

Síntese e caracterização estrutural de titanato de bário obtido pelo método solvotérmico assistido por micro-ondas.

Synthesis and structural characterization of barium titanate obtained by microwave assisted solvothermal method.

RESUMO

Amanda Pereira dos Santos da Costa
amandacosta@alunos.utfpr.edu.br
Universidade Tecnológica Federal do Paraná,
Cornélio Procopio, Paraná, Brasil.

Yuri Vinicius Bruschi de Santana
yurisantana@utfpr.edu.br
Universidade Tecnológica Federal do Paraná,
Cornélio Procopio, Paraná, Brasil.

Ana Paula de Moura
apdemoura@gmail.com
Universidade Tecnológica Federal do Paraná,
Cornélio Procopio, Paraná, Brasil.

O presente trabalho tem como objetivo verificar a eficácia do método solvotérmico assistido por micro-ondas em sintetizar nano cristais de titanato de bário, em sua forma tetragonal, a 160°C. Os parâmetros de síntese estudados foram: tempo, temperatura, concentração alcalina do meio, lavagem com ácido e posterior sinterização de parte das amostras. **MÉTODOS:** isopropóxido de titânio (IV), previamente diluído em etanol, foi adicionado a uma solução alcalina, e, após evaporado todo o álcool, misturado a cloreto de bário, diluído antes em água destilada. A solução final foi selada em uma autoclave e sintetizada em um forno de micro-ondas. A lavagem das amostras foi feita com ácido acético e água destilada. A caracterização estrutural se deu através de difração de raios-X e imagens de MEV. **RESULTADOS:** o método, auxiliado pela lavagem com ácido, se mostrou eficaz em obter o material livre de impurezas e na sua fase tetragonal para o caso em que uma elevada concentração alcalina foi aplicada. **CONCLUSÕES:** os experimentos mostraram que a concentração alcalina é um parâmetro mais decisivo que o tempo de síntese para se obter a fase desejada, quando uma temperatura abaixo de 170°C é utilizada.

PALAVRAS-CHAVE: Titanato de bário. Método solvotérmico. Semicondutores.

Recebido: 19 ago. 2019.

Aprovado: 01 out. 2019.

Direito autorial: Este trabalho está licenciado sob os termos da Licença Creative Commons-Atribuição 4.0 Internacional.



ABSTRACT

The present work aims to verify the efficiency of microwave assisted solvothermal method in obtaining barium titanate nano crystals, in its tetragonal form, at 160°C. The studied synthesis parameters were: time, temperature, alkaline concentration of medium, washing with acid and posterior sintering of part of the samples. **METHODS:** titanium isopropoxide (IV), previously diluted in ethanol, was added at an alkaline solution, and, after all the alcohol was evaporated, mixed with barium chloride, previously diluted in distilled water. The final solution was sealed in an autoclave and synthesized in a microwave oven. The washing of the samples was made with acetic acid and distilled water. The structural characterization occurred through X-ray diffraction and SEM images. **RESULTS:** The method, aided by the washing with acid, showed itself efficient in obtaining the material free from impurities and in its tetragonal phase for the case in which a high alkaline concentration

was applied. **CONCLUSIONS:** The experiments have showed that the alkaline concentration is a more decisive parameter than time of synthesis to obtain the wanted phase, when a temperature under 170°C is utilized.

KEYWORDS: Barium titanate. Solvothermal method. Semiconductors.

INTRODUÇÃO

O titanato de bário pertence a um grande grupo de cristais denominados perovskitas, cuja principal característica é o átomo central ser ligeiramente deslocado, permitindo o aparecimento de um dipolo elétrico instantâneo, quando apresentado em sua forma tetragonal abaixo da temperatura de Curie, sendo possível o surgimento de uma alta constante dielétrica, que permite a crescente miniaturização de dispositivos ano após ano. Além disso, sua ferroeletricidade e piezoeletricidade permitem que seja uma das cerâmicas mais utilizadas em aplicações de capacitores multicamadas, termistores, dispositivos piezelétricos, cerâmicas dielétricas de microondas ou mesmo em dispositivos ópticos (VIJATOVIC et al., 2008).

Muitas técnicas são possíveis para produzir titanato de bário, como hidrotermal convencional (DUTTA et al., 1992), precursor polimérico (VINOTHINI, 2006), reação em estado sólido e precipitação de oxalato (SIMON-SEVEYRAT, 2007) e outros. O método solvotérmico assistido por microondas apresenta algumas vantagens em comparação ao método convencional em termos de rápida cinética de cristalização e eficiência energética, incluindo a possibilidade de obter partículas tetragonais diretamente da síntese (SUN, 2006). O objetivo deste trabalho é fazer uso do método solvotérmico assistido por micro-ondas, para, através da modificação de parâmetros de síntese, obter pós de titanato de bário em escala nanométrica a 160°C.

