

PÓS CERÂMICOS DE SrTiO₃ OBTIDOS PELO MÉTODO HIDROTHERMAL ASSITIDO POR MICRO-ONDAS

A. S. Chaves*, O. A. Raponi, M. V. Gelfuso, D. Thomazini
Universidade Federal de Itajubá – Av. BPS, 1303 – Itajubá – MG.
Grupo de Excelência em Materiais Funcionais – GEMaF.
*as.chaves@yahoo.com.br

RESUMO

Pós cerâmicos de titanato de estrôncio puro (SrTiO₃) foram sintetizados por reação em estado sólido (RES) e pelo método hidrotermal assistido por micro-ondas (MHT). Para a reação em estado sólido, uma mistura dos óxidos SrCO₃ e TiO₂ foi realizada na proporção estequiométrica SrTiO₃ (STO) em um moinho de bolas por 3,5h. Essa mistura foi seca em estufa a 70°C durante 24h. Esse pó foi calcinado a 1150°C por 2h em forno convencional. Para o pó MHT, os precursores Ti(C₄H₉O)₄ e SrCO₃ foram solubilizados na proporção estequiométrica de STO em ácido nítrico (10M). Essa solução foi precipitada adicionando-se NH₄OH (10M). O pó precipitado foi posteriormente seco em estufa, ao ar a 70°C durante 24 horas. Adicionou-se cotas do pó precipitado seco a 40ml de uma solução de KOH (10M). Essas suspensões foram submetidas ao tratamento hidrotermal assistido por micro-ondas durante 1h a 120°C. Os pós cerâmicos obtidos através das duas rotas foram caracterizados por microscopia eletrônica de varredura (MEV) e por difração de raios X (DRX). O tamanho de cristalito, calculado pelo método de Scherrer, foi de 254nm (STO-RES) e 181nm (STO-MHT). O tamanho das partículas medido através de microscopia eletrônica de varredura, obtendo tamanhos da ordem da 229nm e 141nm, para o pó RES e MHT, respectivamente.

Palavras-chave: Cerâmicas termoeletricas, titanato de estrôncio, hidrotermal.

INTRODUÇÃO

A síntese de pós cerâmicos com propriedades termoelétricas são realizadas frequentemente por reação do estado sólido (RES) [1,2]. Entretanto, rotas químicas também chamadas de não convencionais, têm sido pesquisadas quanto à efetiva contribuição na figura de mérito (ZT), isto é, na melhora da eficiência em converter energia térmica em elétrica para os dispositivos termoelétricos. As principais rotas não convencionais adotadas têm sido a síntese por micro-ondas assistido por hidrotermal (MHT) e síntese por ultrassom [3–8].

As rotas não convencionais produzem pós cerâmicos com um tamanho de cristalito menor que os obtidos pela RES [9,10]. A redução no tamanho dos grãos também é percebida nas cerâmicas provenientes desse pós. Com grãos de tamanhos reduzidos, há o aumento da quantidade de contornos de grãos, que são regiões com menor resistência elétrica e isso, conseqüentemente, diminui a resistividade elétrica (σ) da cerâmica sem alterar significativamente a condutividade térmica (κ) [11].

O valor de ZT é diretamente proporcional à condutividade elétrica (σ) e inversamente proporcional à condutividade térmica (κ). Comparando-se as propriedades dos pós obtidos por RES e MHT, existe o indicativo que o método não convencional tende a aumentar os valores de ZT [12].

Na síntese por MHT os precursores são submetidos à pressão e temperatura enquanto são irradiados por micro-ondas com frequência de 2,45Ghz [8]. A temperatura de síntese, em torno de 120°C, é significativamente menor que a temperatura de calcinação, que é de aproximadamente 1000°C [13]. As condições de síntese com temperaturas mais baixas ativam os mecanismos de nucleação, mas não o de crescimento de partículas, o que resulta na produção de partículas mais finas [12]. Desse modo, a síntese por micro-ondas assistido por hidrotermal é uma técnica eficaz para obter partículas com tamanho nanométricos.

Neste trabalho, pós cerâmicos de SrTiO₃ foram produzidos através da reação em estado sólido e pelo método hidrotermal assistido por micro-ondas, sendo possível obter pós cerâmicos em escala nanométrica com presença exclusiva da fase STO.

