

**UNESP - UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA**  
**INSTITUTO DE QUÍMICA DE ARARAQUARA**  
**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**

**SÍNTESE DE TEMPLATES PARA APLICAÇÃO EM**  
**PIEZOCERÂMICAS LIVRE DE CHUMBO**

**Amauri Jardim de Paula**

**ARARAQUARA**

**2008**

**UNESP - UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA**  
**INSTITUTO DE QUÍMICA DE ARARAQUARA**  
**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**

**Amauri Jardim de Paula**

**SÍNTESE DE TEMPLATES PARA APLICAÇÃO EM**  
**PIEZOCERÂMICAS LIVRE DE CHUMBO**

**Dissertação apresentada ao Instituto de Química, Universidade Paulista, como parte dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Química, na área de concentração de Físico-Química.**

**Orientadora: Prof. Dra. Maria Aparecida Zaghete**

**ARARAQUARA**  
**2008**

## PUBLICAÇÕES DECORRENTES DESSE TRABALHO

PAULA, A. J.; ZAGHETE, M. A.; LONGO, E. L.; VARELA, J. A. Microwave-assisted hydrothermal synthesis of structurally and morphologically controlled sodium niobates by using niobic acid as a precursor. **Eur. J. Inorg. Chem.** DOI: 10.1002/ejic.200701138.

PAULA, A. J.; PARRA, R.; ZAGHETE, M. A.; VARELA, J. A. Synthesis of  $\text{KNbO}_3$  nanostructures by a microwave assisted hydrothermal method. **Mater. Lett.** DOI: 10.1016/j.matlet.2007.12.059.

**Dedico esse trabalho ao meu avô Ernesto Gomes Jardim, cuja bondade e amor engrandeceram todos aqueles que estiveram a seu lado.**

## **AGRADECIMENTOS**

A Profa. Dra. Maria Aparecida Zaghete Bertochi, pelas idéias cruciais para a construção desse trabalho, pela oportunidade oferecida na orientação, pela amizade e compreensão nas horas de maior necessidade, e pelo companheirismo e paciência durante as discussões.

Ao Dr. Alexandre Zirpoli Simões e ao Prof. Dr. Rossano Gimenez, pela amizade e pela grande ajuda prestada durante a elaboração do projeto científico.

Ao Prof. Dr. Leinig Perazolli, pelas discussões, amizade, e pelas análises dilatométricas realizadas durante o desenvolvimento do trabalho.

Aos Profs. Drs. Mário Cilense e Calos Paiva, que dispuseram do seu pouco tempo para nos auxiliar com a realização de DRX e MEV durante o desenvolvimento do trabalho.

Ao meu grande amigo Francisco Moura Filho, cuja ajuda foi imprescindível para a realização desse trabalho.

A Dona Maria, Neide, Luiza e Rorivaldo, pela amizade e toda a ajuda prestada.

Aos meus grandes amigos do LIEC: Éderson Miranda, Éderson Aguiar, Mônica, Simone, Márcio Góes, Márcio Bertolini, Raluca, Camila, Luciana, Gisele, Daniela, Selma, Sayonara, Rafael, Marcelo e Rodrigo, pela amizade, companheirismo e solidariedade nos momentos mais difíceis.

A todos os colegas do Instituto de Química que com paciência e dedicação tornaram fáceis as tarefas diárias.

## **AGRADECIMENTOS**

Aos meus mestres da ética, moral, honestidade e respeito, que foram meus pais Amauri e Martinha, e minhas tias Maria Luiza e Maria Emília, por todo o amor e suporte fornecido em minha existência.

A minha companheira Gislaíne, pelo amor incondicional, amizade, carinho e companheirismo que iluminam a minha vida.

Ao meu irmão Ricardo, pelo amor, amizade e companheirismo.

Aos meus primos Murilo e Danilo, aos meus tios Nelson e Sérgio e as minhas avós Adier e Antônia, por todo o amor e carinho.

Aos meus grandes amigos-irmãos, Alexandre Barros, Bruno Santos, Bruno Carvalho, Camila Marchetti, Diego Riter, Émerson Fafi, Flávio Henrique, Gabriel Lemos, Gabriel Garcia, Gustavo Hilckner, João Petrucci, Jovair Ronaldo, Lucas Melo, Marcelo Delmonde, Márcio Ito, Pedro Henrique, Rosana Alencar, Thiago Afonso, Thiago Gerotto, Welber Carreira, Vinicius Hilckner e Vitor Emanuel, pela amizade, solidariedade, carinho e por todos os momentos que vivemos juntos.

Ao meu avô Ernesto, em quem me espelharei sempre para ser um indivíduo melhor. Obrigado pelos exemplos de amor e carinho.

# SUMÁRIO

<b>I. INTRODUÇÃO .....</b>	<b>15</b>
<b>II. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....</b>	<b>17</b>
II.1. Piezocerâmicas .....	17
II.2. Piezocerâmicas livres de chumbo .....	19
II.3. Síntese Hidrotérmica .....	24
II.4. Síntese Hidrotérmica de $\text{NaNbO}_3$ e $\text{KNbO}_3$ .....	27
<b>III. OBJETIVOS DO TRABALHO.....</b>	<b>34</b>
<b>III. MATERIAIS E MÉTODOS.....</b>	<b>35</b>
III.1. Materiais Utilizados .....	35
III.2. Metodologia de síntese .....	35
III.2.A Síntese dos templates de $\text{NaNbO}_3$ e $\text{KNbO}_3$ .....	35
III.2.B Síntese dos pós cerâmicos de $(\text{Na,K,Li})\text{NbO}_3$ .....	37
III.3. Métodos de Caracterização .....	40
III.3.A Caracterização Estrutural.....	40
III.3.B Método de Rietveld.....	41
III.3.C Análises Morfológicas .....	41
III.3.D Análise Térmica e Dilatométrica .....	41
III.3.E Determinação da densidade dos corpos cerâmicos.....	42
III.3.F Caracterização Ferroelétrica.....	42
<b>IV. RESULTADOS E DISCUSSÃO .....</b>	<b>44</b>
IV.1. Síntese hidrotérmica dos pós de $\text{KNbO}_3$ .....	44
IV.1.A Estudo do tempo de reação na obtenção do $\text{KNbO}_3$ .....	44
IV.1.A.1. $\text{KNbO}_3$ obtido com reação do $\text{Nb}_2\text{O}_5 + \text{KOH}$ .....	44
IV.1.A.2. $\text{KNbO}_3$ obtido com reação do $\text{C.Am.Nb} + \text{KOH}$ .....	51
IV.1.B Estudo dos efeitos da concentração na obtenção do $\text{KNbO}_3$ .....	53
IV.1.C Reação de formação do $\text{KNbO}_3$ .....	58
IV.2. Síntese hidrotérmica dos pós de $\text{NaNbO}_3$ .....	60
IV.2.A Estudo do tempo de reação na obtenção do $\text{NaNbO}_3$ .....	60
IV.2.A.1. $\text{NaNbO}_3$ obtido com reação do $\text{Nb}_2\text{O}_5 + \text{NaOH}$ .....	60
IV.2.A.2. $\text{NaNbO}_3$ obtido com reação do $\text{C.Am.Nb} + \text{NaOH}$ .....	64
IV.2.B Estudo dos efeitos da concentração na obtenção do $\text{NaNbO}_3$ .....	67
IV.2.C Evolução estrutural dos produtos da reação entre o $\text{C.Am.Nb}$ e o $\text{NaOH}$ .....	75
IV.2.D Reação de formação do $\text{NaNbO}_3$ .....	81
IV.2.E Determinação da estrutura do $\text{Na}_2\text{Nb}_2\text{O}_6 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ .....	82
IV.3. Síntese dos pós de $(\text{Na}_{0,47}\text{K}_{0,47}\text{Li}_{0,06})\text{NbO}_3$ .....	84
IV.4. Produção da piezocerâmica $(\text{Na}_{0,47}\text{K}_{0,47}\text{Li}_{0,06})\text{NbO}_3$ .....	90
<b>V. CONCLUSÕES.....</b>	<b>105</b>
V.1. Síntese do $\text{NaNbO}_3$ e do $\text{KNbO}_3$ .....	105
V.2. Formação da fase $(\text{Na}_{0,47}\text{K}_{0,47}\text{Li}_{0,06})\text{NbO}_3$ por Mistura de Óxidos.....	106
V.3. Produção das cerâmicas $(\text{Na}_{0,47}\text{K}_{0,47}\text{Li}_{0,06})\text{NbO}_3$ .....	106

# ÍNDICE DE FIGURAS

<b>Figura 1:</b> Estrutura cristalina de uma cela unitária do $\text{Na}_2\text{Nb}_2\text{O}_6 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ . Os octaedros escuros correspondem às unidades de $[\text{NbO}_6]$ , os cinzas às de $[\text{NaO}_6]$ e as esferas representam os íons Na. (Grupo espacial C2/c; $a = 17,0511 \text{ \AA}$ , $b = 5,0293 \text{ \AA}$ , $c = 16,4921 \text{ \AA}$ e $\beta = 113,942^\circ$ ) (Xu, et al., 2004). .....	30
<b>Figura 2:</b> Fluxograma detalhando a produção dos pós de $(\text{Na}_{0,47}\text{K}_{0,47}\text{Li}_{0,06})\text{NbO}_3$ .....	38
<b>Figura 3:</b> Fluxograma detalhando a produção das cerâmicas de $(\text{Na}_{0,47}\text{K}_{0,47}\text{Li}_{0,06})\text{NbO}_3$ .....	39
<b>Figura 4:</b> Evolução da pressão em função do tempo de síntese para a reação do $\text{Nb}_2\text{O}_5$ com o KOH. ....	45
<b>Figura 5:</b> DRX dos pós obtidos pela reação do $\text{Nb}_2\text{O}_5$ com o KOH a $200^\circ\text{C}$ com variações no tempo.....	46
<b>Figura 6:</b> MEV dos pós obtidos pela reação do $\text{Nb}_2\text{O}_5$ com o KOH a $200^\circ\text{C}$ com variações no tempo: (a) 1 h, (b) 2 h, (c) 4 h, (d) 8 h e (e) 12 h.....	47
<b>Figura 7:</b> Esquema de crescimento unidimensional dos nano-fingers.....	48
<b>Figura 8:</b> MET dos pós obtidos pela reação do $\text{Nb}_2\text{O}_5$ com o KOH a $200^\circ\text{C}$ com variações no tempo: (a) 1 h, (b) 8 h e (c) 12 h. ....	50
<b>Figura 9:</b> (a) MET dos pós obtidos pela reação do $\text{Nb}_2\text{O}_5$ com o KOH a $200^\circ\text{C}$ por 1 h. (b) Difração de elétrons em área selecionada (SAED) feita da partícula visualizada em (a). ....	51
<b>Figura 10:</b> Evolução da pressão em função do tempo de síntese para a reação do C.Am.Nb com o KOH. ....	52
<b>Figura 11:</b> Diagramas ternários do sistema $\text{Nb}_2\text{O}_5 - \text{NaOH} - \text{H}_2\text{O}$ : (a) diagrama completo e (b) região abrangida pelas sínteses. Os números indicados representam as seguintes combinações (em %-massa) dos reagentes: (1) 1,12 / 84,68 / 14,2; (2) 1,03 / 77,27 / 21,7; (3) 0,93 / 69,77 / 29,3; (4) 1,38 / 69,42 / 29,2; (5) 1,84 / 69,16 / 29,0; (6) 2,28 / 68,82 / 28,9; (7) 2,73 / 68,47 / 28,8; (8) 3,17 / 68,13 / 28,7; (9) 3,60 / 67,9 / 28,5; (10) 4,00 / 67,6 / 28,4 e (11) 4,40 / 67,3 / 28,3. ....	54
<b>Figura 12:</b> DRX dos pós obtidos pela reação do $\text{Nb}_2\text{O}_5$ com o KOH a $200^\circ\text{C}$ por 4 h com variações na concentração dos precursores usados.....	56
<b>Figura 13:</b> MEV dos pós obtidos pela reação do $\text{Nb}_2\text{O}_5$ com o KOH a $200^\circ\text{C}$ por 4 horas com variações na concentração dos precursores usados. Produtos: (a) 3, (b) 5, (c) 7, (d) 9 e (e) 11. ....	57
<b>Figura 14:</b> Estrutura do íon $\text{Nb}_6\text{O}_{19}^{8-}$ em: (a) modelo mostrando o compartilhamento das arestas e (b) modelo mostrando as ligações ( $\bullet \text{Nb}^{5+}$ e $\circ \text{O}^{2-}$ ) (Goh, et al., 2006). ....	59
<b>Figura 15:</b> DRX dos pós obtidos pela reação do $\text{Nb}_2\text{O}_5$ com o NaOH a $200^\circ\text{C}$ com variações no tempo.....	61
<b>Figura 16:</b> MEV dos pós obtidos pela reação do $\text{Nb}_2\text{O}_5$ com o NaOH a $200^\circ\text{C}$ com variações no tempo: (a) 1 h, (b) 2 h, (c) 4 h, (d) 8 h e (e) 12 h.....	63
<b>Figura 17:</b> Efeito das forças da pressão sobre: (a) face e (b) aresta e vértice; e (c) rombicuboctaedro. ....	63
<b>Figura 18:</b> DRX dos pós obtidos pela reação do C.Am.Nb com o NaOH a $200^\circ\text{C}$ com variações no tempo.....	65
<b>Figura 19:</b> MEV dos pós obtidos pela reação do C.Am.Nb com o NaOH a $200^\circ\text{C}$ com variações no tempo: (a) 1 h, (b) 2 h, (c) 4 h, (d) 8 h e (e) 12 h; e (f) MET dos de 12 h.....	66

<b>Figura 20:</b> Diagramas ternários do sistema $NH_4.NbO.(C_2O_4)_2.(H_2O)_2.(H_2O)_n / NaOH / H_2O$ : (a) diagrama completo e (b) região abrangida pelas sínteses. Os números indicados representam as seguintes combinações (em %-massa) dos reagentes: (1) 4,49 / 95,0 / 0,510; (2) 4,42 / 94,0 / 1,58; (3) 4,26 / 90,0 / 5,74; (4) 4,00 / 85,0 / 11,0; (5) 3,75 / 80,0 / 16,25; (6) 3,50 / 74,0 / 22,5 e (7) 5,00 / 73,0 / 22,0.....	69
<b>Figura 21:</b> DRX dos pós obtidos pela reação do C.Am.Nb com o NaOH a 200°C por 1 h com variações na concentração dos precursores usados.....	70
<b>Figura 22:</b> DRX dos produtos 5, 6 e 7 obtidos pela reação do C.Am.Nb com o NaOH a 200°C por 1h mostrando a orientação preferencial no plano (004) obtida durante a evolução do $Na_2Nb_2O_6.nH_2O$ para o $NaNbO_3$ .....	72
<b>Figura 23:</b> MEV dos pós obtidos pela reação do C.Am.Nb com o NaOH a 200°C por 1 h. Produtos: (a) 1, (b) 2, (c) 3, (d) 4, (e) 5, (f) 6 e (g) 7.....	73
<b>Figura 24:</b> (a) e (b) MET das microfibras de $Na_2Nb_2O_6.nH_2O$ .....	74
<b>Figura 25:</b> Espectros de espalhamento Raman dos produtos 1, 2, 3, 4 e 7. ....	76
<b>Figura 26:</b> Ressonância Magnética Nuclear do $^{23}Na$ nos produtos 1, 2, 3, 4 e 7.....	79
<b>Figura 27:</b> Refinamento Rietveld das microfibras de $Na_2Nb_2O_6.nH_2O$ . Inseridos: (a) a cela unitária monoclinica do $Na_2Nb_2O_6.nH_2O$ originada pelo refinamento de Rietveld mostrando o sítio Na(3) dentro dos círculos, e (b) as distâncias das ligações existentes 0,8 e 2,0 Å nessa cela unitária.....	84
<b>Figura 28:</b> Curva TG e DTA da mistura dos carbonatos precursores (Na, K e Li) com o pentóxido de nióbio.....	85
<b>Figura 29:</b> DRX dos pós de NKLN obtidos após 10 h de calcinação a diferentes temperaturas. Os planos cristalinos indicados são referentes à fase $(Na_{0,47}K_{0,47}Li_{0,06})NbO_3$ e o padrão indexado abaixo é relativo a fase $K_3Li_2Nb_5O_{15}$ (PDF 52-157).....	86
<b>Figura 30:</b> DRX dos pós de NKLN obtidos após calcinações a diferentes temperaturas e tempos. As setas descendentes indicam a fase $K_3Li_2Nb_5O_{15}$ (PDF 52-157).....	87
<b>Figura 31:</b> DRX dos pós de NKLN obtidos após 10 h de calcinação a diferentes temperaturas, sendo que “P” indica a primeira calcinação e “S” a segunda calcinação dos mesmos pós (após moagem). As setas descendentes indicam a fase $K_3Li_2Nb_5O_{15}$ (PDF 52-157).....	89
<b>Figura 32:</b> Estudo dilatométrico do compacto de NKLN. (a) Curva da retração linear ( $dL/L_0$ ) em função da temperatura (Micrografia dos pós de NKLN inserida); e (b) derivada da retração linear ( $d(dL/L_0)$ ) em função da temperatura.....	91
<b>Figura 33:</b> Estudo dilatométrico do compacto de NKLN em três isotermas diferentes: 1000, 1050 e 1080°C durante 4 h, com taxa de aquecimento de 5°C/min. ....	92
<b>Figura 34:</b> Estudo dilatométrico dos compactos de NKLN com templates realizados a 1080°C por 4 h, com taxa de aquecimento de 5°C/min. (a) Template = $Na_2Nb_2O_6.nH_2O$ (TF) e (b) Template = $Na_2Nb_2O_6.nH_2O + NaNbO_3$ (TFC).....	95
<b>Figura 35:</b> DRX das cerâmicas de NKLN (pura e com templates) obtidas após 4 h de sinterização a 1080°C. As setas descendentes indicam a fase $K_3Li_2Nb_5O_{15}$ (PDF 52-157).....	97
<b>Figura 36:</b> Micrografias das cerâmicas de NKLN (pura e com templates) obtidas após 4 h de sinterização a 1080°C. (a) e (b) T-NKLN Puro; (c) e (d) TF-NKLN-1; (e) e (f) TF-NKLN-3; (g) e (h) TF-NKLN-5; (i) e (j) TFC-NKLN-1; (k) e (l) TFC-NKLN-3; (m) e (n) TFC-NKLN-5. ....	100
<b>Figura 37:</b> Histerese Ferroelétrica das cerâmicas NKLN sinterizadas a 1080°C durante 4 h: (a) Cerâmicas com $Na_2Nb_2O_6.nH_2O$ (TF) e (b) Cerâmicas com $Na_2Nb_2O_6.nH_2O$ e $NaNbO_3$ (TFC).....	102

**Figura 38:** *Comparação entre as histereses ferroelétrica das cerâmicas NKLN com diferentes tipos de templates (TF e TFC). ..... 103*

## ÍNDICE DE TABELAS

<b>Tabela I:</b> Reagentes utilizados. ....	35
<b>Tabela II:</b> Parâmetros usados no estudo da influência dos tempos de reação (sínteses realizadas a 200°C usando 50,0 mL de solução).....	36
<b>Tabela III:</b> Nomes e especificações das cerâmicas NKLN (com e sem Templates) .....	40
<b>Tabela IV:</b> Parâmetros usados no estudo da influência da concentração dos precursores na síntese do $\text{KNbO}_3$ (síntese realizada a 200°C com patamar de 4 h). ....	53
<b>Tabela V:</b> Parâmetros usados no estudo da influência da concentração dos precursores na síntese do $\text{NaNbO}_3$ (síntese realizada a 200°C com patamar de 1 h). ....	68
<b>Tabela VI:</b> Relação entre $I.P_{(200)\text{NKLN}} / I.P_{\text{Mfs}(29,3^\circ)}$ para os pós sintetizados em diferentes temperaturas. ....	87
<b>Tabela VII:</b> Relação entre $I.P_{(200)\text{NKLN}} / I.P_{\text{Mfs}(29,3^\circ)}$ para os pós sintetizados em diferentes temperaturas e tempos. ....	88
<b>Tabela VIII:</b> Relação entre $I.P_{(200)\text{NKLN}} / I.P_{\text{Mfs}(29,3^\circ)}$ para as cerâmicas sinterizadas a 1080°C durante 4 horas. ....	97

## RESUMO

As piezocerâmicas de chumbo a base de  $\text{Pb}(\text{Zr}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_3$  (PZT) sempre tiveram destaque devido às suas excelentes propriedades piezoelétricas. Suas aplicações como sensores, atuadores e capacitores tornaram essas cerâmicas um alvo de incessantes estudos. Entretanto, cresce a necessidade de substituí-las devido ao impacto ambiental causado pelo chumbo. Com este objetivo, pesquisas em busca de materiais alternativos vêm ganhando destaque na comunidade científica internacional. Nesse contexto, os únicos materiais que apresentaram características equiparáveis ao PZT foram os niobatos alcalinos texturizados. Entretanto, para a obtenção dessas cerâmicas texturizadas foi necessária a produção de templates de niobato de sódio ( $\text{NaNbO}_3$ ) por complexos processos de síntese, uma vez que estes não estão disponíveis comercialmente. Nessa linha de estudo, o presente projeto de pesquisa buscou a síntese de moldes (templates) de niobato de sódio e de potássio para texturização de cerâmicas livres de chumbo a base de niobatos alcalinos ( $\text{NaKLiNbO}_3$ ) por método “Templated Grain Growth” (TGG) e “Reactive Templated Grain Growth” (RTGG). Os templates foram produzidos por síntese hidrotérmica assistida por microondas (H-M), a  $200^\circ\text{C}$ , e com variações de tempo, tipo de precursor de nióbio e concentração de reagentes. Os templates de  $\text{NaNbO}_3$  e  $\text{KNbO}_3$  foram produzidos através da reação entre um precursor de nióbio ( $\text{Nb}_2\text{O}_5$  ou  $\text{NH}_4.\text{NbO}.\text{(C}_2\text{O}_4)_2.\text{(H}_2\text{O)}_2.\text{(H}_2\text{O)}_n$ ) e o hidróxido do respectivo metal alcalino ( $\text{NaOH}$  ou  $\text{KOH}$ ). O  $\text{NaNbO}_3$  foi produzido com ambos os precursores de nióbio, embora o oxalato amoniacal favoreça a cristalização de partículas cúbicas de maior tamanho ( $>4\mu\text{m}$ ). Durante a síntese do  $\text{NaNbO}_3$ , as análises de difratometria de raios X (DRX) e de microscopia eletrônica de varredura (MEV) mostraram que as microfibras de  $\text{Na}_2\text{Nb}_2\text{O}_6.n\text{H}_2\text{O}$  formadas são uma fase intermediária ao  $\text{NaNbO}_3$ . A formação dessa fase intermediária se restringiu a concentrações de  $\text{NaOH}$  de 3,0 a 5,0 mol/L, sendo que concentrações superiores levaram à formação do  $\text{NaNbO}_3$  com morfologia cúbica. O  $\text{KNbO}_3$  só foi formado com o uso do pentóxido de nióbio. A produção do  $\text{KNbO}_3$  se restringiu à concentração de  $\text{KOH}$  de 7,5 mol/L. Além disso, houve a precipitação de “nanofingers” de  $\text{KNbO}_3$  em tempos de síntese menores que 4 horas. Os pós de  $(\text{Na}_{0,47}\text{K}_{0,47}\text{Li}_{0,06})\text{NbO}_3$  foram produzidos pelo método de mistura de óxidos com calcinação a  $850^\circ\text{C}$  por 10 horas, condição onde houve a presença de menor quantidade da fase secundária  $\text{K}_3\text{Li}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$ . Os templates de  $\text{NaNbO}_3$  e  $\text{Na}_2\text{Nb}_2\text{O}_6.n\text{H}_2\text{O}$  que foram misturados aos pós de  $(\text{Na}_{0,47}\text{K}_{0,47}\text{Li}_{0,06})\text{NbO}_3$  previamente produzidos sofreram difusão na matriz cerâmica e causaram a supressão da fase secundária  $\text{K}_3\text{Li}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$ ; e conseqüentemente, causaram uma melhoria das propriedades elétricas da cerâmica.

## **ABSTRACT**

PZT-based materials [Pb(Zr<sub>1-x</sub>Ti<sub>x</sub>)O<sub>3</sub>] are the most used piezoceramics around the world due to their excellent piezoelectric properties. Their applications as sensors, actuators and capacitors made these ceramics the center of unceasing studies. However, the necessity of substituting these materials has been increased mainly because of the environment impact caused by the lead element. With this objective, new researches aiming the discovery of alternative materials have been growth in the scientific community. In this context, the only materials which presented properties at the level of PZT were the texturized alkalines niobates. Nevertheless, to produce such texturized ceramics, the use of complexes methods of synthesis was necessary to create templates of sodium niobate (NaNbO<sub>3</sub>), once they are not commercially available. Therefore, this project attempted to produce templates of sodium and potassium niobates intending the texturization of alkaline niobate-based ceramics (NaKLiNbO<sub>3</sub>) by Templated Grain Growth (TGG) and Reactive Templated Grain Growth (RTGG) methods. The templates were produced by means of a microwave assisted hydrothermal synthesis (M-H), at 200°C, by varying the time, type of niobium precursor and reactants concentrations. The templates of NaNbO<sub>3</sub> e KNbO<sub>3</sub> were produced through the reaction between a niobium precursor (Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> or NH<sub>4</sub>.NbO.(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sub>2</sub>.(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>.(H<sub>2</sub>O)<sub>n</sub>) and the hydroxide of the respective alkaline metal (NaOH or KOH). The NaNbO<sub>3</sub> was synthesized by both niobium precursors, though the niobium ammoniacal oxalate promoted the formation of cubic particles of NaNbO<sub>3</sub> with greater sizes (>4µm). During the synthesis of the NaNbO<sub>3</sub>, the analysis of X-ray diffratometry (XRD) and scanning electronic microscopy (SEM) indicated that the microfibrers of Na<sub>2</sub>Nb<sub>2</sub>O<sub>6</sub>.nH<sub>2</sub>O are formed as an intermediary phase towards the NaNbO<sub>3</sub> crystallization. The formation of this phase was restricted to concentrations of NaOH from 3,0 to 5,0 mol/L, being that higher concentrations leded to the crystallization of NaNbO<sub>3</sub> with cubic morphology. The KNbO<sub>3</sub> was only formed by using the niobium pentoxide. The production of KNbO<sub>3</sub> was restricted to the KOH concentration of 7,5 mol/L. Besides, the precipitation of KNbO<sub>3</sub> nanofingers occurred for synthesis times shorter than 4 hours. The powders of (Na<sub>0,47</sub>K<sub>0,47</sub>Li<sub>0,06</sub>)NbO<sub>3</sub> were obtained by a solid state reaction at 850°C for 10 hours, condition which produced the lesser quantity of the K<sub>3</sub>Li<sub>2</sub>Nb<sub>5</sub>O<sub>15</sub> secondary phase. The templates of NaNbO<sub>3</sub> and Na<sub>2</sub>Nb<sub>2</sub>O<sub>6</sub>.nH<sub>2</sub>O that were assembled with the (Na<sub>0,47</sub>K<sub>0,47</sub>Li<sub>0,06</sub>)NbO<sub>3</sub> powders suffered diffusion in the ceramic matrix and decreased the K<sub>3</sub>Li<sub>2</sub>Nb<sub>5</sub>O<sub>15</sub> secondary phase quantity; and consequently, caused a enhancement of the ceramic properties.

## **I. INTRODUÇÃO**

Os materiais à base de chumbo  $[\text{Pb}(\text{Zr}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_3]$  dominam o mercado de piezocerâmicas principalmente devido as suas excelentes propriedades elétricas. Suas aplicações como sensores, atuadores e capacitores tornaram essas cerâmicas as mais manufaturadas no globo terrestre. Porém, cresce a necessidade de se substituí-las do devido ao grande impacto ambiental causado pelo chumbo. Dessa maneira, pesquisas em busca da substituição desses materiais vêm ganhando destaque na comunidade científica internacional. Entretanto, os únicos materiais que até agora se mostraram viáveis para substituição das piezocerâmicas de chumbo são as cerâmicas texturizadas a base da solução sólida de niobato de sódio, lítio e potássio  $[(\text{Na},\text{K},\text{Li})\text{NbO}_3]$  ou NKLN.

A otimização das propriedades piezoelétricas do NKLN através da texturização mostrou que os eficientes materiais a base de chumbo podem ser substituídos. Além das características intrínsecas do  $(\text{Na},\text{K},\text{Li})\text{NbO}_3$ , a texturização pôde fazer com que esse material atendesse todas as demandas para aplicações tecnológicas: alto valor de constante  $d_{33}$ , alto valor de conversão de energia eletromecânica ( $k_p$ ) e alto valor de “strain” (S), equiparando-se às propriedades do PZT, a piezocerâmica mais usada.

Entretanto, para obtenção dessas cerâmicas texturizadas, complexos processos de síntese tiveram que ser executados devido à inexistência de templates disponíveis para texturização desses materiais. Neste contexto, objetivou-se aqui, a produção de niobato de sódio ( $\text{NaNbO}_3$ ) e de potássio ( $\text{KNbO}_3$ ) através de síntese hidrotérmica assistida por microondas, considerando a potencialidade dessa técnica, e também a falta de estudos envolvendo a produção desses materiais por esse método. Não se tratando apenas de um estudo exploratório, a produção desses dois compostos foi destinada a uso para texturização da piezocerâmica livre de chumbo NKLN, com composição no limite de

transição morfotrópica ( $\text{Na}_{0.47}\text{K}_{0.47}\text{Li}_{0.06}\text{NbO}_3$ ), por método “Templated Grain Growth” (TGG), visando a melhoria de suas propriedades piezoelétricas.

Levando em consideração todos os trabalhos envolvendo a síntese hidrotérmica de niobatos de sódio e potássio percebe-se que muitas diferenças são encontradas nos resultados apresentados pelos autores, sendo isso uma consequência das muitas variáveis envolvendo o método. A possibilidade de uso de certo precursor, em certa concentração, a determinada temperatura e sob um tempo específico é só uma das inúmeras combinações possíveis pelo método. Na mesma linha, estudos envolvendo a solução sólida de niobato de sódio, lítio e potássio são poucos, e há uma carência de informações acerca desse composto promissor.

Neste contexto, os resultados obtidos nesta dissertação puderam fornecer conhecimento suficiente não somente para a produção de templates para uso na texturização das cerâmicas, mas também para a obtenção de compostos de  $\text{NaNbO}_3$  e  $\text{KNbO}_3$  de diferentes estruturas e morfologias, identificadas através do uso de difratometria de raios X (DRX) e análises microscópicas (MEV e TEM). Além disso, as condições mais viáveis de produção e sinterização da cerâmica NKLN foram estabelecidas através de resultados de DRX, análise térmica diferencial (DTA), termogravimetria (TG) e estudo dilatométrico. E, finalmente, os benefícios da inserção dos templates no NKLN foram averiguados através da caracterização ferroelétrica das cerâmicas.

## **II. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA**

### **II.1. Piezocerâmicas**

A importância das cerâmicas piezoelétricas em suas várias aplicações no ramo tecnológico já é muito bem conhecida. Usando praticamente suas propriedades capacitadora e sensorial, têm-se uma enorme possibilidade de usos, como, por exemplo, nano-posicionadores, atuadores de alta-precisão para uso em medicina, sistemas de escaneamento, acionadores de air-bags, sistemas de guiamento por GPS e uso na tecnologia sem fio (Haertling, 1999; Jaffe B.; Cook Jr; Jaffe H., 1971; Moulson; Herbert, 1993; Wadhawan; Pandit; Gupta, 2005). A propriedade comum a todas essas cerâmicas se denomina piezoeletricidade, que pode ser resumida na capacidade de certos materiais deslocarem quantidade de carga elétrica em função de um stress mecânico, ou vice versa. Primeiramente descoberta em 1880 por J. e P. Curie, a piezoeletricidade em cerâmicas está diretamente relacionada com a não centro-simetria da cela unitária. Dentro das 32 classes de grupos de simetria, 21 delas são não centrosimétricos. Entretanto, apenas 20 desses 21 grupos de simetria apresentam piezoeletricidade (Haertling, 1999; Jaffe B.; Cook Jr; Jaffe H., 1971).

Os principais representantes da classe das cerâmicas piezoelétricas são as perovskitas  $ABO_3$  à base de chumbo, derivadas do titanato zirconato de chumbo ( $Pb(Ti,Zr)O_3$  - PZT) (Haertling, 1999). Isto devido às suas elevadas propriedades intrínsecas de constante sensorial de carga piezoelétrica ( $d_{33}$  e  $d_{31}$ ), constante de acoplamento piezoelétrico ( $k_p$ ) e permissividade dielétrica relativa ( $\epsilon/\epsilon_0$ ). Esse fato é atribuído ao conjunto de características peculiares do átomo de chumbo localizado no sítio A dessa perovskita  $ABO_3$ , sendo essas: raio iônico, polarizabilidade e eletronegatividade.

O PZT é uma solução sólida de titanato de chumbo ( $\text{PbTiO}_3$  - PT) e zirconato de chumbo ( $\text{PbZrO}_3$  - PZ), onde as melhores propriedades piezoelétricas são obtidas em composições próximas de  $\text{Pb}(\text{Ti}_{0,48}\text{Zr}_{0,52})\text{TiO}_3$  ( $d_{33} = 223 \text{ pC.N}^{-1}$ ,  $d_{31} = 93,5 \text{ pC.N}^{-1}$ ,  $k_p = 0,52$  e  $\varepsilon/\varepsilon_0 = 1180$ ), que são exatamente as composições em que ocorre o limite de transição morfotrópico (Morphotropic Phase Boundary - MPB) entre a fase tetragonal e romboédrica. Esse material foi primeiramente estudado e descrito como possuidor da propriedade piezoelétrica através de estudos em 1952 e 1953 (Sawaguchi, 1953; Shirane; Suzuki, 1952), e a determinação de sua MPB foi feita em 1954 (Jaffe; Roth; Marzullo, 1954). Estudos com composições próximas a MPB mostraram que a propriedade piezoelétrica se mantinha até temperaturas próximas de  $390^\circ\text{C}$  (Jaffe; Roth; Marzullo, 1954), sendo que para temperaturas posteriores, o material perdia sua capacidade de polarização instantânea. Essa temperatura de transição, onde o material cristalino passa a ser centro-simétrico e perde a capacidade de polarização instantânea é chamada de temperatura de Curie ( $T_c$ ).

Melhorias nas propriedades do PZT puderam ser obtidas através de substituições. O uso de 6% de estrôncio (Sr) substituindo o Pb na estrutura do material promoveu ganhos nos valores de permissividade,  $d_{31}$ ,  $d_{33}$  e  $k_p$  (Robinson; Joyce, 1962). Maiores ganhos ainda foram alcançados quando foi produzido a cerâmica  $\{(\text{Pb}_{0,85}\text{Ba}_{0,15})_{0,9925}\text{La}_{0,005}\}(\text{Ti}_{0,48}\text{Zr}_{0,52})\text{O}_3$ . Os altos valores de  $d_{33}$ ,  $d_{31}$ ,  $k_p$  e permissividade relativa apresentados pelo material foram de  $410 \text{ pC.N}^{-1}$ ,  $170 \text{ pC.N}^{-1}$ ,  $0,6$  e  $2300$ , respectivamente (Jaffe B.; Cook Jr; Jaffe H., 1971; Jaffe; Roth; Marzullo, 1955). Entretanto, com as recentes preocupações ecológicas acerca dos metais pesados, o uso do chumbo passou a ser veementemente condenado pela sociedade. Sabendo da presença de cerca de 60% (em massa) de Pb no PZT, estes materiais são mal vistos sob a ótica ambiental. Dessa forma, estudos passaram a ser feitos a fim de se desenvolver

novos materiais que atendam todas as características de uma piezocerâmicas de alto-desempenho como o PZT (Cross, 2004).

## **II.2. Piezocerâmicas livres de chumbo**

Diversas propostas de novos materiais “lead free”, termo dado aos materiais livre de chumbo, foram feitas nesses últimos anos (Arai, et al., 2004; Cross, 2004; Maiwa, et al., 2003; Takenaka; Maruyama; Sakata, 1991; Wang; Chan; Choy, 2003). Nesse contexto, os principais sistemas estudados foram os de titanatos ( $\text{BaTiO}_3$ ,  $\text{SrTiO}_3$ ,  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ ). Embora significantes resultados puderam ser obtidos, nenhum desses materiais possuiu características que se equipararam às da piezocerâmica de chumbo mais utilizada, o PZT. Uma outra consideração a ser feita é que do ponto de vista ambiental, o uso do bismuto também não é vantajoso devido ao seu alto peso atômico (209 uma), sendo maior ainda que o próprio chumbo.

Os niobatos alcalinos ( $\text{NaNbO}_3$  e  $\text{KNbO}_3$ ) foram focos de menores estudos esses últimos tempos, embora estes sejam muito promissores. Matthias (1949) inaugurou a área de estudos desses materiais com a descoberta do niobato de sódio ( $\text{NaNbO}_3$  - NN). O NN possui alto valor de  $T_c$  ( $640^\circ\text{C}$ ) e possui a maior quantidade de transformações polimórficas dentre os compostos de estrutura perovskita (Megaw, 1974). Esse composto é ferroelétrico apenas a baixas temperaturas ( $<55^\circ\text{C}$ ), passando a ser anti-ferroelétrico até  $355^\circ\text{C}$ . De  $355^\circ\text{C}$  até  $640^\circ\text{C}$  passa por diferentes transições de fase paraelétricas até finalmente passar a cúbico paraelétrico acima de  $640^\circ\text{C}$ . Já o niobato de potássio ( $\text{KNbO}_3$  - KN), além de possuir grande similaridade com o  $\text{BaTiO}_3$  (BT) na seqüência de transição de fases (cúbica-tetragonal-ortorrômbica-romboédrica), tem seu valor máximo de permissividade relativa em  $435^\circ\text{C}$  ( $T_m$ ), sendo que o do  $\text{BaTiO}_3$  se dá em

120°C. Isso sugere a potencialidade do uso do KN em altas temperaturas (Haertling, 1999).

Na solução sólida entre o NN e o KN ((Na,K)NbO<sub>3</sub>), o limite de transição morfotrópica, no qual as propriedades do material são melhores, se dá quando a solução é composta por 0,5 mol de NaNbO<sub>3</sub> e 0,5 mols de KNbO<sub>3</sub> (Dungan; Golding, 1965; Egerton; Dillon, 1959). Nessa composição, o material apresenta permissividade próxima de 6000, coeficiente  $d_{33}$  em torno de 80 pC.N<sup>-1</sup> e  $k_p$  de 0,36. Entretanto, a produção dessa cerâmica se torna complicada devido à instabilidade de seus precursores, que são os metais alcalinos. Outro ponto delicado é a densificação do corpo cerâmico, na qual a sinterização simplesmente feita ao ar leva a valores de apenas 94,2% da densidade teórica (Ringgaard; Wurlitzer, 2005).

Dentre os métodos de síntese dos pós desses niobatos para posterior formação da cerâmica, a rota por reação em estado sólido a partir da mistura de óxidos tem sido a mais usada (Ahn; Schulze, 1987; Ding; Shen, 1990; Galasso, 1969; Henson; Zeyfang; Kiehl, 1977; Shirane; Newnham; Pepinsky, 1954). O processamento dos pós cerâmicos e algumas variações nos processos de sinterização levaram a otimizações da cerâmica. A prensagem a quente (hot-pressing), por exemplo, se mostrou uma eficiente técnica para melhorar a densificação desses materiais cerâmicos (99% da teórica), e conseqüentemente, suas propriedades (Egerton; Bieling, 1968; Haertling, 1967; Jaeger; Egerton, 1962).

Um significativo aumento nas propriedades do sistema (Na,K)NbO<sub>3</sub> foi obtido quando se adicionou lítio. O sistema ternário  $(1-x)(Na,K)NbO_3-xLiNbO_3$  possui uma transição morfotrópica das fases tetragonal e ortorrômbica nas composições próximas de (Na<sub>0,47</sub>K<sub>0,47</sub>Li<sub>0,06</sub>)NbO<sub>3</sub>. Nessas composições, o material apresentou valores de constante piezoelétrica de 235 pC.N<sup>-1</sup> ( $d_{33}$ ) e acoplamento eletromecânico de 0,42 ( $k_p$ )

quando sintetizados a 850°C durante 10 horas, e sinterizados a temperaturas entre 1040 e 1100°C. Entretanto, devido a diferença estrutural entre o  $\text{LiNbO}_3$  (romboédrica,  $R_{3c}$ ) e o  $(\text{Na}_{0,5}\text{K}_{0,5})\text{NbO}_3$  (tetragonal,  $\text{Amm}2$ ), a solução sólida do  $(1-x)(\text{Na,K})\text{NbO}_3-x\text{LiNbO}_3$  só é estável para baixas concentrações de Li ( $x < 0,08$ ), pois em maiores concentrações há a precipitação da fase  $\text{K}_3\text{Li}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$ . O uso do lítio também facilitou a densificação da cerâmica e elevou o valor da temperatura de Curie (Guo; Kakimoto; Ohsato, 2004b). O estudo das soluções de  $(\text{Na}_{(0,5-x)/2}, \text{K}_{(0,5-x)/2}, \text{Li}_x)(\text{Nb}_{1-y}\text{Ta}_y)\text{O}_3$  preparados e sinterizados por método convencional também foi feito. Entretanto, com a adição de 10% de Ta em soluções sólidas contendo 4% de lítio houve uma diminuição significativa do valor de  $T_c$ , e perdas nos valores de constante  $d_{33}$ ,  $k_p$  e  $\epsilon_{33}/\epsilon_0$  quando comparados com o  $(\text{Na}_{0,47}\text{K}_{0,47}\text{Li}_{0,06})\text{NbO}_3$  (Hollenstein, et al., 2005). Um outro estudo com o mesmo sistema, mas com concentrações diferentes às citadas acima também foi feito. O material  $((\text{Na}_{0,5}\text{K}_{0,5})\text{NbO}_3)_{0,95}(\text{LiTaO}_3)_{0,05}$ , em torno da MPB da solução sólida, apresentou valores de  $d_{33}$  da ordem de  $200 \text{ pC.N}^{-1}$ ,  $k_p$  de 0,36 e  $T_c$  em 450°C (Guo; Kakimoto; Ohsato, 2005).

