



SÍNTESE DE MATERIAIS CERÂMICOS ÓXIDOS PELO PROCESSO DE SPRAY PYROLYSIS

R. A. Rocha^{1,2}, E. N. S. Muccillo¹, E. Djurado²

(1) Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares – Centro de Ciência e Tecnologia de Materiais - IPEN – CCTM / CMDMC, Av. Prof. Lineu Prestes 2242, Cidade Universitária, 05508-000, São Paulo – SP – Brasil

rarocho@ipen.br

(2) Institut National Polytechnique de Grenoble – Laboratoire d'Electrochimie et Physico-chimie des Matériaux et Interfaces - INP Grenoble – LEPMI, 1130 Rue de la Piscine, 38402, Saint Martin D'Hères, France.

RESUMO

Sínteses químicas de materiais cerâmicos têm sido cada vez mais estudadas e otimizadas para a obtenção de partículas com características desejadas, principalmente em termos de tamanho e morfologia. Pós cerâmicos com partículas com tamanho nanométrico apresentam características como uma alta reatividade, em função do aumento de área de superfície específica. Uma opção para a síntese dessas partículas é a utilização de ultrassom durante a síntese. A técnica de spray pyrolysis compreende a atomização, assistida por ultrassom, de uma solução aquosa contendo os cátions de interesse, e um tratamento térmico subsequente, em processo contínuo, permitindo a obtenção de óxidos complexos em temperaturas relativamente baixas. Alguns parâmetros experimentais podem influenciar na morfologia das partículas, na distribuição de tamanho de partícula / aglomerado e na composição das fases das partículas. Como exemplo, pós nanométricos de $La_2Mo_2O_9$ e de $ZrO_2: R_2O_3$ ($R = Sc^{3+}$, Y^{3+} ou Sm^{3+}) foram preparados por spray pyrolysis e os resultados mostraram partículas densas e esféricas, com fase única.

Palavras-chave: síntese, ultrassom, atomização, partículas nanométricas

INTRODUÇÃO

As técnicas de síntese de materiais cerâmicos podem ser classificadas de acordo com o meio no qual ocorre uma reação entre os constituintes: fase líquida, fase sólida ou fase gasosa. As técnicas em fase vapor e em fase líquida (ou em solução) são chamadas de não-convencionais pois não apresentam a seqüência tradicional de preparação de materiais cerâmicos como mistura, moagem e calcinação ⁽¹⁾.

Uma das técnicas em fase líquida que pode ser utilizada para a síntese de materiais cerâmicos nanométricos é a spray pirólise. Esta técnica permite a síntese de óxidos complexos em temperaturas relativamente baixas, com pós com tamanho de partículas submicrométrica ⁽²⁾.

Os processos de síntese baseados na formação de um aerossol integram as etapas de precipitação, calcinação e sinterização em processos contínuos, como mostra a figura 1. Dessa forma, as vantagens de iniciar o processo a partir de uma solução como, por exemplo, controle da estequiometria e homogeneidade química, são complementadas pelo controle de formação das partículas durante a calcinação e sinterização ⁽³⁾.

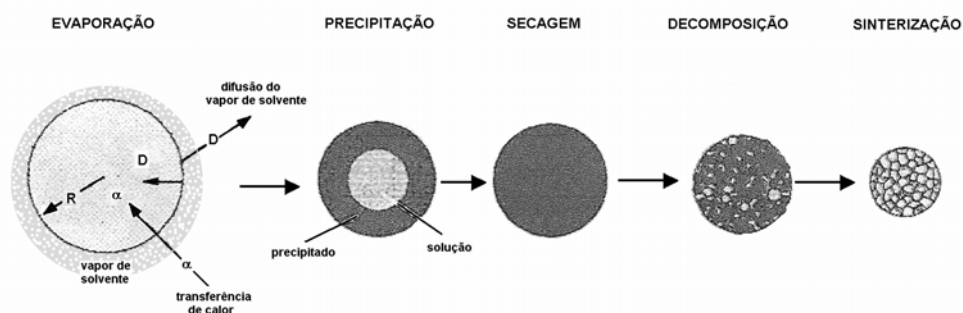


Figura 1. Estágios durante a formação de partículas pelo processo de spray pyrolysis ^(3, 4).

