

## Síntese de BaTiO<sub>3</sub> pelo método sonoquímico

## Synthesis of BaTiO<sub>3</sub> by the sonochemical method

### RESUMO

O presente trabalho visa a obtenção do titanato de bário (BaTiO<sub>3</sub>) em pó na fase tetragonal por ser um material com alta constante dielétrica relativa o que o torna um excelente candidato para fabricação de Antenas Ressoradoras Dielétricas (DRAs). Dessa maneira, os reagentes escolhidos foram isopropóxido de titânio e cloreto de bário, que foram misturados em diferentes proporções e submetidos a uma reação química mediante ondas de ultrassom (método sonoquímico). Medidas de Difração de Raio X (DRX) dão indícios da presença de BaTiO<sub>3</sub> na fase tetragonal, juntamente com BaCO<sub>3</sub>, na amostra preparada a 54 °C durante 5 min. Além disso verificou-se que o tempo de síntese não exerce grande influência na formação de fase tetragonal.

**PALAVRAS-CHAVE:** Titanato de Bário. Ultrassom. Antena ressoadora dielétrica.

### ABSTRACT

The goal of the work reported here is to obtain powder of barium titanate (BaTiO<sub>3</sub>) in the tetragonal phase for being a high relative dielectric constant material, which makes it an excellent material for the construction of Dielectric Resonator Antenna (DRA). Thus, the chosen reagents were titanium isopropoxide and barium chloride, were mixed in different proportions and the chemical reaction was carried out by ultrasound waves (sonochemical method). X-ray diffraction (XRD) measurements indicates the presence of tetragonal BaTiO<sub>3</sub>, along with BaCO<sub>3</sub>, in the sample synthesized at 54 °C for 5 min. In addition, it was found that the synthesis time does not have much influence on the formation of the tetragonal phase.

**KEYWORDS:** Barium titanate. Ultrasound. Dielectric resonator antenna.

Ivins Gabriel Alves Ferreira  
Magalhães

[ivinsgabriel@gmail.com](mailto:ivinsgabriel@gmail.com)

Universidade Tecnológica Federal  
do Paraná, Cornélio Procópio,  
Paraná, Brasil

Ivan Braga Gallo

[ivangallo@utfpr.edu.br](mailto:ivangallo@utfpr.edu.br)

Universidade Tecnológica Federal  
do Paraná, Cornélio Procópio,  
Paraná, Brasil

Alexandre Urbano

[aurbano@uel.br](mailto:aurbano@uel.br)

Universidade de Londrina, Londrina,  
Paraná, Brasil

**Recebido:** 19 ago. 2020.

**Aprovado:** 01 out. 2020.

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



## INTRODUÇÃO

Materiais que apresentam polarização espontânea, que pode ser invertida com a aplicação de um campo elétrico externo, são chamados de materiais ferroelétricos. Essa característica os torna muito úteis para a fabricação de alguns dispositivos como, por exemplo, sensores piroelétricos, moduladores eletro-ópticos e dispositivos piezoelétricos, entre outros (UCHINO, 2000).

Uma aplicação largamente estudada nos últimos anos é o uso desses materiais na fabricação de Antenas Ressoradoras Dielétricas (DRA – *Dielectric Resonator Antennas*). Essas antenas são formadas, basicamente, por uma matriz cerâmica (material ferroelétrico) e podem atuar em uma ampla faixa de frequência (1 GHz à 44 GHz), possuindo como vantagem sobre as antenas metálicas o fato de apresentarem menores perdas. Devido à importância dessas estruturas diversas empresas têm se dedicado ao estudo e fabricação dessas antenas como, por exemplo, Radomec Technology, Skyworks e MCV Microwave.

Um dos parâmetros que define as características de uma DRA é a permissividade elétrica relativa do material ferroelétrico usado na construção da antena. Normalmente, prefere-se materiais com alta permissividade pois isso permite que a antena tenha dimensões menores contribuindo para os processos de miniaturização (SULONG, 2016). Nesse caso, o titanato de bário ( $\text{BaTiO}_3$  - BTO) tem se mostrado um forte candidato por apresentar uma permissividade relativa maior do que muitos outros ferroelétricos (Tabela 1).

