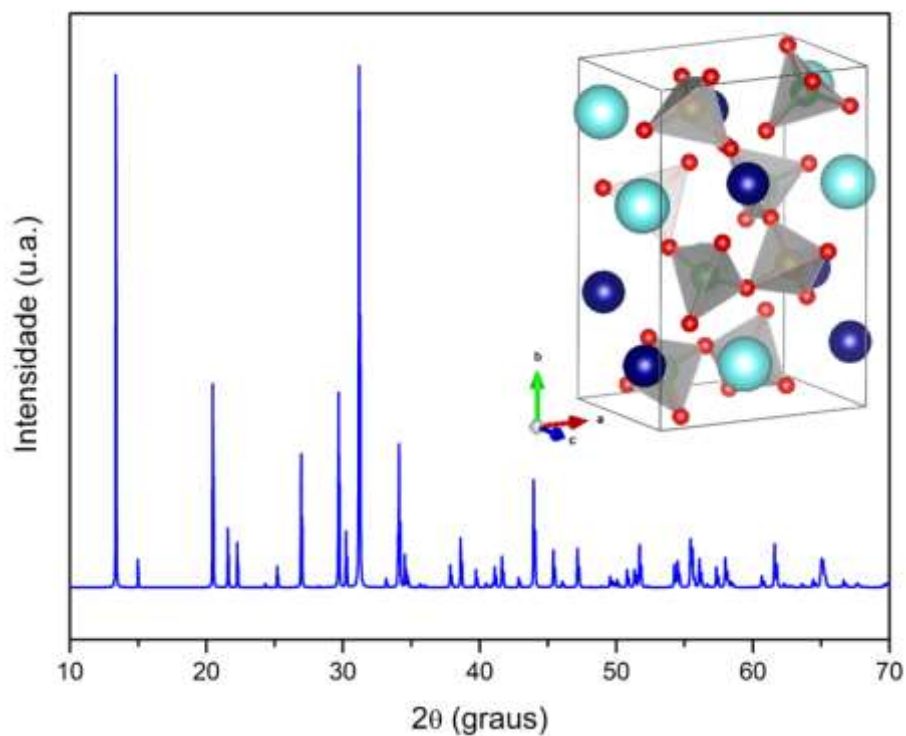


Figura 4.27: Difratoograma gerado pelo software VESTA® e a estrutura ortorrômbica da KBFO, onde as esferas azuis claras, azuis escuras, vermelhas e amarelas representam respectivamente os átomos de K, Bi, O e Fe.

Para a estrutura ortorrômbica, o pico característico, é de  $13.3^\circ$  aproximadamente, correspondente ao plano de (110).

#### 4.3.2 Análise térmica

Para a verificação das transformações de fase que poderiam estar presentes na amostra foi realizada uma análise térmica, Figura 4.28, já que a literatura indica que há uma transformação de fase irreversível da estrutura ortorrômbica para a monoclínica em aproximadamente  $576^\circ\text{C}$  [9].



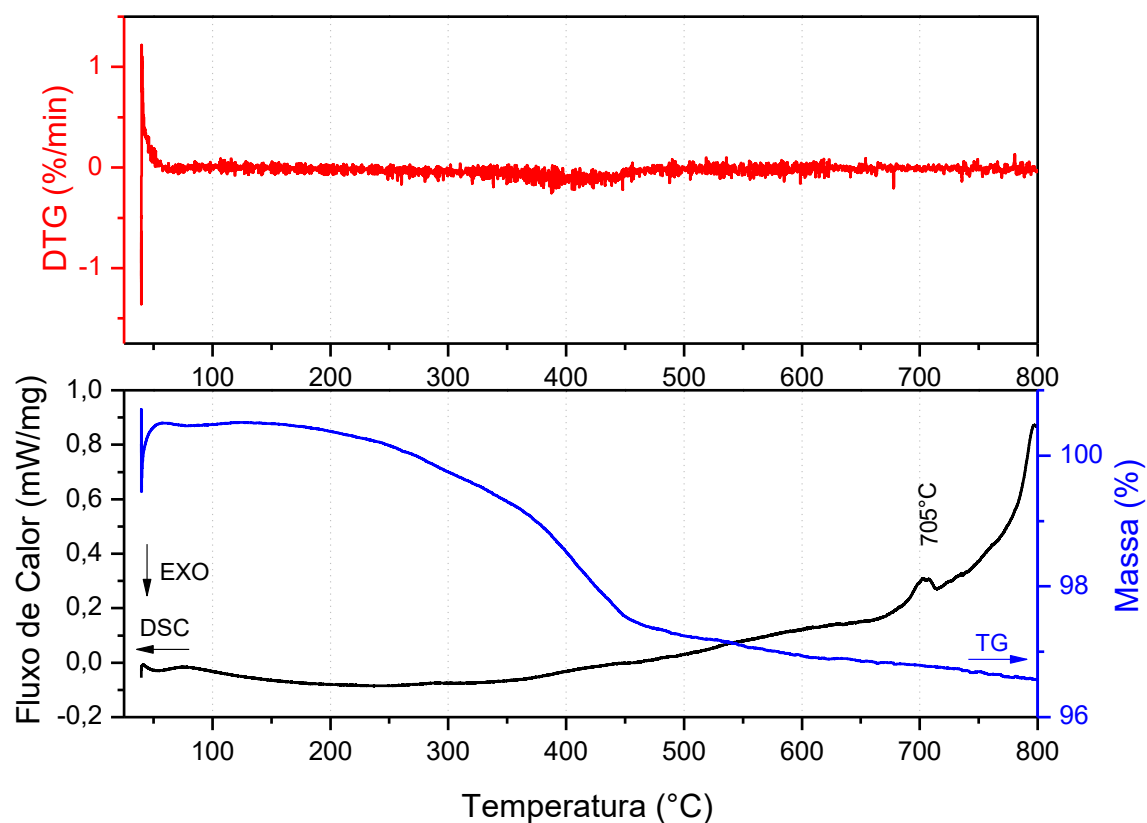


Figura 4.28: TG/DTG/DSC para a amostra SH-70-220-72.

Nota-se apenas uma perda de massa na amostra e um evento térmico de origem endotérmica por volta de 705°C já mencionado anteriormente na SCS, o qual pode estar relacionado a alguma decomposição de fase. Porém, não foi observada nenhuma transição de fase no aquecimento.

### 4.3.3 DRX

A formação da fase desejada foi avaliada pelos difratogramas da Figura 4.29 e Figura 4.30, para diferentes tempos de reação à 220°C com fator de preenchimentos de 70%. Os picos foram indexados com auxílio do difratograma simulado apresentado na Figura 4.29.

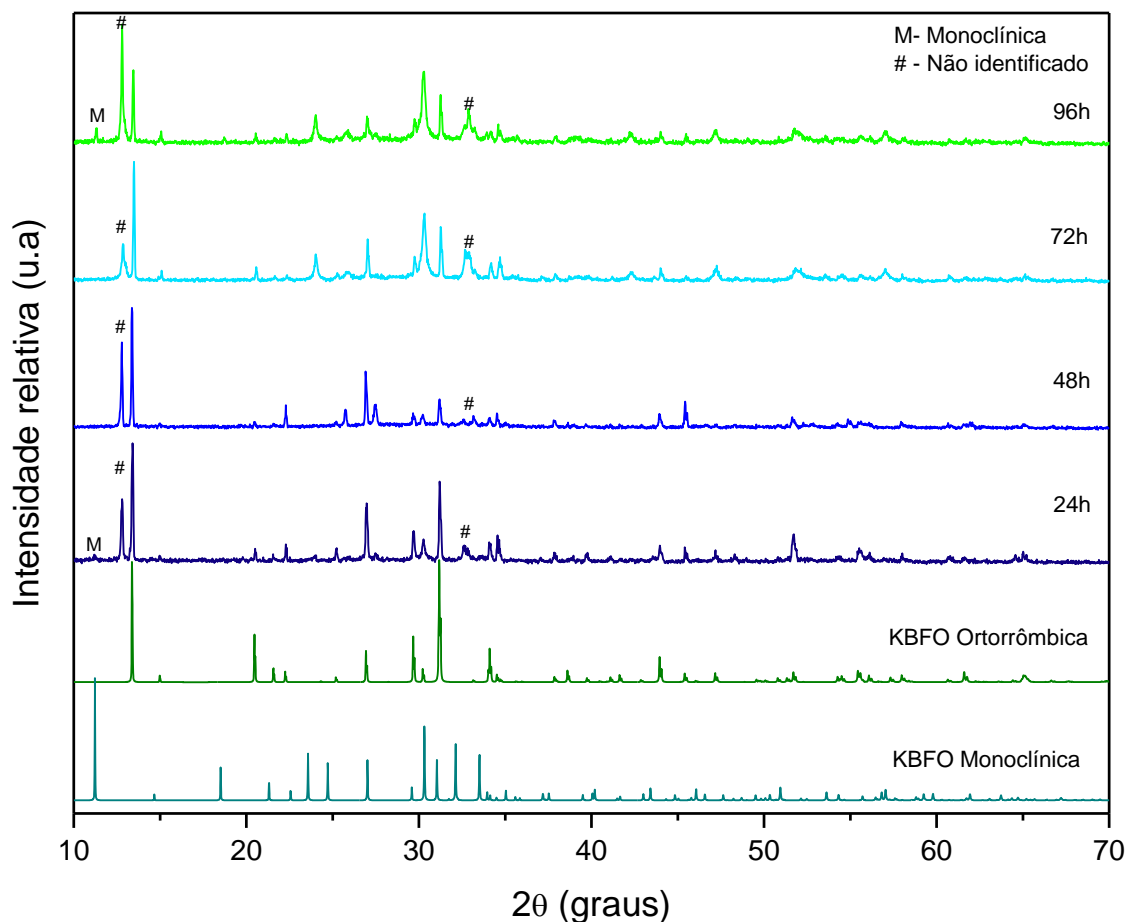


Figura 4.29: Difratoogramas de raios X para os pós preparados por síntese hidrotérmica com fator de preenchimento em 70% e 220°C com variações de tempos de reação.

Com o difratograma acima, é possível observar que o tempo foi responsável para a formação de um pico de maior intensidade de uma fase desconhecida, provavelmente algum desvio estequiométrico, e ainda a formação da fase monoclinica conjuntamente com a ortorrômbica. Porém em todos os tempos esse pico se persistiu, sendo de menor intensidade para a amostra sintetizada a 72h. Com a variação do fator de preenchimento obteve-se os difratograma da Figura 4.30, da mesma forma, os picos presentes nas amostras interiores se mantiveram, porém a fase monoclinica não se desenvolveu em nenhuma das amostras.

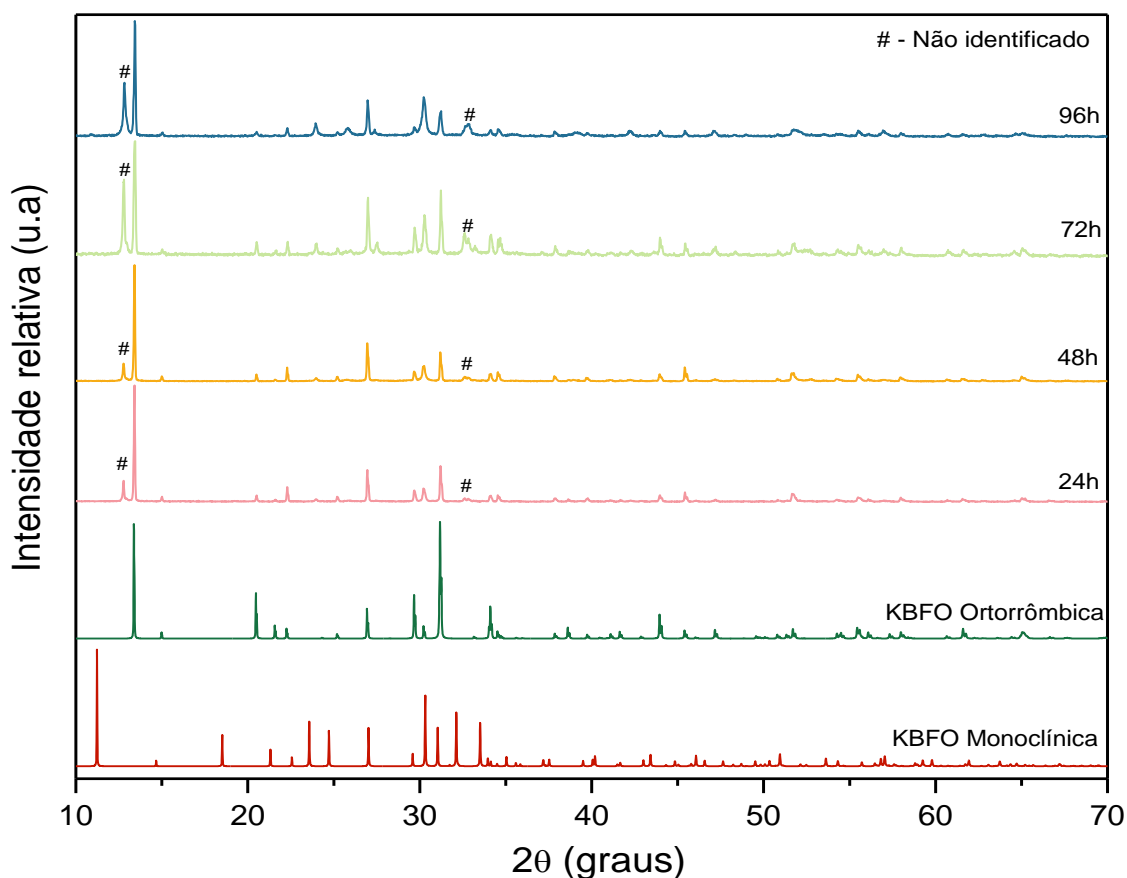


Figura 4.30: Difractogramas de raios X para os pós preparados por síntese hidrotérmica com fator de preenchimento em 80% e 220°C com variações de tempos de reação.

