

Novas Propostas de Síntese para Cerâmicas Nanoestruturadas de $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ e $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$

(Novel Routes for the Synthesis of Nanostructured $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ and $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$ Ceramics)

Fabiane A. Andrade de Jesus, Marcela Costa Alcântara e Zélia Soares Macedo

Departamento de Física, Universidade Federal de Sergipe 49100-00 – São Cristóvão, SE, Brasil

fajesus@fisica.ufs.br

(Recebido em 12 de agosto de 2005; aceito em 26 de agosto de 2005)

O germanato de bismuto é um material cintilador sensível à raios α , β e γ , e o interesse em produzir cerâmicas transparentes desse material é devido à possível substituição do monocristal, atualmente usado em detecção de radiação. As vantagens seriam facilidade de produção, baixo custo e versatilidade de formas e tamanhos. Para reduzir a porosidade da cerâmica sinterizada, esse trabalho tem como objetivo produzir pó cerâmico nanoestruturado de germanato de bismuto. As rotas de síntese investigadas foram SHS e sol-gel protéico. Esta última utiliza a água de coco com um precursor de cadeias orgânicas. A estrutura cristalina de todas as amostras foi determinada por difração de raio-X, e o tamanho e a morfologia de partícula das amostras obtidas por SHS foram também estudadas por microscopia eletrônica de varredura. A partir dos resultados pudemos concluir que SHS foi eficiente na produção da fase única da cerâmica nanoestruturada $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$, enquanto a rota sol-gel protéico resultou em fase majoritária $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$.

Palavras-chave: Cintilador, $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$, $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$, SHS, Sol-gel.

Bismuth germanate is a scintillator material sensitive to X-, β - and γ - rays, and the interest to produce transparent ceramics of this material is due the possible substitution of the single crystals, currently used in radiation detectors. The advantages would be facility of production, low cost and versatility of shapes and sizes. To reduce the porosity of the sintered ceramics, this work aims to produce nanostructured bismuth germanate ceramic powders. The synthesis routes investigated were SHS and proteic sol-gel. This latter employs coconut water as a precursor of organic chains. The crystalline structure of all the samples was determined by X-ray diffraction, and the grain size and morphology of SHS samples were also studied by scanning electron microscopy. From the results we could conclude that SHS was efficient to produce single phase and nanostructured $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ ceramics, and that proteic sol-gel yields $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$ as prevailing phase.

Keywords: Scintillator, $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$, $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$, SHS, Sol-gel.

1. INTRODUÇÃO

Cintiladores são materiais luminescentes que emitem luz na região do visível após serem expostos à radiação ionizante. O cintilador germanato de bismuto, em particular, é bastante sensível aos raios-X, raios gama, radiação beta e ultravioleta [1]. A fase $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ do germanato de bismuto é utilizada em equipamentos médicos, como tomógrafos, e em aplicações industriais. Outras aplicações são calorímetros de alta precisão para detecção de radiação eletromagnética na física de altas energias, física nuclear e na astrofísica [2, 3, 4].

A aplicação de dispositivos cerâmicos em substituição aos monocristais é uma área de estudo em ascensão, pois os cintiladores cerâmicos oferecem vantagens de custo, facilidade e rapidez de produção, além de poder ser produzidos em formatos e tamanhos variados.

Cada cintilador deve atender a um conjunto de parâmetros, que varia de acordo com sua aplicação. As principais características de um cintilador são transmissão óptica, eficiência e tempo de resposta adequados à aplicação específica. Também é desejável que os cintiladores sejam resistentes aos danos provocados pela radiação.

Entre as diversas vantagens das cerâmicas nanoestruturadas, pode ser citada a facilidade de acomodação das partículas no compacto, o que leva à eliminação de poros, e desta forma a cerâmica poderá apresentar transparência próxima à do monocristal. O presente trabalho

investiga a produção de pós cerâmicos de germanato de bismuto nas fases $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ e $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$ através de duas rotas distintas de processamento: a síntese por combustão ou SHS (self-propagating high-temperature synthesis)[5, 6, 7, 8] e o sol-gel protéico[9, 10, 11, 12].

