República Federativa do Brasil
Ministério do Desenvolvimento, Indústria e do Comércio Exterior
Instituto Nacional da Propriedade Industrial

(21) PI 1002803-0 A2

BRPI1002803A2

(22) Data de Depósito: 26/08/2010
(43) Data da Publicação: 23/07/2013
(RPI 2220)

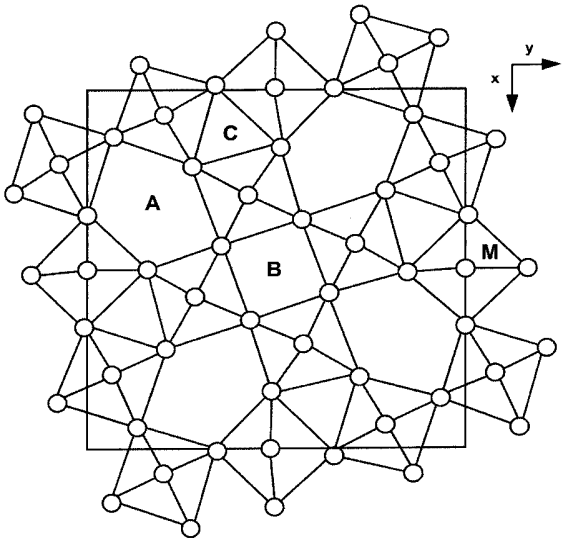
(51) Int.Cl.:
C04B 35/495
C04B 35/64
B82Y 30/00

(54) Título: CERÂMICAS NANOESTRUTURADAS À BASE DO ÓXIDO NIOBATO DE ESTRÔNCIO E POTÁSSIO COM INSERÇÃO DE ÍONS COBRE E PROCESSO OTIMIZADO DE FABRICAÇÃO DE CERÂMICAS NANOESTRUTURADAS À BASE DO ÓXIDO NIOBATO DE ESTRÔNCIO E POTÁSSIO COM INSERÇÃO DE ÍONS COBRE VIA SINTERIZAÇÃO ADITIVADA COM ÓXIDO DE COBRE

(73) Titular(es): FUNDAÇÃO DE AMPARO À PESQUISA DO ESTADO DE SÃO PAULO - FAPESP, INSTITUTO DE ESTUDOS AVANÇADOS (IEAv), UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA "JÚLIO DE MESQUITA FILHO"

(72) Inventor(es): ANTONIO CARLOS DA CUNHA MIGLIANO, DELIA DO CARMO VIEIRA

(57) Resumo: Cerâmicas nanoestruturadas à base do óxido niobato de estrôncio e potássio com inserção de Ions cobre e Processo otimizado de fabricação de cerâmicas nanoestruturadas à base do óxido niobato de estrôncio e potássio com inserção de Ions cobre via sinterização aditivada com óxido de cobre", a presente invenção descreve uma classe de materiais compósitos cerâmicos ferroelétricos nanoestruturados à base do óxido niobato de estrôncio e potássio obtidos via sinterização aditivada com óxido de cobre II (CuO). Os materiais compósitos cerâmicos KSN - CuO são sinterizados entre 960 °C a 1250 °C, a composição do aditivo de sinterização (CuO) está entre 0,5 a 2,0 % (percentagem em massa). Materiais compósitos cerâmicos à base do óxido KSN dopados com 0,5 % CuO sinterizados a 1200 °C e com 1,0 % de CuO sinterizadas a 1100 e 1200 °C apresentam microestruturas distintas, conferindo aos materiais compósitos cerâmicos aplicações tecnológicas relevantes. Esses materiais compósitos cerâmicos ferroelétricos nanoestruturados KSN - CuO constituem uma classe nova de materiais ferroelétricos semicondutores.



"Cerâmicas nanoestruturadas à base do óxido niobato de estrôncio e potássio com inserção de íons cobre e Processo otimizado de fabricação de cerâmicas nanoestruturadas à base do óxido niobato de estrôncio e potássio com inserção de íons cobre via sinterização aditivada com óxido de cobre".

BREVE APRESENTAÇÃO DA INVENÇÃO

A presente invenção descreve uma classe de materiais compósitos cerâmicos ferroelétricos nanoestruturados com estrutura tetragonal tungstênio bronze (TTB) à base do óxido niobato de estrôncio potássio ($KSr_2Nb_5O_{15}$) via sinterização aditivada com óxidos de cobre (CuO/Cu_2O). O processo de fabricação dos materiais compósitos cerâmicos fundamenta-se em sinterização fase líquida reativa e CuO é utilizado como promotor do processo de sinterização. Após estudos exaustivos obteve-se como resultado final, concretizado na presente invenção, que os materiais compósitos cerâmicos ferroelétricos nanoestruturados KSN – CuO apresentam também propriedades semicondutoras, resultando em um produto com características técnicas inovadoras.

FUNDAMENTOS DA TÉCNICA

O processo de sinterização é uma metodologia comum e bastante utilizada na fabricação de materiais compósitos cerâmicos e/ou metálicos; exemplos do uso dessa metodologia podem ser constatados em várias publicações científicas: Vieira, D. C., Cardoso, C. X., Duran, R. M., Química Nova 32 (2009), pp. 1704 – 1709; Vieira, D. Balan, A. M. O. A., Cerâmica 55 (2009), 128 -134; Yim, K. D., Kim, J. R., Kim, D. W., e Hong, K. S., Journal of American Ceramic 27 (2007), pp. 3053 – 3057; Hagh, N. M., Kerman, K., Jadidian, B., Safári, A., 29 (2009), pp. Society; Li, E., Kakemoto, H., Wada, S., Tsurumi, T., J. Am. Ceram. Soc., 90 (2007), pp. 1787-1791 e Drofenik, M., Makovec, D., Zajc, I., J. Am. Ceram. Soc. 85 (2002), pp.653-660.

Os materiais dielétricos comuns apresentam uma polarização (**P**) linear em função do campo elétrico aplicado (**E**) e de forma contrária, os materiais ferroelétricos apresentam uma curva de histerese **P** (**E**): a polarização espontânea $\mathbf{P_S}$ permanece na ausência do campo elétrico aplicado e pode ser invertida sob aplicação de um campo elétrico maior do que o denominado campo coercivo ($\mathbf{E_c}$). Portanto, um material ferroelétrico pode ser considerado como um magneto elétrico.

As propriedades polares dos ferroelétricos clássicos tornam-se aparente apenas abaixo de uma temperatura denominada temperatura de Curie (T_c), em uma temperatura alta $T > T_c$ o cristal não exibe ferroeletricidade e encontra-se em uma fase denominada paraelétrica. Um cristal ferroelétrico é constituído de domínios, áreas distintas de aproximadamente 1 μm de espessura, nas quais ocorre polarização uniforme na mesma direção e orientação.

Os materiais ferroelétricos relaxores constituem uma classe de materiais ferroelétricos cujas composições contêm no mínimo dois tipos de íons catiônicos emparelhando o mesmo sítio cristalográfico. Esses materiais ferroelétricos relaxores são caracterizados por propriedades específicas: (i) existência de desordem local, (ii) nem sempre apresenta transição de fase estrutural macroscópica, (iii) ausência de polarização espontânea macroscópica, (iv) a permissividade máxima ($\mathbf{T_m}$) muda para temperaturas mais altas em função do aumento da freqüência (relaxação dielétrica) e (v) presença de regiões nanométricas polares imersas em uma matriz altamente polarizável. Em geral, os materiais ferroelétricos relaxores possuem estrutura perovisktа ou estrutura tungstênio bronze (TB). Exemplos de materiais relaxores com estrutura perovisktа complexa à base de chumbo: $Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ [PMN] e $(Pb_{1-3x/2}La_x)Zr_yTi_{1-y})O_3$ [PLZT]. Estudos recentes mostram que materiais isentos de chumbo apresentam também comportamento relaxor, por exemplo, os materiais cerâmicos à base de titanato de bário ($BaTiO_3$) com substituição isovalente ou

aliovalente: $BaTi_{1-x}Zr_xO_3$, $Ba_{1-x}Na_x(Ti_{1-x}Nb_x)O_3$. Outros exemplos de materiais relaxores com estrutura tungstênio bronze: $Pb_{1-x}Ba_{1-x}Nb_2O_6$ e $Sr_{1-x}Ba_xNb_2O_6$.

Outra classe de materiais ferroelétricos são os materiais antiferroelétricos, os quais apresentam uma mudança antipolar na rede cristalina que resulta em uma polarização espontânea igual a zero (dipolos em arranjos antiparalelos). Exemplos de materiais dessa classe são: zirconato de chumbo ($PbZO_3$), niobato de sódio ($NaNbO_3$) e di-hidrogênio fosfato de amônio ($NH_4H_2PO_4$).

Simetria estrutural de um cristal altera as propriedades físicas do cristal, por exemplo, piezeletricidade, eletro - óptica, elástica, dielétricas, e outras. De acordo com o principio de Neumann, elementos de simetria de todas as propriedades físicas em um cristal devem incluir todos os elementos de simetria do grupo pontual deste cristal.

Existem 32 grupos pontuais e são classificados a seguir:

1. centro-siméticos são aqueles que contém um centro de simetria e são: *1, 2/m, mmm, 4/m, (4/m)mm, 3, 3m, 6/m,(6/m)mm, m3, e m3m;*
2. não centro – simétricos são aqueles que não contém um centro de simetria e são: *1, 2, 222, 4, 422, 32, 6, 622, 23, 3, m, mm2, 4, 42m, 4mm, 3m, 62m, 6mm, 6, 43m, e 432.*

Todos os grupos não centro – simétricos, exceto *432*, exibem efeito de piezeletricidade. Entre os 20 grupos pontuais que exibem piezeletricidade, 10 grupos pontuais têm apenas um único eixo de direção e são os seguintes: *1, 2, m, mm2, 4, 4mm, 3, 3m, 6 e 6mm.* Um cristal dentro deste grupo de simetria tem um eixo de rotação único, mas não tem qualquer espelho perpendicular a este eixo. Assim, o arranjo atômico em uma extremidade é diferente da outra e são chamados de cristais polares, pois apresentam polarização espontânea ($\mathbf{P_s}$). O valor da polarização espontânea depende da temperatura, isto é denominado de

efeito piroelétrico. Assim, todo cristal dentro desta classe é um piezelétrico e também um piroelétrico.

Um cristal que exibe polarização espontânea pode ser considerado como um composto constituído de íons negativos e íons positivos. Dentro de um determinado intervalo de temperatura, estes íons estão em suas posições de equilíbrio, na qual a energia livre do cristal é mínima e o centro de gravidade das cargas positivas não coincide com o centro das cargas negativas. Portanto, cada par de íons positivos e negativos pode ser considerado como um dipolo elétrico, portanto, a polarização espontânea (momento dipolo/unidade de volume) é devida a estrutura destes dipolos (orientados na mesma direção).

Materiais ferroelétricos com estrutura tetragonal tungstênio bronze (TTB) são amplamente investigados devido aos altos valores de constante dielétrica, polarização alta, piezeletricidade e propriedades eletro - ópticas. Esses materiais TTB permitem a inserção de diversos íons na rede cristalina sem ocorrer perda de ferroeletricidade, portanto, materiais ferroelétricos clássicos ou do tipo relaxores podem ser produzidos a partir desse tipo de estrutura. Ainda, estrutura TTB é considerada ideal para fabricação de materiais multiferróicos, ou seja, os materiais que apresentam propriedades singulares simultaneamente, por exemplo, ferroeletricidade e ferromagnetismo. Cerâmicas ferroelétricas têm aplicações em diversas áreas de relevância tecnológica: defesa, energia, transporte, aeroespacial, saúde e outras. Esses materiais têm ampla aplicação devido às suas propriedades intrínsecas (polarização espontânea, piroeletricidade, piezeletricidade, eletro-óptica, coeficientes ópticos não lineares). Esses materiais ferroelétricos são utilizados: na forma de filmes finos na microeletrônica (*MENS*), imagens de ultrassom, sensores de pressão e de temperatura, sensores químicos, células combustíveis e ainda em aplicações de uso doméstico, tais como isqueiros, sistemas de ignição e outros sistemas.

ESTADO DA TÉCNICA

A literatura patentária não descreve materiais compósitos cerâmicos ferroelétricos nanoestruturados com estrutura tetragonal tungstênio bronze (TTB) à base do óxido niobato de estrôncio potássio via sinterização aditivada com óxido de cobre II.

No entanto, na literatura acadêmica os materiais à base do óxido de niobato de estrôncio e potássio ($KSr_2Nb_5O_{15}$) com substituições de íons cobre são publicados pela inventora e algumas realizadas em periódicos:

D.C. Vieira, C. X. Cardoso, R.M. Duran, Análises Térmicas e Processo de Sinterização da Cerâmica $KSr_2Nb_5O_{15}$, Química Nova, volume 32, n. 7, 1704 – 1709, 2009;

D.C. Vieira, A. M. O. A., Balan, R. M. Duran. Evolução Microestrutural da Cerâmica $KSr_2Nb_5O_{15}$ dopada com $CuO:B_2O_3$, Cerâmica, 55, p. 128 – 134, 2009.

Ainda no segmento acadêmico, são conhecidas algumas publicações realizadas em congressos e a maioria dessas publicações é de autoria da própria inventora:

Vieira, D. C., Marcuzzo, J. S., Migliano, C. C., Microestrutural Studies of Strontium Potassium Niobate Ceramic Fabricate by Pressurelless Sintering Process, in XXII Congresso da Sociedade Brasileira de Microscopia e Microanálise (SBMM), 4 a 7 de Outubro, 2009;

Vieira, D. C., Marcuzzo, J. S., Migliano, A. C. C., Effect of Cooper Oxide on the Sintering Processo of Strontium Potassium Niobate Ferroeletric Ceramic, in XXII Congresso da Sociedade Brasileira de Microscopia e Microanálise (SBMM), 4 a 7 de Outubro, 2009;

Vieira, D. C. Marcuzzo, J. S., Migliano, A. C. C., Sintering Process and Characterization by Atomic Force Microscopy of Ferroeletric Ceramics: Nanophase $KSr_2Nb_5O_{15}$ - CuO in 11^{th} International Conference on Advanced Materials (ICAM 2009), 20 – 25 September, 2009;

Vieira, D. C. Marcuzzo, J. S., Migliano, A. C. C., Sintering Process and Characterization by Atomic Force Microscopy of Nanophase $KSr_2Nb_5O_{15}$ - $CuO:B_2O_3$, in 11th International Conference on Advanced Materials (ICAM 2009), 20 – 25, September, 2009;

Vieira, D. C., Marcuzzo, J. S., Migliano A. C. C., Caracterização por Microscopia de Força Atômica de Cerâmicas Avançadas: Nanoestruturas de $KSr_2Nb_5O_{15}$ – $CuO:B_2O_3$ - Atividades de Pesquisa e Desenvolvimento – Instituto de Estudos Avançados (IEAv), 20 – 25, Junho, p. 59, 2009;

Vieira, D. C., Marcuzzo, J. S., Migliano, A. C. C., Caracterização por Microscopia de Força Atômica do Sistema Cerâmico Ferroelétrico: Nanoestruturas $KSr_2Nb_5O_{15}$ – CuO, Atividades de Pesquisa e Desenvolvimento – Instituto de Estudos Avançados (IEAv), 20 – 25 , Junho, p. 59, 2009.

