



MINISTÉRIO DA CIÊNCIA, TECNOLOGIA, INOVAÇÕES E COMUNICAÇÕES
INSTITUTO NACIONAL DE PESQUISAS ESPACIAIS

PROCESSAMENTO DE MATERIAIS CERÂMICOS AVANÇADOS VIA ULTRASSONIFICAÇÃO

RELATÓRIO FINAL DE PROJETO DE INICIAÇÃO CIENTÍFICA (PIBIC/CNPq/INPE)

Vanessa Ribeiro dos Santos (UNIFESP, Bolsista PIBIC/CNPq)
E-mail: vanessa.ribeiro.san@gmail.com

Sergio Luiz Mineiro (LABAS/COCTE/INPE, Orientador)
E-mail: sergio.mineiro@inpe.br

COLABORADOR

Adriano Cavalca Alves (LABAS/COCTE/INPE)

Julho de 2017

RESUMO

O método sonoquímico é a vertente da química que estuda o efeito sobre sistemas químicos na presença de ondas ultrassônicas de alta frequência aplicadas nos materiais reagentes. A técnica consiste no emprego de ondas sonoras em sistemas de suspensão, promovendo alterações químicas e físicas através do fenômeno da cavitação acústica, processo caracterizado pela formação, crescimento e colapso de bolhas em meio líquido. A ação das ondas pode alterar a morfologia superficial, composição e reatividade do material particulado, facilitando a síntese final e reduzindo a temperatura e o tempo de tratamento térmico quando comparado aos processos convencionais. As motivações deste projeto partem da necessidade de incorporar o método de ultrassonificação nas pesquisas feitas pelo Grupo Tecamb do LABAS/COCTE/INPE, de forma a adquirir o conhecimento das potencialidades da utilização do equipamento de ultrassom assim como a obtenção de parâmetros de operação para aplicações nos projetos do grupo. Neste trabalho é apresentada a utilização do método da ultrassonificação na sintetização de pós cerâmicos de niobato de bismuto e zinco (BZN), visando a obtenção da fase alfa com redução do tamanho de partículas e aglomerados. A síntese foi realizada através da rota química de precipitação utilizando como precursores hidróxido de nióbio ($\text{Nb}(\text{OH})_5$), nitrato de bismuto ($\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$) e acetato de zinco ($\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$). Para efeitos comparativos, realizou-se a síntese pelo método da mistura de óxidos através do ultrassom e pelo método convencional utilizando o moinho de alta energia. O interesse no sistema BZN provém de suas propriedades elétricas como elevada constante dielétrica, baixas perdas dielétricas e alta estabilidade em frequência. A eficiência do ultrassom foi verificada nos procedimentos adotados por rota química através do tamanho de partícula, em que o processo resultou na formação de partículas nanométricas com grande uniformidade de tamanho. A mistura de óxidos de bismuto, nióbio e zinco para a posterior obtenção de fases por reação no estado sólido resultou em um grau de homogeneidade adequado para ser empregado nesta finalidade. Os resultados de DRX do método de síntese por precipitação e mistura de óxidos revelou que, para ambos os casos, a formação e a evolução da fase cristalina pretendida tem forte dependência da temperatura de calcinação empregada. A temperatura do tratamento térmico também tem influência no estado de aglomeração e no tamanho de partículas obtidas.

ÍNDICE

LISTA DE FIGURAS	iv
LISTA DE TABELAS.....	v
LISTA DE SÍMBOLOS E SIGLAS.....	vi
1. INTRODUÇÃO	1
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	4
2.1. Sonoquímica.....	4
2.2. Ultrassom	5
2.3. Método da síntese química por coprecipitação.....	6
2.4. Niobato de Bismuto e Zinco.....	7
3. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL.....	9
3.1. Síntese de BZN através do processamento por ultrassom.....	9
3.1.1. Preparação da solução de hidróxido de nióbio	9
3.1.2. Síntese do niobato de bismuto e zinco (BZN).....	9
3.2. Preparação de α -BZN pelo método de Mistura de Óxidos	10
3.2.1. Mistura de óxidos através de processamento ultrassônico	12
3.2.2. Mistura de óxidos através do moinho de alta energia.....	13
3.3 Identificação das fases cristalinas por DRX.....	14
3.4. Cálculo do tamanho médio de cristalito	14
3.5 Análise termogravimétrica (ATG).....	15
3.6 Espectroscopia por energia dispersiva de raios X (EDX).....	15
3.7 Análise dos pós por microscopia eletrônica de varredura.....	15
4. RESULTADOS.....	16
4.1. Perda de massa dos pós obtidos por síntese química	16
4.2. Análise termogravimétrica	16
4.3 Caracterização por difração de raios X	19
4.4 Tamanho do cristalito calculado	23
4.5 Análise semiquantitativa dos elementos químicos por EDX	25
4.6 Análise das micrografias (MEV).....	27
5. CONCLUSÃO	29
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	30

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1: Configuração típica do uso do ultrassom com imersão direta da ponta ultrassônica no experimento. Imagem adaptada de [1]	1
Figura 2.1: Crescimento e implosão de uma bolha em um sistema líquido	4
Figura 2.2: Formação de um micro jato líquido durante o colapso de uma bolha próxima a uma superfície sólida.....	5
Figura 2.3: Diagrama de fases do sistema óxido nióbio-bismuto-zinco	7
Figura 2.4: Estrutura BZN cubico pirocloro	8
Figura 3.1: Fluxograma do processo de obtenção de α -BZN pelo método da precipitação com auxílio do processador ultrassônico	11
Figura 3.2: Procedimento empregado na síntese de BZN via mistura de óxidos assistida por ultrassom	13
Figura 3.3: Procedimento empregado na síntese de BZN via mistura de óxidos através do moinho de alta energia	14
Figura 4.1: Gráfico da perda de massa dos pós sintetizados em função da temperatura de calcinação	16
Figura 4.2: Análise termogravimétrica de SintA	17
Figura 4.3: Análise termogravimétrica de SintB	18
Figura 4.4: Análise termogravimétrica de MoxB	18
Figura 4.5: Difrátogramas de raios X após as calcinações do pó obtido pela SintA ...	20
Figura 4.6: Difrátogramas de raios X após as calcinações do pó obtido pela SintB ...	20
Figura 4.7: Difrátogramas de raios X após as calcinações do pó obtido pela MoxA ..	21
Figura 4.8: Difrátogramas de raios X após as calcinações do pó obtido pela MoxB ...	22
Figura 4.9: Difrátogramas de raios X após as calcinações do pó obtido por MAE	23
Figura 4.10: Variação do tamanho de cristalito em função da temperatura de calcinação para SintA e SintB	24
Figura 4.11: Variação do tamanho de cristalito em função da temperatura de calcinação para Mistura de óxidos	25
Figura 4.12: Micrografias das amostras calcinadas do pó BZN: SintA-700°C 5kX (a) e 10kX (b); SintB-700°C 5kX (c) e 10kX (d); SintB-900°C 5kX (e) e 10kX (f)	28

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Comparação entre métodos de precipitação	6
Tabela 2: Reagentes empregados na síntese de α -BZN através do ultrassom	9
Tabela 3: Reagentes empregados na síntese de α -BZN pelo método de mistura de óxidos por processamento ultrassônico	12
Tabela 4: Composição química das fases cúbica e ortorrômbica do BZN	26
Tabela 5: Resultados do EDX para as amostras SintA e SintB	26

LISTA DE SÍMBOLOS E SIGLAS

LAS – Laboratório Associado de Sensores e Materiais

INPE – Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais

CTE - Coordenação de Laboratórios Associados

CNPq – Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico

PIBIC - Programa Institucional de Bolsas de Iniciação Científica

°C - Graus Celsius

DRX – Difractometria de raios X

EDX – Espectroscopia por energia dispersiva de raios X

h - Hora

min – Minuto

mm – Milímetro

g - grama

% - Porcentagem

rpm - Rotações por minuto

NH₄H₂NbO(C₂O₄)₃·3H₂O – Oxalato amoniacal de nióbio trihidratado

NH₄OH – Hidróxido de amônio

Zn(CH₃COO)₂ – Acetato de zinco

BiN₃O₉·5H₂O - Nitrato de bismuto

Bi₂O₃ – Óxido de bismuto

ZnO – Óxido de zinco

Nb₂O₅ – Óxido de nióbio

CuK α - Radiação característica de raios X do cobre

kV - Kilovolt

mA – Microampere

Hz - Hertz

° - graus

θ - Ângulo característico em análise de raios X (theta)

μm – Micrômetro

nm – Nanômetro

MEV - Microscopia eletrônica de varredura

1. INTRODUÇÃO

A irradiação de ultrassom em sínteses químicas tem-se demonstrado eficiente quanto a obtenção de uma grande variedade de materiais, inclusive nanoestruturados. Esta área é denominada sonoquímica, vertente da química que estuda o efeito de ondas ultrassônicas sobre sistemas químicos.

Com a transmissão de energia, significativos efeitos ocorrem, como alterações físicas e químicas. Estes efeitos são principalmente causados pelos fenômenos de cavitação acústica, onde ocorre a formação, crescimento e colapso de microbolhas de gás no interior da solução. O colapso das bolhas gera altas tensões de cisalhamento e forças hidrodinâmicas que conseguem modificar estruturas químicas, devido as condições especiais de temperatura, de pressão e taxa de resfriamento [1]. A Figura 1 mostra um esquema típico da utilização do ultrassom.

Devido ao efeito de alta taxa de reação com condições de reação controláveis, o método de ultrassom tem capacidade para alteração da morfologia superficial na composição e na reatividade do material particulado, como é o caso dos pós cerâmicos [2,3].

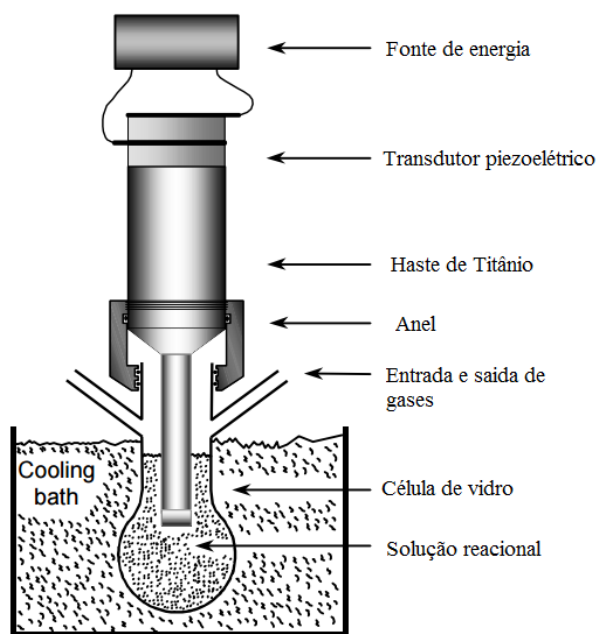


Figura 1.1: Configuração típica do uso do ultrassom com imersão direta da ponta ultrassônica no experimento. Imagem adaptada de [1].

