

## CARACTERIZAÇÃO DO PÓ DE TITANATO DE BÁRIO DOPADO COM ÍONS SÓDIO E POTÁSSIO COM O REFINAMENTO DE RIETVELD

Andrade, M. C.<sup>1</sup>, Araújo, J. C.<sup>2</sup>, Moreira, E. L.<sup>3</sup>, Moraes, V. C. A.<sup>3</sup>, Lopes, A. R.<sup>3</sup>, Assis, J. T.<sup>1</sup> e Pereira, F. R.<sup>1</sup>

1 - Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Instituto Politécnico, IPRJ/UERJ  
Rua Alberto Rangel, s/n, Vila Nova, 28.601-970, Nova Friburgo, RJ, Brasil,

[mcalixto@iprj.uerj.br](mailto:mcalixto@iprj.uerj.br)

2 – Universidade do Estado do Rio de Janeiro – FFP/UERJ  
24435-000, São Gonçalo, RJ, Brasil

3 – Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas, CBPF/MCT  
22290-180, Rio de Janeiro, RJ, Brasil

A síntese do titanato de bário dopado foi realizada por reação no estado sólido a partir de carbonatos de bário, sódio, potássio e óxido de titânio em procedimento clássico. O refinamento Rietveld com dados de difração de raios-X de amostras de perovskita com simetria tetragonal foi aplicado com bons índices de concordância. A partir de 600°C foram obtidos nanocristais de titanato de bário com tamanho médio na faixa de 33 nm. A presença de picos endotérmicos indicativos da formação de BaTiO<sub>3</sub> em temperaturas relativamente baixas pôde ser confirmada pela análise térmica. Na modelagem do padrão de difração de raios-X do titanato de bário foi utilizada uma função Thompson-Cox-Hastings pseudo-Voigt. O método de Rietveld mostrou-se eficaz no estudo da influência da temperatura de síntese em presença de dopantes na análise microestrutural do titanato de bário.

### INTRODUÇÃO

As cerâmicas piezoelétricas comerciais da família do titanato zirconato de chumbo, exibem baixo custo e amplas aplicações, como dispositivos para sensores de fluxo e de pressão até transdutores de multi elementos complexos. Entretanto, devido à volatilização do chumbo, que dificulta o ajuste da estequiometria da peça cerâmica, aliado aos problemas ambientais resultaram em vários estudos para a obtenção de cerâmicas piezoelétricas livres de chumbo ou estruturas perovskitas livres de chumbo (1). Assim, diferentes titanatos (de bário e bismuto) com diversos dopantes têm se mostrado promissores para uma grande faixa de aplicações, como capacitores com multicamada, peças elétrica-ópticas, transdutores piezoelétricos, dispositivos ultrasônicos, etc (2-6).

Sabe-se que o pó cerâmico deve apresentar elevada reatividade e a principal força motriz no processo de densificação em alta temperatura é a mudança na energia livre da superfície. O pó constituído por partículas pequenas de elevada área superficial possuem alta energia livre de superfície. Assim, haverá uma forte tendência termodinâmica para diminuir sua área superficial através da ligação mútua. A granulometria na faixa submicrométrica pode favorecer ao aumento da densidade teórica após sinterização (7).

Diante disto torna-se fundamental, principalmente para a indústria eletrônica, o estudo de técnicas que propiciem a obtenção de pós com reduzido tamanho de partícula para a miniaturização dos componentes, alto desempenho e reprodutibilidade das peças cerâmicas (2).

Assim, nos últimos anos, uma variedade de métodos químicos tem sido desenvolvido objetivando substituir o método convencional de produção de pó para obtenção de pó fino e fracamente aglomerado de titanato de bário. Processos que utilizam síntese hidrotérmica, precipitação com oxalato, procedimento sol-gel, método modificado de Pechine, etc podem ser destacados.

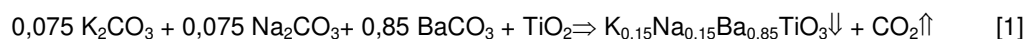
Entretanto, a maioria destes processos químicos possui custo elevado e produzem peças cerâmicas de baixa densidade devido à presença do grupamento hidroxila na rede cristalina (8). Novos métodos que aperfeiçoem os processos de reação no estado sólido, como a adição de dopantes e a otimização da etapa de moagem (3, 6, 9, 10) podem representar vantagens na obtenção de pó adequado para a produção de materiais cerâmicos com estrutura perovskita livre de chumbo.

