

LIMITE DA CONCENTRAÇÃO DE Ca NA FORMAÇÃO DA FASE BCT EM SÍNTESE VIA MÉTODO HIDROTÉRMICO ASSISTIDO POR MICROONDAS

B. C. Barra (1), A. E. Souza(1), S. R. Teixeira (1), G. T. A. Santos (1), C. A. C. Lanzi (1),
E. Longo(2)

biabarra@hotmail.com

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

Faculdade de Ciências e Tecnologia – FCT

Universidade Estadual Paulista – UNESP

Presidente Prudente – SP

(2) Universidade Estadual Paulista – UNESP/IQ/Araraquara – SP

Instituto Nacional de Ciências e Tecnologia de Materiais em Nanotecnologia – INCTMN

RESUMO

Em trabalhos anteriores, amostras de titanato de bário e cálcio ($Ba_{1-x}Ca_xTiO_3$ (BCT; $x = 0 - 1$) foram preparadas utilizando o método hidrotérmico assistido por microondas em condições de tempo e temperatura relativamente curtos. Foi observado que no titanato com 75% de Ca não houve formação da fase BCT, melhorando a emissão fotoluminescente. No presente trabalho, estes titanatos foram sintetizados, pelo mesmo método, com outras concentrações de Ca, $Ba_{1-x}Ca_xTiO_3$ ($x = 0, 0,20, 0,40, 0,60, 0,80$ e 1), para avaliar o limite de formação da fase BCT. Resultados de difração de raios X mostram que a fase BCT é formada entre zero e 50% de Ca, em substituição ao Ba. Acima desta concentração, foi observada apenas a formação de carbonatos e para $x = 1$, além da formação de carbonato, foi identificada a fase $CaTiO_3$. Estes resultados foram confirmados por espectroscopia micro-Raman.

Palavras chave: hidrotérmico, microondas, nanopartículas, bário, cálcio

INTRODUÇÃO

Devido às propriedades diversas, óxidos tipo perovskitas tipo ABO_3 tem despertado ao longo dos anos grande interesse na área da pesquisa experimental. Nessa composição, a soma das cargas de A e B (+6) pode ser formada por cátions (+1 + 5), (+2 + 4) ou (+3 + 3) e a estrutura possibilita, ainda, a substituição seletiva destes cátions por íons isovalentes ou aliovalentes ⁽¹⁾. Tal flexibilidade de mudança sistemática na composição da amostra leva a alterações significativas nas suas propriedades físicas ampliando as possibilidades de aplicações destes materiais. Assim, propriedades singulares destes óxidos tais como elevada condutividade elétrica, alta constante dielétrica e elevada atividade catalítica dependem do tipo de metal que ocupa os sítios A e B. Atualmente, a demanda por dispositivos óptico-eletrônicos de elevado desempenho para atender aos avanços tecnológicos nessa área, tem despertado o interesse no estudo das propriedades ópticas deste óxido, especialmente a sua correlação com a qualidade dos defeitos presentes, concentração de dopantes e microestrutura.

Titanatos de bário e cálcio (puros ou com substituições parciais) têm sido objeto de diversas pesquisas relacionadas tanto à emissão de luz observada na região do visível, como quanto ao comportamento elétrico. A caracterização e conhecimento destas propriedades permitem definir a melhor aplicabilidade deste tipo de material cerâmico. Pequenos desvios de estequiometria, concentração de impurezas, vacâncias de oxigênio e tamanhos de grãos exercem um grande efeito sobre as propriedades destes óxidos ⁽²⁾.

Desse modo, diante das evidências observadas em diversos trabalhos da literatura, entendemos que o sistema $ATiO_3$ (A com substituições parciais isomórficas entre os cátions Ba^{2+} e Ca^{2+}) justifica a sua investigação com diferentes concentrações.