MATERIAIS E MÉTODOS

SINTETIZANDO O MATERIAL

- a) Preparação dos reagentes: no béquer, 50 ml de uma solução alcalina de hidróxido de potássio e isopropóxido de titânio (IV) previamente dissolvido em 30 ml de álcool etílico foi posta sob agitação constante e aquecimento (80°C) durante 90 min para eliminar todo o álcool. Paralelamente, cloreto de bário foi dissolvido em 50 ml de água destilada. Passados esses 90 min, ambas as soluções foram misturadas em uma só. Cada amostra está especificada de acordo com a concentração de seus reagentes, concentração do meio e calcinação, na Tabela 1.

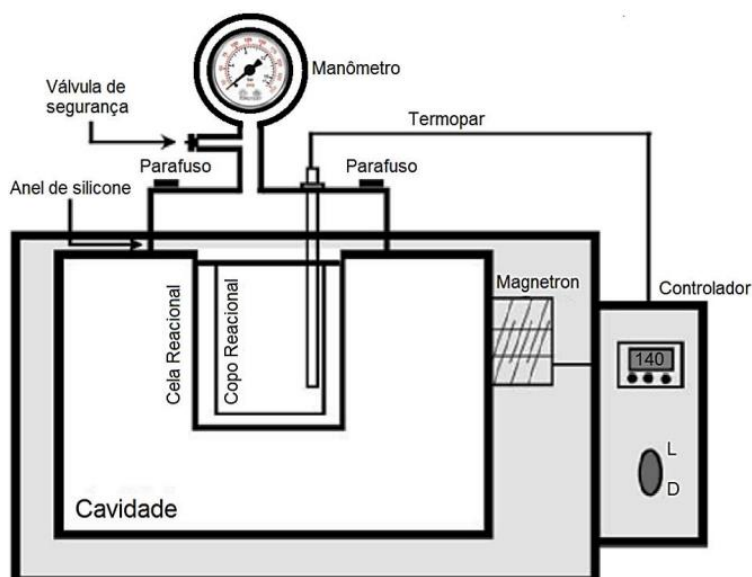
Tabela 1 – Especificação das amostras preparadas

Amostra	Cloreto de bário (mol)	Isopropóxido de titânio (IV) (mol)	Concentração da base (mol/l)	Calcificada
1			1M	
2			8M	Não
3	0,03	0,03	10M	
1.1			1M	
2.1			8M	Sim
3.1			10M	

Fonte: Autoria própria.

- b) Síntese: a amostra foi selada em uma autoclave, que por sua vez foi inserida em um forno de micro-ondas acoplado a um controlador PID;
- c) Lavagem e secagem: cada amostra foi despejada em um recipiente plástico e levada a uma centrífuga para ser lavada sete vezes com uma solução de ácido acético (0,1 M) e outras três vezes com água destilada. Por fim, cada uma das amostras foi posta para secar em placas de Petri sobre uma placa aquecedora a 90°C por uma hora;
- d) Calcinação: metade de cada amostra foi calcinada por 4 horas a 900°C, a uma taxa de aquecimento de 5°C/min, tendo como ar ambiente de atmosfera.

Figura 1 – Imagem esquemática da autoclave acoplada ao forno de micro-ondas



Fonte: SANTANA, 2013.

CARACTERIZAÇÃO

A morfologia e o tamanho médio de grão foram caracterizados através de microscopia eletrônica de varredura (MEV), por um microscópio FEI, modelo Inspect F50, operando com um feixe de elétrons de 10kV.

Para a difração de raios-X, utilizou-se um difratômetro Rigaku, modelo Dmax 2500 PC, de radiação Cu-K α , $\lambda=1,5406 \text{ \AA}$, taxa de varredura igual a 0,02°/s e um intervalo 2 θ de 20° a 80°. O alargamento de pico que acontece nas difrações de

raios-X torna difícil a observação da fase tetragonal, portanto, uma alternativa para a verificação da fase pode ser feita através das razões entre FWHM e a intensidade da altura dos picos para os planos (111) e (200) (HAYASHI, 2013 e HAKUTA, 2005).