Este trabalho apresenta a síntese de titanato de bário por reação no estado sólido em presença de íons sódio e potássio em temperaturas de calcinação reduzidas e obtenção de pó com tamanho médio de cristalito na faixa submicrométrica.

## MATERIAIS E MÉTODOS

### Preparação do titanato de bário

Os cálculos teóricos são baseados na reação química [1] e utilizou-se 0,4671 g de  $K_2CO_3$ , 0,3582 g de  $Na_2CO_3$ , 7,5584 g de  $BaCO_3$ , 3,5995 g de  $TiO_2$ . Utilizou-se uma massa total de 11,9832 g de reagentes precursores, para obter 10 g de titanato de sódio com íons sódio e potássio.



Para produzir 1 mol de titanato de sódio com íons sódio e potássio produz 1 mol de dióxido de carbono, logo para produzir 10 g de  $\text{K}_{0,15}\text{Na}_{0,15}\text{Ba}_{0,85}\text{TiO}_3$ , produzirá 1,98 g de  $\text{CO}_2$ . Sabe-se que a massa molar do  $(\text{K}_{0,15}\text{Na}_{0,15}\text{Ba}_{0,85}\text{TiO}_3)$  é de 221,9194 g, mol e do dióxido de carbono é 44,0098 g. Assim, a perda de massa teórica durante a reação no estado sólido é aproximadamente 16,55%.

Após a reação no estado sólido o percentual do bário substituído por sódio e potássio pode não ser igual ao valor teórico, assim a forma correta é  $\text{Ba}_{1-x}(\text{NaK})_x\text{TiO}_3$ . Este valor de x não foi estimado, o será feito em trabalhos futuros.

Em recipiente de teflon com capacidade em torno de 200 mL foram adicionados os reagentes precursores, 50 mL de álcool etílico absoluto e 80 cilindros de zircônia com 4 mm de diâmetro como corpo moedor. Após moagem durante 8h a mistura foi seca à 80°C e desagregada. Uma parte da mistura reacional foi reservada para a análise térmica e outra para a síntese da reação no estado sólido, dita calcinação. Esta calcinação foi realizada nas temperaturas de 500°, 600°, 700° e 800°C durante 4 horas.

### Caracterização do pó

A mistura reacional foi submetida à análise térmica (TGA/DTA). Estas análises foram realizadas em equipamento Shimadzu TA-50WSI para realizar a análise termogravimétrica (TGA) e Shimadzu DTA-50 para a análise termodiferencial numa taxa de aquecimento de 10°C/min variando desde a temperatura ambiente até 1100°C.

As amostras sintetizadas a 500, 600, 700 e 800°C foram caracterizadas quanto à fase e a estrutura cristalina com difração de raios-X. O equipamento utilizado é do CBPF/MCT, X' PERT PRO da Panalytical com geometria Bragg-Brentano, anodo de Cu, 40kV, 40 mA e monocromador de grafite. O padrão de difração das amostras foi registrado no intervalo  $2\theta = 20^\circ/80^\circ$ , passo de  $0,02^\circ/5s^1$ . A análise estrutural e microestrutural foi realizada pelo método de Rietveld utilizando modelo isotrópico com o programa FullProf (11).

### Refinamento Estrutural pelo Método de Rietveld

O método de Rietveld (12) consiste no ajuste dos dados de difração de uma amostra em pó por um modelo teórico, que utiliza o algoritmo de Gauss-Newton visando à minimização do resíduo quadrático dado pela equação (A)

$$R_y(x) = \sum w_i (y_i^{\text{exp}} - y_i^{\text{cal}})^2 \quad (\text{A})$$

onde  $y_i^{\text{exp}}$  e  $y_i^{\text{cal}}$  são respectivamente as intensidades observadas e calculadas no  $i$ -ésimo passo (na escala  $2\theta$ ),  $w_i = \frac{1}{\text{var } y_i^{\text{exp}}}$ , e  $x$  é o vetor  $n$  – dimensional cujas coordenadas são os parâmetros do modelo a serem refinados. O programa FULLPROF (11) foi empregado para os refinamentos das amostras sintetizadas. O índice mais usado para avaliar a qualidade do ajuste entre  $y_i^{\text{exp}}$  e  $y_i^{\text{cal}}$  em cada passo é o R- fator ponderado do perfil,  $R_{wp}$  dado pela equação (B).

