

AVALIAÇÃO DAS CONDIÇÕES DE SÍNTESE PARA PRODUÇÃO DE NANO-Bi₄Ti₃O₁₂ PELO MÉTODO DE COMBUSTÃO

Jeferson A. Dias*, Cássia C. Nascimento, Jéssica A. Oliveira, Márcio R. Morelli

Universidade Federal de São Carlos

Rodovia Washington Luís, 13565-905, São Carlos-SP, *jeferson.unifal@gmail.com

RESUMO

O titanato de bismuto possui propriedades optoeletrônicas pertinentes e sua produção em escala nanométrica é importante devido a demanda de dispositivos miniaturizados e maior facilidade de sinterização. O presente trabalho visa avaliar os parâmetros de síntese de nano-Bi₄Ti₃O₁₂ pelo método de combustão. Para tanto, os pós foram sintetizados e calcinados a 600°C, 700°C e 800°C; com conseguinte caracterização por difração de raios X, MEV, DSC-TGA, FTIR, DRS e espectroscopia de impedância. Os resultados demonstraram que o método de combustão foi eficiente para a produção de Bi₄Ti₃O₁₂ nanocristalino, com elevada pureza. Observou-se incremento nos tamanhos das partículas com aumento da temperatura de tratamento. Pouco orgânico residual foi detectado e as amostras se mostraram bastante resistivas. O band gap do material ficou no limiar da radiação visível. A temperatura de 600°C já foi suficiente para produção dos pós com características otimizadas, confirmando a eficácia do método para a produção de nano-Bi₄Ti₃O₁₂.

Palavras-chave: síntese; nanotecnologia, propriedade elétrica; propriedade ótica.

INTRODUÇÃO

Dentre os compostos da família dos Aurivillius, os titanatos de bismuto têm apresentado interesse emergente de pesquisas devido suas propriedades optoeletrônicas promissoras⁽¹⁾. Dentre elas, características de ferroeletricidade⁽²⁻⁶⁾, fotocondutividade⁽⁷⁾ e piezeletricidade^(2,3) os tornam aplicáveis em diversos

dispositivos optoeletrônicos tais como capacitores, catalisadores⁽²⁾, sensores^(1,3), transdutores⁽³⁾, dentre outros.

O composto $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$, em particular, apresenta características de baixa permeabilidade elétrica e alta temperatura de Curie (675°C)⁽⁷⁾, sendo amplamente aplicável em conversores piezelétricos, sensores óticos e dispositivos piroelétricos, os quais são funcionais em diversas faixas de temperatura^(1,7). O composto de estrutura fortemente anisotrópica; constituída de camadas consecutivas de $(\text{Bi}_2\text{O}_2)^{2-}$ e $(\text{Bi}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10})^{2+}$ ^(1,5,7), possui vantagens como estabilidade térmica até altas temperaturas (1198°C)⁽³⁾.

Diversos mecanismos de síntese têm sido propostos para a obtenção desse material^(7,8). Métodos tradicionais de estado sólido têm sido evitados, pois ocasionam a volatilização do bismuto durante os longos tempos de processo a altas temperaturas⁽⁸⁾. Ademais, o desenvolvimento de partículas finas, sobretudo em escala nanométrica, tem sido fator de interesse de pesquisas⁽⁸⁾; uma vez que ocasionam maior facilidade de sinterização e promovem maior área ativa das partículas, necessária para aplicações envolvendo utilização direta do pó.

Nesse sentido, o presente trabalho visa avaliar os parâmetros de síntese pelo método de combustão para a produção de $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ nanométrico, de forma a produzir partículas com características otimizadas. Portanto, diversas condições de tratamento térmico foram investigadas, visando determinar condições ótimas para a produção de pós com elevada pureza, pequenos tamanhos de partículas e ausência de material orgânico residual, tal como investigar os impactos dessas características nas propriedades óticas e eletrônicas dos materiais sintetizados.

MATERIAIS E MÉTODOS

Síntese

A síntese dos pós de $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ pela rota de combustão química partiu da mistura estequiométrica dos reagentes lactato de titânio e amônio di-hidratado (Sigma Aldrich); nitrato de bismuto penta hidratado (Sigma Aldrich); e ureia (Synth), sendo a última utilizada como combustível em proporção estequiométrica.