Xusheng et al. (2005) ⁽³⁾ prepara titanatos de bário com várias concentrações de cálcio, usando técnica convencional de reação de estado sólido. Ele obtém compostos de $Ba_{0,8}Ca_{0,2}TiO_3$ com estrutura tetragonal e $Ba_{0,07}Ca_{0,93}TiO_3$ com estrutura ortorrômbica e, para concentrações intermediárias de Ca^{2+} , compostos difásicos com coexistência de ambas as estruturas. Seus resultados indicam que as

altas propriedades dielétricas, ferroelétricas e piezoelétricas são obtidas próximas à solubilidade limite do Ca^{2+} . Motta et al. (2008) ⁽⁴⁾ apresenta um estudo detalhado do composto $\text{Ba}_{0,8}\text{Ca}_{0,2}\text{TiO}_3$ (BCT) sintetizado pelo método de polimerização complexa. Nele são preparados compostos BCT monofásicos em temperaturas baixas e curtos tempos de reação. A caracterização do material obtido mostra que houve uma efetiva complexação dos íons Ca^{2+} na matriz de BaTiO_3 .

Neste trabalho, o método de hidrotérmico assistido por microondas é utilizado na sinterização de nanopartículas de $\text{Ba}_{1-x}\text{Ca}_x\text{TiO}_3$ ($x = 0; 0,20; 0,40; 0,60; 0,80$ e 1). Os pós obtidos foram caracterizados por difração de raios X (DRX) e Raman.

MATERIAIS E MÉTODOS

O composto $\text{Ba}_{1-x}\text{Ca}_x\text{TiO}_3$ ($x = 0, 0,20, 0,40, 0,60, 0,80$ e 1) foi preparado dissolvendo-se $(0,01 - x)$ mol de $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (99%, Synth) e x mol de $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (99%, Synth) ($x = 0, 0,0020, 0,0040, 0,0060, 0,0080$ e $0,01$) em água deionizada no interior de um copo de Teflon® da célula reacional do forno de microondas. Sob constante agitação, $0,01$ mol de $\text{C}_{12}\text{H}_{28}\text{TiO}_4$ (97%, Aldrich) foi adicionado à solução e em seguida foram acrescentados rapidamente 50 mL de KOH (85%, Cinética). Durante todo o processo, a solução recebeu um fluxo constante de gás nitrogênio com o intuito de evitar carbonatação.

O copo contendo a solução foi colocado no interior da célula reacional, que foi hermeticamente fechada e levada ao forno de microondas. O processo de síntese ocorreu com uma taxa de aquecimento de $140^\circ\text{C}/\text{min}$, mantida a 140°C por 40 minutos. Durante o patamar de temperatura, a pressão aproximada registrada foi de 4 bar. Terminado o tempo de reação, o sistema foi resfriado até temperatura ambiente e o pó cerâmico precipitado foi lavado com água deionizada, até que o pH do sobrenadante estivesse neutro ($\text{pH} \sim 7$). O pó cerâmico foi seco em estufa à 110°C por 12 horas. Após análise difratométrica, carbonatos foram retirados da amostra utilizando ácido acético ($\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$) diluído. Cada amostra apresentou uma quantidade de carbonato diferente, portanto a quantidade de ácido acético colocado em cada amostra foi diferente. Após isto, as amostras foram lavadas na centrífuga Damon/ IEC Division, modelo IEC HT Centrifuge, 30 mil rpm, até que o PH se neutralizasse novamente ($\text{pH} \sim 7$).

As amostras com e sem carbonatos foram caracterizadas por difração de raios X (Shimadzu, modelo XRD-600), usando radiação Cu K α ($\lambda = 1,5444 \text{ \AA}$), tensão 40 kV e corrente de 30 mA. A varredura foi feita num intervalo de ângulos (2θ) de 10° a 80° . O espectro Raman foi obtido nas amostras com e sem carbonatos, usando um espectrógrafo micro-Raman Renishaw, modelo inVia equipado com microscópico Leica (objetiva 50x com $\sim 1 \mu\text{m}^2$ de resolução espacial) e detector CCD. Foi feita uma varredura de $100\text{-}1400 \text{ cm}^{-1}$, usando um laser He-Ne com comprimento de onda de 633 nm.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A **Figura 1** mostra os resultados de difração de raios X (DRX) das amostras $\text{Ba}_{1-x}\text{Ca}_x\text{TiO}_3$, antes da extração dos carbonatos com ácido acético.