Outros estudos feitos com materiais à base de niobato de sódio e potássio também mostraram melhorias nas propriedades piezoelétricas. O composto  $(\text{Na}_{0,5}\text{K}_{0,5})_{0,948}(\text{LiSb})_{0,052}\text{Nb}_{0,948}\text{O}_3$  apresentou valores de  $d_{33}$ ,  $\epsilon/\epsilon_0$  e de  $k_p$  de  $286 \text{ pC.N}^{-1}$ , 1372 e 0,51, respectivamente, quando preparados por método convencional de reação de estado sólido e sinterizados ao ar em temperaturas de 1080°C durante 3 horas (Zang, et al., 2006). O sistema  $(\text{K}_{0,5}\text{Na}_{0,5})(\text{Nb}_{1-x}\text{Ta}_x)\text{O}_3-\text{K}_{5,4}\text{CuTa}_{10}\text{O}_{29}$  quando produzido em concentrações de x de até 30% também apresentou boas propriedades piezoelétricas ( $d_{33} = 275 \text{ pC.N}^{-1}$ ,  $k_p = 0,44$ ), mesmo com a diminuição do tamanho de grão na cerâmica. Um outro efeito causado foi a diminuição da temperatura de transição de Curie ( $T_c = 200^\circ\text{C}$ ) (Matsubara; Kikuta; Hirano, 2005).

Soluções sólidas com distintas composições levando o termo “Lead-Free” foram feitas com o intuito de atingir as propriedades do piezoelétrico mais usado, o PZT. A solução entre o  $(\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{0,5}\text{TiO}_3\text{--K}_{0,5}\text{Bi}_{0,5}\text{TiO}_3)_{1-x}(\text{NaNbO}_3)_x$  também se mostrou atrativa devido ao aumento do valor de permissividade da direção 3-3 ( $\epsilon_{33}$ ), entretanto, praticamente não houve ganhos na constante  $d_{33}$  (Li, et al., 2005). A cerâmica  $(1-x)(\text{Na}_{0,5}\text{K}_{0,5})\text{NbO}_3\text{--}x\text{SrTiO}_3$  sinterizada entre 1100–1250°C teve um aumento significativo de densidade para valores de x de apenas 0,005, entretanto, para maiores valores houve perda significativa de  $d_{33}$  (96 para 30 pC.N<sup>-1</sup>, quando x passou de 0,005 para 0,100) (Guo; Kakimoto; Ohsato, 2004a). Quando estudado o sistema  $[\text{Na}_{0,5(1+x)}\text{Bi}_{0,5(1-x)}](\text{Ti}_{(1-x)}\text{Nb}_x)\text{O}_3$ , melhoras principalmente nos valores de  $d_{33}$  e  $\epsilon_{33}$  puderam ser alcançadas apenas com o uso de 1 e 2% de nióbio, uma vez que maiores valores de x causaram depreciação das propriedades (Li, et al., 2004).

Entretanto, dentre todos os estudos feitos, o único material que pôde competir com o PZT em propriedades ( $d_{33}\approx 415\text{pC/N}$ ,  $T_c\approx 253^\circ\text{C}$  e  $K_p=0,61$ ) foi a cerâmica base de niobato de sódio, lítio e potássio  $(\text{Na,K,Li})\text{NbO}_3$  com adição de Ta e Sb (Saito, et al., 2004). Porém, esta cerâmica só pôde ser comparada ao PZT através de um processo de crescimento epitaxial dos grãos da cerâmica durante a sinterização (texturização), onde suas propriedades foram aumentadas em cerca de até 40% quando comparada com a cerâmica não texturizada. Isso ocorreu devido à resposta anisotrópica da cerâmica texturizada. Sendo a piezoeletricidade uma propriedade volumétrica, os domínios de polarização nesses grãos texturizados serão maiores em uma determinada direção, uma vez que o grão teve um crescimento preferencial nessa direção.

O processamento usado pelos autores que provocou a orientação dos grãos durante a sinterização denomina-se “crescimento dos grãos por templates reativos”, ou “Reactive Templated Grain Growth” (RTGG) (Duran; Trolier-McKinstry; Messing,

2000; Hirao, et al., 1995; Padture, 1994; Sacks; Scheiffele; Staab, 1996; Seabaugh; Kersch; Messing, 1997; Yilmaz; Messing; Trolier-McKinstry, 2003). Nessa técnica, a texturização da cerâmica é proporcionada por moldes (templates) que são cristais crescidos com um eixo cristalográfico preferencial, e que conseqüentemente oferecem uma superfície de crescimento orientado. Esses moldes são misturados aos pós do material e ambos são sinterizados. O crescimento de grãos do material durante a sinterização segue o padrão imposto pelo molde, e assim resulta na formação de uma cerâmica texturizada.

Como não há templates disponíveis comercialmente para texturizar esse tipo de material, os autores foram obrigados a produzir moldes por intermédio de complexo processamento no qual poucas variáveis puderam ser controladas. Com a obtenção de partículas de  $\text{NaNbO}_3$  com alta orientação preferencial em (001), os autores puderam misturar esses templates de  $\text{NaNbO}_3$  com o restante dos precursores ( $\text{KNbO}_3$ ,  $\text{LiNbO}_3$ ,  $\text{KTaO}_3$ ,  $\text{LiSbO}_3$  e  $\text{NaSbO}_3$ ) e uma significativa melhora nas propriedades do material pôde ser obtida (Saito, et al., 2004). Apesar do método usado pelos autores ser o RTGG, no qual os pós de  $\text{NaNbO}_3$  atuaram como templates e como precursores da reação, uma outra possibilidade seria o uso dos templates de  $\text{NaNbO}_3$  como aditivos nos pós da matriz de  $(\text{Na,K,Li})\text{NbO}_3$  já sintetizada, em um processo de “Templated Grain Growth” (TGG).

Sabendo da potencialidade da técnica de síntese hidrotérmica para produção de partículas de morfologia controlada (Fan, et al., 2006; Li, et al., 2006; Pozas, et al., 2005), esta poderia ser usada para específica produção desses templates objetivando o uso para texturização de materiais cerâmicos a base de niobato de sódio, e conseqüentemente, otimização de suas propriedades desejadas.

### **II.3. Síntese Hidrotérmica**

Há um século e meio foram desenvolvidos os trabalhos pioneiros envolvendo o uso da síntese hidrotérmica, desenvolvidos por Schafhäutel, Wöhler e Sénarmont. Entretanto, o estudo marco sobre a técnica foi feito por Moray (1937), que caracterizou a teoria da técnica. O uso do método impressionou os primeiros pesquisadores devido a possibilidade de produção artificial de minerais, como por exemplo, quartzo (que cristaliza com certa facilidade), feldspatos, volastonita e analcita. Os aparatos inicialmente usados eram muito rudimentares, sendo que os primeiros estudos foram feitos em tonéis de armas, os únicos contêineres disponíveis para a época. Posteriormente, com o uso de bombas metálicas, os sistemas passaram a suportar maiores pressões, sendo o intuito a simulação de um fluido com as mesmas propriedades do magma, meio onde os minérios se cristalizam (Morey, 1953).

O uso do sistema hidrotérmico para produção de cerâmicas é muito difundido entre as indústrias japonesas, principalmente para síntese de PZT, PT, cerâmicas dielétricas em geral e pós cerâmicos de zircônia (Dawson, 1988). A diferenciação desse método em relação aos classicamente usados (mistura de óxidos) para a síntese de cerâmica é a desnecessidade de altas temperaturas de calcinação. Outro fator importante é a ausência de etapas de moagem, os produtos são formados diretamente no meio aquoso. Além disso, variando certos parâmetros da reação (pH, temperatura, tempo, pressão), é possível a produção de pós cristalinos com partículas de tamanho, forma e estequiometria controlada. Outra vantagem do processo é o uso de reagentes baratos.

O mecanismo básico de formação dos óxidos cerâmicos durante a síntese hidrotérmica já é conhecido, se trata de um processo de dissolução dos precursores e precipitação dos produtos (Stambaugh, 1984). A síntese é movida pela diferença entre a

solubilidade dos precursores/intermediários e dos produtos finais, sendo que os primeiros são mais solúveis no meio do que os produtos.

Poucos trabalhos feitos buscaram prever a formação dos compostos no processo hidrotérmico; a maioria dos autores analisou a eficiência do mesmo para síntese de certo material através de tentativa e erro (Dawson, 1988). Entretanto, Adair et al. (1988) demonstrou como os princípios básicos da química podem ser usados para desenvolver a síntese hidrotérmica de partículas inorgânicas com tamanho, forma e estequiometria controlada. O processo de dissolução-recristalização, é observado quando partículas em suspensão se dissolvem, supersaturando a fase de solução e em seqüência ocorre precipitação. Quando os sólidos suspensos não são muito solúveis em água são utilizados mineralizadores como ácidos, bases ou outros agentes complexantes. Nesta linha de pesquisa, Moon et al. (1997, 1999b) demonstraram a viabilidade do complexo tetraisopropóxido de titânio-acetilacetona como um novo precursor para a síntese de partículas perovskitas baseadas em Ti. Em muitos sistemas, ambas as transformações in-situ e dissolução-recristalização ocorrem na síntese hidrotérmica.

É necessária alta pressão para manter uma fase em solução (fase líquida com sais dissolvidos) em temperaturas elevadas. Esta fase em solução, a qual deve ser mantida durante a síntese, funciona como meio para o transporte de massa, promovendo cinética rápida de transformação de fase. Desta forma, esta técnica é bastante indicada para a preparação de partículas bem cristalinas. O coeficiente de difusão das fases em solução, o qual representa um papel importante na formação de partículas, é da ordem de  $10^{-5}$  a  $10^{-2} / \text{cm}^2$ , sendo este bem maior do que o coeficiente de difusão para reações de estado sólido, da ordem de  $10^{-10} / \text{cm}^2$ .

As temperaturas usualmente usadas para a síntese hidrotérmica estão entre o ponto de ebulição da água e a temperatura crítica da água (374°C), quando a pressão alcança

até 22,11 MPa (Dawson, 1988). O uso específico do método no ponto supercrítico da água (374°C e 22,11 MPa) também foi usado por alguns autores (Adschiri; Kanazawa; Arai, 1992a, 1992b; Cabanas, et al., 2001; Cote, et al., 2002; Hakuta, et al., 1999). Como a síntese é realizada em condições extremas, a produção de partículas de poucos nanômetros pode ser obtida. Entretanto, o processo exige aparatos especiais, como por exemplo, um tipo de aço diferenciado para resistir a tais condições; só pode ser usado para obtenção de compostos estáveis a altas temperaturas; e ainda tem de ser levado em consideração o forte poder oxidante da água em condições supercríticas (Reverchon; Adami, 2006).

A eficiência do método para produção de pós cerâmicos vem sendo confirmada há certo tempo. Produtos com partículas de diferentes tipos de morfologia já foram obtidos para óxidos simples, óxidos complexos e soluções sólidas. Foi produzido titanato de chumbo ( $\text{PbTiO}_3$ ) com diferentes formas (Ohara, et al., 1995; Peterson; Slamovich, 1999); titanato de bário ( $\text{BaTiO}_3$ ) e soluções sólidas (Hennings; Schreinemacher, 1999; Roeder; Slamovich, 1999); titanato zirconato de chumbo (Beal, 1987); nano-partículas de titanatos de zinco e estanho ( $(\text{Zn,Sn})\text{TiO}_4$ ) (Xiong, et al., 2003); óxidos nanoestruturados de alumínio e zircônio (Kaya, et al., 2002); e diferentes tipos de niobatos alcalinos (Santos, et al., 2002). O método também pôde ser usado para produção de filmes finos de  $\text{KNbO}_3$  (Goh, et al., 2006),  $\text{BaTiO}_3$  (Chien, et al., 1995),  $\text{TiO}_2$  (Chen, et al., 1995a),  $\text{ZnO}$  (Chen, et al., 1995b), entre outros. Além disso, sabe-se também que certas combinações de concentração de agentes complexantes para o Ti, tal como a acetil-acetona, podem produzir morfologia de placas ou partículas cúbicas durante a síntese dos sistemas  $\text{PbTiO}_3$ , BT e PZT (Moon, et al., 1999a, 1999b).

A possibilidade do uso de radiação microondas como fonte de energia para a síntese hidrotérmica de pós cerâmicos, inicialmente usada em 1992 (Komarneni; Roy;

Li, 1992), trouxe uma série de vantagens para a síntese, como por exemplo: rápido aquecimento interno; rápida cinética, levando à economia de energia e tempo; nucleação mais homogênea; menor tempo de cristalização comparado ao aquecimento em autoclave convencional; e obtenção de novos tipos de materiais (Komarneni, et al., 1993; Komarneni; Li; Roy, 1994, 1996; Komarneni; Menon, 1996).

Em estudos comparativos entre os dois métodos [síntese hidrotérmica convencional (C-H) e hidrotérmica assistida por microondas (M-H)], os materiais obtidos pela segunda técnica apresentaram melhores resultados. O titanato de bário ( $\text{BaTiO}_3$ ) obtido pela síntese hidrotérmica por microondas e depois sinterizado a  $1300^\circ\text{C}$  apresentou a mesma densidade, porém, o dobro de permissividade comparado ao obtido pelo método convencional, sendo que o tempo usado no método M-H foi quatro vezes menor (Liu; Abothu; Komarneni, 1999). Outro exemplo é o titanato zirconato de chumbo (PZT), que apresentou melhores resultados quando sintetizado por M-H: permissividade mais alta e fator de dissipação mais baixo do que a cerâmica obtida por C-H (Abothu; Liu; Komarneni, 1999).

#### **II.4. Síntese Hidrotérmica de $\text{NaNbO}_3$ e $\text{KNbO}_3$**

Se tratando de estudos sobre a produção de metaniobatos ( $\text{MNbO}_3$ ,  $\text{M}=\text{Na}, \text{K}, \text{Li}$ ) via síntese hidrotérmica por microondas, não há registros na literatura. A preparação destes materiais normalmente é feita através de sínteses em altas temperaturas entre o  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  e  $\text{M}_2\text{CO}_3$  (Brown, 1973). A rápida síntese desses materiais por uso de reação de estado sólido acelerada por microondas já foi relatada (Vaidhyanathan; Raizada; Rao, 1997). Entretanto, existem poucos estudos sobre a síntese desses niobatos por métodos químicos (Leite, et al., 1997).

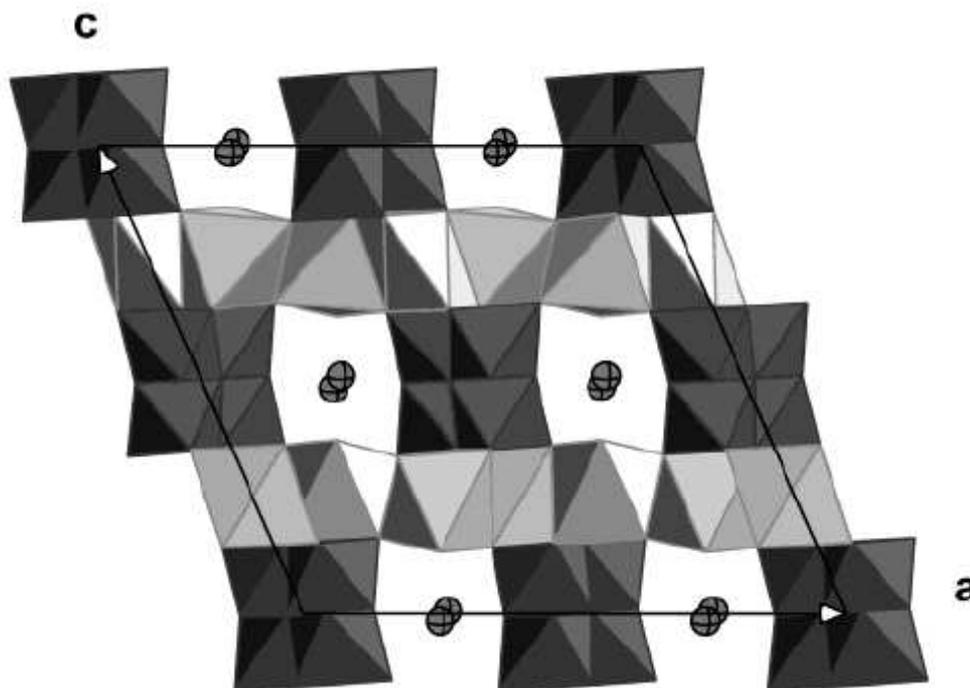
Na preparação de niobatos pela síntese hidrotérmica convencional, o pentóxido de nióbio ( $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ) é o mais comum e mais barato composto de partida, sendo que é muito pouco reativo e insolúvel em água a temperatura ambiente. Se tratando do cátion solubilizado, alcóxidos e haletos de nióbio também são comercializados, entretanto, possuem altos preços e exigem cuidados especiais (Santos, et al., 2002). Uma forma de preparação de soluções de Nb (V) é através da fusão do  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  com hidróxidos ou carbonatos de metais alcalinos (mais usualmente o potássio) seguido por dissolução do fundido. Uma outra forma de obtenção dessa solução se dá através de dissolução do  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  com ácido fluorídrico. A adição de ácidos a essa solução de  $\text{Nb}^{5+}$  gera óxidos de nióbio hidratados ( $\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  ou ácido nióbico). Esses óxidos hidratados podem ser dissolvidos através de complexação com ácido cítrico, ácido oxálico ou ácido tartárico (Fairbrother, 1967). Os óxidos hidratados são mais reativos do que o óxido anidro, sendo assim, possivelmente mais proveitosos para uso na síntese hidrotérmica.

A produção do  $\text{NaNbO}_3$  por método hidrotérmico convencional foi feita por Kinomura et al. (1984), através de reação do  $\text{Na}_8[\text{Nb}_6\text{O}_{19}] \cdot 13\text{H}_2\text{O}$  com  $\text{NaOH}$ . Durante a síntese, foi descoberta a presença de uma fase meta-estável com estrutura tipo ilmenita em uma pequena região de temperatura e concentração (Kinomura; Kumata; Muto, 1984). A reação entre o pentóxido de nióbio ( $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ) e hidróxido de sódio ( $\text{NaOH}$ ) sob condições hidrotérmicas a  $200^\circ\text{C}$  já foi reportada por Santos et al. (2002). Nela, os autores só obtiveram  $\text{NaNbO}_3$  ortorrômbico puro após 6 h de síntese e em relações de  $\text{NaOH}/\text{Nb}_2\text{O}_5 \geq 67$ , sendo que em menores relações houve a presença de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  residual. Os produtos obtidos apresentaram partículas com morfologia em forma de cubos.

A evolução da reação entre o  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  e o  $\text{NaOH}$  foi estudada recentemente por Zhu et al. (2006). Nas sínteses feitas em baixas temperaturas ( $100$ ,  $120$  e  $150^\circ\text{C}$ ), a fase

$\text{NaNbO}_3$  não pode ser obtida. Na síntese, feita a  $180^\circ\text{C}$  e com concentração de  $\text{NaOH}$  de  $10 \text{ mol/L}$ , os autores acompanharam as mudanças das fases de acordo com o tempo de reação e puderam identificar a presença de uma fase metaestável com morfologia de fibras, sendo esta intermediária à formação do  $\text{NaNbO}_3$ . Com composição  $\text{Na}_2\text{Nb}_2\text{O}_6 \cdot 2/3\text{H}_2\text{O}$ , estas fibras apresentaram largura da ordem de poucas centenas de nanômetros e foram obtidas em estado puro com 120 minutos de reação hidrotérmica a  $180^\circ\text{C}$ . A partir de 140 minutos de reação iniciou-se o processo de formação da fase de  $\text{NaNbO}_3$  de estrutura tetragonal e com morfologia de cubos. Estes puderam ser produzidos em estado puro após 180 minutos de reação.

As microfibras de  $\text{Na}_2\text{Nb}_2\text{O}_6 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  já tinham sido anteriormente obtidas por Xu et al. (2004) através da síntese hidrotérmica do pentaetóxil de nióbio ( $\text{Nb}(\text{OEt})_5$ ) com hidróxido de sódio ( $\text{NaOH}$ ) a  $175^\circ\text{C}$  durante 4 horas. Os autores sabiam da existência das estruturas microporosas de  $\text{Na}_2\text{Nb}_{2-x}\text{M}_x\text{O}_{6-x}(\text{OH})_x \cdot n\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{M} = \text{Ti}, \text{Zr}; 0 < x \leq 0,4$ ), denominadas Peneiras Moleculares Octaédricas de Sandia (SOMS), descobertas por Nyman et al. (2001). Entretanto, um material que apresentasse valor de  $x = 0$  ainda não havia sido produzido devido à instabilidade dessa fase (Xu, et al., 2004). A estrutura do material é composta de octaedros de  $[\text{NbO}_6]$ ,  $[\text{MO}_6]$  e  $[\text{NaO}_6]$  ligados por compartilhamento de aresta ou vértice. Nessa estrutura, alguns íons  $\text{Na}^+$  ocupam sítios exteriores aos octaedros que se dispõem na forma de canais paralelos ao eixo b da cela unitária, conforme mostrado na Fig.1.



**Figura 1:** Estrutura cristalina de uma cela unitária do  $\text{Na}_2\text{Nb}_2\text{O}_6 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ . Os octaedros escuros correspondem às unidades de  $[\text{NbO}_6]$ , os cinzas às de  $[\text{NaO}_6]$  e as esferas representam os íons Na. (Grupo espacial  $C2/c$ ;  $a = 17,0511 \text{ \AA}$ ,  $b = 5,0293 \text{ \AA}$ ,  $c = 16,4921 \text{ \AA}$  e  $\beta = 113,942^\circ$ ) (Xu, et al., 2004).

Os íons  $\text{Na}^+$  posicionados nos canais da estrutura cristalina das SOMS podem ser substituídos por outros íons, funcionando este como trocador iônico. O termo “Peneira Molecular” se deve ao fato da alta seletividade desses materiais com alguns íons. Estudos feitos sobre o coeficiente de distribuição ( $K_d$ ) desses óxidos hidratados, que representa a razão entre a quantidade de cátions absorvidos no trocador iônico e a quantidade remanescente na solução, mostraram que o  $\text{Na}_2\text{Nb}_{0,6}\text{Ti}_{0,4}\text{O}_{5,6}(\text{OH})_{0,4} \cdot \text{H}_2\text{O}$  possui uma alta seletividade para cátions alcalinos terrosos ( $10^5$  para  $\text{Sr}^{2+}$ ). Dessa forma, esse material se mostrou útil para a separação de resíduos radioativos aquosos de  $^{90}\text{Sr}$  (Nyman, et al., 2002). Um outro estudo feito com as microfibras de  $\text{Na}_2\text{Nb}_2\text{O}_6 \cdot 2/3\text{H}_2\text{O}$  obtidas pela síntese hidrotérmica mostrou que estas podem trocar até 40% de  $\text{Na}^+$  com o cátion  $\text{Li}^+$ , podendo assim ser usado para a produção de solução sólidas de niobato de sódio e lítio (Zhu, et al., 2006).

Outros poucos estudos objetivando a produção de  $\text{NaNbO}_3$  através de síntese hidrotérmica foram feitos. Entre eles, Goh et al. (2003) obtiveram o  $\text{NaNbO}_3$  através da reação do  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  com  $\text{NaOH}$  em concentrações de 0,25 mol/L e 8,4 mol/L, em síntese a 200 °C. Os autores ainda identificaram por difratometria de raios X a presença de um intermediário de composição  $\text{Na}_8\text{Nb}_6\text{O}_{19}\cdot 13\text{H}_2\text{O}$ , denominado hexaniobato de sódio, sendo este formado nos estágios iniciais da síntese.

Devido às suas propriedades eletro-ópticas, resposta ótica não-linear e suas aplicações fotorefrativas (Guenter; Micheron, 1978; Guenter, 1974; Uematsu, 1974), o niobato de potássio ( $\text{KNbO}_3$ ) foi fonte de maior atenção por partes dos pesquisadores. Esse composto pôde ser obtido por síntese hidrotérmica convencional a 194°C através de reação entre o  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ,  $\text{OH}^-$  (3 mol/L) e  $\text{K}^+$  (9 mol/L) por Komarneni, Roy e Li (1992). Uchida et al. (1998) conseguiu sintetizar o  $\text{KNbO}_3$  usando uma solução aquosa 3M de  $\text{KOH}$  na temperatura de 250°C. Lu, Lo, e Lin (1998) obtiveram o  $\text{KNbO}_3$  ortorrômbico através de reação do  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  com o  $\text{KOH}$  (8 mol/L) na temperatura de 200 °C, e perceberam que a estrutura do cristal se tornou cúbica com o aumento da concentração de nióbio na solução.

Quando foi feito um estudo qualitativo sobre a proporção de produto recuperado após a reação do  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  com  $\text{KOH}$ , em dependência da concentração de  $\text{KOH}$  usada, uma grande variação foi noticiada. Para concentrações de 8 mol/L de  $\text{KOH}$ , uma grande quantidade de produto pôde ser recuperada; para 6 mol/L de  $\text{KOH}$ , pouco foi obtido e para 4 mol/L, nada pôde ser recuperado (Lu; Lo; Lin, 1998). As comparações foram feitas em uma síntese a 200°C durante 2 horas, e usando 0,1 mol/L de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ . Isto ocorre porque há a formação de fases não estequiométricas do sistema  $\text{K}_2\text{O}-\text{Nb}_2\text{O}_5$ , que são altamente instáveis e conseqüentemente solúveis em água (Jaffe, B.; Cook Jr; Jaffe, H., 1971).

Um outro importante resultado alcançando pelos pesquisadores foi a síntese do  $K_4Nb_6O_{17} \cdot 3H_2O$ , que possui estrutura cristalina de camadas, sendo atrativo para uso como trocador iônico e em fotocatalise (Uchida, et al., 1998). O íon potássio no  $K_4Nb_6O_{17} \cdot 3H_2O$  pode ser facilmente trocado por um outro metal, produzindo nanocompositos consistindo da matriz  $Nb_6O_{17}$  distribuída em camadas, e nanopartículas incorporadas entre estas (Kudo; Sakata, 1996). Carregando Ni ou NiO nas camadas do  $K_4Nb_6O_{17} \cdot 3H_2O$ , foi demonstrado uma excelente atividade fotocatalítica para a decomposição da água em hidrogênio e oxigênio (Domen, et al., 1986; Kudo, et al., 1988).

Na reação hidrotérmica convencional do  $Nb_2O_5$  com KOH, foi mostrado que o uso de baixa concentração de hidróxido leva à formação do  $K_4Nb_6O_{17} \cdot 3H_2O$ . Quando estudado o equilíbrio no sistema  $KOH-H_2O-Nb_2O_5$  em sínteses feitas a  $285^\circ C$  durante 24h, foi observado que para 0,470 mol/L de  $Nb_2O_5$ , concentrações de KOH entre 1,0 e 2,5 mol/L produzem  $K_4Nb_6O_{17} \cdot 3H_2O$ , enquanto que concentrações acima de 3,0 mol/L produzem  $KNbO_3$  (Uchida, et al., 1998).

Um outro estudo conduzido por Goh et al. (2003) mostrou que em reações hidrotérmicas de soluções com 0,15 mol/L de  $Nb_2O_5$  e 6,7 mol/L de KOH, realizadas a  $200^\circ C$ , a fase de  $KNbO_3$  começou a ser formada após 3 h de reação e pôde ser obtida pura com 8 h de reação. Os autores ainda reforçaram a idéia de que a formação do  $KNbO_3$  ocorreria através da reação entre o íon hexaniobato ( $Nb_6O_{19}^{8-}$ ) com os íons  $K^+$  (Goh, et al., 2003).

Levando em consideração todos esses trabalhos envolvendo a síntese hidrotérmica de niobatos de sódio e potássio, percebe-se que muitas diferenças são encontradas nos resultados apresentados pelos autores, sendo uma conseqüência das muitas variáveis que envolvem o método. A possibilidade de uso de diferentes tipos de reagentes iniciais,

em diferentes concentrações, a diferentes temperaturas e por variados tempos nós dá uma noção das possibilidades fornecidas pelo método.

Dessa forma, objetiva-se aqui a produção de niobato de sódio e de potássio através de síntese hidrotérmica assistida por microondas; considerando a inexistência de estudos envolvendo a produção desses materiais por essa técnica e também a potencialidade da mesma. Não se tratando apenas de um estudo exploratório, a produção desses dois compostos é destinada à texturização da piezocerâmica “lead-free” NKLN ( $\text{Na}_{0.47}\text{K}_{0.47}\text{Li}_{0.06}\text{NbO}_3$ ) por método TGG, visando a melhoria de suas propriedades piezoelétricas.

## **II. OBJETIVOS DO TRABALHO**

O trabalho tem como objetivo a produção dos materiais niobato de sódio ( $\text{NaNbO}_3$ ) e niobato de potássio ( $\text{KNbO}_3$ ) com morfologia adequada para uso como template. A etapa final é a texturização da piezocerâmica ( $\text{Na}_{0.47}\text{K}_{0.47}\text{Li}_{0.06}$ ) $\text{NbO}_3$  usando o método Templated Grain Growth (TGG). Os templates serão obtidos através da síntese hidrotérmica assistida por microondas.

As proposições específicas do trabalho são:

1. Obtenção do niobato de sódio e de potássio através do uso da síntese hidrotérmica assistida por microondas.

2. Otimização dos parâmetros da síntese objetivando a obtenção de morfologia adequada, especificidade dos produtos, alto rendimento na reação e economia do processo de produção.

3. Síntese dos pós cerâmicos de ( $\text{Na}_{0.47}\text{K}_{0.47}\text{Li}_{0.06}$ ) $\text{NbO}_3$  por reação de estado sólido (método da mistura de óxidos).

4. Produção da cerâmica ( $\text{Na}_{0.47}\text{K}_{0.47}\text{Li}_{0.06}$ ) $\text{NbO}_3$  pura e com adição de templates.

### III. MATERIAIS E MÉTODOS

#### III.1. Materiais Utilizados

Todos os reagentes utilizados no trabalho estão citados na Tabela I.

**Tabela I:** Reagentes utilizados.

Reagente	Pureza (%)	Procedência	Fórmula
Hidróxido de sódio	99,0	Mallinckrodt	NaOH
Hidróxido de potássio	98,5	Mallinckrodt	KOH
Pentóxido de Nióbio	99,5	Alfa-Aesar	Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>
Oxalato Amoniacal de Nióbio	97,0	CBMM	NH <sub>4</sub> .NbO.(C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> .(H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> .(H <sub>2</sub> O) <sub>n</sub>
Carbonato de Sódio	99,5	Mallinckrodt	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>
Carbonato de Potássio	99,5	Mallinckrodt	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>
Carbonato de Lítio	99,5	Vetec	Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>

#### III.2. Metodologia de síntese

##### III.2.A Síntese dos templates de NaNbO<sub>3</sub> e KNbO<sub>3</sub>

As sínteses hidrotérmicas foram conduzidas em um sistema de digestão por microondas da marca CEM Corp. (Matthews, NC), modelo MARS-5, com vasos de teflon modelo XP-1500. O sistema opera em frequência de 2,45 GHz com potência variável (0–100%), sendo a máxima de 300 W (100%). A temperatura do interior do vaso é controlada através do uso de um sensor de fibra ótica modelo EST-300 (CEM Corp.).

Um estudo inicial de tempo de síntese foi realizado usando a temperatura de 200°C. Foram feitas reações por 1, 2, 4, 8 e 12 horas para ambos os sistemas (NaNbO<sub>3</sub> e KNbO<sub>3</sub>). A taxa de aquecimento usada para todas as sínteses foi em torno de 4,3°C por minuto, atingindo o patamar de 200°C após 40 minutos de rampa. Foi usada água deionizada como meio reacional em dois volumes diferentes: 25 mL e 50 mL, sendo 60 mL a capacidade máxima do vaso de teflon.

Conforme citado acima, os primeiros estudos comparativos foram feitos em relação ao tempo de síntese e diferenciando o precursor de nióbio usado. Para isso,

foram realizados estudos nos quais houve tentativa de síntese do  $\text{NaNbO}_3$  e  $\text{KNbO}_3$  com dois diferentes precursores de nióbio, os quais foram submetidos à reação com os hidróxidos do respectivo metal alcalino desejado ( $\text{NaOH}$  ou  $\text{KOH}$ ). Os precursores de nióbio utilizados foram: o complexo amoniacal de nióbio  $(\text{NH}_4.\text{NbO}.\text{C}_2\text{O}_4)_2.\text{H}_2\text{O}.\text{H}_2\text{O}_n$ , abreviado neste trabalho por C.Am.Nb), gentilmente cedido pela Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração (CBMM, Araxá, MG, Brasil), na concentração de 19,7% (m/m) de nióbio (Nb); e o pentóxido de nióbio ( $\text{Nb}_2\text{O}_5$ , Alfa-Aesar, 99,5%).

A Tabela II indica os parâmetros tais como concentração de MOH, tempo de síntese, e etc.

**Tabela II:** Parâmetros usados no estudo da influência dos tempos de reação (sínteses realizadas a 200°C usando 50,0 mL de solução).

Nome da Amostra	Reagentes	Massa de Nb (g)	Concentração de MOH (M=Na,K) (mol/L)	Tempo (horas)
T-K-Ox-1	$\text{Nb}_2\text{O}_5 + \text{KOH}$	0,696	7,5	1
T-K-Ox-2	$\text{Nb}_2\text{O}_5 + \text{KOH}$	0,696	7,5	2
T-K-Ox-4	$\text{Nb}_2\text{O}_5 + \text{KOH}$	0,696	7,5	4
T-K-Ox-8	$\text{Nb}_2\text{O}_5 + \text{KOH}$	0,696	7,5	8
T-K-Ox-12	$\text{Nb}_2\text{O}_5 + \text{KOH}$	0,696	7,5	12
T-K-Am-1	C.Am.Nb + KOH	0,696	7,5	1
T-K-Am-2	C.Am.Nb + KOH	0,696	7,5	2
T-K-Am-4	C.Am.Nb + KOH	0,696	7,5	4
T-K-Am-8	C.Am.Nb + KOH	0,696	7,5	8
T-K-Am-12	C.Am.Nb + KOH	0,696	7,5	12
T-Na-Ox-1	$\text{Nb}_2\text{O}_5 + \text{NaOH}$	0,696	7,5	1
T-Na-Ox-2	$\text{Nb}_2\text{O}_5 + \text{NaOH}$	0,696	7,5	2
T-Na-Ox-4	$\text{Nb}_2\text{O}_5 + \text{NaOH}$	0,696	7,5	4
T-Na-Ox-8	$\text{Nb}_2\text{O}_5 + \text{NaOH}$	0,696	7,5	8
T-Na-Ox-12	$\text{Nb}_2\text{O}_5 + \text{NaOH}$	0,696	7,5	12
T-Na-Am-1	C.Am.Nb + NaOH	0,696	7,5	1
T-Na-Am-2	C.Am.Nb + NaOH	0,696	7,5	2
T-Na-Am-4	C.Am.Nb + NaOH	0,696	7,5	4
T-Na-Am-8	C.Am.Nb + NaOH	0,696	7,5	8
T-Na-Am-12	C.Am.Nb + NaOH	0,696	7,5	12

A concentração de nióbio usada para esse estudo de tempo de síntese foi determinada baseando-se na obtenção de uma quantidade suficiente de produtos para as caracterizações subseqüentes. Dessa forma, estipulou-se uma massa (0,696g de nióbio) que geraria (com rendimento de 100% da reação), quantidades de produtos próximas a 1.0 g. A quantidade usada dos reagentes C.Am.Nb e Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> foi diferente, uma vez que a concentração de Nb (m/m) nesses compostos são diferentes. Enquanto o Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> possui 69 % de nióbio (m/m), o C.Am.Nb possui apenas cerca de 20% em sua massa. Portanto, para se manter a mesma quantidade de nióbio disponível em uma solução, uma massa de C.Am.Nb três vezes maior do que Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> foi necessária.

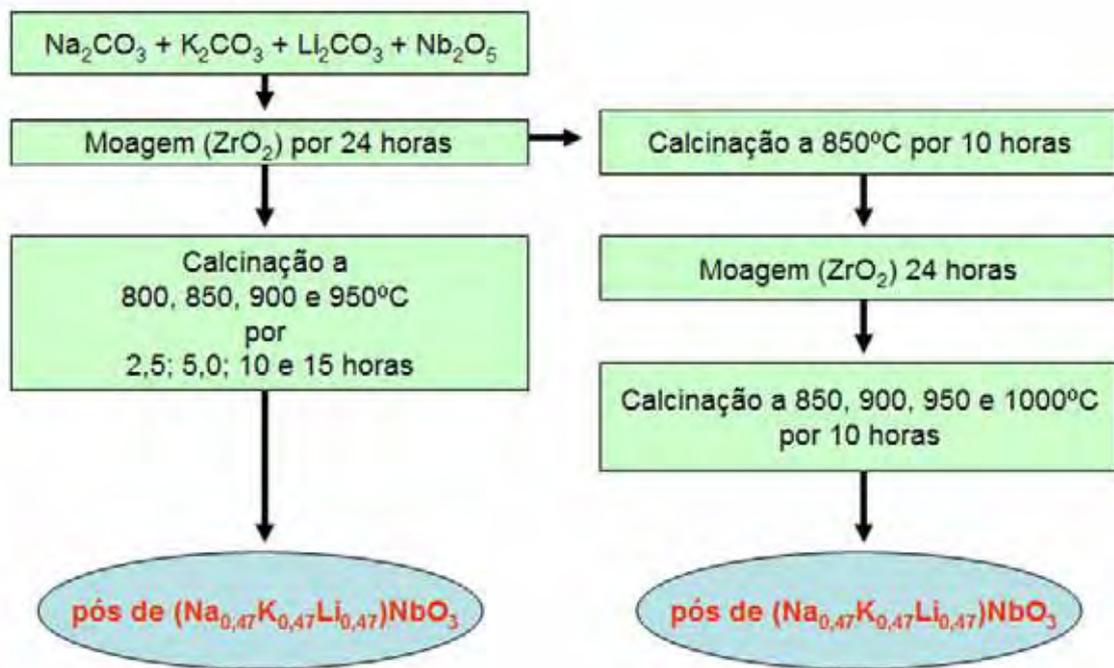
Após a síntese, o produto insolúvel em água foi separado por centrifugação e lavado com água destilada por diversas vezes. Os produtos lavados foram secos em estufa a 80°C durante 24 h.

### **III.2.B Síntese dos pós cerâmicos de (Na,K,Li)NbO<sub>3</sub>**

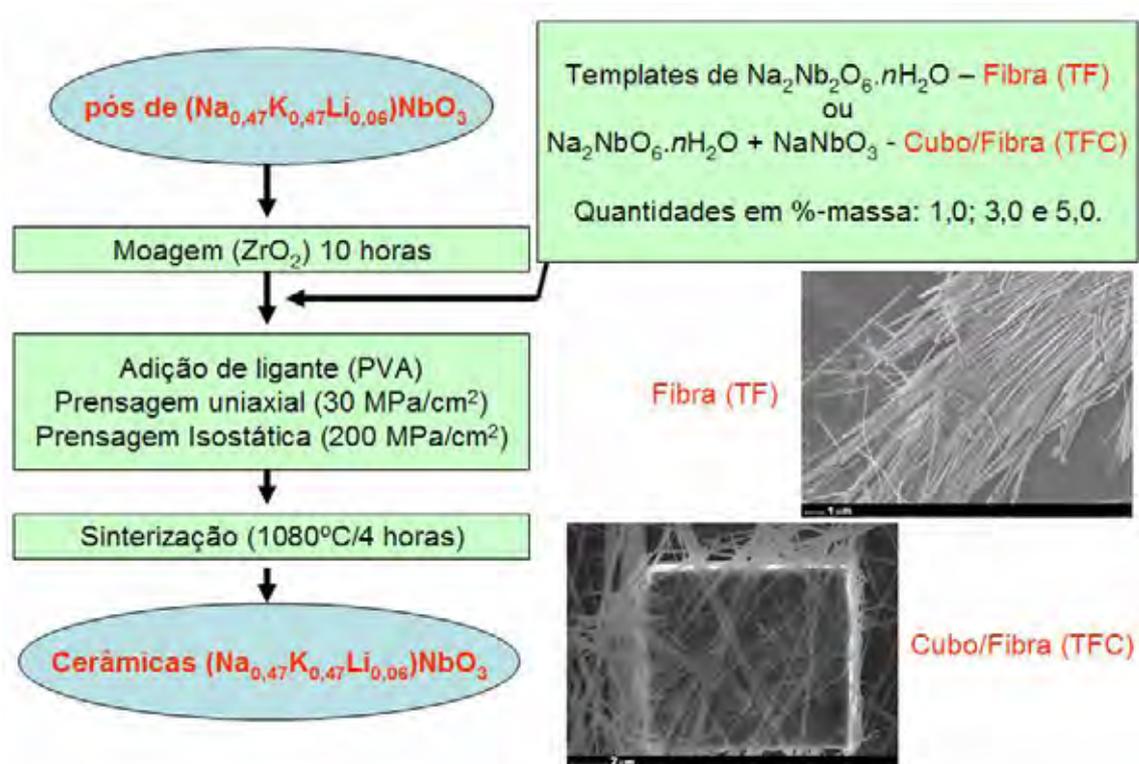
Os pós cerâmicos de (Na<sub>0,47</sub>K<sub>0,47</sub>Li<sub>0,06</sub>)NbO<sub>3</sub> foram sintetizados por reação de estado sólido. Primeiramente os reagentes precursores Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> e Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> devidamente pesados foram postos para secagem em estufa a 150°C durante 24 h. Após isso, foram misturados ao Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (devidamente pesado) e a mistura foi posta em um jarro com bolas de zircônia (ZrO<sub>2</sub>) e álcool etílico anidro como meio de homogeneização. A mistura foi homogeneizada por 24 h. Posteriormente, a mistura de precursores foi seca e peneirada (200-MESH), e posta para calcinar a diferentes temperaturas em diferentes tempos (800, 850, 900, 950°C por 2,5; 5; 10 e 15 h) para avaliar a formação da solução sólida do NKLN. Após a calcinação a 850 °C por 10 h, algumas bateladas de pós cerâmicos foram novamente levadas ao moinho de bolas, e depois novamente calcinadas em temperaturas diferentes para avaliar o efeito desta

segunda calcinação na formação da fase secundária. Um fluxograma detalhando essas etapas é mostrado na Fig. 2.