As técnicas de síntese através de aerossol possuem algumas vantagens sobre as outras técnicas em solução, mas o controle de formação das

partículas só pode ser realizado com a transformação da solução em gotas ou gotículas, as quais são submetidas às mesmas condições de reação durante o processo ⁽⁴⁾, possibilitando a manutenção da estequiometria da solução durante a formação das gotas.

Como pode ser visto na figura 2, diferentes tipos de morfologia de partículas podem ser obtidos a partir da técnica de spray pirólise ⁽⁵⁾.

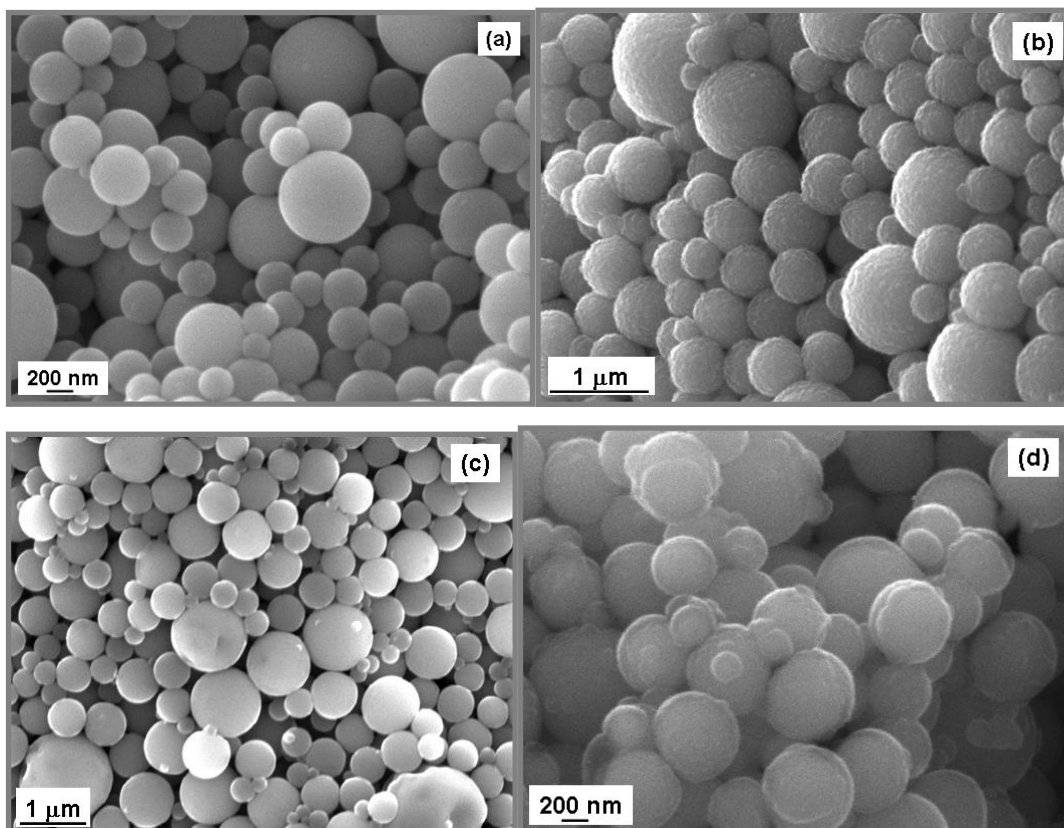


Figura 2. Diferentes morfologias obtidas em partículas de ZrO_2 . (a) partículas lisas e perfeitamente esféricas, (b) partículas esféricas e rugosas, (c) partículas lisas e distorcidas, (d) partículas aglomeradas ⁽⁵⁾.

