



(11) (21) **PI 9202146 A**

(22) Data de Depósito: 06/06/92

(43) Data de Publicação: 21/12/93 (RPI 1203)

REPÚBLICA FEDERATIVA DO BRASIL
Ministério da Indústria, do Comércio e do Turismo
Instituto Nacional da Propriedade Industrial



(54) **Título:** Processo de preparação de pó de materiais contendo niobatos a partir de soluções aquosas

(71) **Depositante(s):** Universidade de São Paulo - USP (BR/SP)

(72) **Inventor(es):** Michel André Aegerter; Philippe Jean Marie Barboux; Guillermo Guzman-Martal

(74) **Procurador:** Universidade de São Paulo - USP

(57) **Resumo:** Trata-se de um processo de preparação de materiais perovskitas de alta pureza contendo niobatos susceptíveis

de várias aplicações na área de cerâmicas de óxidos dielétricos e materiais ferroelétricos. O processo, ora proposto, consiste das seguintes etapas: a) síntese do K_2NbO_4 , que depois é dissolvido em água ou outros solventes polares a uma concentração de 0,3M; b) adição de KOH ou HNO_3 para obter uma solução chamada B com uma basicidade controlada, a fim de obter um pH entre 10,5 e 11,5 após a mistura com a solução ácida; c) preparo de uma segunda solução aquosa ácida A, através da dissolução de cátions ácidos solúveis, tais como nitratos ou acetatos de Ca, Pb, Cd, Mg, Zn, Fe, Ba, Zr dentre outros; d) adição de NH_4OH à solução A, se necessário, para obter o pH adequado; e) mistura das soluções B e A em proporções adequadas, seguida de precipitação; f) lavagem e lavagem do precipitado com uma solução de acetona em água, na proporção de 70/30% em peso; g) tratamento térmico do precipitado até à temperatura de cristalização.

Relatório Descritivo da Patente de Invenção: "PROCESSO DE PREPARAÇÃO DE PÓS DE MATERIAIS CONTENDO NIOBATOS A PARTIR DE SOLUÇÕES AQUOSAS".

A presente invenção se refere a um processo de preparação de materiais perovskitas de alta pureza contendo niobatos susceptíveis de várias aplicações na área de cerâmicas de óxidos dielétricos e materiais ferroelétricos.

Um grande número de materiais óxidos envolvendo o nióbio pertencentes à família de estrutura perovskita ou columbita, possuem propriedades dielétricas atrativas tais como: alto valor da constante dielétrica e propriedades ferroelétricas, piezoeletricas, piroelétricas e eletrostrição, tendo importantes aplicações na área da eletrônica. Entretanto, as propriedades físicas das cerâmicas obtidas a partir destes materiais são bastante sensíveis a suas microestruturas, bem como à presença de fases parasitas resultantes de purificação ou reação incompleta.

Como exemplo, a cerâmica de estrutura perovskita PMN ($\text{PbNb}_{2/3}\text{Mg}_{1/3}\text{O}_3$) é muito difícil de se obter com fase pura por causa da formação da fase parasita de pirocloro ($3\text{PbO}-2\text{Nb}_2\text{O}_5$) que degrada as propriedades dielétricas destas cerâmicas.

O processo convencional de preparação destas cerâmicas envolve processos de moagem e mistura de pós seguidos de tratamento térmico. Por causa da baixa mobilidade dos átomos no estado sólido dos materiais, a reação requer tempos longos e tratamento térmico a alta temperatura. Tais processos causam a evapo

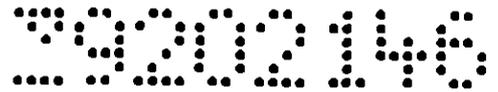


ração de PbO facilitando, assim, a formação de uma fase binária parasita de pirocloro ($PbO-Nb_2O_5$) associada com uma baixa reatividade do óxido de magnésio, que aumenta o tamanho dos cristalitos.

