

Caracterização Cristalográfica do SrTiO_3 e da Solução Sólida de $\text{Sr}_{0,9}\text{K}_{0,2}\text{TiO}_3$ de Estrutura Perovskita

F. Storti *, S. Lanfredi, M. A. L. Nobre.

Faculdade de Ciências e Tecnologia – FCT
Universidade Estadual Paulista – UNESP
Departamento de Física, Química e Biologia – DFQB
Laboratório de Compósitos e Cerâmicas Funcionais – LaCCeF
R. Roberto Simonsen 305, C.P. 467, CEP: 19060-900
Presidente Prudente – SP
[*fernando.storti@hotmail.com](mailto:fernando.storti@hotmail.com)

Resumo

O desenvolvimento de novos materiais com propriedades fotocatalíticas a partir de estruturas conhecidas, diminui o tempo de otimização de composição. Neste trabalho foi investigada a síntese de óxidos monofásicos com estequiometria SrTiO_3 e $\text{Sr}_{0,9}\text{K}_{0,2}\text{TiO}_3$, preparada pelo método Pechini Modificado. O processo de otimização da temperatura de tratamento térmico do pó precursor, para a obtenção de nanopós de SrTiO_3 e $\text{Sr}_{0,9}\text{K}_{0,2}\text{TiO}_3$, foi monitorado por difração de raios X, baseado no método de Rietveld, utilizando o programa Fullprof. A substituição do cátion Sr por K na estrutura do SrTiO_3 mostrou um aumento dos parâmetros de rede, SrTiO_3 : $a=b=c = 3,902 \text{ \AA}$ e $V = 59,423 \text{ \AA}^3$; $\text{Sr}_{0,9}\text{K}_{0,2}\text{TiO}_3$: $a=b=c 3,906 \text{ \AA}$ e $V= 59,602 \text{ \AA}^3$. O tamanho médio de cristalino para o pó precursor do SrTiO_3 e $\text{Sr}_{0,9}\text{K}_{0,2}\text{TiO}_3$, em diferentes tempos de tratamento térmico, mostrou valores no intervalo entre 19,3 e 27,6 nm. As ligações químicas foram analisadas por espectroscopia vibracional na região do infravermelho (FTIR). A adição de dopante K^+ resulta em um deslocamento das bandas associadas à ligação Ti-O, para maior número de onda.

Palavras-chave: Perovskitas, difração de raios X, espectroscopia de absorção na região do infravermelho.

INTRODUÇÃO

O desenvolvimento de materiais nanoestruturados vem despertando grandes interesses nas áreas da ciência, tecnologia e inovação, principalmente no que concerne aos materiais cerâmicos avançados. Dentre esses materiais destacam-se os óxidos de titanato de estrôncio de estrutura tipo perovskita. Estes óxidos ferroelétricos, isentos de chumbo, possuem propriedades semicondutoras, eletro ópticas, eletromecânicas, dielétricas e magnéticas, além de apresentarem propriedades fotocatalíticas ⁽¹⁻³⁾.

Em geral, compostos de estrutura tipo perovskitas são materiais cerâmicos, combinando elementos metálicos e não metálicos, exibindo arranjo atômico cúbico ou de menor simetria. A maioria das perovskitas exibem características polimorfas, apresentando diferentes simetrias como função da temperatura. A mais importante destas transformações é a transição tetragonal cúbica ⁽²⁾. A estrutura perovskita cúbica ideal pertence ao grupo espacial $Pm\bar{3}m$. Mesmo tendo simetria cúbica, em altas temperaturas, uma grande parte das perovskitas apresentam distorções estrutural, com perda de simetria para baixas temperaturas, originando simetrias monoclinicas, romboédricas, ortorrômbicas e tetragonais ⁽³⁾. Tais transições estruturais podem ser resultantes de dois fatores: efeito Jahn-Teller e/ou inclusão de cátions com diferentes raios iônicos no sítio A. A diminuição da simetria da cela unitária, resultante de deslocamentos atômicos, proporciona o aparecimento da ferroeletricidade, uma vez que estas distorções provocam um desequilíbrio de cargas, resultando uma polarização espontânea ⁽⁴⁾.