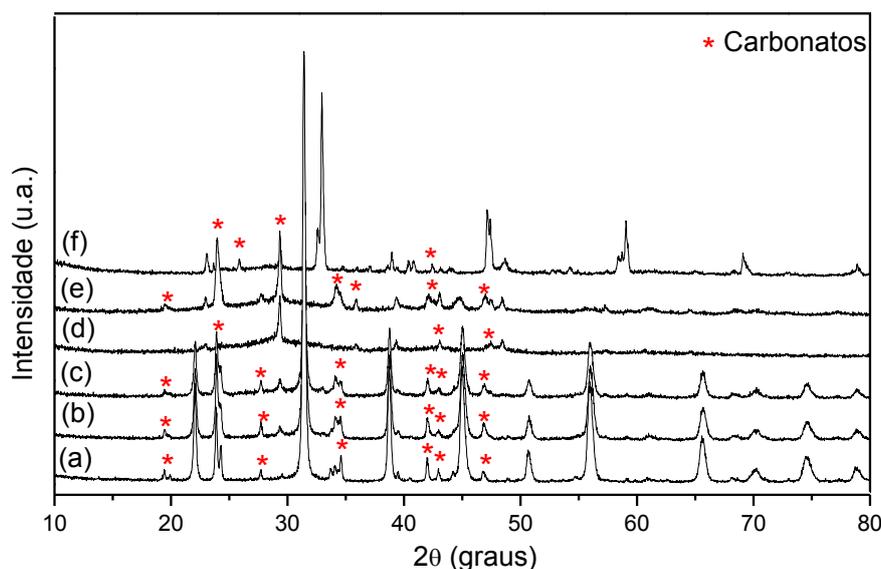


Figura 1: Difrátogramas de raios X das amostras $\text{Ba}_{1-x}\text{Ca}_x\text{TiO}_3$ antes da purificação com ácido acético: (a) $x = 0$; (b) $x = 0,2$; (c) $x = 0,4$; (d) $x = 0,6$; (e) $x = 0,8$; (f) $x = 1$

É observado que, juntamente com a formação das fases BCT, houve também a formação de carbonatos, mostrando que o borbulhamento de nitrogênio durante o processo de síntese não foi satisfatório para prevenir a formação destas fases. Estes

carbonatos podem ter sido formados devido à presença do carbono pertencente ao precursor de titânio ($C_{12}H_{28}TiO_4$). Durante o processamento, este precursor libera moléculas de isopropanol, que, por sua vez, podem sofrer reações secundárias devido ao aquecimento por microondas no método hidrotérmico e originar as fases de carbonatos. Para as amostras com a concentração x variando de 0 até 0,4, foi observada a formação de carbonatos de bário (Witherite, PDF 45-1471). Para a amostra com $x = 0,6$ foram identificados carbonatos de bário e de cálcio (Witherite, PDF 45-1471 e Calcita, PDF 1-837) e para $x = 0,8$ houve a formação apenas do carbonato de cálcio (Calcita, PDF 1-837). Na amostra com $x = 1$ foi identificada a presença de carbonato de cálcio.

A **Figura 2** mostra a sequência de difratogramas de raios X das amostras $Ba_{1-x}Ca_xTiO_3$ após a purificação com ácido acético.