$$R_{wp} = \left[ \frac{\sum w_i (y_i^{\text{exp}} - y_i^{\text{cal}})^2}{\sum w_i (y_i^{\text{exp}})^2} \right]^{1/2} \quad (\text{B})$$

Para dados de difração de raios-X esse indicador deve ficar abaixo de 20%. Os indicadores usados para avaliar a qualidade do modelo estrutural obtido do refinamento foram o fator R, indicado por  $R_F$  e definido pela equação (C).

$$R_F = \frac{\sum_{hkl} \left| |F_{hkl}^o| - |F_{hkl}^c| \right|}{\sum_{hkl} |F_{hkl}^o|} \quad (\text{C})$$

E o R-Bragg, indicado por  $R_B$  e definido pela equação (D).

$$R_B = 100 \frac{\sum_{hkl} \left| I_{obs, hkl} - I_{cal, hkl} \right|}{\sum_{hkl} \left| I_{cal, hkl} \right|} \quad (\text{D})$$

Esses índices devem ficar abaixo de 5% para que os modelos estruturais obtidos dos refinamentos sejam considerados representações concordantes da estrutura do cristal. A função adotada para o perfil de difração das amostras  $\text{ABO}_3$  e do  $\text{LaB}_6$  usado nesse trabalho como material de referência padrão para retirar os efeitos dos alargamentos das linhas de difração de correntes das aberrações instrumentais foi uma pseudo-Voigt modificada por Thompson-Cox-Hastings em 1987 (13). Os padrões de DRX experimentais nas diferentes temperaturas para as amostras  $\text{ABO}_3$  foram baseados na ficha de referência ICSD 99737 para uma amostra de  $\text{BaTiO}_3$ . Na amostra calcinada a  $600^\circ\text{C}$  foram excluídas pequenas regiões do refinamento com  $2\theta$  variando de  $33.40$  a  $34.23^\circ$  e  $36.60$  a  $37.12^\circ$ . O ruído de fundo pode ser refinado pelo polinômio de Chebyshev a seis parâmetros, dado pela expressão da equação (E).

$$Y_{bi}^{cal} = \left[ \sum_0^5 B_m \frac{T_i}{BKPOS} - 1 \right]^m \quad (E)$$

Nesta equação o parâmetro  $BKPOS$  é um valor que deve ser fornecido para cada aplicação. Os parâmetros refinados foram: o fator escala, o deslocamento da amostra, os parâmetros do polinômio de Chebyshev, o tamanho de cristalito, a microdeformação e os parâmetros da célula unitária. Os fatores térmicos foram refinados com o modo anisotrópico. Os parâmetros posicionais e ocupacionais das estruturas também foram incluídos nos refinamentos. Nas amostras dopadas com íon sódio e potássio, os átomos de bário e sódio foram refinados com as mesmas coordenadas posicionais e os fatores ocupacionais desses átomos foram refinados com a condição de complementaridade desses fatores. Essa estratégia foi adotada por Bigi e colaboradores em 1989 no refinamento de estruturas de  $\text{Pb-Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$  (14).

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Figura 1 apresenta o padrão de difração de raios-X para as amostras de titanato de bário dopadas. A presença da fase única tetragonal, compatível com o titanato de bário,  $\text{BaTiO}_3$  (ICSD 99737), pôde ser observada em todas as temperaturas. Mesmo na amostra calcinada à temperatura de  $500^\circ\text{C}$  a formação de titanato de bário pode ser verificada embora com menor cristalinidade.

Em altas temperaturas de calcinação ocorre a produção de agregados duros, que dificultam a moagem antes da conformação, assim, a presença dos dopantes,

como agentes fundentes, possibilita a produção de pó em temperaturas menores, o que favorece a obtenção de partículas na faixa submicrométrica pela recristalização ou nanocristalização (1). As sínteses em temperaturas reduzidas, inibem a formação de agregados duros, importante na produção de cerâmicas eletrônicas densas (1).

