

Síntese de BaTiO₃ e Ba_{0.77}Ca_{0.23}TiO₃ pelo método sol-gel protéico

D. V. Sampaio, J. C. A. Santos, Z. S. Macedo, R. S. Silva*

Grupo de Materiais Cerâmicos Avançados, Universidade Federal de Sergipe, 49100-000, São Cristóvão-SE, Brasil

*rsilvafisica@gmail.com

(Recebido em 01 de setembro de 2009; aceito em 01 de novembro de 2009)

Neste trabalho estamos propondo um novo método de síntese para produzir o BaTiO₃ e o Ba_{0.77}Ca_{0.23}TiO₃ baseado no método Sol-Gel Protéico, o qual utiliza água de coco como principal solvente e agente polimerizante. A caracterização do processo de síntese foi realizada utilizando as técnicas de Análise Térmica Diferencial (DTA), Termogravimetria (TG), Difração de Raios X e Espectroscopia de Impedância. O estudo do processo de decomposição térmica da solução precursora indicou uma temperatura de calcinação acima de 950 °C. As cerâmicas sinterizadas a 1300 °C/2h apresentaram boa densidade relativa e fase cristalina única. Finalmente, a constante dielétrica dos corpos cerâmicos produzidos foi analisada como principal fator de qualidade.

Palavras-chave: Titanato de bário, Titanato de bário e cálcio, Sol-gel protéico, Cerâmicas ferroelétricas.

In this work we are proposing a new synthesis route in order to obtain BaTiO₃ and Ba_{0.77}Ca_{0.23}TiO₃ based on Proteic Sol-Gel method, which use coconut water as the main solvent and polymerization agent. Differential thermal analysis (DTA), thermogravimetric (TG), X-Ray diffraction and Impedance spectroscopy techniques were used to the characterization of the synthesis process. From the thermal decomposition study of the precursor solution, a calcination temperature above 950 °C was adopted. The ceramics sintered at 1300 °C/2h present a good relative density and single crystalline phase. Finally, the dielectric constant of the ceramic bodies was monitored as the principal quality factor.

Keywords: Barium titanate, Barium calcium titanate, Proteic sol-gel method, Ferroelectric ceramics.

1. INTRODUÇÃO

Materiais cerâmicos a base de titanato de bário (BaTiO₃ – BT) possuem uma larga aplicação industrial como capacitores cerâmicos multicamadas (MLCC) devido, principalmente, a sua alta constante dielétrica e sua boa estabilidade com a variação da temperatura [1]. Os principais problemas relacionados a aplicação do BT são a transição de fase estrutural (tetragonal-ortorrômbica) destrutiva a 282 K, e a oxidação dos eletrodos, como por exemplo eletrodos de níquel. Com o intuito de solucionar estes problemas, tem se estudado a introdução de outros elementos químicos na sua rede cristalina. Em particular, a introdução de cálcio (Ba_{1-x}Ca_xTiO₃ – BCT) não destrói a ferroeletricidade a temperatura ambiente (mantendo a permissividade alta), aumenta a região de estabilidade da fase tetragonal (não apresentando a transição de fase destrutiva a até 100 K para a composição com x = 0.23), e melhora o desempenho dielétrico com a utilização de eletrodos de baixo custo (por exemplo o Ni) [2,3].

Freqüentemente, pós de BCT têm sido sintetizados por meio de reação no estado sólido ou por co-precipitação química utilizando como precursores o BaCO₃, CaCO₃ e TiO₂. No entanto, para elevadas concentrações de Ca (> 16 mol%), tem sido relatado grandes problemas de solubilidade durante a síntese, resultando em pós com separação de fases cristalinas [2-5]. Em recentes trabalhos, mostramos ser possível a obtenção de BCT com 23 mol% de Ca com fase cristalina única utilizando o método dos precursores poliméricos [6-8]. Além disso, também obtivemos pós de BCT com tamanho de grão nanométrico (~30 nm), controlando sua morfologia e o grau de aglomeração [6-8]. Também é importante lembrar que a composição B_{0.77}Ca_{0.23}TiO₃ é a única fusão congruente do sistema [7,8].