As cerâmicas elétricas são de grande interesse industrial devido seu amplo espectro de aplicações. Grosso modo, este mercado pode ser dividido em vários campos de atuação: fibras ópticas, resistências e sensores, isoladores, capacitores, piezoelétricos, magnéticos, sensores semicondutores, drivers e supercondutores de alta temperatura, dentre outros. As cerâmicas eletrônicas são muitas vezes combinadas com metais e polímeros para atender a requisitos de um deles.

Uma das propriedades visadas em cerâmicas elétricas é a obtenção de pequeno tamanho de partículas de escala nanométrica, este conduz a cerâmica menor porosidade e alta densidade a verde. Tais propriedades são adquiridas através do método de processamento. As nanopartículas podem facilmente agregar-se em partículas maiores devido à elevada atividade superficial e elevada adsorção superficial durante a preparação. Controlar o tamanho de partícula durante a preparação, evitar a agregação de partículas durante a secagem e a calcinação e redispersão no meio são tópicos atuais de estudo no domínio dos nanomateriais.

O Niobato de bismuto e zinco compõem o sistema $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-ZnO-Nb}_2\text{O}_5$ (BZN) e tem sido investigado desde 1970 devido às suas propriedades elétricas de grande interesse tecnológico, como o alto valor da constante dielétrica, relativas poucas perdas dielétricas e alta estabilidade em frequência. Há dois tipos de fases do sistema BZN: uma chamada de fase- α com estrutura cúbica – $\text{Bi}_{1,5}\text{ZnNb}_{1,5}\text{O}_7$ e outra, fase- β com estrutura ortorrômbica – $\text{Bi}_2(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})_2\text{O}_7$. As propriedades elétricas alteram-se de acordo com a fase obtida. A fase cúbica apresenta coeficiente de capacitância pela temperatura igual $-400 \text{ ppm}/^\circ\text{C}$ e $+200 \text{ ppm}/^\circ\text{C}$ para a fase ortorrômbica, o que torna este material conveniente para uso em capacitores multicamadas, capacitores de alta frequência e ressonadores de microondas [4,5,6].

Este projeto tem como objetivo a utilização do método da ultrassonificação na obtenção de cerâmicas avançadas, especificamente através das seguintes propostas apresentadas: formação de composições cerâmicas via homogeneização de misturas de pós comerciais, a redução do tamanho das partículas de pós cerâmicos e a síntese química de materiais cerâmicos. Neste trabalho relatamos a preparação de pós cerâmicos de niobato de bismuto e zinco (BZN) através da utilização de ultrassonificação. As propriedades dos pós sintetizados, como morfologia e tamanho de partículas, estado de aglomeração das partículas e as fases cristalinas obtidas, serão

correlacionadas com os parâmetros adotados no processamento por ultrassom, como o tempo de operação e a potência; e com parâmetros de calcinação, como tempo e as temperaturas utilizadas no tratamento.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. Sonoquímica

A técnica da sonoquímica consiste no emprego de ondas sonoras em reagentes no meio líquido de forma a promover a diminuição do tamanho da partícula, homogeneizar e reagir parcialmente os compostos, formando um complexo intermediário. Tais efeitos são promovidos pelo fenômeno da cavitação acústica, processo caracterizado pela formação, crescimento e colapso de bolhas em meio líquido. A eficiência de processamento pode ser controlada através de parâmetros ajustáveis como potência de sonificação, amplitude e a frequência do campo sonoro aplicado, duração de pulso e tempo total de sonificação [7-11].

O pulso de ondas sônicas cria bolhas geradas por cavitação acústica na solução precursora, estas crescem com o decorrer do tempo até um determinado raio crítico antes do colapso, este processo é tão intenso que a estrutura líquida desta bolha é literalmente dilacerada, formando microbolhas, liberando grande quantidade de calor e pressão num curto período de tempo e em pontos localizados do líquido. Estes ciclos continuam por toda a solução para formar uma mistura homogênea intermédia parcialmente reagida [8,12,13]. A Figura 2.1 representa as etapas de crescimento de bolha e implosão num líquido irradiado com ultrassom [13].

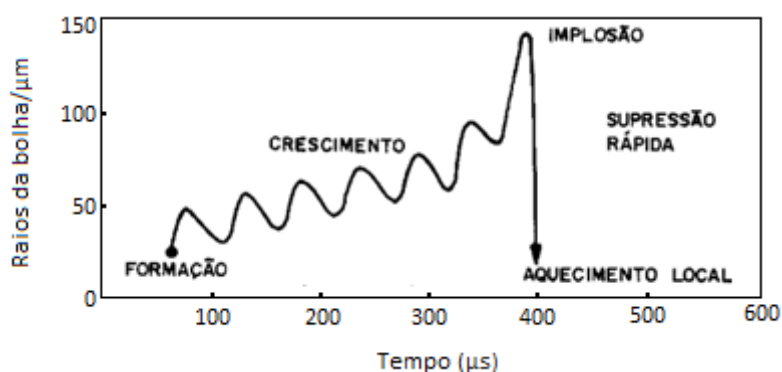


Figura 2.1: Crescimento e implosão de uma bolha em um sistema líquido.

Em relação à síntese de novos materiais, a cavitação acústica serve como um precursor para concentrar a energia difusa do som para um conjunto único de condições, isso produz materiais com propriedades únicas, partindo dos precursores dissolvidos em

solução. Em líquidos puros, a cavidade da bolha permanece esférica durante o colapso, pois ao seu redor o meio é uniforme. Já em sistemas do tipo líquido- sólido, devido à não homogeneidade do meio, a cavidade da bolha em colapso próximo a uma superfície sólida é assimétrica, uma vez que jatos líquidos de alta velocidade são impostos a sua superfície, criando danos por ondas de choque na mesma. Tal situação pode ser visualizada na Figura 2.2.



Figura 2.2: Formação de um micro jato líquido durante o colapso de uma bolha próxima a uma superfície sólida [1,14].

2.2. Ultrassom

Ondas de ultrassom são ondas mecânicas com frequência acima da faixa de audição humana ($> 20\text{KHz}$), cuja velocidade de propagação da onda pela vibração depende das propriedades de cada meio [15].

As ondas ultrassônicas são geradas quando uma corrente elétrica alternada de alta frequência é aplicada a um material piezoeletrico conectado a um componente metálico, usualmente titânio. A produção de ultrassom é um fenômeno físico baseado no processo de criar, aumentar e implodir cavidades de vapor e gases, denominado cavitação, em um líquido promovendo efeitos de ativação em reações químicas. Para que haja propagação das ondas ultrassônicas é necessário que o meio de propagação tenha propriedades elásticas. O movimento de um corpo vibrando é transmitido às moléculas adjacentes, as quais, antes de retornarem à posição de equilíbrio, transmitem esse movimento para as moléculas que estão ao redor. Esse movimento periódico cria ciclos de compressão e expansão, característico do fenômeno de cavitação [16-18].

2.3. Método da síntese química por coprecipitação

A síntese de nanomateriais é orientada principalmente no controle da forma, tamanho e composição das partículas, além da estrutura cristalina. Cada um desses aspectos é um fator chave na determinação das propriedades dos materiais que levam a diferentes aplicações tecnológicas [19].

Entre vários métodos químicos para a síntese de diferentes tipos de óxidos metálicos, o processo de coprecipitação tem várias vantagens em relação a outros métodos, incluindo boa homogeneidade, baixo custo, elevada pureza de produto, sem necessidade de solventes orgânicos e tratamento térmico. No método da coprecipitação para a preparação de pós precursores, a solução de cátions é misturada com uma ou mais soluções contendo o agente precipitante, tais como a amônia, a ureia e o ácido oxálico. O coprecipitado é separado do líquido da solução por filtração, e em seguida é lavado, seco e calcinado para a obtenção do óxido correspondente aos cátions. [20-22]. O presente trabalho relata a síntese de particulados de $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-ZnO-Nb}_2\text{O}_5$ utilizando NH_4OH como agente precipitador. A Tabela 1 apresenta uma comparação entre os principais métodos de preparação de pós precursores de óxidos cerâmicos.

Tabela 1: Comparação entre métodos de precipitação [21]

Método	Mistura de pós	Coprecipitação	Sol gel	Hidrotérmico	Spray e freeze drying
Tamanho de partícula	> 1000	> 10	> 10	> 100	> 10
Homogeneidade	Pobre	Boa	Muito boa	Muito boa	Muito boa
Pureza	Pobre	Muito boa	Excelente	Muito boa	Excelente
Temperatura de calcinação (°C)	> 1000	500-1000	500-1000	80-374	> 150
Aglomerado	Moderada	Alta	Moderada	Baixa	Baixa
Custo	Baixo a moderado	Moderado	Moderado a alto	Moderado	Moderado a alto

2.4. Niobato de Bismuto e Zinco

O Niobato de bismuto e zinco compõem o sistema $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-ZnO-Nb}_2\text{O}_5$ (BZN) estudado neste trabalho visa a sua utilização como substrato dielétrico cerâmico com uma permissividade dielétrica alta combinada com baixas perdas dielétricas [23]. Esses substratos podem ser empregados em dispositivos como ressoadores e filtros nos sistemas de comunicação móveis e de satélites com operação na faixa de frequência de micro-ondas.

Há dois tipos de fases do sistema BZN: uma chamada de fase- α com estrutura cúbica – $\text{Bi}_{1,5}\text{ZnNb}_{1,5}\text{O}_7$ e outra, fase- β com estrutura ortorrômbica – $\text{Bi}_2(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})_2\text{O}_7$. A fase α e a fase β puras foram determinadas em diferentes temperaturas, enquanto a fase $\alpha+\beta$ foi localizada entre a região das duas fases distintas [24,25]. A Figura 2.3 apresenta o diagrama de fases do sistema nióbio-bismuto-zinco (a) e o destaque da região central do diagrama onde estão situadas as composições com aplicações tecnológicas (b).

Através do uso da difração de raio X e espectroscopia de Raman foi constatado que a fórmula química do $\text{Bi}_{1,5}\text{ZnNb}_{1,5}\text{O}_7$ cúbico pirocloro possui uma distribuição desordenada de cátions, de forma que o Zn^{2+} está apto para ocupar tanto o sítio A quanto o sítio B. As propriedades dielétricas do BZN demonstraram ser consideravelmente afetadas por tais substituições [25].

