

ANÁLISE DA VIABILIDADE DE PREPARAÇÃO VIA ROTA QUÍMICA DE ÓXIDOS NIOBATO FERROELÉTRICOS COM ESTRUTURA TETRAGONAL TUNGSTÊNIO BRONZE COM ESTEQUIOMETRIA

$\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$. Leandra Oliveira Salmazo, Marcos Augusto de Lima Nobre, Gabriel Mamoru Marques Shinohara, Mirele Cristina Furlan, Silvania Lanfredi. – Engenharia de Materiais e Metalurgia – Licenciatura em Química – Departamento de Física, Química e Biologia – Faculdade de Ciências e Tecnologia – Campus de Presidente Prudente.

Cerâmicas do tipo $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$ apresentam potencial de aplicação em dispositivos sensores, atuadores, memórias, transdutores, filtros e capacitores (*wireless communication*). Pesquisas envolvendo novos componentes cerâmicos dielétricos [1] de alta estabilidade térmica incluem um pequeno número de materiais, os quais devem exibir parâmetros permissividade [2] e perdas dielétricas [3] apropriadas. Processos de síntese química [4] tem permitido avanços na qualidade física e química de pós, em particular de pós ultrafinos. Neste sentido, a síntese química de pós nanoestruturados tem sido tema crescente na área de novos materiais. Alguns métodos de síntese permitem obtenção de pós nanométricos, porém possuem uma grande fração de material orgânico. Em contrapartida, o processo de síntese denominado como Método Poliol Modificado (MPM) [5] apresenta como vantagens: a presença de reduzida fração orgânica e a possibilidade de preparação de quantidades razoáveis de material. Também, um pequeno número de etapas de preparação, insumos de baixo custo e capacidade de obtenção de pós monofásicos ultrafinos nanoestruturados. No método poliol tradicional, o pó composto por metais inorgânicos é suspenso em um líquido poliol (etilenoglicol, dietilenoglicol ou misturados em ambos, sendo esta mistura a mais utilizada). Esta suspensão é agitada com aquecimento em uma dada temperatura, que pode atingir o ponto de ebulição do poliol com pequena redução dos cátions metálicos. Os reagentes de partida na forma de nitratos ou de citratos hidratados são facilmente solubilizados no poliol ou são pouco solúveis quando apresentados na forma de hidróxidos ou óxidos. Uma redução completa dos reagentes de partida pode ser atingida num intervalo de tempo pequeno, os quais são recuperados como pós ultrafinos. Em alguns casos, a água e os produtos voláteis envolvidos durante a reação são destilados no final, enquanto o poliol é refluxado com o intuito de diminuir o tempo da reação [6]. Um outro processo de preparação o qual não envolve a presença de carbono, é o de moagem de alta eficiência. Este método consiste em uma grande transferência de energia, por um meio mecânico, para as partículas. A cinética, o tamanho final das partículas, o grau de cristalinidade e até mesmo a pureza são funções das possibilidades energéticas do método. A eficiência da moagem pelo moinho do tipo atritor está relacionada ao fato de que toda a energia inserida é usada integralmente na agitação do meio, não sendo utilizada para girar ou vibrar o recipiente, além da carga do meio.

Neste trabalho, a preparação de pós monofásicos de óxidos TTB com estequiometria $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$ (KSN) através do (MPM) foi investigada. Também, a técnica de preparação por mistura de óxidos auxiliada por moagem de alta eficiência foi utilizada como uma medida de comparação.

Os reagentes de partida utilizados na síntese do pó precursor da fase $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$ para ambos os métodos foram: carbonato de potássio (K_2CO_3), carbonato de estrôncio (SrCO_3) e sal complexo de nióbio ($\text{NH}_4\text{H}_2[\text{NbO}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$). A síntese através do MPM foi realizada em um béquer de dois litros. A dissolução de todos os cátions metálicos que fazem parte da estequiometria da fase cerâmica estudada é realizada inicialmente em ácido nítrico (HNO_3). Após a dissolução de todos reagentes de partida, foi adicionado ao sistema cerca de 100 mL de etilenoglicol, utilizando-se um agitador magnético com aquecimento, onde a temperatura foi elevada. Com o aumento gradual da temperatura percebe-se uma liberação de um gás de cor amarela, devido à decomposição do grupo NO_3 , similar ao processo que se desenvolve em síntese via Método Pechini [7,8].