Neste trabalho, partículas nanoestruturadas de titanato de estrôncio $SrTiO_3$ e de sua solução sólida de $Sr_{0,9}K_{0,2}TiO_3$ foram obtidas pelo método Pechini Modificado. Este método oferece um melhor controle dos reagentes, baixas temperaturas de calcinação, material monofásico e pó com elevada área de superfície específica ^(5,6). A caracterização dos compostos obtidos foi realizada por difração de raios X e espectroscopia vibracional na região do infravermelho.

MATERIAIS E MÉTODOS

Síntese do pó precursor

O método de síntese baseou-se na preparação do SrTiO₃ e de sua solução sólida de Sr_{0,9}K_{0,2}TiO₃ via Método Pechini Modificado ⁽⁷⁾.

Os reagentes de partida constituídos por SrCO₃, K₂CO₃ e TiO₂ foram dissolvidos em ácido nítrico com agitação contínua. Em seguida, 40 ml de etilenoglicol foram adicionados. A solução foi aquecida a 90°C, promovendo o desprendimento de gases do grupo NO₃, similar ao processo desenvolvido pelo método Pechini ^(8,9). Após a reação de poliesterificação obteve-se uma resina polimérica. O polímero mantido no béquer foi submetido à primeira calcinação em um forno tipo mufla. O ciclo de aquecimento desenvolveu-se em duas etapas a partir da temperatura ambiente. Na primeira etapa, a temperatura foi elevada a uma taxa de aquecimento de 10°C/min até 150°C, a qual foi mantida constante por 1 hora para eliminação de moléculas água e alguns compostos orgânicos. Na sequência, mantendo a mesma taxa de aquecimento, a temperatura foi elevada até 300° C, sendo mantida por 2 horas para a eliminação parcial do carbono. O tratamento térmico foi realizado sob fluxo de nitrogênio a 300 ml/min. Após o tratamento térmico, o material foi desaglomerado em almofariz de ágata, passado em peneira de 350 mesh, obtendo-se assim o pó precursor. O precursor foi calcinado em um forno tubular com fluxo de ar. O tempo e a temperatura de tratamento térmico do pó precursor foi investigada para obter-se pós monofásicos com alta cristalinidade, de SrTiO₃ e de sua solução sólida Sr_{0,9}K_{0,2}TiO₃. A calcinação dos pós precursores foi realizada entre 500 e 900° C por 3h, com taxa de aquecimento de 10°C/min em fluxo de ar.

Caracterização estrutural

A caracterização estrutural do pó de SrTiO₃ e de sua solução sólida de Sr_{0,9}K_{0,2}TiO₃ foi realizada por difração de raios X (DRX) utilizando um difratômetro Shimadzu (modelo XRD-6000) com radiação Cu K α ($\lambda = 1,54060$), operando-se a 40kV e 30mA, no intervalo de $5 \leq 2\theta \leq 80$, com tempo de varredura de 0,50°/min, passos de 0,02° e tempo por passo igual a 2,40 s.

As ligações químicas foram analisadas por espectroscopia vibracional na região do infravermelho (FTIR). As amostras foram diluídas em KBr na proporção de 1:100.