Por outro lado, um novo método de síntese que utiliza água de coco como principal solvente tem sido proposto para a produção de pós cerâmicos. Neste método, sol-gel protéico, a água de coco é utilizada no lugar dos alcóxidos convencionais, misturando-se a ela diversos sais (cloretos, nitratos e sulfetos) que se ligam quimicamente às suas proteínas, formando uma cadeia polimérica. As proteínas são formadas por

cadeias de aminoácidos que apresentam simultaneamente os grupos amina (NH_2) e o ácido carboxílico (COOH). O aminoácido presente na água de coco em maior quantidade é a alanina [9,10].

De uma maneira geral, a microestrutura e as propriedades elétricas de materiais cerâmicos são fortemente dependentes do método de síntese dos pós. Problemas como a homogeneidade a nível atômico e ocupação do sítio do Ti^{4+} por íons de Ca^{2+} têm sido reportados na literatura como sendo dependentes do método de síntese e têm sido identificados como alteradores das propriedades físicas do material. Dessa forma, o presente trabalho teve como objetivos verificar eficiência do método sol-gel protéico na síntese de materiais cerâmicos de BaTiO_3 e $\text{Ba}_{0.77}\text{Ca}_{0.23}\text{TiO}_3$. Para caracterização dos pós sintetizados utilizamos as técnicas de Análise Térmica Diferencial (DTA), Termogravimetria (TG), Difração de Raios X, medidas de densidade pelo método de Arquimedes e Espectroscopia de Impedância.

2. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Os pós de BaTiO_3 e $\text{Ba}_{0.77}\text{Ca}_{0.23}\text{TiO}_3$ foram sintetizados pelo método sol-gel protéico, usando como precursores o $\text{BaC}_4\text{H}_6\text{O}_4$ (Synth 99%), o CaCO_3 (Synth 99%), o TiCl_3 (Concentração 15%) e água de coco verde, proveniente de cocos comprados no comércio. Antes do uso, a água de coco verde passava por um processo de filtragem simples para retirada de resíduos sólidos.

A síntese propriamente dita consistiu na formação do sol misturando-se à água de coco, o $\text{BaC}_4\text{H}_6\text{O}_4$ e o CaCO_3 (previamente dissolvido em H_2O), e por último o TiCl_3 , numa concentração final de 2M. Após a dissolução e homogeneização esta solução foi secada a 100°C por 2 dias e pré calcinada a $400^\circ\text{C}/10\text{h}$ de forma a eliminar a maior parte da matéria orgânica. Por último, realizamos a calcinação do pó resultante em várias temperaturas, num intervalo de 600°C a 1200°C , seguindo uma taxa de aquecimento de $10^\circ\text{C}/\text{min}$. O fluxograma da Figura 1 ilustra o processo de síntese dos pós pelo método sol-gel protéico.

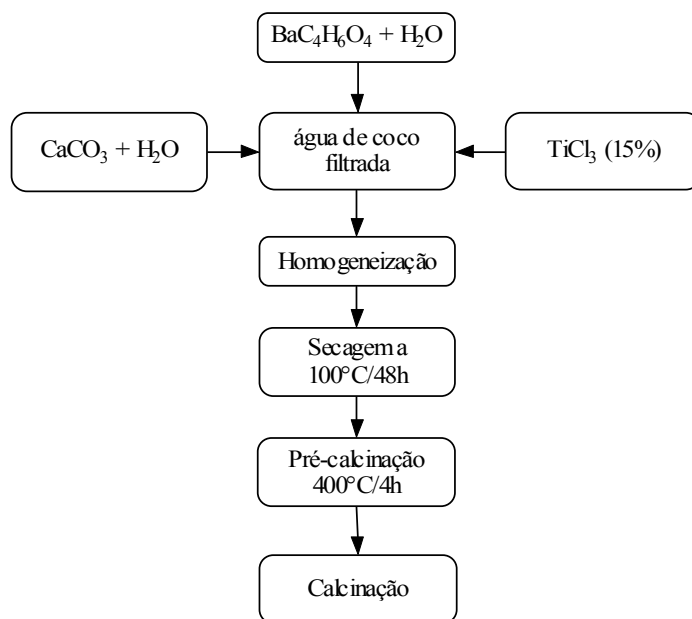


Figura 1 - Fluxograma do processo de síntese do $\text{Ba}_{0.77}\text{Ca}_{0.23}\text{TiO}_3$ pelo método sol-gel protéico.