A pré-calcinação foi realizada em duas etapas, sob atmosfera de N_2 com pequena disponibilização de oxigênio e fluxo de 500 mL/min. Na primeira etapa, a partir da temperatura ambiente, a temperatura foi aumentada a uma taxa de 10 °C/min até 150 °C, a qual foi mantida constante por 2 h.

Na sequência, mantendo a mesma taxa de aquecimento, a temperatura foi elevada a 300 °C, onde foi mantida por 1 h. O resfriamento foi realizado a taxa natural mantendo-se o fluxo de nitrogênio. Pode-se notar que durante esta pré-calcinação ocorre a eliminação significativa da fração de material orgânico, obtendo-se o pó precursor na forma de carvão. O pó precursor foi então desaglomerado em almofariz de ágata e passado por peneira de 325 mesh. Depois foi submetido à calcinação em diferentes temperaturas, em atmosfera de O₂, com fluxo constante de 300 mL/min durante o aquecimento e resfriamento. As amostras foram colocadas em um forno do tipo câmara INTI e calcinadas em diversas temperaturas de 350 até 1150 °C por 1 hora. A taxa de aquecimento foi de 5 °C/min.

A síntese através do método de preparação por mistura de óxidos auxiliada por moagem de alta eficiência, para efeito comparativo, foi realizada em um moinho tipo atritor da marca NETZSCH, com câmara de zircônia estabilizada (bolas com 1,2 mm de diâmetro). Uma haste tipo MOLINEX foi utilizada, sendo mantido um número de rotação de 1200 rpm durante 5 h, em meio de álcool isopropílico. Após o processo de moagem, o pó obtido foi seco em estufa a 105 °C. Os pós precursores obtidos através do MPM e por mistura de óxidos foram calcinados da temperatura ambiente até 350 °C durante três horas. Depois a temperatura foi elevada até 1150 °C onde permaneceu constante por dez horas. A taxa de aquecimento foi de 10 °C/min e fluxo de O₂ de 300mL/min.

O pó obtido, ao final de todos os ciclos térmicos, foi caracterizado por difração de raios-X. Foi utilizado um difratômetro Siemens (modelo D-5000) com radiação Cu K α ($\lambda = 1,5418$) e um monocristal de grafite. As medidas foram realizadas com variação angular de $5 \leq 2\theta \leq 80$, com taxa de variação de 0,02 ° e tempo de amostragem de 30s.

A equação (1) foi utilizada para calcular a evolução cristalina da fase KSN em função da temperatura de calcinação:

$$\alpha_r(\%) = \left(A^{hkl} / A_o^{hkl} \right)^* 100 \quad (1)$$

onde, A_o^{hkl} é a área associada ao pico padrão ou 100% cristalino (o material obtido na temperatura mais elevada da série) e A^{hkl} a área dos demais picos da série. Em geral, o plano hkl selecionado está associado ao pico de máxima intensidade relativa [9]. O precursor foi considerado 100% amorfo e o calcinado a 1050 °C foi considerado 100% cristalino.

A Figura 1 apresenta o gráfico de DRX do precursor e da fase KSN preparada pelo MPM calcinada em atmosfera de O₂ e em diversas temperaturas durante 1 hora.

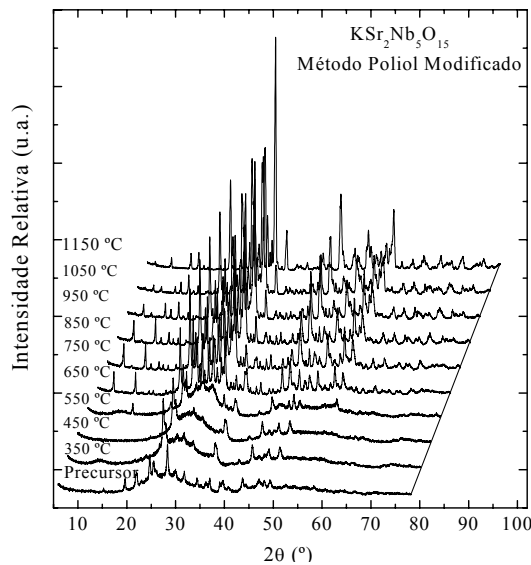


Figura 1: Difratograma do KSn₂Nb₅O₁₅ em diversas temperaturas, sintetizado através do Método Poliol Modificado.