Medidas foram realizadas em uma resolução instrumental de 1 cm^{-1} no intervalo de $4000\text{-}400 \text{ cm}^{-1}$, utilizando um espectrômetro com transformada de Fourier modelo Digilab Excalibur (série FTS 3100 HE. O espectro de IV foi corrigido dos ruídos de fundo utilizando uma linha base de dois pontos.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Caracterização Estrutural por Difração de Raios X

A Figura 1 mostra os difratogramas de raios X do pó de SrTiO_3 e de sua solução sólida de $\text{Sr}_{0,9}\text{K}_{0,2}\text{TiO}_3$. Em ambos os difratogramas é observado a formação de pós monofásicos e cristalinos com simetria cúbica, a partir do tratamento térmico do pó precursor a 900°C . A partir da difração de raios X, foi possível observar que os pós precursores de SrTiO_3 e de sua solução sólida de $\text{Sr}_{0,9}\text{K}_{0,2}\text{TiO}_3$, tratados termicamente abaixo de 800°C , exibem uma baixa cristalinidade relativa, caracterizado pelo alargamento dos picos de difração, ⁽¹⁰⁻¹²⁾ o que pode estar associado a um conjunto de fatores tais como: elevado grau de micro deformação na rede e desordem estrutural ^(11,12).

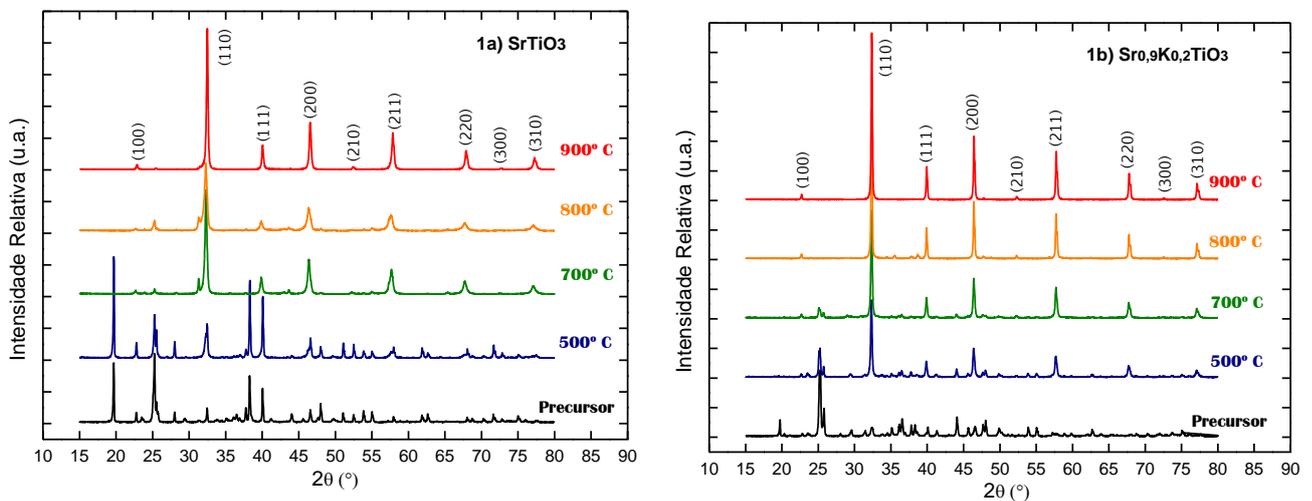


Figura 1: Difratogramas de raios X do pó precursor, (a) SrTiO_3 e (b), $\text{Sr}_{0,9}\text{K}_{0,2}\text{TiO}_3$, respectivamente, sem tratamento térmico e tratado termicamente entre 500°C a 900°C , por 3 horas, em atmosfera de ar.

Com o aumento da temperatura de calcinação do pó precursor ocorre um aumento da cristalinidade, diminuição da largura dos picos de difração e um aumento da intensidade relativa em temperaturas acima de 800° C. Resultados semelhantes foram identificados a partir da técnica de espectroscopia de absorção na região do infravermelho (Figura 4), onde foi possível observar uma melhor definição das bandas características dos titanato (400 – 900 cm⁻¹) com o aumento da temperatura de calcinação.

