

OBTENÇÃO DE NANOPARTÍCULAS CRISTALINAS DE TITANATO DE BÁRIO USANDO MÉTODO HIDROTERMAL ASSISTIDO POR MICROONDAS

Souza, A.E.⁽¹⁾; Moreira, M.L.⁽²⁾, Volanti, D.P.⁽³⁾, Silva, R.A.⁽¹⁾, Longo, E.⁽³⁾, Teixeira,
S.R.⁽¹⁾

agda_pb@ig.com.br,

⁽¹⁾ Departamento de Física, Química e Biologia - DFQB

Faculdade de Ciência e Tecnologia - FCT

Universidade Estadual Paulista - UNESP

Presidente Prudente - SP

⁽²⁾ UFSCAR/LiEC/São Carlos

⁽³⁾ UNESP/LiEC/Araraquara

Resumo

O método hidrotermal assistido por microondas foi utilizado na preparação de nanopartículas de titanato de bário ($BaTiO_3$). Uma solução aquosa preparada com isopropoxo de titânio ($C_{12}H_{28}O_4Ti$), cloreto de bário ($BaCl_2 \cdot 2H_2O$) e hidróxido de potássio (KOH), foi aquecida em um forno de microondas convencional, adaptado a um controlador de temperatura. O sistema é composto de um termopar, uma câmara de reação hermética feita de teflon, manômetro e uma válvula de segurança. A solução foi aquecida até uma temperatura de $140^\circ C$, com taxa de aquecimento de $140^\circ C/min$ e patamar de 40 minutos. O pó cerâmico obtido foi caracterizado por meio de difração de raios-X (DRX) e microscopia eletrônica de varredura de alta-resolução (FEG). Os resultados de DRX indicam a formação de estrutura altamente cristalina do tipo perovskita. As imagens de microscopia FEG revelam morfologias com dimensões variando de 27 a 54 nm.

Palavras chave: hidrotermal, microondas, titanato de bário.

INTRODUÇÃO

O titanato de bário (BaTiO_3) faz parte de uma série de materiais com propriedades ferroelétricas e por isso ele tem sido muito estudado nos últimos anos. Embora as propriedades do BaTiO_3 tenham sido amplamente investigadas, mais recentemente, o estudo deste material em escala nanométrica foi retomado devido a forte dependência de suas propriedades elétricas em relação ao tamanho de grãos e estrutura cristalina ⁽¹⁾.

Em geral, estes óxidos são obtidos por diversas rotas. Dentre elas, uma comumente usada é a síntese pelo método hidrotérmal convencional. Neste método, o material é preparado em temperaturas que variam de 120°C a 200°C, com tempos de permanência entre 12 e 72 horas. A solução é aquecida devido a transmissão de calor do reator do sistema ⁽²⁾.

Um método alternativo e muito eficiente de síntese é o hidrotérmal assistido por microondas (HTMW), recentemente desenvolvido para preparação de nanopartículas ⁽²⁾. Neste sistema, algumas adaptações simples são feitas em um forno de microondas doméstico, gerando um novo equipamento de grande utilidade na pesquisa científica ⁽³⁾. O equipamento consiste, portanto, de um forno de microondas doméstico modificado, operando, em geral, em 2,45 GHz, com uma potência de, no máximo, 1 KW ^(4,5). Ele contém ainda, uma célula reacional de teflon com um copo interno removível também de teflon, hermeticamente fechada por um suporte de aço inoxidável parafusado (tampa) e uma válvula de segurança. Neste suporte há um manômetro e um suporte para termopar. Esta célula reacional é acoplada ao forno pela parte superior e assim submetida às microondas. O termopar é ligado a um controlador de temperatura externo que, por sua vez, controla a atividade do magnetron do forno, segundo uma programação prévia (**Figura 1**).



Figura 1: Microondas doméstico adaptado

Todo este sistema opera à pressão relativamente baixa (< 5 bar) e apresenta taxas de aquecimento altas (da ordem de 150°C/min) ^(2,3).