A Tabela 4.9 representa os tamanhos médios dos cristalitos obtidos para todas as amostras sintetizadas pela síntese hidrotérmica, vale salientar que se considerou apenas os três picos de maiores intensidades da fase de interesse, ou seja, desconsiderou-se a fase desconhecida. Não houve uma influência do tempo no tamanho médio, porém um maior fator de preenchimento leva a um ligeiro aumento dos mesmos. Porém, devido à morfologia variada obtidas, como será visto na seção seguinte, obteve-se um elevado desvio padrão, o qual pode ser interpretado como uma heterogeneidade do sistema.

Tabela 4.9: Tamanho médio de cristalito (Tc) para as amostras obtidas pela síntese hidrotérmica com diferentes condições de reação.

<b>Amostra</b>	<b>Tc (nm)</b>
<b>SH-70-220-24</b>	75.63 ± 13.64
<b>SH-70-220-48</b>	85.76 ± 16.13
<b>SH-70-220-72</b>	73.27 ± 17.73
<b>SH-70-220-96</b>	92.11 ± 45.03
<b>SH-80-220-24</b>	85.81 ± 16.42
<b>SH-80-220-48</b>	97.47 ± 11.07
<b>SH-80-220-72</b>	81.46 ± 21.21
<b>SH-80-220-96</b>	81.05 ± 18.79

#### **4.3.4 Morfologia dos pós**

Os pós provindos da síntese hidrotérmica tiveram sua morfologia avaliada, as micrografias para o sistema com fator de preenchimento de 70% e 80% estão apresentadas na Figura 4.31 e Figura 4.32. Observa-se que em todas as amostras, independentemente do tempo de síntese, morfologias do tipo hexagonais e barras estavam presentes entre as partículas, é comum a formação dessas estruturas regulares na síntese hidrotérmica. Porém com o aumento do tempo mais dessas estruturas se formaram para os dois fatores de preenchimento.

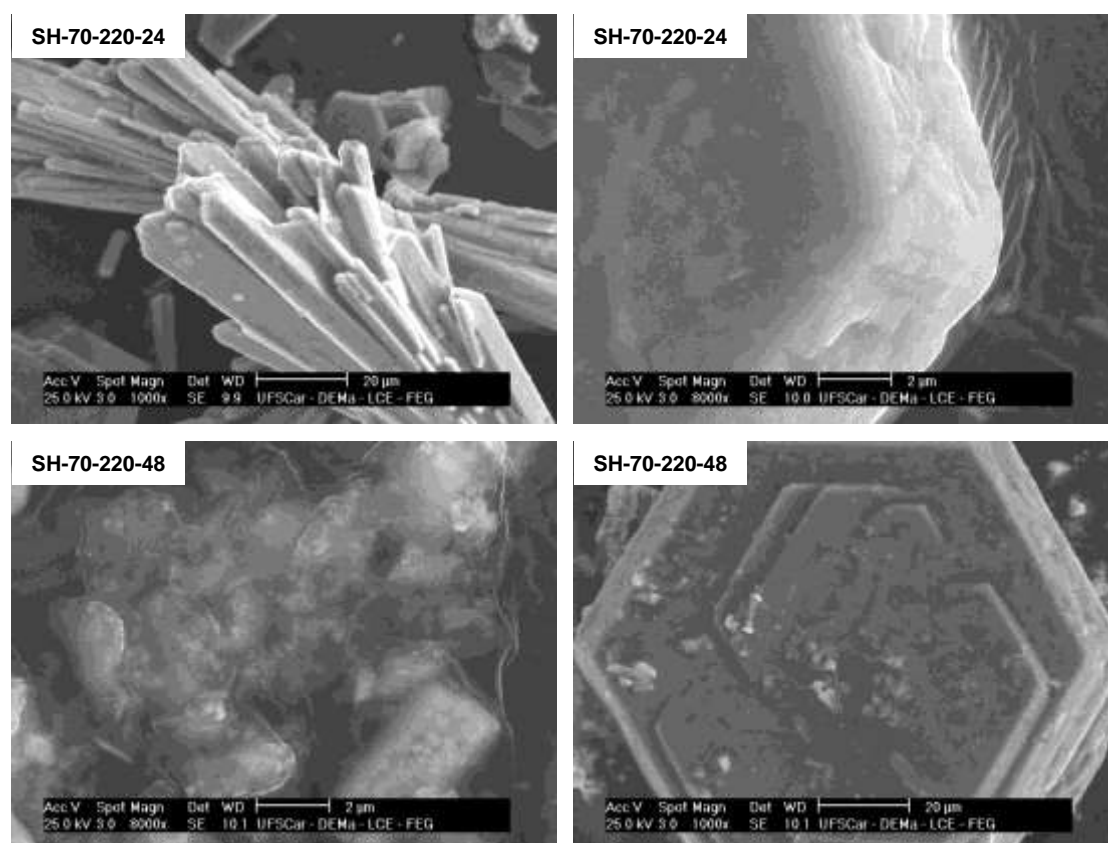


Figura 4.31: Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura para a amostra SH-70-220-72 sintetizada pelo método hidrotermal em diferentes tempos. (Continua)

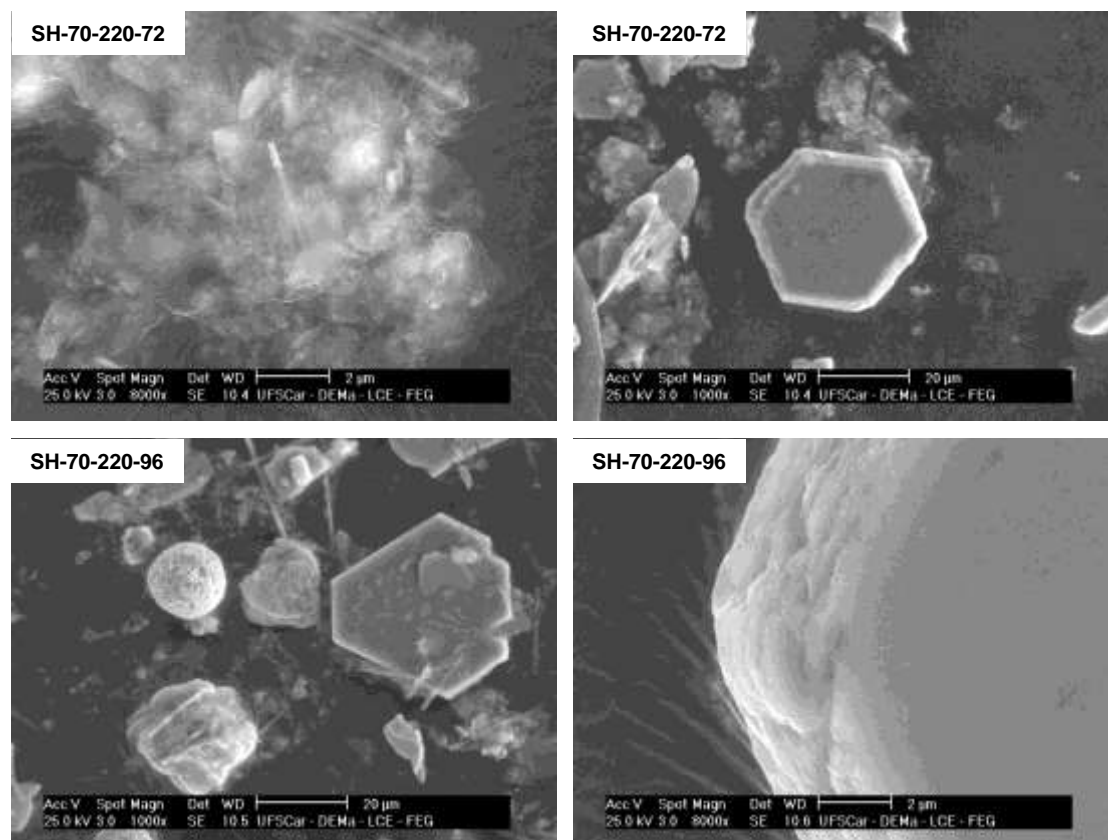


Figura 4.31: Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura para a amostra SH-70-220-72 sintetizada pelo método hidrotermal em diferentes tempos. (Conclusão)

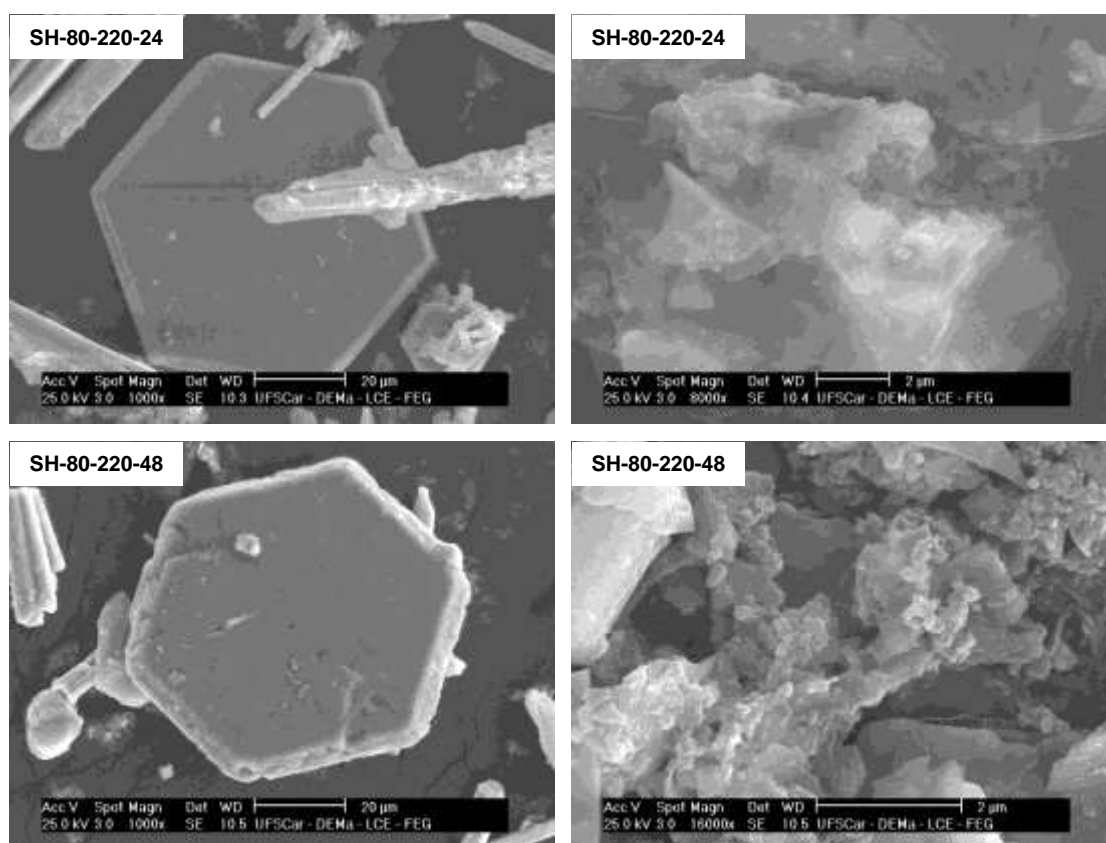


Figura 4.32: Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura para a amostra SH-80-220-72 sintetizada pelo método hidrotermal em diferentes tempos. (Continua)