A mistura foi levada a uma mufla à 600°C para ocorrência de ignição e formação do pó. O material recém preparado foi mantido durante 15 minutos na

mufla (amostra 600-0) a fim de eliminação de orgânicos residuais do processo. Tratamentos térmicos posteriores à síntese foram investigados, sendo o processo de calcinação a 600°C (600-1), 700°C (700-1) e 800°C (800-1) pelo período de uma hora.

Caracterizações

Foi empregada técnica de difração de raios X através do equipamento Shimadzu XRD6000, utilizando-se de tubo de cobre (Cu K α de 0,15418 nm), no intervalo entre 5 e 80°. Refinamento de Rietveld foi utilizado para aquisição de parâmetros estruturais (ficha JCPDS n°. 35-795), através do programa computacional GSAS-EXPGUI; ítria micrométrica calcinada foi empregada como padrão.

O tamanho e morfologia das partículas foram avaliadas pela técnica de microscopia eletrônica de varredura JEOL JSM 6701 F, sob magnificações de trinta mil e cento e cinquenta mil vezes. Programa computacional ImageJ foi utilizado, em triplicata, para aquisição dos tamanhos médios das partículas.

Calorimetria Exploratória Diferencial e Termogravimetria (*DSC-TGA*) foram realizadas visando determinação e quantificação de material orgânico residual oriundo da etapa de síntese. Empregou-se, para tanto, o equipamento Netzsch STA 449F3, com análises processadas sob atmosfera de argônio entre 50 e 800°C; taxa de aquecimento de 10°C.min⁻¹. Para acomodação das amostras, empregou-se cadinho de liga platina-ródio.

Como complementação das análises térmicas, técnica de Infravermelho por Transformada de Fourier (*FTIR*) foi utilizada a fim de se averiguar a presença de moléculas orgânicas residuais adsorvidas na superfície das partículas. As análises foram realizadas no equipamento Agilent Technologies modelo Cary 630, no intervalo entre 4000 cm⁻¹ e 750 cm⁻¹.

As propriedades óticas foram investigadas através de espectroscopia de refletância difusa (*DRS*). Foi empregado espectrofotômetro Varian Cary 5G, na região entre o infravermelho próximo e UV-A. A energia de *band gap* ótico foi estimada por meio da representação de Tauc.

Almejando a avaliação das propriedades elétricas, pastilhas finas (aproximadamente 1 mm de espessura) foram prensadas uniaxialmente (5 kPa) em molde de aço; sinterizadas à 1000°C por uma hora em meio a pó de sacrifício, procedimento esse com finalidade de evitar a volatilização excessiva do bismuto. As propriedades elétricas foram investigadas através de análises no impedancímetro Solartron SI 1260, com interface dielétrica Solartron 1296, em forno elétrico de precisão novocontrol Technologies. As medidas foram efetuadas na faixa de 1 MHz a 100 mHz. Como eletrodo foi empregado ouro, obtido por deposição na evaporadora Quorum Q150E ES pelo período de cinco minutos. A análise dos resultados foi feita por meio do programa computacional ZView Impedance Software 3.4.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os difratogramas de raios X das diferentes amostras sintetizadas são apresentados na Figura 1.