As morfologias que podem ser obtidas, de acordo com os parâmetros de síntese, são: partículas perfeitamente esféricas e lisas (figura 2 (a)), partículas esféricas e rugosas (figura 2 (b)), partículas não esféricas e lisas (figura 2 (c)) e por último, partículas aglomeradas ((figura 2 (d)). Os parâmetros determinados para a síntese de partículas com menor tamanho de cristalito são também os que permitem a obtenção de partículas esféricas e lisas ⁽⁵⁾.

Um dos itens principais para a obtenção de partículas densas e sólidas é a escolha de condições do processo que levem à precipitação em volume. Entretanto, as partículas denominadas como sólidas são consideradas como nanoporosas, em razão da porosidade entre os nanocristais de sal precipitado e a subsequente decomposição ^(3, 5). Além da morfologia, podem ser modificadas também a distribuição de tamanho de partículas/aglomerados, a homogeneidade e a composição das fases das partículas ⁽⁴⁾.

Neste trabalho, pós cerâmicos nanométricos foram sintetizados pela técnica de spray pirólise, com o objetivo de verificar a viabilidade da técnica para a obtenção de pós com partículas esféricas e com fase cristalina desejada logo após a síntese em temperatura intermediária, sem tratamentos térmicos posteriores.

MATERIAIS E MÉTODOS

Neste trabalho, dois materiais foram escolhidos para serem preparados pela técnica de spray pirólise, utilizando um atomizador ultrassônico: ZrO_2 , com adição de óxidos para estabilização da fase tetragonal ou cúbica, e $La_2Mo_2O_9$.

As soluções precursoras de ZrO_2 foram preparadas a partir de $ZrO(NO_3)_2 \cdot xH_2O$ (Fluka) e $Sc(NO_3)_3 \cdot 4H_2O$ (Aldrich, 99,9%), $Y(NO_3)_3 \cdot 4H_2O$ (Aldrich, 99,999%) ou $Sm(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ (Aldrich, 99,9%), dissolvidos em água em quantidades estequiométricas. As soluções precursoras de $La_2Mo_2O_9$ foram preparadas a partir de uma mistura estequiométrica de La_2O_3 (99,9%, Alfa Aesar) e MoO_3 (99,95%, Alfa Aesar), dissolvidos em uma mistura de água destilada e ácido nítrico. Para uma completa dissolução do MoO_3 , utilizou-se também H_2O_2 . A concentração de $2,5 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ foi mantida em cada uma das soluções de partida.

As soluções foram atomizadas utilizando um gerador de alta frequência ultrassônico, com frequência de 1,7 MHz. O aerossol produzido foi transportado, através de um forno tubular de 3 zonas, por uma mistura gasosa de O_2 e N_2 , com uma vazão de 6 L.min^{-1} . A temperatura do forno tubular foi mantida a $600 \text{ }^\circ\text{C}$, com uma diferença de $-50 \text{ }^\circ\text{C}$ na primeira zona de aquecimento. Um esquema do sistema utilizado é mostrado na figura 3. O tempo de residência do aerossol dentro do forno é da ordem de 10 s.

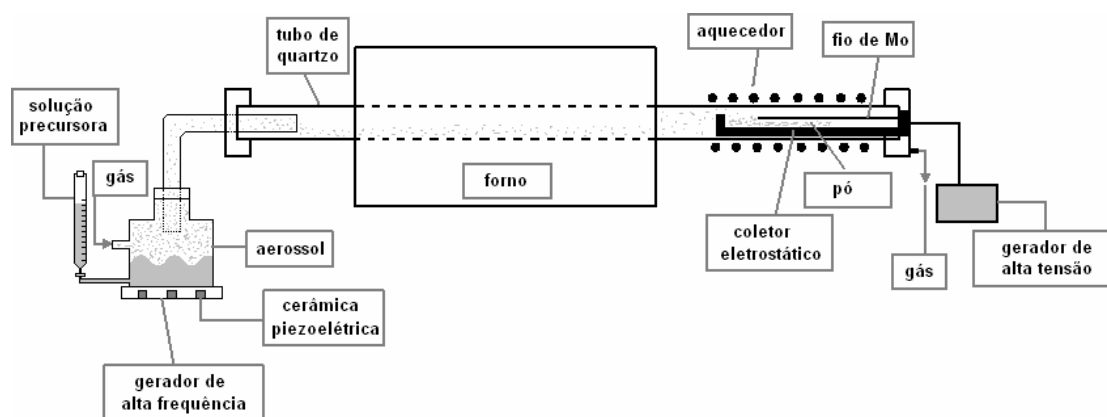


Figura 3. Esquema da montagem experimental utilizada para a síntese dos pós cerâmicos por spray pirólise.