5 A fim de melhorar o processo, temperaturas de reações mais baixas e tempos de reação mais curtos podem ser obtidos usando precursores mais reativos e para os quais uma mistura mais intensa de MgO e Nb_2O_5 pode ser obtida. Um exemplo típico para a síntese da cerâmica PMN envolve o uso de $MgNb_2O_6$ como precursores (Swartz e Shrout, 1985).

Entretanto, a reatividade dos materiais pode ainda ser eficiente usando uma melhor dispersão dos reagentes obtida por precipitação a partir de processos envolvendo soluções líquidas. Um método foi descrito envolvendo a dissolução de cátions em soluções ácidas de ácidos carboxílicos orgânicos, tais como ácido cítrico (Pecchini, 1965). Tais processos permitem a síntese de diferentes niobatos. No caso do PMN, o início da cristalização foi $500^\circ C$ em comparação com $800^\circ C$ obtido pelo processo convencional da reação do estado sólido. Fases puras podem ser, assim, obtidas relativamente a baixas temperaturas, diminuindo assim a perda de óxido de chumbo. Estes processos permitem também obter pós de tamanho pequeno tipicamente $>0.1\mu m$. Tais pós são adequados para a fabricação de cerâmicas densas após sinterização.

Uma das desvantagens deste tipo de síntese é o uso necessário de materiais orgânicos para dissolver os vários cátions. Estes compostos aumentam o custo das sínteses e são essencialmente responsáveis pela forte decomposição exotérmica associada a perdas elevadas de massa. A calcinação destes materiais pode ser perigosa e é limitada à preparação de pequenas quantidades. Ela também pode ter um efeito sobre a morfologia dos pós resultantes, particularmente quando



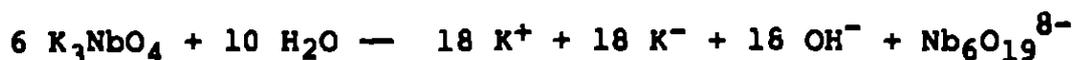
carbonatos estáveis de Ba, Sr, etc., são formados.

Swartz e Shrout propuseram um método baseado sobre a hidrólise de soluções ácidas de precursores para a preparação de perovskitas $PbZr_xTi_xO_3$ (PZT).
 5 A precipitação ocorre após a adição de uma base para aumentar o pH. Entretanto, tal processo iniciando com uma solução ácida não é aplicável à fabricação de cerâmicas contendo nióbio, uma vez que nenhuma espécie deste elemento é conhecida por ser solúvel em solução
 10 quosa ácida.

Para acabar com os inconvenientes supramencionados foi desenvolvido um processo alternativo, objeto da presente invenção, para obter precipitados reativos à partir de soluções aquosas. A decomposição final do precipitado resultante é associada a uma
 15 só decomposição endotérmica.

Mais especificamente, a invenção utiliza a propriedade do nióbio (Nb) de formar espécies de niobatos solúveis em meio básico, quando inicialmente é reagido com potássio. Estes niobatos comportam-se
 20 como bases fortes em relação aos ácidos e outros cátions. Quando combinados com uma quantidade apropriada de hidróxido (adicionado como KOH, por exemplo), eles precipitam após misturar com uma solução ácida de cá
 25 tion, tais como: Mg, Pb, Zn, Ca, Ba, Cd, Fe, e, de maneira geral, todos os cátions solúveis em meio ácido.

O procedimento geral envolve inicialmente a síntese de K_3NbO_4 que depois é dissolvido em água (H_2O) ou outros solventes polares a uma concentração
 30 ção 0,3M. A hidrólise em água conduz à reação seguinte



com a formação de 18 funções básicas para cada 6 Nb. A fim de obter uma solução com uma basicidade controlada,
 35 KOH ou HNO_3 (se necessário) é adicionada à solução ini

cial formando uma solução chamada B (B por básica).

Para determinar a quantidade aproximada de KOH ou de HNO₃, necessária para a precipitação total de Nb e dos cátions da solução A, deve ser verificado o número de cargas catiônicas e este valor deve ser ajustado à quantidade de OH⁻ na solução B com KOH ou HNO₃.