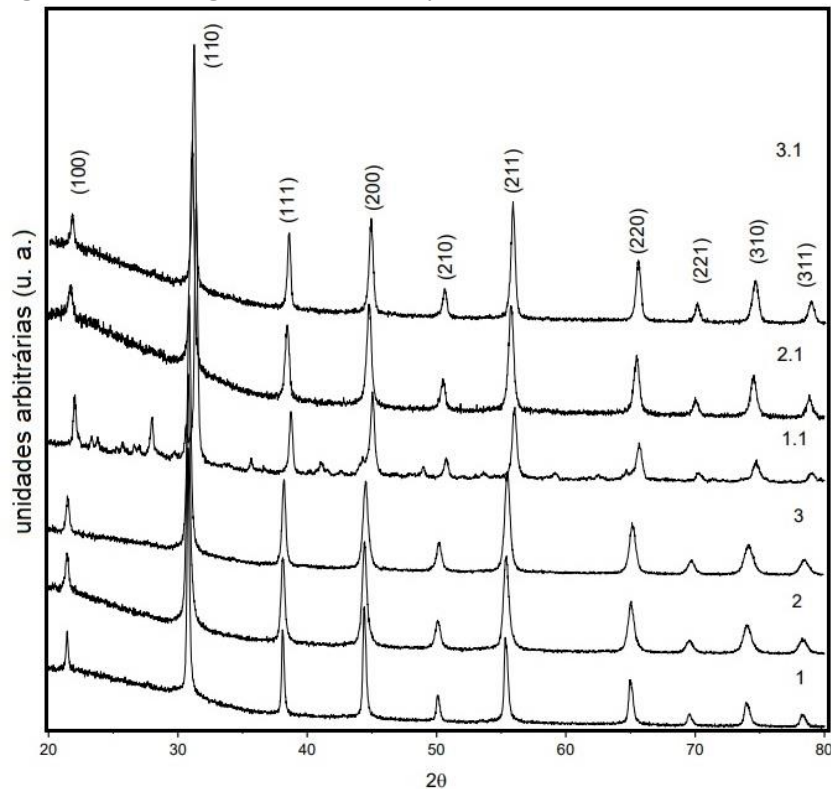
$$H_{(111)}/H_{(200)} > 1 \text{ (tetragonal)} \quad (1)$$

$$FWHM_{200}/FWHM_{111} > 1 \text{ (tetragonal)} \quad (2)$$

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Utilizando as equações 1 e 2 para avaliar os difratogramas abaixo, observou-se que ocorreu a formação de rede cristalina pura e do tipo cúbica para as amostras 1, 2, 2.1 e 3.1. A calcinação feita na amostra 1.1 propiciou a formação de impurezas e a amostra 3 apresentou a formação da fase tetragonal, pois, apenas neste caso verificou-se que, simultaneamente, a intensidade do pico e a largura à meia altura relativas ao plano (111) foram maiores que no plano (200).