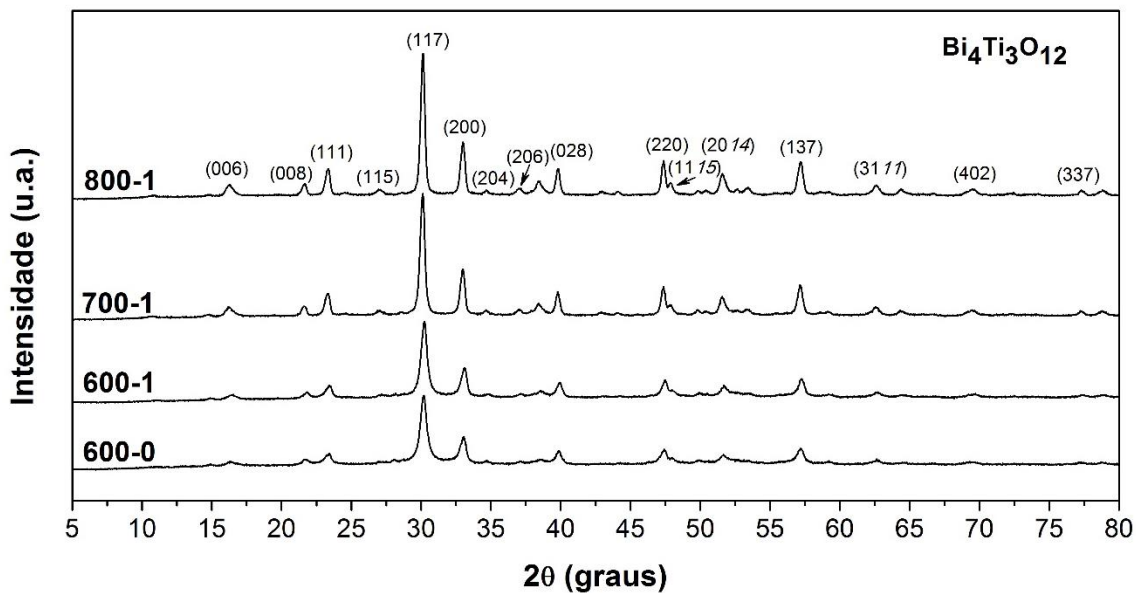


Figura 1 – Difratogramas de raios X das amostras sintetizadas.

Foi possível notar que todos os picos dos difratogramas foram indexados à fase $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$. Esse composto é de grande interesse devido ao fenômeno de ferroeletricidade característico da família Aurivillius⁽²⁻⁷⁾. Nota-se também o evidente alargamento dos picos de difração, sobretudo para as amostras tratadas

termicamente à 600°C, o que é indício de pequenos tamanhos de cristalitos. Diminuição gradativa no alargamento dos picos foi evidenciada com o aumento da temperatura, fator que sugere crescimento dos cristalitos decorrente do tratamento térmico.

Com finalidade de se averiguar os tamanhos médios de cristalito das amostras sintetizadas (D -nm), foi empregado o valor ajustado pelo método de Rietveld para a função de Lorentz. Os resultados obtidos são apresentados na Tabela 1, juntamente com os valores refinados para os parâmetros de rede do material.

Tabela 1 – Tamanhos de cristalito e parâmetros de rede das amostras.

Amostra	D (nm)	a (Å)	b (Å)	c (Å)	Rp	Rwp
600-0	18	5,4285	5,4360	32,691	0,0437	0,0520
600-1	24	5,4277	5,4329	32,702	0,0467	0,0599
700-1	49	5,4286	5,4286	32,738	0,0521	0,0696
800-1	70	5.4252	5.4289	32.749	0,0541	0,0742

Nota-se que todas as amostras são nanocristalinas e é possível observar que há evidente crescimento dos cristalitos devido ao aumento da temperatura de tratamento térmico. Esse fator é condizente com o difratograma de raios X, onde nota-se a diminuição gradual nos alargamentos dos picos de difração em função da temperatura utilizada no processo.

Para averiguar a morfologia dos pós trabalhados, a Figura 2 apresenta micrografias capturadas sob magnificação de trinta mil vezes. É possível observar que os pós possuem pequenos tamanhos de partículas, aglomeradas em estruturas de aspecto esponjoso. Essa morfologia de aglomerados é característica do método de combustão e é vantajosa devido a relativa facilidade de desaglomeração.

A Figura 3, por sua vez, apresenta as micrografias das amostras sob magnificação de cento e cinquenta mil vezes. É possível observar que as partículas sintetizadas possuem escala nanométrica de tamanhos para todas as amostras, o que é condizente com os resultados obtidos para os tamanhos de cristalito.

Nota-se que os tamanhos das partículas aumentam gradativamente com o acréscimo da temperatura ou tempo de tratamento térmico. Os tamanhos médios

obtidos foram de 39; 61; 89 e 132 nm para as amostras 600-0, 600-1, 700-1 e 800-1, respectivamente. Esse resultado confirma que o material é nanométrico; e reafirma o efeito do tratamento térmico no crescimento das partículas, fator esse já suposto pelos tamanhos de cristalito.