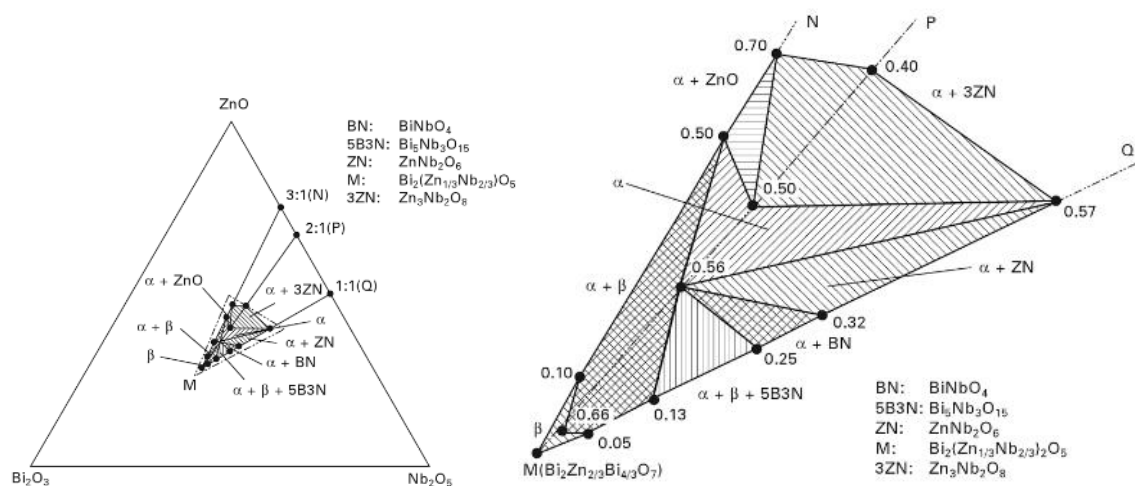


Figura 2.3: Diagrama de fases do sistema óxido nióbio-bismuto-zinco [24].

Estudos mostraram que o Bi_2O_3 , o ZnO e o Nb_2O_5 não reagem em temperaturas inferiores a 450°C no sistema ternário. Observa-se compostos intermediários entre bismuto e zinco ($24\text{Bi}_2\text{O}_3\cdot\text{ZnO}$) em temperaturas entre 500 e 550°C . Desta forma, a fase α -BZN forma-se a temperaturas acima de 600°C pela reação do $24\text{Bi}_2\text{O}_3\cdot\text{ZnO}$ e Nb_2O_5 e a fase β -BZN se forma entre 650 - 750°C pela reação de $\text{Bi}_5\text{Nb}_3\text{O}_{15}$, ZnO e fase α . Com o aumento da temperatura de calcinação a fase β gradualmente se transforma na fase α . A Figura 2.4 revela a estrutura cúbica do BZN [24,26,27].

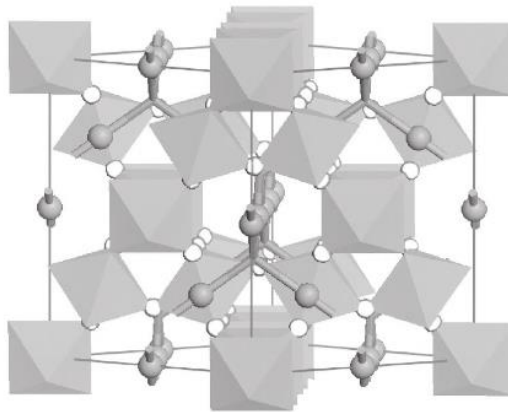


Figura 2.4: Estrutura BZN cúbico pirocloro [23].

Atualmente verifica-se um amplo estudo sobre a aplicação de BZN na produção de filmes finos via micro-ondas, aplicados como capacitores planos, guias de ondas coplanares, desfibriladores sintonizáveis, misturadores sintonizáveis e filtros sintonizáveis [28].

3. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

3.1. Síntese de BZN através do processamento por ultrassom

Realizou-se duas sínteses (SintA e SintB) do pó de $\text{Bi}_{1.5}\text{ZnNb}_{1.5}\text{O}_7$ (α -BZN) diferenciando-se pelos parâmetros de processamento de ultrassonificação. As proporções estequiométricas dos reagentes para a obtenção da fase cúbica (pirocloro) foram calculadas com base na seguinte reação global:



O processador ultrassônico utilizado na pesquisa é do fabricante Sonics modelo Vibra-Cell VCX750. A Tabela 2 apresenta os reagentes utilizados na elaboração do pó de niobato de bismuto e zinco. Todos os reagentes utilizados neste trabalho eram de grau analítico.

Tabela 2: Reagentes empregados na síntese de α -BZN através do ultrassom

Reagente	Procedência
Oxalato Amoniacal de Nióbio trihidratado - $(\text{NH}_4\text{H}_2\text{NbO}(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O})$	CBMM
Hidróxido de Amônio - NH_4OH	IMPEX
Acetato de Zinco - $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$	NEON
Nitrato de Bismuto - $\text{BiN}_3\text{O}_9 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	DINÂMICA

3.1.1. Preparação da solução de hidróxido de nióbio

Após a diluição sob agitação do oxalato amoniacal de nióbio trihidratado em uma pequena quantidade de água deionizada, adicionou-se hidróxido de amônio em solução a 28% de forma a induzir a precipitação do hidróxido de nióbio, $\text{Nb}(\text{OH})_5$. Após um período de repouso de 1h, o precipitado foi filtrado em sistema a vácuo e lavado com água destilada de forma a eliminar o excesso de amônia.

3.1.2. Síntese do niobato de bismuto e zinco (BZN)

Na síntese A, a solução de nitrato de bismuto foi submetida ao processamento ultrassônico durante 2 minutos com amplitude de 30% no modo contínuo. Após a

diluição, iniciou-se a inserção dos demais reagentes com as mesmas condições de tempo, potência e pulso de operação do ultrassom. A adição do acetato de zinco foi seguida do hidróxido de nióbio, ambos diluídos em água deionizada. Ao final da diluição, a mistura foi submetida a 8 minutos adicionais no ultrassom, de forma a homogeneizar a solução. Após homogeneizada, inseriu-se lentamente a solução de hidróxido de amônio a 28%, agindo como agente precipitante da síntese. Nesta etapa, o tempo de operação do ultrassom foi alterado para 5 minutos com amplitude de 70% de forma contínua. Efetuou-se a inserção de uma porção adicional de hidróxido de amônio sob mesmas condições. Esta operação foi realizada 3 vezes.

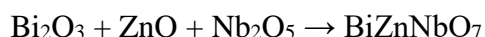
Na síntese B foi realizada nas mesmas condições de processamento, porém foi adicionada uma porção a mais de hidróxido de amônio e um ciclo final de processamento ultrassônico durante 3 minutos com amplitude de 50% no modo contínuo.

Ao fim das reações de síntese A e B, o material foi submetido a três ciclos de lavagens utilizando água deionizada seguida de filtração a vácuo e a um ciclo utilizando álcool etílico na lavagem final. O processo de secagem foi realizado no dessecador, onde o produto da síntese foi mantido até a completa secagem. O pó seco foi calcinado nas temperaturas de 700, 800 e 900°C durante o tempo de 3h.

A Figura 3.1 apresenta o fluxograma esquemático do processamento empregado neste trabalho.

3.2. Preparação de α -BZN pelo método de Mistura de Óxidos

As proporções estequiométricas dos óxidos para a obtenção de cada fase foram calculadas com base na seguinte reação global:



A mistura de óxidos foi realizada utilizando o ultrassom (MoxA e MoxB) e pelo método convencional no moinho de alta energia (MAE). Os reagentes utilizados para a síntese de α -BZN pelo método de mistura de óxidos estão apresentados na Tabela 3.

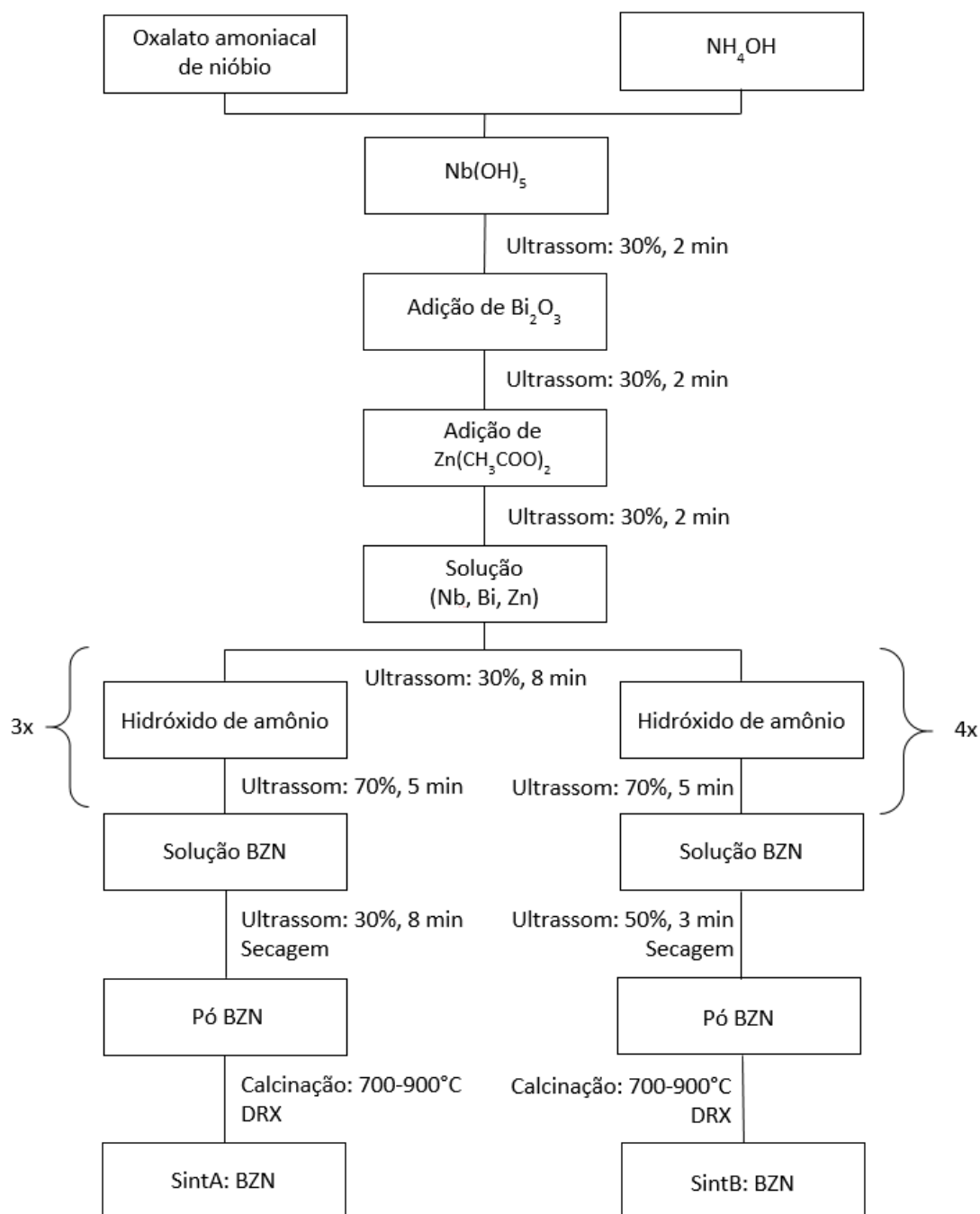


Figura 3.1: Fluxograma do processo de obtenção de α -BZN pelo método da precipitação com auxílio do processador ultrassônico.

Tabela 3: Reagentes empregados na síntese de α -BZN pelo método de mistura de óxidos por processamento ultrassônico.