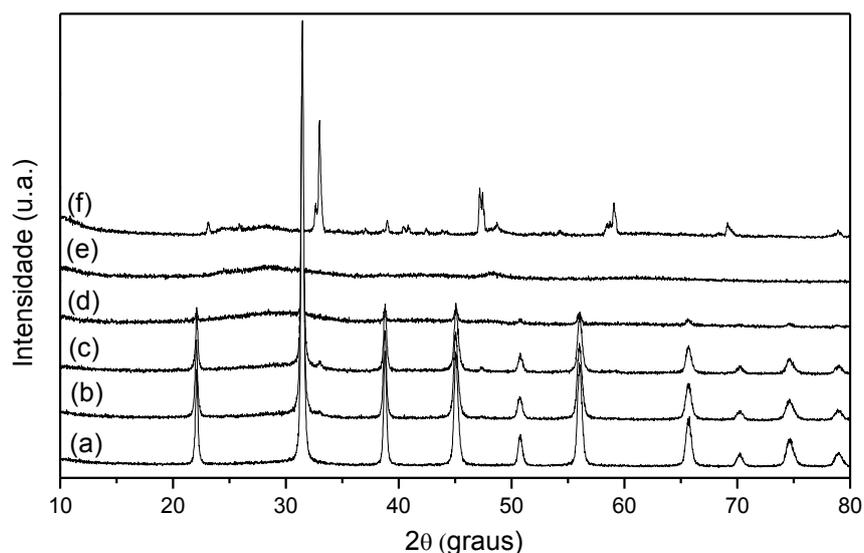


Figura 2: Difratogramas de raios X das amostras $Ba_{1-x}Ca_xTiO_3$ após a purificação com ácido acético: (a) $x = 0$; (b) $x = 0,2$; (c) $x = 0,4$; (d) $x = 0,6$; (e) $x = 0,8$; (f) $x = 1$

A amostra com $x = 0$, foi observada a formação da fase $BaTiO_3$ tetragonal (PDF 79-2265). A formação da fase tetragonal deste titanato é caracterizada pelo desdobramento do pico correspondente ao plano (200) da fase cúbica, próximo de $2\theta = 45^\circ$ em um duplete relacionado aos planos (200) e (002). Este desdobramento é quase imperceptível no difratograma desta amostra (**Figura 2 (a)**), devido à

pequena diferença entre os parâmetros de rede da fase tetragonal. Entretanto, esta tetragonalidade é confirmada pelos dados de Raman que serão discutidos a seguir. Nas amostras com $x = 0,2$ e $x = 0,4$ (**Figura 2 (b) e (c)**), foram observadas a formação da fase BCT (PDF 82-2234) e a amostra com $x = 0,6$ apresentou apenas a formação da fase BaTiO_3 (PDF 79-2265), além da presença de um halo próximo de $2\theta = 30^\circ$, indicando uma desordem de longo alcance (**Figura 2 (d)**). Para a amostra com concentração de $x = 0,8$ não houve a formação de uma fase cristalina BCT (**Figura 2 (e)**). É observado apenas que o halo próximo de $2\theta = 30^\circ$ torna-se mais evidente e que outro halo surge próximo de $2\theta = 48^\circ$, indicando que para esta concentração pode existir a formação de uma fase sem ordem de longo alcance, não identificada pela difração de raios X. Para a amostra com $x = 1$ (**Figura 2 (f)**) foi observada a formação da fase CaTiO_3 ortorrômbica (PDF 89-6949) e também a presença de fase não ordenada a longo alcance, devido à presença do mesmo halo indicado nas amostras com $x = 0,6$ e $x = 0,8$.

As amostras de BCT antes e após a purificação com ácido acético foram submetidas à caracterização por espectroscopia Raman.