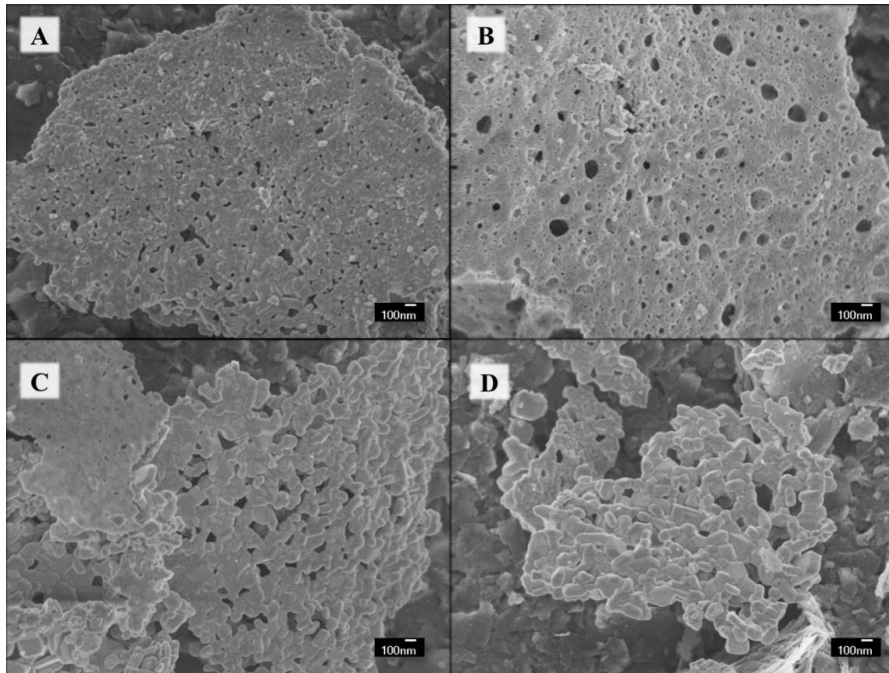


Figura 2 – MEV realizado sob magnificação de trinta mil vezes: A) 600-0; B) 600-1; C) 700-1 e D) 800-1.

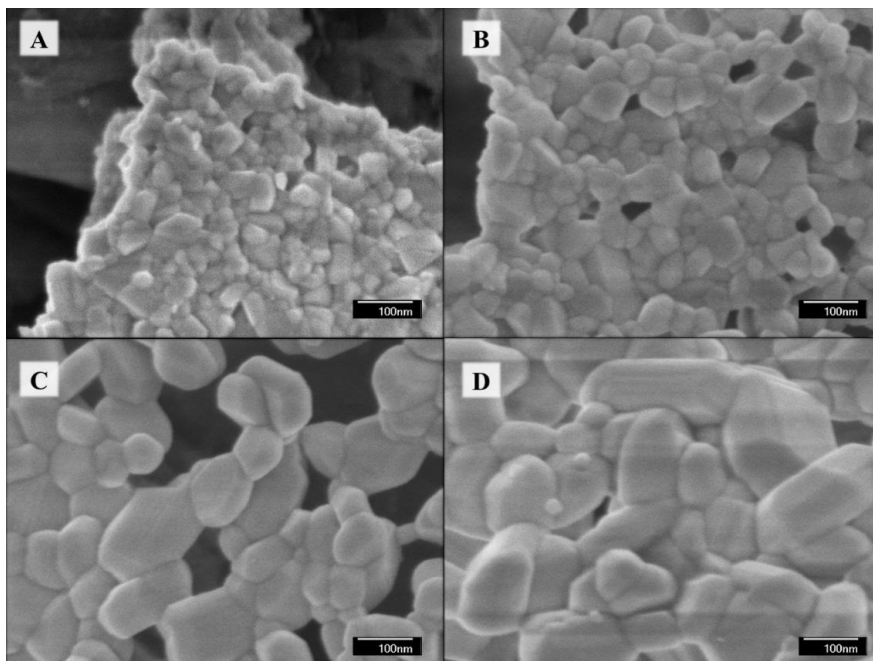


Figura 3 – MEV realizado sob magnificação de cento e cinquenta mil vezes: A) 600-0; B) 600-1; C) 700-1 e D) 800-1.

Com a finalidade de investigar a possível presença de material orgânico residual oriundo da etapa de síntese, a Figura 4 apresenta os resultados de análise térmica para as amostras. Pode-se verificar que não houve perda significativa de massa para nenhuma amostra no intervalo de temperatura analisado, com a curva de termogravimetria se mantendo basicamente constante durante as análises. Tal fator sugere que há pouca ou nenhuma presença de matéria orgânica residual oriunda da etapa de síntese. As flutuações obtidas são de pequena magnitude; e podem ser atribuídas tanto à eliminação de orgânico quanto à volatilização do bismuto, bem como às incertezas da análise.