Exemplos:

a) Síntese de PbNb₂/₃Mg₁/₃O₃

10 Para 1 mol deste material tem-se:

Solução A Cargas catiônicas:

$$1 \times 2 + \frac{1}{3} \times 2 = 2,66$$

15 (Pb²⁺) (Mg²⁺)

Solução B 2/3 Nb que correspondem à:

$$20 \quad \frac{2}{3} \times \frac{18}{6} = 2 \text{ (OH}^{-}\text{)}$$

Portanto, para equilibrar a solução, deve ser adicionado 0,66 KOH.

25 b) Síntese de CdNbO₃

Para 1 mol deste material, tem-se:

Solução A Cd²⁺ : 1 x 2 cargas catiônicas

30 Solução B Nb : 1 x 18/6 = 3 OH⁻

Para atingir o equilíbrio é necessário adicionar 1HNO₃ à solução B e obter a neutralização.

Isto dá um valor aproximado da quantidade de KOH ou HNO₃ a ser adicionada, entretanto, uma pequena modificação deste valor poderá ser necessária

para que o valor do pH da solução final seja entre 10,5 e 11,5. Mas este valor só pode ser determinado empiricamente após a mistura.

Entretanto, a quantidade máxima de HNO₃ que pode ser adicionado, não pode exceder 1.3 e quivalente de Nb a fim de evitar a precipitação do ácido nióbio Nb₂O₅.nH₂O. No caso do KOH, a solução B permanece estável.

Uma segunda solução aquosa chamada A (A por ácida) é preparada por dissolução de cátions ácidos solúveis, tais como nitratos ou acetatos de Ca, Pb, Cd, Mg, Zn, Fe, Ba, Zr e, de maneira geral, todos os cátions solúveis em meio ácido. Se necessário, ácido nítrico pode ser adicionado a fim de obter o pH adequado. Isto é realizado a fim de obter o mesmo número de bases equivalente na solução B que de cátions na solução A.

A precipitação é finalmente obtida após mistura da solução A e B na proporção em que se deseja a estoquiometria do material a ser preparado.

Em seguida, o precipitado obtido é filtrado e lavado com uma solução de acetona em água, na proporção de 70/30% peso, respectivamente, e tratado termicamente até a temperatura de cristalização. Para os casos onde algumas espécies solúveis na mistura acetona/água podem-se formar, tais como hidróxido de magnésio, é aconselhável inicialmente tratar termicamente o pó e, depois, lavá-lo em água, para remover os íons de potássio que ficam adsorvidos sobre a superfície do precipitado.

A seguir, são mostrados alguns exemplos de preparação. Esta lista não é exaustiva, mas deve ser considerada como ilustrativa. Modificações podem ser feitas dentro do espírito da invenção.

EXEMPLO I: Síntese de cerâmica PMN (PbNb₂/₃Mg₁/₂O₃) - 22,62 gramas de K₂CO₃ e 14,5 gramas de Nb₂O₅ são mistu



rados em um moinho de bolas em etanol (60 - 120 ml). A mistura é depois secada e aquecida lentamente até 740°C onde fica nesta temperatura durante, no mínimo, 48 horas antes de ser esfriada. O pó assim preparado 5 mostra um espectro de raios X típico do ortoniobato de potássio K_3NbO_4 . 1,5% em peso, correspondendo ao meta niobato de potássio $KNbO_3$ está insolúvel em água.

A solução, corrigida pelo metaniobato residual, é depois ajustada a uma concentração de nióbio de 0,3 M. A 20ml da solução de nióbio é adicionado 2ml de hidróxido de potássio para a obtenção da solução final B.

A solução ácida A é preparada dissolvendo $Pb(NO_3)_2$ e $Mg(NO_3)_2$ na razão $Pb/Mg = 3$ e com concentração do $Pb = 0,5$ M.

A solução A é adicionada rapidamente à proporção adequada da solução B, e a precipitação ocorre imediatamente.