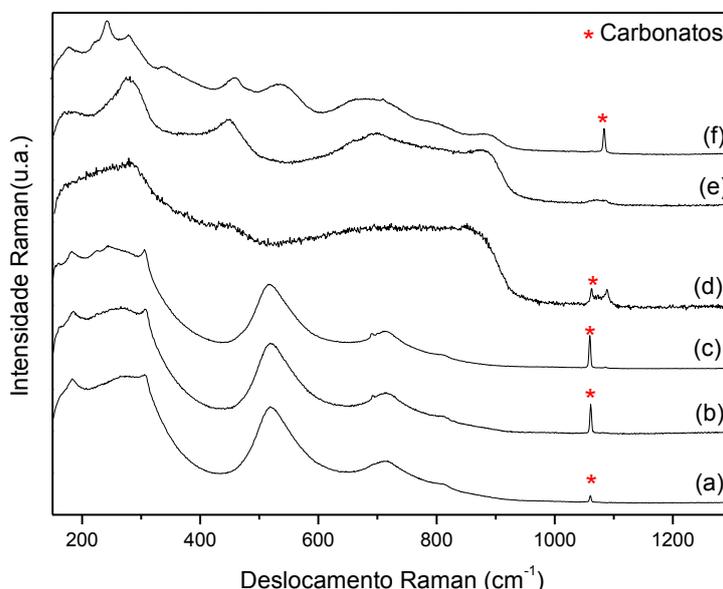


Figura 3: Espectros Raman das amostras $\text{Ba}_{1-x}\text{Ca}_x\text{TiO}_3$ antes da purificação com ácido acético: (a) $x = 0$; (b) $x = 0,2$; (c) $x = 0,4$; (d) $x = 0,6$; (e) $x = 0,8$; (f) $x = 1$

A **Figura 3** mostra os espectros Raman das amostras BCT antes da purificação com ácido. Neles são observadas bandas que caracterizam modos vibracionais das fases formadas além de uma banda próximo à 1060 cm^{-1} que confirma a formação de carbonatos, conforme os dados de DRX.

A **Figura 4** mostra os espectros Raman das amostras BCT após a purificação com ácido acético. Os modos vibracionais para as amostras com x variando de 0 até 0,6 são bastante semelhantes (**Figura 4 (a) até (d)**). A banda próxima a 183 cm^{-1} pode estar associada à presença de impurezas ou defeitos da rede e pode sofrer pequenos deslocamentos na posição para partículas com tamanhos de poucos nanômetros. A banda em 305 cm^{-1} é atribuída à sobreposição dos modos degenerados bidimensionais transversal e longitudinal ($E(\text{TO}_3) + E(\text{LO}_2)$) e do modo unidimensional (B_1)⁽⁵⁾. A banda em 519 cm^{-1} corresponde aos modos transversais ativos, degenerado e não degenerado ($E(\text{TO}_4) + A_1(\text{TO}_3)$)⁽⁶⁾ e em 713 cm^{-1} , ao acoplamento dos modos longitudinais, degenerado ($E(\text{LO}_4)$) e não degenerado ($A_1(\text{LO}_3)$), resultando num modo ativo $E(\text{LO}_4) + A_1(\text{LO}_3)$ ⁽⁷⁾. A presença do modo ativo Raman em 305 cm^{-1} para o modo B_1 indica uma assimetria do octaedro $[\text{TiO}_6]$ característicos da estrutura perovskita destas amostras. Esta banda caracteriza a fase tetragonal da amostra BaTiO_3 ($x = 1$)^(6,7). De acordo com a literatura, a banda em 305 cm^{-1} , juntamente com a banda em 713 cm^{-1} do espectro Raman, dá evidências claras para a tetragonalidade de partículas nanométricas dos titanatos, indicando que a estrutura do cristal é, no mínimo, localmente tetragonal ou possui esta simetria em nível molecular^(7, 8), observações estas, que não puderam ser confirmadas diretamente pelas medidas de DRX. Estas bandas, que se repetem para as amostras até $x = 0,6$, confirmam a fase tetragonal das fases BCT observada na difração de raios X. Este resultado mostra que a tetragonalidade é dominante nas fases formadas, mesmo com a substituição parcial do Ba por Ca na rede do BaTiO_3 . Para as amostras com $x = 0,8$ e $x = 1$ (**Figura 4 (e) e (f)**) tornam-se evidentes bandas que caracterizam modos vibracionais da fase CaTiO_3 . Os modos Raman, observados na faixa de 187 a 820 cm^{-1} , são atribuídos à estrutura ortorrômbica. As posições das bandas Raman podem apresentar pequenos deslocamentos de acordo com o método usado na preparação dos compostos⁽⁹⁾. As bandas 187 , 224 , 276 e 383 cm^{-1} podem ser atribuídas aos modos de flexão O–Ti–O. A banda em 448 cm^{-1} pode caracterizar o modo torsional Ti–O (flexão ou vibração interna da cadeia de