Vieira D. C., Brito, V. L. O., Migliano, A. C. C., Kitagawa. I., Influence of the sintering condition on physical properties of $KSr_2Nb_5O_{15}$ ceramic doped with CuO by Raman Spectroscopy. In 7° Encontro da SBPMat, Brazilian MRS Meeting 2008, Guarujá – SP, Brazil;

Vieira, D. C., Brito, V. L. O., Migliano, A. C. C., Propriedades Microestruturais e Elétricas de Cerâmicas Niobatos de Estrôncio e Potássio Dopados com razões $CuO:B_2O_3$. In: VIII Workshop Anual de Pesquisa e Desenvolvimento do IEAv, São José dos Campos – SP (3-5, junho, 2008);

Vieira, D. C., Brito, V. L. O., Migliano, A. C. C., Microscopia óptica da Cerâmica $KSr_2Nb_5O_{15}$ dopadas com CuO e razões: CuO: B_2O_3. In: VIII Workshop Anual de Pesquisa e Desenvolvimento do IEAv, São José dos Campos – SP (3-5, junho, 2008);

Vieira, D. C., Brito, V. L. Migliano, A. C. C., Desenvolvimento de cerâmicas ferroelétricas isentas de chumbo, In: 3° Simpósio de Ciências

Exatas e Tecnologia da Universidade Braz Cubas, 2008, Mogi das Cruzes, SP;

Vieira, D. C., Balan, A. M. O. A., Dias, A. N. C., Sintering Behavior of $KSr_2Nb_5O_{15}$ doped with CuO and $CuO:B_2O_3$ rations. In 7° Encontro da SBPMat Brazilian MRS Meeting 2007, Natal, RN;

Vieira, D. C., Cardoso, C. X., Lanfredi, S., Nobre, M. A. L., Densification and microstructural development of the $KSr_2Nb_5O_{15}$ doped whit CuO and B_2O_3, In 5° Encontro da SBPMat, Brazilian MRS Meeting 2006, Florianópolis – SC, Brasil;

Washington Luis Pereira Peres, Marcos Augusto de Lima Nobre, **Delia do Carmo Vieira**, Silvania Lanfredi. Estudo do comportamento térmico da fase cerâmica $KSr_2Nb_5O_{15}$ e da cerâmica dopada com CuO via análises térmicas. XVII Congresso de Iniciação Científica da Unesp, 08 e 09 de novembro de 2005, Presidente Prudente – SP;

Nobre, M. A. L., **Vieira, D. C.**, Cardoso, C. X., Lanfredi, S. Selection of Liquid Phase Forming Additives at Sinterization of Potassium Strontium Niobate Ceramics, III Encontro da SBPMat, 10 -13, 2004, Foz do Iguaçu – Pr, Brazil.

COMPARANDO A INVENÇÃO EM RELAÇÃO AO ESTADO DA TÉCNICA

Diante das publicações acima relacionadas, se torna importante esclarecer que, os sistemas à base do óxido zirconato titanato de chumbo (PZTs) são os materiais cerâmicos piezelétricos comerciais mais utilizados devido suas excelentes propriedades. É conhecido que os materiais [$Pb(Zr_{1-x}Ti_x)O_3$ ou PZTs] com uma composição próxima ao contorno de fase morfotrópico (*morphotropic phase boundary – MPB*), na qual ocorre uma variação na composição e há uma mudança de fase (para x igual 0,48, aproximadamente) resulta em propriedades melhoradas, por exemplo, coeficientes piezelétricos, permissividade dielétrica e fatores de acoplamento.

Respostas piezelétricas altas também são encontradas em cristais ferroelétricos simples do tipo relaxor [$Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3 - PbTiO_3$ e $Pb(Zn_{1/3}Nb_{2/3}) - PbTiO_3$], os quais exibem coeficiente de acoplamento tão alto quanto 94% e coeficientes piezelétricos de 2500 pC/N (5 vezes maior que o PZT comercial). Além das propriedades excelentes dos sistemas PZTs, esses sistemas também são considerados de baixo custo. A única desvantagem desses materiais é o alto grau de toxicidade, sendo que desde 2003 a União Européia impôs restrições ao uso dos PZTs.

Nesse contexto, materiais isentos de chumbo é uma exigência das leis ambientais atuais e, consequentemente, materiais cerâmicos ferroelétricos isentos de chumbo ou de tântalo (Ta) são extensamente investigados, a desvantagem do primeiro concerne particularmente pela toxicidade e o segundo pelo alto custo. Ou seja, os sistemas à base de chumbo estão relacionadas às perdas de PbO em altas temperaturas e sua alta toxicidade, assim dentro das exigências sócio-ambientais, esses materiais deverão ser substituídos, nos próximos anos, por novos materiais isentos de chumbo. Já a desvantagem do metal tântalo (Ta) reside no seu alto custo. Assim, os materiais piezelétricos comerciais mais utilizados nos dias de hoje são os sistemas à base do óxido titanato zirconato de chumbo (PZT) com 60 % em massa de chumbo. Sistemas PZT liberam chumbo para o ambiente durante o seu processamento e apresentam problemas da disposição desses resíduos de alta toxicidade após serem utilizados.

Por consequência, a União Européia (EU) em 2003 incluiu em sua legislação restrições ao uso dos sistemas PZT, os quais deverão ser substituídos por materiais seguros, designados ecoambientais. Esta diretriz deve ser seguida por todos os países, pois as leis ambientais atuais deverão seguir as mesmas metas impostas pela União Européia. Portanto, os sistemas PZT deverão ser substituídos por novos materiais isentos de chumbo nas próximas décadas.

O pedido de invenção de patente fundamenta-se que o óxido niobato de estrôncio e potássio ($KSr_2Nb_5O_{15}$ – denominado KSN) é um sistema alternativo potencial para os materiais cerâmicos ferroelétricos à base de chumbo (Pb) ou de tântalo (Ta).

Uma representação esquemática dos óxidos ferroelétricos com estrutura tetragonal tungstênio bronze (TTB) está apresentada na Figura 1. Estrutura TTB tem a fórmula química $(A1)_2(A2)_4(C)(M)_{10}O_{30}$, sendo caracterizada por octaedros de oxigênio emparelhando seus vértices em uma forma complexa, formando assim três tipos de aberturas: A (A1 e A2), C e M. Estrutura TTB permite que cátions grandes (Sr, Ba, Ca, Pb, K e outros) sejam inseridos nos sítios pentagonais (A) e nos sítios quadrados (B), cátions pequenos podem ser inseridos nos sítios triangulares (C), por exemplo, íons Li^+. Os sítios octaedrais (M) são ocupados por cátions pequenos altamente carregados, por exemplo, Nb^{5+}, Ta^{5+}, Mo^{6+}. Soluções sólidas TTB podem ser obtidas com simetria tetragonal (*4mm*) na fase ferroelétrica ou simetria ortorrômbica (*mm2*), a fase ortorrômbica pode ser tanto ferroelétrica quanto ferroelástica.

A $KSr_2Nb_5O_{15}$ (denominada KSN) é um óxido pertencente a esta classe de materiais tetragonal tungstêncio bronze (TTB) e são bastante investigados por suas propriedades intrínsecas (ferroeletricidade, piezeletricidade, piroeletricidade, eletro – ópticas, tipo de estrutura cristalina TTB). Estudos sobre investigações cristalográficas mostram que óxido KSN consiste dos octaedros NbO_6 distorcidos (sítio M). Os sítios pentagonais A são ocupados estatisticamente por quantidades iguais de íons K^+ e de íons Sr^{2+}. Íons Sr^{2+} ocupam os sítios quadrados e os sítios C encontram-se vazios [Belghiti, H. E. A., et al., Solid State Science, 933 – 944, (2002) ,4].

$(KSr)Nb_5O_{15}$ é uma solução sólida quando o conteúdo de $SrNb_2O_6$ está entre 59 a 78 % molar. $KSr_2Nb_5O_{15}$ com 66,7 % mol $SrNb_2O_6$ apresenta

uma simetria *4 mm* e ocorre um aumento de ferroeletricidade e piezeletricidade apenas na direção *c* [001]. KSN exibe a temperatura ambiente efeito eletro-óptico aproximadamente uma ordem de magnitude maior do que $LiNbO_3$, este é um dos materiais clássicos utilizados em sistemas eletro -ópticos.

Cabe lembrar que tanto a simetria tetragonal (*4mm*) na fase ferroelétrica quanto a simetria ortorrômbica (*mm2*) fazem parte dos 10 grupos pontuais que têm apenas um único eixo de direção e, portanto, apresentam características de piezeletricidade e de piroeletricidade.

DA INVENÇÃO E SUAS VANTAGENS

A essência do presente pedido de patente está na obtenção de materiais compósitos cerâmicos ferroelétricos nanoestruturados com estrutura tetragonal tungstênio bronze (TTB) à base do óxido niobato de estrôncio e potássio com substituição de íons cobre e as seguintes vantagens podem ser atribuídas à invenção:

(i) processo de obtenção simples e de baixo custo;

(ii) materiais compósitos cerâmicos ferroelétricos isentos de chumbo com densidades compatíveis para aplicações comerciais, os quais são fabricados em uma temperatura relativamente baixa (1100 e 1200 °C);

(iii) os materiais compósitos cerâmicos ferroelétricos KSN – CuO apresentam microestruturas constituídas de defeitos (grãos *twins*) e interfaces (contornos de grãos); fases nanoestruturadas nucleadas em essência junto aos contornos de grãos e são heterogêneas tanto na composição quanto na sua morfologia;

(iv) os materiais compósitos cerâmicos ferroelétricos nanoestruturados KSN – CuO apresentam microestruturas constituídas grãos *twins* ou nano-domínios inferindo características de materiais ferroelétricos relaxores;

(v) materiais compósitos cerâmicos KSN – 1,0 % CuO apresentam características de materiais fluorescentes devido a inserção de íons cobre na matriz KSN;

(vi) os materiais compósitos cerâmicos ferroelétricos nanoestruturados KSN – CuO são candidatos potenciais para diversas aplicações industrial desde sistema simples de ignição de uso doméstico/industrial até aplicações na área de telecomunicações avançadas (sistemas fotônicos) e em sistemas fotovoltaicos;

(vii) os materiais compósitos cerâmicos ferroelétricos nanoestruturados KSN – CuO apresentam características de condutividade iônica e eletrônica (condutividade misturada), esta característica insere também esses materiais compósitos em aplicações na área de condutores iônicos rápidos (*fast ionic conductors*), por exemplo, materiais pára células combustíveis (*SOFC*), tecnologia de sensores e etc.;

(viii) os materiais compósitos cerâmicos ferroelétricos nanoestruturados KSN – CuO, objetos da presente invenção, pertencem a uma classe nova de materiais ferroelétricos TTB e é um material com características ferroelétricas, piezelétricas, piroelétricas, eletro - ópticas e semicondutoras e, portanto, são materiais em condições de substituir os sistemas PZTs nos seus aplicativos usuais;

A maioria dos trabalhos teóricos e estudos experimentais das propriedades fundamentais dos materiais ferroelétricos são realizados com cristais simples grandes. Contudo, o uso de materiais policristalinos ou materiais cerâmicos é de grande importância, pois possibilita a fabricação de materiais dentro de um amplo intervalo de composições, podendo então ajustar suas propriedades em função de aplicações industriais específicas. Ainda, materiais policristalinos contêm a presença de contornos de grãos (interfaces) e essas regiões têm implicações práticas importantes. Pois é conhecido que o aumento da condutividade é consequência de formação de regiões com concentrações altas de cargas iônicas junto aos contornos de grãos. Assim, espera-se um aumento na condutividade em sistemas de alta densidade de interfaces ou de contornos de grãos, por exemplo, em materiais nanoestruturados.

Cerâmica ferroelétrica é um agregado de grãos constituídos de cristais ferroelétricos simples (cristalitos) com dimensões típicas entre 0,5 e 50 μm. Além disto, é importante destacar que o processo de fabricação dos materiais compósitos cerâmicos, objeto também desta invenção, é bem mais simples do que as técnicas usuais de crescimento de cristais.

O presente pedido de patente de invenção se insere no desenvolvimento de uma tecnologia de processamento simples e de baixo custo que possa ser utilizada em escala industrial para produção de materiais compósitos cerâmicos ferroelétricos nanoestruturados à base do óxido KSN dopados com CuO.

CARACTERÍSTICAS INOVADORAS DO PROCESSO OTIMIZADO DE FABRICAÇÃO DE CERÂMICAS NANOESTRUTURADAS À BASE DO ÓXIDO NIOBATO DE ESTRÔNCIO E POTÁSSIO COM INSERÇÃO DE ÍONS COBRE VIA SINTERIZAÇÃO ADITIVADA COM ÓXIDO DE COBRE SEGUNDO A INVENÇÃO: o processo de fabricação é fundamentado em sinterização convencional (mistura de óxido), o qual é um método simples e barato e bastante utilizado para produção de materiais compósitos cerâmicos. Exceto a moagem (moinho do tipo atritor), os equipamentos utilizados são simples e o próprio processo de sinterização também é simples, ou seja, sem uso de pressão e sem controle de atmosfera (realizada em ar). A obtenção de materiais compósitos cerâmicos nanoestruturados está relacionada com características que foram agregadas ao processo de fabricação: uso de pós nanoestruturados obtidos em moinho de alta energia, formação de uma reação *in situ* dos óxidos de cobre (CuO/Cu_2O) durante o processo de sinterização e o uso de uma taxa de resfriamento lenta. Assim, em função da composição do CuO e da temperatura de sinterização, fases líquidas reativas distintas são formadas que favorecem a formação de defeitos atômicos específicos na rede cristalina dos diversos materiais

compósitos cerâmicos fabricados. Portanto, além de materiais com densidade superior ao material cerâmico KSN puro, o uso dos óxidos de cobre (CuO/Cu_2O), preferencialmente o óxido de cobre II pesquisado nesta invenção, associado com as condições de sinterização resulta em materiais compósitos cerâmicos ferroelétricos nanoestruturados com microestruturas distintas. Ou seja, introduz a formação de defeitos do tipo macla (cristais *twins*), fases nanocristalinas e interfaces (contornos de grãos). É conhecido da literatura que fases nanocristalinas proporcionam propriedades singulares em relação aos materiais convencionais, por exemplo, melhoria nas propriedades elétricas e ópticas é esperada. Ainda essas fases nanocristalinas podem ter outra estrutura cristalina (hexagonal tungstênio bronze e/ou ortorrômbica tungstênio bronze); a formação de mais de uma fase no sistema é uma das características presentes nos materiais ferrolétricos relaxores. Portanto, os materiais compósitos cerâmicos KSN – CuO constituem em uma classe nova de materiais ferroelétrico com características inovadoras.

Caracterizações pertinentes aos materiais compósitos cerâmicos ferroelétricos nanoestruturados KSN – CuO são: as propriedades dielétricas (constante dielétrica (ε′), perdas dielétricas (ε′′), fator Q) são investigadas na faixa de freqüência de 100 Hz a 100 MHz. A condutividade dielétrica pode ser derivada a partir dos dados das propriedades dielétrica e perdas dielétricas. Espectroscopia de impedância complexa (CIS) é utilizada para caracterizar o comportamento elétrico dos sistemas cerâmicos, ou seja, avaliar contribuições dos grãos e contornos de grãos nas propriedades de transporte. Os parâmetros de impedância são avaliados em um amplo intervalo de frequência (10^2 a 10^6 Hz) em diferentes temperaturas. Propriedades piezelétricas [constante piezelétrica (d31), fator de acoplamento eletromecânico (k31) e fator de qualidade mecânica (Qm)] são determinadas pelo método ressonante – antirressonante. Propriedades ópticas são avaliadas por espectroscopia de UV – Vis e por espectroscopia de

fotoluminescência. A espectroscopia de fóton elétron (XPS) é utilizada nas caracterizações dos materiais compósitos ferroelétricos nanoestruturados visando determinar o estado de oxidação dos íons cobre nas superfícies dos materiais compósitos fabricados.