Figura 2 – Difratogramas de raios-X para as amostras sintetizadas



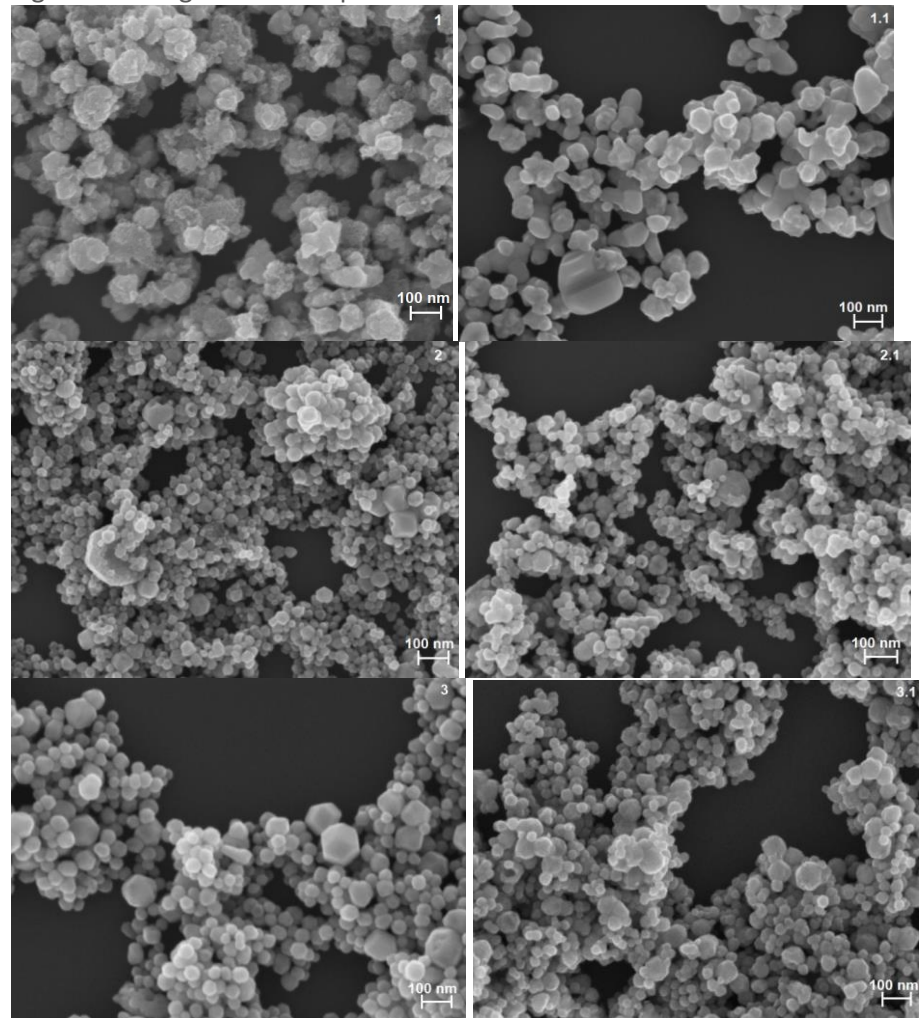
Fonte: autoria própria

De acordo com a caracterização fornecida pelo MEV, observa-se que a aglomeração de cristallitos na amostra 1 está no início, o que leva à ausência de formas bem definidas. A imagem seguinte aponta que calcinar o pó causa uma aglomeração das partículas e uma melhor definição das mesmas, porém, não há ainda uma forma esférica bem definida.

A amostra sintetizada a 8M apresentou morfologia mais bem definida, é possível observar regiões com grãos de formatos esféricos e também formatos hexagonais. Uma grande aglomeração de cristallitos também ocorre. Calcinar a amostra causou grande coalescência de grãos, pois vê-se regiões com cristallitos de

tamanhos maiores. A amostra sintetizada a 10M apresenta formatos hexagonais bem definidos e em maior quantidade que a amostra anterior, o que mostra como a concentração alcalina pode influenciar a morfologia do grão. Calciná-la estimulou o crescimento de grãos, fazendo surgir bastantes formas esféricas também.

Figura 3 – imagens de MEV para uma escala de 100 nm.



Fonte: autoria própria

CONCLUSÕES

O método solvotérmico assistido por micro-ondas foi eficaz em obter nanopartículas tetragonais de titanato de bário a 160°C e 32 min. A concentração da base mostrou-se ser o parâmetro decisivo tanto para a obtenção do material puro e tetragonal, quanto para evitar a formação de impurezas. Isso mostra que é possível obtê-lo em sua fase ativa a um baixo custo, provando que o método assistido por micro-ondas é tão eficaz quanto os demais.

REFERÊNCIAS

DUTTA, P. K.; GREGG, J. R.. Hydrothermal synthesis of tetragonal barium titanate (BaTiO₃). **Chemistry of Materials**, [s.l.], v. 4, n. 4, p.843-846, jul. 1992. American Chemical Society (ACS). <http://dx.doi.org/10.1021/cm00022a019>.

HAKUTA, Y. et al. Effect of water density on polymorph of BaTiO₃ nanoparticles synthesized under sub and supercritical water conditions. **Materials Letters**, [s.l.], v. 59, n. 11, p.1387-1390, maio 2005. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.matlet.2004.11.063>.

HAYASHI, H. et al. In-situ Raman spectroscopy of BaTiO₃ particles for tetragonal–cubic transformation. **Journal Of Physics And Chemistry Of Solids**, [s.l.], v. 74, n. 7, p.957-962, jul. 2013. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jpccs.2013.02.010>.

SANTANA, Y. V. B. de. Estudo das propriedades ópticas e estruturais de nanocristais de ZnS, obtidos pelo método solvotérmico aquecido por microondas. 2013. 90 f. Tese (Doutorado em Ciências) – Departamento de Química, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2013.

SIMON-SEVEYRAT, L. et al. Re-investigation of synthesis of BaTiO₃ by conventional solid-state reaction and oxalate coprecipitation route for piezoelectric applications. **Ceramics International**, [s.l.], v. 33, n. 1, p.35-40, jan. 2007. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ceramint.2005.07.019>.

SUN, W.; Li, J.. Microwave-hydrothermal synthesis of tetragonal barium titanate. **Materials Letters**, [s.l.], v. 60, n. 13-14, p.1599-1602, jun. 2006. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.matlet.2005.11.078>.

VIJATOVIC, M.M.; BOBIC, J.D.; STOJANOVIC, B.D.. History and challenges of barium titanate: Part I. **Science of Sintering**, [s.l.], v. 40, n. 2, p.155-165, 2008. National Library of Serbia. <http://dx.doi.org/10.2298/sos0802155v>.

VINOTHINI, V.; SINGH, P.; BALASUBRAMANIAN, M.. Synthesis of barium titanate nanopowder using polymeric precursor method. **Ceramics International**, [s.l.], v. 32, n. 2, p.99-103, jan. 2006. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ceramint.2004.12.012>.