O precipitado é filtrado e secado à 100°C durante 30 minutos. A figura 1 mostra uma análise térmica típica do precipitado realizada com uma taxa de 10°C/min. Observa-se uma perda de peso (12%) associada à uma diminuição das espécies hidroxila e nitratos residuais. Somente decomposições endotérmicas são 25 observadas.

Para a síntese de cerâmica, 2g do precipitado seco foram inicialmente tratados à 800°C durante 30 minutos. O espectro de difração de raios X mostrado na figura 2, indica a presença da fase perovskita pura PMN. O pó resultante é depois lavado em água para remover os íons residuais de potássio. O pó é prensado em forma de pastilha sob pressão uniaxial de 1 t/cm^2 e sinterizado à 1050°C durante 2 horas.

A densidade relativa da cerâmica resultante foi de 97% ($P_t = 8,12 \text{ g/cm}^3$) e a dependência da constante dielétrica com a temperatura é mostrada

na figura 3. Uma transição dielétrica difusa, característica de materiais perovskitas relaxor ferroelétricos é observada a -20°C com um máximo de constante dielétrica de 15.000.

5 EXEMPLO II: Síntese de cerâmica PZN ($\text{PbNb}_{2/3}\text{Zn}_{1/3}\text{O}_3$) - O processo de síntese da fase perovskita do PZN é idêntico com aquele previamente descrito, sendo que o nitrato de magnésio é substituído pelo nitrato de zinco com a mesma quantidade.

10 EXEMPLO III: Síntese de PFN ($\text{PbNb}_{1/2}\text{Fe}_{1/2}\text{O}_3$) - Como a razão entre o nióbio e os outros cátions não é a mesma que nos casos precedentes, uma quantidade maior de base deve ser adicionada a fim de obter precipitação completa.

15 Na razão estequiométrica $\text{Pb}:\text{Nb}:\text{Fe} = 2:1:1$, tem-se:

Solução B:

20ml de solução de K_3NbO_4 0,3M + 6ml de solução de KOH 2M

20 Solução A:

24ml de solução $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 0,5M + 12ml de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ 0,5M

EXEMPLO IV: Síntese do CdNb_2O_6 :

Solução B:

25 20ml de solução de K_3NbO_4 0,3M + 10ml de HNO_3 1M

Solução A:

6ml de solução $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ 0,5M + 2ml de solução HNO_3 1M

30 EXEMPLO V: Síntese de MgNb_2O_6 - A síntese é idêntica àquela do Exemplo IV, mas o Cd é substituído por Mg.

Mais especificamente, a figura 1 mostra a análise térmica diferencial (equipamento Netsch STA 409, atmosfera: ar) de pó precipitado PMN (239,6mg) pelo método proposto no Exemplo I, mostrando que as composições térmicas são somente endotérmicas.

Na figura 2, tem-se o difratograma de raio X de pós de PMN fabricados segundo o processo do Exemplo I, após calcinação à 800°C.

Na figura 3 é mostrada a resposta dielétrica, ϵ vs temperatura e $\tan \delta$ vs temperatura à frequência de 1 KHz de uma pastilha de PMN puro realizado segundo o processo do Exemplo I, após sinterização à 1.050°C durante 2 horas.

REIVINDICAÇÃO

1 - PROCESSO DE PREPARAÇÃO DE PÓS DE MATERIAIS CONTENDO NIOBATOS À PARTIR DE SOLUÇÕES AQUOSAS, caracterizado por consistir das seguintes etapas:

- 5 a) síntese de K_3NbO_4 , que depois é dissolvido em água ou outros solventes polares a uma concentração de 0,3 M;
- b) adição de KOH ou HNO_3 para obter uma solução com uma basicidade controlada, formando a solução B com
- 10 pH entre 10,5 e 11,5;
- c) preparo de uma segunda solução aquosa ácida A, através da dissolução de cátions ácidos solúveis, tais como nitratos ou acetatos de Ca, Pb, Cd, Mg, Zn, Fe, Ba, Zr dentre outros;
- 15 d) adição de HNO_3 à solução A, se necessário, para obter o pH adequado,
- e) mistura das soluções B e A em proporções adequadas, seguida de precipitação;
- f) filtragem e lavagem do precipitado com uma solução
- 20 de acetona em água, na proporção de 70/30% em peso;
- g) tratamento térmico do precipitado até à temperatura de cristalização.