Observa-se a formação gradual (cristalização) da fase KSN com aumento das temperaturas de calcinação.

A Figura 2 mostra a cristalinidade relativa (α) em função da temperatura de calcinação para a fase KSN sintetizada pelo MPM.

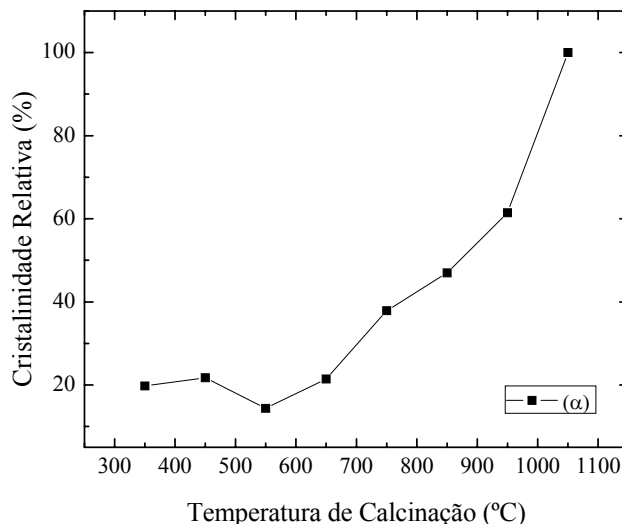


Figura 2: Cristalinidade relativa (α) da fase KSN em função da temperatura de calcinação do pó precursor calcinado em diversas temperaturas durante 1 hora.

Os primeiros núcleos cristalinos formam-se ao redor de 650 °C. Nesta temperatura, todo material orgânico ou cerca de 100% já foi eliminado durante o processo de pirólise. A partir da temperatura de 650 °C é observado um rápido aumento da cristalinidade

A Figura 3 mostra os difratogramas dos pós precursores sintetizados por MPM e por mistura de óxidos auxiliada por moagem de alta eficiência.

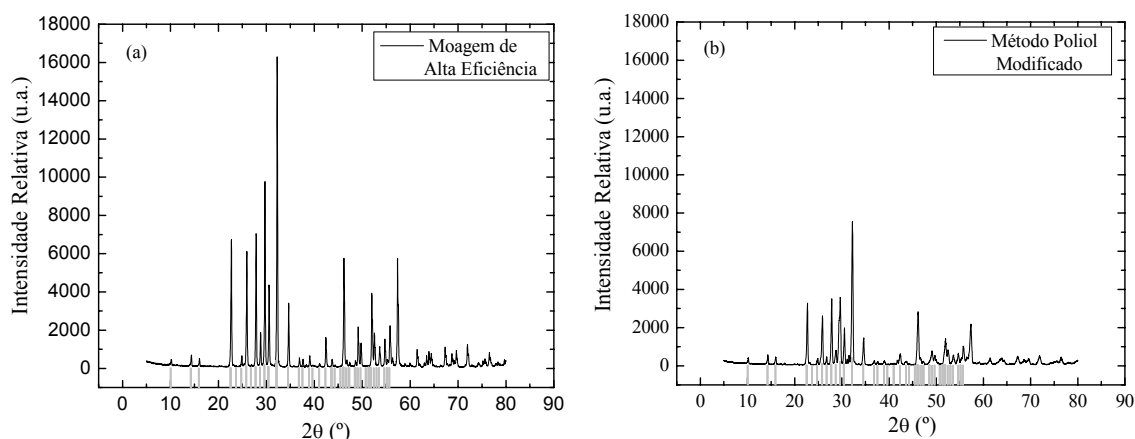


Figura 3: Difratograma do $\text{KSn}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$ sintetizado por: (a) Método Poliol Modificado e (b) mistura de óxidos auxiliada por moagem de alta eficiência.