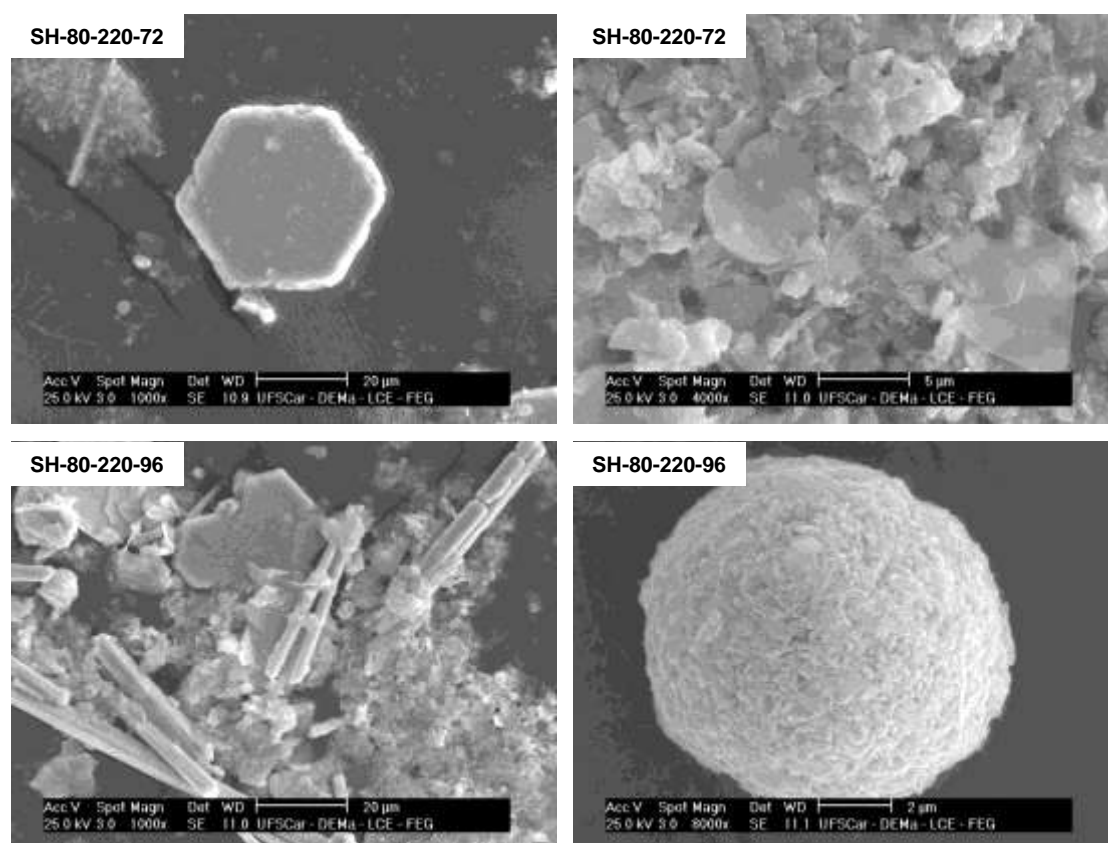


Figura 4.32: Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura para a amostra SH-80-220-72 sintetizada pelo método hidrotermal em diferentes tempos. (Conclusão)

Com o intuito de verificar a distribuição e homogeneidade dos elementos nas diferentes morfologias encontradas realizou-se o mapeamento EDS dos elementos, Figura 4.33 e Figura 4.34, com isso foi possível verificar a existências de heterogeneidades nas diferentes morfologias, sendo que nas hexagonais há uma deficiência do elemento bismuto e em alguns pontos excesso de bismuto, esse fato pode estar correlacionado com os picos não identificados nos difratogramas anteriores. Já as barras e as partículas apresentam ambas uma distribuição relativamente melhor dos elementos. Essa heterogeneidade pode estar advinda das condições de síntese, como por exemplo a falta de agitação no reator enquanto ocorre a reação ou aos elevados tempos de síntese. Vale salientar que morfologia do tipo barras já foram encontradas em estudos anteriores da KBFO [41,45], dessa forma, investigações de forma mais



quantitativas necessitam ser feita para avaliar se a estequiometria está correta nessa morfologia.

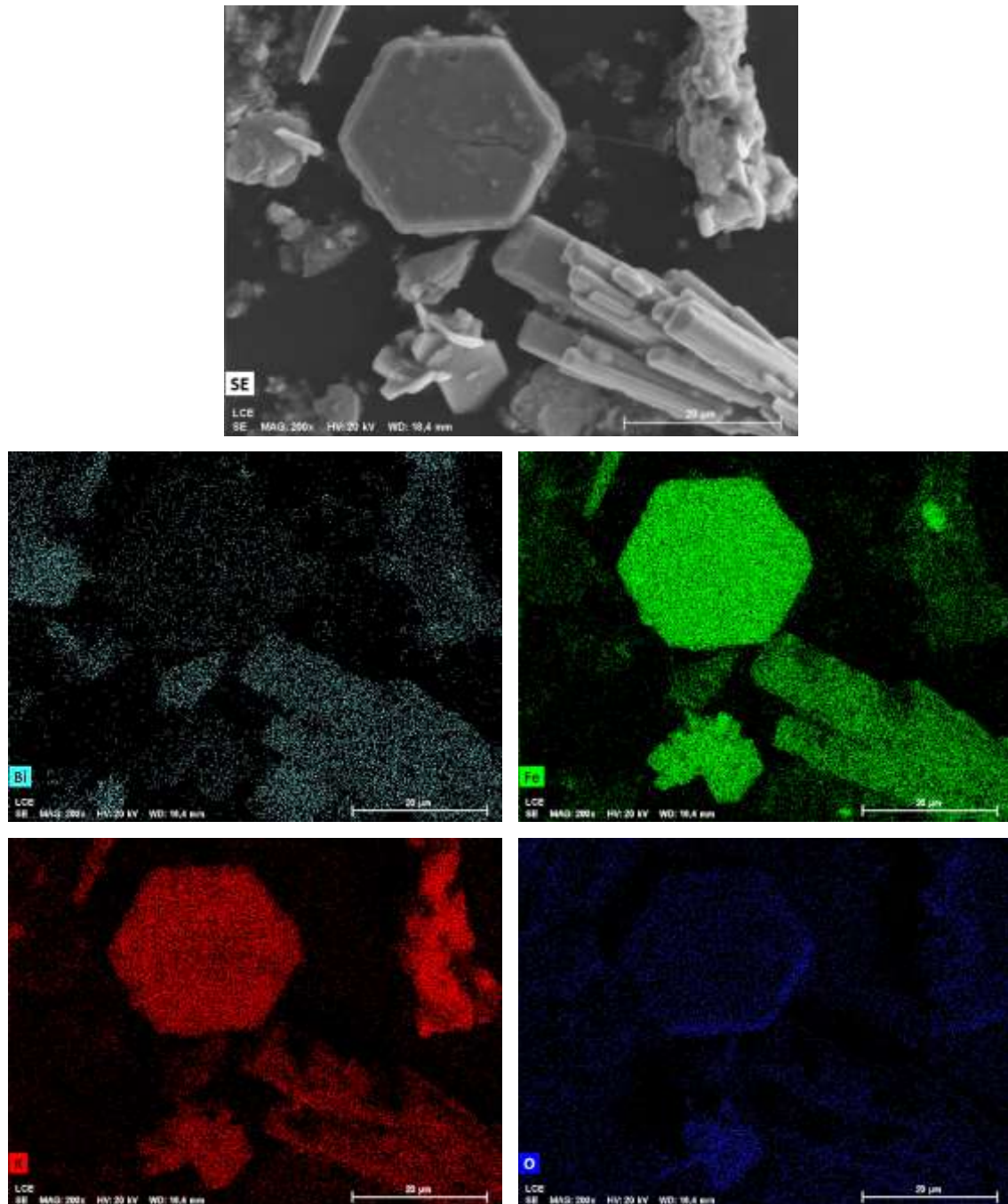


Figura 4.33: Mapeamento dos elementos K, Bi, Fe e O realizado na amostra SH-70-220-72.

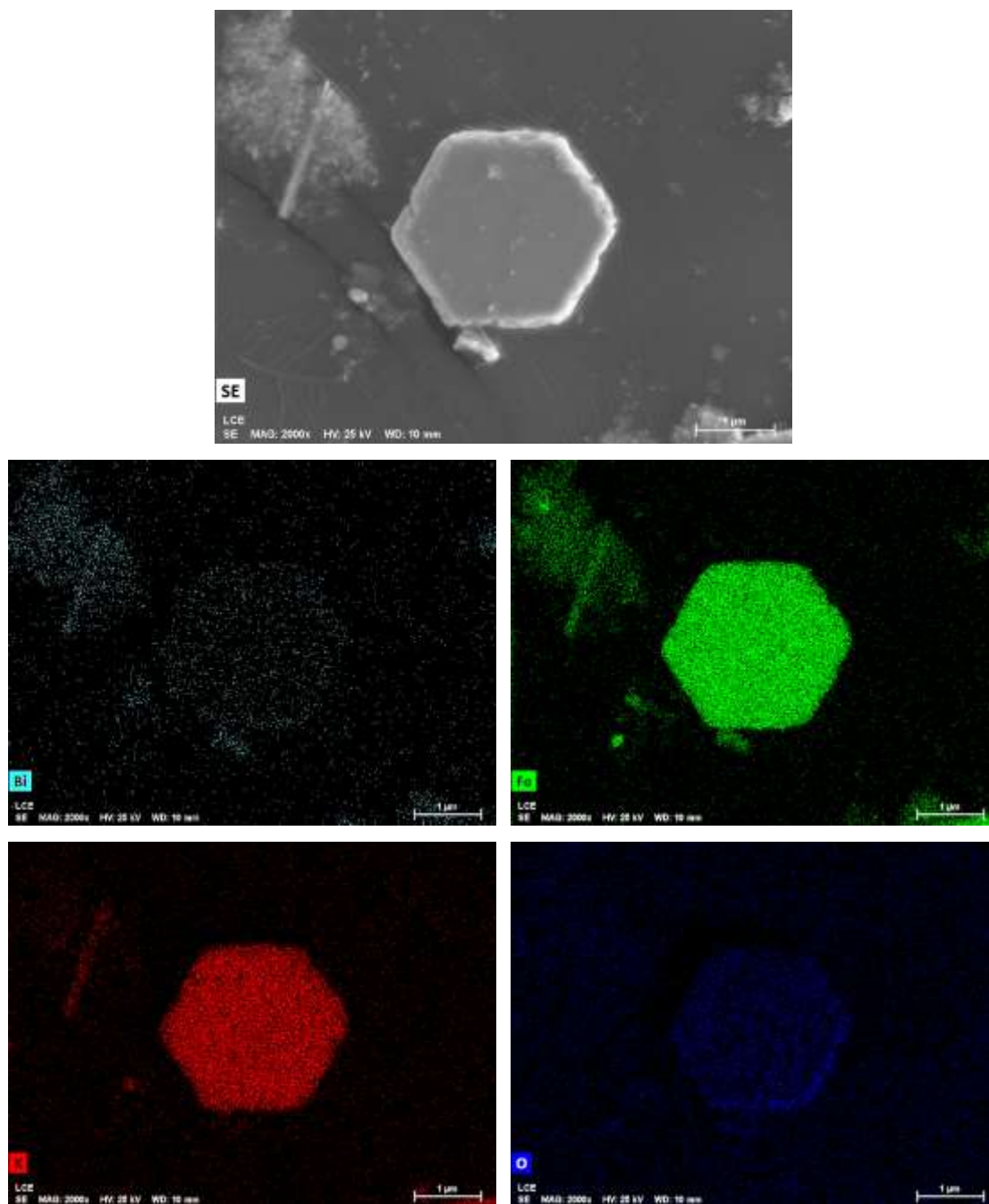


Figura 4.34: Mapeamento dos elementos K, Bi, Fe e O realizado na amostra SH-80-220-72.

### 4.3.5 Espectroscopia de absorção na região do Ultravioleta-Visível (UV-VIS) com reflectância difusa

Para a síntese hidrotérmica selecionou-se a condição de 72h para a avaliação de seu *band gap* para uma possível comparação com a literatura, onde Zhang *et al.* [9] realizou a síntese nesse tempo, assim os dois fatores de preenchimentos foram avaliados conforme mostra a Figura 4.35.