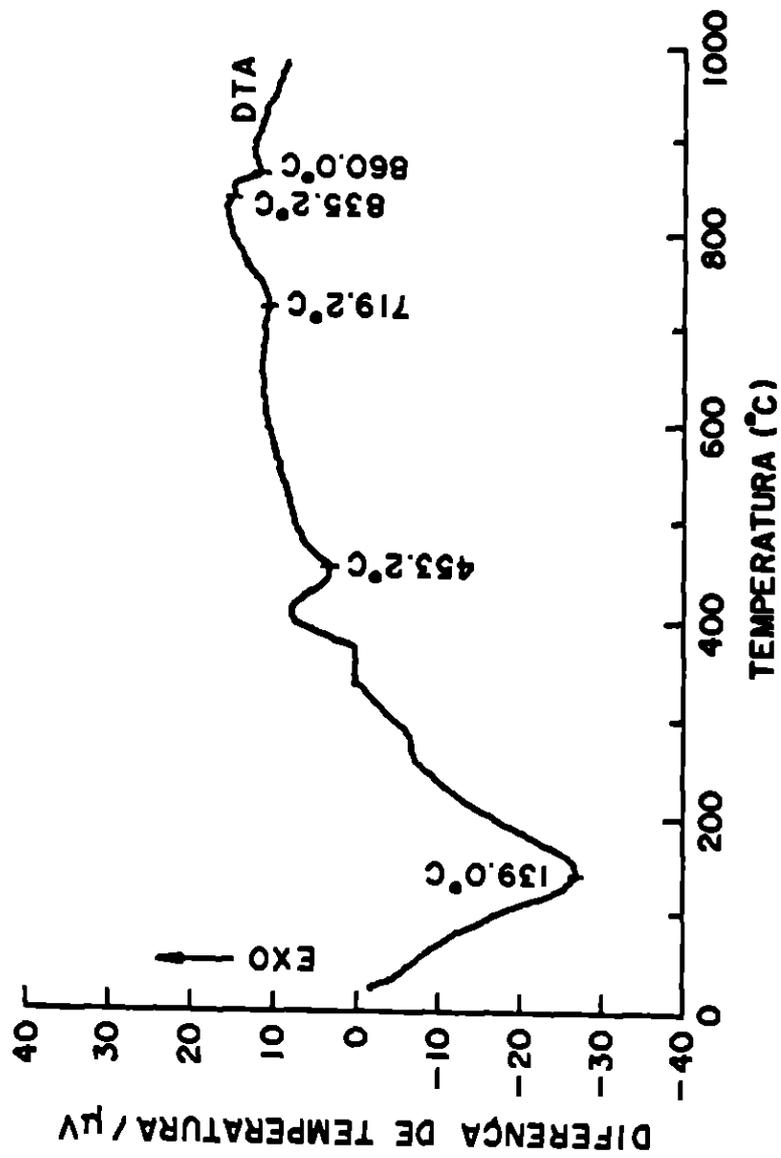


Fig. 1

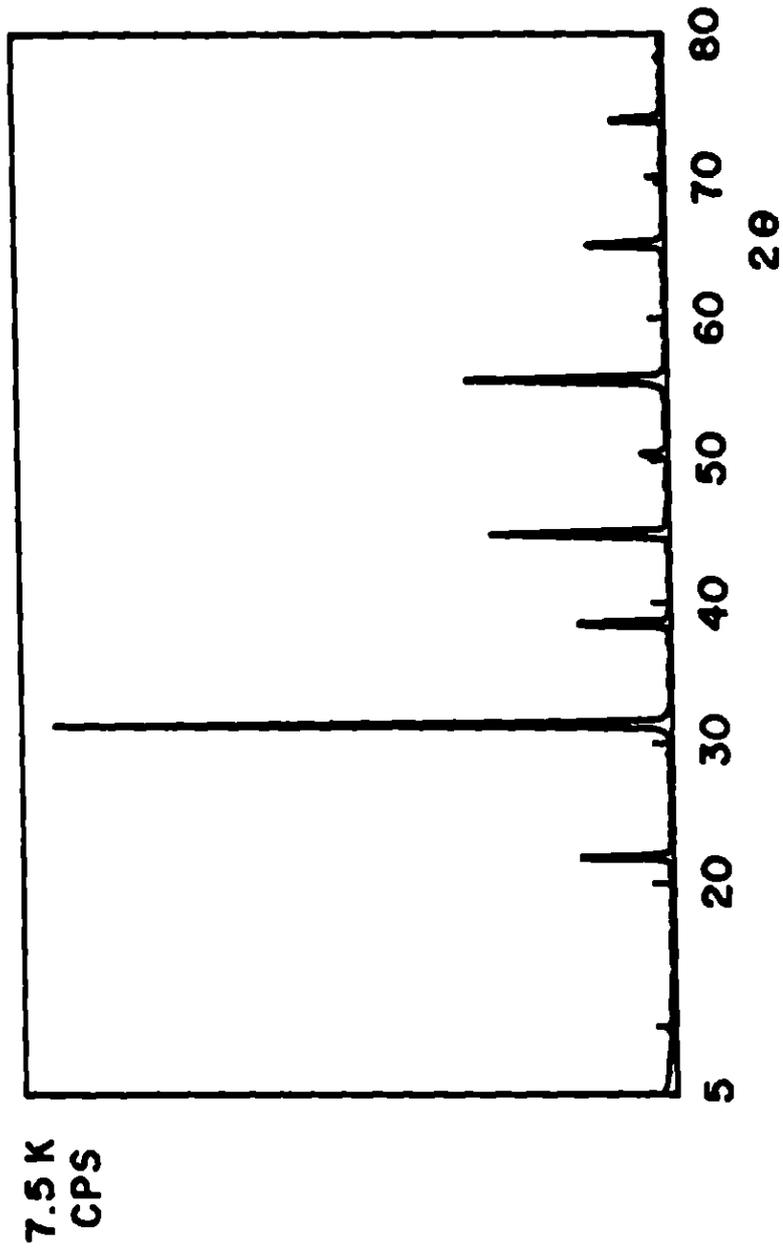


Fig. 2

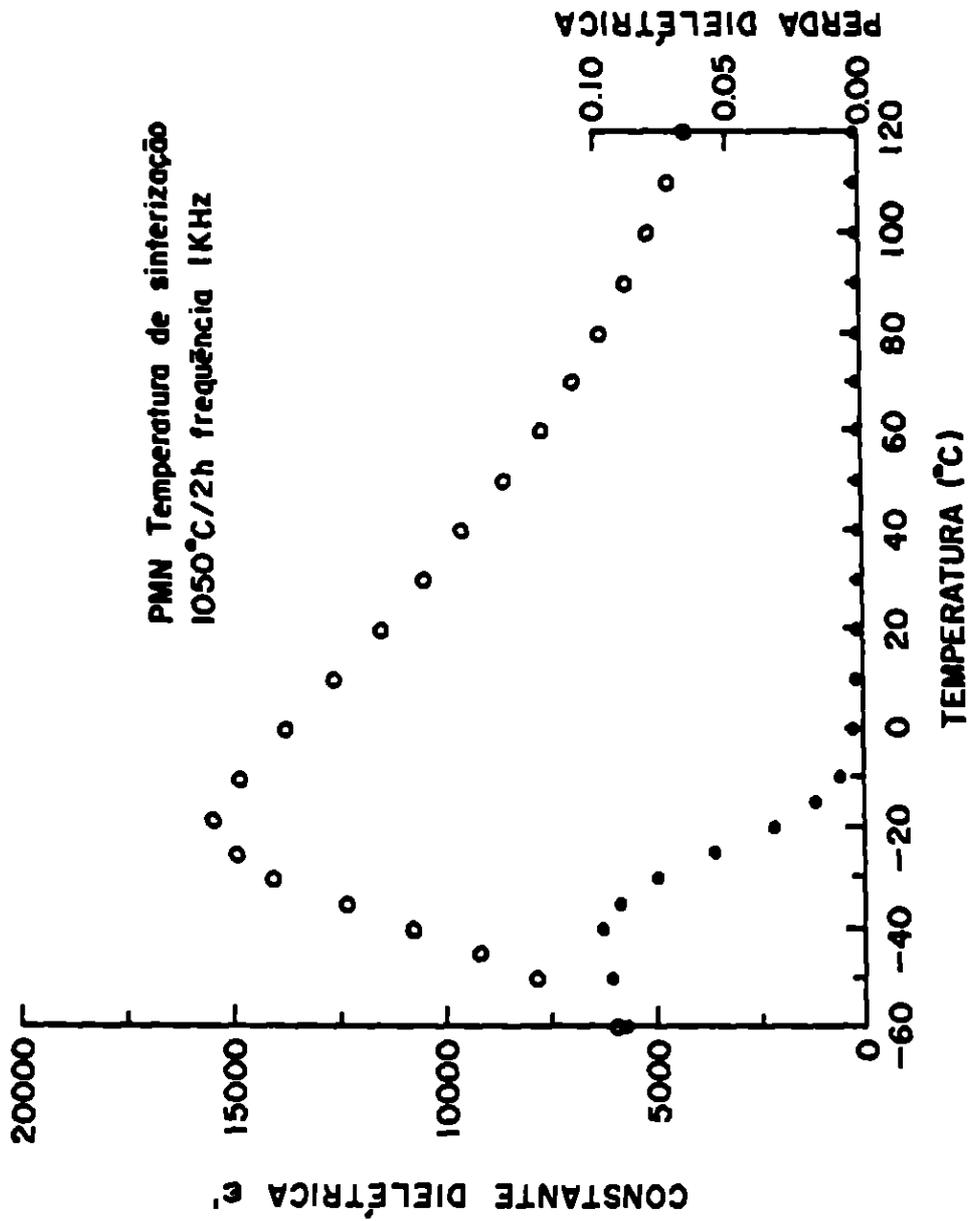


Fig. 3

RESUMO

Patente de Invenção: "PROCESSO DE PREPARAÇÃO DE PÓS DE MATERIAIS CONTENDO NIOBATOS À PARTIR DE SOLUÇÕES AQUOSAS".

5 Trata-se de um processo de preparação de materiais perovskitas de alta pureza contendo niobatos susceptíveis de várias aplicações na área de cerâmicas de óxidos dielétricos e materiais ferroelétricos.

O processo, ora proposto, consiste
10 das seguintes etapas:

- a) síntese do K_3NbO_4 , que depois é dissolvido em água ou outros solventes polares a uma concentração de 0,3M;
- b) adição de KOH ou HNO_3 para obter uma solução chamada B com uma basicidade controlada, a fim de obter
15 um pH entre 10,5 e 11,5 após a mistura com a solução ácida;
- c) preparo de uma segunda solução aquosa ácida A, através da dissolução de cátions ácidos solúveis, tais
20 como nitratos ou acetatos de Ca, Pb, Cd, Mg, Zn, Fe, Ba, Zr dentre outros;
- d) adição de HNO_3 à solução A, se necessário, para obter o pH adequado;
- e) mistura das soluções B e A em proporções adequadas,
25 seguida de precipitação;
- f) filtração e lavagem do precipitado com uma solução de acetona em água, na proporção de 70/30% em peso;
- g) tratamento térmico do precipitado até à temperatura de cristalização.