Reagentes	Procedência
Óxido de bismuto - Bi_2O_3	NEON
Óxido de zinco – ZnO	NEON
Oxido de nióbio – Nb_2O_5	CBMM

3.2.1. Mistura de óxidos através de processamento ultrassônico

Na mistura por ultrassom MoxA, os óxidos foram misturados em um pequeno béquer, onde foi inserido 20 mL de álcool isopropílico de forma a realizar a mistura a úmido. A mistura foi submetida a ultrassom por 2 minutos a uma amplitude de 40% com pulso de 3:1. A amplitude foi alterada para 45% sob mesmo pulso, situação na qual a mistura permaneceu por 10 minutos. Ao final do procedimento, a amplitude do ultrassom foi potencializada para 60%, a mistura permaneceu sob sua ação durante 3 minutos a um pulso 3:2.

Na mistura por ultrassom MoxB, a mistura de óxidos e álcool isopropílico foi submetida ao ultrassom por 3 minutos a uma amplitude de 40% com pulso de 2:1. Esta operação foi realizada por 4 vezes.

Em ambas as misturas, verificou-se que durante a ação do ultrassom a solução aumentava a temperatura e quando atingia 75°C o processamento era pausado para resfriamento. Nesta etapa o pH medido da MoxA e MoxB encontrava-se a 5 e 6, respectivamente. A secagem foi realizada de forma dinâmica, utilizando-se um rotoevaporador, com o banho de água na temperatura de aproximadamente 95°C até a secagem completa. Após a mistura de pós secar seguiu-se para a etapa tratamento térmico, na qual os pós MoxA e MoxB foram calcinados nas temperaturas de 700 a 1000°C e 900 a 1000°C respectivamente durante 3h.

A Figura 3.2 ilustra o procedimento adotado nos preparos dos pós misturados pelo método do processamento por ultrassom.

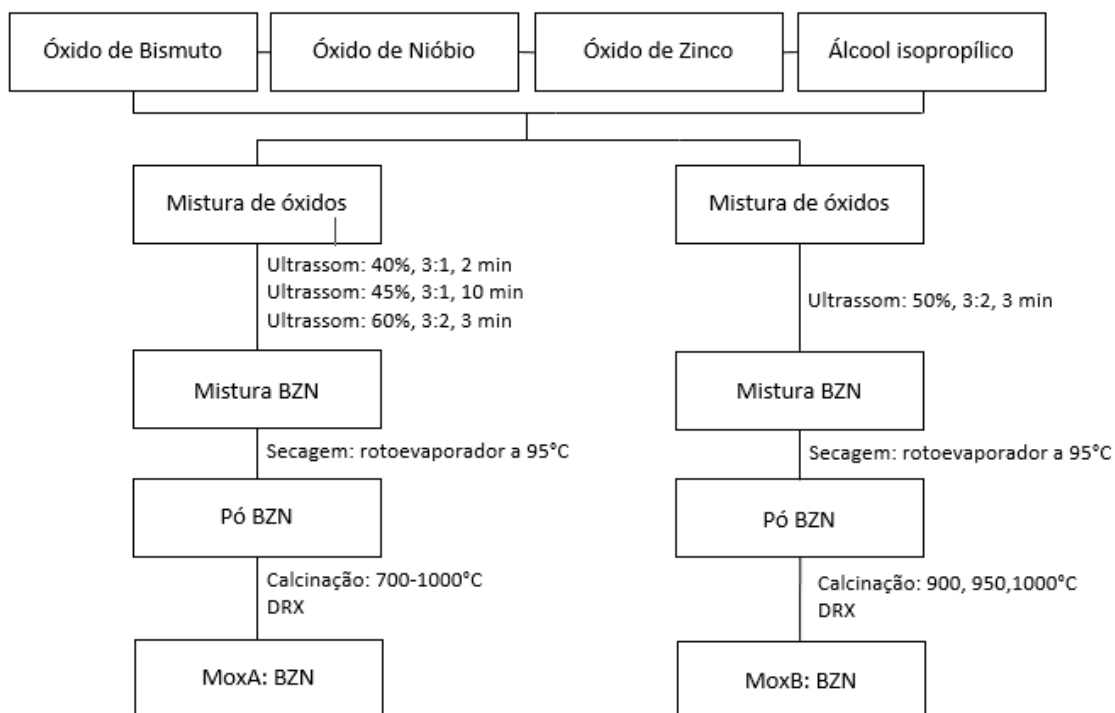


Figura 3.2: Procedimento empregado na síntese de BZN via mistura de óxidos assistida por ultrassom

3.2.2. Mistura de óxidos através do moinho de alta energia

Os pós foram levemente homogeneizados e inseridos no moinho de alta energia com esferas de zircônia de 10 mm de diâmetro. O pó foi misturado a úmido com um pequeno volume de álcool isopropílico. Foram empregados dois ciclos de 30 minutos a 200 rpm. A mistura passou por uma etapa de secagem na estufa na temperatura de 100°C. A calcinação do pó obtido foi realizada nas temperaturas de 900 a 1000°C com variação do tempo de calcinação entre 2 a 4h. A Figura 3.3 ilustra o procedimento adotado.

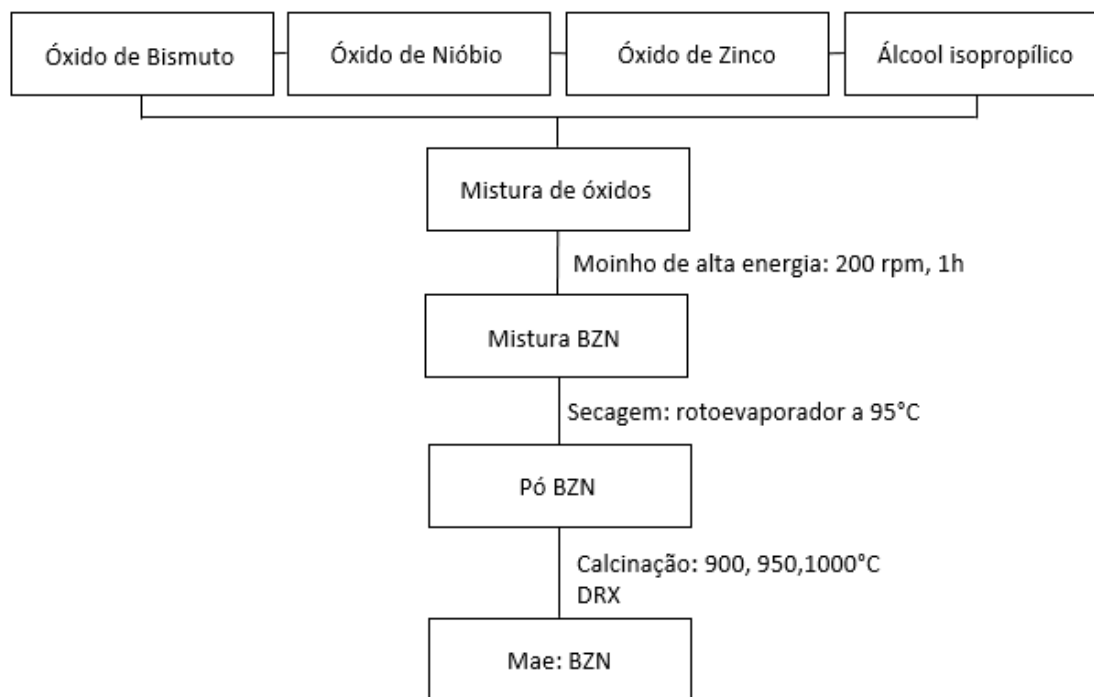


Figura 3.3: Procedimento empregado na síntese de BZN via mistura de óxidos através do moinho de alta energia.

3.3 Identificação das fases cristalinas por DRX

Os pós obtidos por ambos os métodos, coprecipitação e mistura de óxidos, foram submetidos ao ensaio de difratometria de raios X (DRX), que permite a identificação das fases cristalinas encontradas no pó cerâmico. O difratômetro utilizado é da marca Panalytical modelo X'Pert. O software X'Pert HighScore permitiu a identificação das fases presentes através de comparações com as fichas do JCPDS/ICDD, encontradas no banco de dados do programa. Os parâmetros estabelecidos para a análise das amostras foram radiação $K\alpha$ Cu obtida em 45 kV, com corrente de filamento de 40 mA, intervalo de medição de 2θ entre 10 e 90° e varredura com passo angular de 0,02°.

3.4. Cálculo do tamanho médio de cristalito

O tamanho de cristalito das amostras calcinadas nas diferentes temperaturas foi determinado pela medida da largura a meia altura (FWHM) dos picos correspondentes à

fase α -BZN nos difratogramas de raios X, segundo a equação de Scherrer apresentada a seguir.

$$D = \frac{0,9 \lambda}{\beta \cos\theta}$$

onde: D é o tamanho do cristalito (nm); λ é o comprimento de onda (0,1540 nm); β é a largura a meia altura do pico de difração corrigida (através da eliminação dos erros associados ao instrumento) e θ é o ângulo de difração.

3.5 Análise termogravimétrica (ATG)

A análise termogravimétrica (ATG) é uma técnica de análise térmica em que a variação de massa da amostra, seja perda ou ganho de massa, é medida em função da temperatura e/ou do tempo de tratamento térmico. Este teste permite a obtenção de informações sobre a formação e estabilidade dos compostos químicos na faixa de temperatura na qual é realizado o experimento. A análise foi feita em um equipamento Netzsch no intervalo de temperatura entre 25 e 1000°C com a taxa de aquecimento de 2,5°C/min em atmosfera de N₂.

3.6 Espectroscopia por energia dispersiva de raios X (EDX)

A técnica de Espectroscopia por Energia Dispersiva de Raios X (EDX) foi utilizada para a análise semiquantitativa dos elementos químicos presentes nas amostras cerâmicas. Esta técnica é baseada na energia característica emitida por cada elemento químico, resultado da incidência de um feixe de elétrons na superfície da amostra em análise. O detector está acoplado ao Microscópio Eletrônico de Varredura.

3.7 Análise dos pós por microscopia eletrônica de varredura

As amostras foram analisadas por microscopia eletrônica de varredura utilizando um microscópio Tescan Vega e um microscópio eletrônico de varredura por emissão de campo (FESEM) Tescan Mira3 alocados no LABAS/INPE. Ambos foram utilizados para observação da morfologia e do tamanho das partículas e do estado de aglomeração dos pós.

4. RESULTADOS

4.1. Perda de massa dos pós obtidos por síntese química

Após as etapas de filtração e lavagem das sínteses químicas, os dois materiais preparados foram secos e calcinados. A perda de massa é verificada pela eliminação ou a máxima diminuição de substâncias voláteis do material precipitado após o tratamento térmico de calcinação. Verificou-se que a perda de massa da amostra SintA foi maior quando comparada com a SintB, porém foi observado uma não linearidade (Figura 4.1). Esperava-se que a massa de amostras sintetizadas tivesse um comportamento de maior diminuição com o aumento da temperatura de calcinação. Apesar da diferença, o maior valor entre as perdas de massa das sínteses realizadas é de apenas 0,35%, observado na temperatura de 800°C.