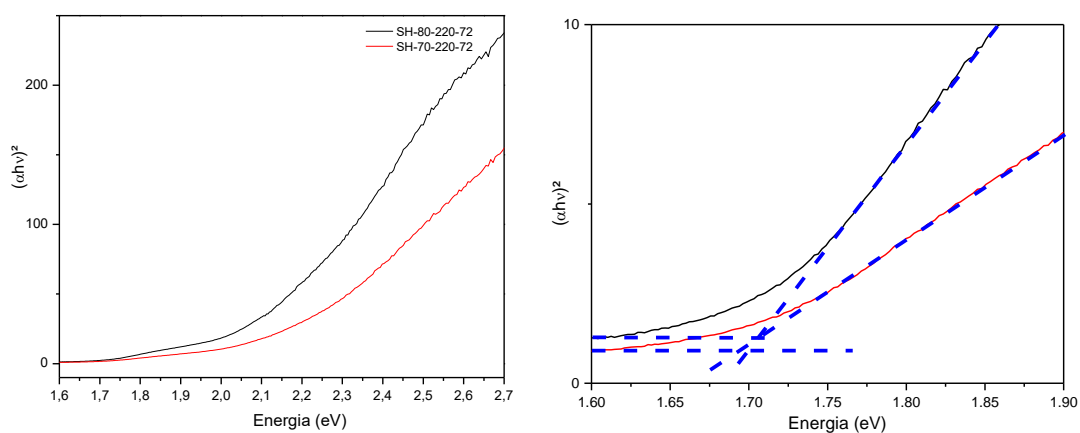


Figura 4.35: Gráficos de Tauc para as amostras SH-70-220-72 e SH-80-220-72.

Os gráficos complementares estão representados no apêndice B. Na Tabela 4.10 estão os *band gaps* obtidos, sendo que foram compatíveis com o da literatura, porém no trabalho de Zhang *et al.* [9] o valor para a geometria ortorrômbica foi de 1.59 eV. Com tal resultado, constata-se que há apenas uma pequena diferença entre os *band gaps* das geometrias das estruturas.

Com a curva completa representada no apêndice B é possível observar que há a presença duas inclinações diferentes, sinal que existe uma fase secundária a qual não foi possível identificar com a base de dados *X'Pert HighScore Plus*®.

Tabela 4.10: Resumo dos  $E_g$  das amostras de KBFO sintetizadas pelo método hidrotérmico com diferentes fatores de preenchimento.

<b>Amostra</b>	<b><math>E_{g1}</math> (eV)</b>	<b><math>E_{g2}</math> (eV)</b>
<b>SH-70-220-72</b>	1.69	2.10
<b>SH-80-220-72</b>	1.71	2.16

## 5 CONCLUSÕES

Nesse trabalho, diferentes rotas de síntese químicas foram empregadas e avaliadas, visando a aplicação fotovoltaica, de forma que dentro de todas as condições experimentais abordada os métodos de síntese foram eficazes para a produção da perovskita. Porém a rota hidrotérmica demanda um elevado tempo para a síntese e deve-se estudá-la de maneira mais profunda. Já a síntese via combustão em solução e a pelo método dos precursores poliméricos se mostraram mais reprodutivas, sendo que a segunda apresenta um maior controle reacional e ainda pode ser utilizada para a produção de resinas para a confecção de filmes finos.

Em relação a SCS a utilização de ácido cítrico como combustível e na mistura com ureia atuou de maneira a controlar a reação, de forma que diminuiu os agregados presentes, as fases secundárias presentes no DRX, diminuição do tamanho médio de cristalito e conseqüentemente nos tamanhos de partículas. Já para o método dos precursores poliméricos foi possível obter a 750°C um sistema monofásico, dentro das condições experimentais e limites dos equipamentos, ainda se obteve um pó fácil de desaglomerar e com pequeno tamanho médio de cristalito. A síntese hidrotérmica se mostrou difícil de ser ajustada, demandando elevados tempos, morfologia diversas, contradições com a literatura e presença de fases não identificadas. Em termos de *band gap*, para todas as condições estudadas, foi possível obtê-lo compatível com o da literatura.

Em suma, os métodos de síntese se mostraram eficientes para a formação da perovskita desejada, porém o que se destacou foi o método dos precursores poliméricos, pois alinha simplicidade e formação de um sistema monofásico, já que fases secundárias podem promover a recombinação dos pares portadores de carga para a aplicação investigada. Conseqüentemente, devido ao valor de 1.7 eV obtido, essa fase apresenta um grande potencial para aplicações fotovoltaicas, porém estudos futuros são necessários para avaliar sua eficiência de conversão.



## 6 SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS

São algumas sugestões para trabalhos futuros:

- a) Avaliar outros parâmetros para o método dos precursores poliméricos como: outros precursores poliméricos, outras condições de pH e tempo;
- b) Avaliar outros parâmetros da síntese hidrotérmica como: temperatura, concentração de mineralizador, concentração de precursores, tipos de precursores e a presença de agentes surfactantes;
- c) Investigar novas aplicações que envolvem a radiação solar, já que o material se mostrou interessante devido ao seu valor de *band gap*;
- d) Estudar mais profundamente a sinterização dessa composição para a avaliação de propriedades elétrica, dielétricas, óticas e magnéticas;
- e) Estudar e confeccionar a célula solar para a avaliação dos parâmetros fotovoltaicos.





## 7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] FERNANDES, S. L. **Desenvolvimento de células solares de perovskita baseadas em filmes de óxidos nanoestruturados**. 2016. 132 f. Universidade Estadual Paulista. 2016.
- [2] ASIM, N. et al. A review on the role of materials science in solar cells. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 16, n. 8, p. 5834–5847, 2012.
- [3] LUQUE, A.; HEGEDUS, S. **Handbook of Photovoltaic Science and Engineering**. 2nd. ed. Chichester: John Wiley & Sons Ltd, 2011.
- [4] CELLS, P. S. et al. Células solares de perovskitas: uma nova tecnologia emergente. **Química Nova**, v. 41, n. 1, p. 61–74, 2018.
- [5] SHARMA, S.; JAIN, K. K.; SHARMA, A. Solar Cells: In Research and Applications — A Review. **Materials Sciences and Applications**, v. 6, n. 12, p. 1145–1155, 2015.
- [6] YUN, S. et al. New-Generation Integrated Devices based on Dye-Sensitized and Perovskite Solar Cells. **Energy & Environmental Science**, v. 11, n. 3, p. 476–526, 2018.
- [7] NAYAK, P. K.; CAHEN, D. Updated assessment of possibilities and limits for solar cells. **Advanced Materials**, v. 26, n. 10, p. 1622–1628, 2014.
- [8] GRINBERG, I. et al. Perovskite oxides for visible-light-absorbing ferroelectric and photovoltaic materials. **Nature**, v. 503, n. 7477, p. 509–512, 2013.
- [9] ZHANG, G. et al. New high T<sub>c</sub> multiferroics KBiFe<sub>2</sub>O<sub>5</sub> with narrow band gap and promising photovoltaic effect. **Scientific Reports**, v. 3, n. 1, p. 1265, 2013.
- [10] SHARMA, K.; SINGH, A. Advances in Photovoltaic Behavior of Ferroelectric BiFeO<sub>3</sub>. **Journal of Nanoscience and Technology**, v. 2, n. 2, p. 85–90, 2016.
- [11] DA ROSA, A. **Fundamentals of Renewable Energy Processes**. Oxford: Elsevier Academic Press, 2005.

- [12] WENHAM, S.R.; GREEN, M.A.; WATT, M.E.; CORKISH, R. **Applied Photovoltaics**. 2<sup>a</sup> ed. London: Earthscan, 2007. v. 43
- [13] RÓZ, A. L. DA et al. **Grandes Áreas da Nanociência**. 1. ed. Rio de Janeiro: Elsevier, 2015. v. 2
- [14] NELSON, J. **The Physics of Solar Cells**. 1<sup>a</sup> ed. London: Imperial College, 2003.
- [15] PINHO, J. T.; GALDINO, M. A. **Manual de Engenharia para Sistemas Fotovoltaicos**. Rio de Janeiro: CEPEL, 2014.
- [16] SHOCKLEY, W.; QUEISSER, H. J. Detailed balance limit of efficiency of p-n junction solar cells. **Journal of Applied Physics**, v. 32, n. 3, p. 510–519, 1961.
- [17] HENRY, C. H. Limiting efficiencies of ideal single and multiple energy gap terrestrial solar cells. **Journal of Applied Physics**, v. 51, n. 8, p. 4494–4500, 1980.
- [18] XU, Y.; GONG, T.; MUNDAY, J. N. The generalized Shockley-Queisser limit for nanostructured solar cells. **Scientific Reports**, v. 5, p. 1–9, 2015.
- [19] POLMAN, A. et al. Photovoltaic materials: Present efficiencies and future challenges. **Science**, v. 352, n. 6283, 2016.
- [20] SINGULANI, A. P. **Simulação e projeto de células solares com poços quânticos de GaAs/AlGaAs auxiliado por algoritmos genéticos**. 2009. Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro. 2009.
- [21] GOMES, A. M. C. G. **Defeitos Pontuais em manganitas com estrutura perovskita dupla**. 2015. 89 f. Universidade Federal Do Maranhão. 2015.
- [22] PARK, N. G. Perovskite solar cells: An emerging photovoltaic technology. **Materials Today**, v. 18, n. 2, p. 65–72, 2015.
- [23] WAGNER, P. et al. From colossal magnetoresistance to solar cells: An overview on 66 years of research into perovskites. **Physica Status Solidi (A)**

**Applications and Materials Science**, v. 214, n. 9, 2017.

[24] PEÑA, M. A.; FIERRO, J. L. G. Chemical structures and performance of perovskite oxides. **Chemical Reviews**, v. 101, n. 7, p. 1981–2017, 2001.

[25] BAY, T. et al. Nomenclature of the perovskite supergroup: A hierarchical system of classification based on crystal structure and composition. **Mineralogical Magazine**, v. 81, n. June, p. 411–461, 2017.

[26] NARLIKAR, A. V. **Frontiers in Magnetic Materials**. 1<sup>a</sup> Edition ed. Germany: Springer, 2005.

[27] FALLWELL, W. F.; STORCK, W. J. A neutron diffraction study of the temperature dependence of Ca<sub>2</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. **Chemical and Engineering NEWS**, v. 57, n. 33, p. 8–14, 1979.

[28] CASCOS, V. et al. Structural and electrical characterization of the Co-doped Ca<sub>2</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>5</sub> brownmillerite: Evaluation as SOFC -cathode materials. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 40, n. 15, p. 5456–5468, 2015.

[29] ATTA, NADA F.; GALAL, AHMED; EL-ADS, E. H. Perovskite Nanomaterials – Synthesis, Characterization, and Applications. In: **Perovskite Materials: Synthesis, Characterisation, Properties, and Applications**. 1<sup>a</sup> ed. Giza: InTech, 2016. v. 2p. 64.

[30] ZAGORAC, D.; RADA KOVIC, J. BiFeO<sub>3</sub> perovskites: A multidisciplinary approach to multiferroics. **Ceramics International**, v. 43, p. 1256–1264, 2017.

[31] CATALAN, B. G.; SCOTT, J. F. Physics and Applications of Bismuth Ferrite. **Advanced Materials**, v. 21, p. 2463–2485, 2009.

[32] CAMEJO, Y. M. **Estudo das propriedades físicas de sistemas multiferróicos baseados em Ferrita de Bismuto**. 2017. 100 f. Universidade Federal de Uberlândia (UFU). 2017.

[33] SILVA, J. et al. BiFeO<sub>3</sub>: A Review on Synthesis, Doping and Crystal

Structure. **Integrated Ferroelectrics**, v. 126, p. 47–59, 2011.

[34] BIASOTTO, G. **Síntese e caracterização de nanoestruturas e filmes finos de BiFeO<sub>3</sub> modificado com Samário visando aplicação em memórias de múltiplos estados**. 2010. 95 f. Universidade Estadual Paulista (UNESP). 2010.

[35] ORTIZ-QUIN, J. L. et al. Easy Synthesis of High-Purity BiFeO<sub>3</sub> Nanoparticles: New Insights Derived from the Structural , Optical , and Magnetic Characterization. **Inorganic Chemistry**, v. 52, p. 10306–10317, 2013.

[36] WEI, J.; ZHANG, C.; XU, Z. Low-temperature hydrothermal synthesis of BiFeO<sub>3</sub> microcrystals and their visible-light photocatalytic activity. **Materials Research Bulletin**, v. 47, n. 11, p. 3513–3517, 2012.

[37] ZHANG, M. et al. Investigation on a new multiferroic compound KBiFe<sub>2</sub>O<sub>5</sub> : Structural , optical , electrical and magnetic properties. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 699, p. 561–566, 2017.

[38] JALAJA, M. A.; PREDEEP, P.; DUTTA, S. Ferroelectric , ferromagnetic and optical properties of KBiFe<sub>2</sub>O<sub>5</sub> thin film : a structure property relationship. **Mater. Res. Express**, v. 4, 2017.

[39] ZHAI, X. Z. et al. Structural, optical and magnetic tunability in KBiFe<sub>2</sub>O<sub>5</sub> multiferroics. **RSC Advances**, v. 5, p. 82351–82356, 2015.

[40] VAVILAPALLI, D. S. et al. Photoactive Brownmillerite Multiferroic KBiFe<sub>2</sub>O<sub>5</sub> and Its Potential Application in Sunlight-Driven Photocatalysis. **ACS Omega**, v. 3, p. 16643–16650, 2018.

