

UTILIZAÇÃO DE MICROONDAS NO PROCESSAMENTO DE CERÂMICAS NANOESTRUTURADAS DE PZT

A. C. Lanza¹, T. G. Berti¹, D. Thomazini¹, M. V. Gelfuso¹, J. A. Eiras²

1) UNIFEI - Instituto de Engenharia Mecânica, Itajubá, MG, Brasil

2) UFSCar – Departamento de Física, São Carlos, SP, Brasil

C.E.P.: 37500-903, Itajubá, MG, Brasil, e-mail: lanza.work@gmail.com

RESUMO

As cerâmicas PZT apresentam propriedades dielétricas e piezoelétricas de interesse tecnológico. O método de síntese hidrotermal assistido por microondas torna-se interessante já que ocorre em um ambiente fechado, a baixas temperaturas e menor tempo, comparado aos métodos convencionais. Neste trabalho, pós de PZT foram dissolvidos em meio ácido, e através do ajuste do pH das soluções foram obtidos precipitados. Estas suspensões foram submetidas ao tratamento hidrotermal assistido por microondas a 120°C durante intervalos de 15, 30 e 60 min. Os pós resultantes foram caracterizados por análise térmica diferencial e gravimétrica, difração de raios-X e microscopia eletrônica de varredura. Os resultados confirmam a formação da fase PZT em 1 hora com tamanho de partículas próximo de 55 nm, mostrando a viabilidade do método proposto na produção de nanopartículas de PZT.

Palavras Chave: PZT; hidrotermal; microondas; síntese, nanopartículas.

INTRODUÇÃO

Materiais piezelétricos são cerâmicas funcionais que desempenham um importante papel em telecomunicações e imagens ultrassônicas, uma vez que eles têm a característica de transformar sinais elétricos em vibrações mecânicas, e vice-versa. Este efeito tem aplicações diversas como em sensores de movimento, sensores de vibração, conversores de energia, entre outras.

Dentre a composições mais promissoras desta família de cerâmicas está o titanato-zirconato de chumbo (PZT - $\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$) onde $x=0,53$ apresenta a maximização das propriedades piezelétricas, pois se encontra no contorno de fase morfotrópico do diagrama de fase $\text{PbZrO}_3/\text{PbTiO}_3$. Convencionalmente pós destas cerâmicas podem ser sintetizados a partir da mistura de óxidos (PbO , ZrO_2 e TiO_2)⁽¹⁾ e/ou carbonatos metálicos na forma de pós ou através de soluções dos precursores como: $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ (nitrato de chumbo), $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ (oxicloreto de zircônio) e TiCl_4 (tetracloreto de titânio)⁽²⁾. O processamento de PZT a partir deste método

convencional exige altas temperaturas para a formação da solução sólida, ocasionando heterogeneidades na composição da cerâmica produzida⁽³⁾. Algum sucesso pode ser observado alterando a rota de obtenção de PZT na calcinação, por exemplo, reagindo primeiramente o óxido de titânio (TiO_2) com o óxido de zircônio (TiO_2) e depois calcinando o titanato de zircônio [$(\text{Zr}_x\text{Ti}_{x-1})\text{O}_3$] resultante com óxido de chumbo (PbO). Uma segunda calcinação mostrou-se eficiente na obtenção de homogeneidade das cerâmicas, assim como na diminuição da temperatura de sinterização (de 1.100°C para 950°C)⁽⁴⁾. As altas temperaturas utilizadas na síntese convencional de PZT trazem inconvenientes, como distribuição larga de tamanho de partículas, elevado teor de impurezas devido às repetidas calcinações e etapas de moagem e baixa atividade química, reduzindo assim as propriedades piezoelétricas, dielétricas e, portanto, gerando a produção de cerâmicas de baixo desempenho.

Tendo em vista a diminuição dos efeitos indesejáveis citados, diversos métodos de síntese já foram tentados como por exemplo, sol-gel⁽⁵⁾, hidróxidos coprecipitados⁽⁶⁾, sal fundido⁽²⁾, spray-seco⁽⁷⁾ os quais obtiveram sucesso na diminuição da temperatura de calcinação, no entanto, nenhum deles conseguiu sintetizar a fase pura de PZT a temperaturas abaixo de 160°C como observado no método hidrotermal⁽⁸⁾.