Depois de formada a fase perovskita do NKLN (850°C/10 h) os pós cerâmicos foram novamente moídos com bolas de ZrO<sub>2</sub> durante 10 horas com uso de álcool etílico anidro. Após secagem, os pós foram misturados com álcool polivinílico em uma relação de 0,5% em massa com o auxílio de um almofariz, e novamente peneirados (200-MESH). A mistura foi finalmente prensada uniaxialmente a 30MPa/cm<sup>2</sup>, e depois isostaticamente a 200MPa/cm<sup>2</sup>. Os compactos foram sinterizados a 1080°C durante 4 h. Depois de sinterizadas, as cerâmicas foram lixadas e nelas foram adicionados eletrodos de ouro nas faces paralelas para serem conduzidas as medidas elétricas.



**Figura 2:** Fluxograma detalhando a produção dos pós de (Na<sub>0,47</sub>K<sub>0,47</sub>Li<sub>0,06</sub>)NbO<sub>3</sub>.



**Figura 3:** Fluxograma detalhando a produção das cerâmicas de  $(\text{Na}_{0,47}\text{K}_{0,47}\text{Li}_{0,06})\text{NbO}_3$ .

Para a produção das cerâmicas com os templates, foram misturadas diferentes quantidades de pós de  $\text{NaNbO}_3$  e  $\text{Na}_2\text{Nb}_2\text{O}_6 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  (templates) aos pós de  $(\text{Na}_{0,47}\text{K}_{0,47}\text{Li}_{0,06})\text{NbO}_3$ . Dois tipos de partículas obtidas na síntese do  $\text{NaNbO}_3$  foram usados como templates: fibras ( $\text{Na}_2\text{Nb}_2\text{O}_6 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ), e uma mistura entre fibras e cubos ( $\text{Na}_2\text{Nb}_2\text{O}_6 \cdot n\text{H}_2\text{O} + \text{NaNbO}_3$ ). Foram adicionados 1,0; 3,0 e 5,0% em massa de cada um dos tipos de templates aos pós de  $(\text{Na}_{0,47}\text{K}_{0,47}\text{Li}_{0,06})\text{NbO}_3$  previamente preparados por mistura de óxido. A quantidade apropriada de templates, após ser peneirada (200-MESH), foi misturada aos pós de NKLN em meio de acetona em um béquer sob agitação durante 30 minutos. Após evaporação da acetona, as misturas foram peneiradas (200-MESH) e receberam o ligante (PVA) em quantidade de 0,5% em massa. A prensagem, sinterização e aplicação dos eletrodos foram feitos exatamente como descritas anteriormente para as cerâmicas de NKLN sem templates. Um fluxograma detalhando essas etapas é mostrado na Fig. 3.

Os nomes das amostras cerâmicas e as especificações estão na Tabela III:

**Tabela III:** Nomes e especificações das cerâmicas NKLN (com e sem Templates)

Nome da Amostra	Tipo de Template usado	Quantidade de Template usada (% em massa)
T-NKLN Puro	Nenhum	0,0
TF-NKLN-1	Fibras	1,0
TF-NKLN-3	Fibras	3,0
TF-NKLN-5	Fibras	5,0
TFC-NKLN-1	Fibras + Cubos	1,0
TFC-NKLN-3	Fibras + Cubos	3,0
TFC-NKLN-5	Fibras + Cubos	5,0

### III.3. Métodos de Caracterização

#### III.3.A Caracterização Estrutural

A formação do  $\text{NaNbO}_3$  e  $\text{KNbO}_3$  em função dos parâmetros utilizados nas sínteses, e a formação da fase do  $(\text{Na}_{0,47}\text{K}_{0,47}\text{Li}_{0,06})\text{NbO}_3$  foram monitoradas através da difratometria de raios X utilizando o método do pó. Utilizou-se um difratômetro de raios X da marca Rigaku, modelo Rink 2000, equipado com anodo rotatório, operando a 50KV e 100mA. Foi usada radiação  $K\alpha$  de Cu, passo de  $0,02^\circ$  ( $2\theta$ ), tempo por passo de 0,3s, fendas de  $1^\circ:0,3^\circ:1^\circ$  e intervalo  $2\theta$  de  $10^\circ$  a  $80^\circ$ .

A evolução estrutural da reação entre o  $\text{Nb}_2\text{O}_5.n\text{H}_2\text{O}$  e o NaOH foi acompanhada através de análise de espectroscopia Raman dos produtos obtidos. Os espectros, no intervalo de  $70\text{-}2000\text{ cm}^{-1}$ , foram adquiridos em um espectrômetro da marca Bruker, modelo RFS 100/S, que usa um laser de Nd:YAG no comprimento de onda de 1064 nm. Nos produtos da reação também foi feita uma análise de ressonância magnética nuclear de  $^{23}\text{Na}$ , usando a técnica de ângulo mágico (MAS-RMN). Para isso, foi usado um espectrômetro da marca Varian, modelo Inova, com campo magnético de 7,04 T. A frequência de ressonância do  $^{23}\text{Na}$  foi de 79,3 MHz. O espectro foi obtido com uma seqüência de pulso de  $\pi/3$  ( $2\mu\text{s}$ ), com um atraso de 4s e com 6 kHz de velocidade de

rotação do porta-amostra. O deslocamento químico padrão ( $\delta=0\text{ppm}$ ) foi baseado em um solução de NaCl 1.0 mol/L.

### **III.3.B Método de Rietveld**

O refinamento de Rietveld (Rietveld, 1969) foi usado para determinação das características estruturais de sólidos cristalinos obtidos na síntese. Os parâmetros de rede foram obtidos através do ajuste de um difratograma calculado a um observado utilizando método dos mínimos quadrados. Para isso, tanto os parâmetros de estrutura cristalina como outros relacionados ao alargamento dos picos são refinados com base em estruturas previamente identificadas. O refinamento foi feito através do uso do programa General Structure Analysis System (GSAS) (Larson; Von Dreele, 2000) com o Graphic User Interface (EXPGUI) (Toby, 2001).

### **III.3.C Análises Morfológicas**

Para análise morfológica dos pós sintetizados foram utilizados dois tipos de microscopia eletrônica: de varredura e de transmissão. O microscópio eletrônico de transmissão utilizado foi da marca Philips, modelo CM-200, acoplado a um sistema de microanálise através de energia dispersiva de Raios X (EDS). O microscópio eletrônico de varredura usado se trata de um FE-SEM de alta resolução, com fonte de elétron por emissão de campo, da marca Zeiss, modelo Supra 35.

### **III.3.D Análise Térmica e Dilatométrica**

O processo de retração da cerâmica  $(\text{Na}_{0.47}\text{K}_{0.47}\text{Li}_{0.06})\text{NbO}_3$  durante a sinterização foi monitorada por análise dilatométrica através de um equipamento da marca Netzsch - Thermische Analyse, com uma taxa de aquecimento de  $5^\circ\text{C}/\text{min}$ . A formação da fase de  $(\text{Na}_{0.47}\text{K}_{0.47}\text{Li}_{0.06})\text{NbO}_3$  através da reação de estado sólido foi averiguada por análise térmica diferencial (DTA) e análise termogravimétrica (TG), utilizando um

equipamento da Netzsch - Thermische Analyse, com uma taxa de aquecimento de 10°C/min. O padrão foi a alfa alumina ( $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), com um termopar de Pt 10 (Pt/Pt-Rh 10%), e foi usado um fluxo de ar sintético de 30 cm<sup>3</sup>/min. Ambos os equipamentos (Dilatômetro e TG-DTA) operam com unidade de força PU 1.851.01 e com controlador TASC 414/2.

### III.3.E Determinação da densidade dos corpos cerâmicos

A massa de cada pastilha foi determinada antes e depois da sinterização. Com a diferença de massa para cada amostra foi então calculada a perda de massa na sinterização. Também foram determinadas as densidades a verde das cerâmicas usando o método geométrico, medindo o diâmetro e espessura, e calculando o volume segundo a equação:  $V_d = \pi d_d^2 \cdot l_d / 4$ , onde  $d_d$  é o diâmetro (cm) do disco e  $l_d$  é a espessura (cm) do disco. O cálculo da densidade foi feito utilizando-se da massa a verde da cerâmica, e do volume calculado anteriormente através da equação  $D_g = m_d / V_d$ , onde  $m$  é a massa (g) e  $V_d$  é o volume (cm<sup>3</sup>) do disco. Para as amostras sinterizadas utilizou-se o método de Arquimedes para a determinação da densidade aparente ( $D_A$ ), onde este se baseia na seguinte equação:

$$D_A = \left( \frac{m_s}{m_u - m_i} \right) \cdot w \quad \text{Equação 1: Densidade das cerâmicas}$$

sendo que:  $m_s$  é a massa seca,  $m_u$  é a massa úmida,  $m_i$  é a massa imersa e  $w$  é a densidade da água na temperatura da análise. A consideração da massa úmida  $m_u$  na expressão minimiza o erro provocado pela porosidade da amostra.

### III.3.F Caracterização Ferroelétrica

O comportamento ferroelétrico das amostras foi avaliado através da análise da dependência da polarização em função do campo elétrico utilizado. As pastilhas foram submetidas à análise em um polarizador da marca Radiant Technologies, modelo

RT66A. A análise foi feita com as pastilhas submersas em óleo de silicone para eliminar o efeito de “jumping” da corrente elétrica.

## **IV. RESULTADOS E DISCUSSÃO**

### **IV.1. Síntese hidrotérmica dos pós de KNbO<sub>3</sub>**

Com a intenção de analisar as diferentes morfologias e estruturas possíveis para os produtos de KNbO<sub>3</sub> obtidos por síntese hidrotérmica em forno de microondas, 3 parâmetros foram estudados. Conforme citado anteriormente, primeiramente foi feito um estudo da influência do tempo de síntese nos produtos obtidos pela reação entre o Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> e KOH. Similarmente, foi feito um estudo de tempo de síntese para os produtos da reação entre o NH<sub>4</sub>.NbO.(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sub>2</sub>.(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>.(H<sub>2</sub>O)<sub>n</sub> e KOH. Por fim, foi feito um outro estudo variando-se as proporções dos reagentes Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, KOH e H<sub>2</sub>O no sistema hidrotérmico, sendo que o tempo de síntese foi fixado.

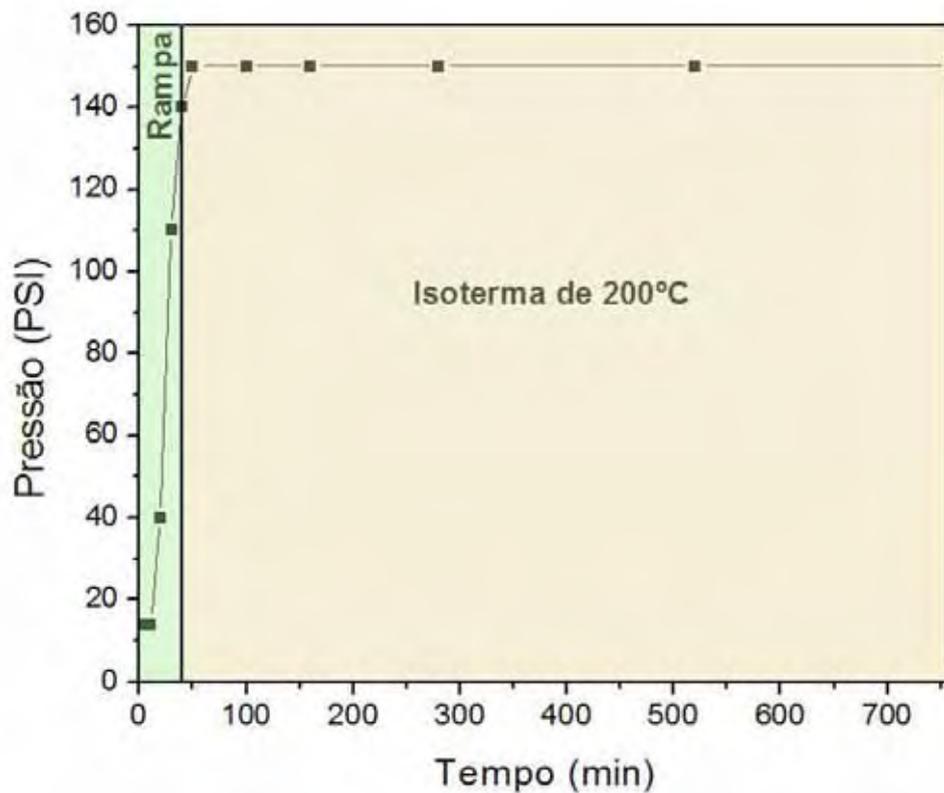
A temperatura usada para a síntese dos pós de NaNbO<sub>3</sub> e de KNbO<sub>3</sub> (200°C) é superior às relatadas como menores possíveis para a formação das fases dos niobatos, que é de 180°C para o NaNbO<sub>3</sub> e 120°C para o KNbO<sub>3</sub> (Zhu, et al., 2006; Liu; Li, X-L.; Li, Y-D., 2003). Entretanto, é uma temperatura intermediária à capacidade máxima do sistema, que é de 350°C.

#### **IV.1.A Estudo do tempo de reação na obtenção do KNbO<sub>3</sub>**

##### **IV.1.A.1. KNbO<sub>3</sub> obtido com reação do Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> + KOH**

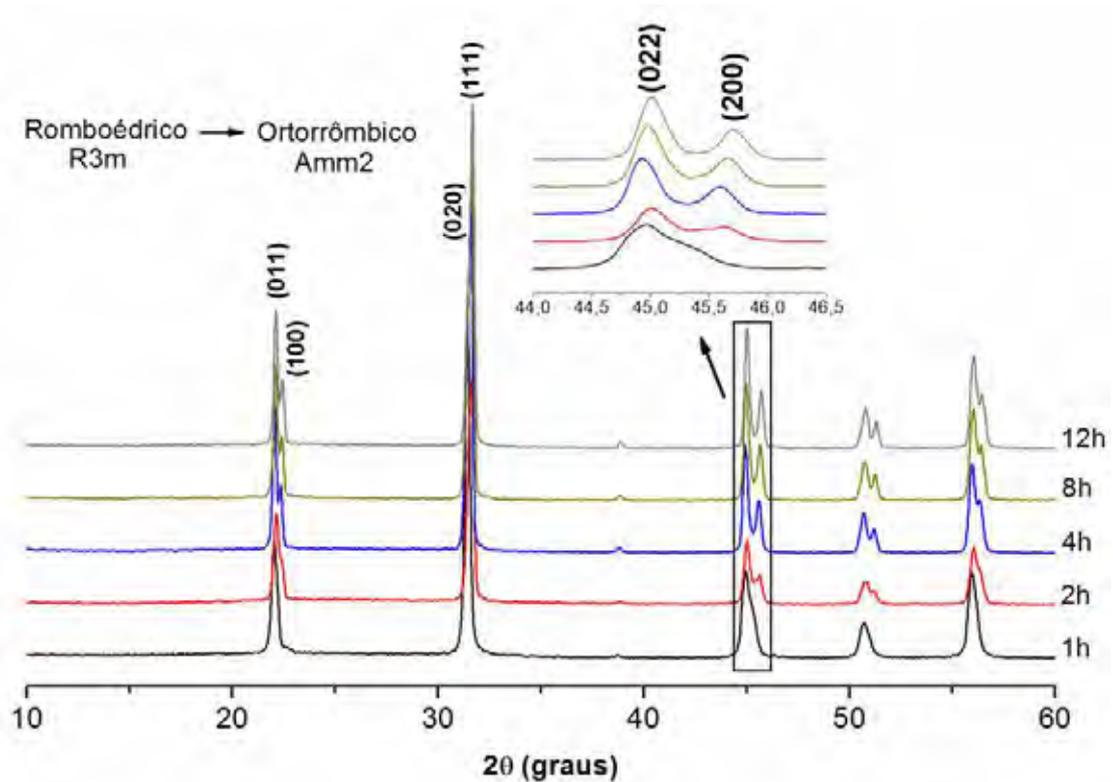
O comportamento da pressão em função da temperatura do meio reacional está representado na Fig. 4. As duas sínteses com o precursor Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> apresentaram o mesmo comportamento de pressão, tanto para produção do NaNbO<sub>3</sub> como do KNbO<sub>3</sub>. A pressão máxima registrada na isoterma de 200°C (±1°C) foi de 150 PSI, e apresentou uma variação de ±10 PSI. O gráfico da Fig. 4 apresenta o comportamento do sistema usado nessa síntese. Desde o início da rampa de aquecimento até o final foram usados 40 minutos, nos quais a pressão máxima de 150 PSI ainda não havia sido atingida, apesar da temperatura já estar em 200°C. A pressão foi estabilizada somente com 50

minutos de síntese (40 minutos de rampa + 10 minutos de isoterma em 200°C). Para simplificar a representação, todos os resultados serão apresentados somente citando o tempo de isoterma, visto que o tempo de rampa de aquecimento, 40 minutos, é igual para todos os experimentos. Maiores valores de potência poderiam ser usados (600 e 1200 W), causando assim um aquecimento mais rápido, entretanto, quando isso ocorre, as oscilações na temperatura e pressões podem ser maiores, e, portanto, têm-se menor precisão no controle da síntese, que é fator primordial para o caso aqui objetivado.



**Figura 4:** Evolução da pressão em função do tempo de síntese para a reação do  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  com o KOH.

A concentração de MOH (M= Na ou K) usada para os estudos de tempo de reação (7,5 mol/L) é intermediária às utilizadas na literatura para a obtenção de fases de  $\text{NaNbO}_3$  e  $\text{KNbO}_3$  por síntese hidrotérmica convencional. Os autores que, com sucesso obtiveram as duas fases, promoveram a síntese desses dois compostos com concentrações que variaram de 3,0 até 10 mol/L (Zhu, et al., 2006; Uchida, et al., 1998).

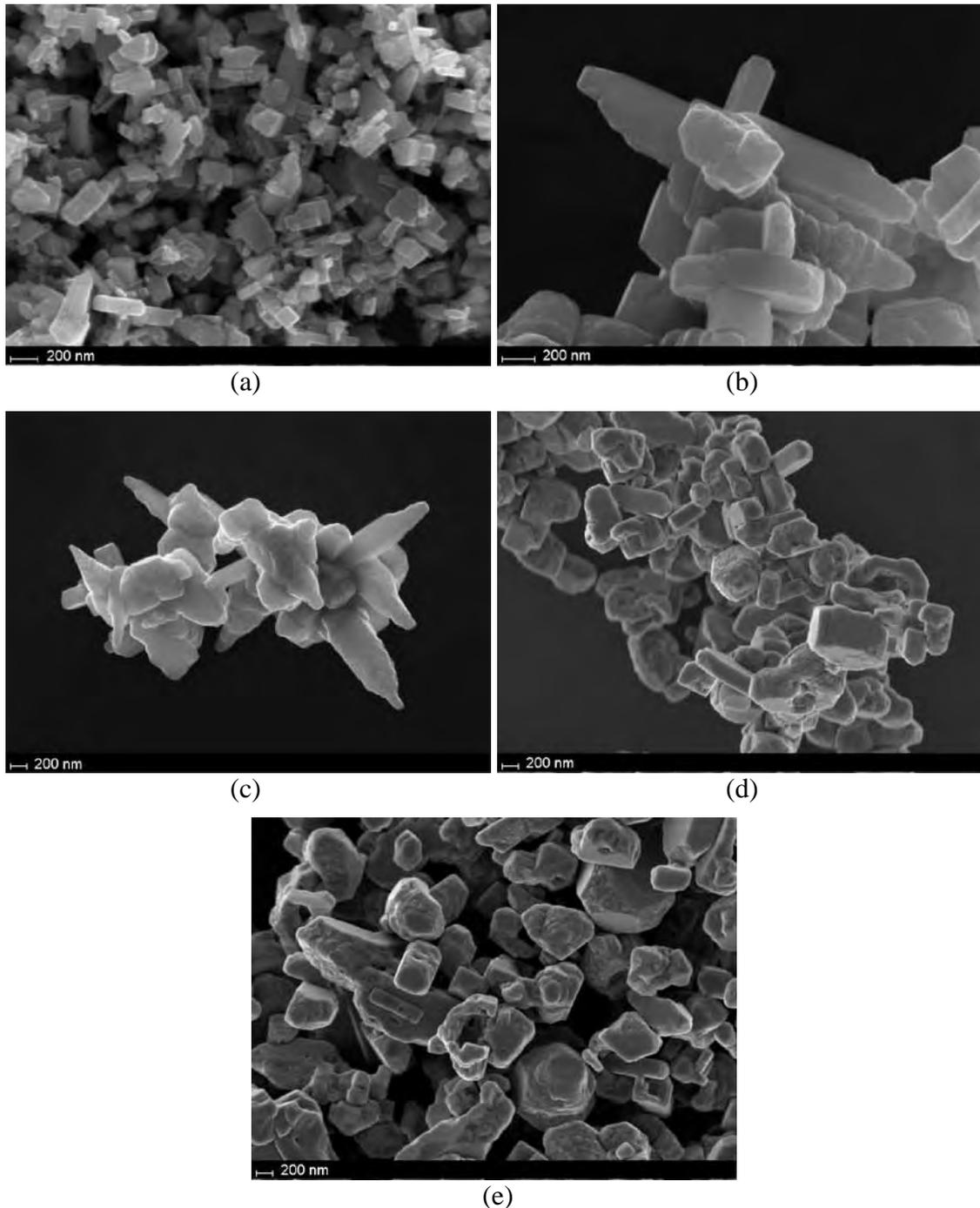


**Figura 5:** DRX dos pós obtidos pela reação do  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  com o  $\text{KOH}$  a  $200^\circ\text{C}$  com variações no tempo.

Os DRX obtidos para os produtos da reação do  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  com o  $\text{KOH}$  após diferentes tempos de reação (Fig. 5) mostram uma evolução de estruturas cristalinas conforme o tempo de reação usado. Os produtos de  $\text{KNbO}_3$  obtidos com o tempo de 1 h de síntese apresentaram estrutura romboédrica, grupo espacial  $R3m$  (ICSD 9534), e parâmetros de célula:  $a = 4,016$  e  $\alpha = 89,817$ . A partir de 2 h de síntese a estrutura dos pós de  $\text{KNbO}_3$  evolui para ortorrômbica, grupo espacial  $Amm2$  (ICSD 9533), e parâmetros:  $a = 3,9710$ ,  $b = 5,6920$  e  $c = 5,7190$ . Esta estrutura é a mesma para os produtos de 4, 8 e 12h de reação. Entretanto, observa-se que a estrutura do produto obtido após 2h de reação é uma solução sólida com as fases romboédrica e ortorrômbica, não possuindo ainda somente a fase ortorrômbica.

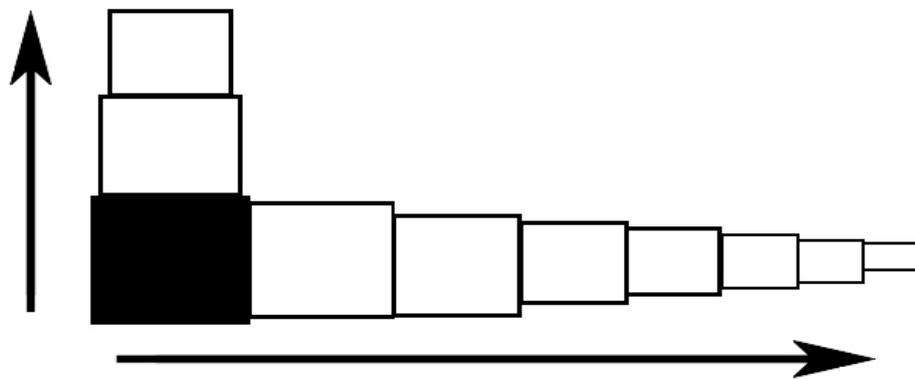
Devido à alta instabilidade de compostos não-estequiométricos do sistema  $\text{Nb}_2\text{O}_5\text{--K}_2\text{O}$  (Jaffe, B.; Cook Jr; Jaffe, H., 1971), a síntese hidrotérmica do  $\text{KNbO}_3$  é mais complexa que a do  $\text{NaNbO}_3$ . Os produtos insolúveis de  $\text{KNbO}_3$  recuperados após a

síntese por 1 h e 2 h apresentaram massa correspondente a 20% e 50% do rendimento máximo, respectivamente. Conclui-se, portanto, que outros óxidos solúveis de K e Nb foram formados e se mantiveram no meio reacional. Para as sínteses com tempos foram formados e se mantiveram no meio reacional. Para as sínteses com tempos maiores que 2 h, a massa recuperada somou aproximadamente 80% de rendimento.



**Figura 6:** MEV dos pós obtidos pela reação do  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  com o  $\text{KOH}$  a  $200^\circ\text{C}$  com variações no tempo: (a) 1 h, (b) 2 h, (c) 4 h, (d) 8 h e (e) 12 h.

As micrografias dos produtos de  $\text{KNbO}_3$  para os diferentes tempos de reação são representadas na Fig. 6. Evidencia-se através das fotos, a presença dos nano-fingers para as sínteses de 1, 2 e 4 h de duração (Fig. 6a, 6b e 6c). O tamanho dessas partículas varia em função do tempo de síntese usado. Esse fenômeno fica claramente perceptível quando se compara o tamanho das partículas da síntese de 1h, com dezenas de nanômetros, com as partículas da síntese de 4 h, já com poucas centenas de nanômetros. Para as sínteses feitas com 8 e 12 h de reação (Fig. 6d e 6e) observa-se que houve a degradação dos nano-fingers, restando ainda blocos com superfície irregular.

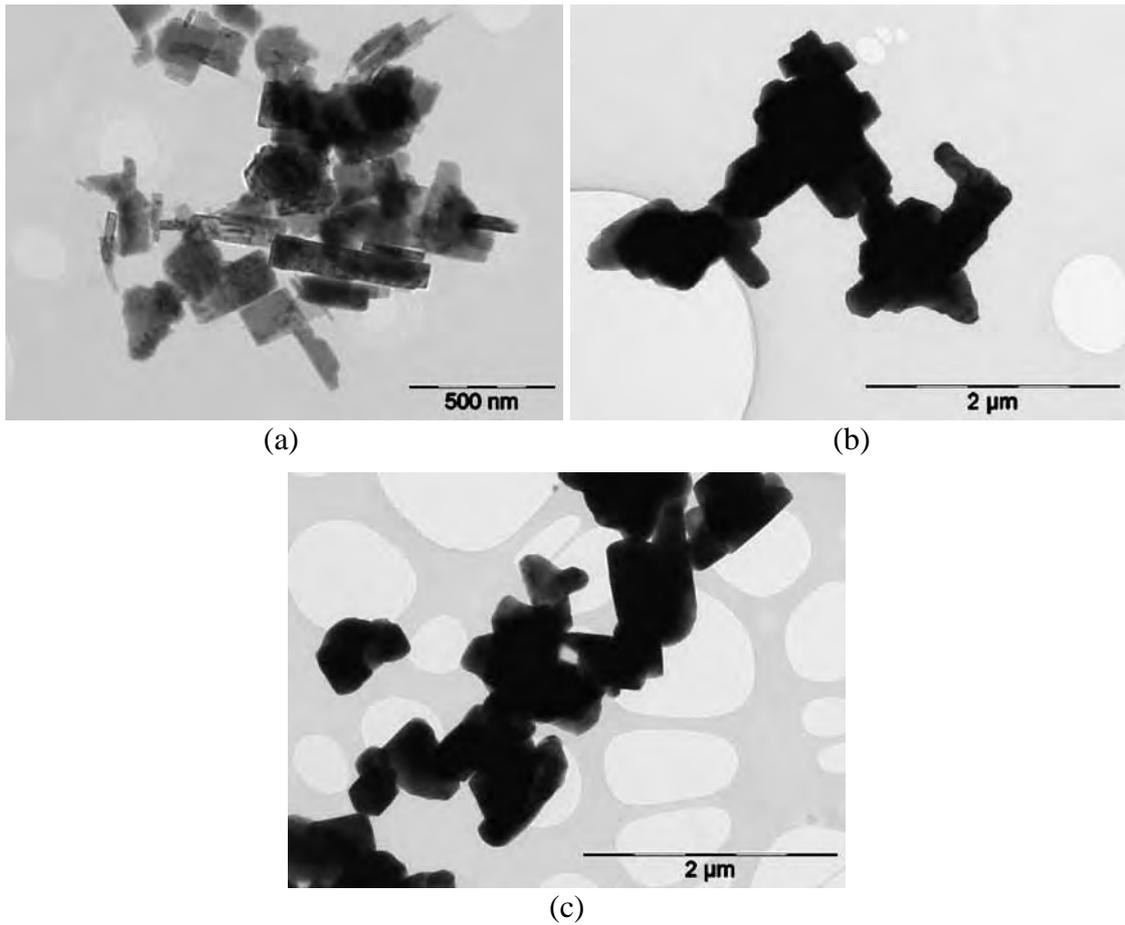


**Figura 7:** Esquema de crescimento unidimensional dos nano-fingers.

As partículas com morfologia de nano-fingers, também chamadas de nano-fios defeituosos, são assim denominadas devido ao crescimento unidimensional de cubos/blocos ligeiramente distorcidos ao longo de um eixo cristalográfico (crescimento epitaxial). Os cubos inicialmente formados servem de substrato para a nucleação dos cubos seguintes, e sendo assim apresentam maiores tamanhos do que os subsequentemente crescidos. Um único bloco pode servir de substrato para o crescimento de outros blocos em eixos distintos, conforme mostrado no esquema da Fig. 7. Acredita-se que o crescimento dos blocos é espontâneo, ou seja, energeticamente favorável ( $\Delta G < 0$ ), e se suceda a partir de defeitos superficiais dos substratos. Sabe-se também, que a nucleação dos novos blocos sobre um bloco substrato só acontecerá se o

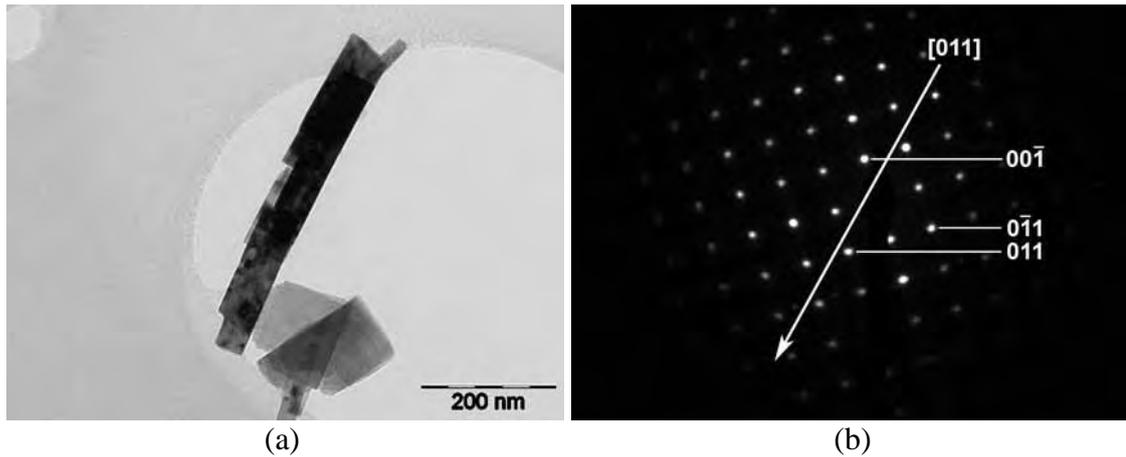
substrato possuir um tamanho crítico, que deve estar relacionado à energia livre de superfície desse substrato (Vasco, et al., 2005). Os tamanhos dos cubos decrescem conforme novos são nucleados em passos randômicos, até que a ponta formada apresente um tamanho menor que o crítico necessário para nucleação.

Conforme observado na Fig. 6, os nano-fingers são formados até o tempo de 4 h, sendo que para 8 e 12 h, as partículas são maiores, mas não há a presença dessas estruturas. Esse resultado indica que até 4h de síntese, a nucleação e o crescimento de cristal dos nano-fingers são os processos cinéticos predominantes. Acima de 4 h, o processo de maturação, também chamado de Ostwald Ripening ou coarsening, passa a ser predominante à nucleação e ao crescimento de cristais. O processo de coarsening pode ser brevemente resumido como o crescimento de uma partícula através da dissolução de outras de menor tamanho, e a subsequente deposição na superfície da partícula maior. Esse processo foi descrito principalmente nas teorias de Lifshitz, Slyozov e Wagner, também chamada de teoria LSW (Lifshitz; Slyozov, 1961; Wagner, 1961). O processo acontece espontaneamente como resultado de uma tentativa de diminuição da energia livre de superfície. Partículas com um raio menor que o raio crítico ( $r < r_c$ ) sofrem dissolução, enquanto que partículas em situação oposta sofrem deposição de massa, e conseqüentemente crescem. O raio crítico varia com a concentração do soluto, e conseqüentemente, com o tempo de síntese. Esse fenômeno (coarsening) ocorre independentemente do processo de crescimento após a nucleação, onde os íons presente em solução são depositados no sólido.



**Figura 8:** MET dos pós obtidos pela reação do  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  com o KOH a  $200^\circ\text{C}$  com variações no tempo: (a) 1 h, (b) 8 h e (c) 12 h.

Na Fig. 8, as micrografias obtidas por microscopia de transmissão indicam a evolução do crescimento das partículas de acordo com o tempo de reação. O efeito de degradação da morfologia bem definida dos nano-fingers em decorrência da deposição aleatória de massa causada pelo processo de coarsening é visualizado nas figuras.



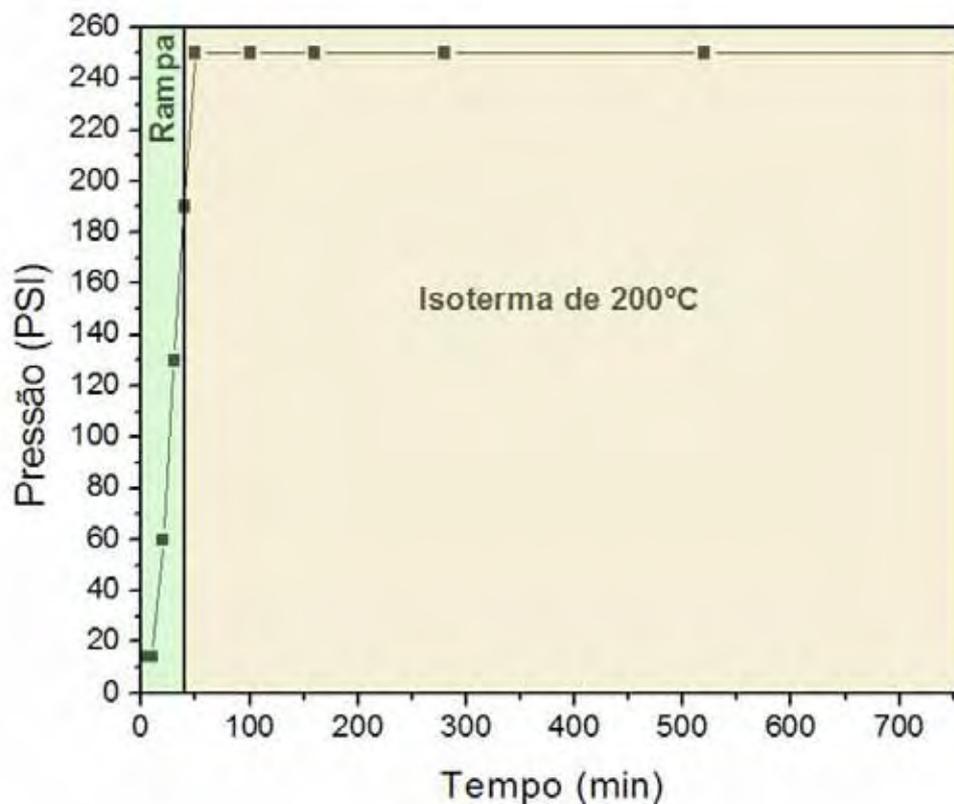
**Figura 9:** (a) MET dos pós obtidos pela reação do  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  com o  $\text{KOH}$  a  $200^\circ\text{C}$  por 1 h. (b) Difração de elétrons em área selecionada (SAED) feita da partícula visualizada em (a).

Na Fig. 9a, fica bastante evidente o crescimento unidimensional dos cubos/blocos de  $\text{KNbO}_3$  obtidos com 1 h de síntese. Quando feito o padrão de difração de elétrons em uma partícula, foi possível observar o eixo de crescimento epitaxial seguido pelos cubos (Fig. 9b). Conforme já identificado anteriormente por Vasco et al. (2005), e confirmado aqui pela análise de difração de elétrons em área selecionada (SAED), os cubos crescem ao longo do eixo  $[011]$  do cristal de  $\text{KNbO}_3$ , mostrado na Fig. 9b.

#### IV.1.A.2. $\text{KNbO}_3$ obtido com reação do $\text{C.Am.Nb} + \text{KOH}$

A síntese do  $\text{KNbO}_3$  usando como precursores o  $\text{C.Am.Nb}$  e o  $\text{KOH}$  apresentou um comportamento diferenciado quanto a pressão. Conforme visto na Fig. 10, as pressões alcançadas nesse processo foram bem mais altas do que as atingidas anteriormente. A média da pressão estabilizada durante a isoterma foi cerca de 250 PSI, sendo que esta apresentou uma variação de  $\pm 20$  PSI; enquanto a temperatura se mantinha com uma variação de  $\pm 1^\circ\text{C}$ . O principal fator associado à alta pressão é a presença do íon amônio em solução, que estando em equilíbrio com o gás amônia ( $\text{NH}_3$ ), acaba aumentando a pressão do sistema.

O C.Am.Nb é solúvel em água em uma estreita faixa de pH (5–7). As concentrações das soluções de MOH (M=Na,K) usadas para as sínteses desse trabalho foram de 0,1 a 7,5 mol/L, as quais causavam a quebra do complexo e conseqüente precipitação de certas quantidades de nióbio na forma do ácido nióbico ( $\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ). Já o pentóxido de nióbio, mesmo para as maiores concentrações de MOH usadas (7,5 mol/L) não sofre qualquer tipo de transformação química.