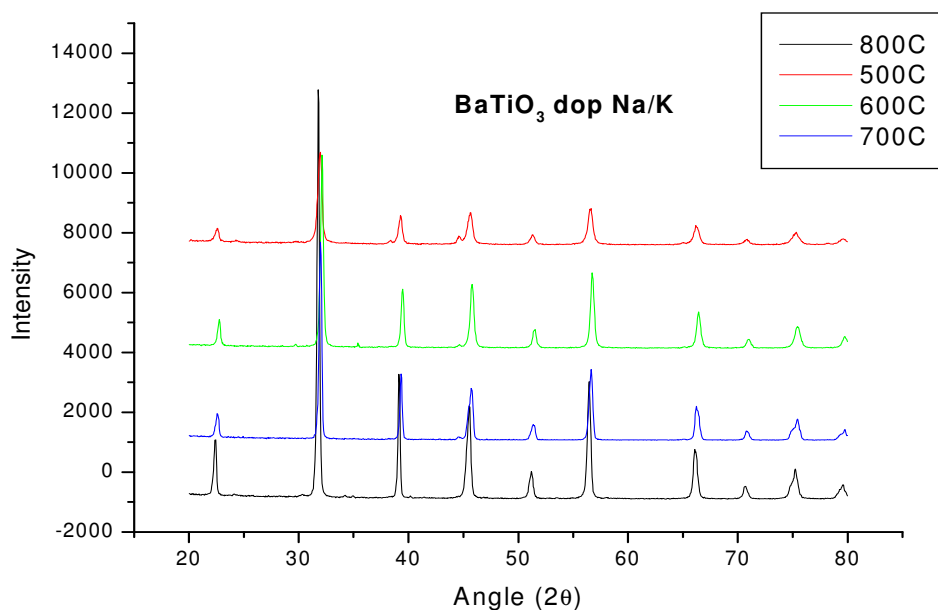


Figura 1 – Espectro de difração de raios-X das amostras calcinadas em diferentes temperaturas.

O refinamento Rietveld foi realizado para os dados de difração de raios-X para as amostras sintetizadas nas temperaturas de 600<sup>o</sup>, 700<sup>o</sup> e 800<sup>o</sup>C. A Fig. 2 mostra o refinamento de Rietveld para a amostra sintetizada a 600<sup>o</sup>C.

As Figuras 3 e 4 mostram os refinamentos de Rietveld para as amostras sintetizadas a 700<sup>o</sup>C e 800<sup>o</sup>C, respectivamente. Na avaliação das diferenças entre as intensidades calculadas e a observadas não foram encontradas diferenças significativas quando comparada à amostra de 600<sup>o</sup>C, o que viabiliza a síntese do pó nas temperaturas adotadas nos métodos químicos (2).

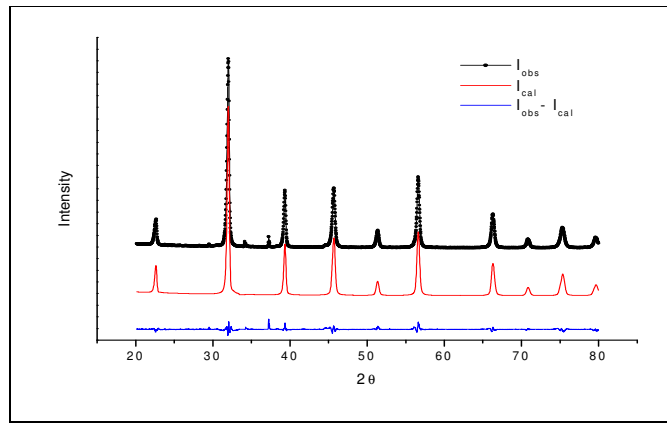


Figura 2 - Refinamento Rietveld para pó de  $Ba_{1-x}(NaK)_xTiO_3$  obtido na temperatura de 600°C.