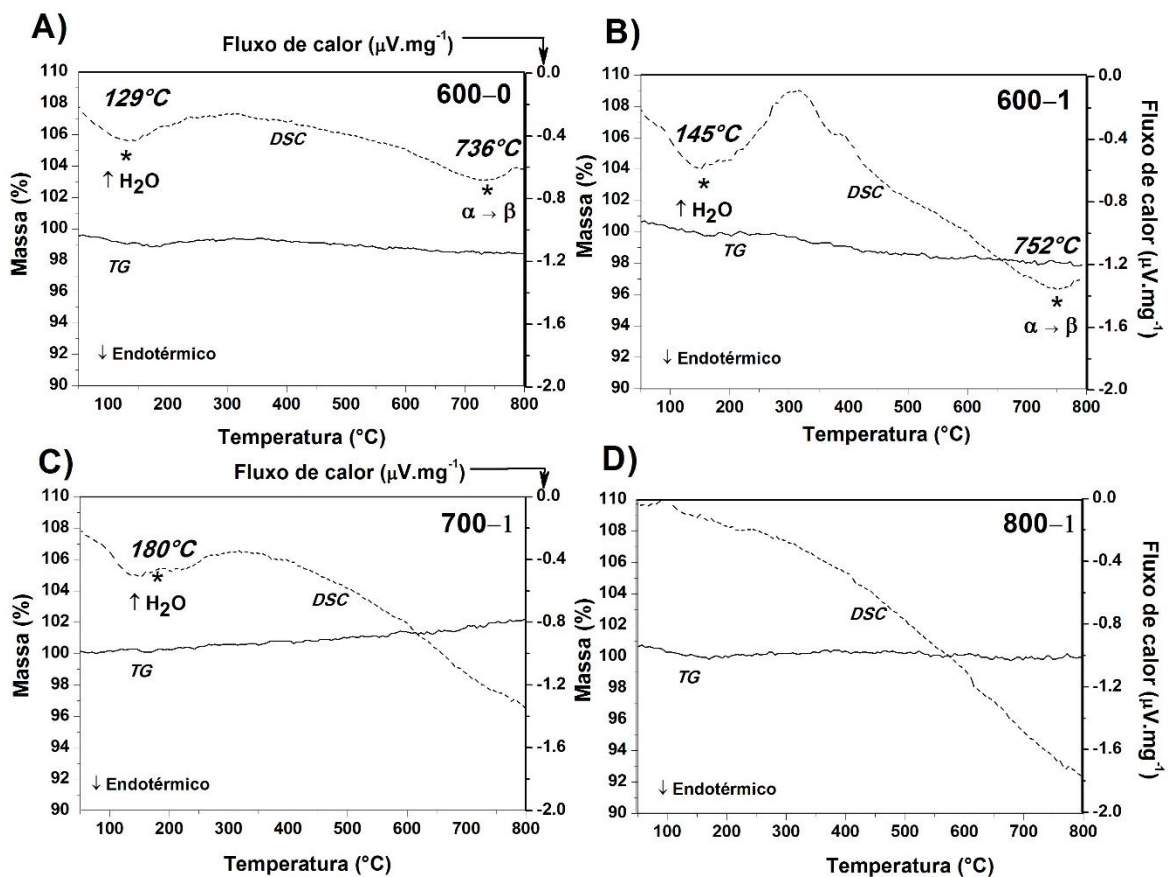


Figura 4 – Análises térmicas (*DSC/TG*) realizadas para as amostras: A) 600-0; B) 600-1; C) 700-1 e D) 800-1.

No que concerne às curvas de *DSC*, dois eventos endotérmicos são identificados: eliminação de voláteis e água fisissorvida (próximo a 150°C); e transformação polimórfica (próximo a 750°C). Para o primeiro evento, sugere-se que há pouca quantidade de água e/ou voláteis adsorvidos nas amostras, já que não foi

identificada perda significativa nas curvas de termogravimetria. Quanto ao evento ocorrente próximo a 750°C, o mesmo pode ser atribuído à conversão da estrutura tetragonal (ou pseudo-ortorrômbica) para ortorrômbica⁽⁷⁾.

Afim de se complementar os resultados obtidos por termogravimetria, foi realizado *FTIR* dos pós, almejando avaliar a presença de material orgânico residual adsorvido na superfície das partículas. Os resultados são apresentados na Figura 5.