As sínteses preparadas por HTMW são submetidas a um aquecimento mais homogêneo, o que minimiza consideravelmente o gradiente de temperatura. Com isso, as partículas são nucleadas de forma igualitária e crescem uniformemente, resultando em partículas de tamanhos uniformes ^(2,6,7,8).

Dessa forma, vantagens como redução de custos (tempo e energia) de processamento, maior cinética de cristalização, melhor qualidade de produção, formação de novos materiais e produtos, fazem da rota hidrotermal assistida por microondas um método promissor para obtenção de materiais nanoestruturados.

Neste trabalho, o método HTMW é utilizado na síntese de nanopartículas de BaTiO₃. O pó cerâmico obtido foi caracterizado por meio de difração de raios X (DRX) e microscopia eletrônica de varredura de alta resolução (FE-SEM).

MATERIAIS E MÉTODOS

O pó cerâmico BaTiO₃ foi obtido usando os reagentes: cloreto de bário (BaCl₂·2H₂O), tetraisopropanolato de titânio (C₁₂H₂₈TiO₄) e hidróxido de potássio (KOH).

Inicialmente, foi preparada uma solução de KOH (marca Cynti, pureza de 85%) 6 molar. O cloreto de bário marca Aldrich, pureza 99,9%, foi seco em estufa à, aproximadamente, 100°C por 12 horas. Posteriormente, mediu-se 2,4426g (correspondente a 1 mol) deste material num Becker. O BaCl₂·2H₂O foi dissolvido com um pouco de água deionizada, diretamente no copo coletor de teflon da célula reacional e posto em um agitador magnético. Durante a agitação, a solução recebeu um fluxo de nitrogênio, por meio de um tubo com uma agulha limpa (descontaminada). Após 5 minutos, aproximadamente, foram adicionados 3,1 ml de tetraisopropanolato de titânio (correspondente a 2,9305 g ou 1 mol) usando uma micro-pipeta de volume variável. Após um período aproximado de 10 minutos de agitação, foram acrescentados rapidamente, 50 ml de KOH. A solução foi agitada por mais 10 minutos, recebendo constantemente o fluxo de nitrogênio, a fim de evitar uma eventual carbonatação.

O copo contendo a solução foi colocado no interior da célula reacional, que, por sua vez, foi fechada e levada ao forno de microondas. Ela foi submetida à uma taxa de aquecimento de 140°C/min e mantida a 140°C por 40 minutos. Durante o patamar de temperatura, a pressão máxima registrada foi de 4 bar. Terminado o tempo de reação, o sistema foi resfriado rapidamente dentro de um recipiente com gelo, até temperatura ambiente. Depois de aberto, o pó cerâmico precipitado foi lavado com água deionizada, usando uma centrífuga, até que o pH do sobrenadante estivesse neutro (pH ~7). A amostra foi transferida para um Becker e colocada em estufa à 110°C por 12 horas. Posteriormente, o pó obtido foi transferido para um almofariz de ágata, destorroado e reservado em recipientes fechados.

Parte da amostra foi submetida à análise de DRX, usando um equipamento RIGAKU, DMAC2500PC, com radiação de cobre K- α e varredura de 5 a 75°.

Uma pequena quantidade do pó de BaTiO₃ foi dispersado em acetona com o auxílio de um ultra-som e uma gota foi pipetada num substrato de GaAs para análise por microscopia eletrônica de alta resolução (FE-SEM), usando um equipamento Jeol JSM 6330F.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os picos de difração de raios X do pó cerâmico titanato de bário (BaTiO₃) é ilustrado na **Figura 2**. Pode-se observar que os picos são característicos de uma fase perovskita com estrutura tetragonal. Os resultados indicam ainda que as nanopartículas de BaTiO₃ apresentam-se bem cristalinas e, alguns picos com baixa intensidade, indicam a presença de outra fase, provavelmente, algum composto (por exemplo, carbonato) envolvendo os elementos (Ba, Ti e K) da solução. O carbonato de bário pode ser formado pela dissolução de CO₂ da atmosfera na solução alcalina seguida da precipitação do BaCO₃ insolúvel. Isto mostra que o nitrogênio borbulhado durante a preparação da síntese, pode não ter sido suficiente para evitar a formação desta fase. Entretanto, os carbonatos podem ser completamente removidos por lavagem com ácido nítrico aquoso ⁽¹⁾.