[41] JALAJA, M. A.; DUTTA, S. Switchable photovoltaic properties of multiferroic KBiFe<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. **Materials Research Bulletin**, v. 88, p. 9–13, 2017.

[42] ZHAI, X. et al. Optical and magnetic properties of KBiFe<sub>2</sub>O<sub>5</sub> thin films fabricated by chemical solution deposition. **Materials Letters**, v. 161, n. 3, p. 423–426, 2015.

[43] RAI, R.; MOLLI, M. Effect of La doping on structural, magnetic, and optical properties. **Journal of Materials Science: Materials in Electronics**, v. 30, n. 4, p. 0, 2019.

[44] NONATO, A. et al. Pressure-induced structural phase transition in multiferroic KBiFe<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. **Journal of Alloys and Compounds**, 2019.

[45] JIAN, L. I. et al. Enhanced Visible-light-driven Photocatalytic Activity of Multiferroic KBiFe<sub>2</sub>O<sub>5</sub> by Adjusting pH Value. **Journal of Inorganic Materials**, v. 33, n. 7, p. 805–810, 2018.

[46] JALAJA, M. A.; DUTTA, S. Improved ferroelectric properties in KBiFe<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-Polymer composite film. **Ceramics International**, 2019.

[47] SANKAR, V. D.; SINGH, S. **Optical Properties of Fe Based Perovskite and Oxygen Deficient Perovskite Structured Compounds : A Comparison.** (R. K. Sharma, D. S. Rawal, Eds.)IWPSD: International Workshop on the Physics of Semiconductor and Devices. **Anais...**Springer, Cham, 2019Disponível em: <[http://dx.doi.org/10.1007/978-3-319-97604-4\\_70](http://dx.doi.org/10.1007/978-3-319-97604-4_70)>

[48] CHANDRAKANTA, K. et al. **Evidence of magneto-dielectric coupling at room temperature in polycrystalline Evidence of Magneto-Dielectric Coupling at Room Temperature in Polycrystalline KBiFe<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.** AIP Conference Proceedings. **Anais...**2019

[49] NASCIMENTO, C. C. **Síntese de cerâmicas tipo perovskita com potencial uso em células solares.** 2017. 152 f. Universidade Federal de São Carlos (UFSCar). 2017.

[50] ZHANG, G. et al. Enhanced Ferroelectric and Visible-Light Photoelectric Properties in Multiferroic KBiFe<sub>2</sub>O<sub>5</sub> via Pressure-Induced. **Advanced Electronic Materials**, v. 3, n. 3, 2017.

[51] FIX, T. et al. Investigation of KBiFe<sub>2</sub>O<sub>5</sub> as a Photovoltaic Absorber. **ACS Applied Energy Materials**, v. 2, n. 11, p. 8039–8044, 2019.

[52] RAI, R. et al. Investigation of nonlinear optical and photocatalytic properties of sol – gel derived -  $\text{KBiFe}_2\text{O}_5$ . **Journal of Materials Science: Materials in Electronics**, v. 30, n. 12, p. 11451–11457, 2019.

[53] VAVILAPALLI, D. S. et al. Multifunctional brownmillerite  $\text{KBiFe}_2\text{O}_5$ : Structural , magneto-dielectric , optical , photoelectrochemical studies and enhanced photocatalytic activity over perovskite  $\text{BiFeO}_3$ . **Solar Energy Materials and Solar Cells**, v. 200, 2019.

[54] RAI, R.; MOLLI, M. **Temperature dependent magnetic properties of  $\text{KBiFe}_2\text{O}_5$** . AIP Conference Proceedings. **Anais...**2019

[55] LI, F. et al. Solution combustion synthesis of metal oxide nanomaterials for energy storage and conversion. **Nanoscale**, v. 7, p. 17590–17610, 2015.

[56] RAJESHWAR, K.; TACCONI, N. R. DE. Solution combustion synthesis of oxide semiconductors for solar energy conversion and environmental remediation. **Chemical Society Reviews**, n. 7, p. 1984–1998, 2009.

[57] DEGANELLO, F.; KUMAR, A. Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials Solution combustion synthesis , energy and environment : Best parameters for better materials. **Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials**, v. 64, n. 2, p. 23–61, 2018.

[58] ZHANG, J. et al. Preparation and Characterization of  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$  Using the Solution Combustion Approach for Chemical Looping Combustion. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, n. 51, p. 12773–12781, 2012.

[59] SUDHEESH, V. D. et al. Synthesis , characterization and influence of fuel to oxidizer ratio on the properties of spinel ferrite (  $\text{MFe}_2\text{O}_4$  ,  $\text{M}=\text{Co}$  and  $\text{Ni}$  ) prepared by solution combustion method. **Ceramics International**, v. 43, n. 17, p. 15002–15009, 2017.

[60] ZHU, C. et al. Solution combustion synthesis of  $\text{LaMO}_3$  ( $\text{M} = \text{Fe}, \text{Co}, \text{Mn}$ ) perovskite nanoparticles and the measurement of their electrocatalytic properties for air cathode. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 38, n. 30, p.

13238–13248, 2013.

[61] COSTA, A. C. F. M. et al. Síntese, por reação de combustão em forno de microondas, de noferitas de níquel dopadas com cromo. **Cerâmica**, v. 55, p. 78–83, 2009.

[62] RAO, G. R.; MISHRA, B. G.; SAHU, H. R. Synthesis of CuO , Cu and CuNi alloy particles by solution combustion using carbohydrazide and N - tertiarybutoxy-carbonylpiperazine fuels. **Materials Letters**, v. 58, p. 3523–3527, 2004.

[63] BABU, D. R.; VENKATESAN, K. Synthesis of nanophasic CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> powder by self-igniting solution combustion method using mix up fuels. **Journal of Crystal Growth**, v. 468, n. November 2016, p. 179–184, 2017.

[64] DEGANELLO, F.; MARCÌ, G.; DEGANELLO, G. Citrate – nitrate auto-combustion synthesis of perovskite-type nanopowders : A systematic approach. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 29, p. 439–450, 2009.

[65] PABHAKARAN, K. et al. Sucrose combustion synthesis of nanocrystalline yttrium aluminium garnet. **Advances in Applied Ceramics**, n. September 2015, p. 3–9, 2009.

[66] SAI, S. et al. Synthesis of Nanocrystalline Bismuth Ferrite by Solution Combustion Synthesis Method. **Journal of NanoScience, Nanoengineering & Applications**, v. 1, n. 2, p. 52–58, 2011.

[67] ERRI, P.; PRANDA, P.; VARMA, A. Oxidizer - Fuel Interactions in Aqueous Combustion Synthesis . 1 . Iron (III) Nitrate - Model Fuels. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 43, n. 12, p. 3092–3096, 2004.

[68] ADIGA, K. C. A New Approach to Thermo-Chemical Calculations of Condensed Fuel – Oxidizer Mixtures A New Approach to Thermochemical Calculations of Condensed Fuel-Oxidizer Mixtures. **Combustion and Flame**, v. 40, p. 71–79, 1981.

[69] AZAM, A. et al. Structural , optical and transport properties of Al<sup>3+</sup> doped BiFeO<sub>3</sub> nanopowder synthesized by solution combustion method. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 509, n. 6, p. 2909–2913, 2011.

[70] CIVERA, A. et al. Combustion synthesis of perovskite-type catalysts for natural gas combustion. **Catalysis Today**, v. 83, p. 199–211, 2003.

[71] PECHINI, M. P. **Method of preparing lead and alkaline earth titanates and niobates and coating method using the same to form a capacitor**, 1967.

[72] BRITO, S. L. M. **Síntese, caracterização e modificação superficial de nanopartículas de Titanato de Bário produzidas pelo método Pechini**. 2009. 136 f. Universidade de São Paulo (USP). 2009.

[73] SUNDE, T. O. L.; GRANDE, T.; EINARSRUD, M. Modified Pechini Synthesis of Oxide Powders and Thin Films. In: KLEIN, L.; APARICIO, M.; JITIANU, A. (Eds.). . **Handbook of Sol-Gel Science and Technology**. 2. ed. [s.l.] Springer, Cham, 2016. p. 1–30.

[74] DIMESSO, L. Pechini Processes: An Alternate Approach of the Sol – Gel Method , Preparation , Properties , and Applications. In: KLEIN, L.; APARICIO, M.; JITIANU, A. (Eds.). . **Handbook of Sol-Gel Science and Technology**. 2. ed. [s.l.] Springer, Cham, 2016. p. 1–22.

[75] CARREÑO, N. L. V. et al. Síntese, caracterização e estudo das propriedades catalíticas e magnéticas de nanopartículas de Ni dispersas em matriz mesoporosa de SiO<sub>2</sub>. **Química Nova**, v. 25, n. 6, p. 935–942, 2002.

[76] DREIFUS, D. VON. **Investigação das propriedades magnéticas de amostras de IrO<sub>2</sub> e Co:IrO<sub>2</sub> sintetizadas via método de Pechini**. 2010. 96 f. Universidade Federal de São Carlos (UFSCar). 2010.

[77] SHANDILYA, M.; RAI, R.; SINGH, J. Review : hydrothermal technology for smart materials. **Advances in Applied Ceramics**, v. 115, n. 6, 2016.

[78] BYRAPPA, K.; ADSCHIRI, T. Hydrothermal technology for nanotechnology.



**Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials**, v. 53, n. 2, p. 117–166, 2007.

[79] GARDECKA, A. J.; TOOLS, W. **Synthesis and characterisation of niobium doped TiO<sub>2</sub> semiconducting materials**. 2016. 169 f. University College London. 2016.

[80] SUCHANEK, W. L.; RIMAN, R. E. Hydrothermal Synthesis of Advanced Ceramic Powders. **Advances in Science and Technology**, v. 45, p. 184–193, 2006.

[81] FENG, S.; LI, G. Hydrothermal and Solvothermal Syntheses. In: **Modern Inorganic Synthetic Chemistry**. 2. ed. Changchun: Elsevier, 2017. p. 73–104.

[82] ARMOA, M. H. **Síntese hidrotérmica de nanopartículas de TiO<sub>2</sub> , de nanocompósitos metal/TiO<sub>2</sub> e degradação oxidativa de 4-clorofenol em reator membrana fotocatalítico** . 2007. 153 f. Universidade Estadual Paulista (UNESP). 2007.

[83] BYRAPPA, K.; YOSHIMURA, M. **Handbook of Hydrothermal Technology**. 1. ed. New York: Noyes Publications, 2001.

[84] WALTON, R. I. Subcritical solvothermal synthesis of condensed inorganic materials. **Chemical Society Reviews**, v. 31, p. 230–238, 2002.

[85] HOJAMBERDIEV, M. et al. Morphology-controlled hydrothermal synthesis of bismuth ferrite using various alkaline mineralizers. **Ceramics – Silikáty**, v. 53, n. 2, p. 113–117, 2009.

[86] KITTEL, C. **Introduction to Solid State Physics**. 8<sup>a</sup> ed. Hoboken: John Wiley & Sons, 2005.

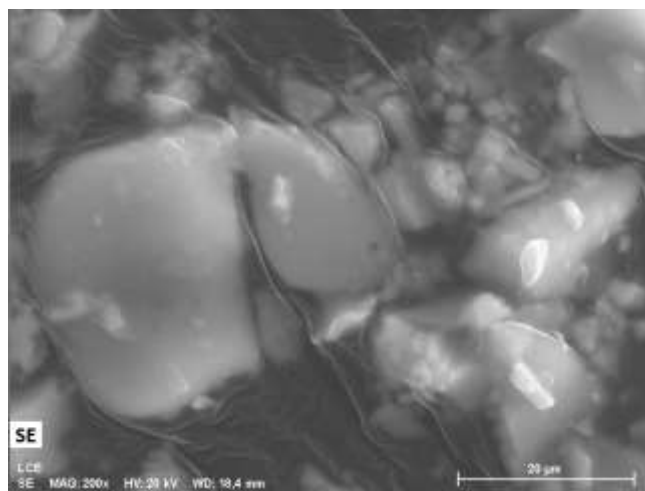
[87] MOMMA, K.; IZUMI, F. VESTA 3 for three-dimensional visualization of crystal , volumetric and morphology data. **Journal of Applied Crystallography**, v. 44, p. 1272–1276, 2011.

[88] CAI, D. et al. Oriented growth of  $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$  crystal and its photocatalytic activity. **Procedia Engineering**, v. 27, n. 2011, p. 577–582, 2012.

[89] YUAN, X. et al. Tunability of magnetization and bandgap in mullite-type  $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$  ceramics through non-magnetic ions. **Scripta Materialia**, v. 146, n. March, p. 55–59, 2018.

## APÊNDICE A

As Figura A.1, A.2, A.3 e A.4 apresentam os mapeamentos dos elementos para as amostras SCS-0.5-ureia-650, SCS-0.5-citrico-650, SCS-0.5-mistura-650 e PP-650-1, com intuito de verificar a homogeneidade da distribuição dos elementos.