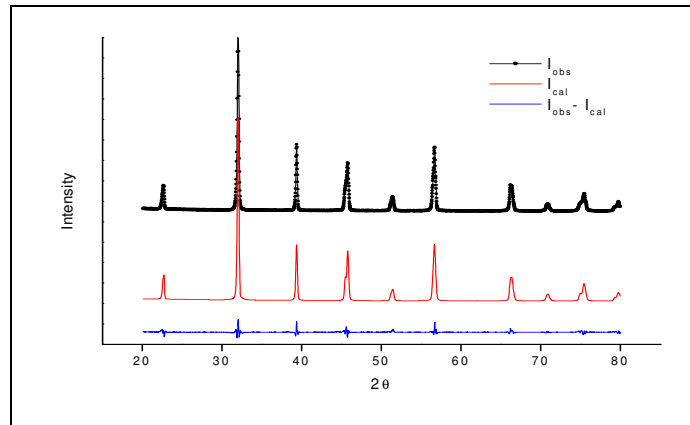


Figura 3 - Refinamento Rietveld para pó de  $Ba_{1-x}(NaK)_xTiO_3$  obtido na temperatura de 700°C.

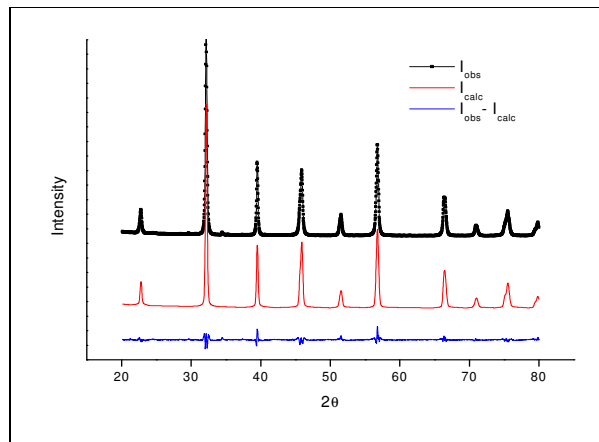


Figura 4 - Refinamento Rietveld para pó de  $Ba_{1-x}(NaK)_xTiO_3$  obtido na temperatura de 800°C.

Esta pequena diferença encontrada em todas as amostras refinadas é confirmada observando os índices de concordância dos refinamentos  $R_{WP}$  mostrados na Tabela 1, que indicam boa concordância entre os perfis observados e calculados. Os baixos índices  $R_F$  e  $R_B$  indicam que os modelos estruturais adotados constituem boa representação das estruturas cristalinas.

Tabela 1 - Parâmetros da estrutura cristalina nas diferentes temperaturas e os fatores de concordância do refinamento.

Temperatura (°C)	a, b (Å)	c(Å)	Volume (Å <sup>3</sup> )	c/a	L (nm)	$\epsilon \times 10^{-4}$	$R_F$ (%)	$R_{Bragg}$ (%)	$R_{WP}$ (%)
600	4,00370± 0,00012	4,02115± 0,00015	64,457	1,004	33	8,6	1,53	2,38	10,8
700	4,00410± 0,00009	4,02963± 0,00010	64,606	1,006	38	8,9	2,39	3,00	10,7
800	4,00825± 0,00015	4,03085± 0,00015	64,760	1,006	44	9,3	2,37	2,78	13,1

Os parâmetros de rede, os volumes da célula unitária, os índices de tetragonalidade ( $c/a$ ), os tamanhos médios de cristalito (L) e a deformação média ( $\epsilon$ ) são mostrados na Tabela 1.

A Figura 5 mostra o aumento dos parâmetros de rede e do volume da célula com a variação da temperatura de síntese. Pode-se observar na Tabela 1 que os parâmetros de rede foram calculados com elevada precisão e indicaram um aumento dos parâmetros de rede e do volume da célula unitária com o aumento da temperatura.

O índice de tetragonalidade e o tamanho médio de cristalito também aumentam com a temperatura. Os índices de tetragonalidade dos pós obtidos foram razoáveis para produção de cerâmicas com alta constante dielétrica, e o tamanho médio dos cristalitos do pó foram tão pequenos quanto aos métodos químicos (15).