MATERIAIS E MÉTODOS

Pós cerâmicos de STO foram preparados através de duas rotas distintas: RES e MHT. Esse procedimento teve como objetivo comparar o efeito do método de síntese na estrutura e microestrutura dos pós cerâmicos.

Reação do Estado Sólido (RES)

Os precursores SrCO_3 (97% - Vetec Química) e TiO_2 (99,8% - Vetec Química) foram misturados nas proporções estequiométricas para produzir a fase SrTiO_3 (STO). A mistura foi realizada em um moinho de bolas durante 3,5h, utilizando um frasco de polipropileno com água destilada e cilindros de zircônia. Após a mistura, o pó foi seco em estufa, ao ar, a 70°C durante 24h. Depois de seco, o pó foi calcinado a 1000°C durante 2h em um forno resistivo, ao ar.

Micro-ondas assistido por hidrotermal (MHT)

Os precursores, SrCO_3 (97% - Vetec Química) e $\text{Ti}(\text{C}_4\text{H}_9\text{O})_4$ (97% - Sigma-Aldrich) foram dissolvidos em uma solução ácida de HNO_3 (6M) na proporção estequiométrica para a obtenção de STO. Em seguida, a fase foi precipitada com solução básica de NH_4OH (10M) e seca em estufa ao ar, a 70°C durante 24h. Uma cota do pó seco foi adicionado a uma solução aquosa de KOH (10M) e foi submetido ao tratamento hidrotermal assistido por micro-ondas, a uma temperatura de 120°C durante 40 minutos. Essa suspensão foi lavada até atingir pH neutro e posteriormente foi seca em estufa ao ar, a 70°C por 24h.

Difração de Raio-X (DRX)

Os pós de STO foram submetidos à caracterização estrutural através de difração de raios-X (DRX). A obtenção de dados foi realizado com o Panalytical X'Pert Pro usando a geometria de Bragg-Bretanno com ânodo de $\text{CuK}\alpha$, com tensão de 30kV e corrente 30mA, com varredura de 20° a 80° com velocidade do goniômetro de $0,04^\circ/\text{s}$, a temperatura ambiente. O tamanho de cristalito foi obtido a partir dos difratogramas de raio-X utilizando a equação de Scherrer, conforme Eq.1 [14].

$$L_c = \frac{k\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (A)$$

Onde L_c é o tamanho de cristalito, κ corresponde ao comprimento de onda da radiação utilizada, λ é a largura a meia-altura do pico de difração mais intenso (FWHM - Full Width at Half Maximum) e θ é o ângulo deste pico.

Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Os pós cerâmicos foram submetidos a análise por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) com objetivo de observar a morfologia e o tamanho das partículas do STO-RES e STO-MHT. As análises foram realizadas com MEV Zeiss EVO15MA com aumento de 10.000x.

RESULTADOS E DISCUSSÕES

A Figura 1 mostra os difratogramas de Raios-X do pó cerâmico de STO obtido por reação do estado sólido (RES) e pelo método hidrotermal assistido por micro-ondas (MHT). Os picos característicos da fase de titanato de estrôncio foram comparados e identificados de acordo com a referência nº 35-0734 JCPDS (*Joint Committee on Powder Diffraction Standards*).

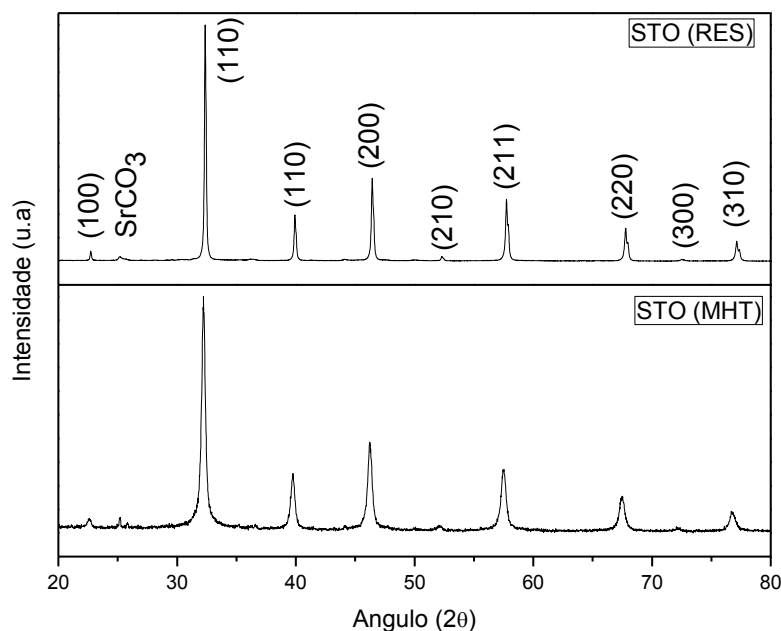


Figura 1 – Difratogramas de raio-X dos pós cerâmicos de SrTiO₃ obtidos pelo método RES e MHT.