Os pós obtidos foram caracterizados em relação às fases por difração de raios X (Siemens D500), no intervalo de 2θ entre 20° e 80° , com passo de $0,04^\circ$ e tempo de exposição de 8 s, e espectroscopia Raman (Espectrômetro T64000 Jobin Yvon ou Espectrômetro DILOR XY) utilizando fonte de laser com $\lambda = 514$ nm. O tamanho de cristalito foi calculado, com base nos dados de difração de raios X, pela fórmula de Scherrer. A morfologia dos pós foi observada em microscópio eletrônico de varredura (FEG-SEM) (Zeiss Ultra 55).

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados mostrados a seguir referem-se ao pós obtidos logo após a síntese, sem tratamento térmico posterior. A figura 4 mostra os resultados de difração de raios X e de espectroscopia Raman das amostras de ZrO_2 com adição de 3,5% em mol de Sc_2O_3 , Y_2O_3 ou Sm_2O_3 . Os difratogramas das três amostras apresentam picos de difração característicos da fase tetragonal, de acordo com a indexação ICDD 17-923. Observa-se um deslocamento dos picos em função do tamanho do cátion metálico adicionado, mas sem alteração na estrutura cristalina. Um aumento no tamanho do raio iônico promove um deslocamento para valores de 2θ menores. Entretanto, os difratogramas são similares aos difratogramas das amostras com adição de 8% em mol de Sc_2O_3 ,

Y_2O_3 ou Sm_2O_3 , como será apresentado. Para a determinação de fases utilizou-se a espectroscopia Raman como análise complementar. Os espectros mostrados na figura 4 (b) foram identificados como espectros de ZrO_2 tetragonal ⁽⁶⁾. A dificuldade em distinguir os difratogramas de raios X das fases cúbica e tetragonal da zircônia pode ser devido ao tamanho de cristalito nanométrico, o que provoca um alargamento dos picos de difração, ou ainda devido à razão estrutural c/a da fase tetragonal ser próxima a 1 ⁽⁷⁾.

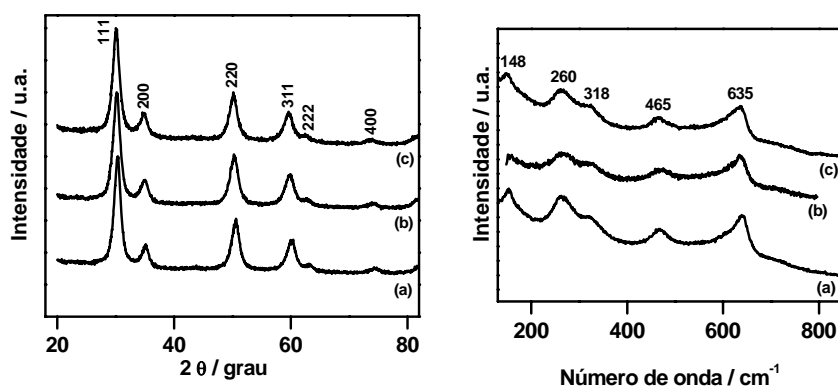


Figura 4. Identificação das fases das amostras de $ZrO_2:R_2O_3$ com estrutura tetragonal, após a síntese, por difração de raios X, à esquerda, e espectroscopia Raman, à direita. R = (a) Sc^{3+} , (b) Y^{3+} , (c) Sm^{3+} .