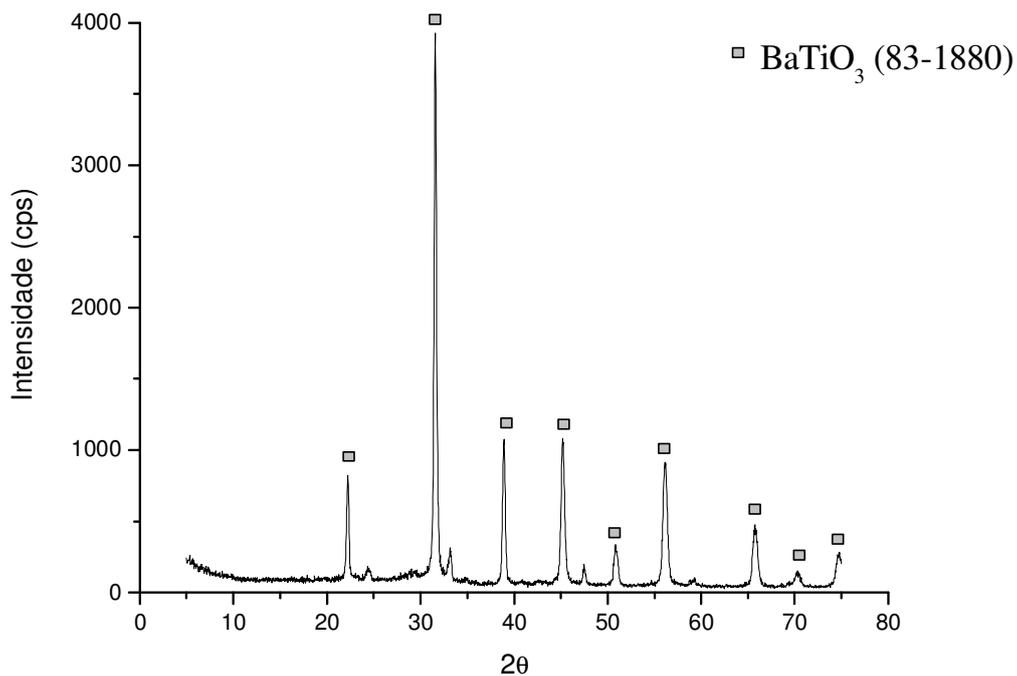


Figura 2: DRX do BaTiO₃

A **Figura 3** ilustra a microscopia eletrônica de varredura de alta resolução (FE-SEM) das amostras de BaTiO₃, sintetizadas por HTMW. Observa-se que as nanopartículas apresentam uma morfologia esférica formando aglomerados. Segundo a literatura, o processo de aglomeração se dá através de forças de Van der Waals. Para reduzir a energia de superfície, as partículas primárias assumem uma tendência de formar aglomerações esféricas ou quase esféricas, e, conseqüentemente, uma superfície com energia livre mínima pode ser ativada ⁽⁵⁾. Observa-se, também, que as nanopartículas de BaTiO₃ apresentam grãos com ampla variação de tamanhos, podendo ser menores do que 20 nm e maiores do que 100 nm, embora o método de preparação permita obter grãos mais homogêneos.