O método hidrotermal para a síntese de PZT foi primeiramente proposto por Deng et al.⁽⁹⁾. Neste método as reações químicas acontecem em um meio aquoso na presença de íons hidróxido. Deng partiu dos seguintes precursores na forma de pós: $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ (nitrato de chumbo), $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ (cloreto de oxizircônio) e TiO_2 (dióxido de titânio, anatase) . para confeccionar PZT 52/48 para a relação Zr/Ti. Adicionou água destilada e hidróxido de potássio (KOH) e após o tratamento hidrotermal em uma autoclave à $160^\circ\text{C}/4\text{h}$, os pós gerados foram filtrados, lavados com água destilada e etanol e foram secos a 80°C , obtendo-se assim, ao final, a fase PZT.

Uma inovação no método hidrotermal foi a introdução da irradiação por microondas (MHT) como forma de aquecimento. Com isso, temperaturas e tempos de síntese e foram diminuídos (inferiores a 160°C) em relação à autoclave convencional. Assim os pós de PZT sintetizados apresentam tamanhos de partículas muito reduzidos (nanométricos), sem a necessidade de acrescentar quantidades extra de Pb na solução inicial, uma vez que as baixas temperaturas de reação não promovem a volatilização deste composto. As propriedades dielétricas das

cerâmicas obtidas pelos autores foram comparáveis às preparadas pelo método convencional⁽¹⁰⁾.

Este trabalho teve como objetivo o estudo de um método inovador para a síntese de PZT através do método hidrotermal assistido por microondas, utilizando como precursores exclusivamente óxidos metálicos na forma de pó, PbO (óxido de chumbo), ZrO₂ (dióxido de zircônio) e TiO₂ (dióxido de titânio).

MATERIAIS E MÉTODOS

Óxidos metálicos, PbO (óxido de chumbo, litargírio Aldrich Chemical Co., pureza 99,9%), ZrO₂ (dióxido de zircônio, Aldrich Chemical Co., pureza 99%) e TiO₂ (dióxido de titânio, anatase, Sigma Chemical Co., pureza 99%), foram pesados conforme estequiometria Pb_{1,02}(Zr_{0,53}Ti_{0,47})O₃. Os precursores foram misturados com água destilada em moinho de bolas contendo esferas de zircônia durante 3,5h. Posteriormente a mistura foi seca em estufa por 12h a 70°C e calcinada a 850°C durante 3,5h. Aproximadamente 1,0 g do pó calcinado foi desagregado e dissolvido em uma solução de 30mL de ácido nítrico (6,7 M) a 60°C durante 3h sob agitação. A dissolução total foi percebida através da transparência total da solução após o término do processo. Nesta solução foi adicionado hidróxido de amônio (NH₄OH, 10M) até a solução se tornar alcalina com pH = 10. Após este procedimento observou-se a formação de um precipitado branco no fundo do recipiente. Com o objetivo de analisar as temperaturas de reação do coprecipitado, sob ação do processo hidrotermal, o pó foi submetido à análise térmica a partir da temperatura ambiente até 1000°C, com uma taxa de 10°C/min, ao ar.

As suspensões foram submetidas ao tratamento MHT com tempos de patamar de 15min, 30min e 60min a temperatura de 120°C sob uma pressão de 0,75 MPa. Após o processo MHT as suspensões foram lavadas 5 vezes com água destilada em agitador magnético para a remoção do resíduo NH₄OH. As soluções foram secas durante 12h a temperatura de 70°C em estufa ao ar. Para a caracterização estrutural, depois de secos, os pós foram submetidos à análise de difração de raios-X (DRX) com velocidade do goniômetro de 0,5°s⁻¹, com radiação Cu- α . A Microscopia eletrônica de varredura (MEV) foi realizada para a observação morfológica e medida do tamanho das partículas formadas.