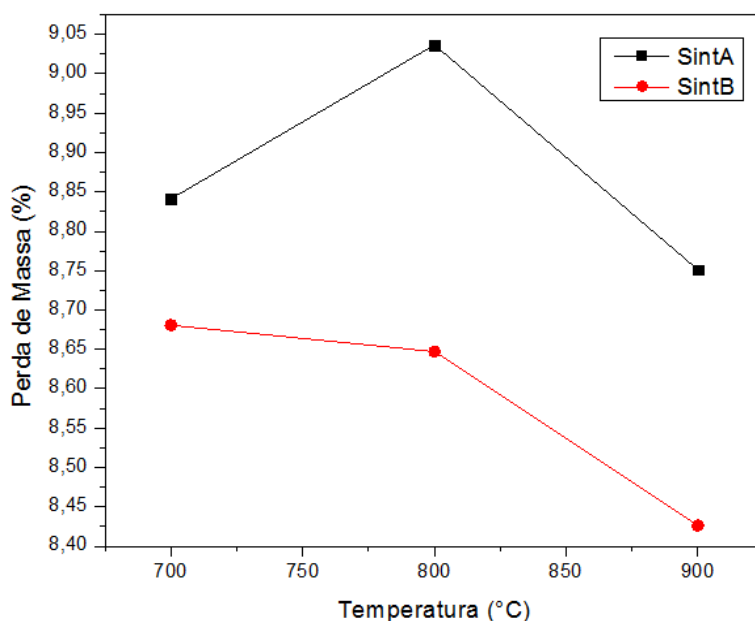


Figura 4.1: Gráfico da perda de massa dos pós sintetizados em função da temperatura de calcinação.

4.2. Análise termogravimétrica

A decomposição térmica da síntese A e da síntese B e da mistura de óxidos por ultrassom MoxB foram investigadas por TG e DTG.

Na Figura 4.2 encontra-se o gráfico correspondente aos resultados obtidos da SintA. É observado uma perda de massa de 4,06% que se inicia na temperatura ambiente e segue até aproximadamente 300°C, atribuída pela decomposição de material orgânico e desidratação. Entre 550 e 650°C é verificado um pequeno ombro característico da decomposição de formas complexadas dos cátions precursores de BZN. Ao atingir a temperatura de aproximadamente 1000°C, é constatada uma perda de massa total de 5,02%.

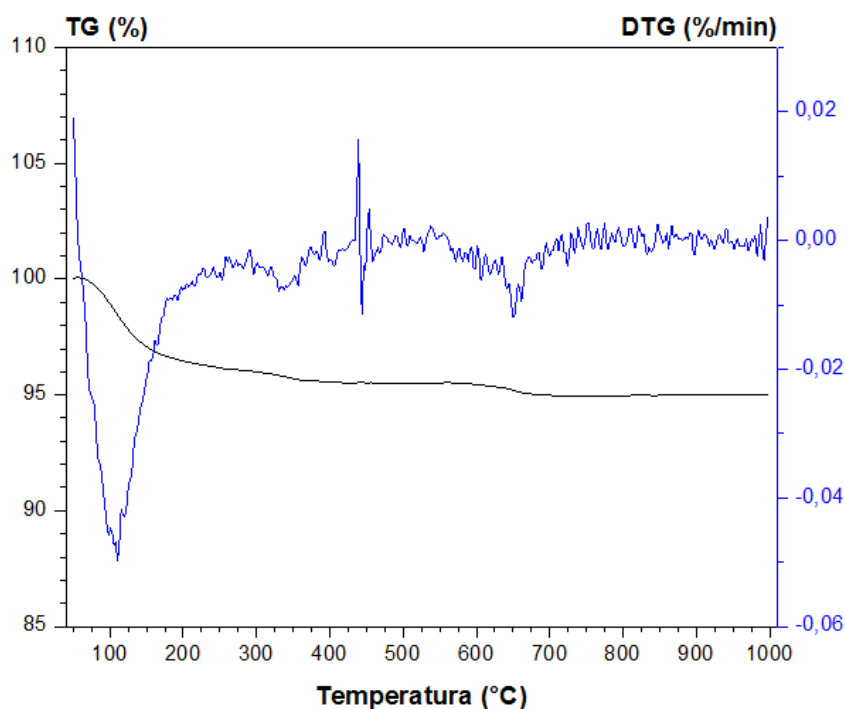


Figura 4.2: Análise termogravimétrica da síntese A.

A Figura 4.3 revela o gráfico correspondente aos resultados obtidos pela análise termogravimétrica para a amostra SintB. Um comportamento extremamente semelhante a SintA é observado em ambas as curvas, TG e DTG. Ao atingir aproximadamente 1000°C, a perda de massa foi correspondente a 3,84%, uma perda de 1,8% menor comparada ao caso anterior.

Na Figura 4.4 verifica-se que a curva TG da amostra MoxB exibe semelhanças com as sínteses, apresentando uma baixa perda de massa referente a desidratação e decomposição de material orgânico, totalizando 1,57%. Esta perda não é favorecida em nenhuma temperatura, este fato permite dizer que MoxB é termicamente estável.

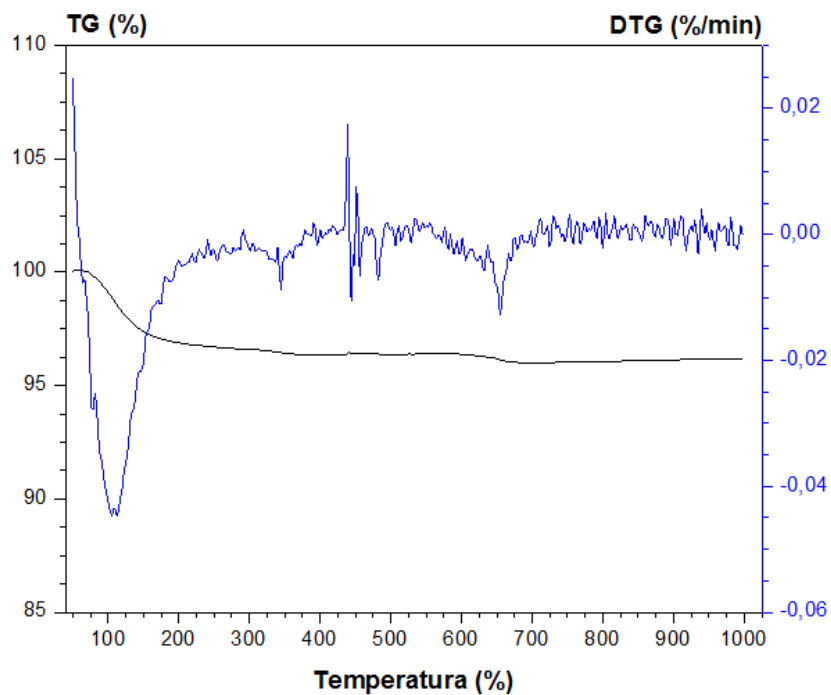


Figura 4.3: Análise termogravimétrica da síntese B.

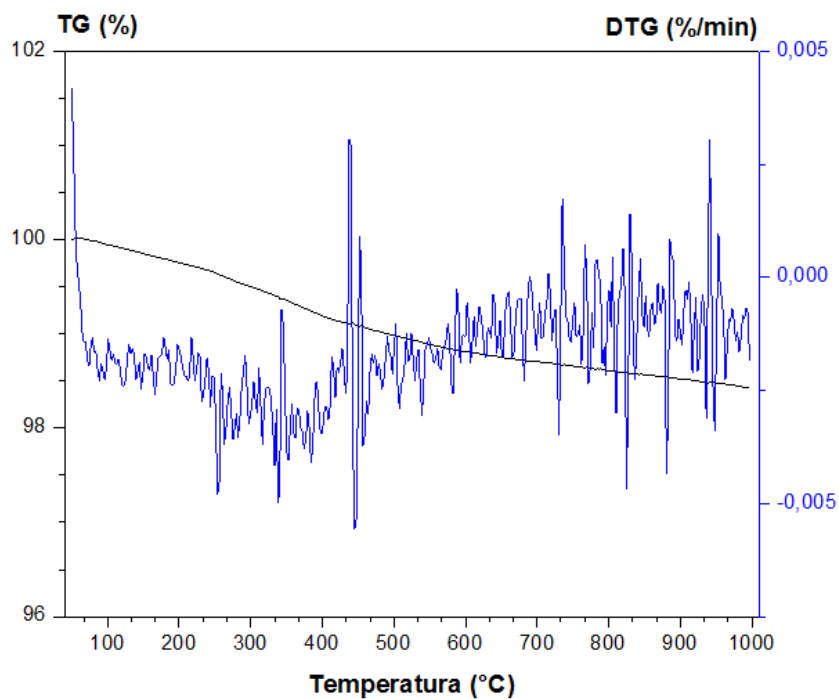


Figura 4.4: Análise termogravimétrica de MoxB.

4.3 Caracterização por difração de raios X

Os difratogramas dos pós obtidos foram comparados com a base de dados do ICDD e todos os picos de difração foram identificados como sendo da fase cúbica (ICDD 00-052-1770), denominadas por α e da fase ortorrômbica (ICDD 00-052-0141) identificada por β do sistema BZN. Os picos sem designação remetem-se a compostos intermediários formados pelo bismuto, nióbio e zinco devido ao aumento gradual da temperatura de calcinação.

A caracterização por difração de raios X dos pós cerâmicos calcinados da síntese A pode ser visualizada na Figura 4.5 Em 700°C observa-se uma estrutura de baixa cristalinidade com picos pouco intensos de fase cúbica e ortorrômbica. Nas temperaturas de 800 e 900°C verifica-se em 27,5°C a definição e permanência de um pico intenso identificado pela fase cúbica, porém em uma estrutura majoritariamente ortorrômbica.

A Figura 4.6 revela os difratogramas obtidos com a calcinação dos pós obtidos na SintB. Verifica-se que em 700°C a presença da fase cúbica e ortorrômbica é identificada por picos pouco intensos e indefinidos. Em 800°C observa-se uma transformação de fase constante entre 25 e 30°. Verifica-se a formação e a evolução de fases cristalinas com o aumento da temperatura de calcinação. Em 900°C detectou-se a presença de um pico de grande intensidade da fase cristalina cúbica, porém a presença da estrutura ortorrômbica ainda é visível, revelando uma incompleta cristalização.

As análises por difratometria dos pós calcinados pelas sínteses químicas com auxílio do processador ultrassônico não apresentaram diferenças entre as fases formadas nas três temperaturas de calcinação estudadas. Pela quantidade estequiométrica a fase- α $\text{Bi}_2(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})_2\text{O}_7$ com estrutura cúbica era esperada de ser a fase majoritária, porém, como ocorreu a presença da fase- β $\text{Bi}_{1,5}\text{ZnNb}_{1,5}\text{O}_7$ com estrutura ortorrômbica além de outras fases, diferentes tempos de calcinação e temperaturas devem ser investigadas para complementar o estudo da cerâmica BZN obtida.