De forma resumida, a invenção reporta uma classe nova de materiais compósitos ferroelétricos nanoestruturados à base do óxido niobato de estrôncio e potássio (KSN) utilizando os óxidos de cobre (CuO/Cu_2O), preferencialmente o óxido de cobre II (CuO), como aditivo promotor do processo de sinterização; o produto é caracterizado pela inserção de íons cobre na rede cristalina da matriz KSN e a estrutura tetragonal tungstênio bronze (TTB) é mantida nos materiais. Esses materiais ferroelétricos têm diversas aplicações de interesse industrial (atuadores, sensores, transdutores e etc.). A presente invenção ainda propõe um processo para a obtenção desses materiais, o qual é caracterizado por um processo de fabricação simples e de baixo custo.

DESCRIÇÃO DAS FIGURAS

A invenção será descrita em seus detalhes para melhor compreensão do presente pedido de invenção e as seguintes Figuras são apresentadas:

Figura 1: representação esquemática de óxidos com estrutura TTB;

Figura 2: apresenta o diagrama do processo de fabricação dos materiais compósitos cerâmicos ferroelétricos nanoestruturado KSN – CuO em suas várias etapas;

Figura 3: apresenta o fluxograma do processo de calcinação da fase KSN;

Figura 4: apresenta o fluxograma do processo de sinterização dos materiais compósitos cerâmicos ferroelétricos nanoestruturados KSN – CuO;

Figura 5: apresenta as imagens de força atômica (AFM) do material compósito cerâmico ferroelétrico nanoestruturdo KSN dopada com 0,5% CuO e sinterizada a 1200 °C;

Figura 6: apresenta as imagens de força atômica (AFM) do material compósito cerâmico ferroelétrico nanoestruturado KSN dopada com 0,5% CuO e sinterizada a 1200 °C. A imagem AFM é modificada por um programa de imagem (Image Pro-Plus) para destacar as regiões de contornos de grãos;

Figura 7: apresenta as imagens de força atômica (AFM) do material compósito cerâmico ferroelétrico nanoestruturado KSN dopado com 1,0 % CuO e sinterizado a 1100 °C;

Figura 8: apresenta as imagens de força atômica (AFM) do material compósito cerâmico ferroelétrico nanoestruturado KSN dopado com 1,0% de CuO e sinterizado a 1100 °C, nas quais constata-se a formação de fases nanoestruturadas nucleadas em essência junto aos contornos de grãos. As imagens são modificadas utilizando um programa de imagem (Image Pro-Plus);

Figura 9: apresenta as imagens de força atômica (AFM) do material compósito cerâmico ferroelétrico nanoestruturado KSN dopado com 1,0 % CuO e sinterizado a 1200 °C;

Figura 10: apresenta os espectros de difração de raios – X do material cerâmicos KSN puro e dos materiais compósitos cerâmicos ferroelétrico nanoestruturado KSN – CuO;

Figura 11: apresenta as fotografias dos materiais compósitos cerâmicos: (a) material cerâmico KSN sem dopante, (b) compósito cerâmico ferroelétrico nanoestruturado KSN – 0,5 % CuO e (c) compósito cerâmico ferroelétrico nanoestruturado KSN – 1,0 % CuO. Condições de sinterização: aquecimento desde a temperatura ambiente até 350°C (taxa 3 ° min^{-1} e patamar de 3 h) em seguida aquecimento até 1200 °C (taxa 5 ° min^{-1} e patamar de 5 h), atmosfera não controlada (ar);

Figura 12: apresenta as curvas da densidade em função das composições investigadas dos diversos compósitos cerâmicos ferroelétricos nanoestruturado KSN – CuO fabricados em diversas temperaturas. Condições de sinterização: aquecimento desde a temperatura ambiente até 350°C (taxa 3 ° min^{-1} e patamar de 3 h) em seguida aquecimento até 900, 980, 1000, 1100 e 1200 °C, taxa 5 ° min^{-1} e patamar de 5 h, atmosfera não controlada (ar);

Figura 13: apresenta a imagem de microscopia óptica (MO) do material cerâmico KSN sem dopante e sinterizado a 1200 °C, seção transversal (aumento 100x);

Figura 14: apresenta a imagem microscopia óptica (MO) do material compósito cerâmico ferroelétrico nanoestruturado KSN dopado com 0,5% CuO e sinterizado a 1200 °C, seção transversal (aumento 100x);

Figura 15: apresenta a imagem de microscopia óptica (MO) do material compósito cerâmico ferroelétrico nanoestruturado KSN dopado com 1,0 % CuO e sinterizado a 1100 °C, seção transversal (aumento 100x);

Figura 16: apresenta a imagem de microscopia óptica (MO) do material compósito cerâmico ferroelétrico nanoestruturado KSN dopado com 1,0 % CuO e sinterizado a 1200 °C, seção transversal (aumento 100x);

Figura 17: apresenta o espectro de energia dispersiva (EDS) de uma partícula esférica nanoestruturada junto ao contorno de grão do material cerâmico compósito ferroelétrico nanoestruturado KSN dopado com 1,0% de CuO e sinterizado a 1100 °C;

Figura 18: apresenta as imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) do material compósito cerâmico ferroelétrico nanoestruturado KSN – 0,5% CuO e sinterizado a 1200 °C;

Figura 19: apresenta os espectros de espalhamento Raman dos materiais compósitos cerâmicos ferroelétricos nanoestruturados: (a) material cerâmico KSN sem dopante, o espectro apresenta bandas características dos

materiais niobato TTB e temperatura final de sinterização é igual a 1200 °C; (b) material compósito cerâmico KSN dopado com 1,0% CuO e sinterizado a 1100 °C, característica de fluorescência é constatada;

Figura 20: apresenta as imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) do compósito cerâmico ferroelétrico nanoestruturado KSN – 1,5% CuO.

DESCRIÇÃO DETALHADA

As **"Cerâmicas nanoestruturadas à base do óxido niobato de estrôncio e potássio com inserção de íons cobre e Processo otimizado de fabricação de cerâmicas nanoestruturadas à base do óxido niobato de estrôncio e potássio com inserção de íons cobre via sinterização aditivada com óxido de cobre",** objeto desta solicitação de Patente de Invenção, consistem na obtenção de materiais compósitos cerâmicos ferroelétricos nanoestruturados com estrutura tetragonal tungstênio bronze (TTB) à base do óxido niobato de estrôncio potássio via sinterização aditivada com óxido de cobre, preferencialmente o óxido de cobre II (CuO), obtendo materiais compósitos cerâmicos ferroelétricos semicondutores.

O óxido KSN é um dos materiais ferroelétricos com grande potencial para substituir os sistemas PZT, entretanto a desvantagem desse óxido é que a temperatura comum de sinterização está entre 1300 a 1550 °C. A partir desse conhecimento, a inventora explora o princípio de sinterização via fase líquida, pois é um método vantajoso que não exige sistemas sofisticados e é bastante utilizado na fabricação de materiais metálicos ou cerâmicos.

Para tanto, a inventora utiliza conhecimentos preexistentes da literatura, considerando que os óxidos de cobre (CuO/Cu_2O), preferencialmente o óxido de cobre II (CuO), é um excelente promotor de sinterização de diversos óxidos cerâmicos e apresenta propriedades singulares (diamagnetismo, semicondutividade tipo – p, atividades catalíticas). Ainda, CuO está inserido no

desenvolvimento de materiais supercondutores em altas temperaturas. Portanto, o óxido de cobre II (CuO) é utilizado como aditivo promotor do processo de sinterização do óxido KSN, cujo objetivo é obtenção de materiais compósitos cerâmicos de densidade alta em temperaturas inferiores à temperatura reportada na literatura para oxido KSN entre 1300 a 1550°C.

Os materiais compósitos cerâmicos dopados com 0,5 % CuO e sinterizados a 1200 °C são compostos por uma microestrutura constituída de grãos preferencialmente na ordem de 1 a 14 μm, constituídos por depressões centrais com profundidades variáveis e na imagem de microscopia de força atômica (AFM) apresenta uma profundidade de até aproximadamente 103 nm e bordas côncavas regulares (região de contorno de grão). Ainda, a microestrutura contém grãos constituídos de subestruturas nanométricas regulares em arranjos na forma de "pilares" (cristalitos), arranjos nanoestruturados no formato cilíndrico (tubos) na região de contornos de grãos e fases nanoestruturadas são nucleadas junto aos contornos de grãos. Contornos de grãos limpos também são observados (Figuras 5 e 6).

Os materiais compósitos cerâmicos dopados com 1,0 % CuO e sinterizados a 1100 °C são compostos por uma microestrutura constituída de grãos preferencialmente na ordem de 1 a 6 μm, constituídos por depressões centrais com profundidades variáveis e na imagem AFM apresenta uma profundidade de até 170 nm aproximadamente e bordas côncavas regulares (contornos de grãos). Ainda, contém grãos esferoidais na ordem de 2,5 μm e esses grãos são constituídos de subestruturas nanométricas regulares formando arranjos peculiares em camadas (Figura 7). Fases nanoestruturadas são nucleadas junto aos contornos de grão e são distintas quanto à sua morfologia e composição e, contornos de grãos limpos também são observados (Figura 8).

Os materiais compósitos cerâmicos dopados com 1,0 % CuO e sinterizados a 1200 °C são compostos por uma microestrutura constituída de

grãos preferencialmente na ordem de 1 a 6 μm e essas depressões centrais não são tão intensas e contém subestruturas nanométricas no formato cilíndrico (tubos) nucleadas em essência junto aos contornos de grãos (Figura 9).

Outra característica importante da presente invenção é que as microestruturas são formadas por reações que ocorrem *in situ* referentes ao óxido de cobre II durante o processo de sinterização ou são favorecidas por essas reações.

Os materiais obtidos através da invenção são materiais à base do óxido KSN (matriz) com inserção de íons cobre na estrutura cristalina da matriz, do ponto de vista macroscópico, a estrutura tetragonal tungstênio bronze (TTB) é mantida nos materiais, conforme resultados de difratometria de raios – X (DRX – Figura 10).

Os materiais compósitos cerâmicos à base do niobato de estrôncio e potássio aditivados com CuO são densos e as microestruturas resultantes são distintas em função: (i) teor CuO (aditivo de sinterização) e (ii) temperatura de sinterização. A taxa de resfriamento lenta utilizada também influencia nas microestruturas dos materiais compósitos cerâmicos. Parâmetros do processo de calcinação dos pós, por exemplo, o fluxo de oxigênio, temperatura de calcinação e taxa de aquecimento influenciam nas microestruturas finais dos materiais. Desta forma, variações dos parâmetros de fabricação e composição do dopante resultam em materiais com microestruturas diferentes. Essa é uma característica importante, pois diversas aplicações de engenharia são dependentes das microestruturas (resistência mecânica, constante dielétrica e condutividade elétrica). Ou seja, é possível fabricar materiais em função de uma aplicação específica e materiais cerâmicos ferroelétricos semicondutores estão inseridos em uma ampla classe com aplicações tecnológicas relevantes.

Os materiais compósitos cerâmicos dopados com 0,5 e 1,0 % CuO (percentagem em massa) quando sinterizados em uma determinada temperatura

e condições específicas apresentam microestruturas distintas, as quais são constituídas de interfaces com uma engenharia singular e interessante (contornos de grãos). É conhecido que a região de contorno de grão possui alta concentração de defeitos atômicos e resulta em melhoria de determinadas propriedades, por exemplo, transporte de massa, propriedades ópticas, propriedades elétricas e outras. Em geral, os materiais compósitos cerâmicos dopados com CuO têm a formação de grãos com uma superfície com padrões regulares nanonestruturados, formação de defeito tipo maclas (cristais *twins*), formação de partículas nanoestruturadas nucleadas em essência junto aos contornos de grãos, grãos lamelares e grãos constituídos de subestruturas nanoestruturadas na forma de "pilares" e grãos nanoestruturados no formato cilíndricos (tubos); essas características são constatadas nas imagens de microscopia de força atômica (AFM) dos materiais compósitos cerâmicos ferroelétricos que compõem esse pedido de patente de invenção e essas características são evidenciadas nas Figuras 4, 5, 6, 7 e 8.

A Figura 11 apresenta as fotografias dos materiais obtidos através do processo fabricação, ambos são objetos da invenção. A Figura 11a apresenta a fotografia do material cerâmico à base do óxido KSN sem dopante quando sinterizado a 1200°C, fotografias do material cerâmico KSN dopados com 0,5 e 1,0 % CuO e sinterizados a 1200 °C estão apresentadas nas Figura 11b e 11c, respectivamente.

A Tabela I apresentada no final desse relatório reporta algumas das características desses materiais compósitos cerâmicos e na Figura 12 tem as curvas de densidade dos materiais compósitos KSN – CuO sinterizados em diversas temperaturas em função das composições investigadas. Os materiais dopados com CuO têm densidade superior em relação à cerâmica KSN sem dopante, sendo que os materiais compósitos cerâmicos KSN dopados com 1,0 % CuO apresentam densidades mais altas entre os materiais compósitos cerâmicos

fabricados. Ainda quando a temperatura de sinterização utilizada é 1100 °C resulta em materiais com densidade compatíveis para aplicações comerciais; esta temperatura é bem inferior a temperatura reportada para a cerâmica KSN obtida por sinterização convencional (1300 °C a 1550 °C). A relevância desses materiais compósitos cerâmicos ferroelétricos nanoestruturados KSN – CuO está na microestrutura obtida, sendo constituída de fases nanocristalinas, defeitos do tipo macla (cristais *twins*) e interfaces (contornos de grãos) com uma engenharia singular.

Outra característica relevante desses materiais é o fato de não conter trincas, esse tipo de defeito é comum no material cerâmico KSN. Essa característica pode ser observada nas imagens de microscopia óptica (MO) das seções transversais (aumento 100x) do material cerâmico KSN sem dopante (Figura 13), do material compósito cerâmico KSN – 0,5 % CuO sinterizado a 1200 °C (Figura 14), material compósito cerâmico KSN – CuO 1,0 % CuO sinterizado a 1100 °C (Figura 15) e material compósito cerâmico KSN – CuO 1,0 % CuO sinterizado a 1200 °C (Figura 16). Quando o óxido KSN é dopado com 1,0 CuO e sinterizado a 1200 °C observa-se crescimento de grãos anormais (Figura 16). A literatura reporta que cerâmicas ferroelétrica à base do óxido titanato de Bário ($BaTiO_3$) dopada com um dopante doador à base de lantânio e uso de outros aditivos de sinterização: (i) excesso de óxido de bário (BaO), (ii) excesso de óxido de bário e dióxido de silício (SiO_2) e (iii) excesso de óxido bário e óxido de boro (B_2O_3). Os resultados mostram que quando o óxido $BaTiO_3$ dopado com um composto à base de lantânio e sinterizado na presença de SiO_2 e B_2O_3 crescimento de grãos anormais são constados nas microestruturas e comportamento semicondutor é atribuído aos materiais cerâmicos. Porém, quando o titanato de bário foi dopado apenas com o composto à base do óxido de lantânio e óxido de bário, a microestrutura resultante apresenta

crescimento de grãos normais e o material cerâmico apresenta característica isolante [Drofenik, M., et al., J. AM Ceram. Soc., 653 – 660, (2002), 85 – 3].