**Figura 10:** Evolução da pressão em função do tempo de síntese para a reação do C.Am.Nb com o KOH.

Para nenhuma síntese realizada com C.Am.Nb e KOH (nos tempos de 1, 2, 4, 8 e 12 h), foi possível a obtenção de sólido insolúvel. Conforme descrito anteriormente, os compostos não estequiométricos do sistema  $\text{Nb}_2\text{O}_5\text{--K}_2\text{O}$  são muito instáveis e solúveis em água. Com essas informações, duas hipóteses básicas devem ser consideradas: os produtos dessas sínteses não apresentaram fase estequiométrica de  $\text{KNbO}_3$  (insolúvel em  $\text{H}_2\text{O}$ ) e se solubilizaram no meio reacional; ou não foi possível a reação do íon

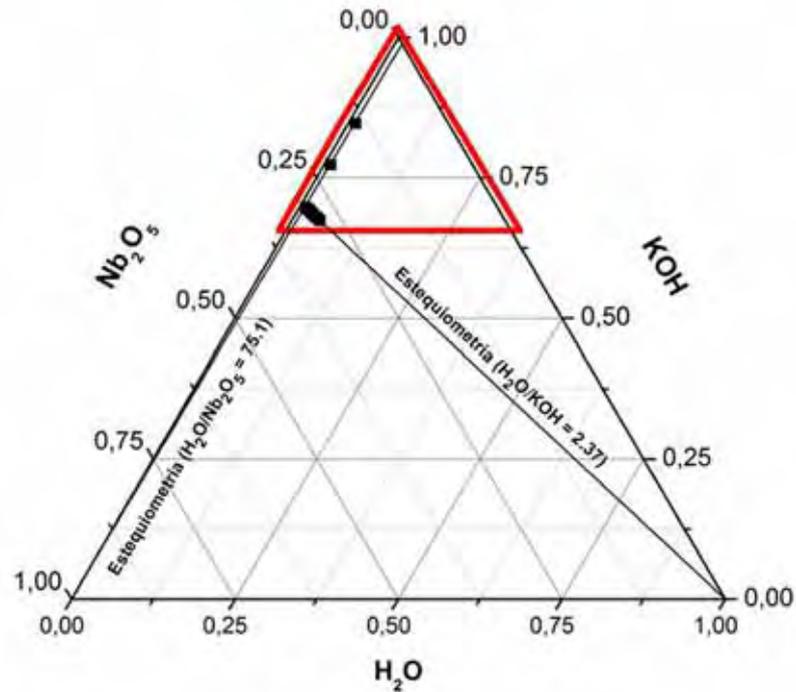
hexaniobato ( $\text{Nb}_6\text{O}_{19}^{8-}$ ) com o íon  $\text{K}^+$ , ficando ambos em solução. Sabendo que a o aumento da pressão nessas sínteses (devido à  $\text{NH}_3$ ) está diretamente relacionado com o aumento de transferência de massa do meio reacional, e, portanto, à aceleração da reação (Byrappa; Yoshimura, 2001), a hipótese de que o íon  $\text{Nb}_6\text{O}_{19}^{8-}$  não tenha reagido com o  $\text{K}^+$  se torna muito pouco provável.

#### **IV.1.B Estudo dos efeitos da concentração na obtenção do $\text{KNbO}_3$**

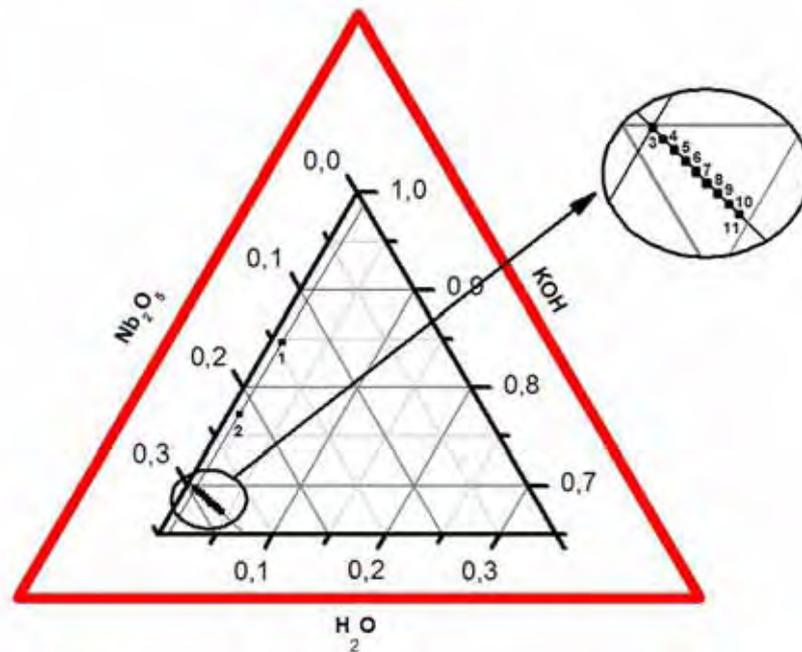
Considerando a impossibilidade de obtenção da fase de  $\text{KNbO}_3$  quando utilizado o C.Am.Nb como precursor, foi adotado o uso do  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  como reagente. A escolha do tempo de 4 h de síntese entre o KOH e  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  se justifica pelo rendimento da reação (80% de produtos recuperados), e pela morfologia e tamanho das partículas obtidas. O tamanho das partículas obtidas com 4 h de reação é maior do que o obtido nos produtos com 1 e 2 h, e também mantêm a característica do crescimento unidimensional dos blocos, características que não estão presentes nos produtos obtidos com 8 e 12 h de reação.

**Tabela IV:** Parâmetros usados no estudo da influência da concentração dos precursores na síntese do  $\text{KNbO}_3$  (síntese realizada a  $200^\circ\text{C}$  com patamar de 4 h).

Nome da Amostra	Massa de Nb ( $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ) (g)	Concentração de KOH (mol/L)	Volume de água de-ionizada (mL)	Tempo / Temperatura de síntese (horas / $^\circ\text{C}$ )
C-K-1	0,464	3,0	50	4 / 200
C-K-2	0,464	5,0	50	4 / 200
C-K-3	0,464	7,5	50	4 / 200
C-K-4	0,696	7,5	50	4 / 200
C-K-5	0,928	7,5	50	4 / 200
C-K-6	1,16	7,5	50	4 / 200
C-K-7	1,39	7,5	50	4 / 200
C-K-8	1,62	7,5	50	4 / 200
C-K-9	1,85	7,5	50	4 / 200
C-K-10	2,08	7,5	50	4 / 200
C-K-11	2,32	7,5	50	4 / 200



(a)



(b)

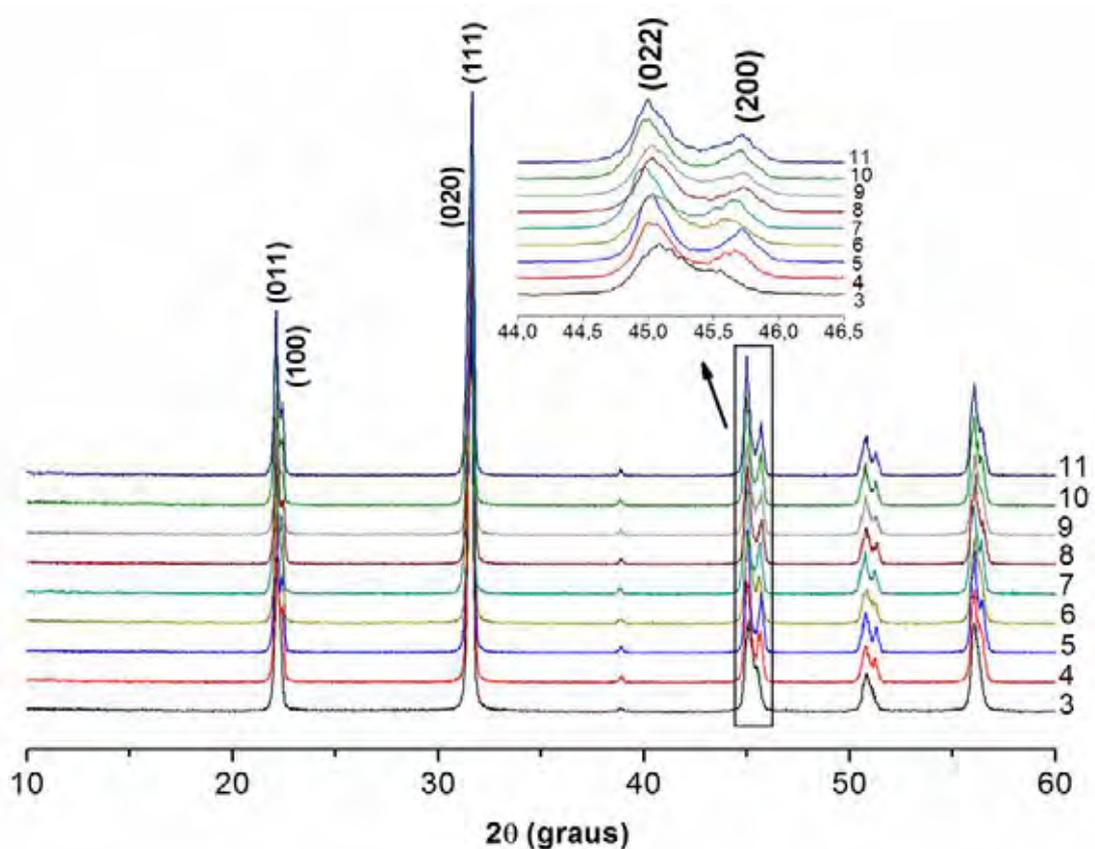
**Figura 11:** Diagramas ternários do sistema  $\text{Nb}_2\text{O}_5 - \text{NaOH} - \text{H}_2\text{O}$ : (a) diagrama completo e (b) região abrangida pelas sínteses. Os números indicados representam as seguintes combinações (em %-massa) dos reagentes: (1) 1,12 / 84,68 / 14,2; (2) 1,03 / 77,27 / 21,7; (3) 0,93 / 69,77 / 29,3; (4) 1,38 / 69,42 / 29,2; (5) 1,84 / 69,16 / 29,0; (6) 2,28 / 68,82 / 28,9; (7) 2,73 / 68,47 / 28,8; (8) 3,17 / 68,13 / 28,7; (9) 3,60 / 67,9 / 28,5; (10) 4,00 / 67,6 / 28,4 e (11) 4,40 / 67,3 / 28,3.

Para o estudo da influencia da concentração na síntese do  $\text{KNbO}_3$  através de reação do  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  com o  $\text{KOH}$ , foram usadas as condições mostradas na Tabela IV. Partiu-se de uma concentração mínima de  $\text{KOH}$  de 3,0 mol/L. Concentrações mais baixas que esta já haviam sido testadas em sínteses preliminares e não geraram a produção de pós insolúveis. A concentração máxima de  $\text{KOH}$  usada foi de 7,5 mol/L. As massas de Nb usadas variaram de 0,464 a 2,32 g, o que seria equivalente a soluções de  $\text{Nb}^{5+}$  que vão de 0,1 a 0,5 mol/L para 50 mL, respectivamente, quando o  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  é solubilizado na forma do  $\text{Nb}_6\text{O}_{19}^{8-}$ .

O diagrama ternário do sistema  $\text{Nb}_2\text{O}_5 - \text{KOH} - \text{H}_2\text{O}$  está ilustrado na Fig. 11. Os números representados no diagrama correspondem aos números associados aos nomes das amostras na Tabela IV. Por exemplo: “1” no diagrama corresponde ao C-K-1 na tabela. Duas varreduras das proporções dos reagentes foram feitas. A primeira delas foi uma variação na concentração de  $\text{KOH}$ , sendo que a razão de  $\text{H}_2\text{O}/\text{Nb}_2\text{O}_5$  foi mantida constante em 75,1. Na segunda varredura, a quantidade de Nb variou, e a razão de  $\text{H}_2\text{O}/\text{KOH}$  foi mantida em 2,37. Todas as porcentagens de  $\text{KOH}$  indicadas na região do diagrama da Fig. 11b formam soluções não saturadas. A pressão do sistema evoluiu de acordo com a Fig. 4, com uma variação de  $\pm 10$  PSI, enquanto a temperatura apresentou uma variação de  $\pm 1^\circ\text{C}$ .

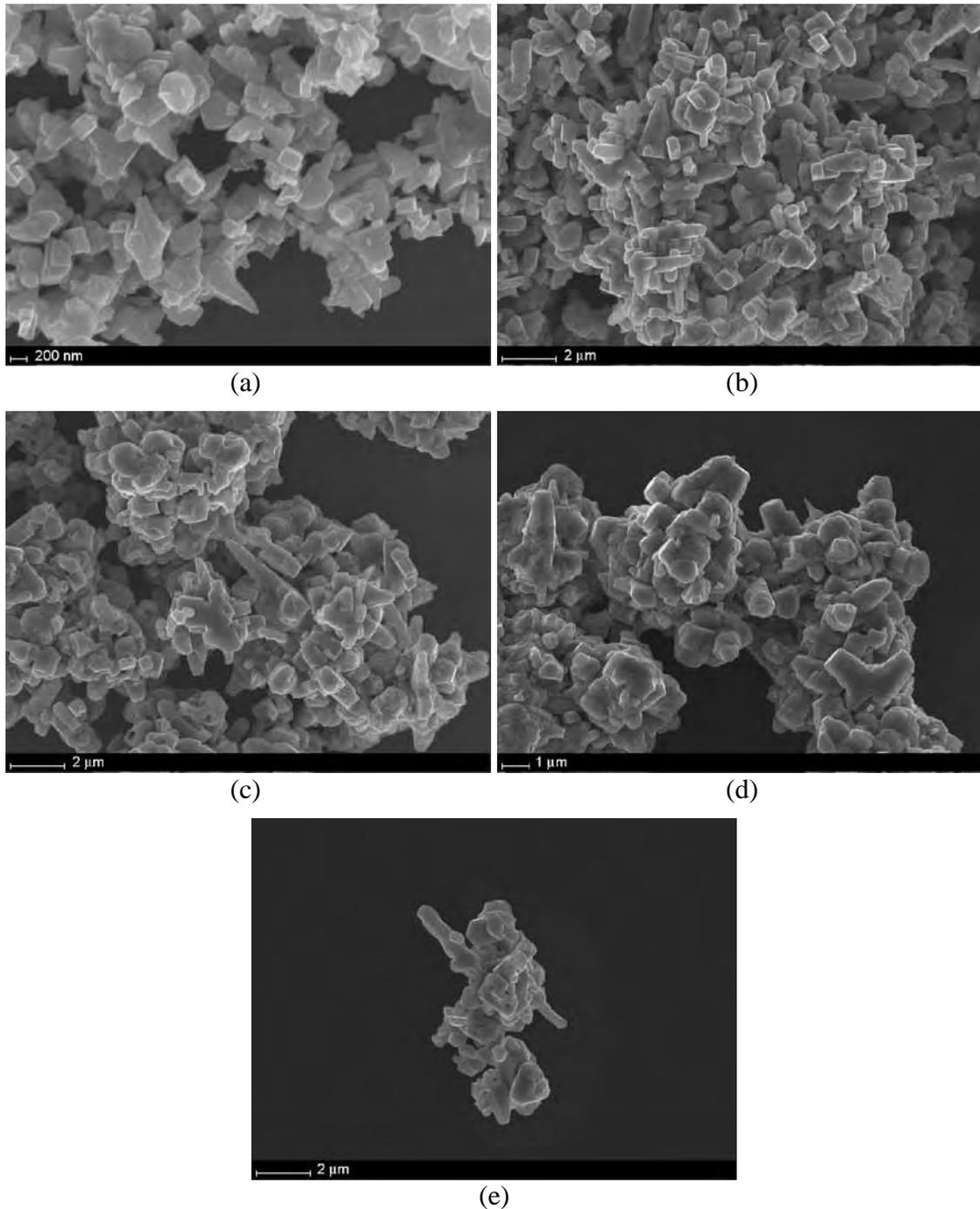
Os difratograma de raios X de todas as sínteses realizadas estão ilustrados na Fig. 12. A ausência dos resultados relativos à síntese 1 e 2 se deve ao fato destas não terem gerado produto insolúvel nas condições usadas. Considerando todos os resultados apresentados até agora para essa síntese, pode-se concluir que esse sistema possui “janelas” em seu diagrama ternário, onde determinadas proporções de  $\text{Nb}_2\text{O}_5 - \text{KOH} - \text{H}_2\text{O}$  não possibilitam a formação do  $\text{KNbO}_3$ . Mais especificamente, concentrações de

KOH mais baixas que 7,5 mol/L não permitem sintetizar  $\text{KNbO}_3$  no tempo usado de 4 h.



**Figura 12:** DRX dos pós obtidos pela reação do  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  com o KOH a  $200^\circ\text{C}$  por 4 horas com variações na concentração dos precursores usados.

Nas diferentes sínteses realizadas, apenas em uma condição o produto obtido de  $\text{KNbO}_3$  possuiu estrutura cristalina diferenciada dos outros (Fig. 12). O produto da síntese 3 apresentou a fase romboédrica (ICSD 9534), já descrita para produtos no estudo de tempo de síntese (Fig. 5: 1 e 2 h de síntese). Para todas as outras condições obteve-se apenas a fase  $\text{KNbO}_3$  ortorrômbica (ICSD 9533).



**Figura 13:** MEV dos pós obtidos pela reação do  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  com o  $\text{KOH}$  a  $200^\circ\text{C}$  por 4 horas com variações na concentração dos precursores usados. Produtos: (a) 3, (b) 5, (c) 7, (d) 9 e (e) 11.

A morfologia das partículas dos produtos das sínteses está ilustrada na Fig. 13. Para mostrar a tendência de mudança da forma das partículas com o aumento da porcentagem do Nb na síntese, são mostradas apenas as micrografias referentes às sínteses 3, 5, 7, 9 e 11.

Com aumento da quantidade de Nb nas soluções de 3 a 11, percebe-se um aumento significativo no tamanho das partículas. Na síntese 3 (Fig. 13a), a presença de partículas da ordem de poucas centenas de nanômetros é observada, enquanto que para maiores concentrações de nióbio (Fig. 13b, 13c, 13d e 13e) as partículas se apresentam bem maiores. O aumento da influência do processo de coarsening com o aumento da concentração de Nb no meio reacional pode ser constatado pelo crescimento das partículas e pela degradação das estruturas unidimensionais. Esse fenômeno está intimamente ligado à taxa de nucleação e de crescimento dos cristais, e também ao tempo de duração desses processos, até que o sistema atinja o equilíbrio. Uma consequência do aumento da concentração de nióbio seria o aumento do tempo de duração do processo de nucleação e de crescimento dos cristais, uma vez que há maior quantidade de íons disponíveis em solução. Já em relação à taxa de nucleação, para que o processo de coarsening seja predominante como observado nas micrografias (Fig. 13), esta deve ser baixa.

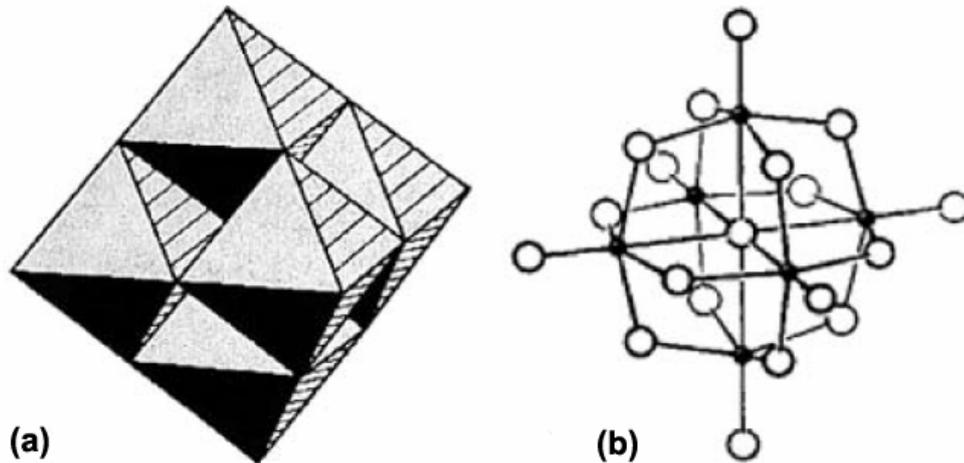
#### **IV.1.C Reação de formação do KNbO<sub>3</sub>**

Baseado nos resultados apresentados e nos mecanismos já conhecidos, a reação responsável pela formação da fase insolúvel de KNbO<sub>3</sub> está representada abaixo:



Conforme já descrito na literatura, na etapa inicial o pentóxido de nióbio é dissolvido na solução básica após certo aquecimento, transformando-se no íon hexaniobato ( $\text{Nb}_6\text{O}_{19}^{8-}$ ), também chamado íon de Lindqvist, representado na reação 1

(Goh, et al., 2006). Esse íon corresponde a seis unidades octaédricas de  $\text{NbO}_6^{7-}$  compartilhadas nas arestas, conforme mostrado na Fig. 14.



**Figura 14:** Estrutura do íon  $\text{Nb}_6\text{O}_{19}^{8-}$  em: (a) modelo mostrando o compartilhamento das arestas e (b) modelo mostrando as ligações (●  $\text{Nb}^{5+}$  e ○  $\text{O}^{2-}$ ) (Goh, et al., 2006).

Em etapa subsequente, o íon hexaniobato forma monômeros de  $\text{NbO}_6^{7-}$  através de reação com o ânion hidroxila, e forma moléculas de água como subproduto (reação 2). Por último os monômeros  $\text{NbO}_6^{7-}$  reagem com o íon  $\text{K}^+$  para formar o  $\text{KNbO}_3$  (reação 3). O balanço global está representado pela reação 4.

Para formular a proposta de formação destes monômeros  $\text{NbO}_6^{7-}$ , ou seja, para que a reação 2 fosse proposta, foi levado em consideração um importante fato: a estrutura cristalina da perovskita. A presença dos íons hexaniobatos ( $\text{Nb}_6\text{O}_{19}^{8-}$ ) é comprovada através de análise de RMN de  $^{17}\text{O}$  (Filowitz, et al., 1979), entretanto, a presença do íon  $\text{NbO}_6^{7-}$  não é confirmada. Conhecendo a estrutura cristalina da perovskita, que consiste em octaedros monoméricos  $\text{NbO}_6$  compartilhados por vértices, foi proposta a hipótese de que a reação 2 ocorra exatamente na superfície de um cristal de  $\text{KNbO}_3$  (Goh, et al., 2006).

## **IV.2. Síntese hidrotérmica dos pós de $\text{NaNbO}_3$**

Com o objetivo de produzir o  $\text{NaNbO}_3$ , também foi feito um estudo da influência do tempo de síntese nos produtos obtidos pela reação entre do  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  e o  $\text{NaOH}$ . Paralelamente, foi feito um estudo de tempo de síntese para os produtos da reação entre o  $\text{NH}_4.\text{NbO}.\text{(C}_2\text{O}_4)_2.\text{(H}_2\text{O)}_2.\text{(H}_2\text{O)}_n$  e o  $\text{NaOH}$ . Por fim, foi feito um outro estudo variando-se as proporções dos reagentes  $\text{NH}_4.\text{NbO}.\text{(C}_2\text{O}_4)_2.\text{(H}_2\text{O)}_2.\text{(H}_2\text{O)}_n$ ,  $\text{NaOH}$  e  $\text{H}_2\text{O}$  no sistema hidrotérmico, sendo que o tempo de síntese foi fixado.

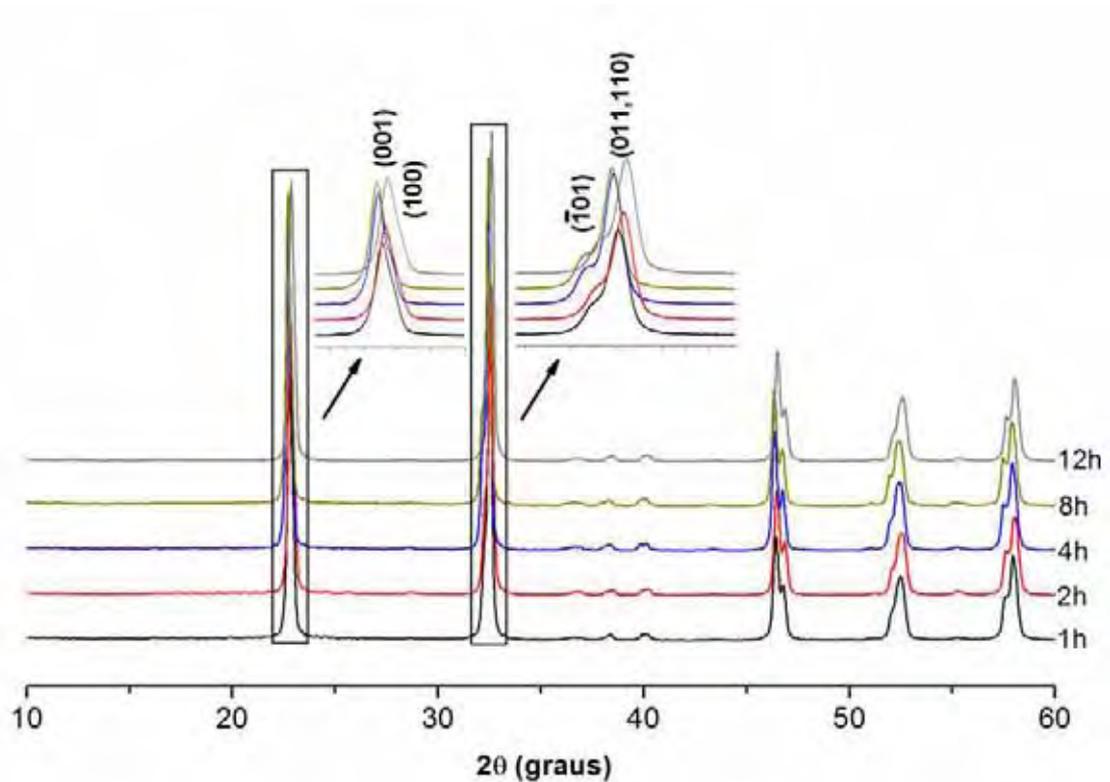
### **IV.2.A Estudo do tempo de reação na obtenção do $\text{NaNbO}_3$**

Esse estudo foi dividido segundo o precursor de nióbio usado para a síntese. Dessa forma, a primeira parte discute os pós obtidos através do uso do  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  e a segunda parte os pós obtidos através do uso do  $\text{C.Am.Nb}$ .

#### *IV.2.A.1. $\text{NaNbO}_3$ obtido com reação do $\text{Nb}_2\text{O}_5 + \text{NaOH}$*

Exatamente como ocorrido para a reação entre o  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  e  $\text{KOH}$  (Fig. 4), a pressão registrada na isoterma de  $200^\circ\text{C}$  foi de 150 PSI com uma variação de  $\pm 10$  PSI, enquanto a temperatura apresentou uma variação de  $\pm 1^\circ\text{C}$  (Fig. 4).

Os pós obtidos após reação do pentóxido de nióbio com o hidróxido de sódio a  $200^\circ\text{C}$  em diferentes tempos de reação foram identificados por difratometria de raios X (Fig. 15). A fase tem grupo espacial  $\text{P2/m}$  (monoclínica), com parâmetros de rede:  $a = 3,91140 \text{ \AA}$ ,  $b = 3,88130 \text{ \AA}$ ,  $c = 3,91140 \text{ \AA}$  e  $\beta = 90,670^\circ$  (ICSD 28565). Esse resultado é diferente do obtido por outros autores que estudaram reação entre o  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  com o  $\text{NaOH}$  em síntese hidrotérmica convencional. Zhu et al. (2006) sintetizaram o  $\text{NaNbO}_3$  a  $180^\circ\text{C}$  com cela unitária tetragonal com  $a = 5.516 \text{ \AA}$  e  $c = 3.944 \text{ \AA}$ , após 3 h de reação. Santos et al. (2002) sintetizaram o  $\text{NaNbO}_3$  ortorrômbico com parâmetros cela  $a = 5,510$ ,  $b = 5,569 \text{ \AA}$  e  $c = 15,533 \text{ \AA}$ , através de síntese hidrotérmica convencional em  $200^\circ\text{C}$  por 6 h.

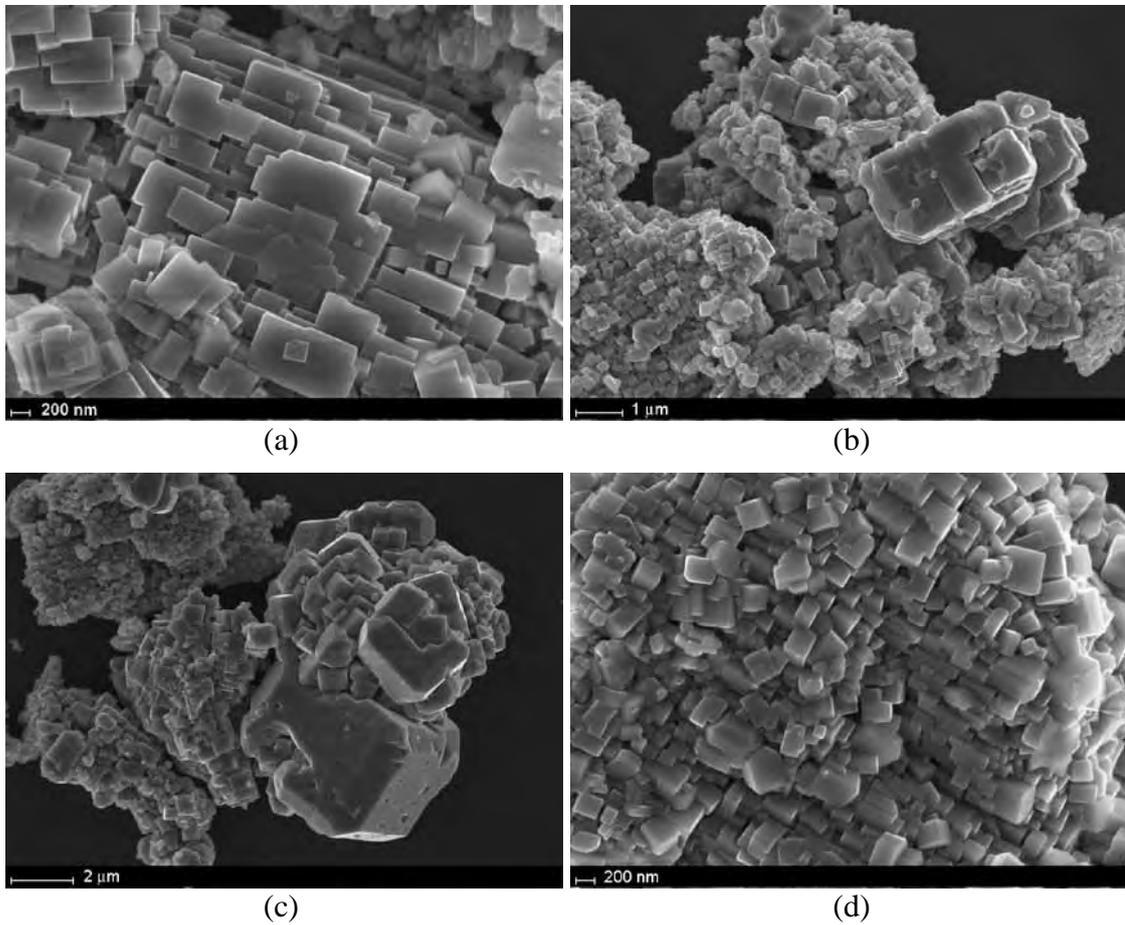


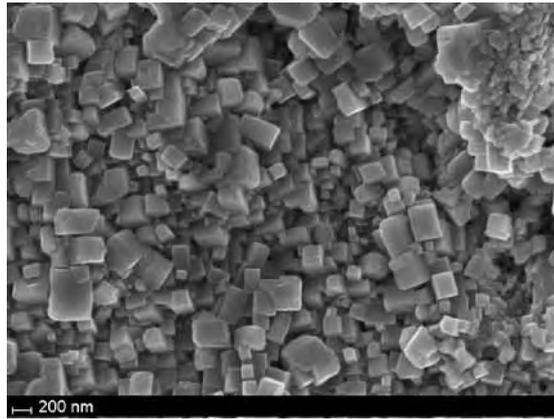
**Figura 15:** DRX dos pós obtidos pela reação do  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  com o  $\text{NaOH}$  a  $200^\circ\text{C}$  com variações no tempo.

A morfologia dos pós obtidos nas sínteses do  $\text{NaNbO}_3$  foi analisada por microscopia eletrônica de varredura, e estão representadas na Fig. 16. As partículas apresentaram morfologia praticamente cúbica para todos os tempos (1, 2, 4, 8 e 12 h), com tamanhos variando entre 100 nm a poucos micrômetros. A superfície extremamente lisa dos cubos é visualmente perceptível nas micrografias (vista principalmente na Fig. 16a) A morfologia cúbica apresentada pelas partículas é resultado da ação de um meio de cristalização isotrópico (síntese hidrotérmica), e também da ausência de tendência de nucleação anisotrópica por parte do  $\text{NaNbO}_3$  (pseudo-isotrópico). Partículas de menores tamanhos se aglomeram facilmente em uma tendência de diminuição de energia livre de superfície, conforme visto nas Fig. 16a, 16b, 16c, 16d e 16e, onde há aglomerados da ordem de dezenas de micrômetros.

Apesar da presença de poucas partículas da ordem de micrometros (Fig. 16b e 16c), não se pode afirmar através das micrografias (Fig. 16) que houve variação nos tamanhos das partículas de  $\text{NaNbO}_3$  com o aumento do tempo de síntese. Esse fato indica que não houve condições propícias para o processo de coarsening nessas sínteses.

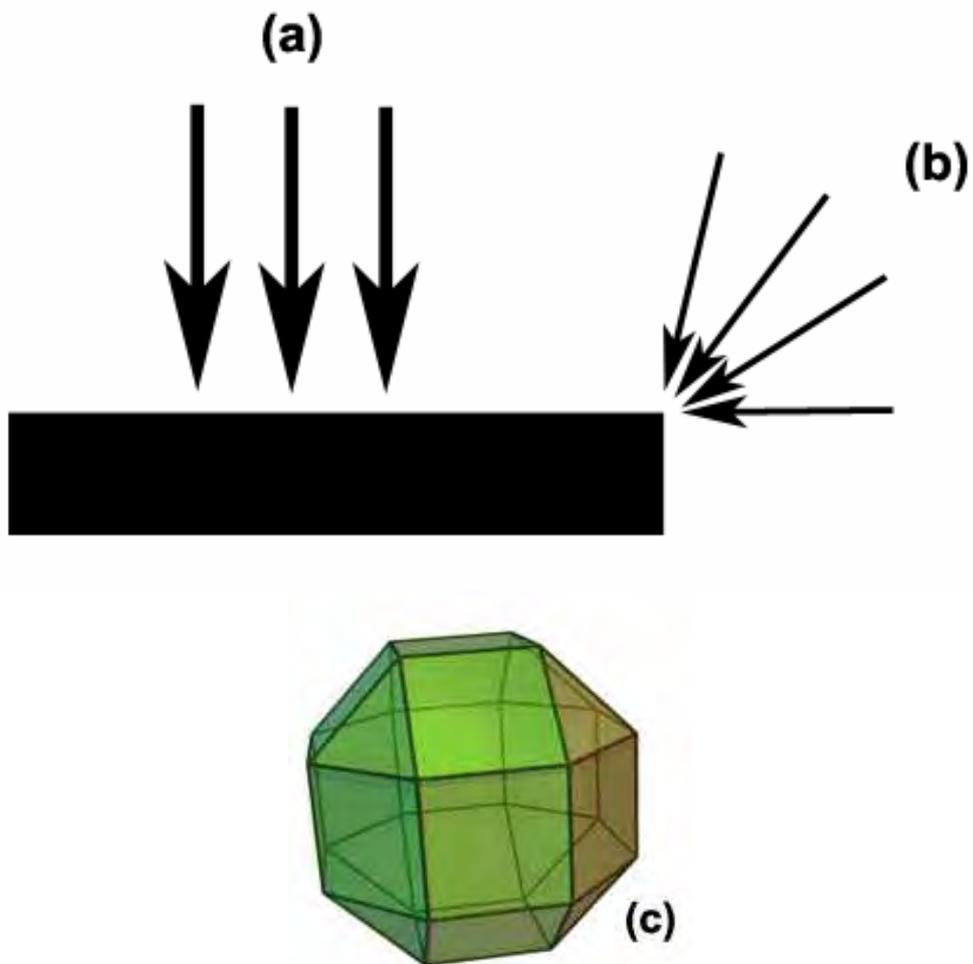
Partículas com morfologia de paralelepípedo vistas na Fig. 16a são possivelmente um resultado de um processo de união de entre cubos numa tentativa de diminuição da energia livre de superfície das mesmas. Esse processo provavelmente é favorecido na reação entre o  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  e o  $\text{NaOH}$  devido à presença de grandes aglomerados (Fig. 16).





(e)

**Figura 16:** MEV dos pós obtidos pela reação do  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  com o  $\text{NaOH}$  a  $200^\circ\text{C}$  com variações no tempo: (a) 1 h, (b) 2 h, (c) 4 h, (d) 8 h e (e) 12 h.



**Figura 17:** Efeito das forças da pressão sobre: (a) face e (b) aresta e vértice; e (c) rombicuboctaedro.

Durante a síntese hidrotérmica, as arestas e vértices dos cubos sofrem maior efeito dos vetores da força de pressão do que as faces dos mesmos. Nas arestas e, principalmente nos vértices, os vetores atuam contra a superfície em diversas direções, enquanto que na face em apenas uma direção (Fig. 17). Sabe-se também que as arestas e os vértices dos cubos possuem maior energia livre de superfície do que as faces. Dessa forma, esses sofrem crescimento mais tardio do que as faces. Observa-se que para as partículas menores, da ordem de centenas de nanômetros, a morfologia dos sólidos particulados é bem delineada. Já em partículas de tamanhos maiores, da ordem de alguns micrômetros, a ausência de arestas e vértices é comum. Os dois efeitos somados (pressão + energia livre de superfície) explicariam a formação de rombicuboctaedros (Fig. 17c) ao invés de cubos perfeitos, conforme mostrado na Fig. 16c.

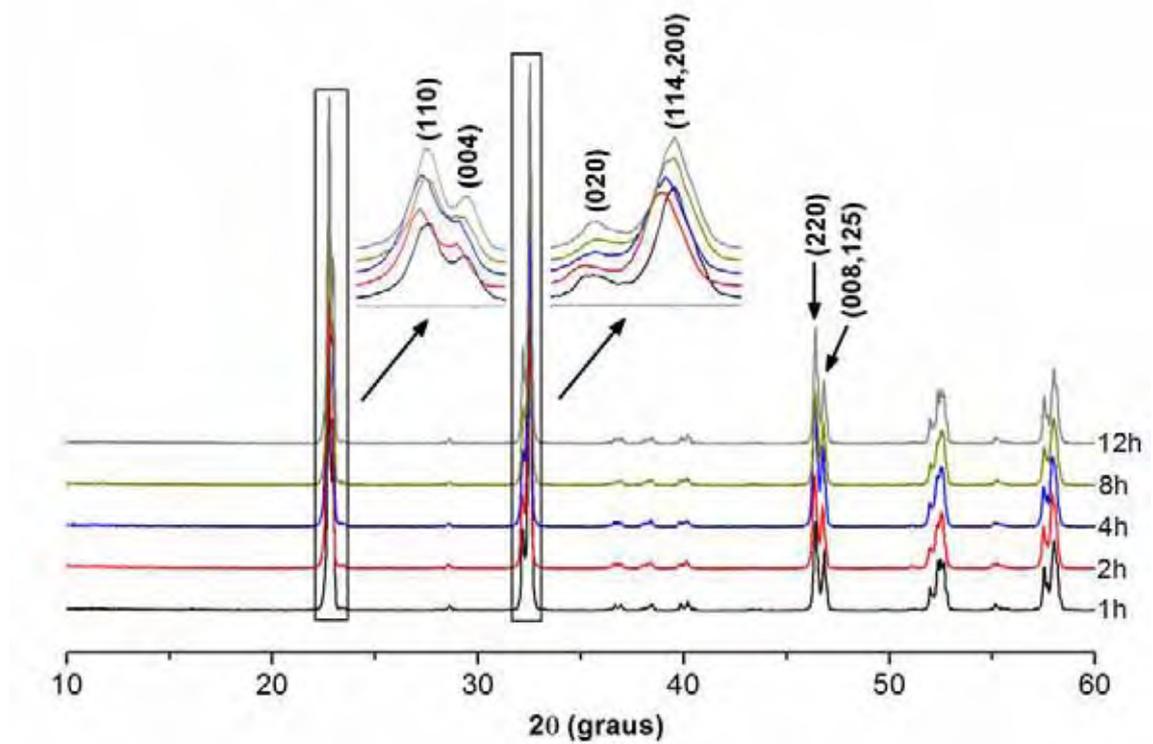
O rendimento da síntese foi praticamente o mesmo para todos os tempos usados. A quantidade de produto recuperado após centrifugação chegou a aproximadamente 80% do esperado em massa.

#### IV.2.A.2. $\text{NaNbO}_3$ obtido com reação do C.Am.Nb + NaOH

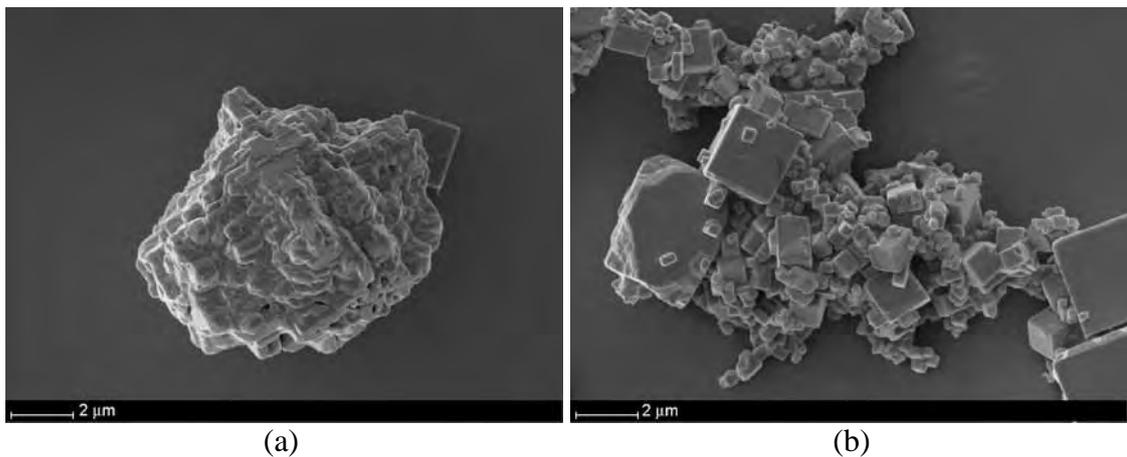
Similar ao comportamento da reação do C.Am.Nb com o KOH (Fig. 10), as pressões alcançadas nesse processo foram bem mais altas do que as atingidas com a reação do  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  com o NaOH. A média da pressão estabilizada durante a isoterma foi cerca de 250 PSI, sendo que esta apresentou uma variação de  $\pm 20$  PSI, enquanto a temperatura se manteve em uma variação de  $\pm 1^\circ\text{C}$ . Conforme já citado anteriormente, o principal fator associado à alta pressão é a presença do íon amônio em solução, que está em equilíbrio com o gás amônia ( $\text{NH}_3$ ), e aumenta a pressão do sistema.