Como o objetivo desse trabalho, além da obtenção dos pós cerâmicos com fase única, é a caracterização morfológica das partículas, os pós foram observados em microscópio eletrônico de varredura com emissão de campo. As imagens das amostras de ZrO_2 tetragonal são observadas na figura 5.

Observa-se que as amostras têm partículas nanométricas. Essas nanopartículas são esféricas, densas e apresentam a superfície lisa, e ainda observa-se uma distribuição de tamanho de partículas.

As amostras de $La_2Mo_2O_9$ obtidas após a síntese seguiram as mesmas etapas de caracterização das amostras de ZrO_2 : identificação de fase e observação da morfologia das partículas. A figura 6 mostra o difratograma de raios X do pó de $La_2Mo_2O_9$ obtido após a síntese.

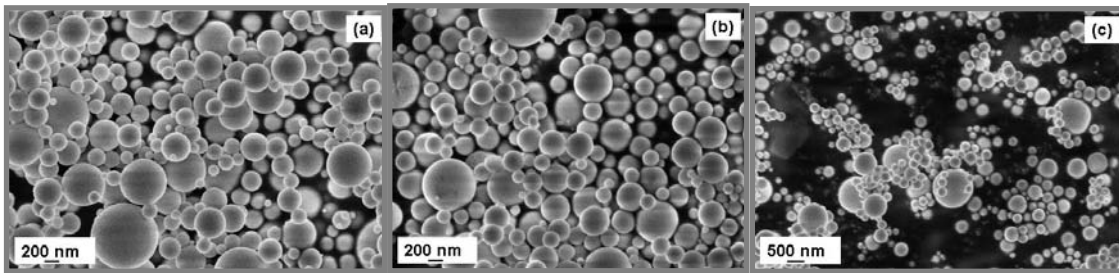


Figura 5. Micrografias, obtidas em microscópio eletrônico de varredura, das amostras de $ZrO_2:R_2O_3$, com fase tetragonal, após a síntese. R = (a) Sc^{3+} , (b) Y^{3+} e (c) Sm^{3+} .

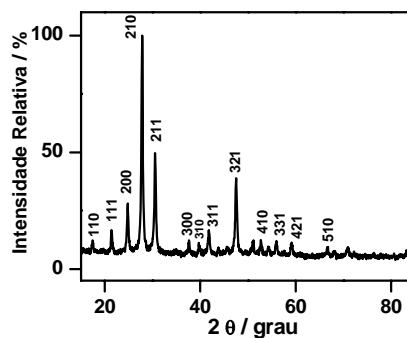


Figura 6. Identificação das fases das amostras de $La_2Mo_2O_9$, após a síntese, por difração de raios X.

Os picos observados referem-se à fase monoclinica, de acordo com a indexação ICDD 28-0509. Todos os picos indexados foram observados e os principais estão assinalados na figura. Uma caracterização mais completa desse material preparado por spray pirólise pode ser consultada na literatura ⁽⁸⁾.

As imagens obtidas em microscópio eletrônico de varredura dos pós de $La_2Mo_2O_9$, preparados em diferentes temperaturas, são mostradas na figura 7. É possível observar, assim como nas amostras de ZrO_2 , partículas esféricas, densas e com a superfície lisa. Nesse caso, observa-se uma quantidade significativa de partículas submicrométricas, mas também partículas com diâmetro maior que 1 μm . As condições de síntese utilizadas influenciaram na obtenção dessa distribuição de tamanho de partículas.