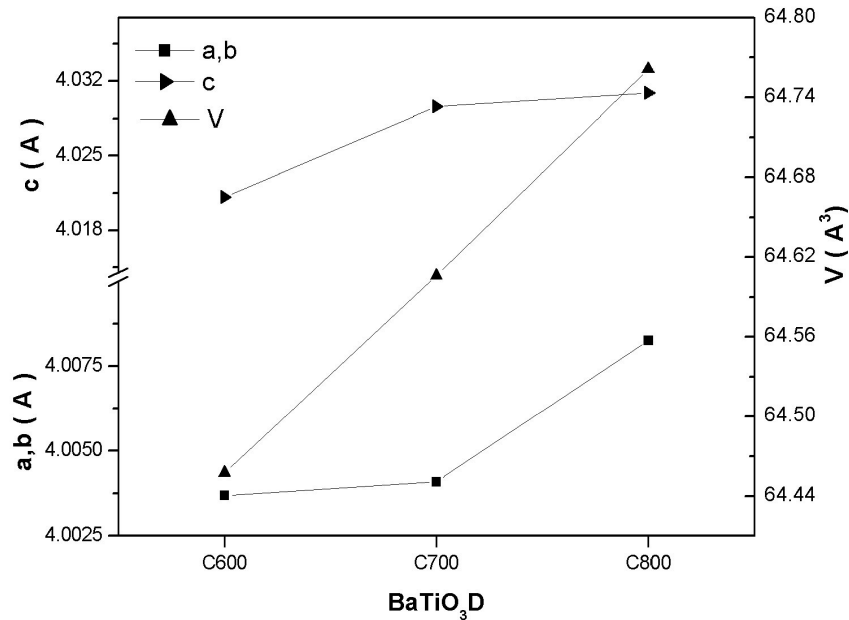


Figura 5 - Variação dos parâmetros de rede e volume da célula com a temperatura de calcinação.

A existência de microdeformações indica que tensões são induzidas pela variação da estrutura na célula unitária após a conversão. Não foram observadas variações significativas nos valores de microdeformação média com a elevação da temperatura. O aumento da temperatura não favoreceu a diminuição da microdeformação e mesmo em baixas temperaturas não ocorreu um valor elevado de microdeformação. Isto pode ser explicado devido à existência dos íons sódio e potássio, que podem promover um mecanismo para alívio de tensões induzido no processo de conversão (1).

Rath e colaboradores obtiveram pó de titanato de bário dopado com Eu (Európio) pela rota hidrotérmica com tamanho médio de cristalito médio na faixa de 28 a 34 nm (4). Pela mesma técnica, Wei e colaboradores produziram pó de titanato de bário com cristais na faixa de 40 a 58 nm (5). A moagem por vibração também produziu pós com tamanhos entre 31 a 38 nm (16), similares ao deste trabalho. Assim, pôde-se observar que a modificação do método tradicional de obtenção de pó cerâmico propiciou aos valores de tamanho médio de cristalito similar aos valores encontrados nos métodos químicos. Este pó sintetizado poderá ser utilizado para produção de cerâmica densa, devido a elevada sinterabilidade (pó na faixa nanométrica) e a redução da temperatura de densificação.

Na reação no estado sólido entre o carbonato de bário e a titânia ( $\text{TiO}_2$ ) a temperatura, o tempo e a atmosfera devem ser adequados para promover a interdifusão entre os reagentes e a decomposição total do carbonato na preparação do titanato de bário. As outras variáveis importantes são as distribuições de tamanho de partículas dos reagentes, o grau de mistura dos reagentes e sua composição. A Figura 6 mostra a análise térmica da mistura reacional.