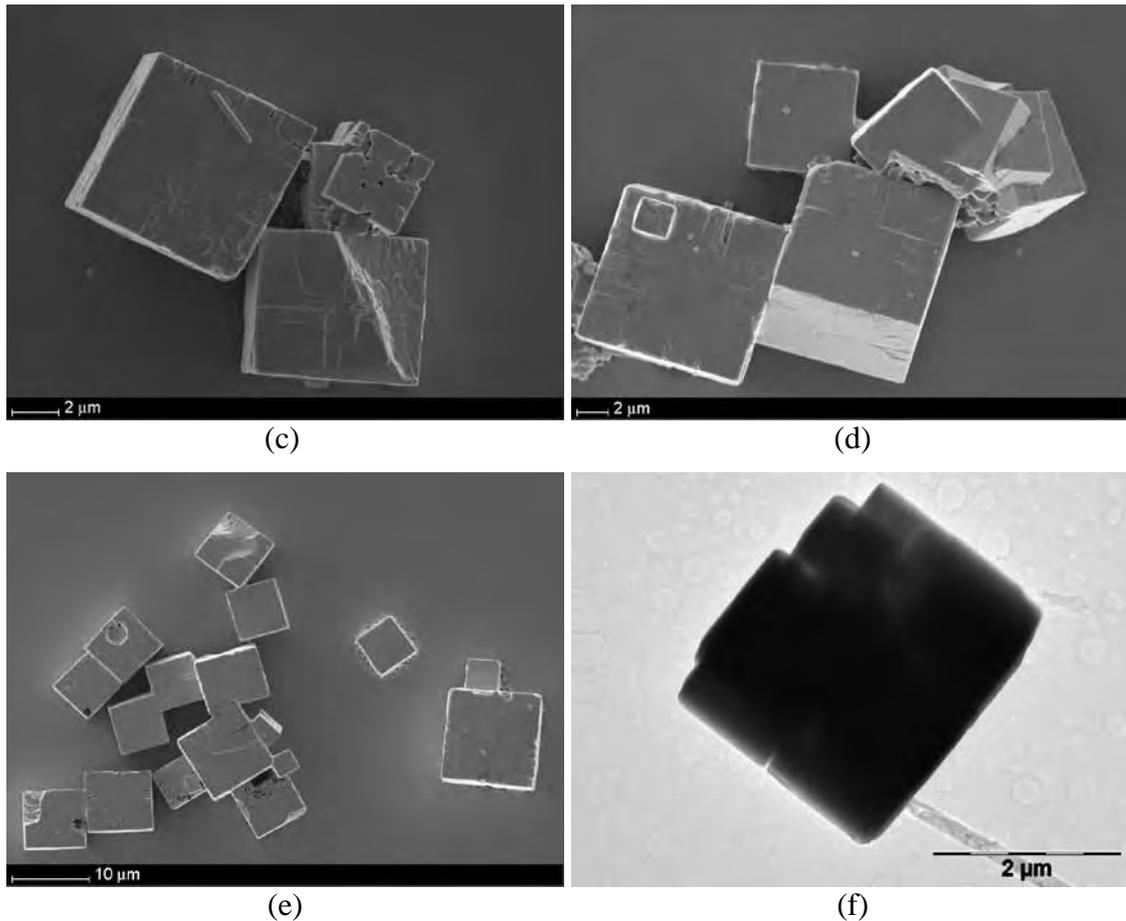
Os difratômetros de raios X para os produtos da reação do C.Am.Nb com o NaOH em diferentes tempos estão mostrados na Fig.18. A presença de uma fase ortorrômbica (ICSD 23239), de grupo espacial Pbcm e de parâmetros de cela:  $a = 5.506 \text{ \AA}$ ,  $b = 5.566$

$\text{\AA}$  e  $c = 15.520 \text{ \AA}$ , foi identificada para todos os produtos das reações. Pode-se concluir que variando o precursor de nióbio, é possível obter o  $\text{NaNbO}_3$  com diferentes estruturas cristalinas (monoclínica usando o  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  ou ortorrômbica usando o  $\text{NH}_4.\text{NbO}.\text{(C}_2\text{O}_4)_2.\text{(H}_2\text{O)}_2.\text{(H}_2\text{O)}_n$ ).



**Figura 18:** DRX dos pós obtidos pela reação do C.Am.Nb com o NaOH a  $200^\circ\text{C}$  com variações no tempo.





**Figura 19:** MEV dos pós obtidos pela reação do C.Am.Nb com o NaOH a 200°C com variações no tempo: (a) 1 h, (b) 2 h, (c) 4 h, (d) 8 h e (e) 12 h; e (f) MET dos de 12 h.

As micrografias das partículas de  $\text{NaNbO}_3$  formadas estão representadas na Fig. 19. As partículas apresentam morfologia cúbica semelhante àquelas obtidas quando foi usado o  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  como precursor. Fica claro também o maior tamanho dessas partículas quando comparadas às da síntese utilizando o  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ . As partículas apresentam tamanho da ordem de 3 a 10 micrômetros, o qual aumenta com tempo de reação. O crescimento do tamanho dos cubos e o estreitamento da distribuição do tamanho das partículas, em função do tempo de síntese usado, foram conseqüências do processo de coarsening das partículas.

O rendimento para as sínteses em todos os tempos usados se apresentou praticamente o mesmo: aproximadamente 80% do previsto como produção máxima para a síntese.

A escolha do tempo e do precursor mais apropriado para a síntese do  $\text{NaNbO}_3$  se deu em função das seguintes considerações: o C.Am.Nb se mostrou mais adequado para obtenção de partículas com maior tamanhos, morfologia cúbica bem delineada, e poucos aglomerados. Outro fator importante é que as partículas apresentaram fase ortorrômbica com alta distorção no parâmetro “c” da cela unitária, o que favorece a resposta dielétrica no eixo [001] da estrutura perovskita da cerâmica. Dessa forma, explora-se a propriedade piezoelétrica ( $d_{33}$ ) através de anisotropia no cristal. Com 1 h de síntese, foi possível obtenção de pós com bom rendimento e já com as características desejadas, e portanto, adotou-se esse tempo para o estudo de concentração dos reagentes.

#### **IV.2.B Estudo dos efeitos da concentração na obtenção do $\text{NaNbO}_3$**

Após a determinação do tempo mais apropriado para obtenção da fase  $\text{NaNbO}_3$ , fez-se um estudo variando-se as concentrações dos reagentes. Nesta etapa, diminuiu-se o volume da mistura reagente (25mL). Essa medida foi adotada para evitar uma sobrecarga no sistema, principalmente devido às altas pressões atingidas quando é utilizado o C.Am.Nb (18 atm ou 250 PSI).

As condições das sete diferentes sínteses realizadas a 200°C durante 1 h, com variações na massa de C.Am.Nb e na concentração de NaOH usadas, estão representadas na tabela V. O valor de massa corresponde a 0,232 g de Nb é equivalente a 25 mL de solução de  $\text{Nb}^{5+}$  com concentração de 0,1 mol/L, enquanto 0,348 g equivale a 25 mL de solução com concentração 0,15 mol/L de  $\text{Nb}^{5+}$ . As concentrações de NaOH variaram de 0,1 mol/L até 7,5 mol/L. O tempo de síntese usado, conforme já citado anteriormente, foi de 1 h de isoterma, mantendo-se os 40 minutos de rampa para atingir o patamar de temperatura de 200°C.

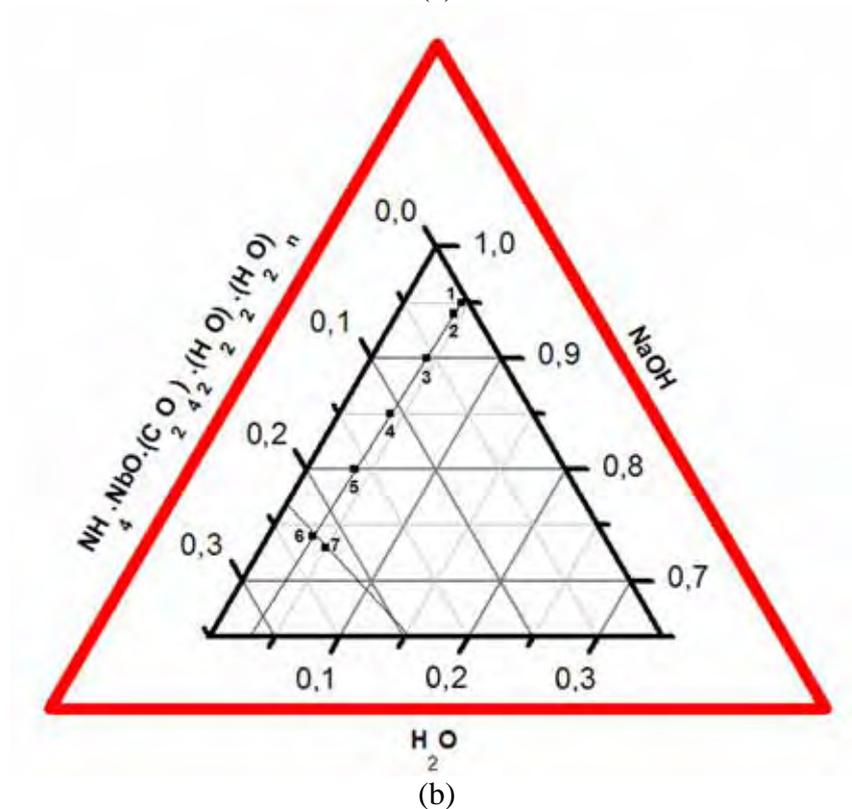
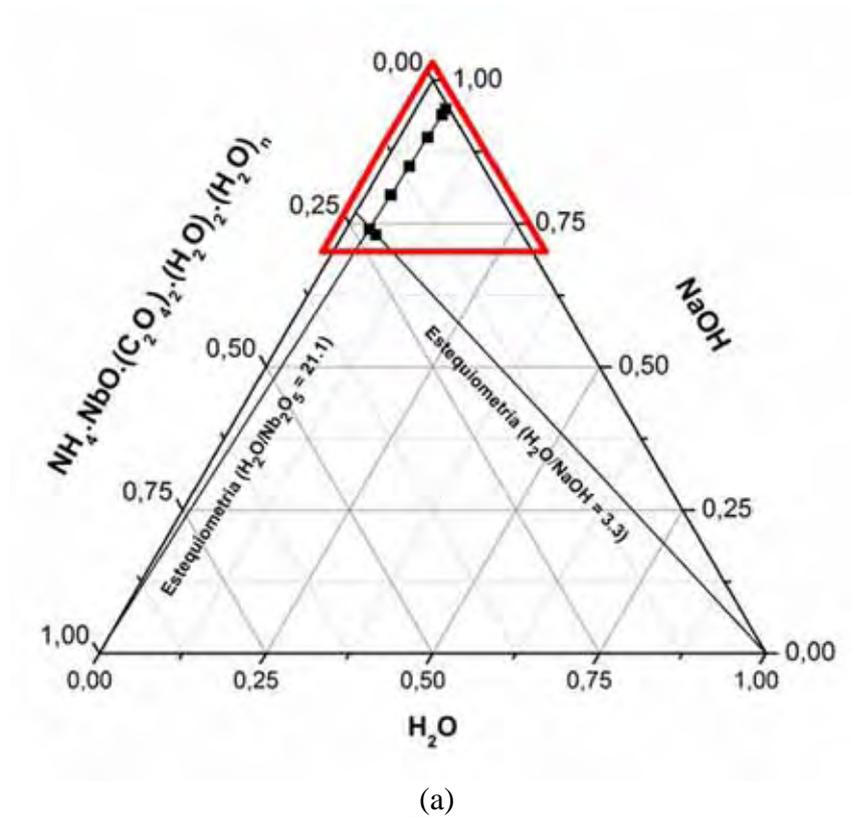
**Tabela V:** Parâmetros usados no estudo da influência da concentração dos precursores na síntese do  $\text{NaNbO}_3$  (síntese realizada a  $200^\circ\text{C}$  com patamar de 1 h).

Nome da Amostra	Massa de Nb (C. Am. Nb) (g)	Concentração de NaOH (mol/L)	Volume de água de-ionizada (mL)	Tempo / Temperatura de síntese (horas / $^\circ\text{C}$ )
C-Na-1	0,232	0,1	25	1 / 200
C-Na-2	0,232	0,5	25	1 / 200
C-Na-3	0,232	1,5	25	1 / 200
C-Na-4	0,232	3,0	25	1 / 200
C-Na-5	0,232	5,0	25	1 / 200
C-Na-6	0,232	7,5	25	1 / 200
C-Na-7	0,348	7,5	25	1 / 200

O diagrama ternário do sistema  $\text{NH}_4.\text{NbO}.\text{(C}_2\text{O}_4)_2.\text{(H}_2\text{O)}_2.\text{(H}_2\text{O)}_n - \text{NaOH} - \text{H}_2\text{O}$  utilizado está representado na Fig. 20. Os números representados no diagrama correspondem aos números associados aos nomes das amostras na Tabela V. Por exemplo: “1” no diagrama corresponde ao C-Na-1 na tabela. A região de concentrações estudadas está mais bem representada na Fig. 20b. A variação na quantidade de reagentes utilizados seguiu duas condições. Na primeira delas, fez-se uso da variação da concentração de NaOH, mantendo-se a relação em massa de  $\text{H}_2\text{O} / \text{NH}_4.\text{NbO}.\text{(C}_2\text{O}_4)_2.\text{(H}_2\text{O)}_2.\text{(H}_2\text{O)}_n$  em 21,1 (C-Na-1 a C-Na-6). Na segunda variou-se a quantidade de Nb em solução, mantendo-se a relação em massa de  $\text{H}_2\text{O}/\text{NaOH}$  em 3,3 (C-Na-6 a C-Na-7).

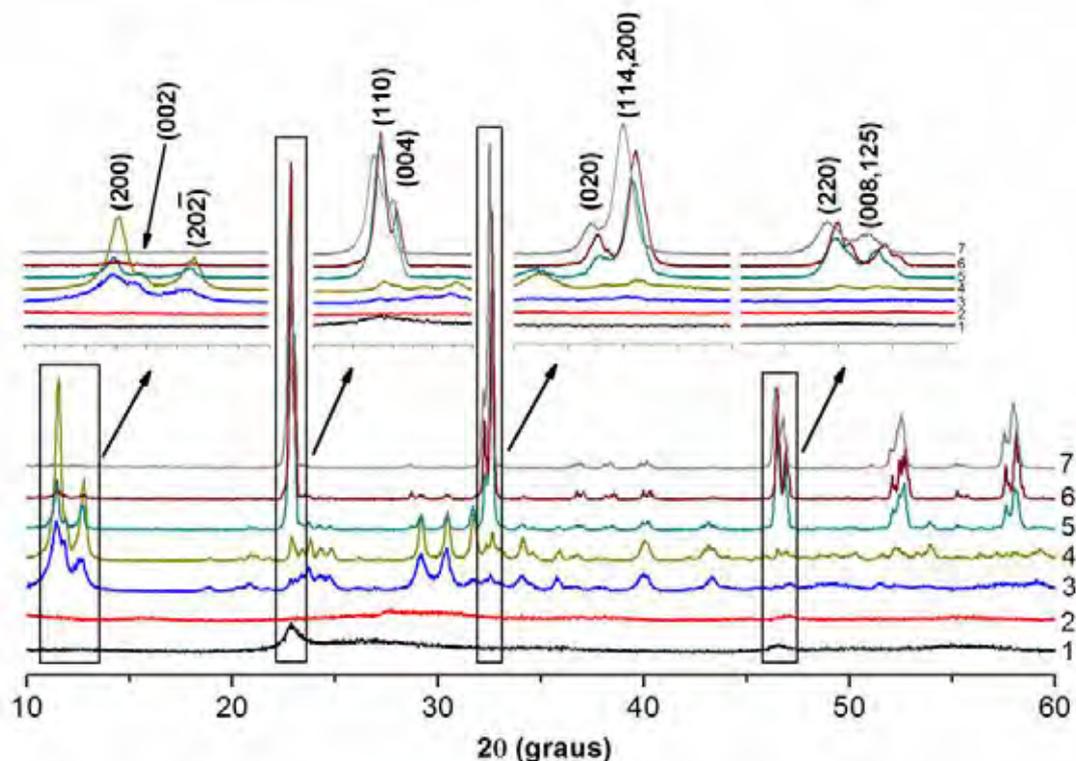
Essa região foi escolhida devido aos seguintes fatores:

- Na região escolhida, todas as porcentagens usadas de NaOH formam soluções não saturadas.
- Grande variação nas concentrações de NaOH usadas.
- As massas de  $\text{NH}_4.\text{NbO}.\text{(C}_2\text{O}_4)_2.\text{(H}_2\text{O)}_2.\text{(H}_2\text{O)}_n$  foram limitadas devido à restrições no equipamento utilizado. Durante a síntese hidrotérmica o C.Am.Nb se decompõe e forma gás amônia, que provoca um aumento significativo da pressão dentro do sistema, conforme pode ser visto no gráfico de Pressão x Tempo da Fig. 10.



**Figura 20:** Diagramas ternários do sistema  $\text{NH}_4.\text{NbO}.\text{(C}_2\text{O}_4)_2.\text{(H}_2\text{O)}_2.\text{(H}_2\text{O)}_n / \text{NaOH} / \text{H}_2\text{O}$ : (a) diagrama completo e (b) região abrangida pelas sínteses. Os números indicados representam as seguintes combinações (em %-massa) dos reagentes: (1) 4,49 / 95,0 / 0,510; (2) 4,42 / 94,0 / 1,58; (3) 4,26 / 90,0 / 5,74; (4) 4,00 / 85,0 / 11,0; (5) 3,75 / 80,0 / 16,25; (6) 3,50 / 74,0 / 22,5 e (7) 5,00 / 73,0 / 22,0.

Os produtos resultantes das sínteses descritas acima foram submetidos à análise de difratometria de raios X, e os resultados estão ilustrados na Fig. 21. Observa-se que há uma diferença significativa na estrutura dos produtos, sendo que para os produtos 1 e 2 não se observa a presença de uma fase com alta cristalinidade. A partir do produto 3, há a formação de uma fase intermediária, completamente diferente da perovskita de  $\text{NaNbO}_3$ . Essa fase é observada também nos produtos 3, 4, 5 e 6, estando mais presente no produto 4. Fazendo uma varredura nos produtos 3, 4, 5 e 6, exatamente nessa ordem crescente, observa-se que a formação desta fase aumenta até 4. A partir do produto 4, observa-se também a formação da fase ortorrômbica (ICSD 23239) de  $\text{NaNbO}_3$ , a qual aumenta sua quantidade até o produto 6, e finalmente se estabelece como única no produto 7.

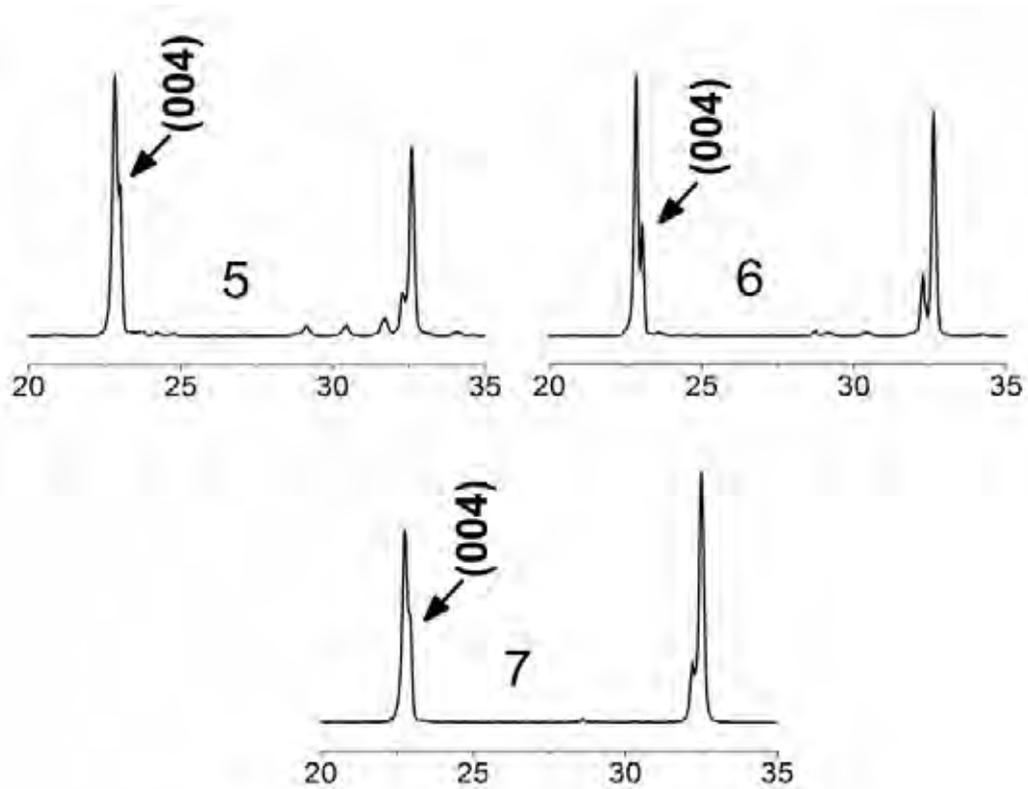


**Figura 21:** DRX dos pós obtidos pela reação do C.Am.Nb com o NaOH a 200°C por 1 h com variações na concentração dos precursores usados.

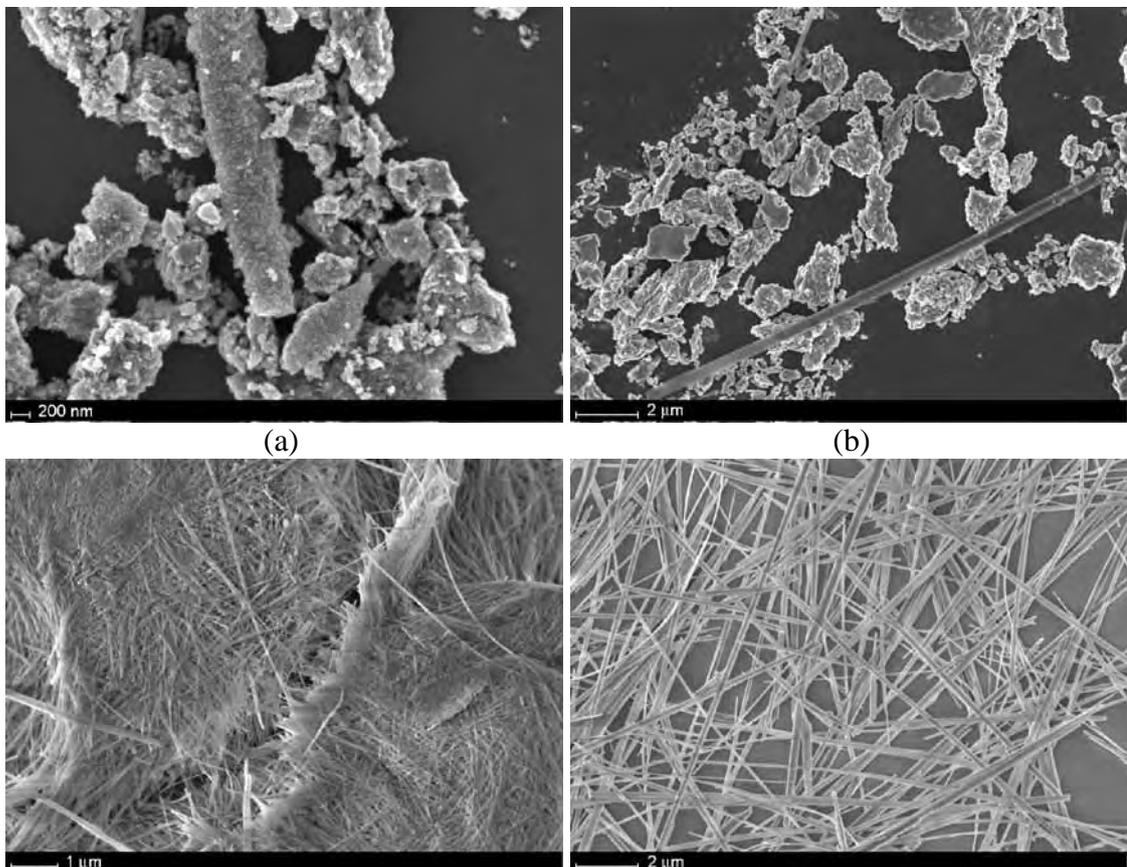
A fase intermediária, presente em grandes quantidades nos produtos com concentrações de NaOH entre 3,0 e 5,0 mol/L, corresponde à fase  $\text{Na}_2\text{Nb}_2\text{O}_6 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ,

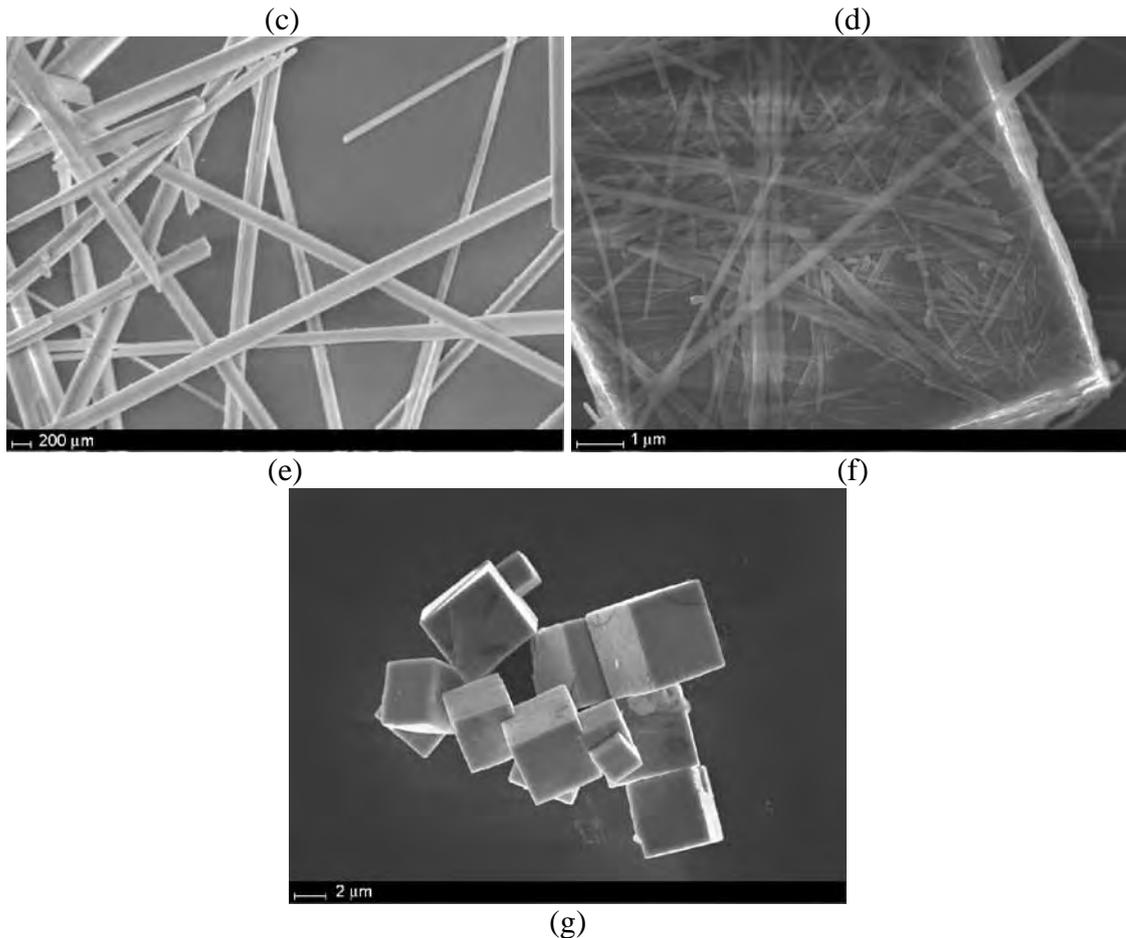
identificada por Xu et al. (2004). Esse niobato de sódio hidratado cristaliza-se em condições hidrotérmicas como uma fase metaestável, intermediária à formação do  $\text{NaNbO}_3$ . De estrutura monoclinica, esse material pertence ao grupo espacial C2/c e possui parâmetros de rede  $a = 17,0511 \text{ \AA}$ ,  $b = 5,0293 \text{ \AA}$ ,  $c = 16,4921 \text{ \AA}$  e  $\beta = 113,942^\circ$ ; e são conhecidos por Peneiras Moleculares Octaédricas de Sandia (SOMS). Em estudo realizado por Zhu et al. (2006) sobre a evolução da reação do  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  com o NaOH, os autores mostraram a obtenção dessa fase em tempos de síntese intermediários à formação das partículas cúbicas de  $\text{NaNbO}_3$ . Uma analogia dos resultados aqui apresentados pode ser feita aos estudos de tempo de síntese feitos por Zhu et al. (2006). O íon hidroxila ( $\text{OH}^-$ ) auxilia no transporte de massa dos reagentes, contribuindo assim para o processo de nucleação e de crescimento dos cristais durante a síntese hidrotérmica; e, quanto maior sua concentração, mais rápida é a cinética de reação. Sendo assim, o uso de menores quantidades de  $\text{OH}^-$  em um determinado tempo de isoterma foi insuficiente para a formação da fase ortorrômbica do  $\text{NaNbO}_3$ , da mesma forma que tempo inferiores de reação também não promovem a formação do  $\text{NaNbO}_3$  (Zhu, et al., 2006).

Um crescimento com orientação preferencial nos planos (110) e (004) da fase ortorrômbica do  $\text{NaNbO}_3$ , representado pelo pico em  $22,8^\circ$ , pôde ser observado quando há a cristalização dessa fase a partir das microfibras com estrutura monoclinica (Fig. 21). Essa orientação pode ser vista na Fig. 22 através da maior intensidade do pico relativo aos planos (110) e (004) em  $22,8^\circ$ , do que a do pico em  $32,7^\circ$ , relativo aos planos (114) e (200), nos Produto 5 e 6. No material tipicamente policristalino (Produto 7), o pico em  $32,7^\circ$  equivale a 100% de intensidade.



**Figura 22:** DRX dos produtos 5, 6 e 7 obtidos pela reação do C.Am.Nb com o NaOH a 200°C por 1h mostrando a orientação preferencial no plano (004) obtida durante a evolução do  $\text{Na}_2\text{Nb}_2\text{O}_6 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  para o  $\text{NaNbO}_3$ .



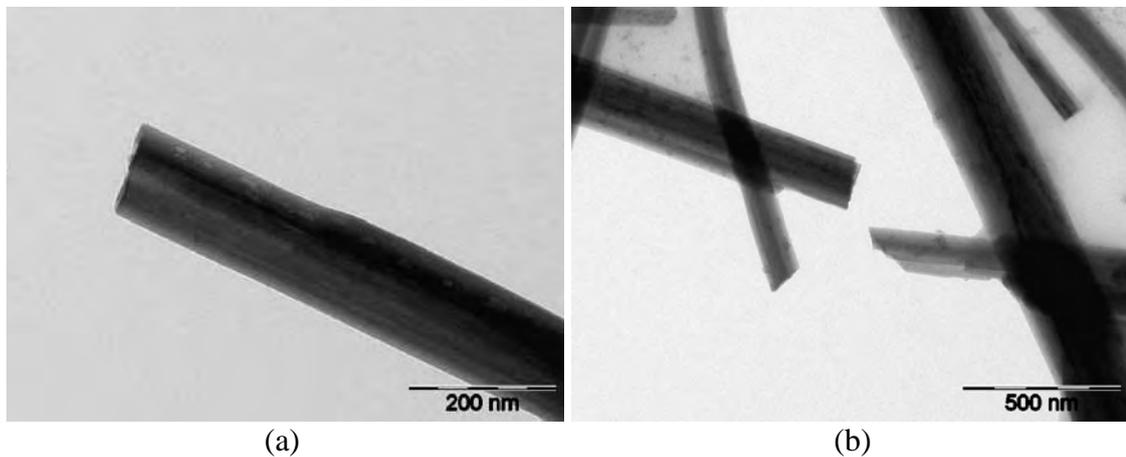


**Figura 23:** MEV dos pós obtidos pela reação do C.Am.Nb com o NaOH a 200°C por 1 h. Produtos: (a) 1, (b) 2, (c) 3, (d) 4, (e) 5, (f) 6 e (g) 7.

A morfologia das partículas obtidas com as sínteses é mostrada na Fig. 23. Observa-se que os produtos que apresentaram fase pouco cristalina no DRX (Fig. 21a e 21b) são formados por aglomerados de pequenas partículas sem qualquer forma geométrica definida (Fig. 23a e 23b). Entretanto, pode se observar na Fig. 23b o aparecimento de microfibras entre os aglomerados. As microfibras de  $\text{Na}_2\text{Nb}_2\text{O}_6 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  passam a ser dominantes nos produtos 3, 4 e 5. A suposição de que estas fibras sejam formadas em grandes aglomerados é feita a partir de análise da Fig. 23c. Os produtos 4 e 5 (Fig. 23d e 23e) apresentam microfibras de  $\text{Na}_2\text{Nb}_2\text{O}_6 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  com uma morfologia melhor definida quando comparada ao produto 3 (Fig. 23c). Estas apresentam um diâmetro médio de poucas centenas de nanômetros e comprimento muito variável, podendo chegar a dezenas de micrômetros. A evolução das fibras para a morfologia

cúbica do  $\text{NaNbO}_3$  pode ser constatada nos produtos 6 e 7 (Fig. 23f e 23g). Na Fig. 23f, a presença mutua das microfibras de  $\text{Na}_2\text{Nb}_2\text{O}_6 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  e de um cubo de  $\text{NaNbO}_3$  ilustra a transformação. Para o produto 7, identificaram-se exclusivamente partículas com morfologia cúbica, corroborando os resultados de DRX (Fig. 21) para a presença da fase ortorrômbica de  $\text{NaNbO}_3$ .

Os diferentes diâmetros das microfibras, de 70 até 250 nm, podem ser observados nas imagens de microscopia de transmissão da Fig. 24b. Visualiza-se também que a fibra não possui um único valor de diâmetro, indicando um crescimento heterogêneo ao longo de seu comprimento (Fig. 24a).



**Figura 24:** (a) e (b) MET das microfibras de  $\text{Na}_2\text{Nb}_2\text{O}_6 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ .

O rendimento apresentado para as 7 sínteses foi diferenciado. Observaram-se valores de 50 a 80 % da massa total que poderia ser recuperada. As sínteses que geraram as microfibras de  $\text{Na}_2\text{Nb}_2\text{O}_6 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  apresentaram a maior massa recuperada após centrifugação, o que é totalmente explicável se for considerada a incorporação das moléculas de água na estrutura do composto. As menores massas recuperadas foram as dos produtos 1 e 2, levando a crer que permaneceu reagente em solução. O rendimento da produção do  $\text{NaNbO}_3$  cúbico na síntese 7 ficou próximo a 70 %.

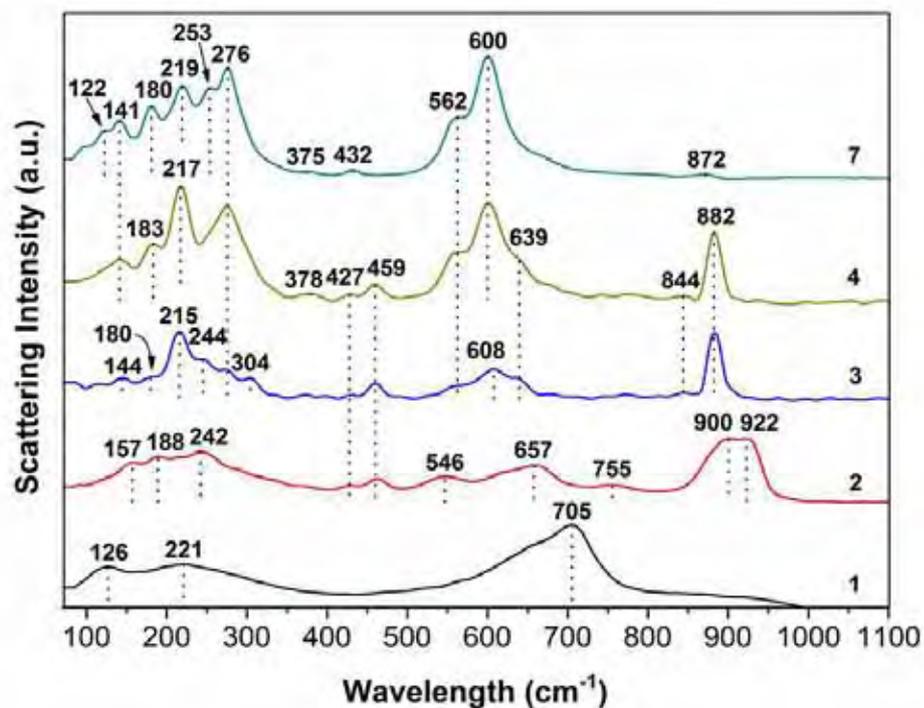
O valor da pressão medida, para as 7 sínteses, apresentou variações. A pressão para as sínteses 4, 5 e 6 apresentou valores próximos a 210~220 PSI. Já as pressões para

as sínteses 1, 2 e 3 foram de 260, 240 e 230 PSI, respectivamente. A da síntese 7 ficou em 250 PSI. Considerando os efeitos das propriedades coligativas, sabe-se que um sólido dissolvido na água diminui sua pressão de vapor, e conseqüentemente aumenta sua temperatura de ebulição. A diminuição da pressão do sistema nas combinações de 1 a 6 se explica pelo aumento da concentração de NaOH. Entretanto, têm-se um outro efeito contrário, que é o aumento de componentes voláteis ( $\text{NH}_3$ ) no sistema com o aumento da concentração de C.Am.Nb, que foi o ocorrido para as composições de 6 a 7, onde houve um aumento da pressão.

#### **IV.2.C Evolução estrutural dos produtos da reação entre o C.Am.Nb e o NaOH**

Na tentativa de elucidar a evolução estrutural dos produtos formados pela reação entre o  $\text{NH}_4.\text{NbO}.\text{(C}_2\text{O}_4)_2.\text{(H}_2\text{O)}_2.\text{(H}_2\text{O)}_n$  e o NaOH em meio hidrotérmico, os produtos 1, 2, 3, 4 e 7 foram analisados por espectroscopia Raman. A identificação dos modos vibracionais para esses produtos pode ser feita de dois modos distintos. No primeiro deles, uma correlação de fator de grupo entre as simetrias dos grupos pontuais de cada átomo na cela unitária e a simetria do grupo espacial (Pbcm para o  $\text{NaNbO}_3$  e C2/c para o  $\text{Na}_2\text{Nb}_2\text{O}_6.n\text{H}_2\text{O}$ ) gera o modo vibracional de cada átomo separadamente (Iliev, et al., 1998). Entretanto, existe um outro modo onde são considerados principalmente os modos vibracionais internos originários do octaedro  $\text{NbO}_6$  (de simetria  $\text{O}_h$ ), somados aos modos de transição dos cátions remanescentes na cela unitária [Na] (Ross, 1970). Essa segunda hipótese se baseia nas interações Nb–O ocorridas no octaedro de coordenação  $\text{NbO}_6$ , que são mais intensas do que as outras interações na cela unitária. A precisão dessa forma de identificações dos modos vibracionais é confirmada pelos espectros similares de diferentes compostos que possuem a unidade  $\text{NbO}_6$ , exemplo:  $\text{NaNbO}_3$ ,  $\text{KNbO}_3$  e  $\text{LiNbO}_3$  (Jehng; Wachs, 1991; Juang, et al., 1999).