De acordo com a Figura 1, observa-se que a presença de íon K⁺, na estrutura do SrTiO₃, auxilia na cristalização. Este fato pode ser visualizado nos difratogramas do pó precursor e do pó tratado termicamente a 500° C do Sr_{0,9}K_{0,2}TiO₃. Ainda, todos os picos do difratograma da amostra SrTiO₃ e de sua solução sólida de Sr_{0,9}K_{0,2}TiO₃, tratados termicamente a 900° C, apresentam indexação com a ficha JCPDS 35-0734, confirmando que ambos os compostos obtidos são monofásicos.

O refinamento dos difratogramas pelo método de Rietveld foram realizados considerando o grupo espacial Pm $\bar{3}$ m (221). A Figura 2(a) e 2(b) mostra o gráfico de Rietveld da estrutura do SrTiO₃ e Sr_{0,9}K_{0,2}TiO₃, respectivamente.

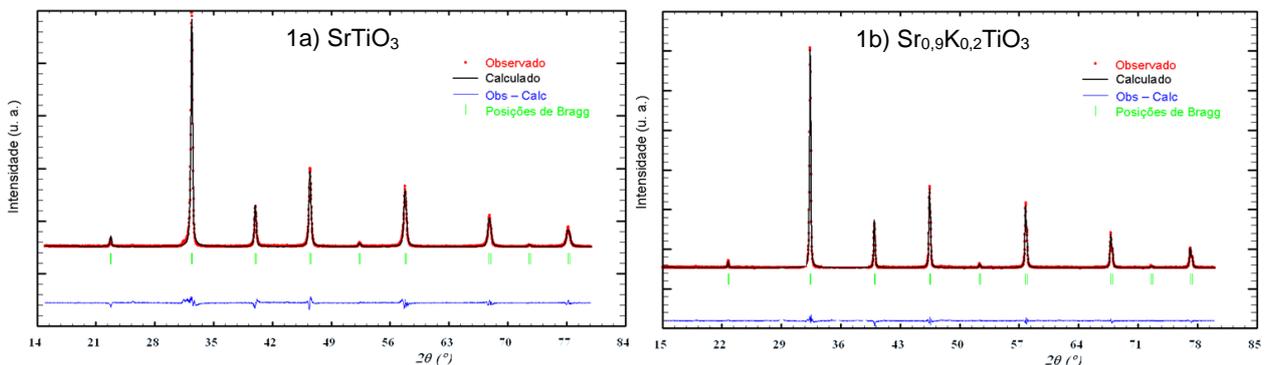


Figura 2: Gráfico de Rietveld para o pó precursor (a) SrTiO₃ e (b) Sr_{0,9}K_{0,2}TiO₃, calcinado a 900° C por 3 horas.

A partir dos parâmetros cristalográficos do SrTiO₃, obtidos do refinamento estrutural pelo método de Rietveld (parâmetros de cela, grupo espacial, coordenadas atômicas e ocupação relativa), realizou-se a representação estrutural para o sistema SrTiO₃, utilizando-se o programa Diamond 3.2®. A Figura 3 mostra a representação esquemática da estrutura hospedeira do SrTiO₃ ao longo do plano *ab*.

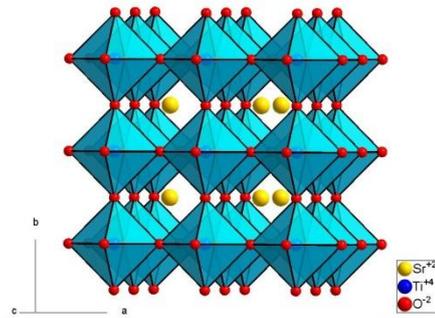


Figura 3: Representação esquemática da estrutura cristalina do titanato de estrôncio, SrTiO₃.

De acordo com a Figura 3, os átomos de titânio na estrutura cristalina são coordenados por átomos de oxigênio na proporção de 1:6, de modo que quatro desses átomos se encontram no mesmo plano em que se encontram os átomos de titânio, e os outros dois acima e abaixo do plano, respectivamente. Esta é a condição favorável para a formação de sítios octaédricos na estrutura ⁽¹³⁾.