Tabela 1 – Permissividade elétrica relativa ( $\epsilon_r$ ) de diferentes materiais. Entre eles destaca-se o  $\text{BaTiO}_3$  por apresentar um  $\epsilon_r$  muito maior do que os outros. Os parâmetros  $Q$ ,  $f$ , e  $\tau_f$  representam, respectivamente, o fator de qualidade, frequência e coeficiente de temperatura da permissividade.

Material	$\epsilon_r$	$Q \times f$ (GHz)	$\tau_f$ (ppm/°C)
$\text{BaTiO}_3$	1000 - 2000	32665	-84.5
$\text{CaTiO}_3$	160	7000	850
$\text{LaGaO}_3$	27	97000	-80
$\text{SrTiO}_3$	20.6	106700	48
$\text{SrZrO}_3$	30	13600	-67
$\text{Nd}_{1/2}\text{Na}_{1/2}\text{TiO}_3$	98	2700	190

Fonte: SULONG (2016).

Dentro desse contexto, o presente trabalho tem por objetivo obter o BTO em pó através do método sonoquímico (reações químicas induzidas por ultrassom) e caracterizar o material por Difração de Raios-X (DRX).

## MATERIAIS E MÉTODOS

Os reagentes utilizados para a preparação das amostras foram: isopropóxido de titânio ( $\text{C}_{12}\text{H}_{28}\text{O}_4\text{Ti}$ , 97%) e cloreto de bário dihidratado ( $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , 99%). A quantidade de cada reagente foi calculada a fim de obter uma proporção entre Ba e Ti ( $[\text{Ba}] / [\text{Ti}]$ ) igual a 1.

O isopropóxido foi misturado com 10 mL de álcool etílico e, em seguida, com 50 mL de NaOH (10 M). A mistura foi colocada sobre um agitador magnético para melhor solubilização. O cloreto de bário por sua vez foi misturado com 50 mL de água destilada e colocado sobre um agitador magnético para melhor solubilização. Em seguida, as duas soluções foram misturadas em um mesmo béquer que foi colocado dentro de uma cuba de ultrassom (Figura 1).

Figura 1 – Béquer com a mistura de isopropóxido de titânio e cloreto de bário. Dentro de uma cuba de ultrassom (marca: Cristófoli, frequência ultrassônica = 42 kHz, P = 160 W)



Fonte: Autoria própria (2019)

Foram feitas duas séries com a proporção  $[Ba]/ [Ti] = 1$ : Em temperatura ambiente, variou-se o tempo de síntese: 5, 10, 20, 40 e 60 minutos. Na segunda série, as sínteses ocorreram a uma temperatura de 54 °C (temperatura da água dentro da cuba onde estava o béquer) e variou-se o tempo: 5, 10 e 20 minutos.

Finalizadas as sínteses, as amostras foram colocadas em uma centrífuga e lavadas com ácido acético (0,1 M) e água destilada. O procedimento de secagem e lavagem foi repetido três vezes com ácido acético e com água destilada.

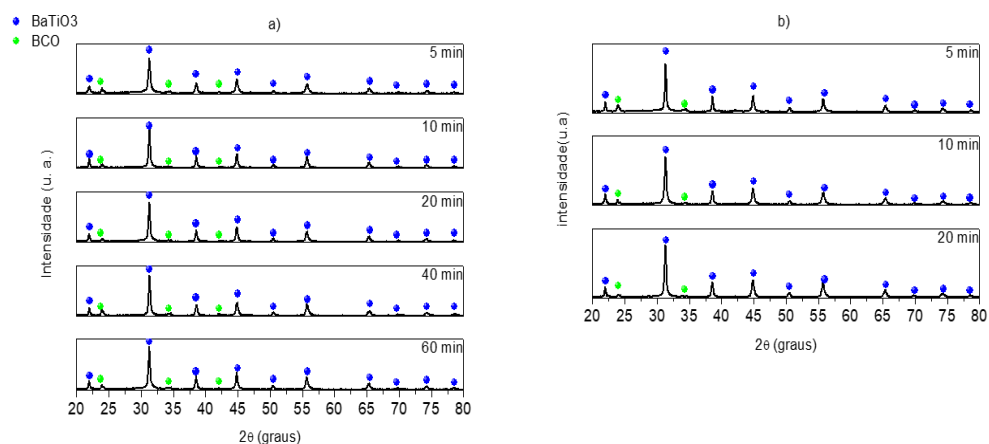
Todas as etapas descritas acima, isto é, mistura dos reagentes, tempo e temperatura de síntese, e secagem/lavagem, foram repetidas para a fabricação de uma nova série de amostras considerando, agora, a proporção  $[Ba]/ [Ti] = 1.6$ .