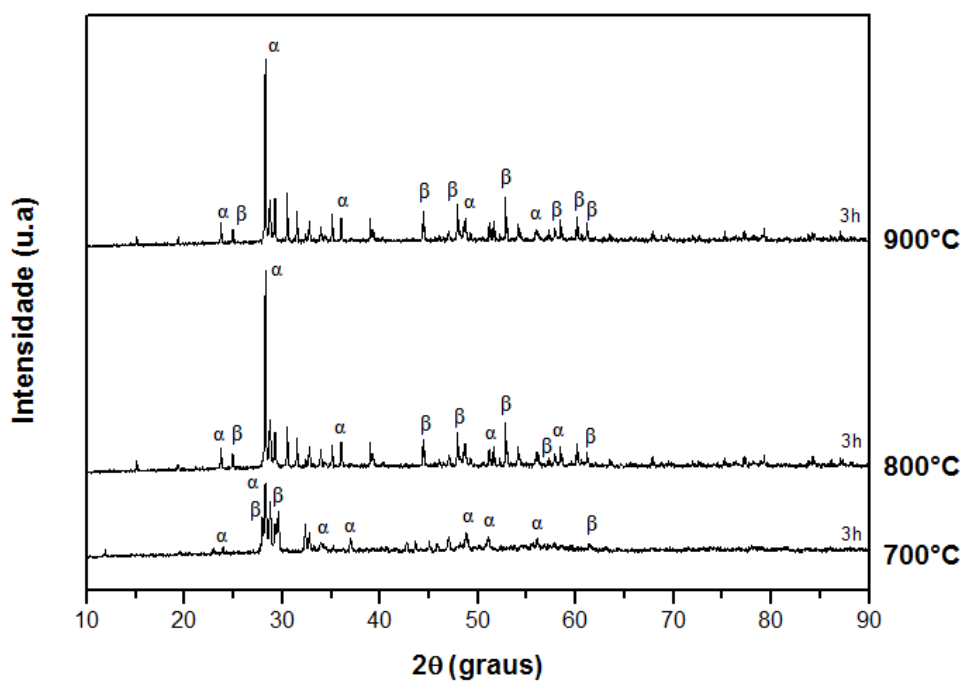


Figura 4.5: Difratogramas de raios X após as calcinações do pó obtido pela síntese A.

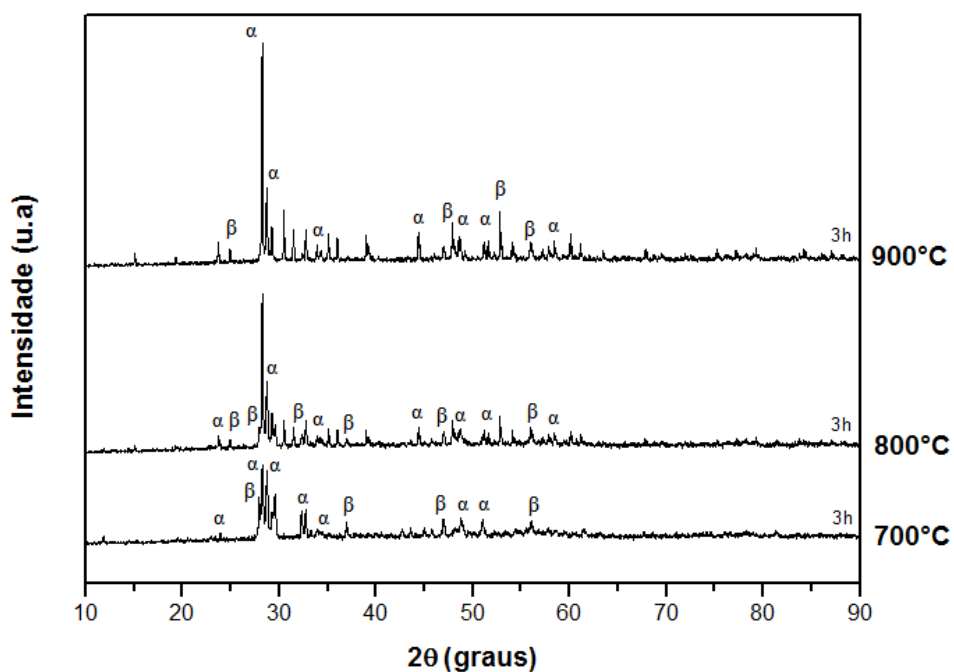


Figura 4.6: Difratogramas de raios X após as calcinações do pó obtido pela síntese B.

A caracterização por difração de raios X dos pós cerâmicos MoxA e MoxB calcinados e obtidos através da mistura de óxidos pelo processamento via ultrassom pode ser visualizada na Figura 4.7 e 4.8 respectivamente.

Na amostra MoxA o pó BZN exibiu uma transformação de fase progressiva à medida que a temperatura de calcinação é elevada. Em 700°C verifica-se a predominância de picos ortorrômnicos que aos poucos vão se transformando em uma estrutura cúbica ao atingir 900°C. Em 1000°C observa-se picos bem definidos da fase cristalina pretendida e outros de baixa intensidade da fase ortorrômbrica.

Na amostra MoxB observou-se pouca interferência da temperatura de calcinação nos difratogramas. Os picos permaneceram praticamente inalterados e não houve mudança de fases ou definição de picos com o aumento da temperatura.

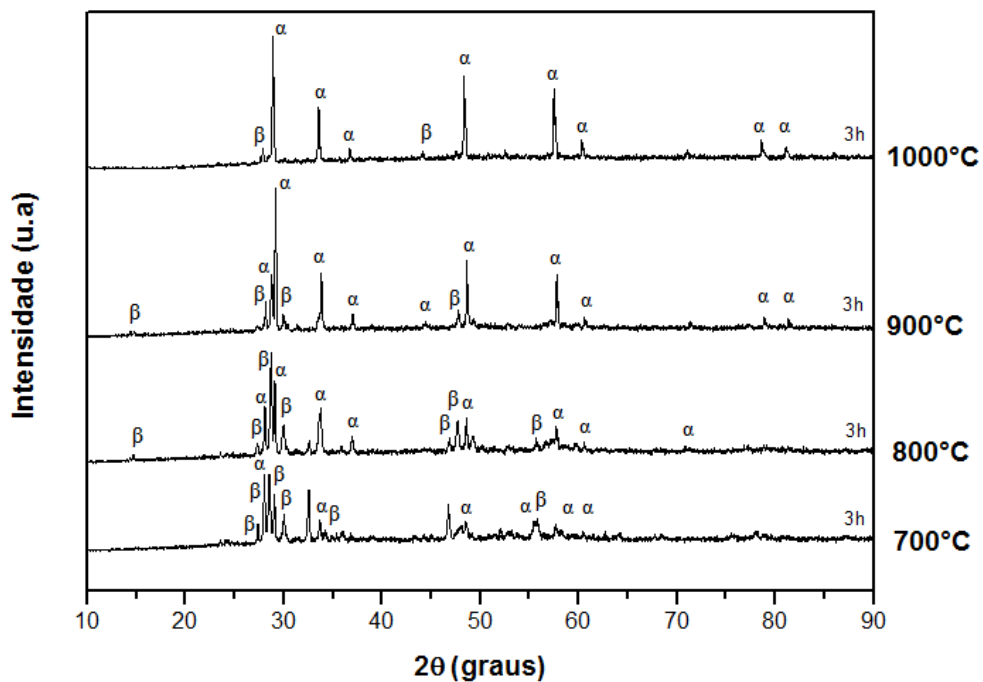


Figura 4.7: Difratogramas de raios X após as calcinações do pó obtido pela MoxA.

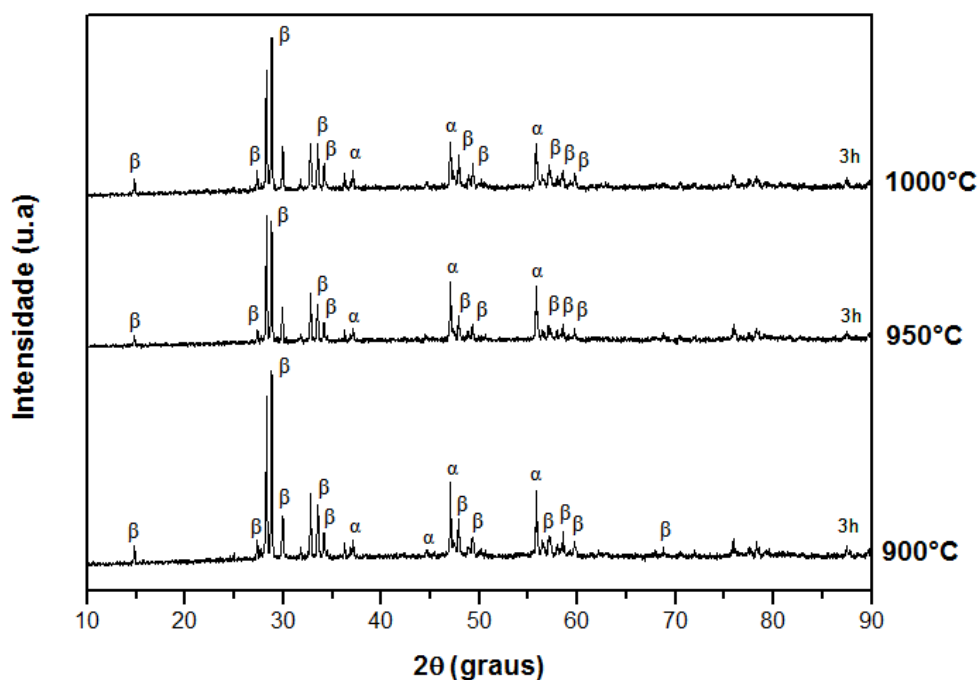


Figura 4.8: Difratoogramas de raios X após as calcinações do pó obtido pela MoxB.

Nos pós processados via ultrassom a evolução dos compostos até a formação quase completa da fase- α foi observada somente na amostra MoxA. O procedimento adotado para esta amostra teve parâmetros de potência de ultrassom variando de 40 a 60% com tempo de processo de 15 min, enquanto que a amostra MoxB foi submetida a potência de 50% por 3 minutos. O tempo de processamento parece ter forte influência na mistura dos pós óxidos precursores e favoreceu a obtenção da fase- α .

A Figura 4.9 revela a caracterização por difração de raios X dos pós cerâmicos calcinados obtido através da mistura de óxidos por moinho de alta energia. Em 900°C é observado uma predominância de fase ortorrômbica, característica que se manteve no difratograma realizado após uma calcinação a 950°C pelo tempo de 2h. A fase cúbica é encontrada após uma calcinação de 950°C pelo tempo de 3h, onde picos observados em temperaturas mais baixas foram definidos e intensificados, revelando a dependência da fase com o tempo de calcinação. Em 1000°C, novamente, verifica-se predominância da fase ortorrômbica. A formação desta fase foi favorecida pela exposição a maior temperatura e tempo de tratamento térmico.