Os dados cristalográficos calculados a partir dos refinamentos são listados na Tabela 1.

De acordo com a Tabela 1, a substituição do cátion Sr²⁺ por K⁺ na estrutura do SrTiO₃ leva a um aumento dos parâmetros de rede, o que pode estar relacionado ao maior raio iônico do K (1,38 Å) quando comparado com o raio iônico do Sr (1,18 Å).

A Tabela 2 lista os valores de tamanho médio de cristalito para os pós do SrTiO₃ e da Solução Sólida de Sr_{0,9}K_{0,2}TiO₃, em função da temperatura, calculados pela equação de Scherrer:

$$D_{hkl} = \frac{K\lambda}{\beta \cos(\theta)} \quad (A)$$

onde, D é o tamanho médio de cristalito, K é a constante de proporcionalidade, λ é o comprimento de onda da radiação do Cu (1,5406 Å), β é a largura a meia altura do pico corrigida e θ o ângulo correspondente à difração.

Tabela 1: Dados estruturais e índices de refinamento dos pós precursores das soluções sólidas de SrTiO_3 e $\text{Sr}_{0,9}\text{K}_{0,2}\text{TiO}_3$, calcinado a 900°C por 3 horas, em atmosfera de ar.

Dados Cristalográficos		
Composto	SrTiO_3	$\text{Sr}_{0,9}\text{K}_{0,2}\text{TiO}_3$
Temperatura de Calcinação	900° C	900° C
Sistema Cristalino	Cúbico	Cúbico
Grupo Espacial	$\text{Pm}\bar{3}\text{m}$ (n°221)	$\text{Pm}\bar{3}\text{m}$ (n°221)
a=b=c [Å]	3,902	3,906
V [Å³]	59,423	59,602
Peso molecular	183,484	182,544
Índices do Refinamento		
Programa	FullProf	FullProf
Função para nível de fundo	Polinomial-ordem 5	Polinomial-ordem 5
Função para formato de pico	Pseudo-Voigt	Pseudo-Voigt
χ^2	4,658	4,658

Tabela 2: Tamanho Médio de Cristalito calculado pela equação de Scherrer para o SrTiO_3 e $\text{Sr}_{0,9}\text{K}_{0,2}\text{TiO}_3$, respectivamente, tratados termicamente entre 500 e 900°C .

Compostos	Temperatura ($^\circ\text{C}$)	Tamanho Médio de Cristalito (nm)
SrTiO_3	500	19,3
	700	20,0
	800	22,3
	900	25,0
$\text{Sr}_{0,9}\text{K}_{0,2}\text{TiO}_3$	500	20,2
	700	21,8
	800	25,0
	900	27,6

De acordo com a Tabela 2 ocorre um aumento do tamanho médio de cristalito com o aumento da temperatura, entre 500 e 900° C. Ainda, o maior tamanho médio de cristalito foi observado para solução sólida de $\text{Sr}_{0,9}\text{K}_{0,2}\text{TiO}_3$. O aumento do tamanho médio de cristalito, com o aumento da concentração de íons e K^+ na estrutura hospedeira, podem estar relacionados com o aumento dos processos de difusão e nucleação dos cristais ⁽¹⁴⁾.

Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho

As Figuras 4a) e 4b) mostram os espectros de absorção na região do infravermelho do SrTiO_3 e $\text{Sr}_{0,9}\text{K}_{0,2}\text{TiO}_3$, sem o tratamento térmico do pó precursor e tratado termicamente entre 500 e 900° C por 3 horas.

