

SÍNTESE DE NANO-PARTÍCULAS DE TITANATO DE BÁRIO ESTRÔNCIO UTILIZANDO O MÉTODO HIDROTHERMAL ASSISTIDO POR MICROONDAS

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

ranilsonangelo@yahoo.com.br

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

Faculdade de Ciências e Tecnologia – FCT

Universidade Estadual Paulista – UNESP

Rua Roberto Simonsen, 305

Presidente Prudente - SP

⁽²⁾ UFSCAR/LIEC/São Carlos

⁽³⁾ UNESP/LIEC/Araraquara

RESUMO

Foram preparadas nano-partículas de titanato de bário estrôncio $Ba_xSr_{1-x}TiO_3$ (BST), com $x = 0,5$, utilizando o método hidrotérmal assistido por microondas (HTMW). Foi preparada uma solução, em meio aquoso, utilizando cloreto de bário ($BaCl_2 \cdot 2H_2O$), cloreto de estrôncio ($SrCl_2 \cdot 6H_2O$), tetraisopropanolato de titânio ($C_{12}H_{28}O_4Ti$) e hidróxido de potássio (KOH). Em seguida a solução foi aquecida em forno de microondas até uma temperatura de $140^\circ C$, com taxa de aquecimento de $140^\circ C/min$, e mantida por 40 minutos sob pressão de 3 a 4 atm. Difractometria de raios-X (DRX) e microscopia eletrônica de varredura com emissão de campo (FE-SEM) foram utilizadas na caracterização das partículas. DRX foi utilizada para identificar a fase cristalina formada e as imagens obtidas por (FE-SEM) mostram que as partículas apresentam uma ampla distribuição granulométrica sendo que uma grande parcela delas apresenta dimensões entre 10 e 30 nm.

Palavras-chave: hidrotérmal, microondas, titanato, bário, estrôncio.

INTRODUÇÃO

Há muito interesse das áreas da ciência e tecnologia na fase perovskita, compostos estruturados com a fórmula do produto químico ABO_3 (A e B são cátions quando O for o ânion do oxigênio), devido a sua larga escala de aplicações eletrônicas e ópticas. Dentro desta classe de compostos, titanato de estrôncio ($SrTiO_3$) e titanato de bário ($BaTiO_3$), em suas formas cristalinas, apresentam um comportamento semicondutor. O titanato de bário ($BaTiO_3$) é um dos materiais ferroelétricos mais comuns. O posicionamento dos íons Ba^{2+} , Ti^{4+} e O^{2-} , dentro da célula unitária, são responsáveis por essa propriedade. Os íons de Ba^{2+} são localizados nos vértices da célula unitária de simetria tetragonal. O momento dipolar resulta dos deslocamentos dos íons Ti^{4+} , no qual pode escolher entre duas posições. Como nenhuma das posições está no centro da célula unitária, o centro das cargas positivas não coincide com o das cargas negativas, tem-se um dipolo elétrico. Os íons O^{2-} estão localizados próximos, porém, ligeiramente abaixo dos centros de cada uma das seis faces. Dessa forma, um momento dipolar iônico permanente fica associado a cada célula unitária. Entretanto, quando o titanato de bário é aquecido a uma temperatura acima de $120^\circ C$ (temperatura Curie ferroelétrica), a célula unitária se torna cúbica e todos os íons assumem posições simétricas. O material adquire estrutura cristalina da perovskita e o comportamento ferroelétrico deixa de existir. Contudo, ele exhibe propriedades piezoelétricas, ou seja, alinha seus dipolos elétricos em uma única direção, dando origem a um campo elétrico orientado, após aplicações de forças externas. Quando as amostras $SrTiO_3$ e $BaTiO_3$ puras são excitadas por uma radiação superior à energia de "gap", que normalmente variam de 3,0 a 3,2 eV para $BaTiO_3$ e 3,4 para $SrTiO_3$, uma larga faixa luminescente aparece em baixas temperaturas^[1-3].

Titanato de estrôncio (ST) é um tipo-perovskita conhecido como óxido paraelétrico com uma grande constante dielétrica, que recentemente tem atraído bastante atenção devido a suas excelentes propriedades dielétrica, fotoelétricas e óticas. Titanato de bário (BT) cerâmico é um típico de material ferroelétrico que é usado extensivamente em *multilayer ceramic capacitors* (MLCCs), *positive temperature coefficient* (PTC), termistores e em transdutores piezoelétricos. Quando íons de Ba^{2+} no BT são substituídos parcialmente por íons de Sr^{2+} , a temperatura de

Curie pode ser linearmente ajustada no sistema $Ba_xSr_{1-x}TiO_3$ (BST) para $x < 0.75$ [4]. O titanato de bário estrôncio possui uma constante dielétrica elevada acoplada com boa estabilidade térmica. Conseqüentemente, é um material interessante para aplicações tais como (MLCCs), sensores piezelétricos e *dynamic random access memories* (DRAM) [2].