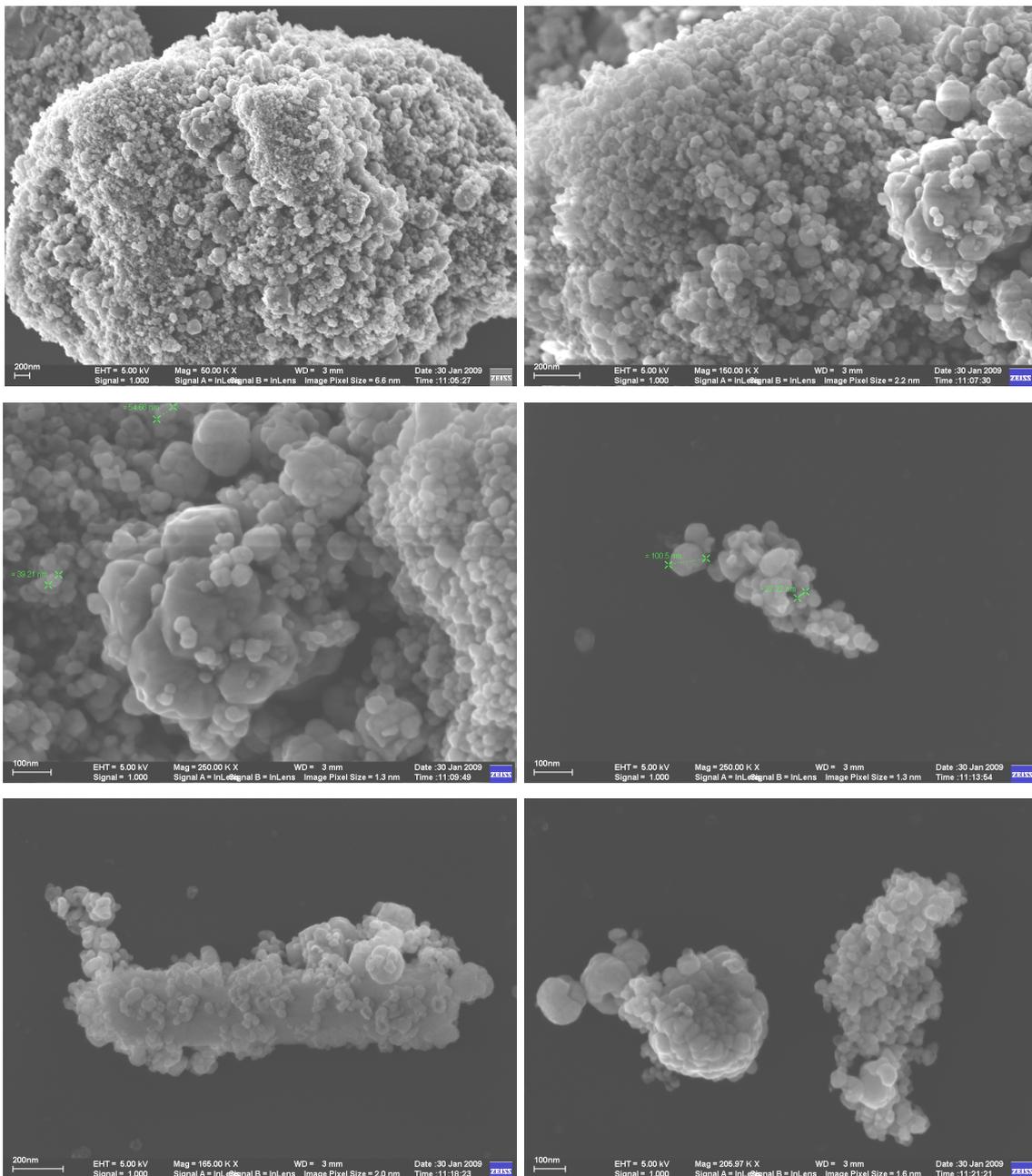


Figura 3: Imagens de FE-SEM de nanopartículas de BaTiO₃ obtida por síntese de HTMW.

Como o titanato de bário BaTiO₃ é amplamente usado na indústria de cerâmica eletrônica, devido às suas excelentes propriedades ferroelétricas, piezelétricas, termoeletrônicas e fotoluminescentes, favorecidas pela fase tetragonal, outras caracterizações serão feitas para complementar os dados sobre o material sintetizado usando HTMW.

CONCLUSÕES

Nanopartículas cristalinas de BaTiO₃ foram sintetizadas usando o método hidrotermal assistido por microondas a partir de uma solução estequiométrica preparada com cloreto de bário (BaCl₂.2H₂O), isopropoxo de titânio (C₁₂H₂₈TiO₄) e hidróxido de potássio (KOH).

