

Síntese pelo método do peróxido oxidante (OPM) de nanopartículas de titanato de chumbo modificadas com terras raras.

Alexandre Henrique Pinto (IC), Emerson Rodrigues de Camargo* (PQ)

LIEC-Departamento de Química, UFSCar-Universidade Federal de São Carlos. Rod. Washington Luis, km 235, CP 676, São Carlos, SP. CEP 13565-905. *camargo@ufscar.br

Palavras Chave: óxidos nanométricos, titanato de chumbo, soft solution process, método do peróxido.

Introdução

As propriedades ferroelétricas do titanato de chumbo (PbTiO_3) podem ser alteradas a partir das mudanças estruturais que o material apresenta quando dopado com terras raras. Com o objetivo de determinar como a estrutura cristalina do PbTiO_3 responderia a este tipo de dopagem, foram preparadas diversas amostras de $\text{Pb}_{1-x}\text{E}_x\text{TiO}_3$, onde E representa os elementos lantânio, neodímio ou praseodímio e “x” correspondendo a valores entre 0,05 e 0,30. Foi empregando um método de síntese de nanopartículas por via úmida ainda pouco estudado, denominado “the Oxidant Peroxide Method” (OPM). A maior vantagem do OPM sobre outras rotas por via úmida, seria a ausência de íons cloreto e de qualquer forma de composto orgânico, os quais costumam ser deletérios às propriedades finais dos óxidos ferroelétricos.

Resultados e Discussão

Este método se baseia na reação de óxidorredução entre peroxo-complexos de titânio sintetizados “in situ” e íons Pb(II) em solução, resultando em um precipitado estequiométrico e amorfo. Este precipitado foi separado por filtração, lavado, coloca em uma estufa para secagem à 50°C por 1h. Este pó seco foi moído e peneirado e então porções de 0,20g foram submetidas a tratamento térmico entre 400 e 900°C em um forno tipo mufla. Os pós resultantes foram caracterizados por difração de raios-X e por espectroscopia Raman com transformada de Fourier. As amostras foram dispersas em acetona e as nanopartículas observadas em um microscópio eletrônico de transmissão, revelando partículas da ordem de 30 nm parcialmente sinterizadas em função da alta reatividade dos pós. A partir dos dados de DRX foram determinadas as estruturas cristalinas resultantes e calculados os parâmetros de rede e do volume de célula unitária, enquanto que os espectros de Raman foram usados para confirmar as estruturas cristalinas e verificar a presença de fases secundárias. Destes dados estruturais pode-se concluir que o aumento da quantidade em mol tanto do neodímio como do praseodímio leva a uma diminuição do fator de tetragonalidade em relação ao do PbTiO_3 , fazendo com que a estrutura das amostras $\text{Pb}_{1-x}\text{E}_x\text{TiO}_3$ seja tetragonal para valores de x

31ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química

entre 0 e 0,25 e cúbica para valores de x = 0,30. Os pós calcinados a temperaturas inferiores a 500°C não mostraram picos de difração enquanto que nos pós calcinados a temperaturas superiores a esta não foram observadas fases secundárias. A figura 1 mostra os difratogramas das amostras de titanato de chumbo dopadas com diferentes quantidades de lantânio. As amostras dopadas com praseodímio e neodímio exibem comportamento similar. Também foram preparados corpos cerâmicos sinterizados a 1100 e 1150°C por 2h, conseguindo-se densidades de até 99% da densidade teórica, demonstrando a alta reatividade dos pós preparados pela rota OPM.

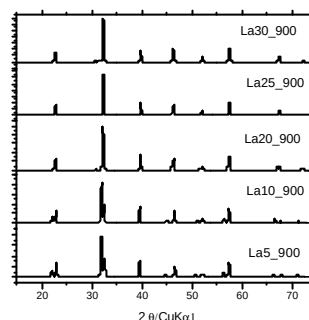


Figura 1. Difratogramas dos pós de titanato de chumbo dopados com diferentes quantidades de lantânio.

Conclusões

Foram preparadas amostras de titanato de chumbo dopadas com lantânio, neodímio ou praseodímio, variando de 5 até 30% em mol de substituição do chumbo. Os materiais mostraram estrutura tetragonal até 25% de substituição, e estrutura cúbica para valores de 30% para todas as amostras. Espectros de Raman confirmaram a obtenção das estruturas. Cerâmicas sinterizadas em 1100 e 1150°C com densidade de até 99%.

Agradecimentos

Os autores agradecem à Fapesp (07/50904-2) e ao CNPq (555644/2006-5). Este trabalho contou com o apoio do CMDMC/Cepid da Fapesp.

Camargo, E.R. et al. *Chem.Mater.* **2001**, 13, 1181.

Camargo, E.R. et al. *J.Sol.State Chem.* **2004**, 177, 1994.

Camargo, E.R. et al. *J.Mater. Chem.* **2001**, 11, 1875.