De acordo com a equação A, o tamanho de cristalito depende da FWHM (largura da meia-altura do pico de difração), na qual pode-se observar na Figura 2 que no STO-MHT em $2\theta = 32^\circ$ a FWHM é mais larga quando comparada com o mesmo pico do STO-RES. Esse aumento na FWHM resulta em um pó com tamanho de cristalito menor, como apresentado na Tabela 1:

Tabela 1 - Tamanho do cristalito para pós de STO obtido RES e MHT.

STO	Tamanho de partícula (nm)	
	RES	MHT
DRX	255 ± 36	181 ± 50
MEV	229 ± 26	141 ± 11

Na Figura 2 estão apresentadas as micrografias dos pós STO-RES e STO-MHT. Observa-se que o pó STO-MHT apresenta um aspecto com menor tamanho de partículas, que esta de acordo com a Tabela 1. Também é possível observar que o STO-MHT apresenta algumas regiões com aglomerados, enquanto que STO-RES possui uma melhor dispersão das partículas.

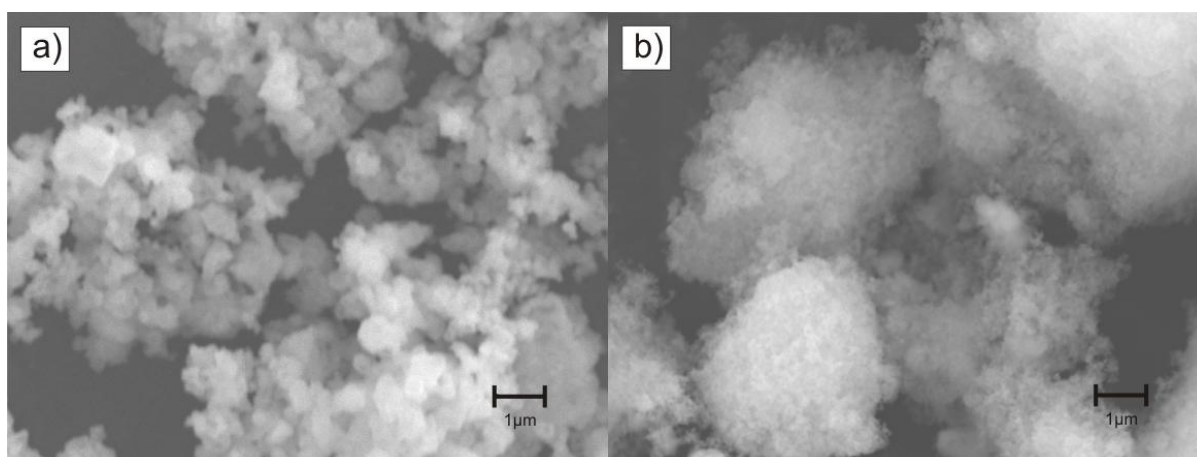


Figura 2 – Micrografias Eletrônicas de Varredura dos pós de (a) STO-RES e (b) STO-MHT.

CONCLUSÕES

O método hidrotermal assistido por micro-ondas se apresenta como uma rota capaz de produzir partículas nanométricas de SrTiO_3 com tamanho de partículas

menores do que àquelas obtidas por reação em estado sólido. Além disso, o método proposto permitiu a obtenção de pós com uma distribuição de tamanhos de partículas mais homogênea, sugerindo uma promissora aplicação desse material em dispositivos eletrônicos, como os termoelétricos.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao CNPq (Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico), à FAPEMIG (Fundação de Amparo à Pesquisa do estado de Minas Gerais) e a BG E&P Brasil Ltda pelo suporte financeiro.