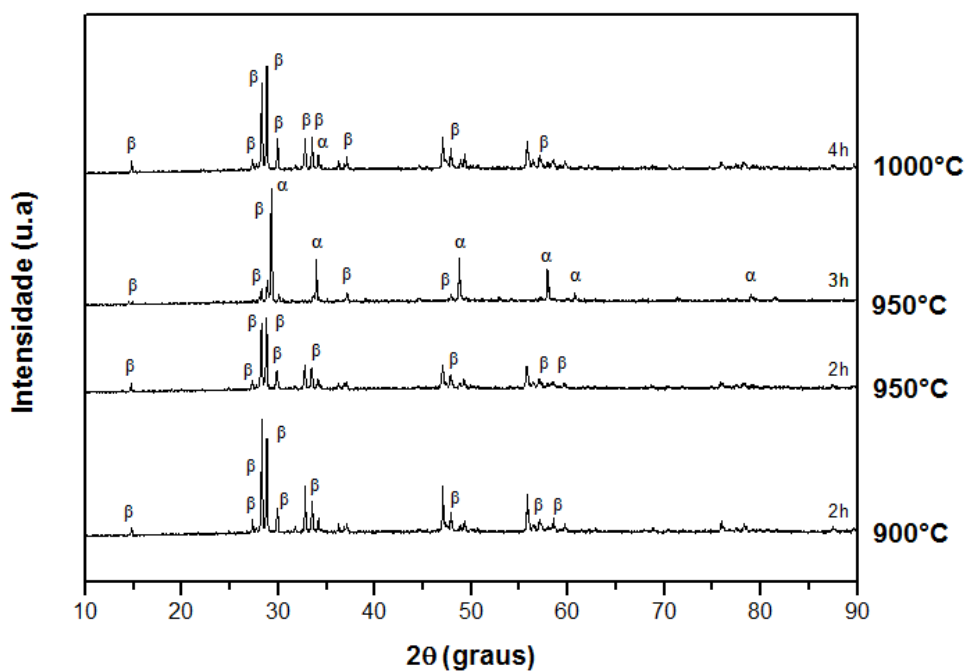


Figura 4.9: Difratogramas de raios X após as calcinações do pó obtido por MAE.

4.4 Tamanho do cristalito calculado

O tamanho do cristalito calculado pela equação de Scherrer em função da temperatura de calcinação para as amostras SintA e SintB está contido na Figura 4.10. Os valores dos tamanhos de cristalitos da fase alfa de estrutura cúbica variaram entre 55 a aproximadamente 145 nm e os cristalitos da fase beta de estrutura ortorrômbica variam entre 69 e 103 nm.

Verifica-se que para os procedimentos adotados na SintA e na SintB, o menor tamanho de cristalito foi obtido na menor temperatura de calcinação, 700°C, tanto para a fase alfa quanto para a fase beta. O tamanho do cristalito aumentou com a temperatura de calcinação de forma gradual para SintB, porém a SintA apresentou um aumento na temperatura de calcinação de 800°C do tamanho do cristalito, o qual foi calculado em aproximadamente 112 nm e estabilizou este tamanho com o aumento da temperatura para 900°C.

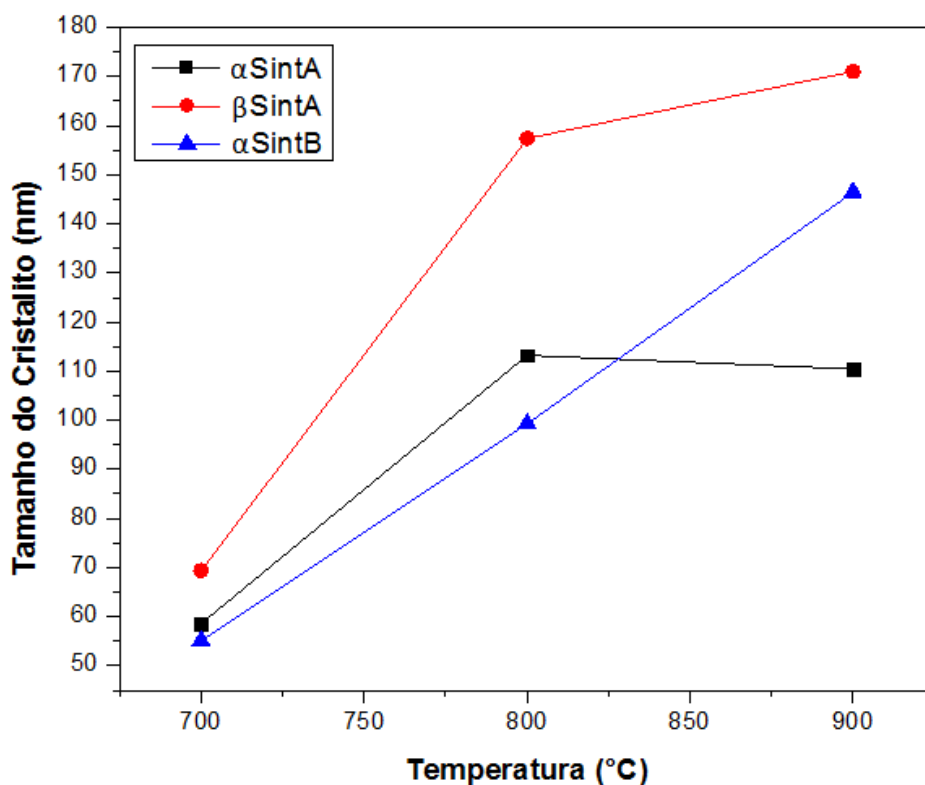


Figura 4.10: Variação do tamanho de cristalito em função da temperatura de calcinação para SintA, SintB.

A Figura 4.11 apresenta a influência da temperatura de calcinação no tamanho do cristalito obtido através dos métodos aplicados na mistura dos óxidos com auxílio do ultrassom, amostras MoxA e Mox, e para amostra homogeneizada em moinho, MAE.

Analisando a amostra MoxA verifica-se que em 700°C o menor tamanho de cristalito para ambas as fases identificadas por DRX, 70nm para a fase alfa e 50 nm para a fase beta. No intervalo entre 700 a 900°C este tamanho aumenta e/ou diminui com o aumento da temperatura de calcinação. Em 1000°C, o tamanho decresce e torna-se apenas um pouco maior do que o tamanho encontrado em 700°C para ambas as fases.

Para a amostra MoxB observa-se um comportamento semelhante para as fases alfa e beta, porém os valores obtidos para a fase alfa são menores, variando na faixa de 56 a 64 nm. Os tamanhos obtidos para a fase beta da amostra MoxB, como observado na amostra MoxA, encontra-se em uma faixa estreita de tamanhos, entre 91 e 103 nm.

O procedimento adotado para a amostra MAE resultou em maiores tamanhos de cristalitos calculados. Esta amostra foi a única para a qual o método de ultrassom não foi adotado.

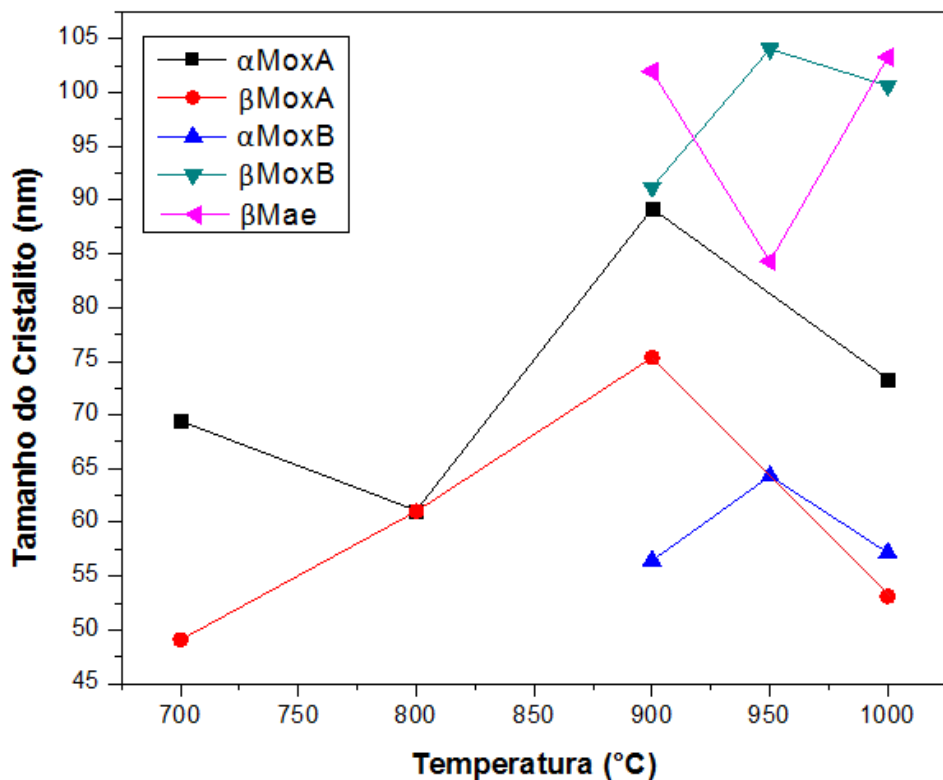


Figura 4.11: Variação do tamanho de cristalito em função da temperatura de calcinação para as mistura de óxidos.

Comparando os resultados, observa-se que os procedimentos adotados em MAE e MoxB promoveram um menor intervalo de valores para o tamanho de cristalito, enquanto em SintA, SintB e MoxA foi verificado um intervalo maior. Em todos os casos, o menor tamanho de cristalito foi obtido a uma menor temperatura de calcinação.

4.5 Análise semiquantitativa dos elementos químicos por EDX

A Tabela 4 indica a composição química do BZN em sua fase alfa de estrutura cúbica ($\text{Bi}_{1,5}\text{ZnNb}_{1,5}\text{O}_7$) e beta de estrutura ortorrômbica ($\text{Bi}_2(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})_2\text{O}_7$).

Tabela 4: Composição química das fases cúbica e ortorrômbica do BZN.

α – BZN (cúbica)		β – BZN (ortorrômbica)	
Composto	Peso (%)	Composto	Peso (%)
BZN	100	BZN	100
Bi _{1,5}	49,74	Bi ₂	59,93
Nb _{1,5}	22,11	Nb _{4/3}	17,76
Zn	10,38	Zn _{2/3}	6,25
O ₇	17,77	O ₇	16,06

A Tabela 5 apresenta os resultados obtidos após a análise de EDX dos pós da SintA e SintB, após as etapas de secagem dos precipitados e calcinação.

Tabela 5: Resultados do EDX para as amostras SintA e SintB.

Composto	Peso (%)				
	SintA (seco)	SintA (700°C)	SintB (seco)	SintB (700°C)	SintB (900°C)
BZN	100	100	100	100	100
Bi	55,6	56,7	53,0	55,0	59,2
Nb	22,5	23,1	25,4	21,9	22,6
Zn	1,7	1,9	1,2	1,4	1,8
O	20,2	18,4	20,5	21,7	16,4

Os pós sintetizados secos de SintA e SintB não possuem a quantidade esperada de cada elemento químico nas composições, uma vez que estes pós ainda não foram calcinados para a obtenção da fase e encontram-se amorfos. Para o pó calcinado em 700°C da SintA, houve um pequeno aumento na porcentagem de bismuto, nióbio e zinco quando comparado ao pó seco, porém as quantidades não são características da fase alfa ou beta. Este resultado era esperado devido ao difratograma previamente apresentado (Figura 4.5), onde a ocorrência das duas fases cristalina alfa e beta persistem até mesmo em temperaturas superiores. Analisando os resultados da amostra SintB, é constatado que a formulação segue uma tendência à estrutura ortorrômbica, indicado pelo aumento da porcentagem de bismuto e redução de oxigênio. Porém,

conforme visto no difratograma a amostra apresentou a presença das duas fases cristalinas com um pico intenso de fase alfa (Figura 4.6).