Muitos são os processos de preparação de partículas de BST: sol-gel, co-precipitação, método precursor polimérico, precursor de citrato etc. Os métodos tais como co-precipitação e sol-gel têm igualmente suas desvantagens. O processo sol-gel utiliza precursores caros e exige o controle cuidadoso da atmosfera. O processo de co-precipitação é limitado às soluções do cátion com os produtos de solubilidade similares. Para o método de Pechini (precursor polimérico), contudo ter um baixo custo, a desvantagem deste método está na possível formação de fases constantes de carbonato durante a decomposição do material orgânico. Com uma temperatura de decomposição superior a 727°C , o carbonato de bário é altamente estável e se forma facilmente durante a remoção do índice orgânico. O método citrato precursor consiste na utilização de ácido cítrico, devido muitos elementos ser completamente solúveis em ácido. Estes métodos não são eficientes, pois o pó obtido apresenta problemas como deficiente homogeneidade química, distribuição não uniforme de tamanho de grãos, estequiometria não desejada, impurezas, reações de longo tempo em altas temperaturas levando a um incremento no custo de energia [2,5].

Um processo alternativo de síntese é o método hidrotermal assistida por microonda (HTMW), que tem sido aplicado recentemente para preparar nanopartículas utilizando um forno de micro-ondas doméstico adaptado. Na sinterização de materiais cerâmicos o uso das microondas permite a redução no tempo de processamento, economia da energia e melhoria na uniformidade da microestrutura dos pós-cerâmicos. A técnica permite o controle do tamanho de grão, devido ao fato do processo ocorrer em tempos e temperaturas menores, comparado com outros métodos, evitando um crescimento do grão indesejável [6-8].

Este trabalho consiste na sinterização de pós de BST utilizando o método (HTMW) para uma estequiométrica de $x = 0,5$. Foram utilizadas as técnicas de DRX e FE-SEM para identificar as fases formadas e comprovar a eficiência do método utilizado.

MATERIAIS E MÉTODOS

Síntese

As nano partículas foram sintetizadas usando tetraisopropanolato de titânio $C_{12}H_{28}O_4Ti$ (97%, Aldrich), cloreto de bário $BaCl_2 \cdot 2H_2O$ (99%, Synth), cloreto de estrôncio $SrCl_2 \cdot 6H_2O$ (Cinética) e KOH (85%, Cinética). As soluções foram preparadas para o titanato de bário estrôncio $Ba_xSr_{(1-x)}TiO_3$ com estequiometria definida de $x=0,5$. O preparo da solução foi feito através da dissolução de $BaCl_2 \cdot 2H_2O$ e $SrCl_2 \cdot 6H_2O$ em água deionizada e em seguida a solução de KOH, que atua como um mineralizador, foi adicionado favorecendo a co-precipitação dos hidróxidos de Ti, Ba e Sr ^[9]. Em todo processo de co-precipitação, a solução foi borbulhada com nitrogênio, para evitar formação de carbonatos. A mistura foi colocada em uma autoclave de Teflon, com capacidade de 110 ml, e completada com água deionizada até aproximadamente 90% do volume da autoclave que foi selada e colocada no sistema de HTMW usando 2,45 GHz da radiação microondas com potência máxima de 800 W. A mistura foi aquecida com taxa de $140^\circ C/mim$ (em 800W) e mantida nesta temperatura por 40 minutos com pressão aproximada de 3 a 4 atm. As nano partículas obtidas foram lavadas com água deionizada diversas vezes, para remoção de agentes indesejáveis e redução do pH básico, em seguida secado em estufa a $80^\circ C$.

Caracterização

As propriedades estruturais das amostras foram caracterizadas por difração de raios-X (DRX) com um difratometro Rigaku DMax 2500 PC, usando radiação $Cu K\alpha$. Os dados foram coletados no modo de varredura de passo, com tamanho de $0.02^\circ/pass$ e contagem de 1 s/ponto, de 5 a $75^\circ (2\theta)$.

A caracterização microestrutural foi executada por microscopia eletrônica de varredura com emissão de campo (FE-SEM, marca Jeol, modelo JSM 6330F). A amostra foi dispersa em acetona com a ajuda de um ultra-som e, em seguida, colocada em substrato de GaAs e levada ao equipamento.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A figura 1 obtida por DRX, ilustra os picos da amostra de BST com estequiométrica $x = 0,5$ sintetizada usando o método HTMW. Os picos mais intensos indicam que uma fase característica do $Ba_{0,5}Sr_{0,5}TiO_3$ foi formada, como mostra a ficha (39-1395). Fases de impurezas também são identificadas: Anatase (óxido de titânio) ficha 71-1168 e alguns picos de menor intensidade, indicando outra fase, não foram identificados. Este tipo de impureza pode acontecer devido a excesso de alguns componentes em relação a estequiometria desejada.