RESULTADOS E DISCUSSÕES

Os pós precipitados para a formação do PZT foram submetidos à Análise Térmica Diferencial (ATD) e Termogravimétrica (ATG), conforme ilustra a Figura 1. A partir das curvas de ATD e ATG pode ser observado um pico em aproximadamente 100°C provavelmente decorrente da perda de água. Na mesma região o ATG mostra uma leve perda de massa, próxima de 1 %. Entre 200°C e 250°C é observado um pico exotérmico, seguido de outro pico endotérmico simultâneo a uma perda brusca de massa. Essa mudança pode estar relacionada à desoxidação do $\text{TiO}(\text{OH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ formada durante o processo de coprecipitação⁽¹¹⁾. Acima de 250°C se observa um decaimento no ATD, porém sem uma alteração significativa da ATG até aproximadamente 610°C, provavelmente devido à formação do PbO e ZrO_2 . A partir de 620°C nota-se a estabilização das curvas de ATD e ATG, indicando que as reações térmicas foram finalizadas.

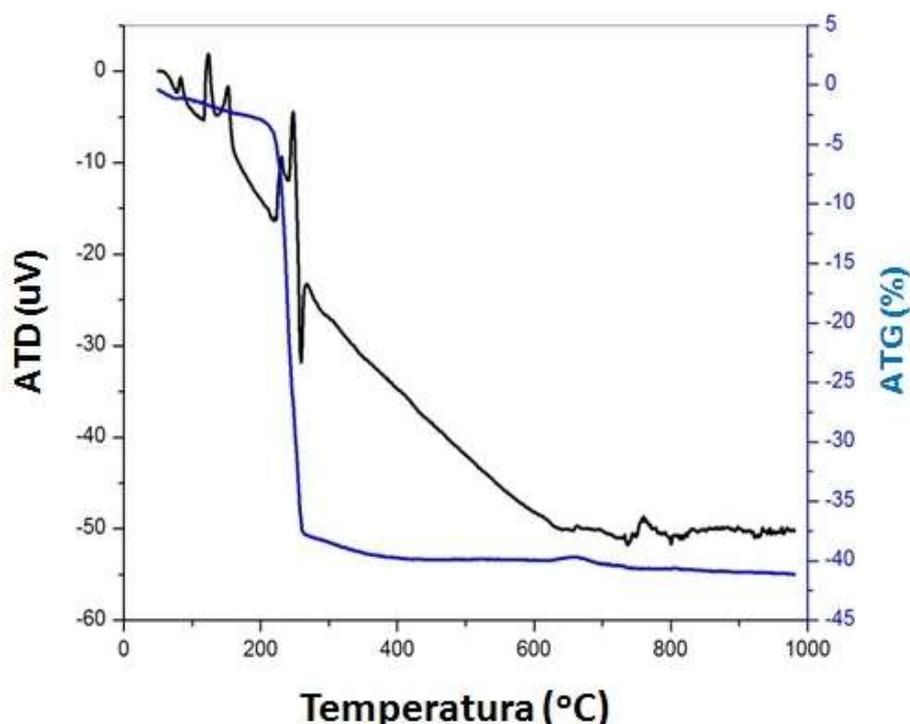


Figura 1: Análise Térmica Diferencial e Termogravimétrica do pó precipitado de PZT.

A evolução da reação para a formação da fase PZT a partir de 15, 30 e 60 min de tratamento em MHT foi acompanhada através da difração de raio-X. Conforme pode ser observado na figura 2, a reação completa ocorreu após 60 min, a temperatura de 120°C onde pode-se observar picos totalmente definidos para esta

amostra correspondendo à formação completa de PZT na fronteira da fase morfotrópica.

A figura 3 apresenta as micrografia dos pós MHT tratados à 120°C durante 15, 30 e 60 minutos. A micrografia mostrada na figura 3c mostra a microestrutura do pó PZT formado em 60 minutos no MHT, onde pode ser observada a morfologia esférica das partículas, com poucos aglomerados, e tamanho nanométrico. A partir do aplicativo ImageJ⁽¹²⁾ e das micrografias, foram medidos os diâmetros de 100 partículas, tendo sido obtido um tamanho médio de $(54,88 \pm 7,75)$ nm.