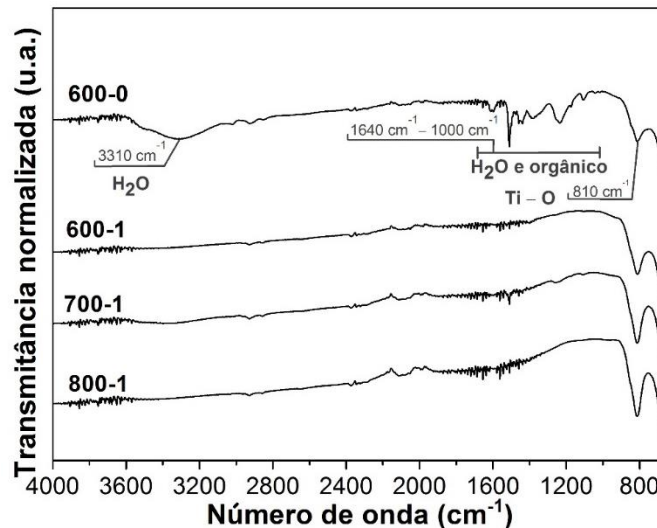


Figura 5 – Espectros de *FTIR* para as amostras avaliadas.

Observa-se que há a presença de uma banda à 3310 cm^{-1} , mais intensa para a amostra 600-0, relacionada a moléculas de água adsorvidas na superfície das partículas. Essa banda não é expressiva para as outras amostras, porém, pode ser observada uma ligeira alteração na linha base das curvas, também sugerindo presença dessas nas amostras. Ademais, uma banda comum a todas as amostras pôde ser visualizada à 810 cm^{-1} . A mesma refere-se ao estiramento das ligações Ti-O⁽⁷⁾ presentes nas camadas do tipo perovskita, contidas na estrutura complexa característica da família Aurivillius.

No que concerne à amostra 600-0, a mesma apresentou diversas bandas de baixa intensidade no intervalo entre 1640 e 1000 cm^{-1} . Tais bandas estão correlacionadas a moléculas orgânicas residuais da etapa de síntese, assim como a água fisissorvida na amostra. É notado que essas bandas desaparecem para os materiais tratados termicamente em temperaturas ou tempo superiores.

Portanto, esses resultados indicam que mesmo em baixa concentração (não identificável por termogravimetria), existe a presença de material orgânico residual da etapa de síntese para a amostra 600-0. Tal fator pode ser insignificante para aplicações que requererão densificação do material, como capacitores por exemplo, já que as altas temperaturas demandadas para sinterização atuarão na total eliminação do material orgânico residual. Ressalta-se, porém, que tal situação pode ser limitante para aplicações relacionadas ao emprego direto do pó sem tratamentos térmicos subsequentes, como catalisadores e sensores manufaturados com base na impregnação do pó por exemplo, onde as moléculas orgânicas podem bloquear a superfície ativa e impedir os fenômenos de quimissorção, reduzindo sua eficiência por consequência.

As propriedades óticas foram avaliadas por refletância difusa. Gráficos de Tauc considerando *band gap* direto são apresentados na Figura 6. Nota-se que todas as amostras possuíram energia de *band gap* ótico em torno de 3,2 eV. Isso significa que o tratamento térmico subsequente à síntese pouco influenciou nas características óticas das amostras.

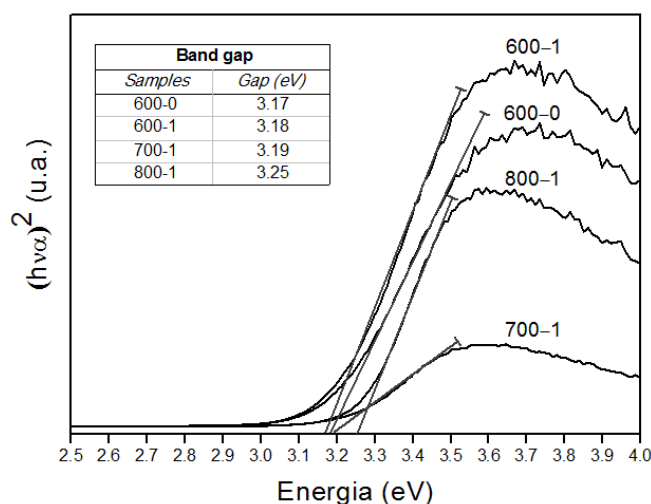


Figura 6 – Representações de Tauc para as amostras avaliadas.