AGRADECIMENTOS

Ao CMDMC/LIEC pelo apoio material e orientação nos trabalhos e a FAPESP pelos financiamentos que permitiram a implementação do laboratório em Presidente Prudente.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- (1) ZHU, X.; WANG, J.; ZHANG, Z.; ZHOU, S.; LIU, Z.; MING, N. Perovskite Nanoparticles and Nanowires: Microwave-Hydrothermal Synthesis and Structural Characterization by High-Resolution Transmission Electron Microscopy, **J. Am. Ceram. Soc.** P. 1-7, 2008.
- (2) LONGO, E., VARELA, J. A. Materiais Nanoestruturados Obtidos por Síntese Hidrotermal Assistida por Microondas, **Metalurgia e Materiais**, Vol 63, jul., p. 352-357, 2007.
- (3) KEYSON, D.; LONGO, E.; VASCONCELOS, J. S., VARELA, J. A., ÉBER, S.; DERMADEROSIAN, A. Síntese e Processamento de Cerâmicas em Forno de Microondas Doméstico, **Cerâmica** **52**, p. 50-56, 2006.
- (4) MARQUES, V. S.; CAVALCANTE, L. S.; SCZANCOSKI, J. C.; VOLANTI, D. P.; ESPINOSA, J. W. M.; JOYA, M. R.; SANTOS, M. R. M. C.; PIZANI, P. S.; VARELA, J. A.; LONGO, E.. Influence of Microwave Energy on Structural and Photoluminescent Behavior of CaTiO₃ Powders. **Solid State Sciences**, 10 p. 1056-1061, 2008.
- (5) MOREIRA, M. L.; MAMBRINI, G. P.; VOLANTI, D. P.; LEITE, E. R.; ORLANDI, M. O.; PIZANI, P. S.; MASTELARO, V. R.; PAIVA-SANTOS, C. O.; LONGO, E.; VARELA, J. A. Hydrothermal Microwave: A New Route to Obtain Photoluminescent Crystalline BaTiO₃ Nanoparticles. **Chem. Mater**, 20, p. 5381-5387, 2008.
- (6) SOMIYA S.; ROY, R. Hydrothermal Synthesis of Fine Oxide Powders. **Bull. Mater. Sci.**, Vol. 23, 6, p. 453-460 December, 2000.

- (7) LEE, JIN-HO; KUMAGAI, N.; WATANABE T.; YOSHIMURA, M. Direct Fabrication of Oxide Films by a Microwave-Hydrothermal Method at Low Temperature. **Solid State Ionics**, 151, p. 41-45, 2002.
- (8) KOMARNENI, S. Nanophase Materials by Hydrothermal, Microwave-Hydrothermal and Microwave-solvothermal Methods. **Current Science**, Vol. 85, 12, p. 1730-1734, December/2003.

SYNTHESIS OF BARIUM TITANATE CRYSTALLINE NANOPARTICLES USING HYDROTHERMAL MICROWAVE METHOD

ABSTRACT

The hydrothermal microwave method (HTMW) was used in the synthesis of barium titanate (BaTiO_3) nanoparticles. The solution was prepared in deionized water by using titanium (IV) isopropoxide ($\text{C}_{12}\text{H}_{28}\text{O}_4\text{Ti}$), barium chloride ($\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) and potassium hydroxide (KOH). Afterwards it was heated in an adapted conventional microwave oven. The system is composed of a temperature controller with thermocouple, a hermetic camera of reaction made of teflon, a manometer and a safety valve. The solution was heated to 140°C , at a $140^\circ\text{C}/\text{min}$ heating rate, and maintained at this temperature for 40 minutes. The obtained ceramic powder was characterized by using X-ray diffraction (XRD) and field emission scanning electron microscopy (FE-SEM). The XRD data confirms the formation of a high crystalline ceramic material with perovskite structure. The FE-SEM images reveal morphologies with dimensions varying from 27 to 54 nm.

Key-words: hydrothermal, microwaves, barium titanate.