As microestruturas dos materiais compósitos cerâmicos KSN – CuO são desenvolvidas ou favorecidas em função de reações que ocorrem *in situ* referentes ao óxido de cobre II durante o processo de sinterização. Os principais fenômenos térmicos relacionados com o óxido de cobre II são descritos nas seguintes reações e estão de acordo com diversos resultados da literatura:

Reação de redução em 1050 °C

$$2CuO \rightarrow Cu_2O + 0{,}5O_2 \qquad (1)$$

Fusão do óxido do Cu_2O em torno de 1147 °C

$$Cu_2O_{(s)} + O_{2(g)} \rightarrow Líquido \qquad (2)$$

Fusão congruente do Cu_2O em torno de 1247 °C

$$Cu_2O_{(s)} \rightarrow Cu_2O_{(l)} \qquad (3)$$

Resultados experimentais de sinterização permitem inferir que em uma temperatura baixa (960 a 980 °C, aproximadamente) já tem a formação de fase líquida que beneficia o processo de densificação e formação exclusiva de íons Cu^{2+}. Enquanto que, em 1050°C aproximadamente, ocorre o processo de redução do óxido cobre II levando a formação de íons Cu^{+} no sistema. Formação de fase líquida está associada à fusão do óxido de Cobre I ($Cu_2O_{(s)} + O_{2(g)} \rightarrow Líquido$) em 1147 °C, aproximadamente. Íons cobre estão presentes tanto na forma de íons Cu^{+} ou na forma de íons Cu^{++} ou ainda uma mistura desses íons coexiste durante o processo de sinterização, pois a reação de redução é incompleta na presença de oxigênio (reação 1). Dessa forma, formação de fase líquida no sistema deve ocorrer principalmente por: (i) interação dos elementos constituintes da fase KSN com o óxido de cobre em

uma temperatura baixa (960 a 980 °C) e/ou (ii) formação de um líquido eutético entre os óxidos de cobre (CuO – Cu_2O), formando assim uma fase líquida distinta no sistema KSN – CuO e (iii) fusão de fases líquida formadas devida a reação 2 em 1147 °C, aproximadamente. A fusão congruente do Cu_2O ocorre em torno de 1247 °C e do CuO ocorre em torno de 1326 °C.

Portanto, em função da composição do teor de óxido de cobre II e da temperatura do processo de sinterização fases líquidas distintas são formadas no sistema durante o processo de sinterização, resultando assim em microestruturas distintas.

Reação de defeitos estequiométricos não muda a composição química do cristal, nesse tipo de defeito não há transferência de massa através das interfaces do cristal. Os principais tipos de defeitos estequiométricos são: defeitos de Schottky, defeitos de Frenkel e desordem anti-estrutura (íons que estão em posições invertidas). Defeitos de Schottky inserem um par de vacâncias (vacância aniônica e catiônica) na estrutura cristalina, enquanto que defeitos de Frenkel inserem uma vacância, portanto, um íon na posição regular da rede migra para posição intersticial.

Reação de defeitos não estequiométricos, a composição do cristal muda em função de uma reação. Ou seja, em uma reação não estequiométrica há transferência de massa através dos contornos de grãos do cristal. O equilíbrio de um sólido iônico com atmosfera gasosa tem um efeito significante sobre a estrutura de defeitos, principalmente para os óxidos com valença variáveis (CuO, NiO, Fe_3O_4, CoO e outros).

Em uma determinada temperatura e composição, o óxido deve estar em equilíbrio com uma pressão parcial de oxigênio. Contrariamente, o cristal forneceria ou retiraria oxigênio até que o equilíbrio seja restabelecido. A formação de defeitos não estequiométricos devida a uma reação de redução

(liberação de O_2) introduz de forma predominante vacâncias de oxigênio na rede cristalina e liberação de elétrons que estão associados com os íons O^{2-}, a reação redução é descrita da seguinte forma:

$$O_O^x \leftrightarrow \frac{1}{2}O_2(g) + V_O^{\bullet\bullet} + 2e' \quad (4)$$

Em uma reação de oxidação ocorre o consumo de vacâncias de oxigênio, neutralizando as cargas pela combinação com os elétrons, gerando perdas de elétrons denominados de buracos (*hole*) na banda de valença dos cátions e tem a seguinte reação:

$$\frac{1}{2}O_2(g) + V_O^{\bullet\bullet} \leftrightarrow O_O^x + 2h^{\bullet} \quad (5)$$

O equilíbrio da reação oxidação/redução do CuO durante o processo de sinterização ocorre em 1050 °C. É inferido que para a composição 1,0 % CuO, uma fase líquida peculiar é formada no sistema devido uma reação eutética entre os óxidos CuO e Cu_2O, esta fase líquida tem uma boa molhabilidade que assiste o processo de dissolução – solução e beneficia o processo de densificação. Para a temperatura de sinterização de 1200 °C, maior quantidade de fase líquida é formada e crescimento de grãos anormais é favorecido. Defeitos distintos são introduzidos na rede cristalina dos materiais compósitos cerâmicos ferroelétricos nanoestruturados KSN – CuO em função tanto da composição do dopante (defeitos extrínsecos) quanto em função da temperatura do processo de sinterização (defeitos intrínsecos).

Defeitos extrínsecos são formados por: (i) reações não estequiométricas relacionadas com o processo de oxidação – redução do óxido de cobre II, levando a formação de ambos os óxidos de cobre (Cu_2O e CuO) durante o processo de sinterização e (ii) defeitos de substituição ou intersticial,

pois CuO é um dopante aliovalente ou isovalente, depende de qual sítio do óxido KSN ocorre a incorporação de íons cobre e da própria valença desses íons (Cu^{2+} ou Cu^{+}). O termo dopante aliovalente é utilizado para descrever um soluto na qual a valença do cátion é diferente do cátion hospedeiro. Se a valença do dopante é maior do que o cátion da matriz, o soluto é referido como dopante doador (condutividade tipo *n*). Quando a valença do dopante é menor do que o cátion da matriz, o termo dopante aceptor é utilizado (condutividade tipo *p*). Cabe ressaltar que a matriz KSN permite a inserção de diversos íons na sua rede cristalina sem ocorrer perdas das características ferroelétricas. A literatura reporta que os sítios C e os sítios M podem ser ocupados por íons Cu^{2+} [Simon & Ravez, C. R. Chime, 1268 – 1276, (2006), 9]. Os sítios C e M estão reportados na Figura 1 do presente pedido de patente de invenção; o sítio M está relacionado com octaedros NbO_6 distorcidos e sítios C são vazios para estequiometria $KSr_2Nb_5O_{15}$. O elemento químico Nb tem raio iônico de 0,69 Å e eletronegatividade de 1,6 e o elemento químico Cu tem raio iônico de 0,74 Å e eletronegatividade de 1,9; portanto, fundamentado nesses parâmetros físicos, íons cobre pode ocupar o sítio M da rede cristalina do óxido KSN. A coexistência de dois tipos de íons catiônico nesse sítio é característica principal para obtenção de materiais do tipo ferroelétrico relaxor.

Os resultados de espectroscopia de energia dispersiva (EDS) mostram que os materiais compósitos cerâmicos ferroelétricos nanoestruturados KSN – CuO e KSN pura apresentam variações no teor de oxigênio, sendo que a região de contorno de grão é mais rica em oxigênio do que o centro do grão nos diversos materiais compósitos cerâmicos investigados. O compósito cerâmico KSN – 0,5 % CuO tem a razão O:Nb inferior ao material cerâmico KSN puro, as razões O:Nb são 2,23 e 5,22 respectivamente. Já o compósito cerâmico KSN – 1,0 % CuO tem a maior razão O:Nb, sendo igual 7,85 e os cristais esféricos nanoestruturados nucleados em essência junto aos contornos de grãos são mais

ricos em íons cobre (Figura 17). Os resultados de EDS mostram que o compósito cerâmico KSN – 1,0 % CuO é deficiente em íons Nb^{5+} quando comparado com os demais materiais desenvolvidos. Íons cobre foram detectados nos grãos maiores no limite da técnica nos diversos compósitos cerâmicos fabricados. As imagens de força atômica (AFM) do material cerâmico KSN – 1,0 % CuO sinterizado a 1100 °C (Figura 8) mostra que a morfologia dessas nanoestruturas é distinta. As imagens AFM são modificadas por um programa de imagem (Image Pro-Plus M) com objetivo de destacar detalhes das fases nanoestruturadas.

Os resultados de microscopia eletrônica de varredura para o material compósito cerâmicos KSN dopados com 0,5 % CuO mostram que os grãos maiores apresentam alta razão de aspecto (Figura 18) e há uma maior tensão na rede cristalina devida à variação de microdeformações nos grãos, justificando o alargamento e assimetria dos picos de difração desse material cerâmico (Figura 10). Em ambos os materiais compósitos cerâmicos KSN sem dopante e KSN dopada com CuO, apenas a estrutura cristalina tetragonal tungstênio bronze (TTB) é identificada nos respectivos difratogramas.

A reatividade do pó precursor KSN dopado com CuO é investigada por meio de análise térmica diferencial (DTA) e os resultados mostram que a curva DTA dos materiais compósitos cerâmicos KSN – CuO são distintas em função do teor de óxido de cobre. Para o material cerâmico KSN – 0,5 % CuO, a curva tem um deslocamento maior em relação às demais curvas (pó da fase KSN pura e pó da fase KSN dopado com 1,0 % CuO) e esse desvio inicia em 800 °C, aproximadamente e mesmo após 1200 °C, o processo é caracterizado por liberação de calor (processo exotérmico). Enquanto que o pó precursor do óxido KSN puro e quando dopado com 1,0 % CuO ocorre absorção de energia em 1200 °C, ou seja, características de processos endotérmicos são evidenciadas. Estes resultados mostram que os mecanismos de formação de defeitos e/ou

crescimento de grãos são distintos e dependem da concentração do CuO [Vieira, D. C. et al., Química Nova, 1704 – 1709, (2009), 32 – 7].

Fundamentando-se nos resultados obtidos, diversos tipos de defeitos são formados nos materiais compósitos cerâmicos KSN – CuO. Defeitos intersticiais do tipo Frenkel (cátions intersticiais e vacâncias catiônicas) são formados nos materiais compósitos cerâmicos KSN – 0,5% CuO em função da temperatura de sinterização (defeitos intrínsecos). Defeitos não estequiométricos em função da reação redução do CuO durante o processo de sinterização e/ou substituição também são formados.

Em uma reação de redução forma-se um composto deficiente de oxigênio ($MO = MO_{1-\delta} + \delta O_2$). Nesse tipo de defeito são os átomos de oxigênio que são retirados da rede (e não os íons), formando vacâncias de oxigênio com dois elétrons (vacâncias de oxigênio neutras), as quais são facilmente ionizadas, portanto, vacâncias com uma carga simples e vacâncias com uma carga dupla são geradas na rede cristalina. Esses defeitos permitem inserir que o material compósito KSN – 0,5% CuO apresenta características de bons condutores iônicos (baterias, células combustíveis e tecnologia de sensores).

No material cerâmico KSN – 1,0 % CuO em função da temperatura predomina defeitos intrínsecos denominados "Schottky" [Vieira, D. C. et al., Química Nova, 1704 – 1709, (2009), 32 – 7]. Esse tipo de defeito gera quantidades iguais de vacâncias catiônicas e aniônicas na matriz e cristais perfeitos são gerados na superfície externa do cristal. A formação de fases nanoestruturadas nucleadas em essência junto aos contornos de grãos desses compósitos cerâmicos é atribuída aos íons gerados na superfície. Em função de maior teor de fase líquida presente, a reação de oxidação – redução do CuO está em equilíbrio (*reação global de defeitos* $\leftrightarrow e' + h^{\bullet}$) ou ainda, a reação de oxidação é favorecida. Portanto, tanto a formação de defeitos eletrônicos (elétrons e buracos) e formação do par vacância catiônica – vacância aniônica (defeito

Schottky) introduz característica específica aos materiais compósitos em termos de absorção de luz. Característica de fluorescência observada para os materiais compósitos cerâmicos ferroelétricos KSN – 1,0 % CuO sinterizados a 1100 e 1200 °C é atribuída em função desses defeitos específicos. Ainda, esse material compósito apresenta característica de material ferroelétrico relaxor.

Portanto, a reação de equilíbrio dos íons $Cu^{2+} + e' \leftrightarrow Cu^{+}$ que ocorre durante o processo de sinterização do óxido KSN impõe uma regra fundamental na formação de defeitos atômicos, resultando em microestruturas distintas com aplicações industriais também diferentes. Ainda, defeitos iônicos e eletrônicos resultam em materiais com condutividade misturada, esta característica insere esses materiais compósitos cerâmicos ferroelétricos nanoestruturados KSN – CuO em aplicações como condutores iônicos misturados (sólidos iônicos).

A partir de estudos científicos associados aos resultados experimentais obtidos na presente invenção (conforme Figuras anexas), as seguintes características relevantes dos materiais compósitos cerâmicos ferroelétricos KSN – CuO são apresentadas: (i) obtenção de materiais compósitos cerâmicos densos em temperaturas inferiores à temperatura reportada na literatura para o material cerâmico à base do óxido KSN puro e apresentam grãos lamelares característicos de materiais ferroelétricos; (ii) material cerâmico com característica de fluorescência, resultados obtidos de espectroscopia de espalhamento Raman (Figura 19), inserindo aplicações de tecnologia avançada, por exemplo, em sistemas integrados fotônicos e sistemas fotovoltaicos; (iii) outras aplicações pertinentes aos materiais ferroelétricos e/ou semicondutores; (iv) características de materiais com condutividade iônica e eletrônica, inserindo os materiais em aplicações de condutores iônicos rápidos (*fast ionic conductors*): células combustíveis (SOFC), sensores e outras; (v) o material compósito cerâmico ferroelétrico nanoestruturado KSN – 1,0 % CuO apresenta característica de material ferroelétrico relaxor; (vi) substância não

tóxica e (vii) processo de fabricação simples e barato, possibilitando a produção desses materiais em escala industrial em diversos formatos.

O pedido de invenção de patente refere-se aos seguintes materiais compósitos cerâmicos ferroelétricos nanoestruturados: (i) materiais compósitos cerâmicos ferroelétricos nanoestruturados KSN – 0,5 % CuO sinterizados a 1200 °C e, (ii) materiais compósitos cerâmicos ferroelétricos nanoestruturados KSN – 1,0 % CuO sinterizados a 1100 e 1200 °C. Ainda outras composições apresentam também características desejáveis, por exemplo, densidade e resistência mecânica superior ao material cerâmico sem dopante: (iii) materiais compósitos cerâmicos ferroelétricos KSN – CuO quando dopados com 1,5 e 2,0 % CuO, porém a formação de outra fase no sistema cerâmico KSN – CuO é perceptível (Figura 20); (iv) materiais compósitos cerâmicos ferroelétricos KSN – CuO fabricados a 980 °C com densidade superior ao material cerâmico KSN puro (3,47 g cm^{-3}), enquanto que os materiais compósitos cerâmicos KSN – 0,5 % e 1,0 % CuO apresentam densidades 3,82 g cm^{-3} e 4,16 g cm^{-3}, respectivamente. Em geral, os materiais compósitos dopados apresentam resistência mecânica melhorada em relação ao material cerâmico KSN sem dopante; sendo que a resistência dos materiais é avaliada apenas de forma qualitativa. Portanto, o presente pedido de patente de invenção está relacionado com uma classe de materiais compósitos cerâmicos ferroelétricos nanoestruturados KSN – CuO com características microestruturais específicas e a sua metodologia de fabricação.