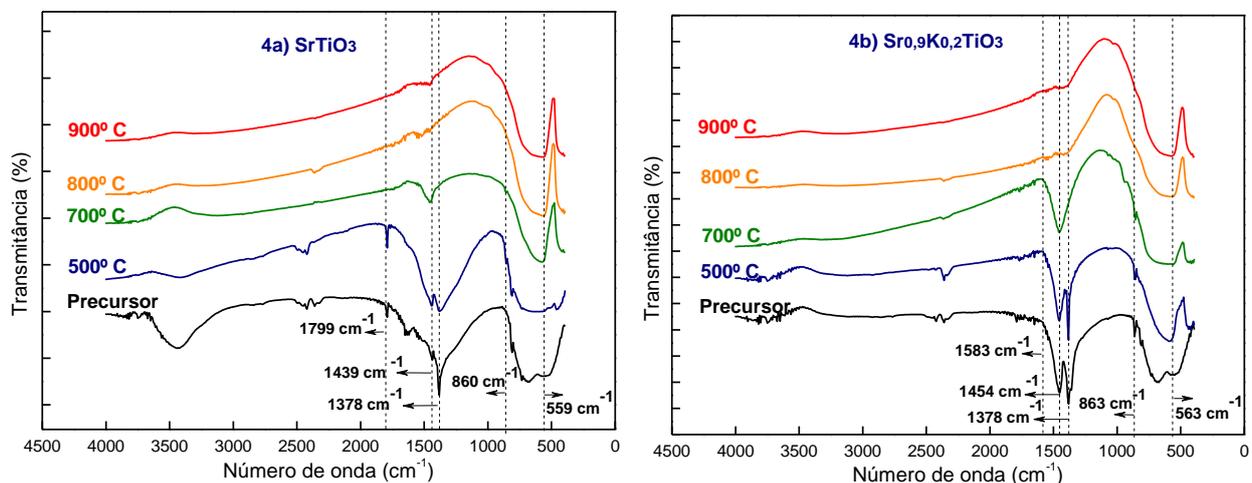


Figura 1: Espectro de absorção na região do infravermelho do pó precursor do (a) SrTiO_3 e (b) $\text{Sr}_{0,9}\text{K}_{0,2}\text{TiO}_3$, sem tratamento térmico (precursor), e calcinado nas temperaturas de 500° C, 700° C, 800° C e 900° C por 3 horas.

As Figuras 4a) e 4b) mostram que todos os espectros exibem bandas de moderadas intensidades em torno de 3500 cm^{-1} , relacionado com os modos vibracionais de estiramento simétrico (ν_s O-H), que podem ser atribuídas a moléculas de água, provavelmente adsorvidas na superfície dos pós. À medida que a temperatura de tratamento térmico aumenta, observa-se que essas bandas diminuem de intensidade. Podem-se observar bandas de moderadas intensidades em torno de 2350 cm^{-1} , associadas às vibrações de estiramento simétrico do dióxido de carbono (ν_s C=O), presente na atmosfera de medida. No intervalo de 1378 a 1800 cm^{-1} , as bandas de pequena intensidade, são associadas às vibrações de

estiramentos simétricos das ligações $\nu_s(\text{C}=\text{O})$, $\nu_s(\text{C}-\text{O})$ e $\nu_s(\text{C}-\text{C})$, o que indica uma pequena fração de matéria orgânica não decomposta do pó precursor. Estas vibrações diminuem de intensidade com o aumento da temperatura de tratamento térmico. Ainda, os espectros mostram bandas de fortes intensidades abaixo de 1000 cm^{-1} , característica do SrTiO_3 . No intervalo entre 400 e 900 cm^{-1} pode ser observado bandas de absorção referentes às ligações $\text{Ti}-\text{O}-\text{Sr}$ e $\text{Ti}-\text{O}-\text{Ti}$, característica do grupo dos titanato ⁽¹⁵⁾.

A Figura 5 mostra os espectros de absorção na região do infravermelho dos pós precursores do SrTiO_3 e $\text{Sr}_{0,9}\text{K}_{0,2}\text{TiO}_3$ tratados termicamente a 900°C por 3 horas.