Os espectros obtidos através de espalhamento Raman dos produtos 1, 2, 3, 4 e 7 são mostrados na Fig. 25. O octaedro  $\text{NbO}_6$  possui simetria de grupo  $O_h$ , que origina 15 modos vibracionais distintos, consistindo de:  $1A_{1g}(v_1) + 1E_g(v_2) + 2F_{1u}(v_3, v_4) + F_{2g}(v_5) + F_{2u}(v_6)$ ; sendo que os modos  $A_{1g}$ ,  $E_g$  e  $F_{2g}$  são Raman-ativos,  $F_{1u}$  é Infra-Vermelho-ativo, e o  $F_{2u}$  é inativo para ambos. O espectro obtido para o Produto 1 é semelhante ao reportado para o  $\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  (Jehng; Wachs, 1991), que é caracterizado pelos modos vibratórios originados dos poliedros  $\text{NbO}_6$ ,  $\text{NbO}_7$  e  $\text{NbO}_8$ . Essa observação confirma a presença de  $\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  pouco cristalino no Produto 1, já observado por DRX (Fig. 21). Os espectros dos produtos 3 e 7 são muito similares aos espectros do  $\text{Na}_2\text{Nb}_2\text{O}_6 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  (Iliev, et al., 2003) e do  $\text{NaNbO}_3$  (Jehng; Wachs, 1991; Juang, et al., 1999), respectivamente, previamente descritos na literatura. Entretanto, analisando os produtos da síntese entre o  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  e o  $\text{NaOH}$ , Zhu et al. (2006) obtiveram um espectro diferente para o  $\text{NaNbO}_3$  (Produto 7).



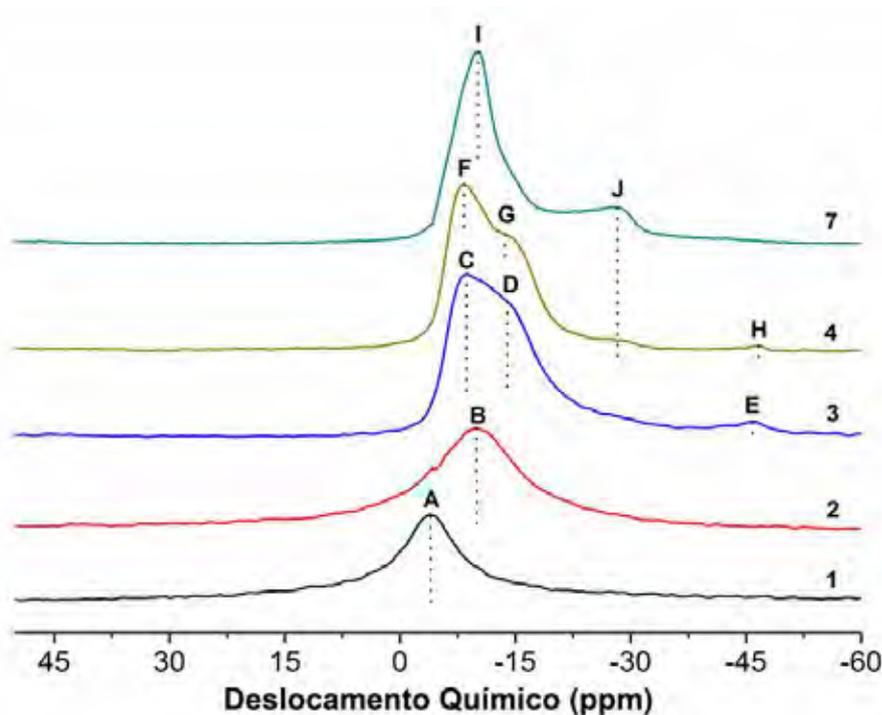
**Figura 25:** Espectros de espalhamento Raman dos produtos 1, 2, 3, 4 e 7.

O espectro do Produto 4 (Fig. 25) contém a soma dos modos vibracionais do  $\text{Na}_2\text{Nb}_2\text{O}_6 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  e do  $\text{NaNbO}_3$ . Para esses produtos descritos acima, as bandas localizadas abaixo de  $500 \text{ cm}^{-1}$  são associados aos modos de vibração Nb–O–Nb de dobramento  $F_{1u}$  ( $\nu_4$ ),  $F_{2g}$  ( $\nu_5$ ) e  $F_{2u}$  ( $\nu_6$ ) respectivamente, que são intimamente relacionados com a simetria local. As bandas em  $180\text{--}183 \text{ cm}^{-1}$  são associadas ao modo  $F_{2u}$ , aquelas em  $215\text{--}276 \text{ cm}^{-1}$  ao modo  $F_{2g}$ , e as bandas em  $375\text{--}378$  e  $427\text{--}432 \text{ cm}^{-1}$  são associadas ao modo  $F_{1u}$  antissimétrico. Embora o modo  $F_{1u}$  seja apenas ativo para Infra-Vermelho e o modo  $F_{2u}$  seja inativo, a presença deles no espectro é o resultado de interações múltiplas de celas unitárias, que resultam na relaxação das regras de seleção. Os modos translacionais do Na contra o octaedro  $\text{NbO}_6$  são representados pelas bandas na região de  $141\text{--}144$  e  $122 \text{ cm}^{-1}$  (Ross, 1970). A banda representando o modo  $F_{2g}$  em  $459 \text{ cm}^{-1}$  foi previamente identificada nos espectros dos íons  $\text{Nb}_6\text{O}_{19}^{-8}$  and  $\text{Ta}_6\text{O}_{19}^{-8}$  (Farrel; Maroni; Spiro, 1969). Como esperado, essa banda só apareceu em comprimentos de onda tão altos ( $459 \text{ cm}^{-1}$ ) no  $\text{Na}_2\text{Nb}_2\text{O}_6 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  (produtos 3 e 4) e no Produto 2, indicando a possível presença de unidades octaédricas de  $\text{NbO}_6$  de aresta compartilhada.

Os comprimentos de onda maiores que  $500 \text{ cm}^{-1}$  nos espectros Raman dos produtos 3, 4 e 7 (Fig. 25) estão relacionados com os estiramentos  $A_{1g}$  ( $\nu_1$ ),  $E_g$  ( $\nu_2$ ) e  $F_{1u}$  ( $\nu_3$ ). A banda intensa em  $882 \text{ cm}^{-1}$  para os Produtos 3 e 4 é associada ao estiramento Nb=O, possivelmente o modo  $A_{1g}$ , que corresponde à ligação de menor comprimento entre o nióbio e o oxigênio nos octaedros  $\text{NbO}_6$  do  $\text{Na}_2\text{Nb}_2\text{O}_6 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ . Quanto menor o comprimento de ligação Nb–O maior será a frequência vibracional no espectro (Hardcastle, 1991). Para o  $\text{NaNbO}_3$ , o mesmo modo ocorre em  $600 \text{ cm}^{-1}$ . A banda menos intensa em  $872 \text{ cm}^{-1}$  para o Produto 7 é relacionada com o estiramento Nb–O–Nb antissimétrico  $F_{1u}$  (Ross, 1970; Jehng; Wachs, 1991). O modo de estiramento  $E_g$

aparece em  $562\text{ cm}^{-1}$ . Percebe-se que o espectro do Produto 2 apresenta grande similaridade com aqueles do  $\text{Na}_2\text{Nb}_2\text{O}_6.n\text{H}_2\text{O}$ . A hipótese de que esse produto contenha em sua estrutura octaedros de  $\text{NbO}_6$  compartilhados por aresta (edge-shared) é bastante plausível uma vez que os seus modos vibracionais se assemelham muito aos do Produto 3 ( $\text{Na}_2\text{Nb}_2\text{O}_6.n\text{H}_2\text{O}$ ). Dessa forma, a ruptura dos poliedros  $\text{NbO}_7$  e  $\text{NbO}_8$  do  $\text{Nb}_2\text{O}_5.n\text{H}_2\text{O}$  seria confirmada. É muito possível que as bandas mais intensas em  $900$  e  $922\text{ cm}^{-1}$  do Produto 2 estejam associadas a estiramentos  $\text{Nb}=\text{O}$   $A_{1g}$  de diferentes comprimentos de ligação. O deslocamento do modo ( $A_{1g}$ ) ocorrido nos produtos de 2 a 7 ( $922 \rightarrow 882 \rightarrow 600\text{ cm}^{-1}$ ) está relacionado a um aumento de simetria no octaedro  $\text{NbO}_6$ , o que significa também um aumento da ordem estrutural desses produtos. Além disso, a presença de uma maior quantidade de bandas acima de  $500\text{ cm}^{-1}$  no Produto 2 ( $546, 657, 755, 900$  and  $922\text{ cm}^{-1}$ ) também está relacionada com uma distribuição menos homogênea dos comprimentos de ligação  $\text{Nb}-\text{O}$ , uma vez que cada um desses modos se origina de um comprimento de ligação diferente.

Dessa forma, concluiu-se que os produtos da reação entre o  $\text{Nb}_2\text{O}_5.n\text{H}_2\text{O}$  e o  $\text{NaOH}$  evoluem de uma estrutura pouco cristalina de poliedros  $\text{NbO}_6$ ,  $\text{NbO}_7$  e  $\text{NbO}_8$ , relativo ao  $\text{Nb}_2\text{O}_5.n\text{H}_2\text{O}$  (Produto 1), para um estrutura de octaedros de  $\text{NbO}_6$  com arestas compartilhadas em um arranjo similar ao ânion  $\text{Nb}_6\text{O}_{19}^{-8}$  (Produto 2). Através de um rearranjo estrutural, essas unidades  $\text{Nb}_6\text{O}_{19}$  sofrem um aumento de ordem estrutural e as estrutura da microfibras  $\text{Na}_2\text{Nb}_2\text{O}_6.n\text{H}_2\text{O}$  é formada (Produto 3). A transformação dos octaedros  $\text{NbO}_6$  de arestas compartilhadas para octaedros  $\text{NbO}_6$  de vértices compartilhados marca a formação do  $\text{NaNbO}_3$  (Produto 7).



**Figura 26:** Ressonância Magnética Nuclear do  $^{23}\text{Na}$  nos produtos 1, 2, 3, 4 e 7.

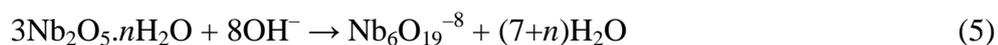
O ambiente químico local dos cátions sódio presentes nos produtos 1, 2, 3, 4 e 7 foi analisado através de RMN de  $^{23}\text{Na}$  com ângulo mágico (RMN-MAS), e está representado na Fig. 26. A presença dos cátions Na para todos os produtos foi confirmada através das ressonâncias detectadas nos espectros. Picos largos com máximo em  $-3,9$  (A) e  $-9,9$  ppm (B) são vistos para os produtos 1 e 2 respectivamente. O desdobramento do pico B em C e D, em  $-8,6$  e  $-13,9$  ppm respectivamente, e o surgimento de um novo pico em  $-45,9$  ppm (E) caracteriza a transformação do Produto 2 nas microfibras de  $\text{Na}_2\text{Nb}_2\text{O}_6 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  (Produto 3). Em função da mudança do ambiente químico local do sódio durante cristalização dos cubos de  $\text{NaNbO}_3$  a partir das microfibras ocorre a aparição dos picos I ( $-10,1$  ppm) e J ( $-28,3$  ppm). O espectro do Produto 4 possui quatro picos com máximos em  $-8,3$  (F),  $-13,6$  (G),  $-28,3$  (J) e  $-46,7$  ppm (H), representando a soma das respostas de três sítios de sódio do  $\text{Na}_2\text{Nb}_2\text{O}_6 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  e 2 sítios de sódio do  $\text{NaNbO}_3$ . O aparecimento de picos largos nas ressonâncias dos produtos 1 e 2 revelam a presença de um sólido de baixa cristalinidade, o que já foi

confirmado por difração de raios X (Fig. 21). Mesmo sem a ocorrência de reação entre o  $\text{Na}^+$  e o  $\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ , a presença de sódio identificada no Produto 1 sugere que houve a adsorção deste cátion quando houve a precipitação do ácido nióbio ( $\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ) com a quebra do complexo amoniacal de nióbio. A mudança do ponto máximo de  $-3,9$  para  $-9,9$  ppm indica a presença de um sítio de sódio menos protegido no Produto 2 quando comparado com o Produto 1. Os três sítios característicos do Na no  $\text{Na}_2\text{Nb}_2\text{O}_6 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  são associados aos picos C, D e E, onde dois são rodeados por seis oxigênios com coordenação tetragonal [Na(1) e Na(2)]. O sítio restante está localizado em posição “extraframework” [Na(3)], rodeado por quatro oxigênios em uma simetria quadrado planar distorcida (Xu, et al., 2004). A menor simetria do sítio Na(3) gera um maior deslocamento químico deste quando comparado com os sítios Na(1) e Na(2). Dessa forma, o pico E é possivelmente associado ao sítio Na(3) enquanto os picos C e D são relacionados aos sítios Na(1) e Na(2). Devido à interação quadripolar de segunda ordem entre os núcleos de Na e a radiação eletromagnética, a técnica de RMN-MAS de  $^{23}\text{Na}$  produz espectros com bastante anisotropia. Devido a sutil diferença estrutural entre os sítios Na(1) e Na(2), a diferenciação desses se torna difícil de ser feita por RMN-MAS, e, portanto, não pôde-se associar precisamente a qual sítio (Na(1) ou Na(2)) correspondem as ressonâncias dos picos C e D. Entretanto, usando a técnica de RMN de ângulo mágico com interação quântica múltipla (MQMAS-RMN) esses dois sítios puderam ser identificados previamente nos estudos de Zhu et al. (2006), que confirmou a mínima diferença estrutural entre esses dois sítios. Os cátions Na ocupam dois sítios diferentes no  $\text{NaNbO}_3$  (ortorrômbico - ICSD 23239), sendo que o primeiro é rodeado por 3 oxigênios em coordenação triangular [Na(1)] e o outro é envolto por 4 oxigênios em uma coordenação tetraédrica [Na(2)]. Sendo o sítio Na(1) menos protegido, o pico J

pode ser associado a esse sítio enquanto que o pico I deve ser associado ao sítio Na(2), que é mais protegido, e por isso, sofre menor deslocamento químico.

#### **IV.2.D Reação de formação do NaNbO<sub>3</sub>**

Na reação entre o ácido nióbico (Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.nH<sub>2</sub>O) e o NaOH em meio hidrotérmico, a primeira etapa consiste na quebra dos poliedros NbO<sub>7</sub> e NbO<sub>8</sub> do Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.nH<sub>2</sub>O, que são compartilhados por vértice (corner-shared), e a consequente formação do íon de Lindqvist (Nb<sub>6</sub>O<sub>19</sub><sup>8-</sup>) (Reação 5). Esses íons, conforme já descrito anteriormente, são constituídos de seis unidades octaédricas de NbO<sub>6</sub> compartilhadas por arestas. Subsequentemente à Reação 5, os resultados de DRX e de Raman mostraram a formação de pós pouco cristalinos de um óxido de sódio e nióbio, possivelmente hidratado, que também possui unidades de NbO<sub>6</sub> de arestas compartilhadas. Esse sólido pouco cristalino provavelmente mantém as unidades de Nb<sub>6</sub>O<sub>19</sub> presente em solução e consequentemente incorpora íons Na<sup>+</sup> e moléculas de água em sua estrutura, como ocorre para o Na<sub>7</sub>(H<sub>3</sub>O)Nb<sub>6</sub>O<sub>19</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>14</sub>, por exemplo (PDF 77-59).



A conversão desse produto intermediário nas microfibras de Na<sub>2</sub>Nb<sub>2</sub>O<sub>6</sub>.nH<sub>2</sub>O ocorre com um aumento de ordem estrutural das unidades octaédricas NbO<sub>6</sub> de arestas compartilhadas, o que significa uma distribuição mais homogênea dos comprimentos de ligação Nb–O; e também com o posicionamento dos cátions Na nos três sítios estruturais da cela unitária monoclinica do Na<sub>2</sub>Nb<sub>2</sub>O<sub>6</sub>.nH<sub>2</sub>O (Na(1), Na(2) e Na(3)). As moléculas de água existentes no produto intermediário pouco cristalino são mantidas na estrutura do Na<sub>2</sub>Nb<sub>2</sub>O<sub>6</sub>.nH<sub>2</sub>O. A etapa final para a formação da fase de NaNbO<sub>3</sub> consiste de um novo rearranjo estrutural no qual há um aumento da ordem nas unidades NbO<sub>6</sub>

octaédricas, e essas unidades passam a ser compartilhadas pelos vértices ao invés das arestas. As moléculas de água são conseqüentemente liberadas nessa reação (Reação 6).

Dentre as reações de formação do  $\text{NaNbO}_3$  usando o  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ , as duas reações mostradas acima, a de formação do íon  $\text{Nb}_6\text{O}_{19}^{8-}$  (Reação 5) e a de formação do  $\text{NaNbO}_3$  à custa do  $\text{Na}_2\text{Nb}_2\text{O}_6 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  (Reação 6), são propostas literatura (Zhu, et al., 2006). Nas condições usadas nesse trabalho para a produção do  $\text{NaNbO}_3$  usando o  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ , a formação das microfibras de  $\text{Na}_2\text{Nb}_2\text{O}_6 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  não foi observada. Entretanto, não se espera diferenças significantes quanto aos produtos obtidos com o uso do  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  quando comparado ao uso do  $\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ , uma vez que o uso do  $\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  alteraria somente as etapas anteriores à formação do  $\text{Nb}_6\text{O}_{19}^{8-}$ , como por exemplo, a hidroxilação e a dissolução.

No caso da primeira reação, devido ao diferente precursor de nióbio usado, há diferenças nesta etapa, que está mostrada na Reação 7:



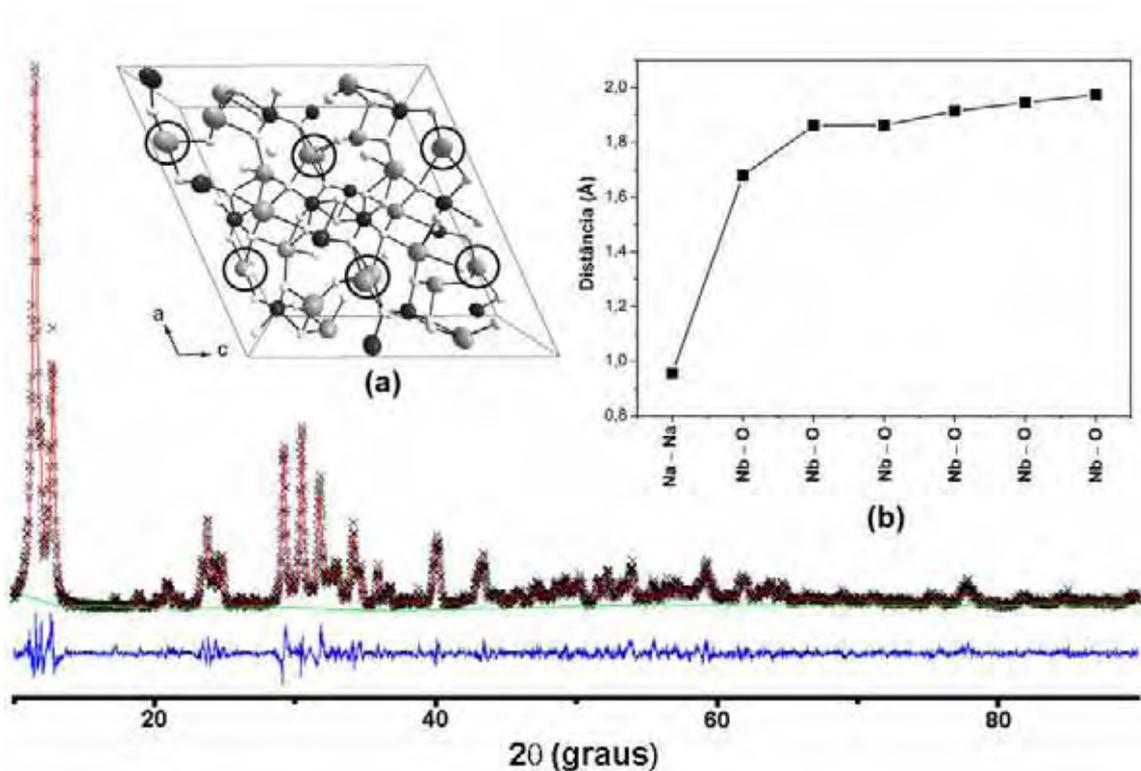
Já a reação de formação do  $\text{NaNbO}_3$  usando o  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  é exatamente idêntica àquela proposta para o uso do  $\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  (Reação 6).

#### **IV.2.E Determinação da estrutura do $\text{Na}_2\text{Nb}_2\text{O}_6 \cdot n\text{H}_2\text{O}$**

O produto coletado após 40 minutos de síntese entre o  $\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  e o  $\text{NaOH}$ , contendo exclusivamente microfibras de  $\text{Na}_2\text{Nb}_2\text{O}_6 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ , foi submetido ao refinamento de Rietveld usando o programa GSAS (Larson; Von Dreele, 2000) com a interface gráfica EXPGUI (Toby, 2001). O resultado está representado na Fig. 27. Os parâmetros estruturais iniciais usados foram obtidos da ficha ICSD 55415, que é a primeira e única estrutura proposta para o  $\text{Na}_2\text{Nb}_2\text{O}_6 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  até hoje. O refinamento resultou em índices de qualidade de: 1.7% para o  $R_{\text{Bragg}}$ , 1.3% para o  $S$  e 12.4% para o  $R_{\text{wp}}$ , e gerou os seguintes valores para a cela unitária  $a = 17,0550(9) \text{ \AA}$ ,  $b = 5,0286(4) \text{ \AA}$ ,  $c = 16,4981(9)$

$\text{\AA}$  e  $\beta = 113,94^\circ$ . A estrutura da cela unitária originária do refinamento foi construída com o programa Diamond 3d (Crystal Impact), e está inserida na Fig. 27 (a). As ligações existentes na cela unitária com comprimentos entre 0,8 e 2,0  $\text{\AA}$  estão inseridas na Fig. 27 (b).

Como citado anteriormente, a fase monoclinica do  $\text{Na}_2\text{Nb}_2\text{O}_6 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  possui três sítios para o átomo de sódio. Em um desses sítios, o Na(3), mostrado dentro dos círculos na cela unitária inserida na Fig. 27 (a), dois átomos de sódio se localizam muito próximo um ao outro, apresentando uma distancia interatômica de menos de 1  $\text{\AA}$  ( $d = 0.9569(1) \text{\AA}$ ). Conforme mostrado no gráfico indexado na Fig. 27 (b) essa distância interatômica é a menor presente na cela unitária, sendo quase a metade da menor distância de ligação entre o nióbio e o oxigênio. Considerando que não há uma interação preponderantemente atrativa entre esses dois átomos, os dois cátions sódio presentes nesse sítio são instáveis, e podem ser facilmente substituídos por outros cation em uma tendência de abaixar a energia total do sistema. Dessa forma, em suspensões dessas microfibras em soluções aquosas com determinados cátions, esses dois cátions Na são substituídos por outros presentes em solução. Como esperado, existe uma grande seletividade para cátions 2+ devido à ausência da repulsão eletrostática que ocorre quando estão presentes dois cations 1+. Estudos anteriores já mostraram uma grande seletividade para o  $\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  e  $\text{Cd}^{2+}$  (Nyman, et al., 2001).



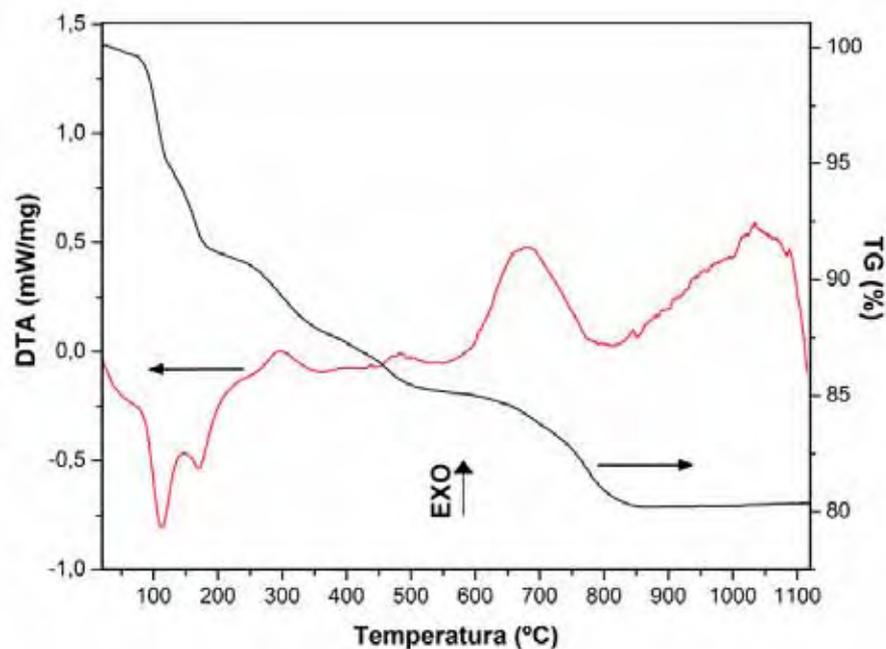
**Figura 27:** Refinamento Rietveld das microfibras de  $\text{Na}_2\text{Nb}_2\text{O}_6 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ . Inseridos: (a) a cela unitária monoclinica do  $\text{Na}_2\text{Nb}_2\text{O}_6 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  originada pelo refinamento de Rietveld mostrando o sítio Na(3) dentro dos círculos, e (b) as distâncias das ligações existentes 0,8 e 2,0 Å nessa cela unitária.

### IV.3. Síntese dos pós de $(\text{Na}_{0,47}\text{K}_{0,47}\text{Li}_{0,06})\text{NbO}_3$

A reação entre os carbonatos de sódio, lítio e potássio com o pentóxido de nióbio para a formação da fase  $(\text{Na}_{0,47}\text{K}_{0,47}\text{Li}_{0,06})\text{NbO}_3$  foi monitorada através da análise térmica diferencial e análise termogravimétrica feitas a uma taxa de aquecimento de  $10^\circ\text{C}/\text{min}$  até  $1120^\circ\text{C}$  (Fig 28).

Sabendo que o carbonato de sódio e o de potássio são muito higroscópicos, a presença de aproximadamente 9% de água adsorvida na massa total da mistura de precursores foi indicada pela curva TG (Fig. 28), sendo que esta é totalmente eliminada até temperaturas próximas de  $180^\circ\text{C}$ . O primeiro pico endotérmico na curva DTA ( $\sim 110^\circ\text{C}$ ) representa a eliminação de água livre, e posteriormente, em temperaturas próximas a  $170^\circ\text{C}$ , se dá a perda de água adsorvida. A partir desta temperatura inicia-se a decomposição dos carbonatos que acontece até temperaturas próximas de  $850^\circ\text{C}$ , a

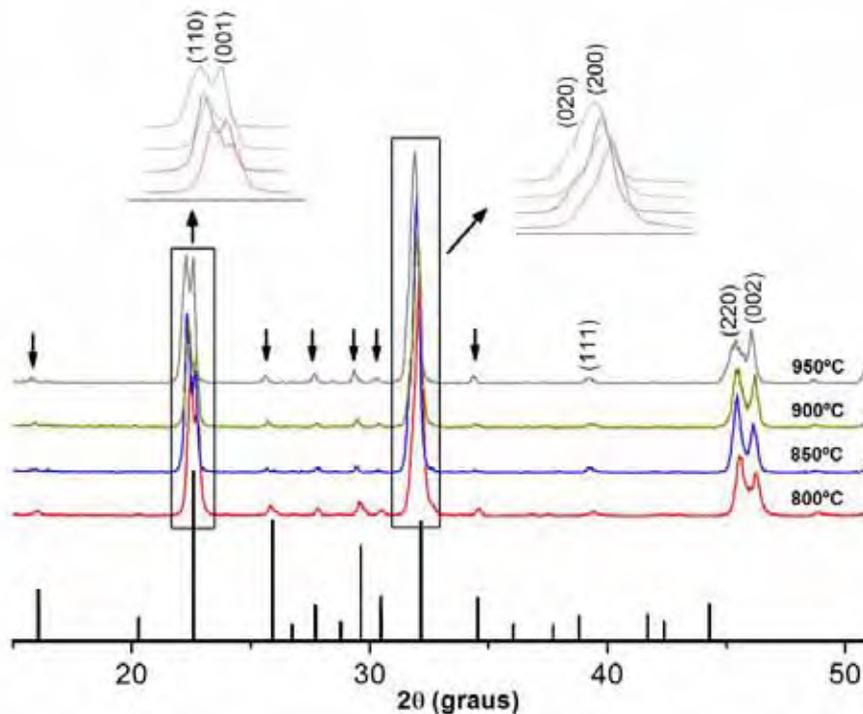
partir da qual a curva TG atinge o valor mínimo e permanece constante. O pico exotérmico na curva DTA com máximo próximo a 670°C possivelmente representa a cristalização da fase  $(\text{Na}_{0,47}\text{K}_{0,47}\text{Li}_{0,06})\text{NbO}_3$ , sendo que este se manifesta concomitantemente às reações endotérmicas de decomposição dos carbonatos. Entretanto, energeticamente, no processo de cristalização da fase perovskita há a liberação de maior quantidade de calor (exotérmico) do que há no processo concomitante de decomposição de carbonatos (endotérmico). Dessa forma, na curva DTA há a presença de um pico exotérmico no intervalo de 600 a 800°C.



**Figura 28:** Curva TG e DTA da mistura dos carbonatos precursores (Na, K e Li) com o pentóxido de nióbio.

Considerando a estabilidade térmica do  $(\text{Na}_{1-x}\text{K}_x)\text{NbO}_3$  (Jenko, et al., 2005), a cristalização da fase  $\text{K}_3\text{Li}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$  em altas temperaturas (identificada nos resultados de DRX a seguir) seria explicada pela instabilidade do lítio na solução sólida  $(\text{Na}_{0,5-x/2}\text{K}_{0,5-x/2}\text{Li}_x)\text{NbO}_3$ . Conseqüentemente, o pico exotérmico que se inicia próximo a 800°C e tem máximo em 1050°C (Fig. 28) pode representar a cristalização da fase  $\text{K}_3\text{Li}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$ .

Como a curva TG não indicou perda de massa acima de 850°C, não há perda de metais alcalinos por volatilização até 1120°C.



**Figura 29:** DRX dos pós de NKLN obtidos após 10 h de calcinação a diferentes temperaturas. Os planos cristalinos indicados são referentes à fase  $(\text{Na}_{0,47}\text{K}_{0,47}\text{Li}_{0,06})\text{NbO}_3$  e o padrão indexado abaixo é relativo a fase  $\text{K}_3\text{Li}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$  (PDF 52-157).

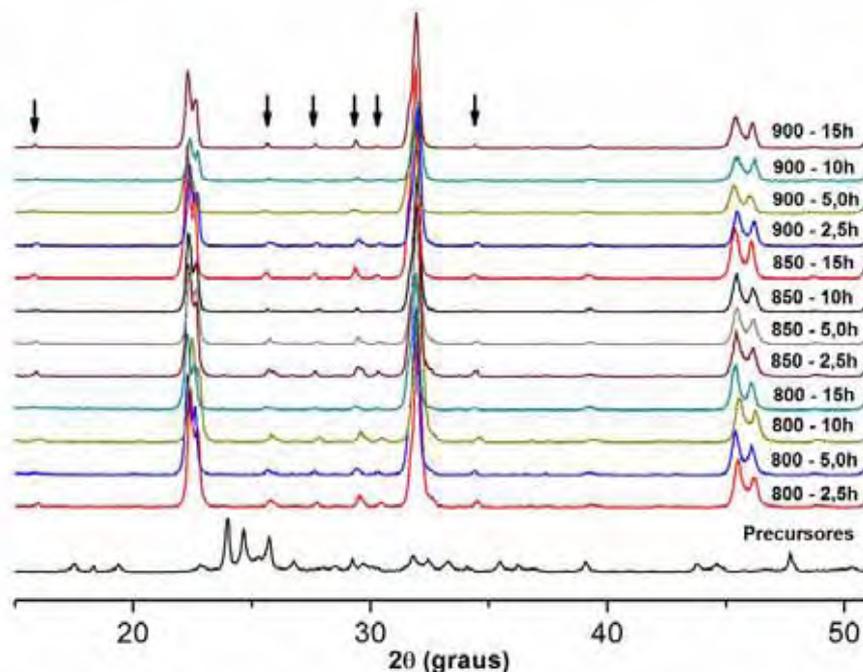
Sabendo da formação da fase  $(\text{Na}_{0,47}\text{K}_{0,47}\text{Li}_{0,06})\text{NbO}_3$  em temperaturas maiores que 800°C, foi feita a calcinação dos precursores em diferentes temperaturas (Fig. 29) (entre 800 e 950°C) durante 10 h, usando uma taxa de aquecimento de 10°C/min. A presença da fase secundária  $\text{K}_3\text{Li}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$  (indicada pelas setas), de estrutura tetragonal (PDF 52-157), foi identificada em todos os produtos. Conforme é visto no padrão de difração do  $\text{K}_3\text{Li}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$  (Fig. 29), o pico de maior intensidade da fase se dá em 22,2°, e esse se sobrepõe ao pico da fase perovskita  $(\text{Na}_{0,47}\text{K}_{0,47}\text{Li}_{0,06})\text{NbO}_3$ . Dessa forma, a quantificação da fase  $\text{K}_3\text{Li}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$  através da relação dos picos mais intensos entre essas duas fases se torna impossível de ser feito. Entretanto, o efeito da temperatura e do tempo de calcinação na formação da fase  $\text{K}_3\text{Li}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$  pode ser avaliado através de uma

relação entre a intensidade de difração do plano (200) da fase  $(\text{Na}_{0,47}\text{K}_{0,47}\text{Li}_{0,06})\text{NbO}_3$  ( $31,9^\circ$ ) e a intensidade do pico em  $29,3^\circ$  da fase  $\text{K}_3\text{Li}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$ , que é o pico detectável mais intenso. Os resultados são mostrados na Tabela VI.

**Tabela VI:** Relação entre  $I.P_{(200)\text{NKLN}} / I.P_{\text{Mfs}(29,3^\circ)}$  para os pós sintetizados em diferentes temperaturas.

Temperatura de calcinação ( $^\circ\text{C}$ )	Relação $I.P_{(200)\text{NKLN}} / I.P_{\text{Mfs}(29,3^\circ)}$
800	14
850	43
900	19
950	16

Um outro estudo mais abrangente sobre a formação da fase  $(\text{Na}_{0,47}\text{K}_{0,47}\text{Li}_{0,06})\text{NbO}_3$  foi feito baseado em diferentes temperaturas e tempos de calcinação, usando uma taxa de aquecimento de  $10^\circ\text{C}/\text{min}$  (Fig. 30). Para todas as calcinações feitas a 800, 850 e  $900^\circ\text{C}$  durante os diferentes tempos (2,5; 5,0; 10 e 15 h), foi encontrada a presença da fase secundária  $\text{K}_3\text{Li}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$ . A relação  $I.P_{(200)\text{NKLN}} / I.P_{\text{Mfs}(29,3^\circ)}$  para cada amostra é mostrada na Tabela VII.

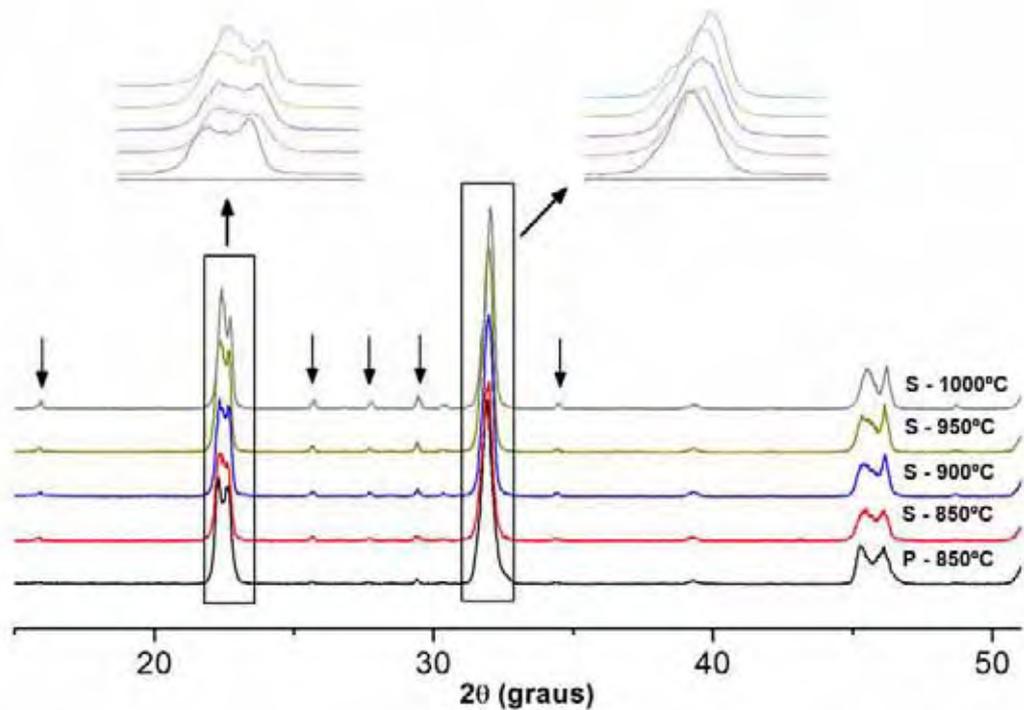


**Figura 30:** DRX dos pós de NKLN obtidos após calcinações a diferentes temperaturas e tempos. As setas descendentes indicam a fase  $\text{K}_3\text{Li}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$  (PDF 52-157).

**Tabela VII:** Relação entre  $I.P_{(200)NKLN} / I.P_{Mfs(29,3^\circ)}$  para os pós sintetizados em diferentes temperaturas e tempos.

Temperatura de calcinação (°C)	Tempo de calcinação (horas)	Relação $I.P_{(200)NKLN} / I.P_{Mfs(29,3^\circ)}$
800	2,5	13
800	5,0	21
800	10,0	14
800	15,0	28
850	2,5	15
850	5,0	15
850	10,0	43
850	15,0	17
900	2,5	16
900	5,0	19
900	10,0	20
900	15,0	15

O difratograma da mistura dos precursores antes da calcinação está representado na Fig. 30. Os principais picos do difratograma (23 a 26°) correspondem à estrutura monoclinica do  $Nb_2O_5$  (PDF 37-1468). Os picos mais intensos dos carbonatos de sódio, lítio e potássio são identificados na região de 28 a 38°. Os carbonatos de sódio e potássio,  $Na_2CO_3$  e o  $K_2CO_3$ , foram encontrados na forma hidratada, uma vez que são muito higroscópicos a temperatura ambiente. Para as calcinações feitas a 800°C, observou-se um aumento, embora não progressivo, na quantidade de fase perovskita de  $(Na_{0,47}K_{0,47}Li_{0,06})NbO_3$  de acordo com o tempo de calcinação usado, sendo que com 15 h obteve-se o melhor valor. Para as calcinações feitas a 850 e a 900°C, percebe-se que os melhores valores foram obtidos com tempos intermediários de síntese (5,0 ou 10 h), sendo que os tempos inferiores ou superiores a esses indicaram maior quantidade de fase  $K_3Li_2Nb_5O_{15}$ . Sabendo disso, outros estudos com um controle preciso no tempo de reação devem ser feitos para que a obtenção da fase  $(Na_{0,47}K_{0,47}Li_{0,06})NbO_3$  em concentração majoritária seja atingida. Para todas as temperaturas e tempos usados, a combinação de melhor resultado foi a de 850°C com 10 h de reação.



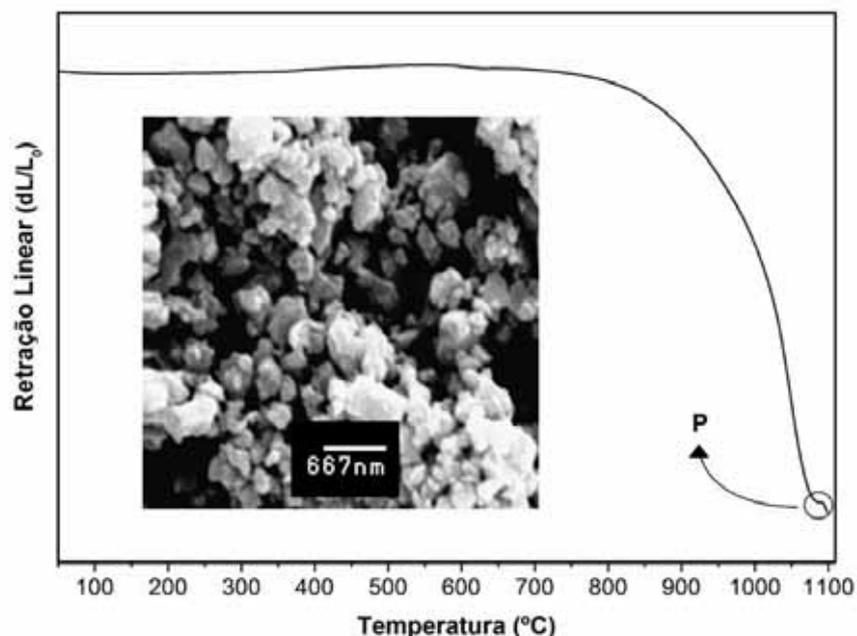
**Figura 31:** DRX dos pós de NKLN obtidos após 10 h de calcinação a diferentes temperaturas, sendo que “P” indica a primeira calcinação e “S” a segunda calcinação dos mesmos pós (após moagem). As setas descendentes indicam a fase  $K_3Li_2Nb_5O_{15}$  (PDF 52-157).