As medidas de DTA/TG foram feitas para o polímero precursor do BCT, após secagem a $100^\circ\text{C}/24\text{h}$, em atmosfera de Ar sintético ($\text{O}_2+\text{N}_2 - 1/4$), seguindo uma taxa de aquecimento de $10^\circ\text{C}/\text{min}$, da temperatura ambiente até 1300°C . As medidas de difração por raios X foram realizadas no difratômetro da Rigaku RINT 2000/PC no intervalo 2θ de 20° a 60° , em modo de varredura contínua, à taxa de $2^\circ/\text{min}$. Para compactação, o pó calcinado foi misturado em almofariz a um ligante orgânico (solução aquosa de álcool polivinílico $0.1\text{g}/\text{ml}$) e conformado, por prensagem uniaxial, em corpos cerâmicos cilíndricos de 6mm de diâmetro por 2.0mm de espessura. Após a prensagem, as pastilhas foram aquecidas a taxa de $5^\circ\text{C}/\text{min}$ até $400^\circ\text{C}/1\text{h}$, para a retirada do ligante, e em seguida foi iniciado o processo de sinterização.

Para as medidas de constante dielétrica, as cerâmicas sinterizadas foram polidas com lixa d'água 2000, e em seguida limpas por ultra-som de banho com álcool isopropílico. Após a limpeza, as amostras foram secadas a 100°C e receberam eletrodo de pasta de platina. Após a aplicação do eletrodo, as cerâmicas foram tratadas termicamente a 700°C por 30min , para eliminar o solvente e cristalizar o eletrodo. As medidas foram realizadas de 180°C a 25°C , em modo contínuo durante o resfriamento seguindo uma

taxa de 1 °C/min, à frequência fixa de 1 KHz, com aplicação de um potencial de 500 mV. O sistema de medida consistia basicamente em um forno com um porta-amostras conectado ao analisador de impedância Solartron 1260, que controlava a medida e enviava os dados ao microcomputador.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Na Figura 2 apresentamos as curvas de DTA/TG da solução precursora para obtenção do BT após secagem a 100 °C/24h. Como pode ser visto, há vários processos de decomposição, os quais são basicamente atribuídos a desidratação da resina e posterior decomposição com eliminação de matéria orgânica.

No primeiro estágio temos a presença de um pico endotérmico acompanhado por uma perda de massa em torno de 35%, que ocorre devido à eliminação de água adsorvida não evaporada durante a secagem a 100 °C, além de reações de condensação e posterior desidratação devido aos grupos hidroxila. No segundo estágio (de ~500 °C a ~700 °C) ocorre uma perda de massa de aproximadamente 40% com a presença de um pico exotérmico relacionado com reações de combustão com a quebra das cadeias orgânicas provenientes da água de coco, e sua posterior eliminação. Observando agora em detalhe a curva de DTA (detalhe na Fig. 2), podemos observar a presença de pelo menos dois picos endotérmicos entre 925 °C e 950 °C, acompanhados por uma pequena perda de massa (cerca de 2%). Estes eventos são associados fusão e decomposição do KCl proveniente da água de coco. Em resumo, para a obtenção da fase cristalina desejada, estes resultados sugerem uma calcinação acima de 950 °C.