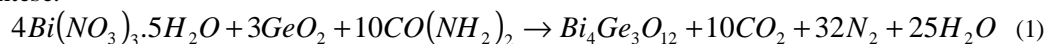
2. PROCEDIMENTO:

As duas rotas de processamento empregadas na produção dos pós cerâmicos de germanato de bismuto são descritas a seguir. Em todos os casos, as fases cristalinas formadas foram verificadas através da técnica de difratometria de raios-X (DRX) (Rigaku RINT 2000/PC), em modo de varredura contínua com velocidade de $2^\circ/\text{min}$, no intervalo de 5° a 80° . A análise qualitativa das fases estudadas utilizou o banco de dados JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standards, Swarthmore, USA). A morfologia e o tamanho de partícula dos pós produzidos por SHS foram também inspecionados por microscopia eletrônica de varredura (Zeiss DSM960).

Rota de SHS

O processo conhecido como SHS consiste na mistura de precursores nitratos e óxidos metálicos com um combustível, que ao ser aquecido até uma temperatura de ignição dá origem a um processo exotérmico. Assim, o combustível fornece aos precursores a energia necessária para reagirem entre si e formarem uma nova fase cristalina.

Neste trabalho, os precursores utilizados foram o óxido de germânio (GeO_2 – Alfa Aesar, 5N) e nitrato de bismuto pentahidratado ($\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ – Alfa Aesar, 98%). A uréia ($\text{CH}_4\text{N}_2\text{O}$ – VETEC, P.A.) foi utilizada como combustível, em uma quantidade determinada através da variação total de valências do precursor oxidante e do combustível, para liberar a quantidade adequada energia para a reação[7, 13]. A equação (1) descreve a reação química envolvida na síntese.

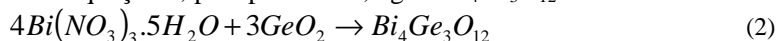


Precursores e combustível foram misturados durante alguns minutos em um cadinho de alumina, juntamente com 5ml de água para formar uma pasta homogênea e consistente. Esta pasta foi aquecida até a temperatura de ignição (500°C), para dar início à reação. O processo durou cerca de 8 min, tendo como resultado um pó amarelado. Este pó foi homogeneizado em um almofariz, prensado sob a forma de pastilhas com 6 mm de diâmetro e 2 mm de espessura, e as pastilhas foram sinterizadas a $840^\circ\text{C} / 10$ h, com uma taxa de aquecimento de $10^\circ\text{C}/\text{min}$ e uma taxa de resfriamento de $2^\circ\text{C}/\text{min}$.

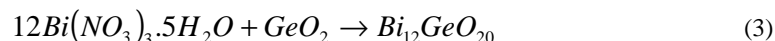
Rota de Sol-gel Protéico

A rota de sol-gel protéico apresenta a peculiaridade de empregar a água de coco em substituição aos alcóxidos convencionais[14], e tem sido utilizada com sucesso em diversos processos de síntese [9, 10, 11, 12]. Isto porque a água de coco possui longas cadeias de proteínas e gorduras com radicais livres, capazes de ancorar os íons precursores. No processo de calcinação, estas cadeias poliméricas são eliminadas, proporcionando a interação dos íons e formação da fase cristalina desejada.

Para produzir o germanato de bismuto, utilizou-se GeO_2 (Alfa Aesar, 5N) e $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (Alfa Aesar, 98%) em proporções estequiométricas. Do óxido de germânio (GeO_2) foram dissolvidos 0,313 gramas em 20 ml de hidróxido de sódio (NaOH – LAFAN, P.A.) numa concentração de 0.04 g/ml, e 1,979 gramas de nitrato de bismuto pentahidratado ($\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) foram dissolvidos em 3 ml de H_2O + 6 ml de HNO_3 . Os solventes foram utilizados nas quantidades mínimas, para não interferir no processo de polimerização dos precursores. As soluções com os precursores foram misturadas a 100 ml de água de coco, obedecendo à estequiometria da equação 2, para produzir 1,2 g de $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$.