APLICAÇÃO INDUSTRIAL

Sistemas piezelétricos à base de titanato zirconato de chumbo (PZT) ainda são os materiais comerciais utilizados nos dias de hoje, mas serão proibidos por todos os países assim que novos materiais com substituição prática estejam disponíveis. De acordo com a presente invenção, compósitos cerâmicos ferroelétricos nanoestruturados à base do óxido niobato de estrôncio e potássio

(KSN) são candidatos potenciais para substituir os PZT e são materiais isentos de chumbo. Os materiais ferroelétricos são bastante utilizados na indústria eletrônica como substrato, capacitores, componentes piezelétricos, resistores, sensores, atuadores, transdutores e outras aplicações. Ainda, a maioria dos sistemas avançados de comunicação nos dias de hoje são híbridos (eletrônicos e ópticos). Contudo, há uma emergência por sistemas completamente fotônico e mais eficientes, os quais estão fundamentados em mecanismos ópticos integrados. Os materiais compósitos cerâmicos ferroelétricos nanoestruturados KSN – CuO apresentam características microestruturais (superfície) que permite inferir o uso desses materiais em sistemas avançados de comunicações (sistema fotônico); pois estudos recentes mostram maior absorção de luz para os materiais nanoestruturados, os quais são sistemas mais eficientes de conversão de energia. Esses materiais cerâmicos ferroelétricos nanoestruturados KSN – CuO apresentam condutividade iônica e eletrônica (condutividade misturada), atribuindo aos materiais aplicações como condutores iônicos rápidos (*fast ionic conductors*), por exemplo, células combustíveis (*SOFC*), membranas para separação de oxigênio e outras.

Os materiais compósitos cerâmicos ferroelétricos nanoestruturados KSN – CuO têm aplicações em diversos setores industriais: elementos piezelétricos, elementos piroelétricos, elementos ópticos não lineares (efeito eletro-óptico e elementos ópticos geração segundo harmônico).

PROCESSO DE FABRICAÇÃO

O pedido de invenção de patente refere-se também ao processo de fabricação desses novos materiais compósitos cerâmicos ferroelétricos nanoestruturados KSN – CuO, cuja descrição detalhada está exposta a seguir e melhor ilustrada no diagrama da Figura 2:

O processo otimizado de fabricação de cerâmicas nanoestruturadas à base do óxido niobato de estrôncio e potássio com inserção de íons cobre via

sinterização aditivada com óxido de cobre, consiste numa realização preferida da invenção, na etapa de mistura de óxido (1), particularmente dos óxidos $Nb_2O_5.5H_2O$ (2), K_2CO_3 (3) e $SrCO_3$ (4), seguindo-se a etapa de calcinação (5), incluindo a base $KSr_2Nb_5O_{15}$(6) e KSN com 0,5 ou 1,0% CuO (7), para posterior sinterização (8), nas diferentes temperaturas entre 980 °C a 1250 °C, que se associa aos blocos de caracterização (9) (MEV, DRX, PO, AFM) e (10) (MO, espectroscopia Raman, PE e dielétricas), sendo que PO é propriedades ópticas e PE é propriedades elétricas e as demais siglas são denominações usuais das técnicas de análises utilizadas.

Processo de fabricação dos materiais compósitos cerâmicos

O processo otimizado de fabricação de cerâmicas nanoestruturadas à base do óxido niobato de estrôncio e potássio com inserção de íons cobre via sinterização aditivada com óxido de cobre é fundamentado em sinterização convencional de materiais compósitos cerâmicos (mistura de óxido) e o princípio de sinterização fase líquida é explorado. O óxido de cobre II (CuO 96% – Nuclear) é utilizado como aditivo promotor do processo de sinterização. O processo de fabricação contém 3 etapas: 1ª etapa consiste na preparação do pó precursor da fase KSN; 2ª etapa consiste no processo de calcinação do pó precursor e 3ª etapa incide no processo de sinterização. Os fluxogramas do processo de calcinação dos pós precursor da fase KSN e do processo de sinterização estão apresentados na Figura 3 e 4, respectivamente.

1ª etapa – Preparação do pó precursor da fase KSN

O processo de moagem do pó precursor da fase cerâmica KSN é realizado por mistura mecânica de óxido em moinho de alta eficiência (moinho do tipo atritor). Os precursores da fase KSN são: o óxido de nióbio ($Nb_2O_5.5H_2O$ fornecido pela CCBM - Araxá, MG), o carbonato de potássio anidro (99% – Nuclear) e o carbonato de estrôncio (97% – Vetec). Os óxidos precursores da fase KSN são utilizados sem tratamento térmico, considerado

apenas o grau de pureza dos reagentes. Os precursores são pesados de acordo com estequiometria do óxido $KSr_2Nb_5O_{15}$ e após a pesagem dos pós-precursores da fase KSN, a mistura dos pós é moída, utilizando álcool isopropílico como meio de moagem a 1200 rpm, por 5 h, o volume de bolinhas de zircônia (meio de moagem) e de álcool utilizados foram aproximadamente 500 e 300 mL, respectivamente. Após moagem, os pós são secos a 105 °C em estufa simples por 24 h e desaglomerados em almofariz.

2ª etapa – Calcinação do pó precursor

O processo de calcinação tem as seguintes etapas: (i) tratamento térmico com duas etapas, taxas altas de aquecimento e atmosfera rica de oxigênio com um fluxo de 600 a 1000 mL min^{-1}. O ciclo térmico utilizado consiste em aquecimento desde a temperatura ambiente até 350 °C, com uma taxa de aquecimento de 15 °C min^{-1} e patamar de 120 min a 350 °C; em seguida, utiliza-se uma taxa de aquecimento de 20 °C min^{-1} até se atingir a temperatura entre 1200 a 1250 °C com patamar de 600 min; (ii) etapa de resfriamento, essa etapa é realizada de acordo com a queda natural da temperatura do forno com fluxo de O_2 de 600 a 1000 mL min^{-1} durante 10 h aproximadamente, essa etapa é caracterizada por resfriamento lento e (iii) após o resfriamento, os pós são desaglomerados e misturados manualmente em almofariz. O fluxograma desta etapa está apresentado na Figura 3.

3ª Etapa – processo de sinterização dos materiais compósitos cerâmicos ferroelétricos nanoestruturados

Os materiais compósitos cerâmicos podem ser fabricados com formas geométricas diferentes.

Para ilustrar a descrição deste pedido, a produção de pastilhas cerâmicas é exemplificada e consiste em duas etapas: 1ª etapa compreende a conformação das pastilhas da fase KSN dopada com óxido de cobre II (0,5 – 1,0

%, percentagem em massa) e a massa de cada pastilha é 0,7 g e a 2ª etapa consiste no processo de sinterização.

A conformação das pastilhas inclui as seguintes etapas: (i) após pesagem dos materiais nas respectivas proporções adiciona-se 25 mL de álcool isopropílico P. A e as misturas dos materiais são colocadas em um banho ultra-sônico por 25 min; (ii) após esse tempo, as suspensões dos pós são vertidas para placas de Petri e em seguidas são secadas em estufa simples a 105 °C por 24 h; (iii) após secagem, os pós são desaglomerados e homogeneizados manualmente em almofariz e (iv) pastilhas 10,00 mm x 1,91 mm são conformadas em uma prensa simples a 62 MPa.

O processo de sinterização inclui as seguintes etapas: (i) aquecimento até 550 °C com uma taxa de 3 °C min^{-1} e patamar de 3 h; em seguida aquecimento até a temperatura final de sinterização (960 a 1250 °C) com uma taxa de 5 °C min^{-1} durante 5 h; os ciclos de aquecimento são realizados em atmosfera não controlada (ar) e (ii) resfriamento, essa etapa é realizada com a queda natural da temperatura do forno sem controle da atmosfera (ar), porém caracterizada por uma taxa de resfriamento lenta. O fluxograma do processo de sinterização está apresentado na Figura 4.

A Tabela I exemplifica alguns resultados de densidade e de porosidade obtidos com os materiais compósitos cerâmicos sinterizados a 1200 °C. As condições de sinterização são: aquecimento desde a temperatura ambiente até 350°C (taxa 3 °C min^{-1} e patamar de 3 h) em seguida aquecimento até 1200 °C (taxa 5 °C min^{-1} e patamar de 5 h), o processo de sinterização completo é realizado sem controle da atmosfera (em ar).

Tabela I. Propriedades físicas dos materiais compósitos cerâmicos KSN CuO.

Materiais	Cor	ρ aparente(g/cm^3)	ρmássica(g/cm^3)	εaberta	εfechada
KSN	Branca	5,03	3,78	25,00	1,10
KSN + 0,5% CuO	Verde	4,98	4,47	10,30	0,02
KSN + 1,0% CuO	Preta	4,93	4,60	7,40	1,00

Porosidade aberta e fechada(ε) em percentagem. Densidade teórica da KSN = 4,98 g/cm^3.

REIVINDICAÇÕES

1) **"Cerâmicas nanoestruturadas à base do óxido niobato de estrôncio e potássio com inserção de íons cobre"**, consistindo na obtenção de materiais cerâmicos ferroelétricos com estrutura tetragonal tungstênio bronze (TTB) à base do óxido niobato de estrôncio e potássio (KSN), **CARACTERIZADO POR** sinterização fase líquida reativa do óxido niobato de estrôncio e potássio (KSN), sendo que os óxidos de cobre (CuO/Cu_2O) são utilizados como promotores do processo de sinterização, obtendo-se materiais compósitos cerâmicos ferroelétricos nanoestruturados à base do óxido KSN com inserção de íons cobre na rede cristalina da matriz KSN; características microestruturais distintas são obtidas em função do teor de CuO (0,25 a 2,0% - percentagem em massa); levando à formação de microestruturas com diferentes tamanhos de grãos, as quais são constituídas de fases nanocristalinas, defeitos do tipo macla (cristais *twins*), grãos com subestruturas nanométricas, arranjos regulares nanométricos em camadas e interfaces com uma engenharia singular (contornos de grãos denominados de bordas regulares) e os materiais compósitos cerâmicos ferroelétricos nanoestruturados KSN – CuO apresentam sinterabilidade superior em relação ao óxido KSN sem dopante na faixa de 960 a 1250 °C.

2) **"Cerâmicas nanoestruturadas à base do óxido niobato de estrôncio e potássio com inserção de íons cobre"**, de acordo com a reivindicação 1, **CARACTERIZADO POR** as cerâmicas nanoestruturadas serem materiais compósitos.

3) **"Cerâmicas nanoestruturadas à base do óxido niobato de estrôncio e potássio com inserção de íons cobre"**, de acordo com a reivindicação 1, **CARACTERIZADO POR** o promotor do processo de sinterização ser preferencialmente o óxido de cobre II (CuO).

4) **"Cerâmicas nanoestruturadas à base do óxido niobato de estrôncio e potássio com inserção de íons cobre"**, de acordo com as reivindicações 1, 2 e

3, **CARACTERIZADO POR** os materiais compósitos cerâmicos dopados com quantidade relativamente pequena de CuO (0,5 a 1,0 % - percentagem em massa) e sinterizados em condições específicas resultarem em microestruturas distintas compostas de defeitos tipo macla (cristal twins) e interfaces (contornos de grãos) em função do teor do dopante (CuO) e da temperatura de sinterização e os materiais compósitos apresentam densidades compatíveis para aplicações comerciais.

5) **"Cerâmicas nanoestruturadas à base do óxido niobato de estrôncio e potássio com inserção de íons cobre",** de acordo com as reivindicações 1, 2 e 3, **CARACTERIZADO POR** os materiais cerâmicos dopados com 0,5% CuO e sinterizados a 1200 °C apresentarem uma microestrutura constituída de grãos preferencialmente na ordem de 1 a 14 μm e os grãos são constituídos por depressões centrais com profundidades variáveis e apresentam bordas côncavas regulares (contornos de grãos); ainda contêm grãos constituídos de subestruturas nanométricas regulares em arranjos na forma de "pilares" (cristalitos) e arranjos nanoestruturados no formato cilíndrico (tubos) junto aos contornos de grãos.

6) **"Cerâmicas nanoestruturadas à base do óxido niobato de estrôncio e potássio com inserção de íons cobre",** de acordo com as reivindicações 1, 2 e 3, **CARACTERIZADO POR** os materiais cerâmicos dopados com 1,0% CuO e sinterizados a 1200 °C apresentarem uma microestrutura constituída de grãos preferencialmente na ordem de 1 a 6 μm, sendo que a depressão central observada nos grãos não é tão intensa e contém subestruturas nanométricas no formato cilíndrico (tubos) nucleadas em essência junto aos contornos de grãos.

7) **"Cerâmicas nanoestruturadas à base do óxido niobato de estrôncio e potássio com inserção de íons cobre",** de acordo com as reivindicações 1, 2 e 3, **CARACTERIZADO POR** o material cerâmico KSN – 1,0% CuO sinterizado a 1100 °C formar grãos na ordem de 1 a 6 μm, os quais são constituídos por depressões centrais com profundidade variáveis e bordas

côncavas regulares (contornos de grãos); grãos esferoidais na ordem de 2,5 μm e todos os grãos são constituídos de subestruturas nanométricas regulares formando uma estrutura com arranjo regulares em camadas.

8) **"Cerâmicas nanoestruturadas à base do óxido niobato de estrôncio e potássio com inserção de íons cobre",** de acordo com as reivindicações 1, 2 e 3, **CARACTERIZADO POR** os materiais compósitos cerâmicos KSN dopados com 1,0% CuO apresentarem densidade superior aos materiais dopados com 0,5% e sem dopantes.

9) **"Cerâmicas nanoestruturadas à base do óxido niobato de estrôncio e potássio com inserção de íons cobre",** de acordo com as reivindicações 1, 2 e 3, **CARACTERIZADO POR** obtenção de materiais compósitos cerâmicos KSN dopados com 0,5% CuO sinterizados a 1250 °C, mantendo a estrutura tungstênio bronze (TB) e apresentando densidade superior em relação ao material cerâmico KSN.

10) **"Cerâmicas nanoestruturadas à base do óxido niobato de estrôncio e potássio com inserção de íons cobre",** de acordo com as reivindicações 1, 2, 3, 8 e 9, **CARACTERIZADO POR** os compósitos cerâmicos KSN dopados com CuO, possuírem, simultaneamente, características de densidade superior em relação ao óxido KSN sem dopante bem como piezeletricidade, piroeletricidade e eletro - ópticas, viabilizando aplicativos na forma de filmes finos na microeletrônica (*MENS*), imagens de ultrassom, sensores de pressão e de temperatura, sensores químicos, células combustíveis e ainda em aplicações de uso doméstico, tais como isqueiros, sistemas de ignição.

11) **"Cerâmicas nanoestruturadas à base do óxido niobato de estrôncio e potássio com inserção de íons cobre",** de acordo com as reivindicações 1, 2, 3, **CARACTERIZADO POR** os materiais cerâmicos KSN dopados com 1,0% CuO sinterizados a 1100 e 1200 °C, constituídos de fases nanoestruturadas

manterem a estrutura tungstênio bronze (TB) e características de materiais ferroelétricos do tipo relaxores são evidenciadas.

12) **"Cerâmicas nanoestruturadas à base do óxido niobato de estrôncio e potássio com inserção de íons cobre",** de acordo com as reivindicações 1, 2 e 3, **CARACTERIZADO POR** resultarem em materiais compósitos cerâmicos quando o óxido KSN é dopado com 1,5% e 2,0% CuO com densidade e resistência mecânica melhorada em relação ao material cerâmico KSN sem dopante.