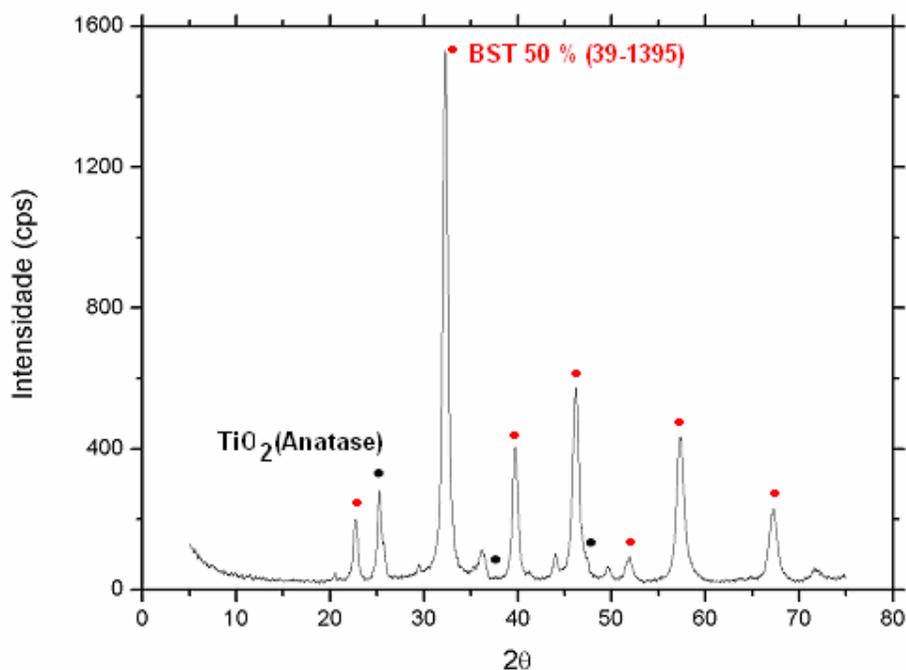


Figura 1: Difratograma de raios-X do BST.

Algumas imagens das nano-partículas são mostradas na figura 2. Elas apresentam distribuição granulométrica com grande variação de tamanho sendo que uma grande parcela delas apresenta dimensões entre 10 e 30 nm.

CONCLUSÕES

Os resultados mostram que o método HTMW é eficiente na síntese do BST, embora tenha formado outras fases e a distribuição de tamanho de grãos não tenha

vido uniforme. Para melhor controle das propriedades deste material, serão realizados outros estudos variando a velocidade de aquecimento, o tempo de permanência na temperatura máxima e os precursores usados na síntese.