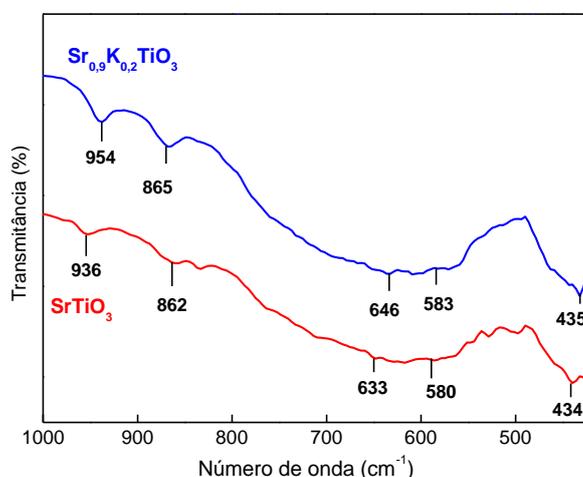


Figura 5: Espectros de absorção na região do infravermelho do SrTiO_3 e $\text{Sr}_{0,9}\text{K}_{0,2}\text{TiO}_3$.

Os espectros no infravermelho dos pós precursores calcinados a 900°C por 3 horas mostraram bandas de absorção correspondentes ao estiramento simétrico e assimétrico da ligação metal-oxigênio ($\text{Ti}-\text{O}$) do octaedro TiO_6 em torno de 434 a 954 cm^{-1} . A banda de absorção em torno de 580 cm^{-1} é característica da ligação $\text{Ti}-\text{O}-\text{Sr}$ e / ou $\text{Ti}-\text{O}-\text{Ti}$ ⁽¹⁶⁾. A adição do dopante K^+ na estrutura do SrTiO_3 resulta em um deslocamento das bandas associadas à ligação $\text{Ti}-\text{O}$, para maior número de onda.

CONCLUSÕES

A partir do método Pechini modificado foi possível a obtenção de pós monofásicos e nanométricos de titanato de estrôncio compatível com o grupo espacial $\text{Pm}\bar{3}\text{m}$ (221)

de simetria cúbica. A substituição do cátion Sr^{2+} por K^+ na estrutura do SrTiO_3 mostrou um aumento dos parâmetros de rede. O tamanho Médio de Cristalito, calculado pela equação de Scherrer, permitiu observar um aumento do tamanho das nanopartículas com o aumento da temperatura e com a adição de íons K^+ na estrutura hospedeira. A caracterização por espectroscopia de absorção na região do infravermelho mostrou que o aumento da concentração do dopante resulta em um deslocamento das bandas associadas à ligação Ti-O.

AGRADECIMENTOS

CAPES, FAPESP e CNPq.

REFERÊNCIAS

¹ TEJUCA, L.G.; FIERRO, L.G.; Properties and Applications of Perovskite-Type Oxides. Marcel Dekker, New York, 1993.

² LANFREDI, S. Síntese e Caracterização por Espectroscopia de Impedância das Cerâmicas de NaNbO_3 e das Soluções Sólidas $\text{Na}_{1-x}\text{Li}_x\text{NbO}_3$ e $\text{Na}_{1-x}\text{K}_x\text{NbO}_3$. 1998, 293 p. Tese (Doutorado em Ciências – área Físico-Química) Universidade Federal de São Carlos – UFSCar – SP.

³ TEJUCA, L.G.; FIERRO, L.G.; TASCÓN, J.D.; Structure and Reactivity of Perovskite-Type Oxide, Academic Press, New York, 1989.

⁴ BISPO, E. R. Estudo Sobre a Estrutura Perovskita. 2007, Tese (Doutorado em Materiais Cerâmicos) Pontifícia Universidade Católica - PUC-Rio.

⁵ LANFREDI S.; GÊNOVA D. H. M., BRITO I. A. O.; LIMA A. R. F.; NOBRE, M. A.L. Structural characterization and Curie temperature determination of a sodium strontium niobate ferroelectric nanostructured powder. Journal of Solid State Chemistry, v. 184, p. 990-1000, 2011.