13) **"Cerâmicas nanoestruturadas à base do óxido niobato de estrôncio e potássio com inserção de íons cobre",** de acordo com as reivindicações 1, 2 e 3, **CARACTERIZADO POR** materiais compósitos cerâmicos KSN – CuO fabricados a 980 °C com densidades superiores ao material cerâmico KSN sem dopante (3,47 $g \cdot cm^{-3}$); enquanto os materiais compósitos cerâmicos KSN – 0,5% e 1,0% CuO apresentam densidades igual a 3,82 g cm^{-3} e 4,16 g cm^{-3}, respectivamente.

14) **"Cerâmicas nanoestruturadas à base do óxido niobato de estrôncio e potássio com inserção de íons cobre",** de acordo com as reivindicações 1, 2 e 3, **CARACTERIZADO POR** materiais compósitos cerâmicos dopados com CuO (0,5 a 1,0% - percentagem em massa) sinterizados a 1100 e 1200 °C terem a formação de grãos com superfície com padrões regulares nanoestruturados, formação de defeito tipo maclas (cristais *twins*), formação nanoestruturas nucleadas em essência junto aos contornos de grãos, grãos lamelares e grãos formados por subestruturas nanoestruturadas na forma de pilares (cristalitos) e grãos nanoestruturados na forma de tubos.

15) **"Cerâmicas nanoestruturadas à base do óxido niobato de estrôncio e potássio com inserção de íons cobre",** de acordo com as reivindicações 1, 2, 3 ou 5, ou 6, ou 7, **CARACTERIZADO POR** os materiais compósitos cerâmicos ferroelétricos nanoestruturados à base do óxido niobato de estrôncio via

sinterização aditivada com óxido de cobre II apresentarem propriedades semicondutoras.

16) **"Cerâmicas nanoestruturadas à base do óxido niobato de estrôncio e potássio com inserção de íons cobre",** de acordo com as reivindicações 1, 2, 3 ou 6, ou 7, **CARACTERIZADO POR** os materiais cerâmicos ferroelétricos nanoestruturados à base do niobato de estrôncio via sinterização aditivada com óxido de cobre II nos quais a cerâmica KSN é dopada com 1,0% CuO sinterizada a 1100 e 1200 °C, apresentarem característica de fluorescência.

17) **"Cerâmicas nanoestruturadas à base do óxido niobato de estrôncio e potássio com inserção de íons cobre",** de acordo com as reivindicações 1, 2, 3 ou 5, ou 6, ou 7, **CARACTERIZADO POR**, materiais compósitos cerâmicos ferroelétricos nanoestruturados à base do óxido KSN aditivado com CuO apresentam área interfacial alta e arranjos regulares nanoestruturados, sendo que essas características superficiais permitem inferir o uso desses materiais em aplicações tecnológicas avançadas, incluindo sistemas integrados fotônicos e sistemas fotovoltaicos.

18) **"Processo otimizado de fabricação de cerâmicas nanoestruturadas à base do óxido niobato de estrôncio e potássio com inserção de íons cobre via sinterização aditivada com óxido de cobre",** para obtenção das cerâmicas nanoestruturadas reivindicadas, sendo o processo de fabricação desses materiais fundamentado em sinterização convencional de materiais cerâmicos (mistura de óxido) e o princípio de sinterização fase líquida, **CARACTERIZADO POR** obtenção de materiais cerâmicos nanoestruturados à base do óxido niobato de estrôncio e potássio via sinterização aditivada com óxido de cobre II, consistindo na etapa de mistura de óxido (1), particularmente dos óxidos $Nb_2O_5(5.H_2O)$ (2), K_2CO_3 (3) e $SrCO_3$ (4), seguindo-se a calcinação (5), incluindo a base $KSr_2Nb_5O_{15}$(6) e KSN com 0,5 até 2,0% CuO (7), para posterior sinterização (8), em diferentes temperaturas desde 980 °C a 1250 °C,

que se associa aos blocos de caracterização (9) (MEV, DRX, AFM) e (10) (MO, Raman).

19) **"Processo otimizado de fabricação de cerâmicas nanoestruturadas à base do óxido niobato de estrôncio e potássio com inserção de íons cobre via sinterização aditivada com óxido de cobre",** de acordo com a reivindicação 18, **CARACTERIZADO POR** as microestruturas serem formadas reações que ocorrem *in situ* referentes ao óxido de cobre II durante o processo de sinterização ou favorecidas por essas reações; o óxido de cobre II (CuO 96 % - nuclear) é utilizado como aditivo promotor do processo de sinterização, sendo que o processo de fabricação consiste de três etapas: 1ª etapa consiste na preparação do pó precursor da fase KSN; 2ª etapa consiste no processo de calcinação do pó precursor e 3ª etapa incide no processo de sinterização, sendo que, ambos os critérios para obtenção de materiais densos são explorados: (i) uso de pós nanoestruturados e (ii) sinterização fase líquida reativa; o material desenvolvido é à base do óxido KSN (matriz) com inserção de íons cobre na rede cristalina dessa matriz, a estrutura tetragonal tungstênio bronze (TTB) é mantida nos materiais.

20) **"Processo otimizado de fabricação de cerâmicas nanoestruturadas à base do óxido niobato de estrôncio e potássio com inserção de íons cobre via sinterização aditivada com óxido de cobre",** de acordo com as reivindicações 18 e 19, sendo uma etapa do processo otimizado de fabricação de cerâmicas nanoestruturadas à base do óxido niobato de estrôncio e potássio com inserção de íons cobre via sinterização aditivada com óxido de cobre constituída pela moagem da fase cerâmica previamente realizada por mistura mecânica de óxido em moinho de alta eficiência (moinho do tipo atritor), sendo os precursores da fase KSN o óxido de nióbio ($Nb_2O_5.5H_2O$), o carbonato de potássio anidro (preferencialmente 99,0 %) e o carbonato de estrôncio (preferencialmente 97,0 %); os óxidos precursores da fase KSN são utilizados sem tratamento térmico,

considerado apenas o grau de pureza dos reagentes; os pós precursores são pesados de acordo com estequiometria do óxido $KSr_2Nb_5O_{15}$ e após a pesagem dos pós-precursores da fase KSN, a mistura dos pós é moída, utilizando álcool isopropílico como meio de moagem a 1200 rpm, por 5 h, sendo que o volume de bolinhas de zircônia (meio de moagem) e de álcool utilizados é aproximadamente 500 e 300 mL, respectivamente; após o processo de moagem, os pós são secos a 105 °C por 24 h em estufa simples e desaglomerados manualmente em almofariz; **CARACTERIZADO POR** etapa de calcinação da fase precursora com as seguintes sequências: (i) tratamento térmico com duas etapas, taxas altas de aquecimento e atmosfera rica de oxigênio com um fluxo aproximadamente de 600 a 1000 mL min^{-1}; o ciclo térmico utilizado consiste em aquecimento desde a temperatura ambiente até 350 °C, com uma taxa de aquecimento de 15 °C min^{-1} e patamar de 120 min a 350 °C; em seguida, utiliza-se uma taxa de aquecimento de 20 °C min^{-1} até 1250 °C com patamar de 600 min; (ii) etapa de resfriamento realizada de acordo com a queda natural da temperatura do forno com fluxo de O_2 de 600 - 1000 mL min^{-1} durante 10 h aproximadamente, o resfriamento é lento e realizado com fluxo de O_2 de 300 mL min^{-1}; (iii) após o resfriamento, os pós são desaglomerados manualmente em almofariz.

21) **"Processo otimizado de fabricação de cerâmicas nanoestruturadas à base do óxido niobato de estrôncio e potássio com inserção de íons cobre via sinterização aditivada com óxido de cobre",** de acordo com a reivindicação 18, 19 ou 20, o processo de sinterização compreende a conformação das pastilhas da fase KSN dopadas com óxido de cobre II (0,5 – 2,0 %, percentagem em massa), a massa de cada pastilha é 0,7 g; e da etapa do processo de sinterização; a conformação das pastilhas consiste nas seguintes etapas: (i) após pesagem dos materiais nas respectivas proporções adiciona-se 25 mL de álcool isopropílico P. A e as misturas dos materiais são colocadas em um banho ultra-

sônico por 25 min; (ii) após esse tempo, as suspensões dos pós são vertidas para placas de petri e em seguidas secas em estufa simples a 105 °C por 24 h; (iii) após secagem, os pós são desaglomerados e homogeneizados manualmente em almofariz e (iv) pastilhas 10,00 mm x 1,91 mm são conformadas em uma prensa simples a 62 MPa.; **CARACTERIZADO POR** o processo de sinterização consistir nas seguintes etapas: (ii) aquecimento até 550°C com uma taxa de 3°C min^{-1} e patamar de 3 h; em seguida aquecimento até temperatura final de sinterização (960 a 1250°C) com uma taxa de 5°C min^{-1} durante 5 h; os ciclos de aquecimento são realizados em atmosfera não controlada (ar) e (ii) resfriamento, essa etapa é realizada com a queda natural da temperatura do forno sem controle da atmosfera (ar), porém marcado por um resfriamento lento.