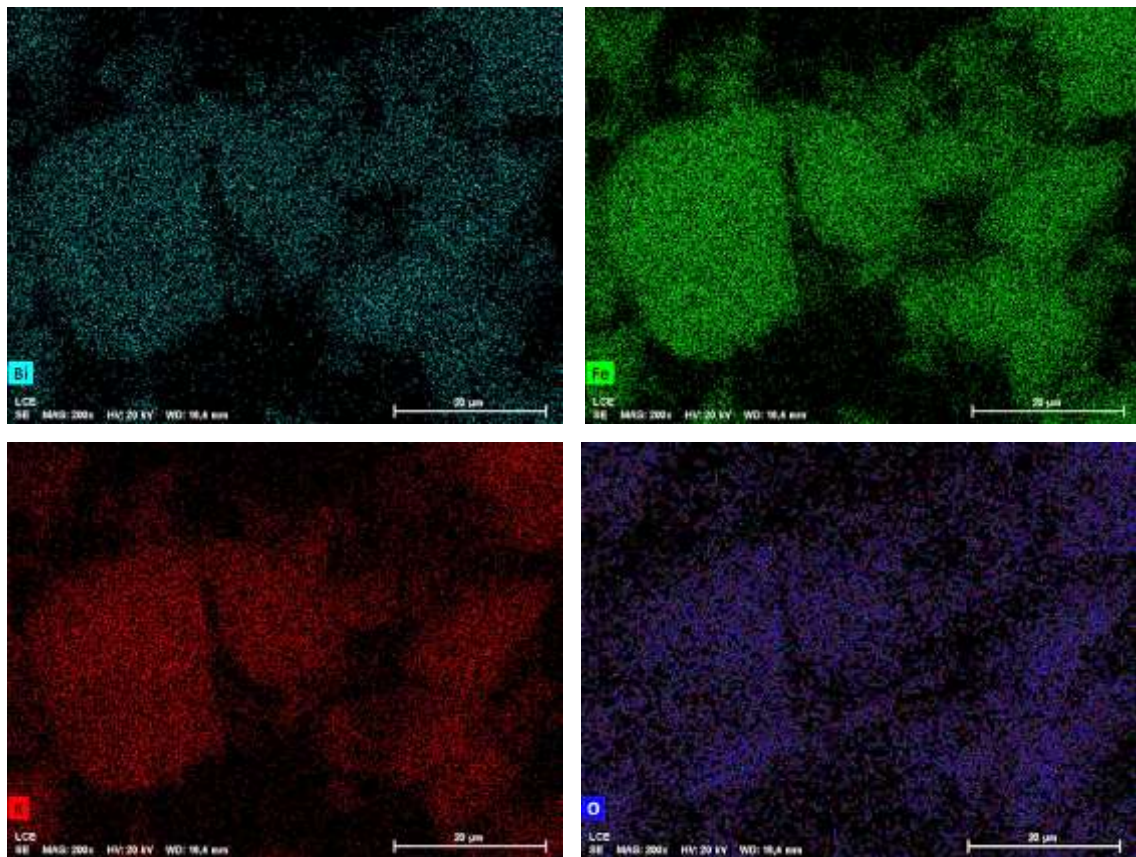


Figura A.1: Mapeamento dos elementos K, Bi, Fe e O realizado na amostra SCS-0.5-ureia-650.

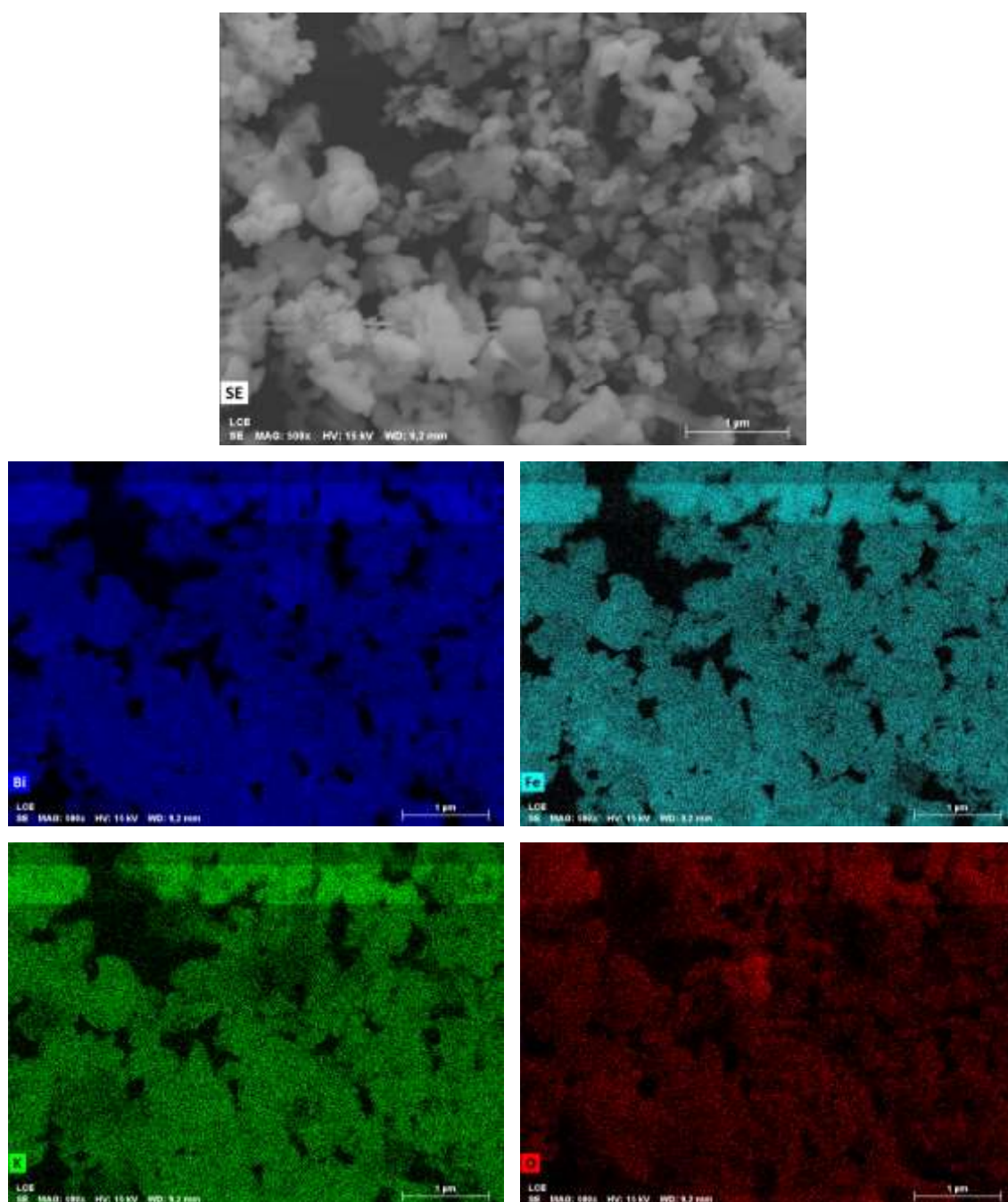


Figura A.2: Mapeamento dos elementos K, Bi, Fe e O realizado na amostra SCS-0.5-citrico-650.

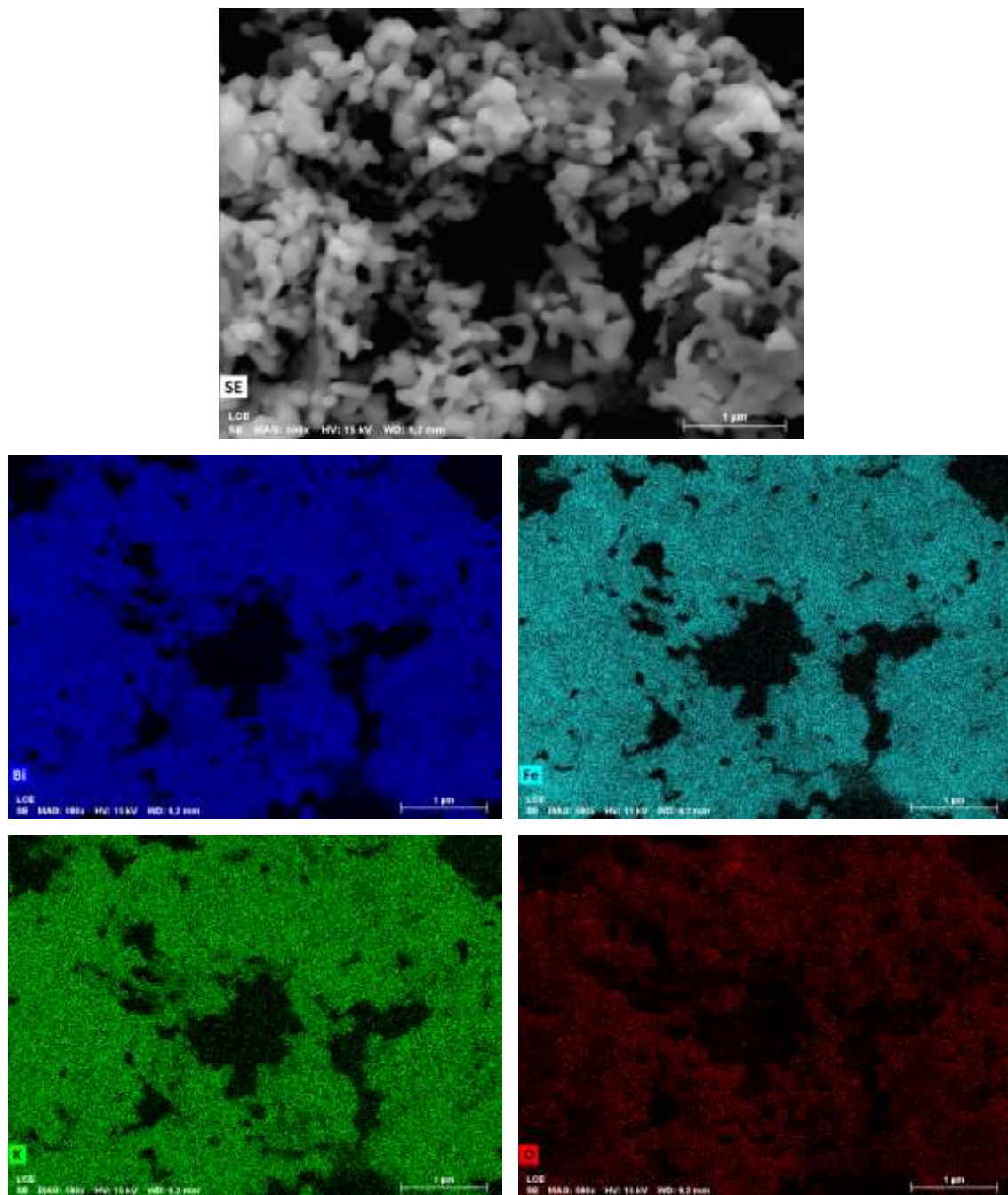


Figura A.3: Mapeamento dos elementos K, Bi, Fe e O realizado na amostra SCS-0.5-mistura-650.