REFERÊNCIAS

- [1] COUSIN, P. e ROSS, R. a. Preparation of mixed oxides: a review. **Materials Science and Engineering: A**, v. 130, n. 1, p. 119–125, 1990.
- [2] KOUMOTO, K. et al. Oxide Thermoelectric Materials: A Nanostructuring Approach. **Annual Review of Materials Research**, v. 40, n. 1, p. 363–394, 2010.
- [3] RABUFFETTI, F. A.; STAIR, P. C. e POEPELMEIER, K. R. Synthesis-Dependent Surface Acidity and Structure of SrTiO₃ Nanoparticles. **J. Phys. Chem. C**, p. 11056–11067, 2010.
- [4] BANG, J. H. e SUSLICK, K. S. Applications of ultrasound to the synthesis of nanostructured materials. **Advanced materials (Deerfield Beach, Fla.)**, v. 22, n. 10, p. 1039–59, 2010.
- [5] XU, M. et al. Synthesis of Monosized Strontium Titanate Particles with Tailored Morphologies ULTRASSOM. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 89, n. 12, p. 3631–3634, 2006.
- [6] SILVA, L. F. DA et al. Relationship between Crystal Shape, Photoluminescence, and Local Structure in SrTiO₃ Synthesized by Microwave-Assisted Hydrothermal Method. **Journal of Nanomaterials**, v. 2012, p. 1–6, 2012.
- [7] SILVA, L. F. DA et al. Novel SrTi_{1-x}FexO₃ nanocubes synthesized by microwave-assisted hydrothermal method. **CrystEngComm**, v. 14, n. 11, p. 4068, 2012.
- [8] SOUZA, a E. et al. Morphology and Properties of (Ba, Sr, Ca) Titanates Synthesized by Microwave-Assisted Hydrothermal Method. **IOP Conference Series: Materials Science and Engineering**, v. 18, n. 6, p. 062019, 2011.
- [9] GEDANKEN, A. Using sonochemistry for the fabrication of nanomaterials. **Ultrasonics sonochemistry**, v. 11, n. 2, p. 47–55, , 2004.

[10] CHEN, D.;; JIAO, X. e ZHANG, M. Hydrothermal synthesis of strontium titanate powders with nanometer size derived from different precursors. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 20, p. 1261–1265, 2000.

[11] SHIKANO, M. e FUNAHASHI, R. Electrical and thermal properties of single-crystalline $(\text{Ca}_2\text{CoO}_3)_{0.7}\text{CoO}_2$ with a $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ structure. **Applied Physics Letters**, v. 82, n. 12, p. 1851, 2003.

[12] ROWE, D. M. **CRC Handbook of Thermoelectrics**. London: CRC Press, 1996.

[13] SILVA CHAVES, A. et al. Strontium Titanate Ceramics Obtained by Conventional and Microwave Methods. **Materials Science Forum**, v. 775-776, p. 445–449, 2014.

[14] PATTERSON, A. L. The Scherrer Formula for X-Ray Particle Size Determination. **Physical Review**, v. 56, p. 978–982, 1939.

CERAMICS POWDERS SrTiO_3 OBTAINED BY METHOD MICROWAVE ASSISTED HYDROTHERMAL SYSTHESIS

ABSTRACT

The improvement in the efficiency of thermoelectric devices is directly related to the properties of the ceramics used. Obtaining nanosized powders ceramic allows changing the electrical and thermal conductivity of ceramics. It's properties affect the efficiency of converting thermal energy into electrical. Thus, ceramic powders of pure strontium titanate (SrTiO_3) were synthesized by the conventional method (solid state reaction) and non-conventional (microwave assisted by hydrothermal). The solid state reaction (RES), the oxides TiO_2 and SrCO_3 were mixed in stoichiometric proportion SrTiO_3 (STO) in a ball mill for 3.5 h and dried at 70°C for 24h. These powders were calcined at 1150°C for 2 hour in a conventional oven. The microwave assisted by hydrothermal (MHT) were solubilized precursors $\text{Ti}(\text{C}_4\text{H}_9\text{O})_4$ and SrCO_3 in the stoichiometric ratio of STO in HNO_3 (10M). These solutions were precipitated by adding NH_4OH (10M) until pH 10 and then were dried at the air. The powder was added to 40 ml KOH (10 M) and these suspensions were subjected to MHT treatment for 1h at 120°C . The crystallite size was measured by the Scherrer equation, being of the order of 254nm (STO-RES) and 181nm (STO-MHT). The crystallite size was also measured by scanning electron micrographs, obtaining sizes of the order of 229nm (STO-RES) and 141nm (STO-MHT).

Keywords: Thermoelectric ceramics, strontium titanate, hydrothermal.