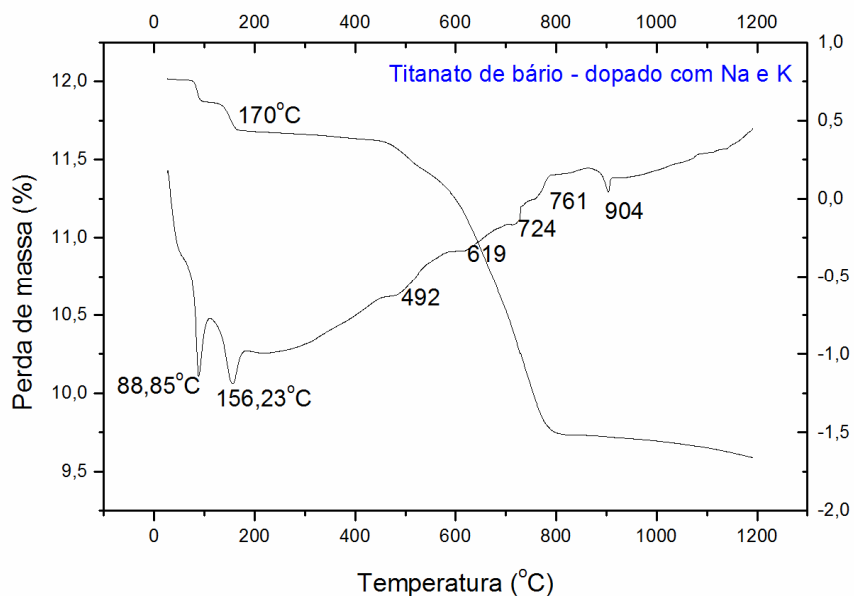


Figura 6 - Análise térmica da mistura reacional para a formação do titanato de bário com dopagem de sódio e potássio.

Pode-se observar pela análise térmica que os picos de reações endotérmicas mais pronunciadas foram encontrados em temperaturas baixas, 88 e 156°C. Estes picos são característicos da adição dos aditivos na mistura reacional, já que não estão presentes na análise térmica da mistura reacional com somente carbonato de bário e titânia (17). A perda de massa total foi de 18% na análise termogravimétrica, um valor um pouco maior que o teórico para a liberação de dióxido de carbono, 16,55%. Isto pode ser explicado devido à pequena adsorção de água nos reagentes. A temperatura final de perda de massa foi em aproximadamente 800°C. Logo, nas amostras sintetizadas nas temperaturas de 600 e 700°C, pode existir a presença residual de carbonatos (bário, sódio e potássio), em concentração traços, não detectáveis pela técnica de difração de raios-X. Por outro lado, os outros picos de

reação endotérmica formados apresentaram-se muito pequenos e deformados, não podendo ser utilizados para muitas informações.

## CONCLUSÕES

O grande objetivo do processamento do pó cerâmico é a utilização de menores temperaturas de calcinação para não obter pó com aglomerados duros, assim, a adição de íons sódio e potássio atingiram este objetivo, abaixando a temperatura de calcinação para a formação do titanato de bário.

A reação no estado sólido ocorreu em temperatura mais baixa e com formação de tamanho de cristalito pequeno devido ao possível processo de recristalização ocorrido com a adição dos íons sódio e potássio.

O tamanho de cristalito obtido com reação no estado sólido foi comparável aos obtidos por métodos químicos.

A existência dos íons sódio e potássio podem promover um mecanismo para alívio de tensões na menor temperatura de síntese, não precisando do aumento da temperatura para diminuir as microdeformações nos cristalitos.

## REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- (1) SETASUWON, P.; VANEESORN, N.; KIJAMNAJSUK, S.; THANABOONSOMBUT, A.; Nanocrystallization of  $\text{Bi}_{0,5}\text{Na}_{0,5}\text{TiO}_3$  piezoelectric material. ***Science and Technology of Advanced Materials***, v. 6, p. 278-281, 2005.
- (2) KANG, S.; JANG, H.; KIM, K.; PARK, B.; JUNG, M.; KIM, Y.; Synthesis of single-crystal barium titanate nanorods transformed from potassium titanate nanostructures. ***Materials Research Bulletin***, v. 43, p. 996-1003, 2008.
- (3) GULWADE, D.; GOPALAN, P.; Diffuse phase transition in La and Ga doped barium titanate. ***Solid State Communications***, v. 146, p. 340-344, 2008.
- (4) RATH, M. K.; PRADHAN, G. K.; PANDEY, B.; VERMA, H.C.; ROUL, B. K.; ANAND, S.; Synthesis, characterization and dielectric properties of europium-doped barium titanate nanopowders. ***Materials Letters***, v. 62, p. 2136-2139, 2008.
- (5) WEI, X.; XU, G.; REN, Z.; WANG, Y.; SHEN, G.; HAN, G.; Size-controlled synthesis of  $\text{BaTiO}_3$  nanocrystals via a hydrothermal route. ***Materials Letters***, v. 62, p. 3666-3669, 2008.
- (6) TIAN, H. Y.; WANG, Y.; MIAO, J.; CHAN, H. L. W.; CHOY, C. L.; Preparation and characterization of hafnium doped barium titanate ceramics. ***Journal of Alloys and Compounds***, v. 43, p. 197-202, 2007.
- (7) RICHERSON, D. W. ***Modern Ceramic Engineering***. New York, Marcel Dekker, INC, 1992.
- (8) WON, H. I.; NERSISYAN, H. H.; Low temperature solid-phase synthesis of tetragonal  $\text{BaTiO}_3$  powders and its characterization. ***Materials Letters***, v. 61, p. 1492-1496, 2007.