⁶ NOBRE, M. A. L., LANFREDI, S. Electrical characterization by impedance spectroscopy of $\text{Zn}_7\text{Sb}_2\text{O}_{12}$ ceramic. Materials Research, v. 6, n.2, p. 151-156, 2003.

⁷ PECHINI, M. P.; U.S. Patent, No. 3.330.697 (1967).

⁸ LANFREDI, S.; BRITO, I. A. O.; POLINI, C., NOBRE, M. A. L. Deriving the magnitude of niobium off-center displacement in ferroelectric niobates from infrared spectroscopy, *Journal of Applied Spectroscopy*, vol. 79, pp. 254 – 260, 2012.

⁹ LANFREDI, S.; CARDOSO, C. X.; NOBRE, M. A. L., Crystallographic properties of $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$, *Materials Science And Engineering B-Solid State Materials For Advanced Technology*, v. 112, p. 139 – 143, 2004.

¹⁰ XIAN T. Photocatalytic properties of SrTiO_3 nanoparticles prepared by a polyacrylamide gel route. *Mater. Lett.*, v.65, n. 21, p. 3254-3257, 2011.

¹¹ LANFREDI, S., TRINDADE, L., R., BARROS, A., R., FEITOSA, N., R., NOBRE, M. A. L. Síntese e Caracterização Estrutural do Niobato de Potássio e Estrôncio com Estrutura tipo Tetragonal Tungstênio Bronze TTB, *Cerâmica*, v.51, p.151, 2005.

¹² AKIHIKO K. The Effects of the Calcination Temperature of SrTiO_3 Powder on Photocatalytic Activies. *Journal of Catalysis*, v. 111, n. 2, p. 296–301, 1988.

¹³ LIMA, R. Taninos Hidrolisáveis em Bixa orellana L, *Química Nova*, v. 29, n. 3, p. 507-509, 2006.

¹⁴ BRINKS P. Anisotropic electrical transport properties of a two-dimensional electron gas at SrTiO_3 – LaAlO_3 interfaces. *Applied Physics Letters*, v. 98, n.24, p. 242904, 2011.

¹⁵ NASCIMENTO M. R, Síntese e Caracterização Catalítica do Sistema $\text{Sr}_{1-x}\text{Ni}_x\text{SnO}_3$. 2007, 178 p. Tese (Doutorado em Química) Universidade Federal da Paraíba – UFPB, João Pessoa - PB.

Crystallographic characterization of SrTiO₃ and of the Sr_{0.9}K_{0.2}TiO₃ Solid Solution of Perovskite Structure

ABSTRACT

The development of new materials with photocatalytic properties from known structures, decrease the optimization time of composition. In this study was investigated the synthesis of single phase oxides with stoichiometry SrTiO₃ and Sr_{0.9}K_{0.2}TiO₃ prepared by Modified Pechini Method. The optimization process of the temperature of thermal treatment of the precursor powder to obtain SrTiO₃ and Sr_{0.9}K_{0.2}TiO₃ nanopowders was monitored by X-ray diffraction, based on the Rietveld method using the FullProf program. The substitution of Sr²⁺ for K⁺ cation in the SrTiO₃ structure showed an increase lattice parameters, SrTiO₃: a=b=c = 3.902 Å and V = 59.423 Å³; Sr_{0.9}K_{0.2}TiO₃: a=b=c 3.906 Å and V= 59.602 Å³. The average crystallite size for the precursor powder of the SrTiO₃ and Sr_{0.9}K_{0.2}TiO₃, in different times of thermal treatment, showed values in the range between 19.3 and 27.6 nm. The chemical bonds were analyzed by infrared spectroscopy (FTIR). The addition of K⁺ results in a displacement of bands assigned to the Ti-O bond to higher wavenumber.

Keywords: Perovskites, X-ray diffraction, Infrared spectroscopy.