Com finalidade de se investigar as propriedades elétricas dos materiais, a Figura 7 apresenta (A) o Diagrama de Nyquist (plano complexo da impedância) e (B) representação de Bode, com medidas realizadas à 200°C.

Observa-se que somente um semicírculo foi visualizado no diagrama de Nyquist. A ausência de reta de eletrodo induz condução eletrônica, o que é

condizente com o esperado para esse tipo de material. As amostras se mostraram bastante resistivas, uma vez que somente foi possível efetuar as medidas de impedância para temperaturas acima de 200°C. Foi observada queda na resistência elétrica quando utilizado de materiais tratados termicamente por maior tempo/temperatura. Esse fator pode ser indesejável, já que tende a promover perda dielétrica por condução de longo alcance, atribuída à geração de defeitos eletrônicos carregados devido ao fenômeno de volatilização do bismuto.

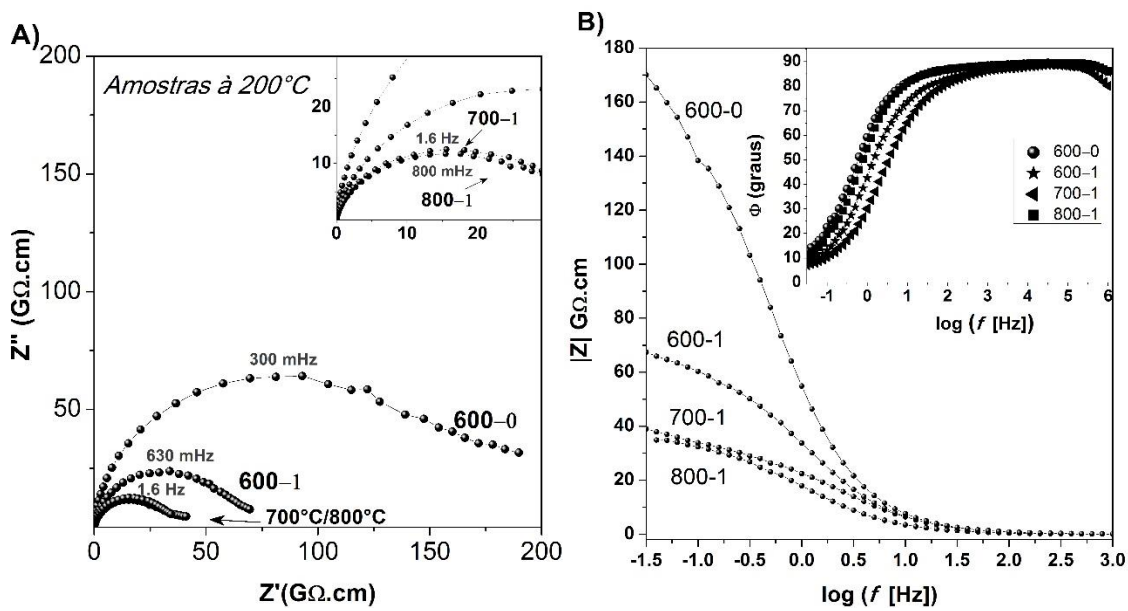


Figura 7 – Caracterização elétrica da pastilha de titanato de bismuto: A) Diagrama de Nyquist; B) representação de Bode.

CONCLUSÃO

Nesse estudo, foram avaliadas as condições de sínteses para produção de titanato de bismuto nanométrico. Foi verificado que os pós obtidos possuem escala nanométrica de tamanhos, apresentando elevada cristalinidade e pureza. As propriedades óticas não foram significativamente influenciadas pela temperatura de tratamento do pó, contudo, a resistividade diminuiu significativamente para maiores temperaturas possivelmente atribuídas à geração de defeitos eletrônicos decorrentes da volatilização do bismuto, fenômeno que pode ocasionar maiores perdas dielétricas.

O pó sintetizado sem tratamento térmico subsequente, já apresentou por si só propriedades interessantes para a aplicação; contudo, demonstrou a presença de

uma pequena quantidade de orgânico residual. Ademais, foi evidenciado crescimento das partículas com o aumento da temperatura de tratamento térmico, assim como a eliminação total do orgânico residual para todas amostras com tratamento subsequente à síntese (durante uma hora).