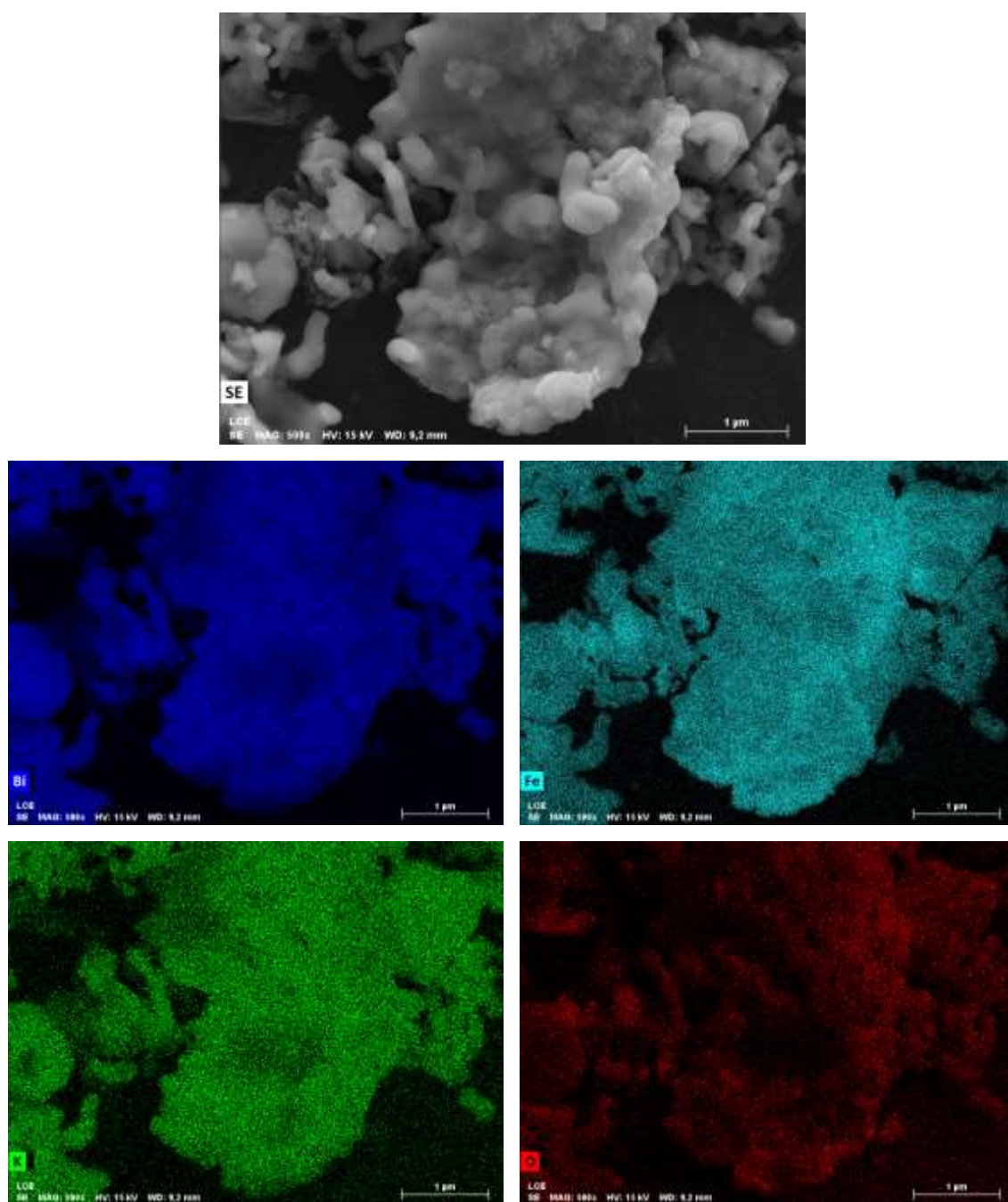


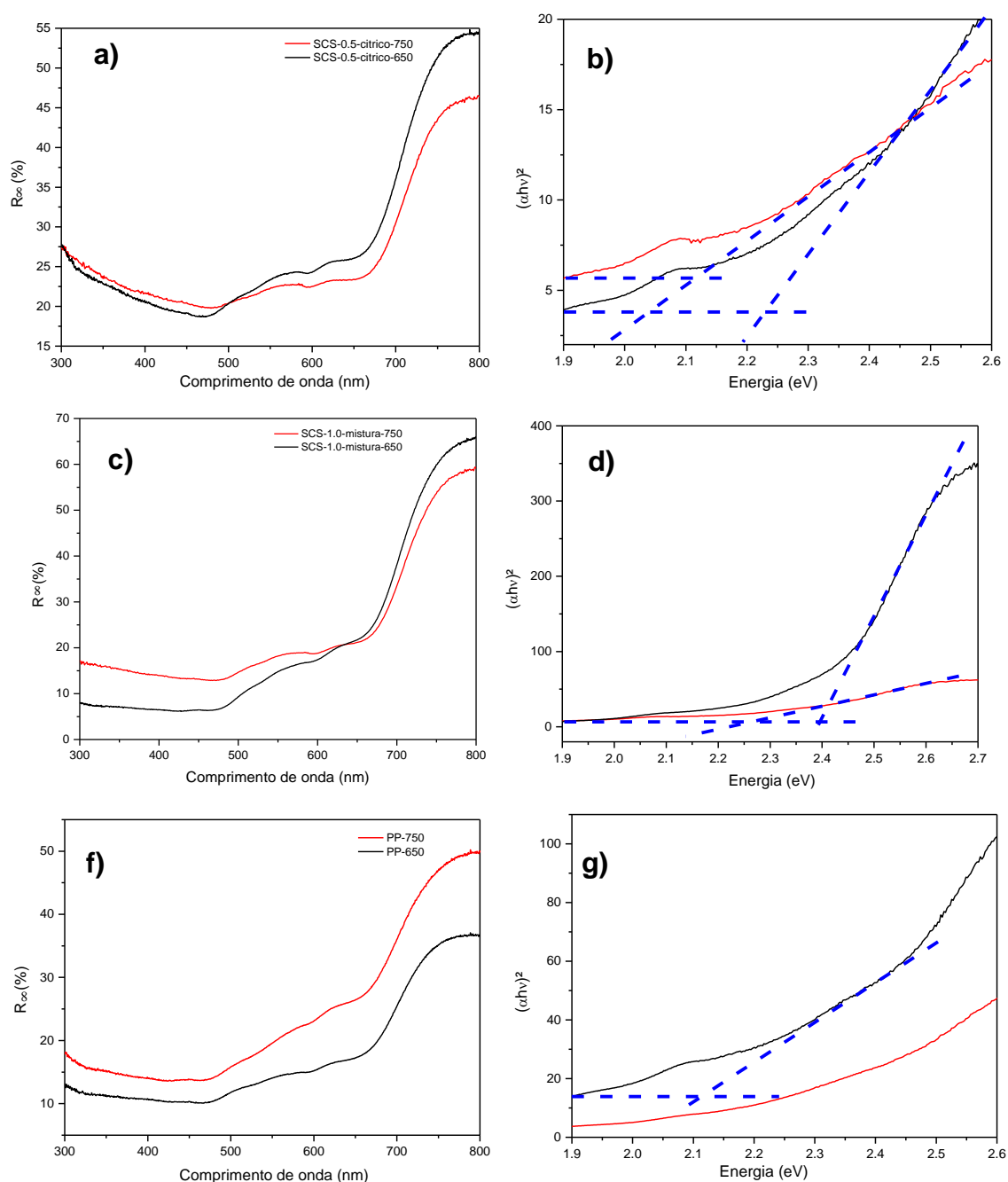
Figura A.4: Mapeamento dos elementos K, Bi, Fe e O realizado na amostra PP-650-1.





## APÊNDICE B

A Figura B.1 apresentam os dados complementares para a caracterização com auxílio da Espectroscopia de absorção na região do Ultravioleta-Visível (UV-VIS) com reflectância difusa, sendo que está apresentado a absorção e uma faixa do gráfico de Tauc para a obtenção do  $E_{g2}$  das fases secundárias, caso estejam presentes.



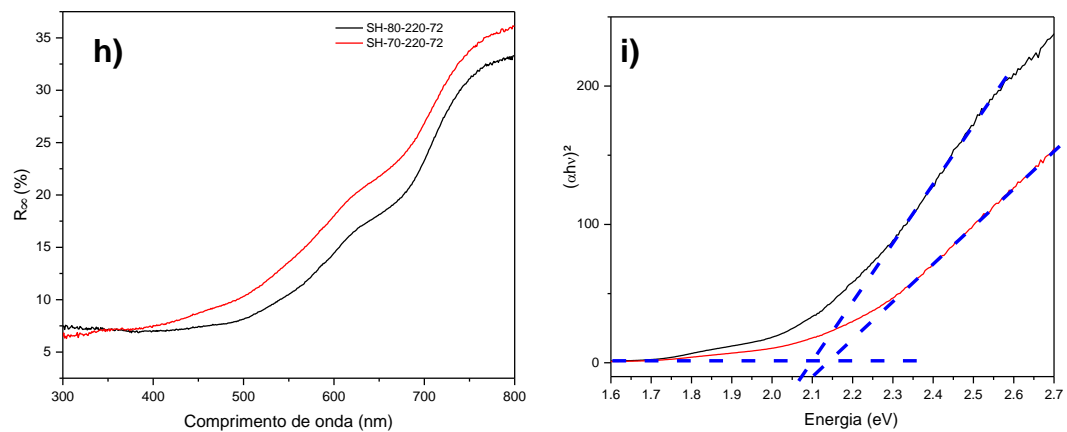


Figura B.1: Figuras complementares aos resultados de Espectroscopia de absorção na região do Ultravioleta-Visível (UV-VIS) com reflectância difusa. a) e b) Espectro DRS para a amostras SCS-0.5-750-citrico e SCS-0.5-650-citrico e Gráfico de Tauc na faixa do  $E_g$  da fase secundária. c) e d) Espectro DRS para a amostras SCS-1.0 -750-mistura e SCS-1.0-650-mistura e Gráfico de Tauc na faixa do  $E_g$  da fase secundária. e) e f) Espectro DRS para a amostras PP-750-1 e PP-650-1 e Gráfico de Tauc na faixa do  $E_g$  da fase secundária. g) e h) Espectro DRS para a amostras SH-70-220-72 e SH-80-220-72 e Gráfico de Tauc na faixa do  $E_g$  da fase secundária.

## APÊNCICE C

Com intuito de iniciar o estudo da sinterização para essa composição, realizou-se a dilatométrica ótica e a sinterização e obteve-se os seguintes resultados.

### Materiais e Métodos

#### Dilatometria ótica

A dilatométrica ótica foi utilizada para a investigação da temperatura de sinterização, o ensaio foi realizado no microscópio Misura HMS ODHT-*Expert System Solution (Hot Stage Microscope)*. Nesse ensaio a amostra é aquecida a uma taxa de aquecimento (10°C/min) programada e suas dimensões e imagens são coletadas em cada temperatura programada de 400-1000°C. A retração ( $R_t$ ) é determinada ponto a ponto por meio da razão entre a área do corpo de prova em uma certa temperatura ( $A(T)$ ) e a área inicial ( $A_0$ ), conforme descrito na Equação C.1.

$$R_t = \frac{A(T)}{A_0} \quad (C.1)$$

#### Sinterização

As amostras foram prensadas em forma de pastilhas de dimensões 10 x 1 mm aproximadamente. Inicialmente cerca de 0.5 g de pó foram utilizados para preencher o molde com auxílio de uma mesa vibratória, em seguida conformadas em uma prensa uniaxial Charlott com uma pressão de 3 toneladas, e por fim foram prensadas em uma prensa hidrostática AIP CP360 com aproximadamente 200 MPa para garantir uma melhor e mais homogênea compactação.

A sinterização foi realizada em uma mufla EDG 3000 com taxa de aquecimento e resfriamento de 5°C/min, as pastilhas foram colocadas em uma cadinho de alumina e recobertas com um pó de sacrifício de mesma composição afim de se evitar a volatilização de K e Bi, conforme a Figura C.1. Com isso, foi estudado a melhor temperatura e o melhor tempo para atingir a máxima densificação possível.

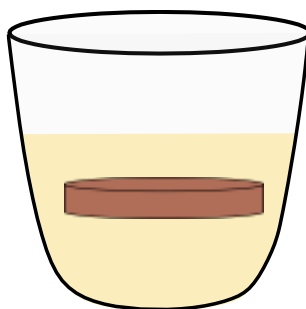


Figura C.1: Esquema da amostra em forma de pastilha e do cadinho com o pó de sacrifício para sinterização. Fonte: Próprio Autor.

A sinterização visou a obtenção de amostras densas para futuras caracterizações elétrica, dielétrica, magneto-elétrica.

### Densidade aparente e relativa

A densidade aparente foi medida por meio do método de Arquimedes em temperatura ambiente, o qual se baseia no empuxo exercido por um líquido quando a amostra é imersa. As amostras prensadas tiveram sua massa seca medida ( $M_s$ ) e foram imersas em água por 24h. Após, foi medido o peso das amostras imersas ( $M_i$ ) e o peso úmido ( $M_u$ ). Dessa forma, a densidade aparente ( $D_a$ ) foi determinada pela Equação C.2, onde  $\rho_{H_2O}$  é a densidade da água em temperatura ambiente.

$$D_a = \frac{M_s}{(M_u - M_i)} \cdot \rho_{H_2O} \quad (C.2)$$

As densidades aparentes foram relacionadas com a densidade teórica ( $D_t$ ) da KBFO conforme a Equação C.3, sendo que para a estrutura monoclinica é de  $5.3243 \text{ g/cm}^3$  e para a ortorrômbica é  $5.3939 \text{ g/cm}^3$  obtidas a partir da simulação da estrutura com o software VESTA® [87].

$$D_R = \frac{D_a}{D_t} \cdot 100\% \quad (C.3)$$

## Resultados

### SCS: Dilatometria ótica

A dilatometria ótica avaliou o comportamento da retração da amostra SCS-0.5-ureia-750, com isso foi possível encontrar as regiões de maiores taxas de retração, a qual norteia para uma maior densificação em menor tempo, com isso é possível encontrar a melhor temperatura para a sinterização da amostra. Na Figura C.2 é possível observar o comportamento da amostra com o aumento da temperatura, até 800°C a amostra está com suas dimensões preservadas, porém em 900°C já está toda deformada devido à formação de fase líquida. Com a derivada da curva pode-se observar a maior taxa de retração sem a perda da geometria da amostra, porém estudos mostram que a sinterização em temperaturas acima de 800°C há a formação de fases secundárias geradas pela decomposição da KBFO. Mesmo não se deformando nessa temperatura há o início de formação da fase líquida, sendo que a sinterização deve ser conduzida com uma margem de segurança.