Para a produção de 2,9 g de $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$ foram utilizadas as mesmas soluções de precursores já descritas, acrescentadas a 50 ml de água de coco, na proporção estequiométrica dada pela equação (3).



3. RESULTADOS E DISCUSSÃO:

Rota de SHS

A figura 1 apresenta os padrões de difração dos pós produzidos por SHS, após a reação. O pó resultante da reação apresenta uma mistura de fases, o que pode se dever a vários fatores, como gradientes de temperatura durante a reação ou insuficiência de energia para que a reação se complete. Aumentar a quantidade de combustível, no entanto, não seria uma boa alternativa, pois a reação se tornaria violenta resultando em saída do material de dentro do cadinho ou, possivelmente, em explosão. A alternativa que se mostrou viável e eficiente foi sinterizar esta mistura de fases. Na Figura 2 pode-se observar que o material sinterizado apresenta fase cristalina única, identificada como $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ (PDF - 84-0505).

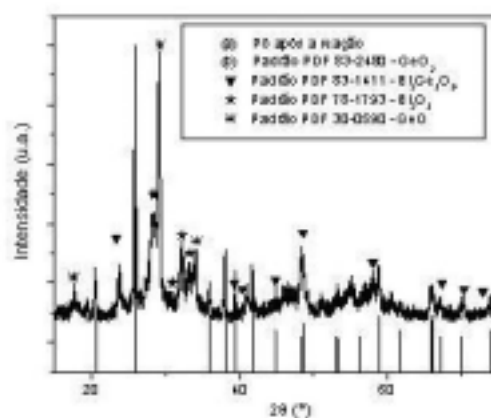


Figura 1: Padrões de difração do pó produzido por SHS após a reação. Indexados utilizando o banco de dados JCPDS.

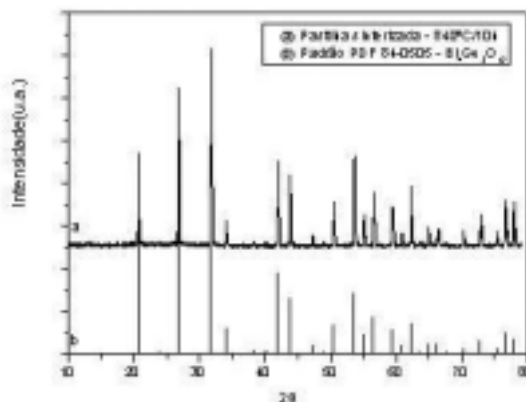


Figura 2: Padrões de difração da pastilha sinterizada a 340 °C/10 h produzida por SHS. Indexados utilizando o banco de dados JCPDS.

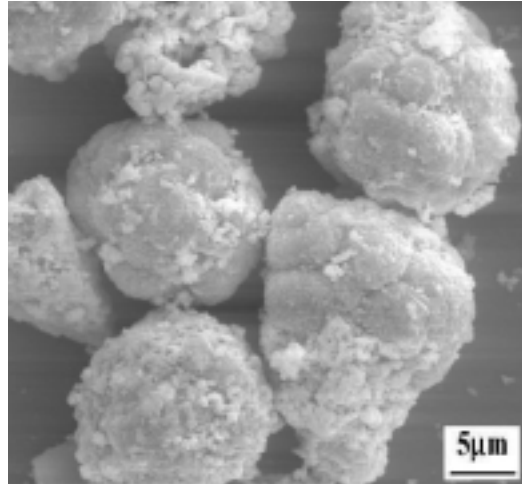


Figura 3: Imagem do pó produzido por SHS após a reação obtida por Microscopia de Varredura Eletrônica.

A micrografia do pó reagido, mostrada na Figura 3, apresenta partículas nanométricas bastante aglomeradas, o que é típico do processo de produção utilizado. O processo de aglomeração ocorre devido à grande reatividade das partículas com pequeno raio de curvatura. Durante a sinterização, é necessário que ocorra a coalescência intra-aglomerado e inter-aglomerados para que a cerâmica alcance altas densidades. O que se verificou na imagem de MEV apresentada na Figura 4 é que a sinterização ocorreu apenas na região interna dos aglomerados, deixando espaços vazios de dimensões consideráveis. Este conjunto de fatores fez com que o corpo cerâmico produzido apresentasse porosidade, o que é indesejável para a transparência do material. Novos métodos de desaglomeração, que irão preceder os procedimentos de conformação e sinterização, estão em estudo em nosso laboratório.