Por fim, todas as amostras foram caracterizadas com o auxílio da técnica de Difração de Raios-X (DRX) para a verificação das fases formadas.

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Figura 2 mostra os difratogramas de raio X das amostras obtidas a temperatura ambiente (a) e a 54 °C (b) considerando-se a proporção  $[Ba]/ [Ti] = 1$ . Em todos os casos observamos a formação de  $BaTiO_3$  juntamente com um pouco de  $BaCO_3$  que não pode ser totalmente eliminado mesmo após diversos processos de lavagem.

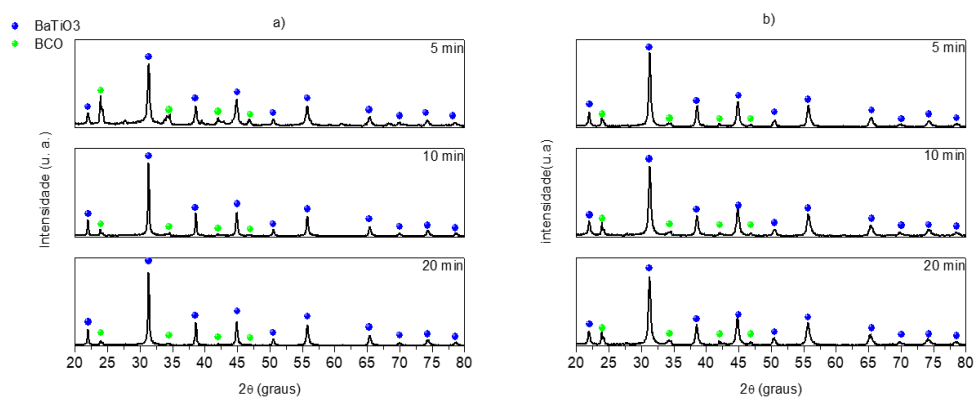
Figura 2 – Difratoograma de raio x considerando-se a proporção [Ba]/[Ti] = 1: a) temperatura ambiente; b) 54 °C



Fonte: Autoria própria (2019).

A Figura 3 mostra os difratogramas de raio X das amostras obtidas a temperatura ambiente (a) e a 54 °C (b) considerando-se a proporção [Ba]/ [Ti] = 1.6. Tanto a proporção entre os reagentes quanto a temperatura de síntese são fatores determinantes para a formação de uma fase. Assim, a proporção de 1.6 e a escolha por sintetizar o material a uma temperatura maior que a ambiente foram escolhidas por favorecerem a formação da fase tetragonal (Asiaie, 1996; Xu, 2002; Moghtada, 2018). Em particular, a temperatura de 54 °C foi escolhida por ser a única temperatura que a cuba de ultrassom consegue manter a água. Novamente, observamos a formação do BTO e do BaCO<sub>3</sub>.

Figura 3 – Difratoograma de raio x considerando-se a proporção [Ba]/ [Ti] = 1.6: a) temperatura ambiente; b) 54 °C



Fonte: Autoria própria (2019).

Inicialmente, o BTO encontrado em todas as amostras foi caracterizado como sendo cúbico (JCPDS 89-1428). Entretanto, existem trabalhos (HAYASHI, 2013; HAKUTA 2005) que mostram que materiais que apresentam partículas muito pequenas (diâmetro ~ 10 nm) podem não apresentar o desdobramento do pico em  $2\theta \approx 45^\circ$ , uma característica marcante da fase tetragonal, devido ao alargamento dos picos, dificultando, assim, a correta identificação da fase.