Vale salientar, que esse resultado corrobora com as micrografias obtidas em 750°C, pois nessa temperatura já se observa um início da retração, a qual é vista com um leve empescoamento nas partículas.

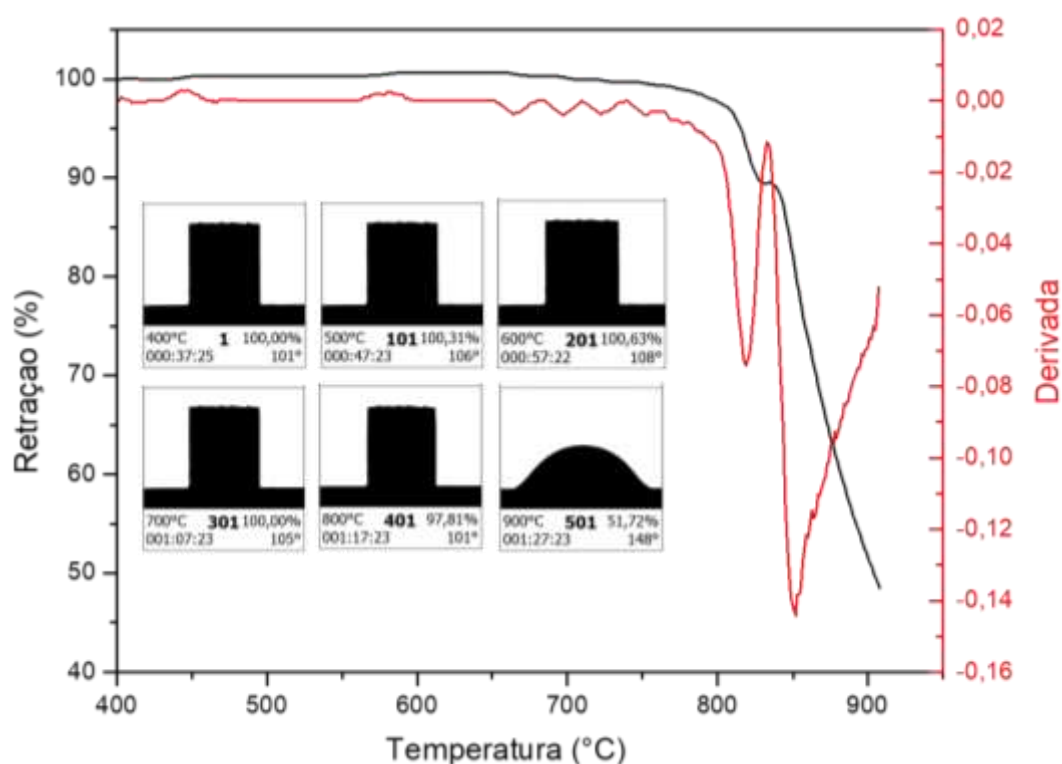


Figura C.2: Dilatometria ótica para a amostra SCS-0.5-ureia-750.

### SCS: Sinterização

As pastilhas prensadas foram sinterizadas e tiveram sua densidade relativa avaliadas, na Tabela C.1 estão representadas as condições de sinterização e densidade relativa obtida para a amostra SCS-0.5-750-ureia.

Tabela C.1: Condições de sinterização e densidade relativa das patilhas.

Amostra	Temperatura (°C)	Tempo (h)	Densidade Relativa (%)
1	700	1.5	70.4
2	720	1.5	76.3
3	720	1.0	86.3 ± 7.4
4	750	1.5	62.6
5	750	1.0	75.5 ± 0.3
6	770	1.5	69.6

A melhor condição de sinterização foi a de 720°C/1h, a qual alcançou uma densidade média de 86.3% da densidade teórica. Essa composição se torna interessante, já que para sua sinterização necessita de baixas temperaturas, sendo que um fator limitante é a volatilização de Bi e K. É possível notar que em maiores temperaturas há uma queda de densificação, a qual pode estar relacionada ao início da decomposição da fase.

### PP: Dilatometria Ótica

Para a amostra PP-750-1, a melhor condição de síntese, foi realizada a dilatometria ótica para avaliar o comportamento durante a sinterização. A retração da amostra inicia-se por volta de 750°C com maior taxa de retração em aproximadamente 800°C, por volta de 870°C inicia-se a formação de fase líquida, pois o corpo de prova começa a se deformar e perder as dimensões.

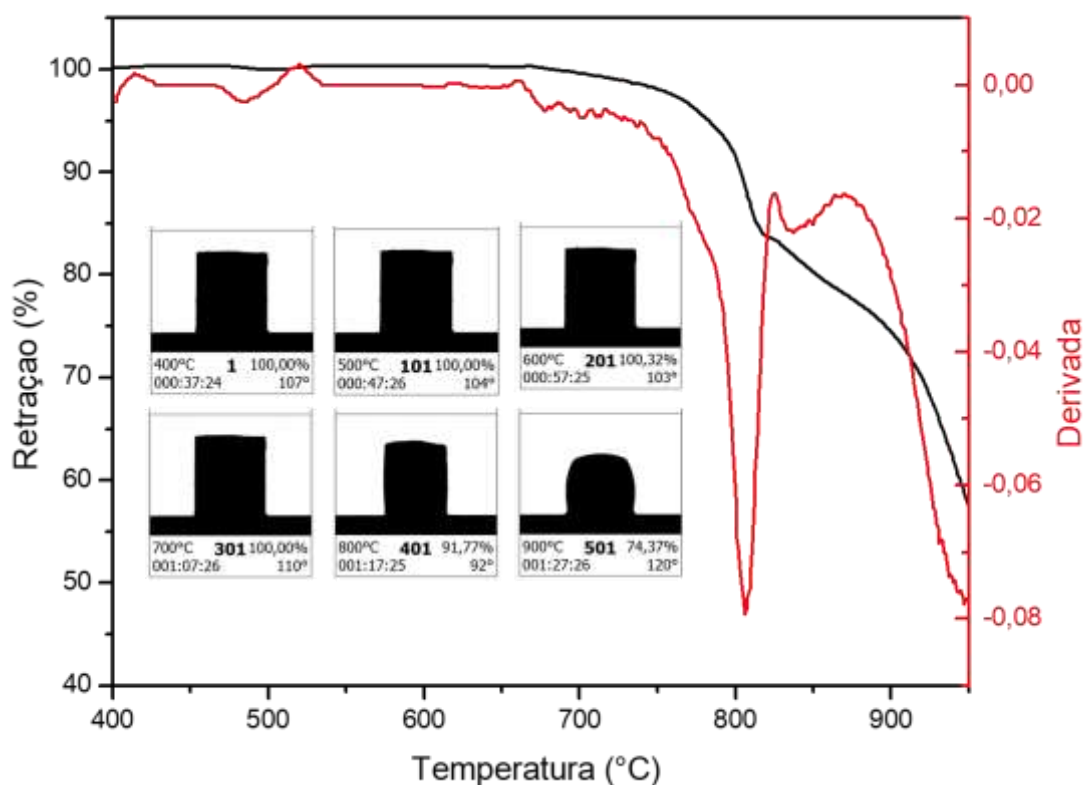


Figura C.3: Dilatometria ótica para a amostra PP-750-1.

**PP: Sinterização**

As pastilhas prensadas foram sinterizadas e tiveram sua densidade relativa avaliadas, na Tabela C.2 estão representadas as condições de sinterização e densidade relativa obtida para a amostra PP-750-1.

Tabela C.2: Condições de sinterização e densidade relativa das patilhas sintetizadas pelo método dos precursores poliméricos.

<b>Amostra</b>	<b>Temperatura (°C)</b>	<b>Tempo (h)</b>	<b>Densidade Relativa (%)</b>
<b>1</b>	720	1.0	85.2
<b>2</b>	750	1.0	91.6

Com a melhor condição investigada com a SCS, sinterizou-se na mesma condição a pastilha obtida pelo método dos precursores poliméricos, sendo que se obteve uma densidade relativa semelhante de obtendo uma densidade relativa semelhante, porém uma outra condição de sinterização foi empregada, notando que a densidade relativa foi maior (91.6%), em contra partida, para a amostra obtida por SCS na mesma condição obteve-se 75.5%. Essa diferença pode ser explicada pela reatividade dos pós, sendo que o obtido por PP se torna mais reativo devido ao seu tamanho médio de partícula menor, levando a uma densificação maior.

**SH: Dilatometria ótica**

Para a síntese hidrotérmica foi escolhido a amostra SH-70-220-72 para fins comparativos com o contido na literatura. Da mesma forma que as amostras anteriores, a primeira retração corresponde a densificação do material e a segunda pela formação de fase líquida, a qual é seguida por uma perda das dimensões geométricas conforme pode ser observado na Figura C.4.



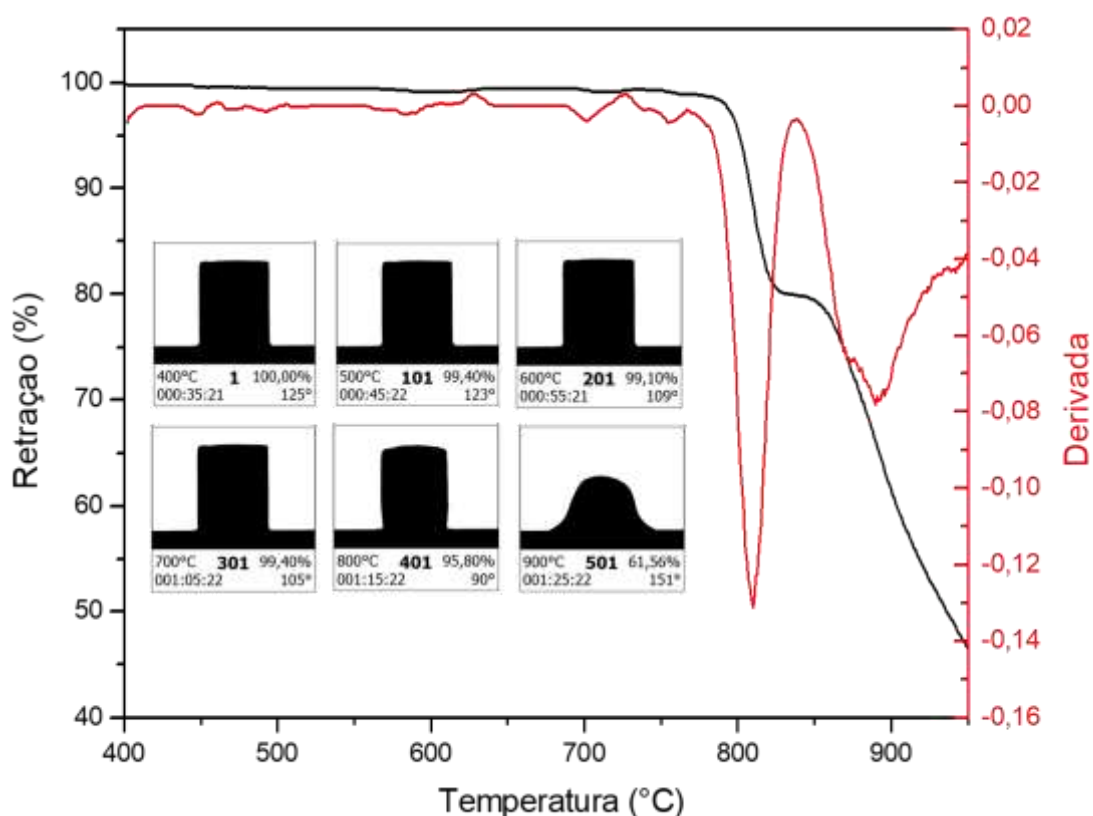


Figura C.4: Dilatometria ótica para a amostra SH-70-750-72.

### SH: Sinterização

Com os dados de dilatometria realizou-se a sinterização de pastilhas para avaliar a melhor condição para a densificação, porém como síntese hidrotérmica gerou estruturas regulares espera-se que a densificação seja prejudicada.

Tabela C.3: Condições de sinterização para as amostras sintetizadas via síntese hidrotérmica.

Amostra	Temperatura (°C)	Tempo (h)	Densidade Relativa (%)
1	720	1.0	63.3
2	750	1.0	80.7

Comparadas com os outros tipos de síntese, partículas que não são esféricas ou possuem uma geometria muito diferente de esférica a sinterização

se torna prejudicada, ou seja, o pó se torna menos reativo, fato que levou a uma densificação de apenas de 80.7%.