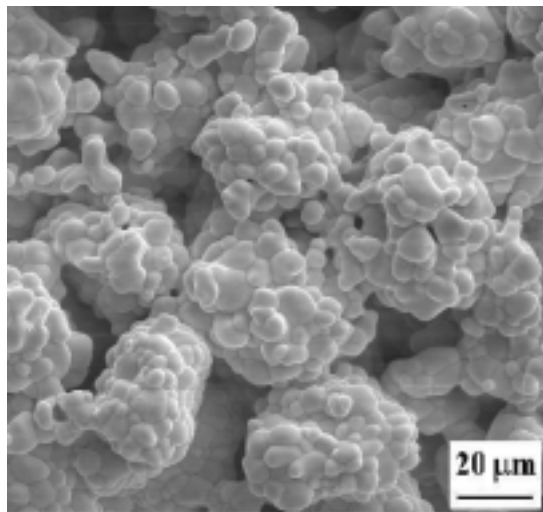


Figura 4: Imagem da pastilha sinterizada obtida por Microscopia de Varredura Eletrônica.

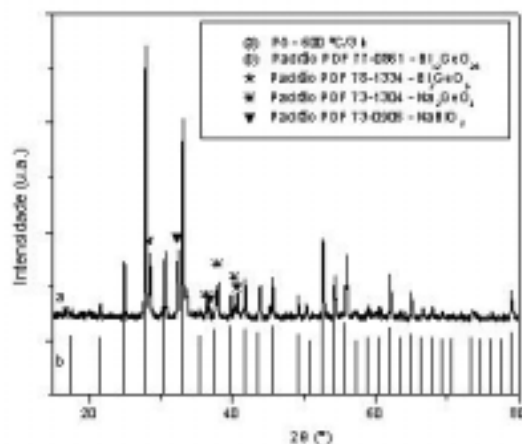


Figura 5: Padrões de difração do pó calcinado a 600 °C/3 h produzido por Sol-gel com estequiometria calculada para $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$. Indexados utilizando o banco de dados JCPDS.

Rota de Sol-gel Protéico

A Figura 5 apresenta o padrão de difração dos pós de germanato de bismuto produzidos segundo a estequiometria 4-3-12, onde se observa que a fase majoritária foi a $\text{Bi}_{12}\text{Ge}_{20}$ (PDF – 77-0861). Este resultado indica um desvio da estequiometria inicial, devido possivelmente a uma perda de germânio por sublimação. Alguns picos foram identificados como Na_2GeO_3 e NaBiO_3 , formados devido à presença dos íons Na^+ provenientes do hidróxido de sódio usado para dissolver o óxido de germânio. A adição de um pequeno excesso de GeO_2 está sendo testada com o objetivo de compensar as perdas de germânio durante o processo. A presença de sódio também está sendo evitada, através do uso de outros solventes para o GeO_2 .

A Figura 6 apresenta o padrão de difração dos pós produzidos por sol-gel protéico, utilizando-se estequiometria 12-1-20 para os precursores. Pode-se observar que o processo é eficiente na produção do $\text{Bi}_{12}\text{Ge}_{20}$, identificado como fase majoritária no pó cerâmico obtido. Alguns picos de menor intensidade, identificados como GeO_2 e BiK_3 também estão presentes neste difratograma, o último deve-se à presença de sais de potássio na água de coco. Para resolver esse problema pode-se usar água de coco processada para retirada dos sais ou se submeter o pó a uma etapa de lavagem para remover este sal.