A comprovação da fase efetivamente formada pode ser feita mediante (HAYASHI, 2013; HAKUTA 2005): (i) a análise da razão entre as intensidades (H) dos picos referentes aos planos (111) e (200), respectivamente, e (ii) a comparação das larguras de linha à meia altura (FWHM - *Full Width at Half Maximum*) dos mesmos picos. Nesse caso, quando  $(H_{111}/H_{200}) > 1$  e  $FWHM_{200} > FWHM_{111}$  a fase pode ser caracterizada como sendo tetragonal. Essas condições foram encontradas apenas na amostra preparada a 54 °C durante 5 min com a proporção  $[Ba]/[Ti] = 1$  (Figura 2b) o que nos leva a concluir que o BTO formado nessa amostra apresenta a fase tetragonal.

## CONCLUSÃO

Os resultados mostram que o tempo de síntese não exerceu grande influência sobre a formação da fase tetragonal. Diferente da temperatura que foi um fator determinante na obtenção da fase tetragonal. Além disso, o método sonoquímico mostrou-se, mais uma vez, ser um método simples e rápido para promover reações químicas. Embora não tenhamos obtido uma fase pura, devido a presença do  $BaCO_3$  em todas as amostras, acreditamos que sua completa eliminação seja possível mediante o uso de outros elementos na lavagem além do tratamento térmico.

## ATIVIDADES NÃO REALIZADAS

Os resultados aqui apresentados foram obtidos no segundo semestre de 2019 e envolveram amostras preparadas com as proporções  $[Ba]/[Ti] = 1$  e 1.6. No primeiro semestre deste ano (2020) nós daríamos continuidade ao trabalho com o intuito de analisar amostras preparadas com diferentes proporções entre os reagentes:  $[Ba]/[Ti] = 0.6; 0.8; 1.0; 1.2; 1.4$ . Entretanto, infelizmente, não foi possível dar prosseguimento ao trabalho por dois motivos: (1) no final de 2019 a centrífuga, equipamento indispensável para a secagem das amostras após a síntese, quebrou e só conseguimos arrumar no começo de 2020; (2) quando a centrífuga foi arrumada veio a pandemia causada pelo Covid-19 que interrompeu as atividades na universidade.

## AGRADECIMENTOS

Agradecemos à UTFPR, câmpus Cornélio Procópio, pelo fornecimento da infraestrutura necessária para o preparo das amostras, e também ao Laboratório de Análise por Técnicas de Raios X (LARX) da UEL.

## REFERÊNCIAS

ASIAIE, Reza; ZHU, Weidong; AKBAR, Sheikh A.; DUTTA, Prabir K. Characterization of Submicron Particles of Tetragonal  $BaTiO_3$ . **Chemistry of Materials**, vol. 8, 1996, p. 226-234.

HAKUTA, Yukiya; URA, Haruo; HAYASHI, Hiromich; ARAI, Kunio. Characterization of Submicron Particles of Tetragonal BaTiO<sub>3</sub>. **Material Letters**, vol. 59, 2005, p. 1387-1390.

HAYASHI, Hiromichi; NAKAMURA, Takashi; EBINA, Takeo. In-situ Raman spectroscopy of BaTiO<sub>3</sub> particles for tetragonal–cubic transformation. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, vol. 74, 2013, p. 957-962.

Moghtada, Imajid; Ashiri, Rouholah. Enhancing the formation of tetragonal phase in perovskite nanocrystals using an ultrasound assisted wet chemical method. **Ultrasonics Sonochemistry**, vol. 33, 2016, p. 141-149.

SULONG, T.A.T; OSMAN, R.A.M; IDRIS, M.S. Trends of Microwave Dielectric Materias For Antenna Application. In: **2nd INTERNATIONAL CONFERENCE ON FUNCTIONAL MATERIALS AND METALLURGY**, 2016, Penang, Malásia. Anais. Maryland: AIP Publishing, 2016, vol. 1756, 07003, p. 1-7.

UCHINO, K. **Ferroelectric devices**. 1. ed. Nova York: Marcel Dekker, 2000.

XU, Huarui; GAO, Lian; GUO, Jinkun. Preparation and characterizations of tetragonal barium titanate powders by hydrothermal method. **Journal of the European Ceramic Society**, vol. 22, 2002, p. 1163-1170.