Dessa forma, os resultados induzem que a temperatura de 600°C é a ideal para a produção desse material em escala nanométrica dentre as condições avaliadas; e a depender da aplicação do mesmo, o tratamento térmico seguinte a síntese pode ser dispensado em virtude das propriedades vantajosas obtidas para o pó recém preparado.

AGRADECIMENTOS

Agradecimentos à Embrapa-Instrumentação, UFSCar e LaMaV-DEMa (Prof^a. Dr^a. Ana Candida Martins Rodrigues) pela assistência técnica concedida.

REFERÊNCIAS

- [1] CHEN, H; SHEN, B; XU, J; ZHAI, J. The grain size-dependent electrical properties of Bi₄Ti₃O₁₂ piezoelectric ceramics. **J. Alloys Compd.**, vol. 551, pp. 92–97, 2013.
- [2] SUBOHI, O.; KUMAR, G. S.; MALIK, M. M. Optical properties and preparation of Bismuth Titanate (Bi₁₂TiO₂₀) using combustion synthesis technique. **Opt. - Int. J. Light Electron Opt.**, vol. 124, n^o. 17, pp. 2963–2965, 2013.
- [3] LOPEZ-MARTINEZ, J.; ROMERO-SERRANO, A.; HERNANDEZ-RAMIREZ, A.; ZEIFERT, B.; MARTINEZ-SANCHEZ, R.; GOMEZ-YA, C. Thermal analysis and prediction of phase equilibria in the TiO₂–Bi₂O₃ system. **Thermochimica Acta** vol. 516, pp. 35–39, 2011.
- [4] LI, H.; TAO, G.; FANG, M.; CUI, P.; GUO, X.; YAN, P.; ZHANG, L. Synthesis of urchin-like Co₃O₄ hierarchical micro/nanostructures and their photocatalytic activity. **Appl. Surf. Sci.**, vol. 257, n^o. 15, pp. 6527–6530, 2011.
- [5] KNYAZEVA, A. V.; KRASHENINNIKOVA, O. V.; SMIRNOVA, N. N.; SHUSHUNOV, A. N.; SYROV, E. V.; BLOKHINA, A. G. Thermodynamic properties and X-ray diffraction of Bi₄Ti₃O₁₂, **J. Therm. Anal. Calorim.** vol. 122, n^o. 2, pp. 747–754, 2015.
- [6] SEOK CHOI, W; NYUNG LEE, H. Band gap tuning in ferroelectric Bi₄Ti₃O₁₂ by alloying with LaTMO₃ (TM = Ti, V, Cr, Mn, Co, Ni, and Al). **Appl. Phys. Lett.**, vol. 100, n^o. 13, p. 132903, 2012.
- [7] THONGTEM T.; THONGTEM, S. Characterization of Bi₄Ti₃O₁₂ powder prepared by the citrate and oxalate coprecipitation processes. **Ceramics Int.**

vol. 30, pp. 1463–1470, 2004.

- [8] SUBOHI, O.; KUMAR, G. S.; MALIK, M. M.; KURCHANIA, R. Dielectric properties of Bismuth Titanate ($\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$) synthesized using solution combustion route. **Phys. B Phys. Condens. Matter**, vol. 407, no. 18, pp. 3813–3817, 2012.

ASSESSMENT OF THE SYNTHESIS CONDITIONS FOR NANO- $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ PRODUCTION BY THE COMBUSTION ROUTE

ABSTRACT

The bismuth titanate has interesting optoelectronic properties. Its production in nanometric scale is important due to the demand of miniaturized electronic devices and greater sinterization facility. This study aims at the evaluation of synthesis parameters for nano- $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ production by the combustion route. For that, the materials were synthesized and calcined at 600°C, 700°C and 800°C. The materials were posteriorly characterized by X-Ray diffraction, SEM, DSC-TGA, FTIR; DRS and impedance spectroscopy. The results have demonstrated that the combustion method was effective for nanocrystalline powders production, which also showed high levels of purity. Particles size growth was observed for high treatment temperatures. Low level of residual organic matter was determined and the high electrical resistivity was observed. The temperature of 600°C was enough to produce particles with optimal properties. Therefore, the results have confirmed the efficacy of combustion route to produce nanometric $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$.

Keywords: synthesis; nanotechnology; electrical properties; optical properties.