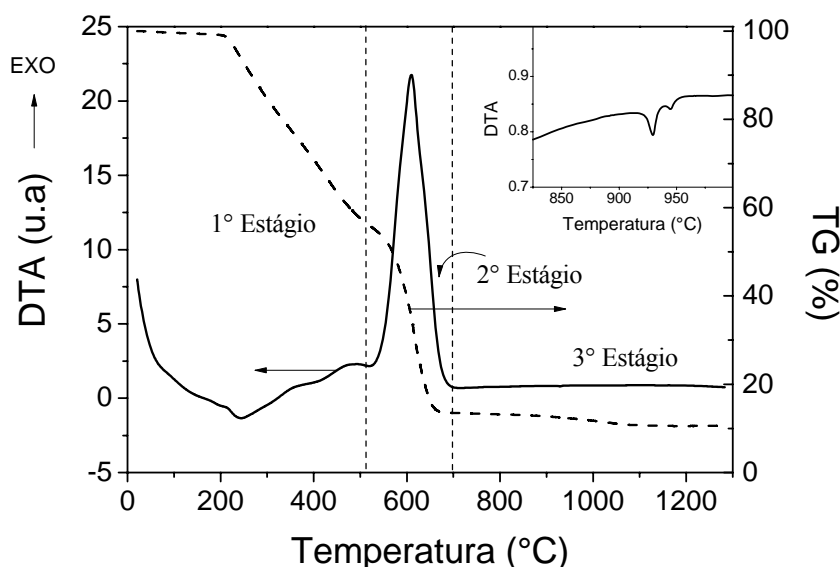


Figura 2 – Curvas de análise térmica (DTA/TG) da resina precursora do $BaTiO_3$ após secagem a 100 °C/2h.

Nas Figuras 3a e 3b são apresentados os difratogramas de raios X dos pós calcinados a 600 °C por 4h e a 1100 °C por 2h para o BT e o BCT, respectivamente. Como pode ser visto o pó calcinado a 600 °C apresenta diversas fases intermediárias que após a calcinação a 1100 °C por 2h reagem formando um material com a fase majoritária desejada. Este comportamento já era esperado e concorda com os resultados observados nas medidas de análise térmica (Figura 2). No entanto, para o BCT (Fig. 3b) além dos picos referentes ao BCT também é observada uma pequena quantidade, quase imperceptível, da fase $CaTiO_3$. Problemas difusionais durante a síntese do BCT com segregação da fase $CaTiO_3$ têm sido frequentemente observados na literatura [9]. Como solução são comumente utilizadas elevadas temperaturas e/ou métodos distintos de síntese para solucionar tal problema. Em nosso caso, como pode ser visto na mesma figura, após a sinterização a 1300 °C por 2h as cerâmicas apresentaram fase cristalina única, indexadas pelos triângulos. A densidade relativa das cerâmicas sinterizadas foram medidas pelo método de Arquimedes atingindo densidades de $(96 \pm 1)\%$ para o BCT e $(90 \pm 1)\%$ para o BT.