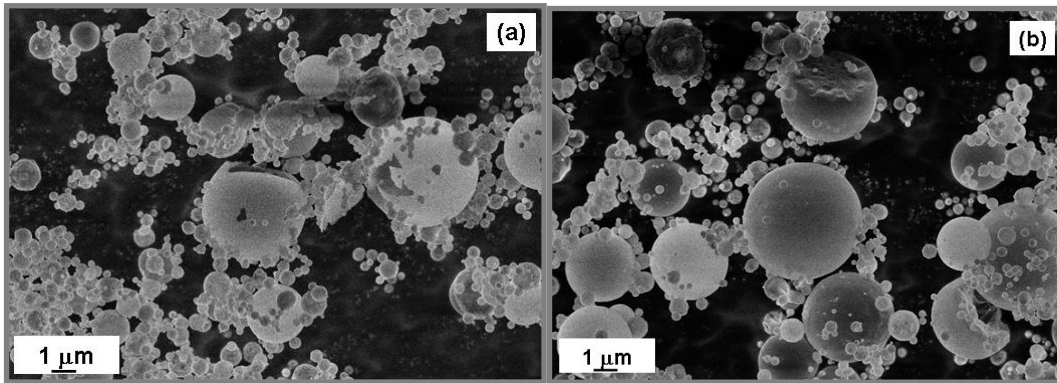


Figura 7. Micrografias, obtidas em microscópio eletrônico de varredura, das amostras de $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$, após a síntese. (a) 400 °C, (b) 600 °C.

Uma outra série de amostras que foram preparadas por spray pirólise foi ZrO_2 com adição de 8% em mol de Sc_2O_3 , Y_2O_3 ou Sm_2O_3 para a estabilização da fase cúbica. Os difratogramas das amostras logo após a síntese são apresentados na figura 8. Os difratogramas foram indexados como difratogramas da fase cúbica de ZrO_2 , indexados de acordo ICDD 27-997. Os espectros Raman, também apresentados na figura 8, foram utilizados como complemento para a caracterização da fase e mostraram a presença da fase cúbica estabilizada ⁽⁶⁾.

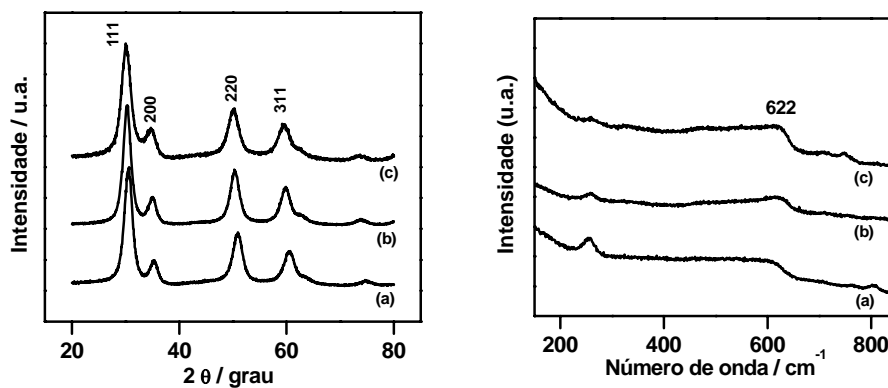


Figura 8. Identificação das fases das amostras de $\text{ZrO}_2:\text{R}_2\text{O}_3$ com estrutura cúbica, após a síntese, por difração de raios X, à esquerda, e espectroscopia Raman, à direita. R = (a) Sc^{3+} , (b) Y^{3+} , (c) Sm^{3+} .

As imagens das amostras de ZrO_2 cúbica são mostradas na figura 9. Da mesma maneira que as anteriores, as partículas nanométricas são esféricas, densas e com a superfície lisa e existe uma distribuição de tamanho de partículas.

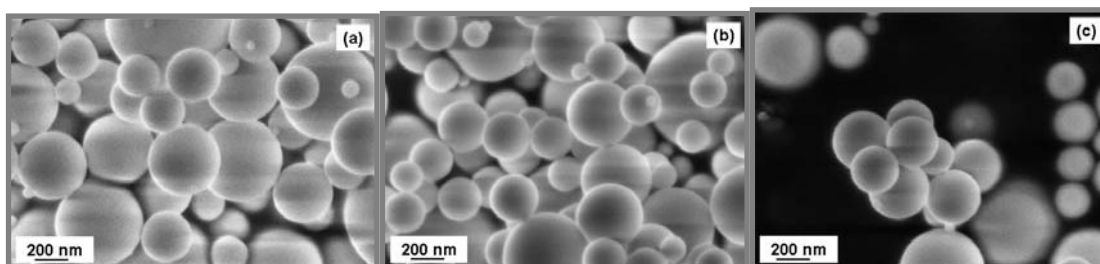


Figura 9. Micrografias, obtidas em microscópio eletrônico de varredura, das amostras de $\text{ZrO}_2:\text{R}_2\text{O}_3$, com fase cúbica, após a síntese. R = (a) Sc^{3+} , (b) Y^{3+} , (c) Sm^{3+} .