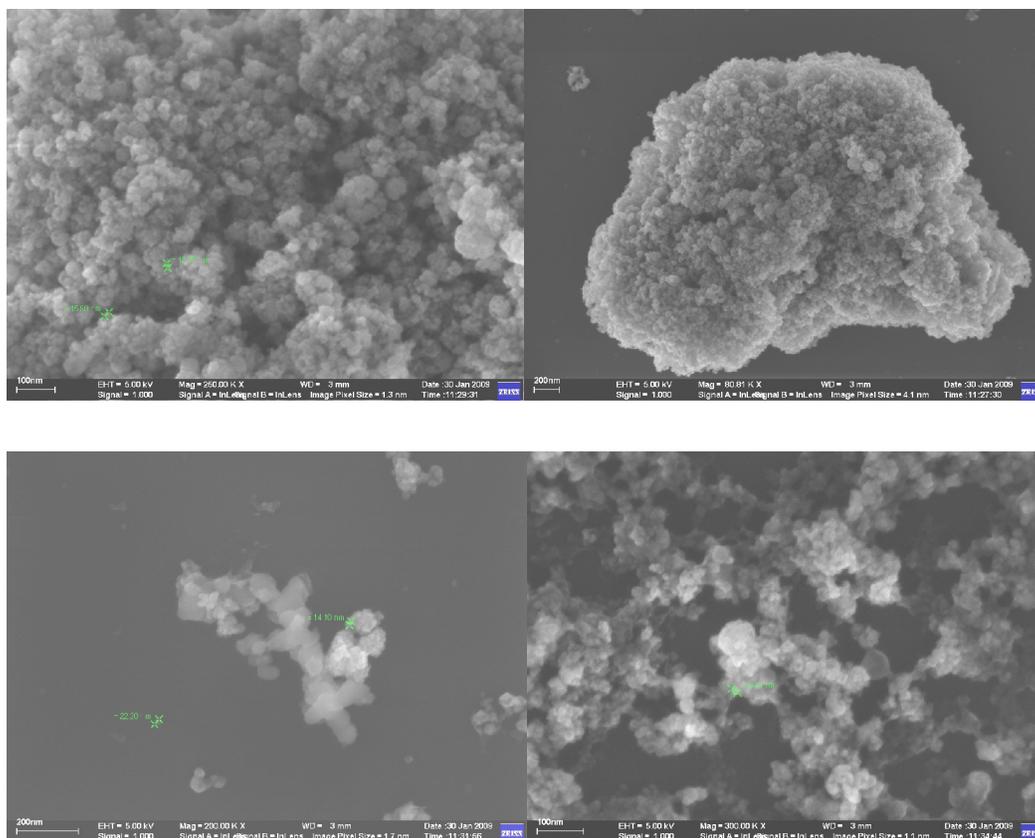


Figura 2: Imagens obtidas por FE–SEM para nano-partículas de BST.

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

- [1] F.M. Pontes, E. Longo, E.R. Leite, E.J.H. Lee, J.A. Varela, P.S. Pizani, C.E.M. Campos, F. Lanciotti, V. Mastellaro, C.D. Pinheiro. Photoluminescence at room temperature in amorphous SrTiO₃ thin films obtained by chemical solution deposition. *Materials Chemistry and Physics*, v. 77, p. 598–602, 2002.

- [2] A. Ries, A.Z. Simões, M. Cilense, M.A. Zaghete, J.A. Varela. Barium strontium titanate powder obtained by polymeric precursor method. **Materials Characterization**, v. 50, p. 217– 221, 2003.
- [3] L. H. Van Vlack. **Princípios de Ciência dos Materiais**. 15ª reimpressão – Editora Edgard Blücher, p. 217-218, 2004.
- [4] Yi-Cheng Liou, Chi-Ting Wu. Synthesis and diffused phase transition of $Ba_{0,7}Sr_{0,3}TiO_3$ ceramics by a reaction-sintering process. **Ceramics Internacional**, v. 34, 517–522, 2008.
- [5] C. F. Kao, W. D. Yang. Preparation of Barium Strontium Titanate Powder from Citrate Precursor. **Appl. Organometal. Chem**, v. 13, p. 383–397, 1999.
- [6] M. L. Moreira, G. P. Mambrini, D. P. Volanti, E. R. Leite, M. O. Orlandi, P. S. Pizani, V. R. Mastelaro, C. O. Paiva-Santos, E. Longo, and J. A. Varela. Hydrothermal Microwave: A New Route to Obtain Photoluminescent Crystalline $BaTiO_3$ Nanoparticles. **Chem. Mater**, v. 20, p. 5381–5387, 2008.
- [7] R. R. Menezes, P. M. Souto, R. H. G. A. Kiminami. Microwave sintering of ceramics. Part I: Fundamental aspects. **Cerâmica**, v. 53, p. 1-10, 2007.
- [8] D. Keyson, E. Longo, J. S. Vasconcelos, J. A. Varela, S. Éber, A. DerMaderosian. Synthesis and ceramics processing by domestic microwave oven. **Cerâmica**, v. 52, p. 50-56, 2006.
- [9] Kencka, M. M.; Riman, R. E. **Chem. Mater**, v. 5, p. 61, 1993.

SYNTHESIS OF NANOPARTICLES OF BARIUM STRONTIUM TITANATE USING HYDROTHERMAL MICROWAVE METHOD

ABSTRACT

Nanoparticles of barium strontium titanate $Ba_xSr_{1-x}TiO_3$ (BST) had been prepared, with $x = 0.5$, using the hidrothermal method attended by microwaves (HTMW). A solution was prepared using deionized water, barium chloride ($BaCl_2 \cdot 2H_2O$), strontium chloride ($SrCl_2 \cdot 6H_2O$), titanium (IV) isopropoxide ($C_{12}H_{28}O_4Ti$) and potassium hydroxide (KOH). Afterward the solution was heated to $140^\circ C$ in a microwave oven, at a heating rate of $140^\circ C/min$, and maintained at this

temperature for 40 min, under a pressure of 3 to 4 bar. X – ray diffraction (DRX) and field emission scanning electron microscopy (FE-SEM) had been used in the particles characterization. DRX was used to identify the crystallized phases and the images taken from (FE-SEM) show that the material has a wide particle-size distribution with most of them between 10 and 30 nm.

Key-words: hydrothermal, microwave, titanate, barium, strontium

This document was created with Win2PDF available at <http://www.win2pdf.com>.
The unregistered version of Win2PDF is for evaluation or non-commercial use only.
This page will not be added after purchasing Win2PDF.