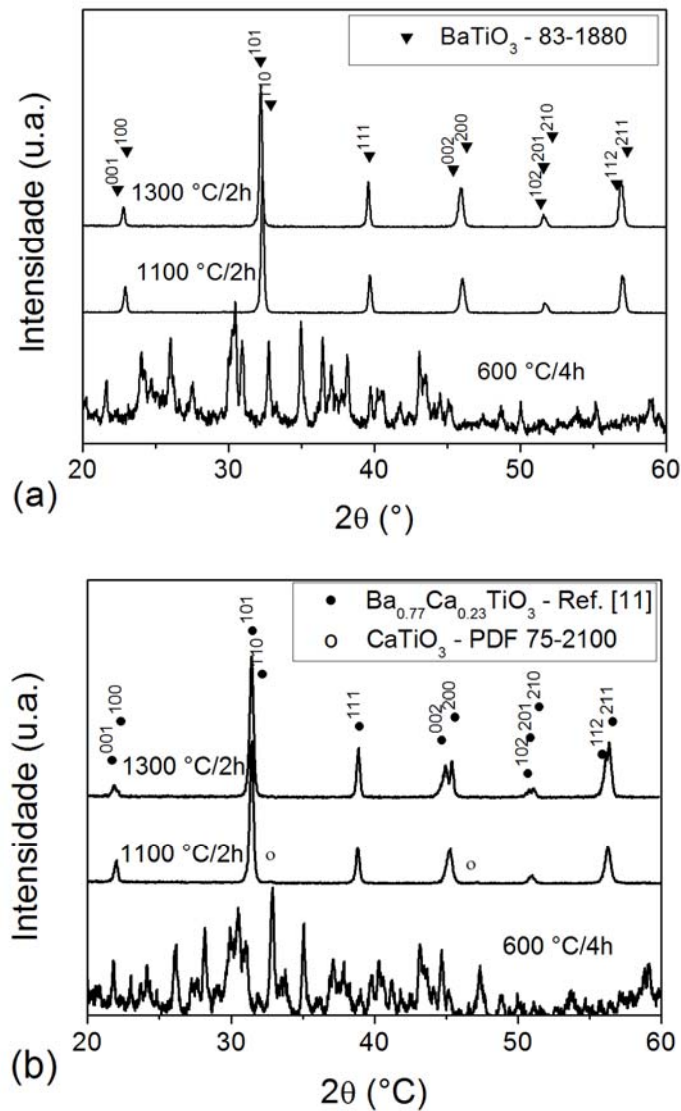


Figura 3 – Difratoograma de raios X das amostras produzidas: Pó calcinado a 600 °C por 4h e a 1100 °C por 2h, e cerâmica sinterizada a 1300 °C por 2h. (a) BaTiO_3 ; (b) $\text{Ba}_{0.77}\text{Ca}_{0.23}\text{TiO}_3$. Os símbolos representam as reflexões para o (▼) BaTiO_3 (PDF – 83-1880); (●) $\text{Ba}_{0.77}\text{Ca}_{0.23}\text{TiO}_3$ [11] e (○) CaTiO_3 (PDF – 75-2100).

Na Figura 4 são apresentadas as curvas de constante dielétrica (ϵ') das cerâmicas de BT e BCT produzidas pelo método sol gel protéico em função da temperatura. As medidas foram realizadas à frequência fixa e com a aplicação de um potencial de 500 mV. Como comparação também são apresentadas as curvas de ϵ' das cerâmicas de BT e BCT sintetizadas pelo método Pechini [8]. Como pode ser observado não há grandes alterações no formato das curvas, nem nos valores de ϵ' . No BT, a transição de fase tetragonal/cúbica é caracterizada por um pico estreito, enquanto que no BCT, o pico é alargado, caracterizando uma transição de fase difusa. Este comportamento é bastante conhecido na Literatura [3,4] para as duas composições e sugerem uma boa qualidade dos corpos cerâmicos produzidos, porém estudos mais detalhados precisam ser realizados, principalmente para verificar a influência dos contaminantes nos processos de condução e na qualidade final das amostras para uma possível aplicação como dielétrico em capacitores cerâmicos.