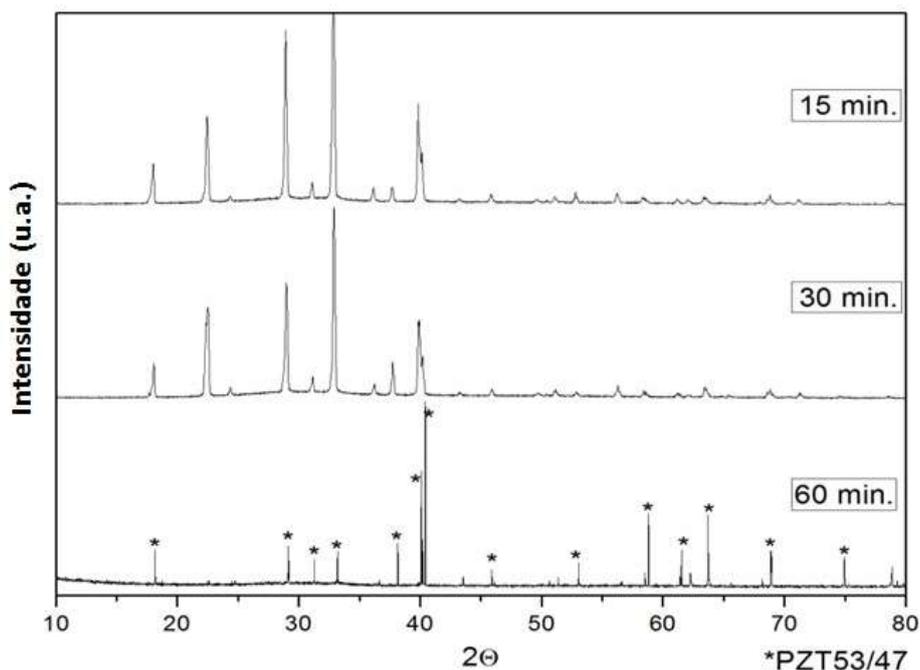
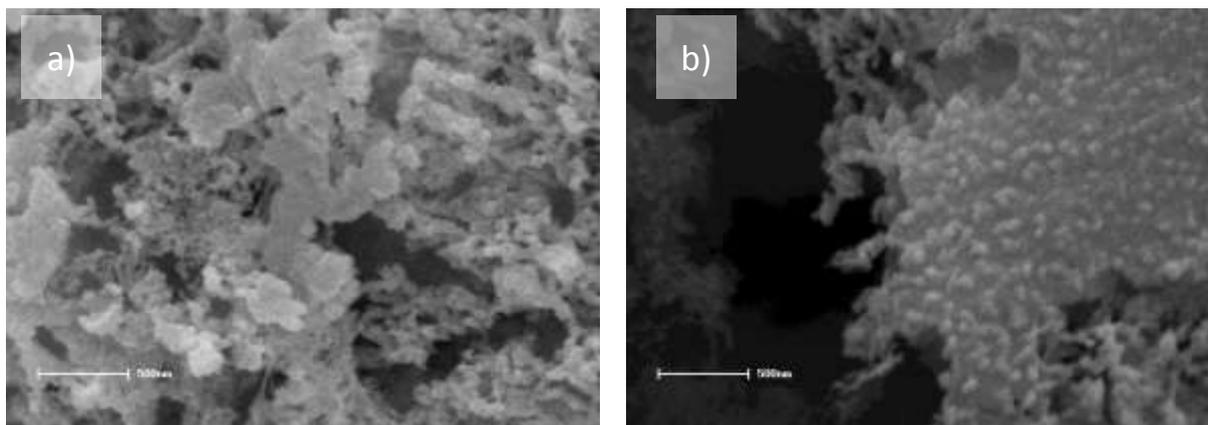


Figura 2: Difração de Raio-X para amostras submetida ao hidrotérmal assistido por microondas