- (9) OHARA, S.; KONDO, A.; SHIMODA, H.; SATO, K.; ABE, H.; NAITO, M.; Rapid mechanochemical synthesis of fine barium titanate nanoparticles. **Materials Letters**, v. 62, p. 2957-2959, 2008.
- (10) MARKOVIC, S.; MITRIC, M.; STARCEVIC, G.; USKOKOVIĆ, D.; Ultrasonic de-agglomeration of barium titanate powder. **Ultrasonics Sonochemistry**, v. 15, p. 16-20, 2008.
- (11) RODRIGUEZ-CARVAJAL, J.; Short Reference Guide of the Program Fullprof. <http://www.llb.cea.fr/fullweb/powder.htm>, 2005.
- (12) RIETVELD, I. L. M.; A Profile Refinement Method for Nuclear and Magnetic Structures. **Journal of Applied Crystallography**, v. 22, p. 65-71, 1967.
- (13) THOMPSON, P.; COX, D. E.; HASTING, J. M.; Rietveld Refinement of Debye-Scherrer X-ray Data from Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. **Journal of Applied Crystallography**, v. 20, p. 79-83, 1987.
- (14) BIGI, A.; RIPAMONTI, A.; BRÜCKNER, S.; GAZZANO, M.; ROVERI, N.; THOMAS, S.A.; Structure Refinements of Lead-substituted Calcium Hydroxyapatite by X-ray. **Acta Crystallography**, v. B45, p.247-251, 1989.
- (15) SUZUKI, K.; KIJIMA, K.; Phase transformation of BaTiO<sub>3</sub> nanoparticles synthesized by RF-Plasma CVD. **Alloys and Compounds**, v. 419, p. 234-242, 2006.
- (16) CHAISAN, W.; YIMNIRUN, R.; ANANTA, S.; Effect of vibro-milling time on phase formation and particle size of barium titanate nanopowders. *Ceramics International*, v. 35, p. 173-176, 2009.
- (17) ARAÚJO, J. C.; MOREIRA, E. L.; MORAES, V. C. A.; ANDRADE, M. C.; PEREIRA, F. R.; ASSIS, J. T.; Análise microestrutural com o refinamento de Rietveld de amostras de BaTiO<sub>3</sub> produzidas pela síntese de reação no estado sólido. **Anais do X Encontro de Modelagem Computacional**, v. 1, p. 1-12, 2007.

## CHARACTERIZATION OF BARIUM TITANATE POWDER DOPED WITH SODIUM AND POTASSIUM IONS BY USING RIETVELD REFINING

A solid-reaction synthesis of doped barium titanate was done by employing barium carbonates, sodium, potassium and titanium oxides with classic procedures. Rietveld refining of X ray diffraction data of perovskite samples with tetragonal symmetry was applying and show good agreement. Besides, the treatment performed from 600°C produces nanocrystals of barium titanate with average size of 33 nm. The presence of endothermic peaks related to BaTiO<sub>3</sub> formation at relatively low temperatures was determined by thermal analysis. A pseudo-Voigt Thompson-Cox-Hastings function was used to fit the standard samples of barium titanate. The Rietveld method has showed be efficient to detect the influences of temperature and doping on barium titanate microstructures.

Key-words: solid-reaction, barium titanate, Rietveld refining