O $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$ preparado pelo MPM e por mistura de óxidos auxiliada por moagem de alta eficiência apresentam-se monofásicos. Além disso, os pós de $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$ preparados pelos dois métodos foram obtidos a uma temperatura mais baixa do que o pó de $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$ obtido pelo método convencional, por misturas de óxidos. O processo de síntese por moagem de óxidos apresentou uma cristalinidade superior quando comparado com o KSN preparado por MPM. Entretanto, deve-se ainda investigar a condição inicial da síntese do pó precursor (otimização do grau de dissolução dos reagentes de partida) e dos parâmetros da calcinação como atmosfera e tempo de patamar.

Agradecimentos: FAPESP, CNPq, CNPq/UNESP/PIBIC, UNESP/PROGRAD e CBMM – Brasil pela doação de insumos de nióbio.

Referências Bibliográficas

- [1] FRANCO, R.C.R.; CAMARGO E.R.; NOBRE M.A.L.; LEITE E.R.; LONGO E.; VARELA J.A. Dielectric Properties of $\text{Na}_{(1-x)}\text{Li}_x\text{NbO}_3$ Ceramics from Powders Obtained by Chemical Synthesis, **Ceramics International**, v. 25, p. 455-460, 1999.
- [2] SALMAZO, L. O.; ALVES, W.; LANFREDI, S.; NOBRE, M. A. L. Comportamento Dielétrico em Frequência Fixa a Alta Temperatura em Cerâmicas de LiNbO_3 . In: Congresso Brasileiro de Cerâmica, v. 1, 2006, Blumenau. **Anais do 50º Congresso Brasileiro de Cerâmica**, 2006, p. 01-11.
- [3] NOBRE, M.A.L.; LANFREDI, S. Dielectric Loss and Phase Transition of Sodium Potassium Niobate Ceramic Investigated by Impedance Spectroscopy, **Catalysis Today**, v. 78, p. 529-538, 2003.
- [4] LANFREDI, S.; TRINDADE, L.R.; BARROS, A.R.; FEITOSA, N.R.; NOBRE, M.A.L. Síntese e Caracterização Estrutural do Niobato de Potássio e Estrôncio com Estrutura tipo Tetragonal Tungstênio Bronze (TTB), **Cerâmica**, v. 51, n. 318, p. 151-156, 2005.
- [5] XU, Y.; HUANG, G.; LONG, H. Synthesis of Lanthanum Aluminate via the Ethylenediaminetetraacetic Acid Gel Route, **Ceramics International**, v. 29, p. 837-840, 2003.
- [6] FIET, F.; LAGIER, J.P.; FIGLRZ, M. Preparing Monodisperse Metal Powders in Micrometer and Submicrometer Sizes by the Polyol Process. **Journal Materials Education**, v. 13, p. 79-94, 1991.
- [7] NOBRE, M A.L. Estudo da Formação de Fases no Sistema $\text{ZnO} \cdot \text{Sb}_2\text{O}_3$ por Síntese Química e Efeito de Cátions de Metais de Transição sobre a Cristalinidade. 1995. Dissertação (Mestrado em Química) – Departamento de Química, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos.
- [8] MARQUES, L.S.; NOBRE, M.A.L.; LEITE, E.; LONGO, E.; VARELA, J. A. Síntese da Fase Tipo Pirocloro $\text{Bi}_3\text{Zn}_2\text{Sb}_3\text{O}_{14}$. In: Congresso Brasileiro de Cerâmica, v. 1, 1998, Poços de Caldas. **Anais do 42º Congresso Brasileiro de Cerâmica**, 1998, p. 208-211.
- [9] NOBRE, M.A.L. Varistores a base de ZnO Obtidos a partir das Fases ZnSb_2O_6 e $\text{Zn}_7\text{Sb}_2\text{O}_{12}$: Correlação entre as Fases, Microestrutura e Propriedades Elétricas. 1999. 203 f. Tese (Doutorado em Ciências) – Centro de Ciências Exatas e Tecnologia, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos.

Bolsa: CNPq.