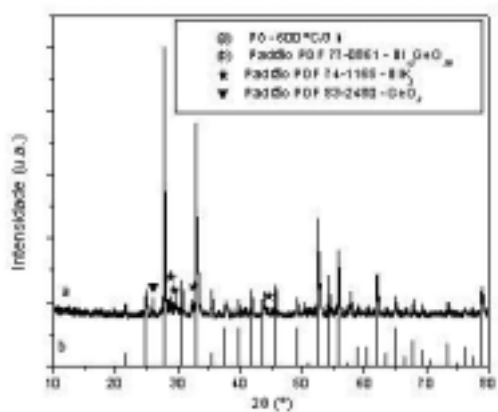


Figura 6: Padrões de difração do pó calcinado a 600 °C/3 h produzido por Sol-gel com estequiometria calculada para $\text{Bi}_{12}\text{Ge}_{20}$. Indexados utilizando o banco de dados JCPDS.

4. CONCLUSÕES:

A rota SHS resultou em fase única $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ da pastilha cerâmica após sua sinterização.

O processo Sol-gel protéico resultou em fase majoritária $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$ apesar da estequiometria calculada para $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$. Para a estequiometria calculada $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$ também obteve-se esta fase como majoritária, com picos espúrios relacionados ao sal de potássio presente na água de coco.

5. AGRADECIMENTOS:

Os autores agradecem à CAPES, CNPq, FAP-SE e FINEP pelo apoio financeiro.

-
1. BLASSE, G.. "Scintillator materials". *Chemistry of Materials*, v. 6, p. 1465-1475, 1994.
 2. EIJK, C.W.E.. "Inorganic scintillators in medical imaging". *Physics in Medicine and Biology*, v. 47, p. R85-R106, 2002.
 3. LONGO, E.. "25 years of scintillating crystals in high-energy physics". *Nuclear Instruments and Methods in Physical Research A*, v. 486, p. 7-12, 2002.
 4. Grabmaier, B. C.. "Luminescent Materials for Medical Application". *Journal of Luminescence*, v. 60&61, p. 967-970, 1994.
 5. Makino, A., Law, C. K.. "SHS combustion characteristics of several ceramics and intermetallic compounds". *Journal of the American Ceramic Society*, v. 77, p. 778-786, 1994.
 6. Moore, J. J., Feng, H. J.. "Combustion synthesis of advanced materials: Part I. reaction parameters". *Progress in Materials Science*, v. 39, p. 243-273, 1995.
 7. Fumo, D. A., Morelli, M. R., Segadães, A. M.. "Combustion synthesis of calcium aluminates". *Materials Research Bulletin*, v. 31, p. 1243-1255, 1996.
 8. Merzhanov, A. G.. "History and recent developments in SHS". *Ceramics international*, v. 21, p. 371-379, 1995.
 9. ZANETTI, S. M.; LEITE, E. R.; LONGO, E. & VARELA, J. A.. "SrBi₂Nb₂O₉ thin films deposited by dip coating using aqueous solution". *Journal of the European Ceramic Society*, v. 19, p. 1409-1412, 1999.
 10. DUQUE, J. G. dos S.; MACÊDO, M. A.; MORENO, N. O.; LOPEZ, J. L. & PFANES, H.-D.. "Magnetic and structural properties of CoFe₂O₄ thin films synthesized via a sol-gel process". *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, v. 226, p. 1424-1425, 2001.
 11. SANTOS, J. V. A.; MACEDO, M. A.; CUNHA, F.; SASAKI, J. M. & DUQUE, J. G. S.. "BaFe₁₂O₁₉ thin film grown by an aqueous sol-gel process". *Microelectronics Journal*, v. 34, p. 565-567, 2003.
 12. MONTES, P. J. R.; MACEDO, M. A.; CUNHA, F.; SASAKI, J. M. & VALERIO, M. E. G.. "Yttria thin films doped with rare earth for applications in radiation detectors and thermoluminescent dosimeters". *Microelectronics Journal*, v. 34, p. 557-559, 2003.
 13. Macedo, Z. S., Ferrari, C. R., Hernandez, A. C.. "Self-propagation high-temperature synthesis of bismuth titanate". *Powder Technology*, v. 139, p. 175-179, 2004.
 14. MACÊDO, M. A., SASAKI, J. M.. "Processo de fabricação de pós nanoparticulados". Patente: Privilégio de Inovação n. PI 0203876-5, 24 de Setembro de 2002 (Depósito).