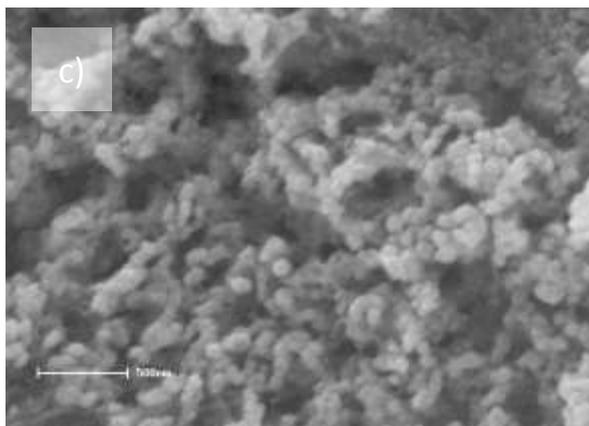


Figura 3: Micrografia dos pós MHT tratados à 120°C durante a) 15, b) 30 e c) 60 minutos.

CONCLUSÕES

Através do método proposto neste estudo foi possível obter o pó nanométricos de PZT a partir do pó previamente obtido pelo método convencional de mistura de óxidos. Após dissolução em meio ácido, precipitação em meio básico, a formação da fase completa pode ser obtida após 60 minutos a 120°C através do processo hidrotérmal assistido por microondas. Foi observada uma morfologia esférica com distribuição uniforme e o tamanho de partículas obtidas para esse pó foi em média 55nm .

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem a CAPES, FAPEMIG e CNPq pelo apoio financeiro.

REFERÊNCIAS

1. E.B. Araújo, J.A. Eiras, *Mat Res*, Vol. 2, No. 1, 17-21, 1999.
2. T. Ichihara, T. Tsumi, K. Asaga, K.H. Lee, and M. Daimon, *J. Ceram. Soc. Jpn., Inter. Ed.* 98, 155, 1990.
3. K. Kakegawa, J. Mohri, T. Takahashi, H. Yamamura, and S. Shirasaki, *Solid State Commun.*, v. 24, p. 769, 1977.
4. A.M. Amer, S.A. Ibrahim, R.M. Ramadam & M.S. Ahmed, *J. Electroceramics*, v. 14, p. 273–281, 2005.
5. H. Hirashima, E. Onishi, and M. Nakagawa, *J. Non-Cryst. Solids* 121, 404, 1990.
6. D.F. Zhou, A. X. Kuang, and T.S. Zhou, *Ferroelectric Lett.*, v. 14, p. 73, 1992.
7. O. Sakurai, N. Mizutani, and M. Kato, *J. Ceram. Soc. Jpn., Int. Ed.* 96, 628, 1988.
8. S. Harada, S. Dunn, *J Electroceram*, v. 20, p.65–71, 2008.
9. Y. Deng, L. Liu, Y. Cheng, C.-W. Nan, S.-J. Zhao, *Mater. Lett.*, v. 57, p.1675, 2003.

10. I. R. Abothu, S.-F. Liu, S. K., Q. H. Li, *Mat Res Bul*, v. 34, n. 9, p. 1411–1419, 1999.
11. A.M. Umabala, M. Suresh, A.V. Prasadarao, *Materials Letters*, 44, 175, 2000.
12. Abràmoff, M.D., Magalhães, P.J. and Ram, S.J. Image Processing with ImageJ. *Biophotonics International*, v. 11, n. 7, p. 36–42, 2004

USING MICROWAVE FOR PROCESSING NANOSTRUCTURED PZT CERAMICS

ABSTRACT

The PZT ceramics have dielectric and piezoelectric properties of technological interest. The method of microwave assisted hydrothermal synthesis becomes interesting since it occurs in a closed environment, the low temperature and time, compared to conventional methods. In this work, PZT powders were dissolved in acid medium, and by adjusting the pH of the solutions obtained were precipitated, subjected to hydrothermal treatment at 120 °C for intervals of 15, 30 and 60 min. The powders were characterized by differential thermal and gravimetric analysis, X-ray diffraction and scanning electron microscopy. The results confirm the formation of PZT phase in one hour with particle size around 55 nm, showing the feasibility of the proposed method.

Key-words: PZT, hydrothermal, microwave, synthesis, nanosized.