Os valores de tamanho de cristalito para as amostras cerâmicas preparadas a $600\text{ }^\circ\text{C}$, calculados pela fórmula de Scherrer, são apresentados na tabela 1. Esses valores mostram a eficiência da técnica, quando utilizada com parâmetros otimizados, para a obtenção de materiais nanométricos.

Tabela 1. Valores de tamanho de cristalito, calculados pela fórmula de Scherrer, utilizando o pico mais intenso de cada uma das composições.

Composição	Tamanho de cristalito / nm
ZrO_2 : 3,5% mol Sc_2O_3	7
ZrO_2 : 3,5% mol Y_2O_3	6
ZrO_2 : 3,5% mol Sm_2O_3	6
ZrO_2 : 8% mol Sc_2O_3	5
ZrO_2 : 8% mol Y_2O_3	5
ZrO_2 : 8% mol Sm_2O_3	4
$\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$	31

CONCLUSÕES

Os resultados apresentados neste trabalho permitiram concluir que a técnica de spray pirólise é eficiente na obtenção de pós com tamanhos de partículas e de cristalito nanométricos, com fase única, e que as condições de síntese devem ser otimizadas em função do material preparado, afim de se obter o produto final desejado.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao CNPq (processo 201200/2005-8).

REFERÊNCIAS

- [1] Johnson Jr., D. W.; *American Ceramic Society Bulletin* **60** (1981) 221-224.
- [2] Gaudon, M.; Djurado, E.; Menzler, N. H.; *Ceramics International* **30** (2004) 2295-2303.
- [3] Messing, G. L.; Zhang, S. C.; Jayanthi, G. P.; *Journal of American Ceramic Society* **76** [11] (1993) 2707-2726.
- [4] Janackovic, D.J.; Jokanovic, V.; Kostic-Gvozdenovic, L. J.; Zec, S.; *Journal of Materials Science* **32** (1997) 163-168.
- [5] Djurado, E.; Meunier, E.; *Journal of Solid State Chemistry* **141** (1998) 191-198.
- [6] Philippi, C. M.; Mazdiasni, K. S.; *Journal of American Ceramic Society* **54** [5] (1971) 254-258.
- [7] Yashima, M.; Ohtake, K.; Kakihana, M.; Arashi, H.; Yoshimura, M.; *Journal of Physics and Chemistry of Solids* **57** (1996) 17-24.
- [8] Georges, S.; Rocha, R. A.; Djurado, E.; *Journal of Physical Chemistry C* **112** (2008) 3194-3202.

SYNTHESIS OF OXYDE CERAMIC MATERIALS BY SPRAY PYROLYSIS PROCESS

ABSTRACT

Chemical synthesis of ceramic materials have been studied and optimized to be able to obtain particles with desired characteristics, mainly particle size and morphology. Ceramic powders with nanometric particles have high reactivity due to the relatively high values of specific surface area. As an alternative to synthesize these particles, it is possible to use ultrasound during the synthesis. The spray pyrolysis technique is related to the atomization assisted by ultrasound of a precursor solution followed by a thermal treatment in a continuous process, and complex oxides can be obtained at relatively low temperature. Some experimental parameters influence the particle morphology, the particle size distribution and the phase composition. As an example, $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ and $\text{ZrO}_2 \cdot \text{R}_2\text{O}_3$ nanometric powders ($\text{R} = \text{Sc}^{3+}$, Y^{3+} or Sm^{3+}) had been prepared and the results showed dense and spherical particles with single phase.

Keywords: synthesis, ultrasound, atomization, nanometric particles