oxigênio) e próxima a 700 cm^{-1} pode estar relacionada à vibração de alongamento simétrico do Ti–O, sugerindo a distorção dos octaedros de titânio^(9,10). Embora nos dados de DRX da amostra com $x = 0,8$ não tenha sido identificada nenhuma fase cristalina, os dados de Raman para esta amostra mostram claramente alguns modos vibracionais indicando a presença de uma fase com ordem de curto alcance. Este resultado pode explicar a presença dos halos em $2\theta = 30^\circ$ e $2\theta = 48^\circ$, nos dados de DRX para esta amostra. Foi observada ainda, a presença de duas bandas próximas a 827 e 905 cm^{-1} , nos espectros para as amostras com $x = 0,80$ e $x = 1$. Estas bandas podem indicar a formação de uma nova fase, também não identificada por DRX, já que elas não estão relacionadas aos modos vibracionais das fases envolvidas.

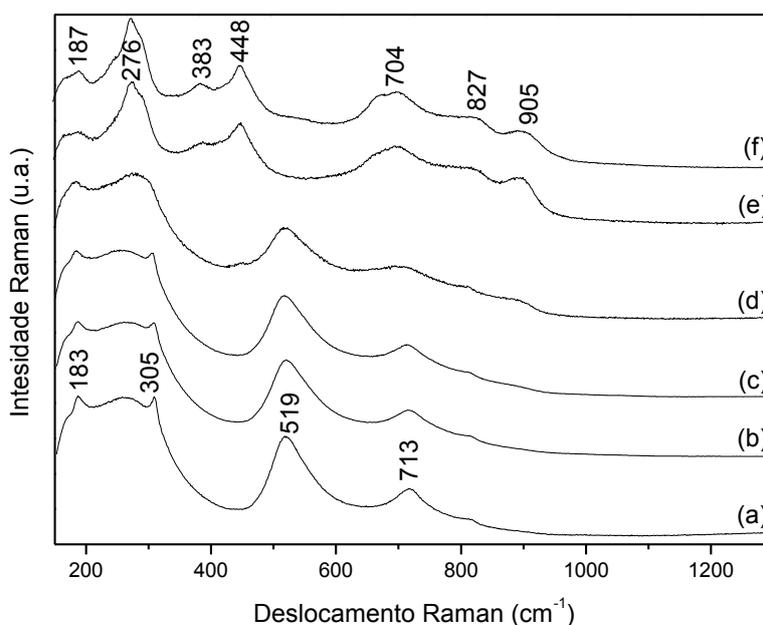


Figura 4: Espectros Raman das amostras $\text{Ba}_{1-x}\text{Ca}_x\text{TiO}_3$ após a purificação com ácido acético: (a) $x = 0$; (b) $x = 0,2$; (c) $x = 0,4$; (d) $x = 0,6$; (e) $x = 0,8$; (f) $x = 1$