Com o objetivo de eliminar a fase secundária  $K_3Li_2Nb_5O_{15}$ , os pós calcinados a  $850^\circ\text{C}$  durante 10 h (taxa de aquecimento de  $10^\circ\text{C}/\text{min}$ ) foram moídos novamente com o uso de bolas de  $ZrO_2$  em meio de álcool etílico absoluto, e submetidos a uma nova calcinação a diferentes temperaturas com o patamar de 10 h e com a mesma taxa de aquecimento. A segunda calcinação, após uma nova moagem, se apoiou na possibilidade de uma deficiência na homogeneização dos pós após a primeira moagem, e também na tentativa de facilitar a difusão entre os reagentes através da redução do tamanho das partículas e a quebra de aglomerados. Entretanto, a segunda calcinação feita a  $850^\circ\text{C}$  não alterou a relação  $I.P_{(200)NKLN} / I.P_{Mfs(29,3^\circ)}$  (Fig. 31). Já as segundas calcinações feitas a 900, 950 e  $1000^\circ\text{C}$  indicaram maiores concentrações da segunda fase.

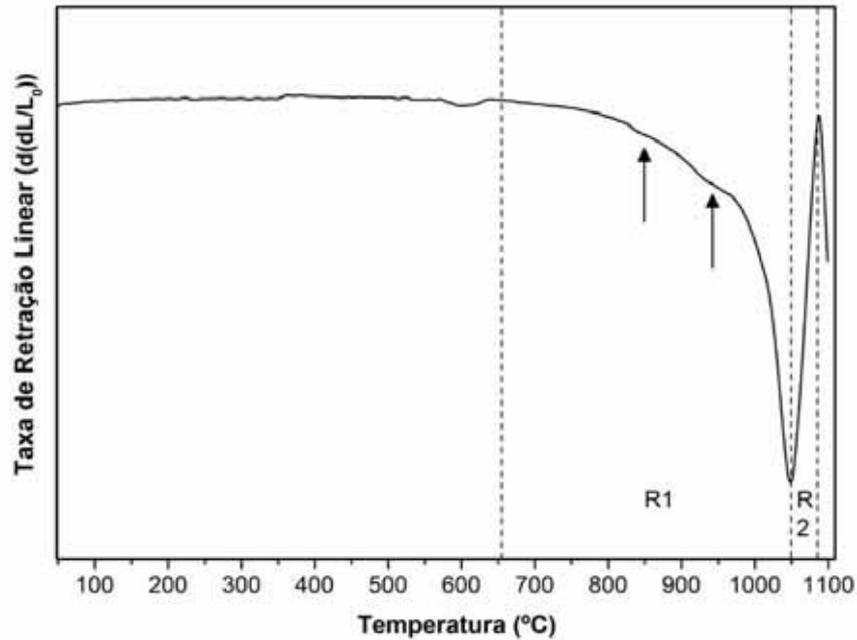
#### **IV.4. Produção da piezocerâmica $(\text{Na}_{0,47}\text{K}_{0,47}\text{Li}_{0,06})\text{NbO}_3$**

Os pós tratados termicamente a 850°C durante 10 h foram os que apresentaram menores valores de fase secundária. Estes, depois de misturados ao ligante foram prensados e estudados quanto ao comportamento de retração do corpo cerâmico através de análise dilatométrica com taxa de aquecimento de 5°C/min.

Os pós de  $(\text{Na}_{0,47}\text{K}_{0,47}\text{Li}_{0,06})\text{NbO}_3$  com o ligante foram prensados uniaxialmente e isostaticamente para obtenção das pastilhas. A análise dilatométrica foi conduzida para identificar as melhores condições de sinterização para a produção da cerâmica. O fenômeno apresentado nesse processo é o de densificação da pastilha através de um rearranjo microestrutural. A sinterização é decorrência de um processo de difusão por transporte de massa que é alimentado por alta quantidade de energia (altas temperaturas). O processo deve ser muito bem controlado devido à sua relação direta com as propriedades finais da cerâmica, sendo que densidades próximas a 100% e o tamanho dos grãos da ordem de 4–10µm geram boas propriedades elétricas na cerâmica.



(a)



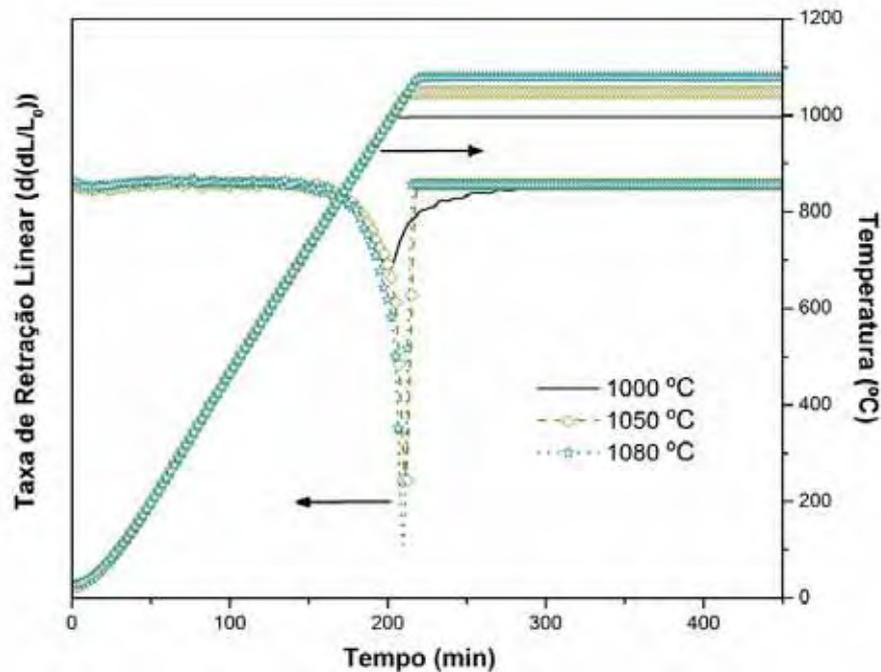
(b)

**Figura 32:** Estudo dilatométrico do compacto de NKLN. (a) Curva da retração linear ( $dL/L_0$ ) em função da temperatura (Micrografia dos pós de NKLN inserida); e (b) derivada da retração linear ( $d(dL/L_0)$ ) em função da temperatura.

O fenômeno de densificação da pastilha é mostrado na Fig. 32. A variação do comprimento do corpo cerâmico, em relação ao comprimento inicial ( $dL/L_0$ ), é mostrada na Fig. 32a. O término do processo de densificação é indicado por um pequeno patamar (P) em temperaturas próximas a 1090°C. Logo após, observa-se uma nova queda nos valores de  $dL/L_0$ . Para uma melhor avaliação sobre esses fenômenos, fez-se a derivação dos valores de  $dL/L_0$  e obteve-se a curva da taxa de retração linear ( $d(dL/L_0)$  x temperatura), representada na Fig. 32b.

A curva da taxa de retração linear [ $d(dL/L_0)$ ] x temperatura (Fig. 32b) tem duas regiões, sendo que a região onde os valores de  $d(dL/L_0)$  diminuem até o ponto mínimo da curva corresponde ao processo de densificação da cerâmica (R1). O intervalo da curva entre esse ponto mínimo da taxa de retração e o ponto onde os valores de  $d(dL/L_0)$  retornam a zero corresponde ao processo de crescimento dos grãos da cerâmica (R2). Durante o fenômeno de densificação existem 3 etapas sequenciais que

possivelmente ocorrem. A primeira é o processo de mudança microestrutural referente à sinterização entre as partículas do pó; a segunda corresponde à sinterização entre os aglomerados; e a terceira está relacionada com a eliminação dos poros entre os grãos formados. O processo de eliminação desses poros ocorre na região (R2), enquanto os 2 primeiros ocorrem em temperaturas inferiores ao ponto mínimo da curva (R1). As curvas indicam que o processo de sinterização está completo em temperaturas próximas a 1090°C (Fig. 32b). O fenômeno de retração posterior está relacionado com a decomposição da fase  $(\text{Na}_{0,47}\text{K}_{0,47}\text{Li}_{0,06})\text{NbO}_3$ . Devido à presença de um pico único na curva  $d(dL/L_0) \times T$ , não é possível discriminar os diferentes processos ocorridos durante a retração do compacto, indicando a presença de uma certa homogeneidade na distribuição nos tamanhos das partículas e dos aglomerados (Micrografia inserida na Fig. 32a). As setas em 850 e 920°C indicam a possível formação de fase líquida de sódio e potássio, que contribuem significativamente para o processo de difusão. A fusão do lítio não pôde ser visualizada.



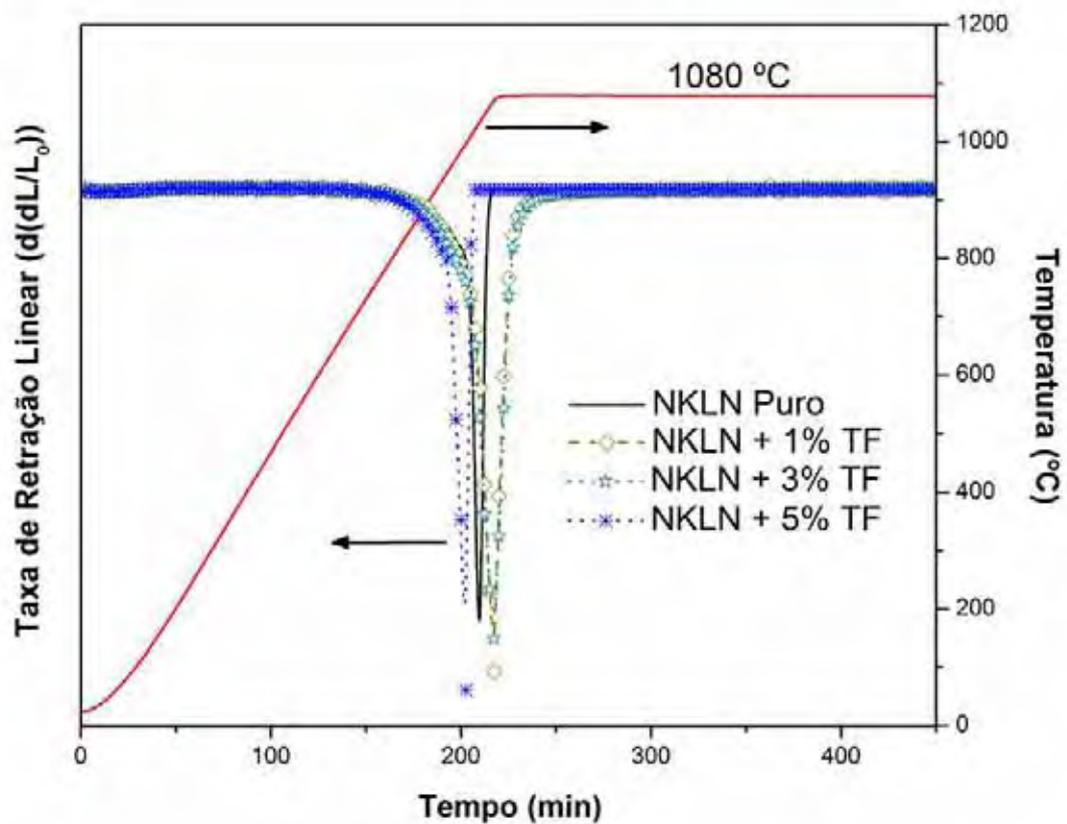
**Figura 33:** Estudo dilatométrico do compacto de NKLN em três isotermas diferentes: 1000, 1050 e 1080°C durante 4 h, com taxa de aquecimento de 5°C/min.

Sabendo que as propriedades elétricas do material estão diretamente relacionadas com o tamanho dos grãos da cerâmica, a melhor temperatura a ser usada para o processo de sinterização deve ser superior à relativa ao ponto mínimo da curva da taxa de retração (Fig. 32). Entretanto, logo após o fim do processo de retração associado à densificação da fase  $(\text{Na}_{0,47}\text{K}_{0,47}\text{Li}_{0,06})\text{NbO}_3$ , em  $1090^\circ\text{C}$ , inicia-se a decomposição da fase, representada na curva da Fig. 32b através de uma queda brusca nos valores de  $d(dL/L_0)$ . Dessa forma, um preciso controle de temperatura e tempo deve ser feito para se obter a fase  $\text{NaKLiNbO}_3$  com boas densidades e microestrutura adequada, uma vez que essa faixa é estreita ( $\sim 1050\text{--}1090^\circ\text{C}$ ).

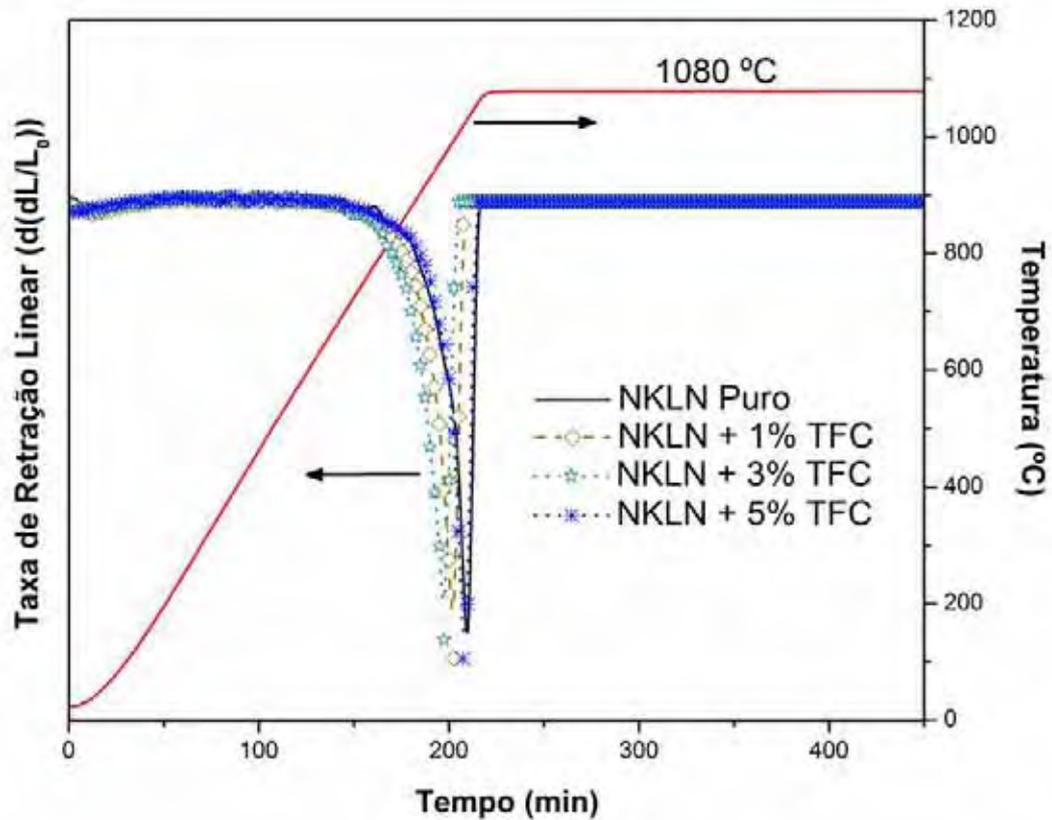
A estabilidade da cerâmica NKLN durante o processo de sinterização foi analisada através de um estudo dilatométrico com isotermas de 4 h em três temperaturas diferentes:  $1000$ ,  $1050$  e  $1080^\circ\text{C}$ ; com uma taxa de aquecimento de  $5^\circ\text{C}/\text{min}$  (Fig.33). Para que os templates possam agir durante a sinterização da cerâmica, um tempo adequado deve ser usado para que ocorra o processo de difusão entre a matriz de  $(\text{Na}_{0,47}\text{K}_{0,47}\text{Li}_{0,06})\text{NbO}_3$  e os templates que seriam usados. O estudo dilatométrico (Fig. 33) mostra que durante as 4 h de tratamento térmico não há retração além daquela associada à sinterização da cerâmica, indicando que não há degradação do material. Apesar do comportamento da curva de taxa de retração ser similar para as três temperaturas usadas, a retração ocorrida na isoterma de  $1080^\circ\text{C}$  foi maior que as outras, e somente nessa temperatura foi possível atingir uma densificação com valores superiores a  $4,28 \text{ g/cm}^3$  ( $\sim 95\%$ ).

Visando a texturização da cerâmica NKLN por método TGG (Templated Grain Growth), partículas de  $\text{Na}_2\text{Nb}_2\text{O}_6 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  e  $\text{NaNbO}_3$  produzidas por síntese hidrotérmica assistida por microondas foram misturadas aos pós de  $(\text{Na}_{0,47}\text{K}_{0,47}\text{Li}_{0,06})\text{NbO}_3$  previamente obtidos por reação de estado sólido. Microfibras de  $\text{Na}_2\text{Nb}_2\text{O}_6 \cdot n\text{H}_2\text{O}$

produzidas na condição 3 do diagrama ternário do  $\text{NH}_4\text{.NbO}.\text{(C}_2\text{O}_4\text{)}_2.\text{(H}_2\text{O)}_2.\text{(H}_2\text{O)}_n$  /  $\text{NaOH} / \text{H}_2\text{O}$  (Fig. 20) foram usadas como templates. Além dessas, a mistura de microfibras e partículas cúbicas de  $\text{NaNbO}_3$  com orientação preferencial em (004), obtidas com condição 5 do diagrama ternário, também foram usadas como templates. Conforme citado anteriormente, os pós de  $(\text{Na}_{0,47}\text{K}_{0,47}\text{Li}_{0,06})\text{NbO}_3$  foram sintetizados a  $850^\circ\text{C}$  por 10 horas, condição que produziu a menor quantidade de fase secundária  $\text{K}_3\text{Li}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$ .



(a)



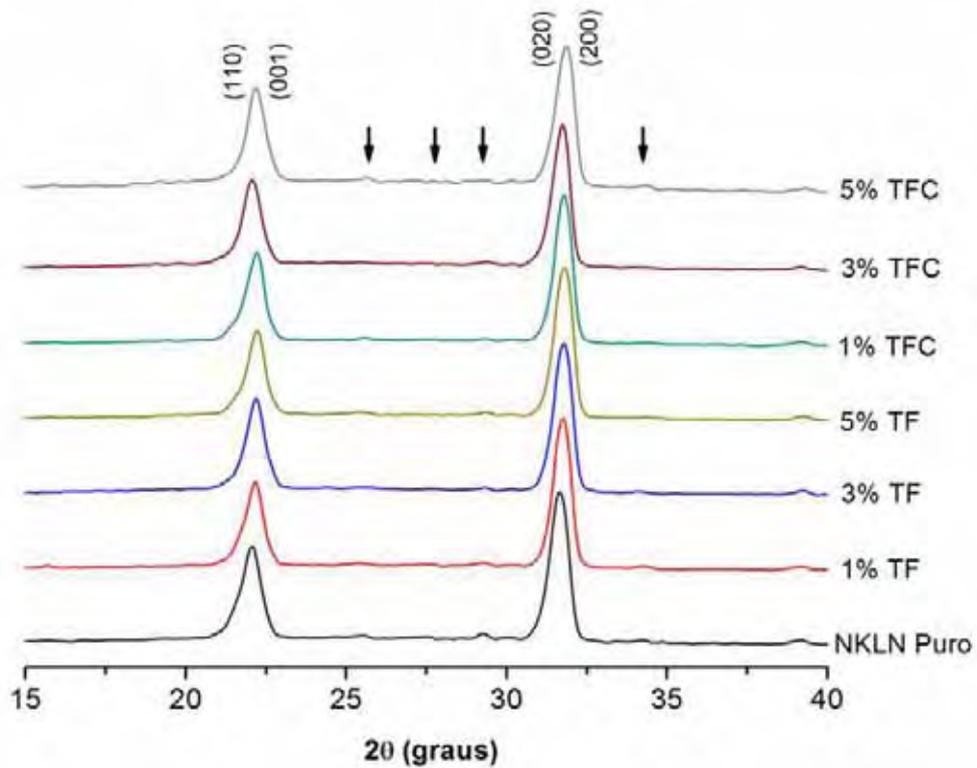
(b)

**Figura 34:** Estudo dilatométrico dos compactos de NKLN com templates realizados a 1080°C por 4 h, com taxa de aquecimento de 5°C/min. (a) Template =  $\text{Na}_2\text{Nb}_2\text{O}_6 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  (TF) e (b) Template =  $\text{Na}_2\text{Nb}_2\text{O}_6 \cdot n\text{H}_2\text{O} + \text{NaNbO}_3$  (TFC).

Os compactos cerâmicos com templates foram submetidos a um estudo dilatométrico para avaliar o fenômeno de retração durante a sinterização, e com isso, determinar condições para promover uma difusão adequada entre os templates e a matriz sem que haja degradação da fase  $(\text{Na}_{0,47}\text{K}_{0,47}\text{Li}_{0,06})\text{NbO}_3$ . O resultado do estudo é mostrado na Fig. 34. O fenômeno de retração dos compactos se mostrou similar para todas as amostras. Considerando a ausência de outra retração na isoterma de 1080°C, constata-se que as cerâmicas não sofreram degradação. Certa simetria nos picos da taxa de retração indica uma homogeneidade na distribuição de tamanhos de partículas dos pós, uma vez que não foi possível diferenciar os fenômenos de sinterização das partículas, dos aglomerados e a eliminação dos poros. Analisando as curvas da Fig. 34,

conclui-se também que a difusão dos templates no NKLN, e vice versa, ocorre concomitantemente à difusão entre as partículas do NKLN presente no compacto, ou seja, ambos sinterizam em um único fenômeno. Devido às diferentes morfologias de partículas presentes nos compactos cerâmicos ( $(\text{Na}_{0,47}\text{K}_{0,47}\text{Li}_{0,06})\text{NbO}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{Nb}_2\text{O}_6 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  e  $\text{NaNbO}_3$ ), a geração de poros seria um processo esperado durante o processo de sinterização. Entretanto, conforme citado anteriormente, o fenômeno de eliminação dos poros não é visualizado nas curvas (Fig. 34), indicando que esses devem ser eliminados juntamente com o crescimento dos grãos da cerâmica em um único processo. A uniformidade do processo de sinterização dessa cerâmica deve-se principalmente à presença dos átomos de lítio e sódio, que possuem altos coeficientes de difusão.

As densidades dos compactos cerâmicos a verde, calculadas através da medida de massa e volume das amostras, mostraram valores da ordem de  $2,80 \text{ g/cm}^3$  (~62–63%), enquanto as densidades das cerâmicas após sinterização foram da ordem de  $4,30\text{--}4,36 \text{ g/cm}^3$  (~96–97%). As pequenas diferenças existentes nos valores das densidades são variações normais devido aos processamentos do material, e não a uma influência dos templates. Durante o processo de sinterização houve uma perda de massa de aproximadamente 1,0% para todas as amostras.



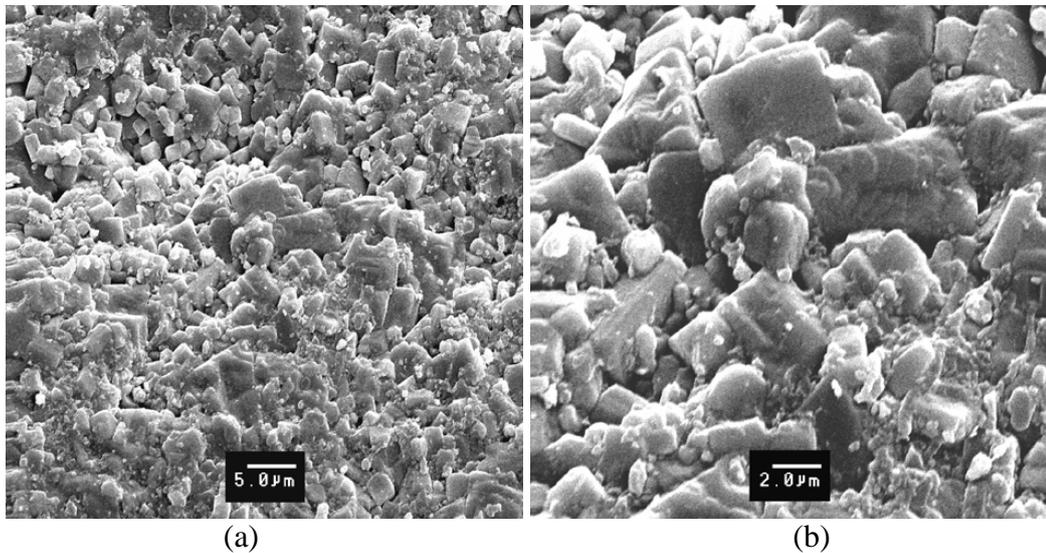
**Figura 35:** DRX das cerâmicas de NKLN (pura e com templates) obtidas após 4 h de sinterização a 1080°C. As setas descendentes indicam a fase  $K_3Li_2Nb_5O_{15}$  (PDF 52-157).

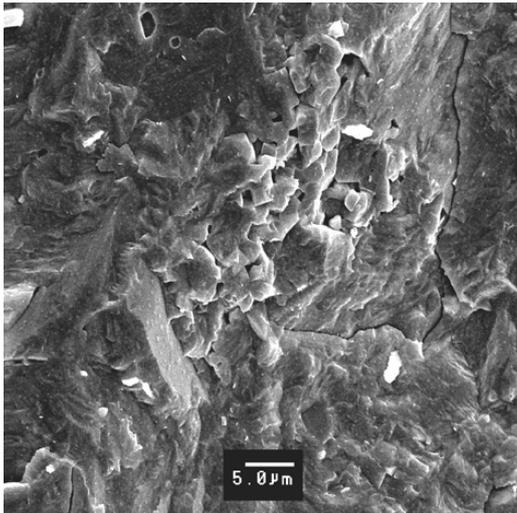
Os difratogramas de raios X das amostras cerâmicas são ilustrados na Fig. 35. Os resultados indicam a presença de cerâmicas policristalinas, e, portanto, não se observa um crescimento orientado. Entretanto, os templates de  $Na_2Nb_2O_6 \cdot nH_2O$  e  $NaNbO_3$  provocaram uma diminuição na quantidade de fase  $K_3Li_2Nb_5O_{15}$  presente nas cerâmicas. Visualiza-se na Tabela VIII um aumento da relação  $I.P_{(200)NKLN} / I.P_{Mfs(29,3^\circ)}$  para todas as cerâmicas contendo templates.

**Tabela VIII:** Relação entre  $I.P_{(200)NKLN} / I.P_{Mfs(29,3^\circ)}$  para as cerâmicas sinterizadas a 1080°C durante 4 horas.

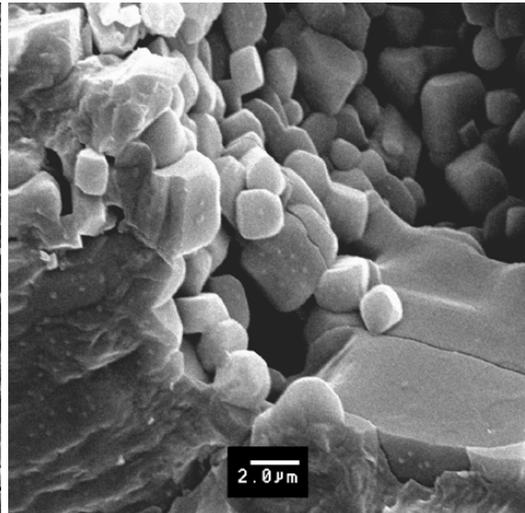
Nome da Amostra	Relação $I.P_{(200)NKLN} / I.P_{Mfs(29,3^\circ)}$
T-NKLN Puro	24
TF- NKLN-1	42
TF- NKLN-3	51
TF- NKLN-5	47
TFC- NKLN-1	46
TFC- NKLN-3	47
TFC- NKLN-5	45

A microestrutura das cerâmicas NKLN (pura e com templates) obtidas após 4 h de tratamento térmico a 1080°C foi analisada através de microscopia eletrônica de varredura, e os resultados são ilustrados na Fig. 36. A presença expressiva de fraturas intragranulares indica existência de uma alta coesão entre os grãos devido à formação de fase líquida. Conforme visto na Fig. 32b, há formação de fase líquida durante o processo sinterização principalmente devido à presença de sódio e lítio no compacto cerâmico. A fase líquida facilita a sinterização das partículas, dos aglomerados, e auxilia na eliminação dos poros da cerâmica. Entretanto, a diminuição da temperatura provoca a solidificação de parte dessa fase segregadamente aos grãos, e o resultado é visto nas Fig. 36a e 36b. A presença de grãos com morfologia de placas, e a presença de uma larga distribuição no tamanho dos grãos é característica do  $\text{Na}_{(1/2-x/2)}\text{K}_{(1/2-x/2)}\text{Li}_x\text{NbO}_3$ , e já foi apontada por outros autores (Matsubara; Kikuta; Hirano, 2005; Saito, et al., 2004).

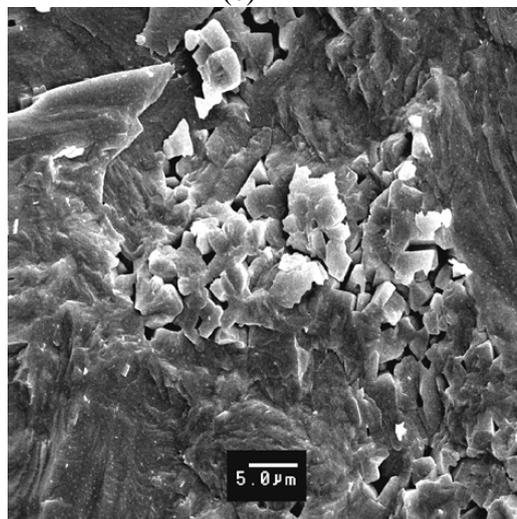




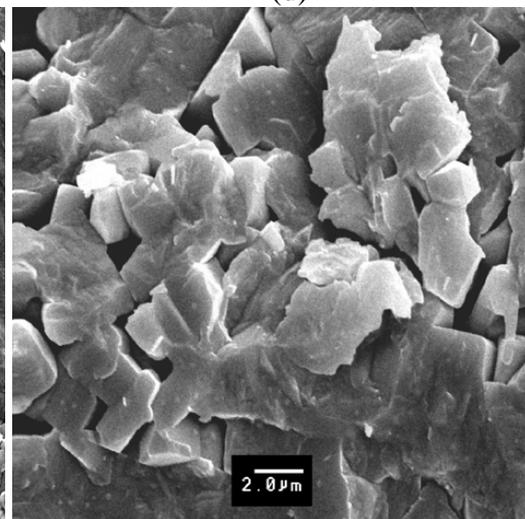
(c)



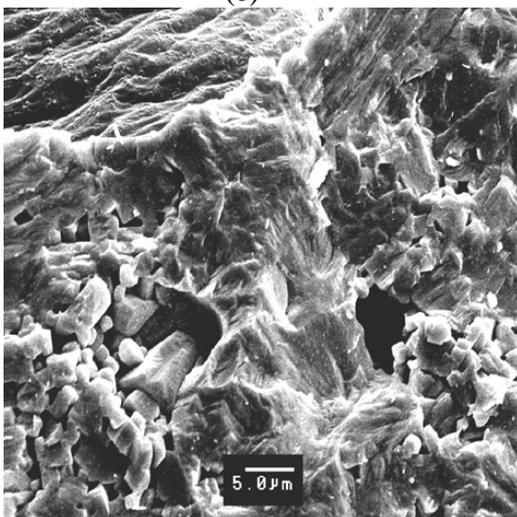
(d)



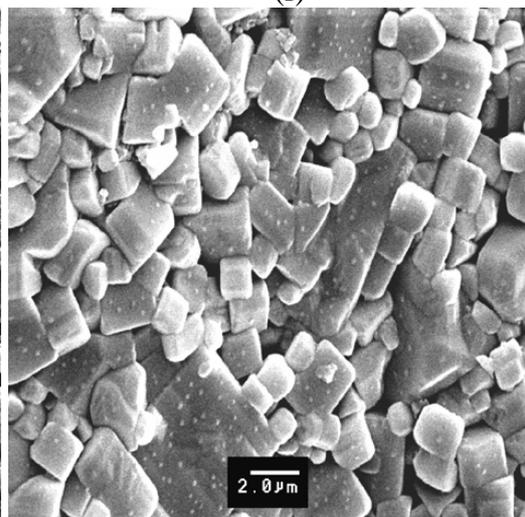
(e)



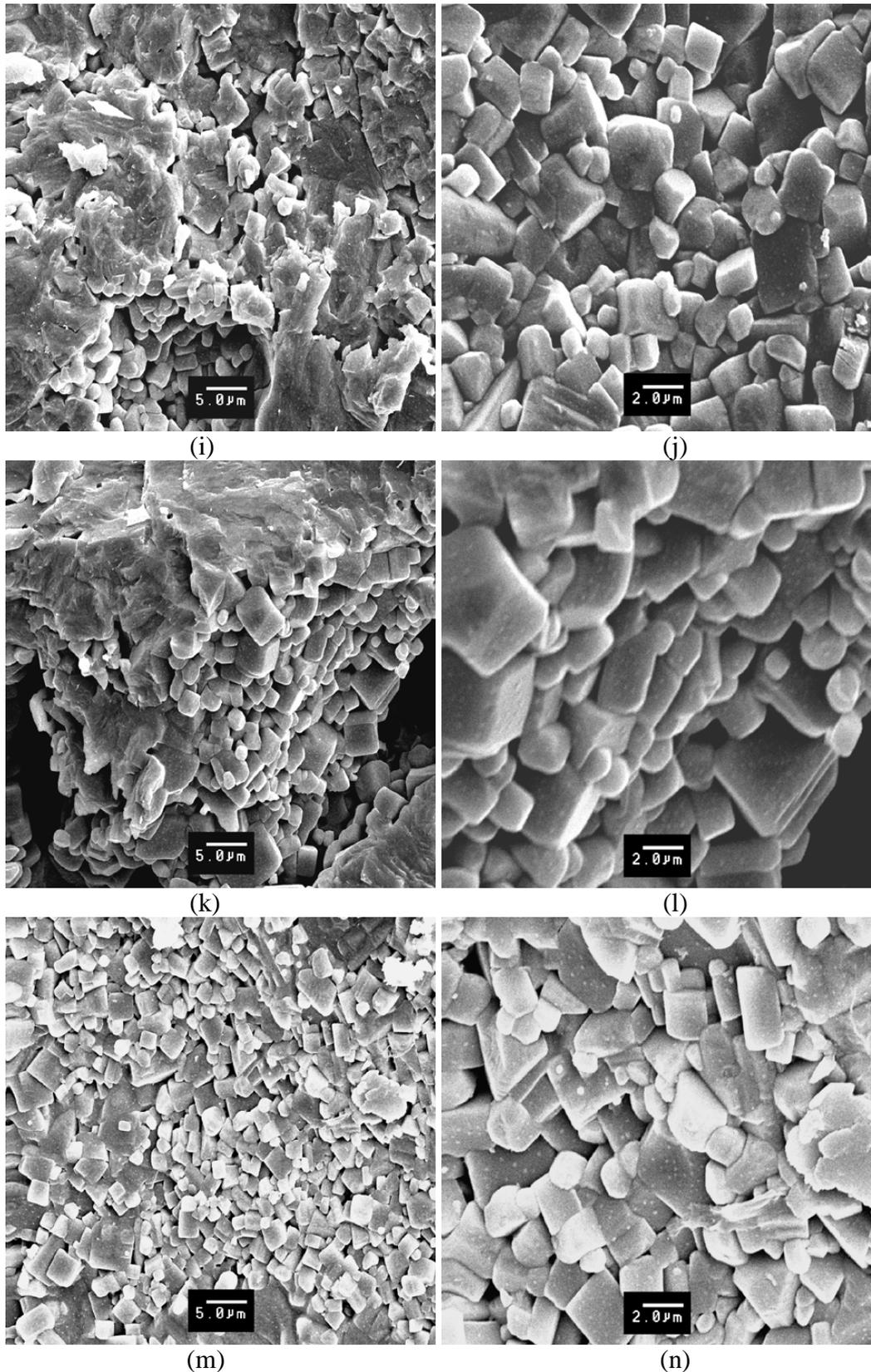
(f)



(g)

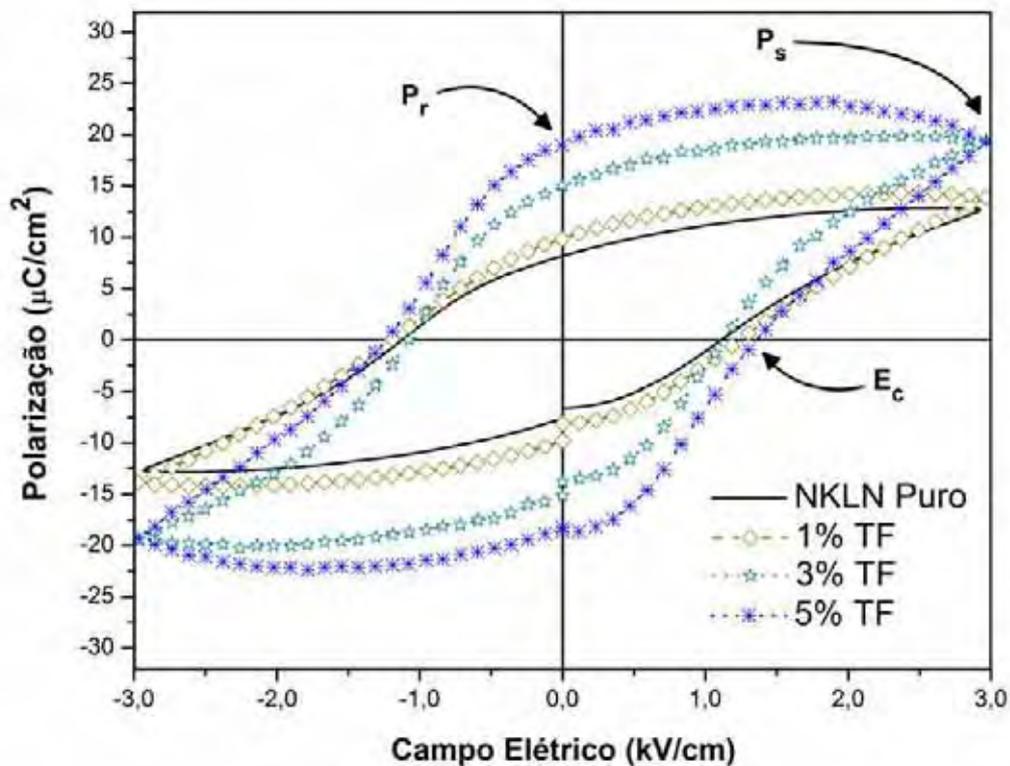


(h)

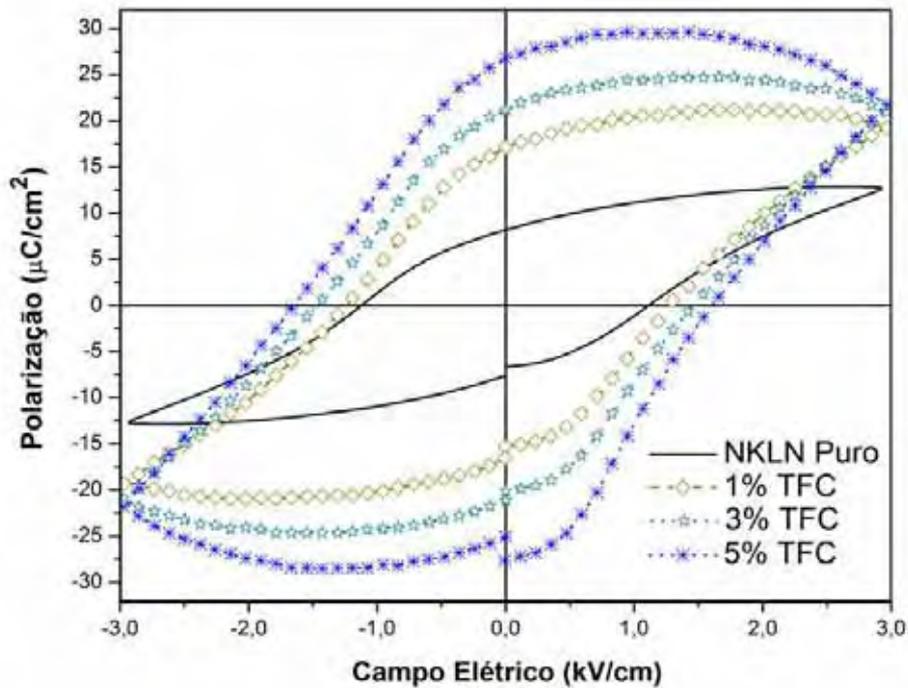


**Figura 36:** Micrografias das cerâmicas de NKLN (pura e com templates) obtidas após 4 h de sinterização a 1080°C. (a) e (b) T-NKLN Puro; (c) e (d) TF-NKLN-1; (e) e (f) TF-NKLN-3; (g) e (h) TF-NKLN-5; (i) e (j) TFC-NKLN-1; (k) e (l) TFC-NKLN-3; (m) e (n) TFC-NKLN-5.