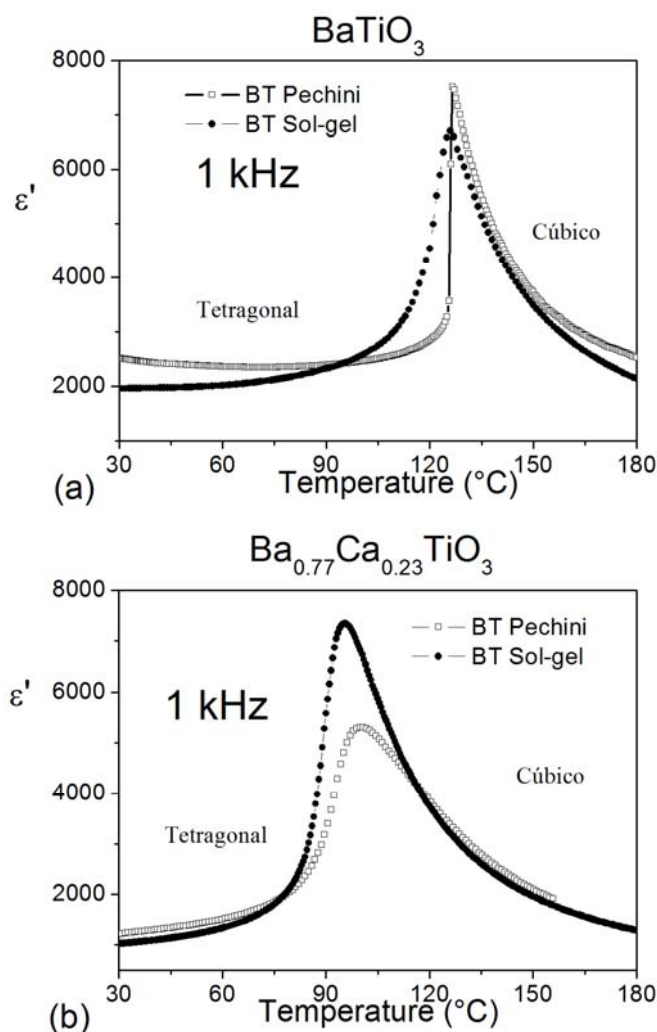


Figura 4 – Constante dielétrica em função da temperatura das cerâmicas sinterizadas, medidas a 1kHz. (a) BT; (b) BCT.

4. CONCLUSÕES

Pós cristalinos de BaTiO_3 e $\text{Ba}_{0.77}\text{Ca}_{0.23}\text{TiO}_3$ com fase única foram sintetizados pela primeira vez pelo método Sol-Gel Protéico. Uma análise da decomposição térmica da solução precursora foi apresentada e discutida, indicando ua temperatura de calcinação acima de 950 °C para a síntese das amostras estudadas. As cerâmicas sinterizadas a 1300 °C por 2h também apresentaram fase única com densidades reativas de $(96 \pm 1)\%$ para o $\text{Ba}_{0.77}\text{Ca}_{0.23}\text{TiO}_3$ e $(90 \pm 1)\%$ BaTiO_3 . Também observamos que não houve grandes alterações no formato das curvas de constante dielétrica, nem em seus valores. Estes resultados sugerem uma boa qualidade dos corpos cerâmicos produzidos, porém estudos mais detalhados precisam ser realizados, principalmente para verificar a influência dos contaminantes nos processos de condução e na qualidade final das amostras para uma possível aplicação como dielétrico em capacitores cerâmicos.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao CNPq, CAPES, FINEP e FAPITEC, pelo apoio financeiro.

-
- [1] G.Y. Yang, E.C. Dickey, C.A. Randall et al., *J. Appl. Phys.* 96: 7492, (2004)
 [2] T. Mitsui and W.B. Westphal, *Physical Review* 124: 1354, (1961).
 [3] Y.H. Han, J.B. Appleby and D.M. Smyth, *J. Am. Ceram. Soc.* 70: 96, (1987).
 [4] V. S. Tiwari, D. Pandey, P. Groves, *J. Phys. D – Appl. Phys.* 22: 837, (1989).
 [5] N. Baskaran and H. Chang, *Mater. Chem. Phys.* 77: 889, (2002).
 [6] Silva R.S., Antonelli E., Hernandez, A.C., “Síntese de pós nanométricos e sinterização de cerâmicas de $\text{Ba}_{1-x}\text{Ca}_x\text{TiO}_3$ a baixas temperaturas”, *Cerâmica*, 52: 168-173, (2006).

- [7] Silva R.S., Bernardi M.I.B., Hernandes A.C., “Synthesis of non-agglomerated $\text{Ba}_{0.77}\text{Ca}_{0.23}\text{TiO}_3$ nanopowders by a modified polymeric precursor method” *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 42: 173-179, (2007).
- [8] R.S. Silva, “Síntese e propriedades dielétricas de cerâmicas nanoestruturadas de $\text{Ba}_{1-x}\text{Ca}_x\text{TiO}_3$ ($0 \leq X \leq 0.30$) sinterizadas a laser”, tese de doutoramento, Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, julho/2006.
- [9] M. Macedo, “Processo de Fabricação de Camadas Finas Oxidas Utilizando a Água de Coco Processada (ACP)”, INPI 9804719-1.
- [10] M. Macêdo and J. M. Sasaki, “Processo de Fabricação de Pós Nanoparticulados”, INPI 0203876-5.
- [11] L.B. Barbosa, D.R. Ardila and J.P. Andreetta, *J. Cryst. Growth* 231: 488, (2001).