FIGURA 1

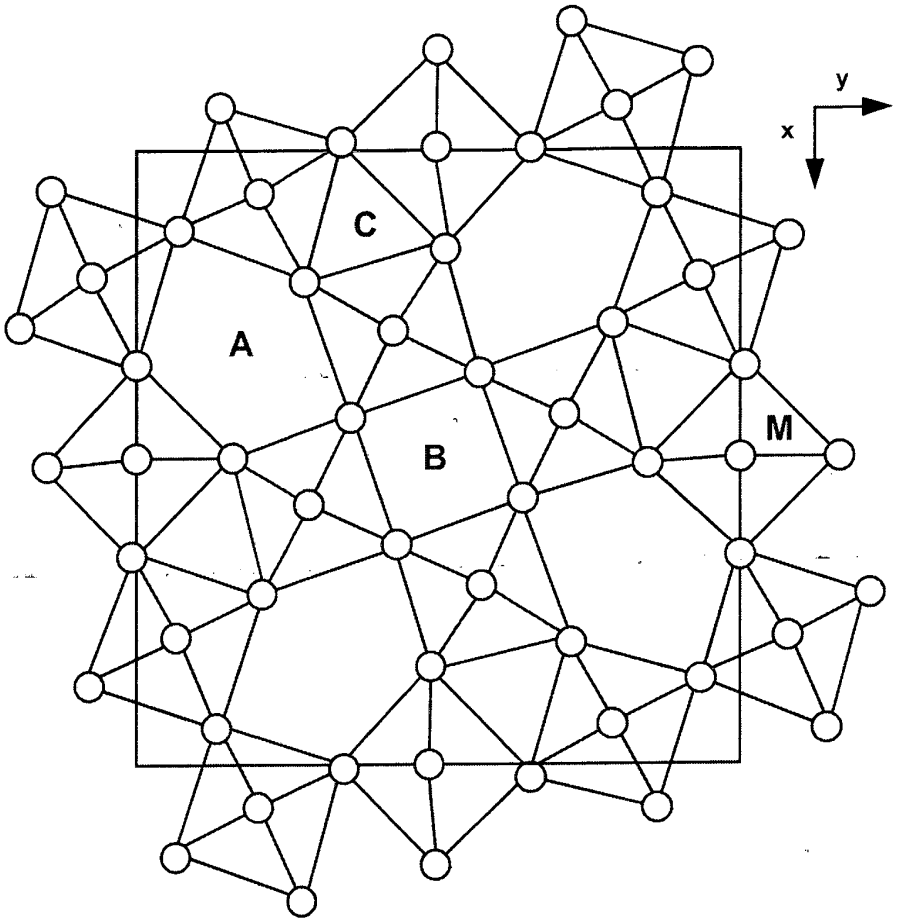


FIGURA 2

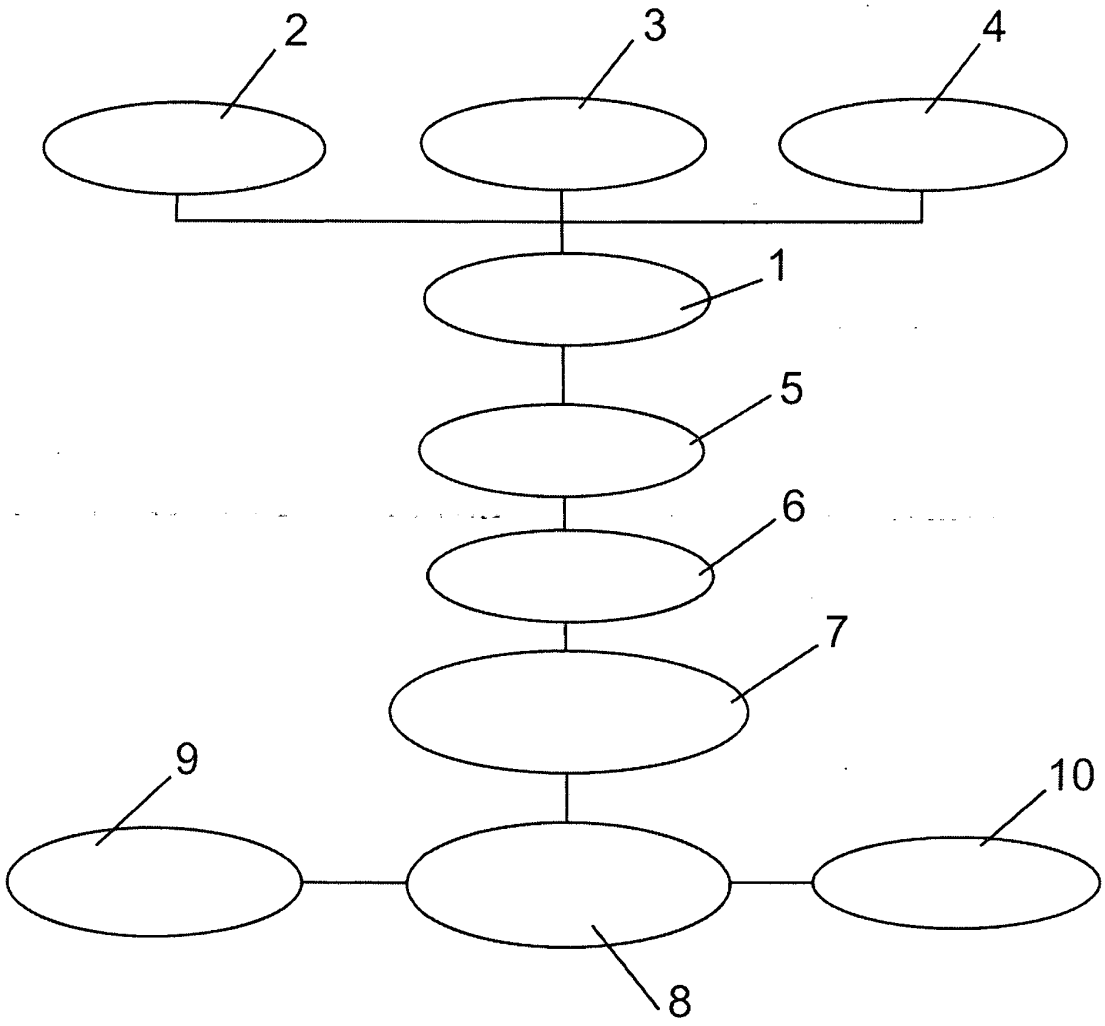


FIGURA 3

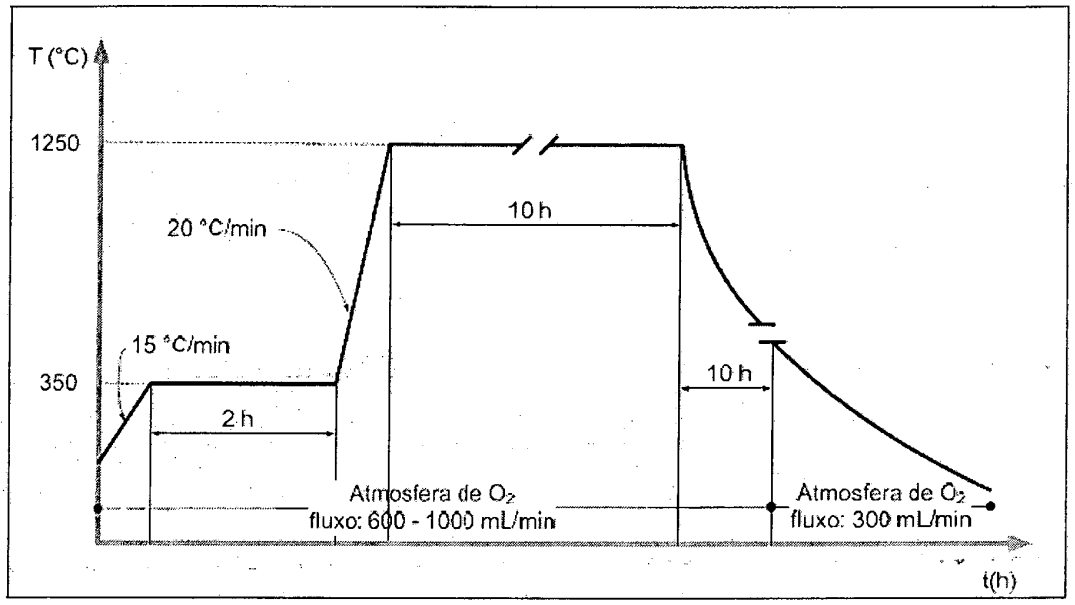


FIGURA 4

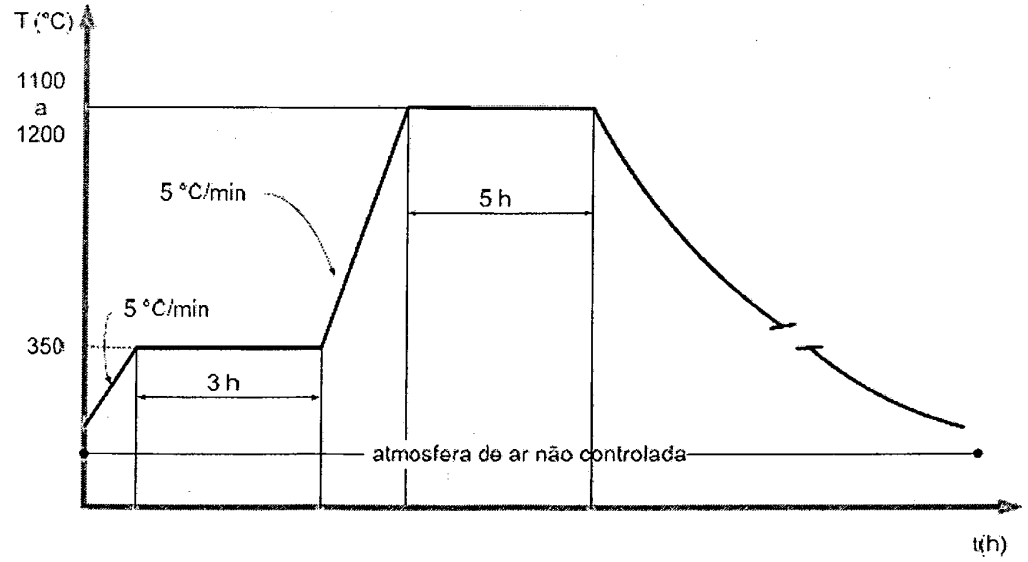


FIGURA 5

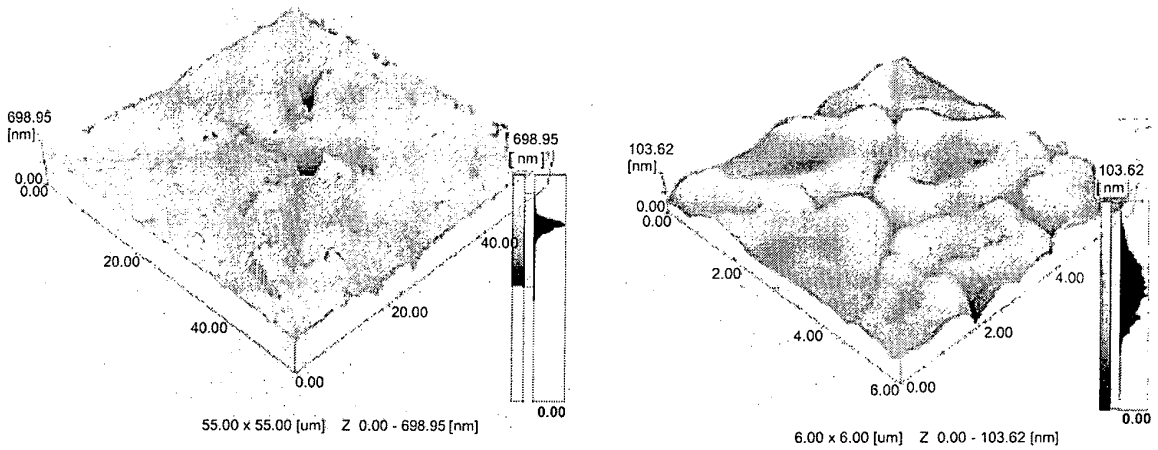


FIGURA 6

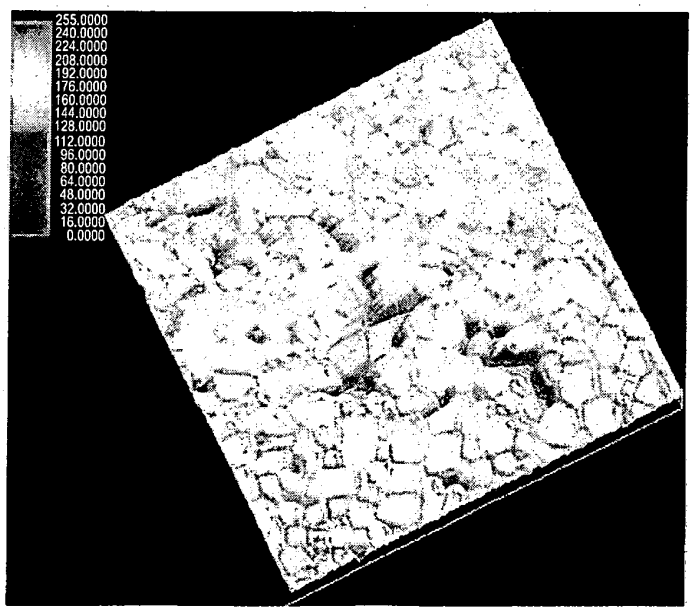


FIGURA 7

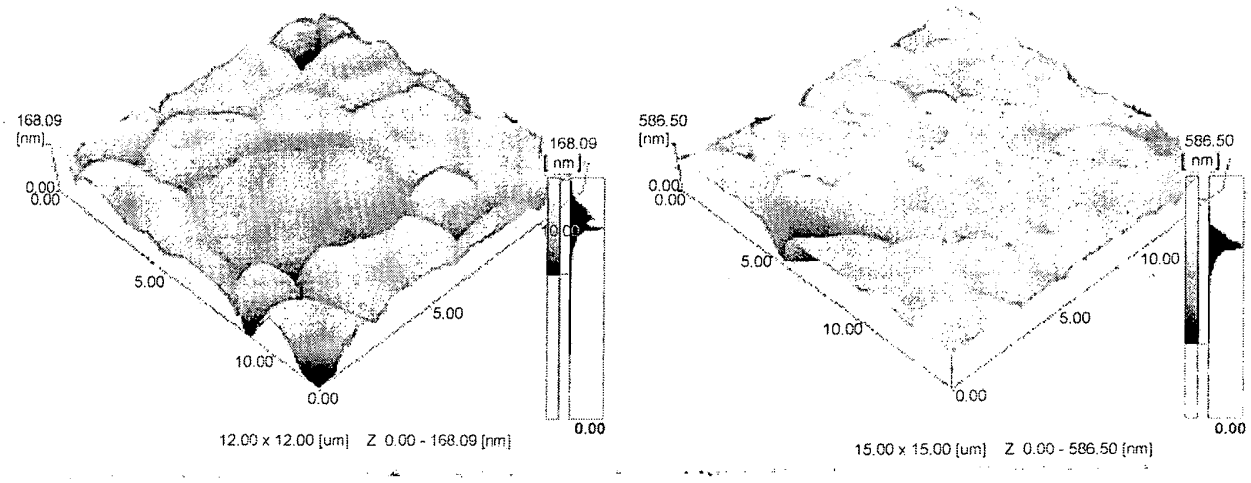


FIGURA 8

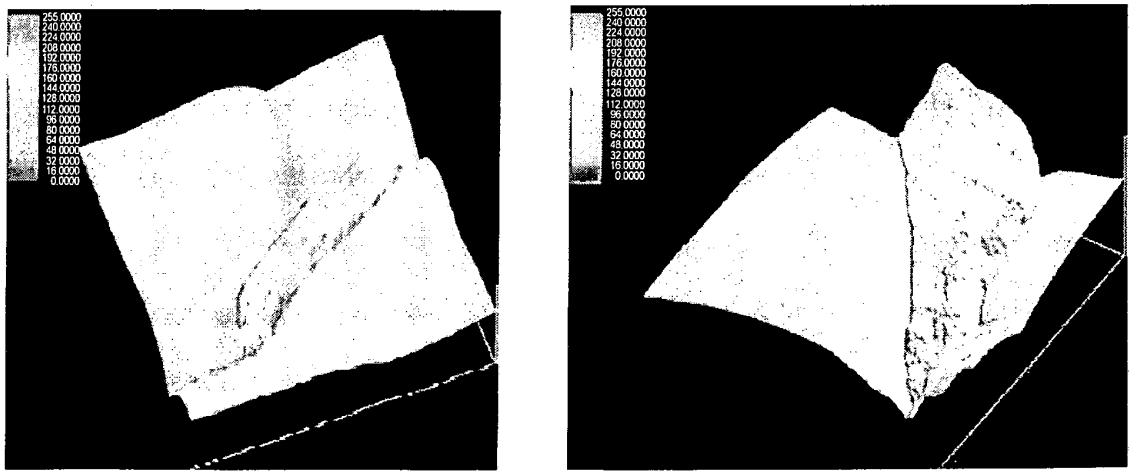


FIGURA 9

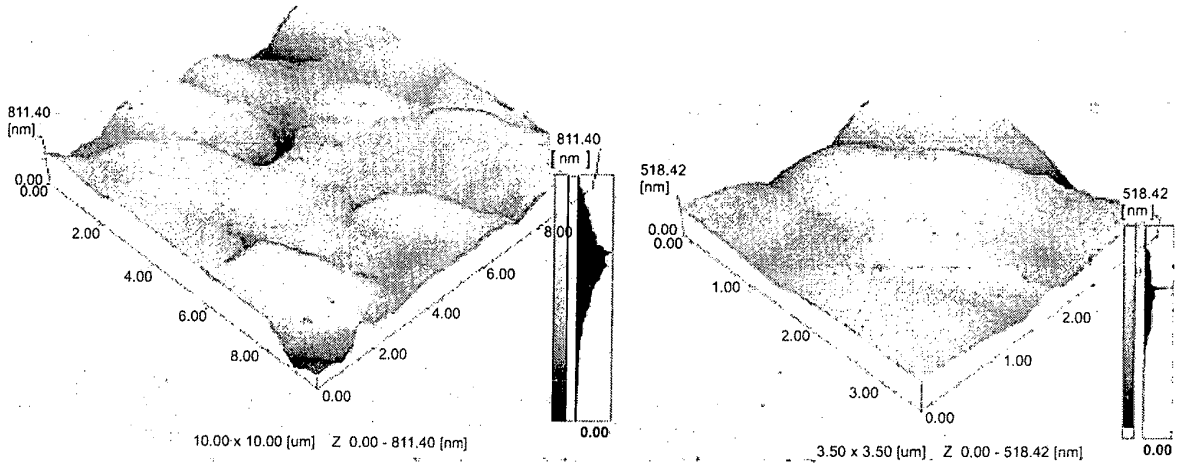


FIGURA 10

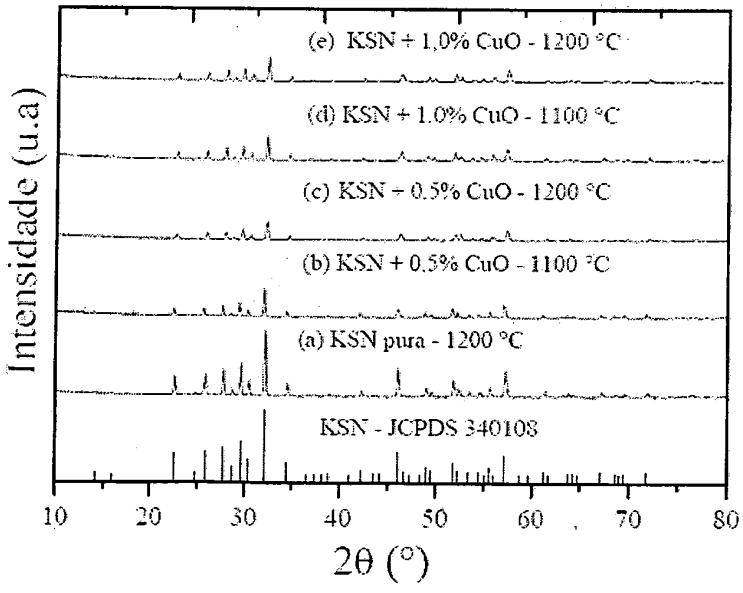


FIGURA 11

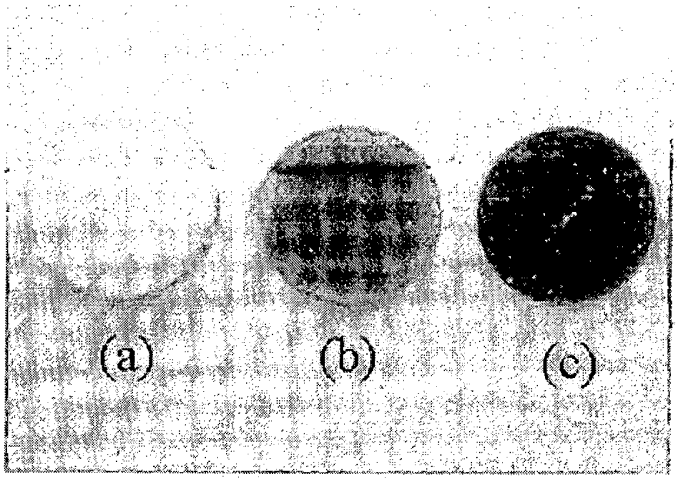


FIGURA 12

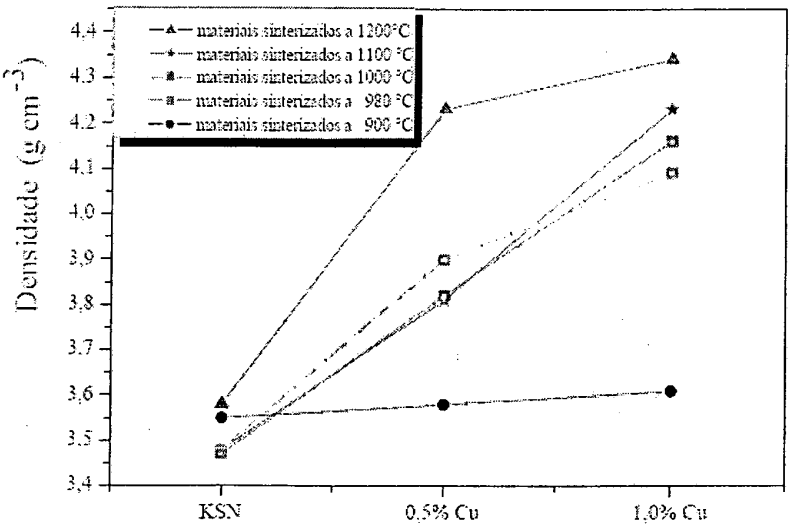


FIGURA 13

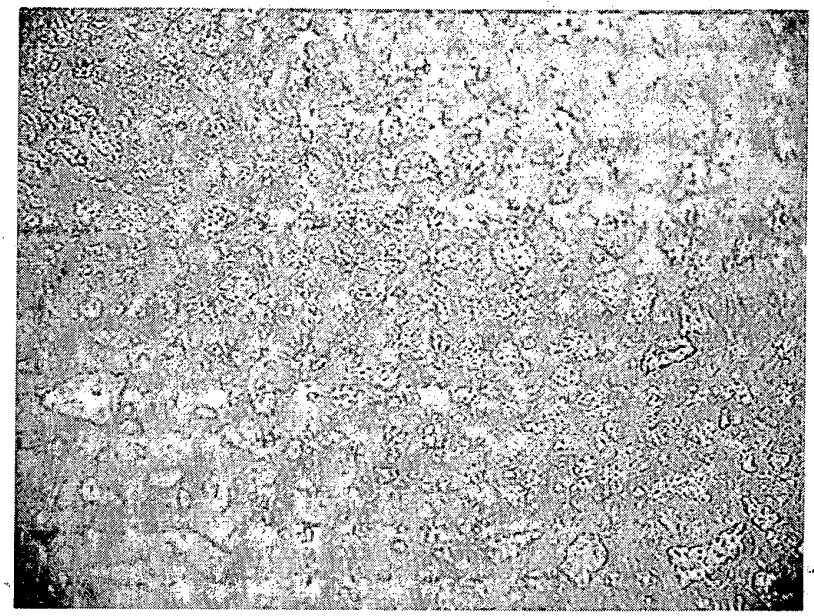


FIGURA 14

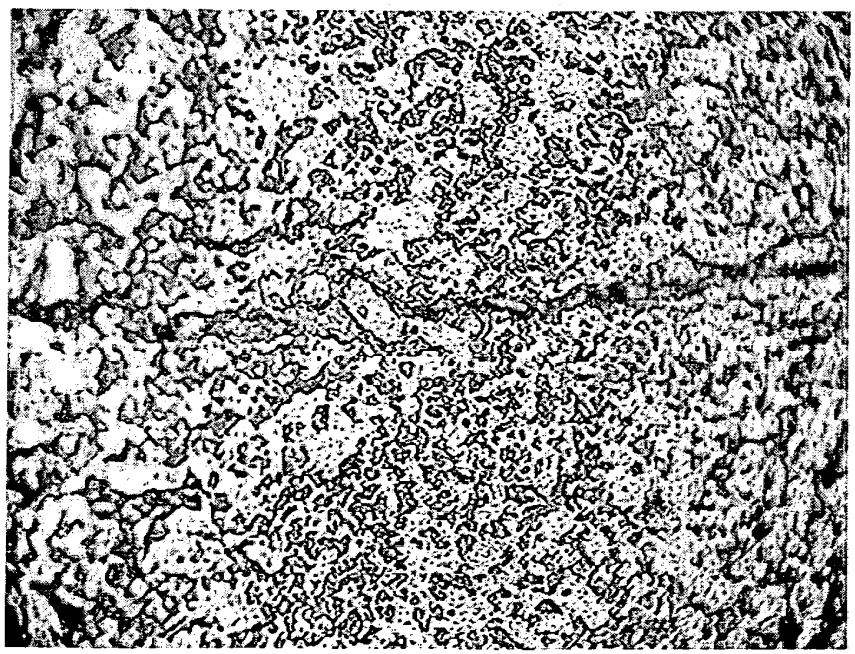


FIGURA 15

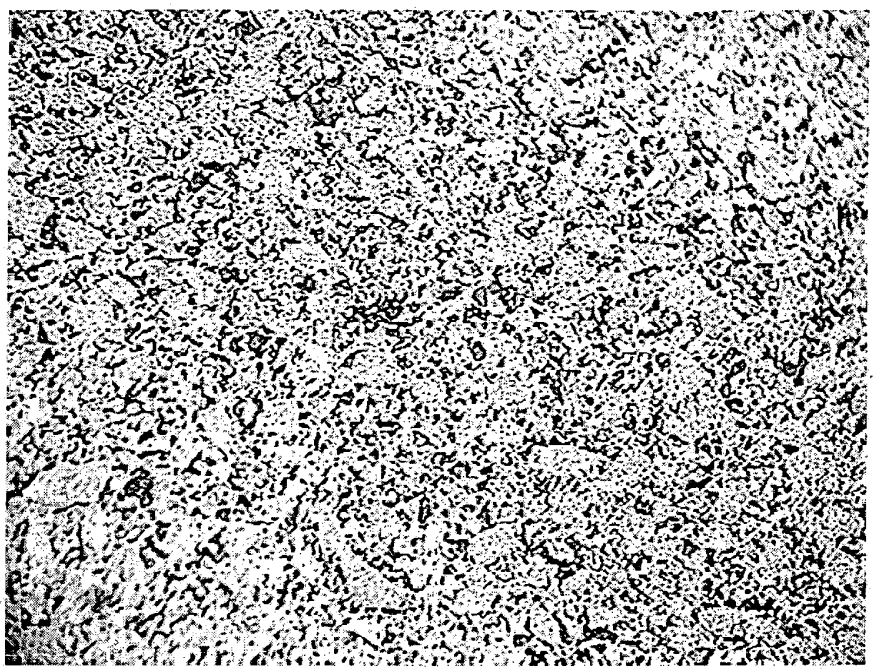


FIGURA 16

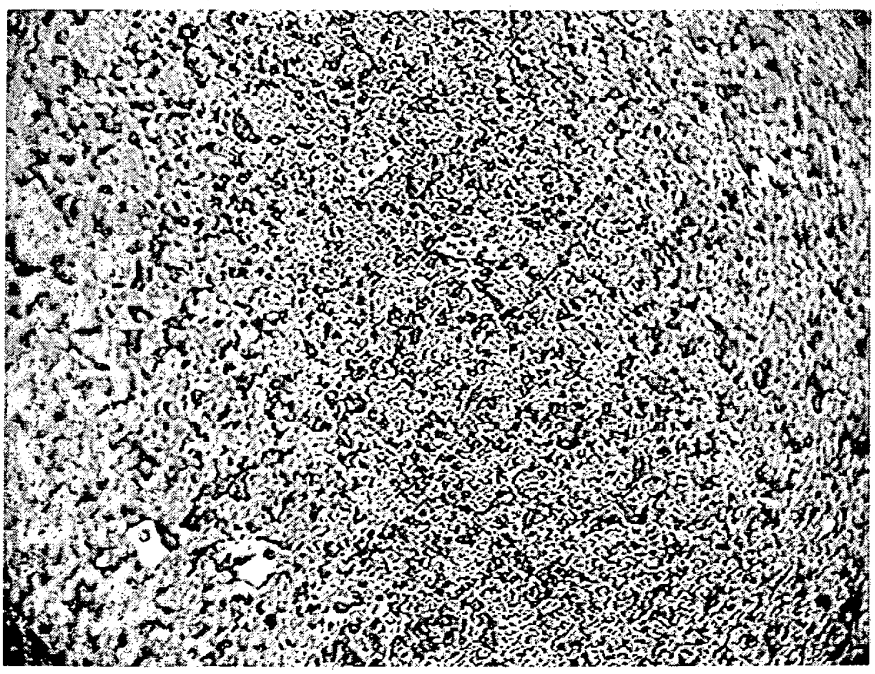


FIGURA 17

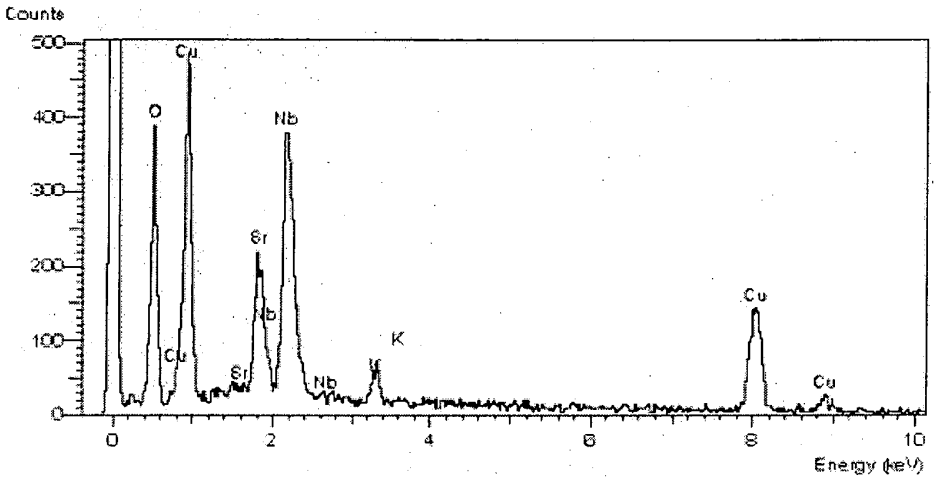


FIGURA 18

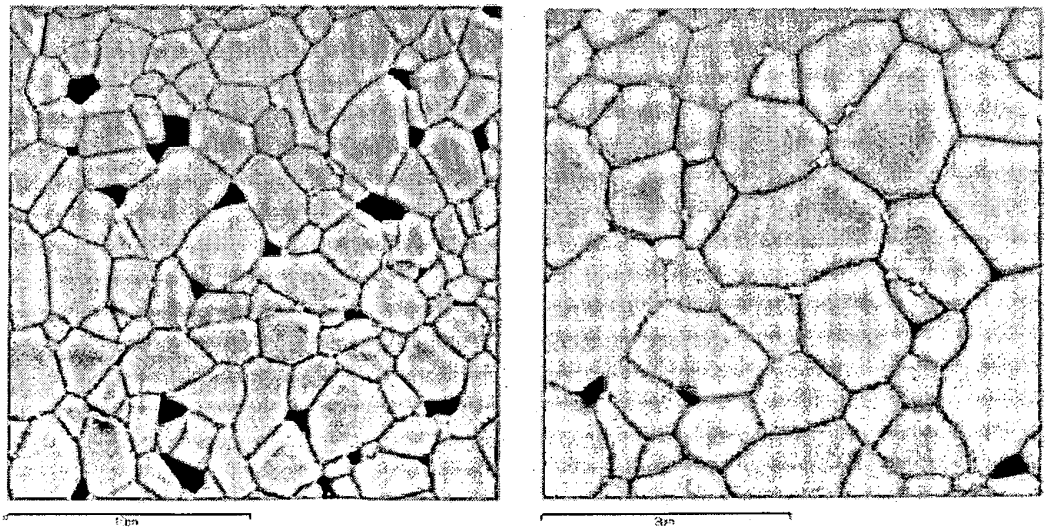


FIGURA 19

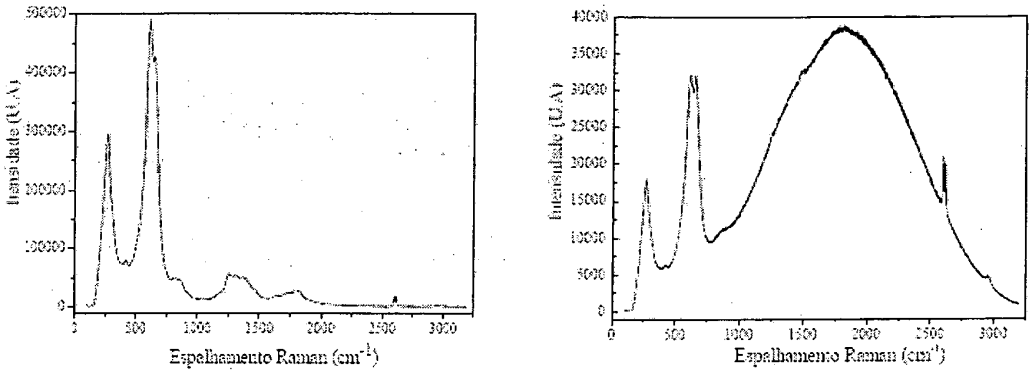
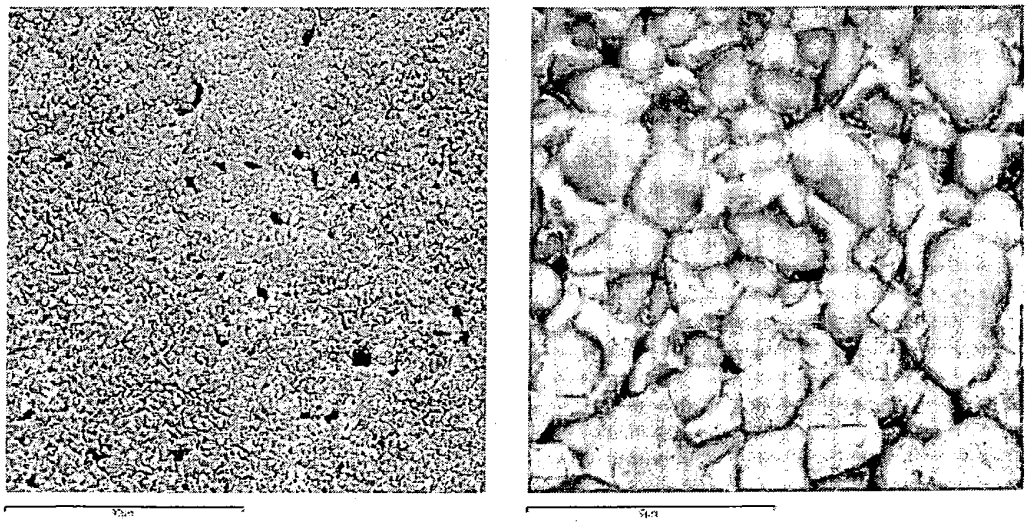


FIGURA 20



RESUMO

"Cerâmicas nanoestruturadas à base do óxido niobato de estrôncio e potássio com inserção de íons cobre e Processo otimizado de fabricação de cerâmicas nanoestruturadas à base do óxido niobato de estrôncio e potássio com inserção de íons cobre via sinterização aditivada com óxido de cobre", a presente invenção descreve uma classe de materiais compósitos cerâmicos ferroelétricos nanoestruturados à base do óxido niobato de estrôncio e potássio obtidos via sinterização aditivada com óxido de cobre II (CuO). Os materiais compósitos cerâmicos KSN – CuO são sinterizados entre 960 °C a 1250 °C, a composição do aditivo de sinterização (CuO) está entre 0,5 a 2,0 % (percentagem em massa). Materiais compósitos cerâmicos à base do óxido KSN dopados com 0,5 % CuO sinterizados a 1200 °C e com 1,0 % de CuO sinterizadas a 1100 e 1200 °C apresentam microestruturas distintas, conferindo aos materiais compósitos cerâmicos aplicações tecnológicas relevantes. Esses materiais compósitos cerâmicos ferroelétricos nanoestruturados KSN – CuO constituem uma classe nova de materiais ferroelétricos semicondutores.