As histereses ferroelétricas obtidas para as cerâmicas NKLN estão representadas na Fig. 37. A adição de  $\text{Na}_2\text{Nb}_2\text{O}_6 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  provocou um aumento no valor da polarização remanescente da cerâmica ( $P_r$ ), passando de  $8,17 \mu\text{C}/\text{cm}^2$  (TF-NKLN Puro) para  $9,85$ ;  $15,0$  e  $18,9 \mu\text{C}/\text{cm}^2$  (TF-NKLN-1, TF-NKLN-3 e TF-NKLN-5 respectivamente). O mesmo ocorreu para as cerâmicas com a mistura de  $\text{Na}_2\text{Nb}_2\text{O}_6 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  e  $\text{NaNbO}_3$ , onde os valores atingiram  $17,1$ ;  $21,2$  e  $26,7 \mu\text{C}/\text{cm}^2$  para o TFC-NKLN-1, TFC-NKLN-3 e TFC-NKLN-5 respectivamente. Nas cerâmicas com fibras foi identificado um aumento no valor do campo coercitivo ( $E_c$ ) para a cerâmica com 5% de adição ( $\sim 1,40 \text{ kV}/\text{cm}$ ), sendo que as outras amostras permaneceram com valores muito próximos ao puro ( $\sim 1,15 \text{ kV}/\text{cm}$ ). As cerâmicas com fibras e cubos apresentaram um aumento progressivo do valor de  $E_c$ :  $1,27$ ;  $1,46$  e  $1,60 \text{ kV}/\text{cm}$  para o TFC-NKLN-1, TFC-NKLN-3 e TFC-NKLN-5 respectivamente.



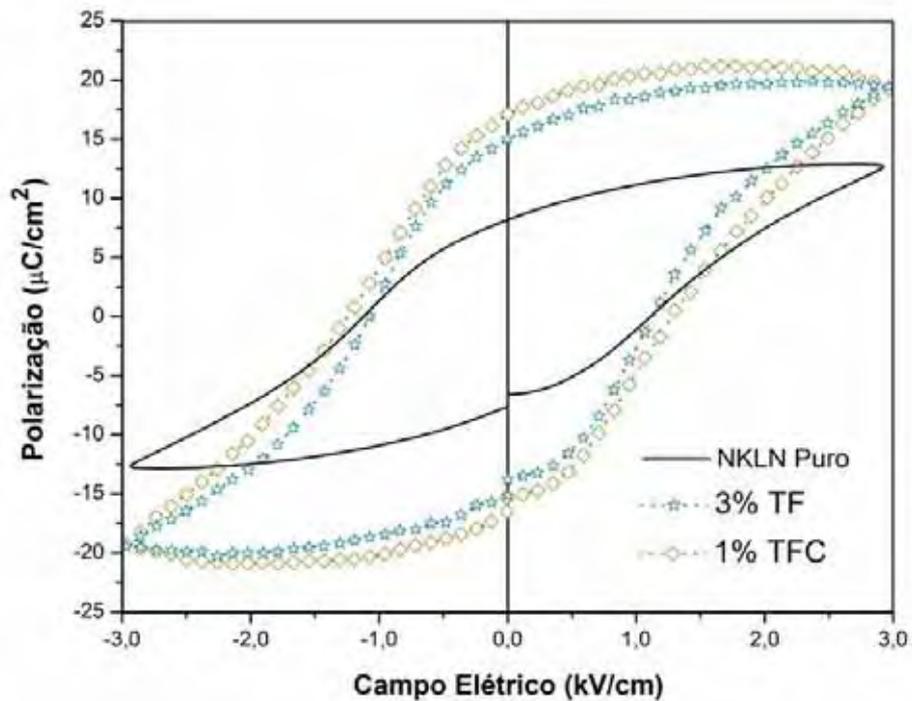
(a)



(b)

**Figura 37:** Histerese Ferroelétrica das cerâmicas NKLN sinterizadas a 1080°C durante 4 h: (a) Cerâmicas com  $\text{Na}_2\text{Nb}_2\text{O}_6 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  (TF) e (b) Cerâmicas com  $\text{Na}_2\text{Nb}_2\text{O}_6 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  e  $\text{NaNbO}_3$  (TFC).

A adição das microfibras de  $\text{Na}_2\text{Nb}_2\text{O}_6 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  na matriz cerâmica de  $(\text{Na}_{0,47}\text{K}_{0,47}\text{Li}_{0,06})\text{NbO}_3$  mostrou-se eficiente na supressão da fase secundária  $\text{K}_3\text{Li}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$ , que causa uma diminuição nas características ferroelétricas e piezoelétricas do material. Entretanto conforme é visto na Fig. 37a, o valor de  $P_r$  do TF-NKLN-5 é exatamente igual ao valor de polarização no campo de saturação ( $P_s$ ), indicando a presença de uma fase parasita na cerâmica, que é a fase anti-ferroelétrica de  $\text{NaNbO}_3$ . Dessa forma, a adição de 5% de microfibras (Fig. 37a) na matriz de NKLN não se mostrou viável devido a essa quantidade de template que não é completamente difundida na matriz, e como consequência, há a segregação da fase  $\text{NaNbO}_3$ . A presença do  $\text{NaNbO}_3$  nas cerâmicas não pôde ser observada nos difratogramas de raios X, uma vez que os picos dessa fase se sobrepõem aos da solução sólida  $(\text{Na}_{0,47}\text{K}_{0,47}\text{Li}_{0,06})\text{NbO}_3$ .



**Figura 38:** Comparação entre as histereses ferroelétrica das cerâmicas NKLN com diferentes tipos de templates (TF e TFC).

As histereses ferroelétricas das cerâmicas com  $\text{Na}_2\text{Nb}_2\text{O}_6 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  e  $\text{NaNbO}_3$  são mostradas na Fig. 37b. Os valores de  $P_r$  superiores aos de  $P_s$  para as amostras TFC-NKLN-3 e TFC-NKLN-5 indicam a presença da fase anti-ferroelétrica  $\text{NaNbO}_3$ . Considerando o tamanho de poucas centenas de nanômetros das partículas de  $(\text{Na}_{0,47}\text{K}_{0,47}\text{Li}_{0,06})\text{NbO}_3$  obtidas por sínteses do estado sólido (Fig. 32a) e o tamanho da ordem de micrômetros dos cubos de  $\text{NaNbO}_3$  obtidos por síntese hidrotérmica, a presença de niobato de sódio segregado nas cerâmicas TFC-NKLN-3 e TFC-NKLN-5 pode ser explicada pela impossibilidade de difusão entre a matriz e os templates nas condições usadas nos experimentos. Enquanto quantidades superiores a 1% da mistura de  $\text{NaNbO}_3$  e  $\text{Na}_2\text{Nb}_2\text{O}_6 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  não foram incorporadas à estrutura da solução sólida do  $(\text{Na}_{0,47}\text{K}_{0,47}\text{Li}_{0,06})\text{NbO}_3$ , as partículas de  $\text{Na}_2\text{Nb}_2\text{O}_6 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ , da ordem de centenas de nanômetros, puderam ser adicionadas até quantidades de 3% sem que ocorra a segregação de  $\text{NaNbO}_3$ . Entretanto, conforme é visto na Fig. 38, a adição de 1% da

mistura de cubos com microfibras provocou melhoria na polarização remanescente equiparável à adição de 3% de microfibras. Considerando que a quantidade de fase secundária de  $\text{K}_3\text{Li}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$  não pode ser usada para justificar esse comportamento, uma vez que a Relação  $\text{I.P}_{(200)\text{NKLN}} / \text{I.P}_{\text{Mfs}(29,3^\circ)}$  dessas duas amostras não possui grande diferença (Tabela VIII), a explicação para essa diferença pode ser associada à mudanças microestruturais causadas pela presença dos cubos durante a sinterização da cerâmica, que possivelmente favorece o crescimento dos grãos do NKLN.

## V. CONCLUSÕES

### V.1. Síntese do $\text{NaNbO}_3$ e do $\text{KNbO}_3$ .

Os pós de niobato de sódio ( $\text{NaNbO}_3$ ) e niobato de potássio ( $\text{KNbO}_3$ ) foram obtidos com sucesso através da síntese hidrotérmica assistida por microondas. Entretanto, a obtenção do  $\text{KNbO}_3$  só pôde ser feita com o uso do pentóxido de nióbio ( $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ) como precursor, e não com o uso do complexo amoniacal de nióbio ( $\text{NH}_4.\text{NbO}.\text{(C}_2\text{O}_4)_2.\text{(H}_2\text{O)}_2.\text{(H}_2\text{O)}_n$ ), devido a formação de fases não estequiométricas de  $\text{K}_2\text{O-Nb}_2\text{O}_5$ .

A formação do  $\text{KNbO}_3$  em meio hidrotérmico também se restringiu a concentração de hidróxido de potássio ( $\text{KOH}$ ) de 7,5 mol/L. Até o tempo de 4 h de reação entre o  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  e o  $\text{KOH}$  (200°C) foi possível obter partículas de  $\text{KNbO}_3$  unidimensionalmente crescidas (nanofingers). Entretanto, com tempos superiores, essa morfologia é perdida devido ao efeito do processo de crescimento por dissolução-precipitação (coarsening).

O  $\text{NaNbO}_3$  pôde ser obtido com o uso de ambos os precursores de nióbio ( $\text{NH}_4.\text{NbO}.\text{(C}_2\text{O}_4)_2.\text{(H}_2\text{O)}_2.\text{(H}_2\text{O)}_n$  e  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ).

O uso do complexo amoniacal de nióbio promove a formação de partículas com morfologia cúbica e com maior tamanho, devido à pressão mais elevada atingida pelo sistema, favorecendo o transporte de massa. Durante a reação entre o  $\text{Nb}_2\text{O}_5.n\text{H}_2\text{O}$  e o  $\text{NaOH}$  em meio hidrotérmico (200°C) observou-se que o  $\text{NaNbO}_3$  se forma através de um rearranjo estrutural de uma fase intermediária, o niobato de sódio hidratado ( $\text{Na}_2\text{Nb}_2\text{O}_6.n\text{H}_2\text{O}$ ). Essa fase é precipitada em meio aquoso com morfologia de microfibras, e possui uma estrutura cristalina singular que permite que seja usada como peneira molecular. Observou-se que durante a cristalização do  $\text{NaNbO}_3$  a partir do

$\text{Na}_2\text{Nb}_2\text{O}_6 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ , as partículas formadas apresentam crescimento orientado no plano (001).

## V.2. Formação da fase $(\text{Na}_{0,47}\text{K}_{0,47}\text{Li}_{0,06})\text{NbO}_3$ por Mistura de Óxidos

Em estudo sobre a produção dos pós de  $(\text{Na}_{0,47}\text{K}_{0,47}\text{Li}_{0,06})\text{NbO}_3$  (NKLN) por reação do estado sólido, observou-se que a cristalização dessa fase perovskita se torna difícil devido à instabilidade da solução sólida, o que dificulta a obtenção de fase pura de NKLN. Com a decomposição do NKLN há a precipitação da fase  $\text{K}_3\text{Li}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$ , que é prejudicial às propriedades da cerâmica. A melhor combinação de temperatura e tempo de calcinação encontrada para a obtenção de pós com baixa concentração de  $\text{K}_3\text{Li}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$  foi: 850°C por 10 horas.

## V.3. Produção das cerâmicas $(\text{Na}_{0,47}\text{K}_{0,47}\text{Li}_{0,06})\text{NbO}_3$

Devido à instabilidade dos metais alcalinos presentes no  $(\text{Na}_{0,47}\text{K}_{0,47}\text{Li}_{0,06})\text{NbO}_3$ , a cerâmicas sofrem decomposição em temperaturas superiores a 1090°C. A adição de microfibras à matriz de  $(\text{Na}_{0,47}\text{K}_{0,47}\text{Li}_{0,06})\text{NbO}_3$  melhorou a capacidade de polarização da cerâmica principalmente devido à diminuição da fase secundária de  $\text{K}_3\text{Li}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$ . Entretanto, massas de  $\text{Na}_2\text{Nb}_2\text{O}_6 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  superiores a 3% não são incorporadas no material, causando a segregação da fase de  $\text{NaNbO}_3$ . A adição de 1% de mistura entre microfibras e cubos ( $\text{Na}_2\text{Nb}_2\text{O}_6 \cdot n\text{H}_2\text{O} + \text{NaNbO}_3$ ) causou melhoria significativa nas propriedades do  $(\text{Na}_{0,47}\text{K}_{0,47}\text{Li}_{0,06})\text{NbO}_3$  sem promover a segregação de fase de  $\text{NaNbO}_3$ .

## **SUGESTÃO PARA TRABALHOS FUTUROS**

Avaliação dos efeitos causados pelo uso de templates (ex: polímeros) durante a síntese hidrotérmica do  $\text{NaNbO}_3$  e  $\text{KNbO}_3$ .

Estudo da síntese do  $(\text{Na}_{0,47}\text{K}_{0,47}\text{Li}_{0,06})\text{NbO}_3$  por métodos químicos (Pechini, Sol-Gel) para produção de pós sem fase secundária.

Tentativa de texturização do  $(\text{Na}_{0,47}\text{K}_{0,47}\text{Li}_{0,06})\text{NbO}_3$  + templates com o uso do método Tape Casting.

## REFERÊNCIAS

- ABOTHU, I. R.; LIU, S-F.; KOMARNENI, S.; LI, Q. H. Processing of  $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48})\text{O}_3$  (PZT) ceramics from microwave and conventional hydrothermal powders. **Mater. Res. Bull.**, v. 32, n. 9, p. 1411-1419, 1999.
- ADAIR, J. H.; DENKEWICZ, R. P.; ARRIAGADA, F. J.; OSSEO-ASARE, K. Precipitation and in-situ transformation in the hydrothermal synthesis of crystalline zirconium dioxide. **Ceramic powder science 2, Pt. A**. Westerville: American Ceramic Society, 1988. p. 135-145. (Ceramic Transactions, v. 1).
- ADSCHIRI, T.; KANAZAWA, K.; ARAI, K. Rapid and continuous hydrothermal crystallization of metal oxide particles in supercritical water. **J. Am. Ceram. Soc.**, v. 75, p. 1019-1022, 1992.
- ADSCHIRI, T.; KANAZAWA, K.; ARAI, K. Rapid and continuous hydrothermal synthesis of boehmite particles in subcritical and supercritical water. **J. Am. Ceram. Soc.**, v. 75, p. 2615-2618, 1992.
- AHN, Z. S.; SCHULZE, W. A. Conventionally sintered  $(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{NbO}_3$  with barium additions. **J. Am. Ceram. Soc.**, v. 70, n. 1, p. C18-C21, 1987.
- ARAI, F.; MOTOO, K.; FUKUDA, T.; KATO, K. Piezoelectric properties of lead-free  $\text{CaBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$  thin films. **Appl. Phys. Lett.**, v. 85, n. 18, p. 4217-4218, 2004.
- BEAL, K. C. Precipitation of lead zirconate titanate solid solutions under hydrothermal conditions. **Ceramic powder science**. Westerville: American Ceramic Society, 1987. p. 33-41. (Advances in Ceramics, v. 21).
- BROWN, D. The chemistry of niobium and tantalum. In: BAILAR, J. C. et al. **Comprehensive inorganic chemistry**. Oxford: Pergamon, 1973. v. 3, p. 553.
- BYRAPPA, K.; YOSHIMURA, M. **Handbook of hydrothermal technology**. New York: Noyes, 2001.
- CABANAS, A.; DARR, J. A.; LESTER, E.; POLIAKOFF, M. Continuous hydrothermal synthesis of inorganic materials in a near-critical water flow reactor; the one-step synthesis of nano-particulate  $\text{Ce}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_2$  ( $x = 0-1$ ) solid solutions. **J. Mater. Chem.**, v. 11, p. 561-568, 2001.
- CHEN, Q.; QIAN, Y.; CHEN, Z.; WU, W.; CHEN, Z.; ZHOU, G.; ZHANG, Y. Hydrothermal epitaxy of highly oriented  $\text{TiO}_2$  thin-films on silicon. **Appl. Phys. Lett.**, v. 66, p. 1608-1610, 1995.
- CHEN, Q.; QIAN, Y.; CHEN, Z.; ZHOU, G.; ZHANG, Y. Hydrothermal preparation of highly oriented polycrystalline  $\text{ZnO}$  thin-films. **Mater. Lett.**, v. 22, p. 93-95, 1995.
- CHIEN, A. T.; SPECK, J. S.; LANGE, F. F. Low-temperature low-pressure hydrothermal synthesis of barium-titanate powder and heteroepitaxial thin-films. **J. Mater. Res.**, v. 10, p. 1784-1789, 1995.

- COTE, L. J.; TEJA, A. S.; WILKINSON, A. P.; ZHANG, Z. J. Continuous hydrothermal synthesis and crystallization of magnetic oxide nanoparticles. **J. Mater. Res.**, v. 17, p. 2410-2416, 2002.
- CROSS, E. Lead-free at last. **Nature**, v. 432, n. 7013, p. 24-25, 2004.
- DAWSON, W. J. Hydrothermal synthesis of advanced ceramic powders. **Am. Ceram. Soc. Bull.**, v. 67, n. 10, p. 1673-1678, 1988.
- DING, S.; SHEN, J. Microstructure and dielectric properties of pure and doped KNbO<sub>3</sub> ceramics. **J. Am. Ceram. Soc.**, v. 73, n. 5, p. 1449-1450, 1990.
- DOMEN, K.; KUDO, A.; SHINOZAKI, A.; TANAKA, A.; MARUYA, K.; ONISHI, T. Photodecomposition of water and hydrogen evolution from aqueous methanol solution over novel niobate photocatalysts. **J. Chem. Soc. Chem. Commun.**, v. 4, p. 356-357, 1986.
- DUNGAN, R. H.; GOLDING, R. D. Polarization of NaNbO<sub>3</sub>-KNbO<sub>3</sub> ceramic solid solutions. **J. Am. Ceram. Soc.**, v. 48, p. 601, 1965.
- DURAN, C.; TROLIER-MCKINSTRY, S.; MESSING, G. L. Fabrication and electrical properties of textured Sr<sub>0.53</sub>Ba<sub>0.47</sub>Nb<sub>2</sub>O<sub>6</sub> ceramics by templated grain growth. **J. Am. Ceram. Soc.**, v. 83, n. 9, p. 2203-2213, 2000.
- EGERTON, L.; BIELING, C. A. Isostatically hot-pressed sodium-potassium niobate transducer material for ultrasonic devices. **Ceram. Bull.**, v. 47, n. 12, p. 1151-1156, 1968.
- EGERTON, L.; DILLON, D. M. Piezoelectric and dielectric properties of ceramics in the system potassium-sodium niobate. **J. Am. Ceram. Soc.**, v. 42, n. 9, p. 438-442, 1959.
- FAIRBROTHER, F. **The chemistry of niobium and tantalum**. Amsterdam: Elsevier, 1967.
- FAN, W.; SONG, X.; BU, Y.; SUN, S.; ZHAO, X. Selected-control hydrothermal synthesis and formation mechanism of monazite- and zircon-type LaVO<sub>4</sub> nanocrystals. **J. Phys. Chem. B**, v. 110, p. 23247-23254, 2006.
- FARRELL, F. J.; MARONI, V. A.; SPIRO, T. G. Vibrational analysis for Nb<sub>6</sub>O<sub>19</sub><sup>8-</sup> and Ta<sub>6</sub>O<sub>19</sub><sup>8-</sup> and raman intensity criterion for metal-metal interaction. **Inorg. Chem.**, v. 8, n. 12, p. 2638-2642, 1969.
- FILOWITZ, M.; HO, R. K. C.; KLEMPERER, W. G.; SHUM, W. Oxygen-17 nuclear magnetic-resonance spectroscopy of polyoxometalates. 1. Sensitivity and resolution. **Inorg. Chem.**, v. 18, n. 1, p. 93-103, 1979.
- GALASSO, F. S. **Structure properties and preparation of perovskite-type compounds**. New York: Pergamon Press, 1969.
- GOH, G. K. L.; LANGE, F. F.; HAILE, S. M.; LEVI, C. G. Hydrothermal synthesis of KNbO<sub>3</sub> and NaNbO<sub>3</sub> powders. **J. Mater. Res.**, v. 18, n. 2, p. 338-345, 2003.

- GOH, G. K. L.; LEVI, C. G.; CHOI, J. H.; LANGE, F. F. Hydrothermal epitaxy of  $\text{KNbO}_3$  thin films and nanostructures. **J. Cryst. Growth**, v. 286, p. 457-464, 2006.
- GUENTER, P. Electrooptical properties of potassium niobate. **Opt. Commun.**, v. 11, p. 285-290, 1974.
- GUENTER, P.; MICHERON, F. Photorefractive effects and photocurrents in iron-doped potassium niobate. **Ferroelectrics**, v. 18, p. 27-38, 1978.
- GUO, Y.; KAKIMOTO, K.; OHSATO, H.  $(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{NbO}_3\text{-LiTaO}_3$  lead-free piezoelectric ceramics. **Mater. Lett.**, v. 59, p. 241-244, 2005.
- GUO, Y.; KAKIMOTO, K.; OHSATO, H. Dielectric and piezoelectric properties of lead-free  $(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{NbO}_3\text{-SrTiO}_3$  ceramics. **Solid State Commun.**, v. 129, p. 279-285, 2004.
- GUO, Y.; KAKIMOTO, K.; OHSATO, H. Phase transitional behavior and piezoelectric properties of  $(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{NbO}_3\text{-LiNbO}_3$  ceramics. **Appl. Phys. Lett.**, v. 85, n. 18, p. 4121-4123, 2004.
- HAERTLING, G. H. Ferroelectric ceramics: history and technology. **J. Am. Ceram. Soc.**, v. 82, n. 4, p. 797-818, 1999.
- HAERTLING, G. H. Properties of hot-pressed ferroelectric alkali niobate ceramics. **J. Am. Ceram. Soc.**, v. 50, n. 6, p. 329-330, 1967.
- HAKUTA, Y.; SEINO, K.; URA, H.; ADSCHIRI, T.; TAKIZAWA, H.; ARAI, K. Production of phosphor (YAG:Tb) fine particles by hydrothermal synthesis in supercritical water. **J. Mater. Chem.**, v. 9, p. 2671-2674, 1999.
- HARDCASTLE, F. D.; WACHS, I. E. Determination of niobium oxygen bond distances and bond orders by raman spectroscopy. **Solid State Ionics**, v. 45, p. 201-213, 1991.
- HENNINGS, D.; SCHREINEMACHER, S. Characterization of hydrothermal barium titanate. **J. Eur. Ceram. Soc.**, v. 9, p. 41-46, 1999.
- HENSON, R. M.; ZEYFANG, R. R.; KIEHL, K. V. Dielectric and electromechanical properties of  $(\text{Li,Na})\text{NbO}_3$  ceramics. **J. Am. Ceram. Soc.**, v. 60, n. 1-2, p. 15-17, 1977.
- HIRAO, K.; OHASHI, M.; BRITO, M. E.; KANZAKI, S. Processing strategy for producing highly anisotropic silicon nitride. **J. Am. Ceram. Soc.**, v. 78, n. 6, p. 1687-1690, 1995.
- HOLLENSTEIN, E.; DAVIS, M.; DAMJANOVIC, D.; SETTER, N. Piezoelectric properties of Li- and Ta-modified  $(\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{NbO}_3$  ceramics. **Appl. Phys. Lett.**, v. 87, p. 182905-3, 2005.
- HORN, J. A.; ZHANG, S. C.; SELVARAJ, U.; MESSING, G. L.; TROLIER-MCKINSTRY, S. Template grain growth of textured bismuth titanate. **J. Am. Ceram. Soc.**, v. 82, n. 4, p. 921-926, 1999.

- ILIEV, M. N.; ABRASHEV, M. V.; LEE, H-G.; POPOV, V. N.; SUN, Y. Y.; THOMSEN, C.; MENG, R. L.; CHU, C. W. Raman spectroscopy of orthorhombic perovskitelike  $\text{YMnO}_3$  and  $\text{LaMnO}_3$ . **Phys. Rev. B**, v. 57, n. 5, p. 2872-2877, 1998.
- ILIEV, M. N.; PHILLIPS, M. L. F.; MEEN, J. K.; NENOFF, T. M. Raman spectroscopy of  $\text{Na}_2\text{Nb}_2\text{O}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$  and  $\text{Na}_2\text{Nb}_{2-x}\text{M}_x\text{O}_{6-x}(\text{OH})_{(x)} \cdot \text{H}_2\text{O}$  ( $\text{M} = \text{Ti}, \text{Hf}$ ) ion exchangers. **J. Phys. Chem. B**, v. 107, p. 14261-14264, 2003.
- JAEGER, R. E.; EGERTON, L. Hot pressing of potassium sodium niobates. **J. Am. Ceram. Soc.**, v. 45, p. 209-213, 1962.
- JAFFE, B.; COOK, W. R. Jr.; JAFFE, H. **Piezoelectric ceramics**. London: Academic Press, 1971.
- JAFFE, B.; ROTH, R. S.; MARZULLO, S. Piezoelectric properties of lead zirconate-lead titanate solid-solution ceramics. **J. Appl. Phys.**, v. 25, p. 809-810, 1954.
- JAFFE, B.; ROTH, R. S.; MARZULLO, S. Properties of piezoelectric ceramics in the solid-solution series lead titanate zirconate-lead oxide: tin oxide and lead titanate-lead hafnate. **J. Res. Natl Bur. Stand.**, v. 55, p. 239-254, 1955.
- JEHNG, J-M.; WACHS, I. E. Structural chemistry and raman spectra of niobium oxides. **Chem. Mater.**, v. 3, p. 100-107, 1991.
- JENKO, D.; BENCAN, A.; MALIC, B.; HOLC, J.; KOSEC, M. Electron microscopy studies of potassium sodium niobates ceramics. **Microsc. Microanal.**, v. 11, p. 572-580, 2005.
- JUANG, Y. D.; DAI, S. B.; WANG, Y. C.; CHOU, W. Y.; HWANG, J. S.; HU, M. L.; TSE, W. S. Phase transition of  $\text{Li}_x\text{Na}_{1-x}\text{NbO}_3$  studied by raman scattering method. **Solid State Comm.**, v. 111, p. 723-728, 1999.
- KAYA, C.; HE, J. Y.; GU, X.; BUTLER, E. G. Nanostructured ceramic powders by hydrothermal synthesis and their applications. **Microporous Mesoporous Mater.**, v. 54, p. 37-49, 2002.
- KINOMURA, N.; KUMATA, N.; MUTO, F. A new allotropic form with ilmenite-type structure of  $\text{NaNbO}_3$ . **Mat. Res. Bull.**, v. 19, p. 299-304, 1984.
- KOMARNENI, S.; LI, Q. H.; ROY, R. Microwave-hydrothermal processing for synthesis of layered and network phosphates. **J. Mater. Chem.**, v. 4, p. 1903-1906, 1994.
- KOMARNENI, S.; LI, Q. H.; ROY, R. Microwave-hydrothermal processing of layered anion exchangers. **J. Mater. Res.**, v. 11, p. 1866-1869, 1996.
- KOMARNENI, S.; KARIN, Q. L.; STEFANSSON, M.; ROY, R. Microwave-hydrothermal processing for synthesis of electroceramic powders. **J. Mater. Res.**, v. 8, p. 3176-3183, 1993.
- KOMARNENI, S.; MENON, V. C. Hydrothermal and microwave-hydrothermal preparation of silica gels. **Mater. Lett.**, v. 27, p. 313-315, 1996.

- KOMARNENI, S.; ROY, R.; LI, Q. H. Microwave-hydrothermal synthesis of ceramic powders. **Mater. Res. Bull.**, v. 27, p. 1393-1405, 1992.
- KUDO, A.; SAKATA, T. Effect of ion exchange on photoluminescence of layered niobates  $K_4Nb_6O_{17}$  and  $KNb_3O_8$ . **J. Phys. Chem.**, v. 100, p. 17323-17326, 1996.
- KUDO, A.; TANAKA, A.; DOMEN, K.; MARUYA, K.; AIKA, K.; ONISHI, T. Photocatalytic decomposition of water over a nickel(II) oxide-potassium niobium oxide  $NiO-K_4Nb_6O_{17}$  catalyst. **J. Catal.**, v. 111, p. 67-76, 1988.
- LARSON, A. C.; VON DREELE, R. B. **GSAS, general structure analysis system**. Los Alamos: Los Alamos National Laboratory, 2000. (Report LAUR 86-748).
- LEITE, E. R.; NOBRE, M. A. L.; CERQUEIRA, M.; LONGO, E. Particle growth during calcination of polycation oxides synthesized by polymeric precursors method. **J. Am. Ceram. Soc.**, v. 80, p. 2649-2657, 1997.
- LI, W-N.; YUAN, J.; SHEN, X-F.; GOMEZ-MOWER, S.; XU, L-P.; SITHAMBARAM, S.; AINDOW, M.; SUIB, S. L. Hydrothermal synthesis of structure- and shape-controlled manganese oxide octahedral molecular sieve nanomaterials. **Adv. Funct. Mater.**, v. 16, p. 1247-1253, 2006.
- LI, Y-M.; CHEN, W.; XU, Q.; ZHOU, J.; SUN, H-J.; LIAO, M-S. Dielectric and piezoelectric properties of  $Na_{0.5}Bi_{0.5}TiO_3-K_{0.5}Bi_{0.5}TiO_3-NaNbO_3$  lead-free ceramics. **J. Electroceram.**, v. 14, p. 53-58, 2005.
- LI, Y-M.; CHEN, W.; ZHOU, J.; XU, Q.; SUN, H.; XU, R. Dielectric and piezoelectric properties of lead-free  $(Na_{0.5}Bi_{0.5})TiO_3-NaNbO_3$ . **Mater. Sci. Eng. B**, v. 112, p. 5-9, 2004.
- LIFSHITZ, I. M.; SLYOZOV, V. V. The kinetics of precipitation from supersaturated solid solutions. **J. Phys. Chem. Solids**, v. 19, p. 35-50, 1961.
- LIU, J-F.; LI, X-L.; LI, Y-D. Synthesis and characterization of nanocrystalline niobates. **J. Cryst. Growth**, v. 247, p. 419-424, 2003.
- LIU, S-F.; ABOTHU, I. R.; KOMARNENI, S. Barium titanate ceramics prepared from conventional and microwave hydrothermal powders. **Mater. Lett.**, v. 38, p. 344-350, 1999.
- LU, C-H.; LO, S-Y.; LIN, H-C. Hydrothermal synthesis of nonlinear optical potassium niobate ceramic powder. **Mater. Lett.**, v. 34, p. 172-176, 1998.
- MAIWA, H.; IIZAWA, N.; TOGAWA, D.; HAYASHI, T.; SAKAMOTO, W.; YAMADA, M.; HIRANO, S. Electromechanical properties of Nd-doped  $Bi_4Ti_3O_{12}$  films: a candidate for lead-free thin-film piezoelectrics. **Appl. Phys. Lett.**, v. 82, n. 11, p. 1760-1762, 2003.
- MATSUBARA, M.; KIKUTA, K.; HIRANO, S. Piezoelectric properties of  $(K_{0.5}Na_{0.5})(Nb_{1-x}Ta_x)O_3-K_{5,4}CuTa_{10}O_{29}$  ceramics. **J. Appl. Phys.**, v. 97, p. 114105-7, 2005.

- MATTHIAS, B. T. New ferroelectric crystals. **Phys. Rev.**, v. 75, n. 11, p. 1771, 1949.
- MEGAW, H. D. The seven phases of sodium niobate. **Ferroelectrics**, v. 7, n. 1-4, p. 87-89, 1974.
- MOON, J.; CARASSO, M. L.; KRARUP, H. G.; KERCHNER, J. A.; ADAIR, J. H. Particle-shape control and formation mechanisms of hydrothermally derived lead titanate. **J. Mater. Res.**, v. 14, n. 3, p. 866-875, 1999.
- MOON, J.; KERCHNER, J. A.; KRARUP, H.; ADAIR, J. H. Hydrothermal synthesis of ferroelectric perovskites from chemically modified titanium isopropoxide and acetate salts. **J. Mater. Res.**, v. 14, n. 2, p. 425-435, 1999.
- MOON, J.; LI, T.; RANDALL, C. A.; ADAIR, J. H. Low temperature synthesis of lead titanate by a hydrothermal method. **J. Mater. Res.**, v. 12, n. 1, p. 189-197, 1997.
- MOREY, G. W. Hydrothermal synthesis. **J. Am. Ceram. Soc.**, v. 36, n. 9, p. 279-285, 1953.
- MOREY, G. W.; INGERSON, E. Pneumatolytic and hydrothermal alteration and synthesis of silicates. **Econ. Geol.**, v. 32, n. 5, p. 607-761, 1937. Supplement.
- MOULSON, A. J.; HERBERT, J. M. **Electroceramics: materials, properties, applications**. London: Chapman & Hall, 1993.
- NYMAN, M.; TRIPATHI, A.; PARISE, J. B.; MAXWELL, R. S.; HARRISON, W. T. A.; NENOFF, T. M. A new family of octahedral molecular sieves: sodium Ti/Zr-IV niobates. **J. Am. Chem. Soc.**, v. 123, p. 1529-1530, 2001.
- NYMAN, M.; TRIPATHI, A.; PARISE, J. B.; MAXWELL, R. S.; NENOFF, T. M. Sandia octahedral molecular sieves (SOMS): structural and property effects of charge-balancing the M-IV-substituted (M = Ti, Zr) niobate framework. **J. Am. Chem. Soc.**, v. 124, p. 1704-1713, 2002.
- OHARA, Y.; KOUMOTO, K.; SHIMIZU, T.; YANAGIDA, H. Hydrothermal synthesis of fibrous lead titanate powders. **J. Mater. Sci.**, v. 30, p. 263-266, 1995.
- PADTURE, N. P. In-situ-toughened silicon carbide. **J. Am. Ceram. Soc.**, v. 77, n. 2, p. 519-523, 1994.
- PASIERB, P.; GAJERSKI, R.; KOMORNICKI, S.; REKAS, M. Structural properties and thermal behavior of  $\text{Li}_2\text{CO}_3\text{-BaCO}_3$  system by DTA, TG and XRD measurement. **J. Therm. Anal. Calorim.**, v. 65, p. 457-466, 2001.
- PETERSON, C. R.; SLAMOVICH, E. B. Effect of processing parameters on the morphology of hydrothermally derived  $\text{PbTiO}_3$  powders. **J. Am. Ceram. Soc.**, v. 82, n. 7, p. 1702-1710, 1999.
- POZAS, R.; ORERA, V. M.; OCAÑA, M. Hydrothermal synthesis of Co-doped willemite powders with controlled particle size and shape. **J. Eur. Ceram. Soc.**, v. 25, p. 3165-3172, 2005.

- REVERCHON, E.; ADAMI, R. Nanomaterials and supercritical fluids. **J. Supercrit. Fluids**, v. 37, p. 1-22, 2006.
- RIETVELD, H. M. Profile refinement method for nuclear and magnetic structures. **J. Appl. Cryst.**, v. 10, p. 65-71, 1969.
- RINGGAARD, E.; WURLITZER, T. Lead-free piezoceramics based on alkali niobates. **J. Eur. Ceram. Soc.**, v. 25, p. 2701-2706, 2005.
- ROBINSON, A. E.; JOYCE, T. A. Preparation of lead zirconate-lead titanate compositions: I. **Trans. Br. Ceram. Soc.**, v. 61, p. 85-93, 1962.
- ROEDER, R. K.; SLAMOVICH, E. B. Stoichiometry control and phase selection in hydrothermally derived  $Ba_xSr_{1-x}TiO_3$  powders. **J. Am. Ceram. Soc.**, v. 82, n. 7, p. 1665-1675, 1999.
- ROSS, S. D. Vibrational spectra of lithium niobate, barium sodium niobate and barium sodium tantalate. **J. Phys. C**, v. 3, p. 1785-1790, 1970.
- SACKS, M. J.; SCHEIFFELE, G. W.; STAAB, G. A. Fabrication of textured silicon carbide via seeding with rodlike  $\beta$ - $Si_3N_4$  particles. **J. Am. Ceram. Soc.**, v. 79, n. 6, p. 1611-1616, 1996.
- SAITO, Y.; TAKAO, H.; TANI, T.; NONOYAMA, T.; TAKATORI, K.; HOMMA, T.; NAGAYA, T.; NAKAMURA, M. Lead-free piezoceramics. **Nature**, v. 432, n. 7013, p. 84-87, 2004.
- SANTOS, I. C. M. S.; LOUREIRO, L. H.; SILVA, M. F. P.; CAVALEIRO, A. M. V. Studies on the hydrothermal synthesis of niobium oxides. **Polyhedron**, v. 21, p. 2009-2015, 2002.
- SAWAGUCHI, E. Ferroelectricity versus antiferroelectricity in solid solutions of  $PbZrO_3$  and  $PbTiO_3$ . **J. Phys. Soc. Japan**, v. 8, p. 615-629, 1953.
- SEABAUGH, M. M.; KERSCHT, I. H.; MESSING, G. L. Textured development by template grain growth in liquid-phase-sintered  $\alpha$ -alumina. **J. Am. Ceram. Soc.**, v. 80, n. 5, p. 1181-1188, 1997.
- SHIRANE, G.; NEWNHAM, R.; PEPINSKY, R. Dielectric properties and phase transitions of  $nbO_3$  and  $(Na,K)NbO_3$ . **Phys. Rev.**, v. 96, p. 581-588, 1954.
- SHIRANE, G.; SUZUKI, K. Crystal structure of  $Pb(Zr-Ti)O_3$ . **J. Phys. Soc. Japan**, v. 7, p. 333, 1952.
- STAMBAUGH, E. P. New improved ceramic, magnetic, and electronic oxides by hydrothermal processing. **Process. Improved Prod.** Westerville: American Ceramic Society, 1984. p. 170-175. (Advances in Ceramics, v. 11).
- TAKENAKA, T.; MARUYAMA, K.; SAKATA, K.  $(Bi_{1/2}Na_{1/2})TiO_3$ - $BaTiO_3$  system for lead-free piezoelectric ceramics. **Jap. J. Appl. Phys.**, v. 30, n. 9B, p. 2236-2239, 1991.

- TOBY, B. H. EXPGUI, a graphical user interface for GSAS. **J. Appl. Crystallogr.**, v. 34, p. 210-213, 2001.
- UCHIDA, S.; INOUE, Y.; FUJISHIRO, Y.; SATO, T. Hydrothermal synthesis of  $K_4Nb_6O_{17}$ . **J. Mater. Sci.**, v. 33, n. 21, p. 5125-5129, 1998.
- UEMATSU, Y. Nonlinear optical-properties of  $KNbO_3$  single-crystal in orthorhombic-phase. **Jpn. J. Appl. Phys.**, v. 13, p. 1362-1368, 1974.
- VAIDHYANATHAN, B.; RAIZADA, P.; RAO, K. J. Microwave assisted fast solid state synthesis of niobates and titanates. **J. Mater. Sci. Lett.**, v. 16, p. 2022-2025, 1997.
- VASCO, E.; MAGREZ, A.; FORRO, L.; SETTER, N. Grow kinetics of one-dimensional  $KNbO_3$  nanostructures by hydrothermal processing routes. **J. Phys. Chem. B**, v. 109, p. 14331-14334, 2005.
- WADHAWAN, V. K.; PANDIT, P.; GUPTA, S. M. PMN-PT based relaxor ferroelectrics as very smart materials. **Mater. Sci. Eng. B**, v. 120, p. 199-205, 2005.
- WAGNER, C. Theorie der alterung von niederschlagen durch umlosen (Ostwald-reifung). **Z. Elektrochem.**, v. 65, p. 581-591, 1961.
- WANG, X. X.; CHAN, H. L. W.; CHOY, C. L.  $(Bi_{1/2}Na_{1/2})TiO_3$ - $Ba(Cu_{1/2}W_{1/2})O_3$  lead-free piezoelectric ceramics. **J. Am. Ceram. Soc.**, v. 86, n. 10, p. 1809-1811, 2003.
- XIONG, Z. X.; HUANG, J. R.; FANG, C.; PAN, Z. Y. Hydrothermal synthesis of  $(Zn, Sn)TiO_4$  nano-powders of microwave ceramics. **J. Eur. Ceram. Soc.**, v. 23, p. 2515-2518, 2003.
- XU, H.; NYMAN, M.; NENOFF, T. M.; NAVROTSKY, A. Prototype sandia octahedral molecular sieve (SOMS)  $Na_2Nb_2O_6 \cdot H_2O$ : synthesis, structure and thermodynamic stability. **Chem. Mater.**, v. 16, p. 2034-2040, 2004.
- YILMAZ, H.; MESSING, G. L.; TROLIER-MCKINSTRY, S. (Reactive) templated grain growth of textured sodium bismuth titanate  $(Na_{1/2}Bi_{1/2}TiO_3$ - $BaTiO_3$ ) ceramics - I processing. **J. Electroceram.**, v. 11, n. 3, p. 207-215, 2003.
- ZANG, G-Z.; WANG, J-F.; CHEN, H-C.; SU, W-B.; WANG, C-M.; QI, P.; MING, B-Q.; DU, J.; ZHENG, L-M.; ZHANG, S.; SHROUT, T. R. Perovskite  $(Na_{0.5}K_{0.5})_{1-x}(LiSb)_{1-x}Nb_{1-x}O_3$  lead free piezoceramics. **Appl. Phys. Lett.**, v. 88, p. 212908-3, 2006.
- ZHU, H.; ZHENG, Z.; GAO, X.; HUANG, Y.; YAN, Z.; ZOU, J.; YIN, H.; ZOU, Q.; KABLE, S. H.; ZHAO, J.; XI, Y.; MARTENS, W. N.; FROST, R. L. Structural evolution in a hydrothermal reaction between  $Nb_2O_5$  and NaOH solution: from  $Nb_2O_5$  grains to microporous  $Na_2Nb_2O_6 \cdot 2/3H_2O$  fibers and  $NaNbO_3$  cubes. **J. Am. Chem. Soc.**, v. 128, p. 2373-2384, 2006.