CONCLUSÕES

Nanopartículas de $\text{Ba}_{1-x}\text{Ca}_x\text{TiO}_3$ foram preparadas pelo método de hidrotermalização assistida por microondas. Dados de DRX mostraram que a fase BCT é formada até um limite de solubilidade de $x = 0,6$ de íons de Ca em

substituição isomórfica na rede BaTiO₃, usando este método de síntese. Embora não tenha sido identificada a fase BCT para $x = 0,8$, os dados de espectroscopia Raman mostram bandas que caracterizam modos vibracionais de alguma fase com ordem de curto alcance para esta concentração.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- (1) W. WHITE. In: SÔMIA, S. (Ed.). Handbook of advanced ceramics: processing and applications. Amsterdam: Elsevier. 1 (2003) 1400.
- (2) N. J. COCKROFT, J. C. WRIGHT. Physical Review B 45 (1992) 9642.
- (3) WANG, X., YAMADA, H., XU, C.-N. Large electrostriction near the solubility limit in BaTiO₃-CaTiO₃ ceramics. *Appl. Phys. Lett.*, v.86, p.022905 1 -3, 2005.
- (4) MOTTA, F.V., FIGUEIREDO, A.T., LONGO, V.M., MASTELARO, V.R., FREITAS, A.Z., GOMES, L., VIEIRA JR, N.D., LONGO, E., VARELA, J.A. Disorder-dependent photoluminescence in Ba_{0.8}Ca_{0.2}TiO₃ at room temperature. *J. Lumin.* v.129, p.686-690, 2009.
- (5) CHO, W-S. Structural evolution and characterization of BaTiO₃ nanoparticles synthesized from polymeric precursor. Journal of Physics and Chemistry of Solids, 59, p. 659-666, 1998.
- (6) 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. Chemistry of Materials, 20, p. 5381-5387, 2008.
- (7) CHU, M.-W.; SHINGAYA, Y.; NAKAYAMA, T. Effect of 90° ferroelastic twin walls on lattice dynamics of nanocrystalline tetragonal ferroelectric perovskites. Applied Physics A, 86, p. 101-106, 2007.
- (8) YANG, X.; WILLIAMS, I. D.; CHEN, J.; WANG, J.; XU, H.; KONISHI, H.; PAN, Y.; LIANG, C.; WU, M. Perovskite hollow cubes: morphological control, three-dimensional twinning and intensely enhance photoluminescence. Journal of Materials Chemistry, 18, p. 3543-3546, 2008.
- (9) CAVALCANTE, L. S.; MARQUES, V. S.; SCZANCOSKI, J. C.; ESCOTE, M. T.; JOYA, M. R.; VARELA, J. A.; SANTOS, M. R. M. C.; PIZANI, P. S.; LONGO, E. Synthesis, structural refinement and optical behavior of CaTiO₃ powders: A comparative study of processing in different furnaces. Chemical Engineering Journal, 143, p. 299-307, 2008.

- (10) ZHENG, H.; BAGSHAW, H.; GYÖRGYFALVA, G. D. C. C.; REANEY, I. M.; UBIC, R.; YERWOOD, J. Raman spectroscopy and microwave properties of CaTiO_3 -based ceramics. *Journal of Applied Physics*, 94, p.2948-2956, 2003.

BCT PHASE FORMATION IN SYNTHESIS VIA MICROWAVE ASSISTED HYDROTHERMAL METHOD

ABSTRACT

In previous work, samples of barium and calcium titanate ($\text{Ba}_{1-x}\text{Ca}_x\text{TiO}_3$ (BCT $x = 0-1$) were prepared using the microwave assisted hydrothermal method in conditions of relatively short time and temperature. To the sample with 75wt% of Ca no BCT phase was formed but the photoluminescent emission was improved. In the present study, these titanates were synthesized by the same method with other concentrations of Ca, $\text{Ba}_{1-x}\text{Ca}_x\text{TiO}_3$ ($x = 0, 0.20, 0.40, 0.60, 0.80$ and 1) to evaluate the limit of BCT phase formation. Results of X-ray diffraction showed that the phase BCT is formed between zero and 50wt%-Ca, in Ba substitution. Above this concentration, was observed only the formation of carbonates, and to $x = 1$ there was carbonate formation together with CaTiO_3 . These results were confirmed by micro-Raman spectroscopy.

Key-words: hydrothermal, microwave, nanoparticles, titanates, synthesis