Para as cinco amostras analisadas foi observada uma diminuição do elemento zinco. A quantidade em peso percentual de Zn ficou bem abaixo da quantidade estequiométrica conferida no início do processo e não corresponde aos valores estimados para as duas composições majoritárias identificadas no material cerâmico formado.

4.6 Análise das micrografias (MEV)

As micrografias dos pós obtidos pelas sínteses químicas por coprecipitação são mostradas na Figura 4.12. A amostra da síntese A (Figura 4.12a e 4.12b) e da síntese B (Figura 4.12c e 4.12d) calcinadas em 700 °C apresentaram aglomerados de nanopartículas. A comparação destas amostras calcinadas em 700 °C parece não indicar uma notória diferença no formato e no tamanho das partículas devido aos diferentes parâmetros utilizados no processamento ultrassônico. Os aglomerados apresentam-se porosos e fracamente unidos pelas partículas nanométricas. As partículas são de tamanhos uniforme e homoganeamente distribuídas. A Figura 4.12(e) e 4.12(f) mostram micrografias do pó produzido pela síntese B e calcinado em 900°C. É possível a observação de partículas micro e submicrométricas de formato arredondado, aglomeradas e inicialmente coalescidas. As partículas possuem uma grande uniformidade de tamanhos e estão situadas em uma estreita faixa de tamanhos abaixo de 1,5 µm. O aumento de temperatura provocou um aumento nas partículas e no estado de aglomeração, fato que pode ser observado comparando-se a amostra SintB calcinada em 700 °C (Figura 4.12d) e a amostra SintB calcinada em 900 °C (Figura 4.12f). As imagens resumem, independente da temperatura de tratamento térmico e da síntese utilizada o tipo de partícula e grau de aglomeração que constituem os pós estudados. O estado de aglomeração observado nos pós das sínteses realizadas pode estar relacionado com a alta energia superficial das partículas que contribuem para o seu agrupamento. A temperatura de calcinação a qual o pó é submetido também tende a aumentar a união dos aglomerados formados. Apesar da junção característica observada das partículas dos pós, os aglomerados aparentam certa porosidade que tende a facilitar a sua quebra nas etapas posteriores de processamento cerâmico, como a compactação.

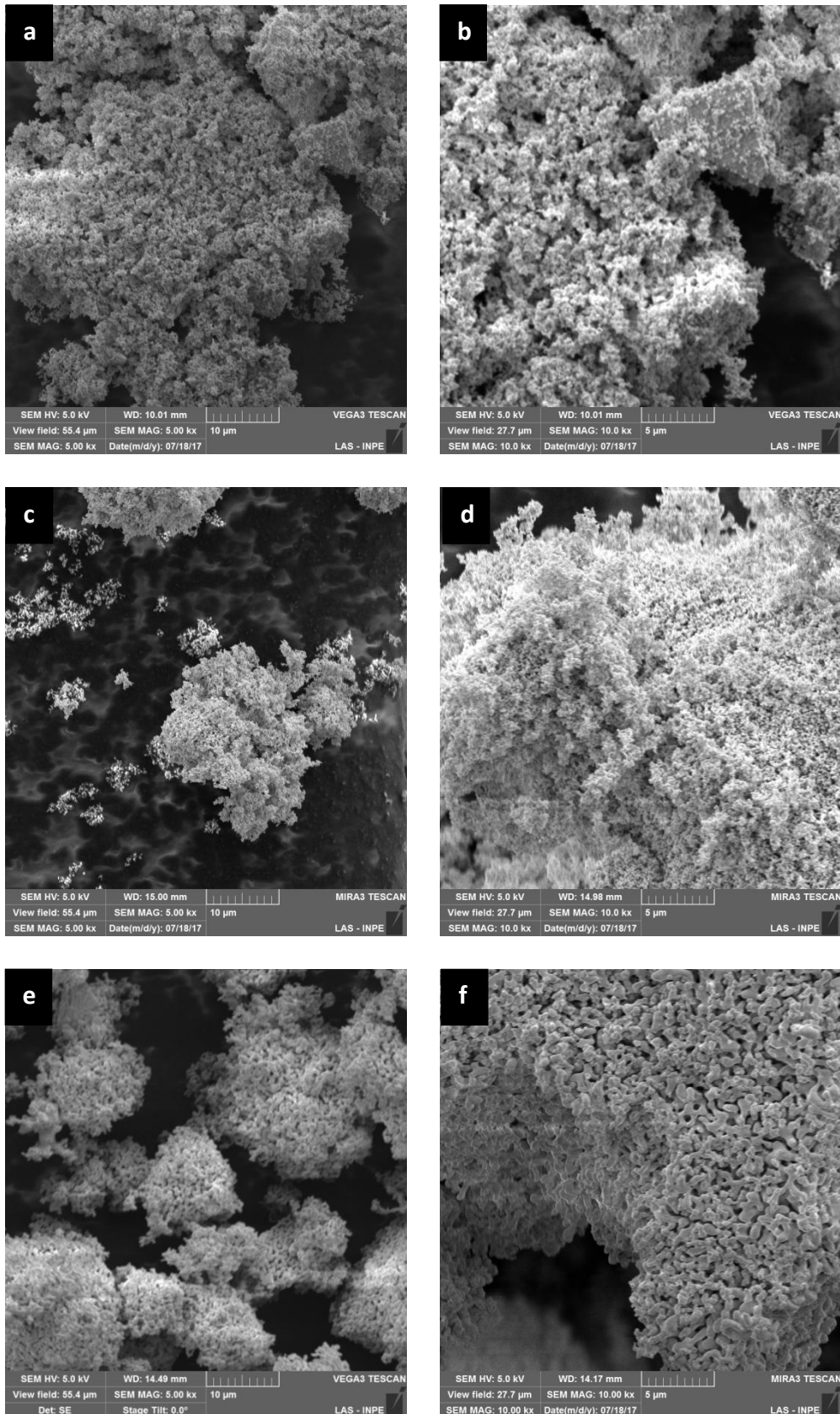


Figura 4.12: Micrografias das amostras calcinadas do pó BZN: SintA-700°C 5kX (a) e 10kX (b); SintB-700°C 5kX (c) e 10kX (d); SintB-900°C 5kX (e) e 10kX (f).

5. CONCLUSÃO

Este projeto de iniciação científica empregou o método de processamento ultrassônico para a obtenção de pós cerâmicos do sistema niobato de bismuto e zinco (BZN). Na utilização do método de ultrassom na síntese química do BZN foi verificado que resultou na formação de partículas nanométricas com grande uniformidade. Os pós processados se apresentaram na forma de aglomerados porosos. O aumento da temperatura de calcinação influenciou no aumento das partículas, como pode ser observado para a amostra do pó produzido pela síntese B e calcinado em 900 °C, que apresentou tamanhos de partículas abaixo de 1,5 µm. A complementação da pesquisa, com diferentes parâmetros e reagentes para minimizar o estado de aglomeração, é necessária para o melhor controle da formação de aglomerados e a obtenção de nanopartículas.

A quantidade de zinco foi medida pela análise de EDX e teve um valor bem abaixo do esperado e necessário para formar as composições desejadas. Este fato pode ter influenciado no resultado do niobato de bismuto e zinco obtido.

Quanto as fases cristalinas identificadas o pó óxido misturado via ultrassom MoxA apresentou a formação da fase- α . Os parâmetros de processamento adotados para esta amostra, de potência, e principalmente de tempo de processo de 15 min, enquanto que a amostra MoxB foi submetida durante 3 minutos, influenciou na mistura dos pós óxidos precursores e favoreceu a obtenção da fase- α por posterior reação no estado sólido, na etapa de calcinação. As análises por difratometria dos pós calcinados sintetizados por rota química com auxílio do processador ultrassônico não apresentaram diferenças entre as fases formadas nas temperaturas de calcinação estudadas. As composições identificadas foram a $\text{Bi}_2(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})_2\text{O}_7$ (fase- α com estrutura cúbica) e a $\text{Bi}_{1,5}\text{ZnNb}_{1,5}\text{O}_7$ (fase- β com estrutura ortorrômbica).

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] Suslick, K. S.; Fang, M. M.; Hyeon, T.; Mdleleni, M. M. Applications of sonochemistry to materials synthesis. *Sonochemistry and Sonoluminescence*, v. 524, p. 291-320, 1999.
- [2] Cabanas-Polo, Suslick, K. S.; Sanchez-Herencia, A. J. Effect of reaction conditions on size and morphology of ultrasonically prepared Ni(OH)₂ powders. *Ultrasonics Sonochemistry*, v. 18, p. 901-906, 2011.
- [3] Okay H.; Bayramoglu M.; Oksuzomer M. F. Ce_{0.8}Sm_{0.2}O_{1.9} synthesis for solid oxide fuel cell electrolyte by ultrasound assisted co-precipitation method. *Ultrasonics Sonochemistry*, v. 20, n. 3, p. 978–983, 2013
- [4] W. Ren, S. Trolier-McKinstry, C.A. Randall, T.S. ShROUT, Bismuth zinc niobate pyrochlore dielectric thin films for capacitive application, *Journal of Applied Physics* 89 (2001) 767–774.
- [5] Wei, J. Z.; Zhang, L. Y.; Yao, X. Melting properties of Bi₂O₃-ZnO-Nb₂O₅-based dielectric ceramics. *Journal of the American Ceramic Society*, v. 82, n. 9, p. 2551-2552, 1999.
- [6] Du, H.; Yao, X. Effects of Sr substitution on dielectric characteristics in Bi_{1.5}ZnNb_{1.5}O₇ ceramics. *Materials Science Engineering*, v. B99, p. 437-440, 2003.
- [7] Suslick, K. *Sonochemistry*. *Science*, 247(4949), pp.1439-1445, 1990.
- [8] Bang, J. and Suslick, K. Applications of Ultrasound to the Synthesis of Nanostructured Materials. *Advanced Materials*, 22(10), pp.1039-1059, 2010.
- [9] Xu, B.W. Zeiger, K.S. Suslick, *Chem. Soc. Rev.* 42 (2013) 2555. Swatilekha Ghosha, Sagar Mitrab, Prabeer Barpandaa,. “Sonochemical Synthesis of Nanostructured Spinel Li₄Ti₅O₁₂ Negative Insertion Material for Li-ion and Na-ion Batteries
- [10] Swatilekha Ghosha, Sagar Mitrab, Prabeer Barpanda, Sonochemical Synthesis of Nanostructured Spinel Li₄Ti₅O₁₂ Negative Insertion Material for Li-ion and Na-ion Batteries
- [11] Lorimer, J. P. In *Sonochemistry: the uses of ultrasound in chemistry*. Mason, T. S., Ed.; The Royal Society of Chemistry; Cambridge, 1990, cap. 2, p. 9.

- [12] Mason T. J.; Lormier, J. P. Sonochemistry: theory, applications and uses of ultrasound in chemistry, Chichester: Ellis Horwood, 1988.
- [13] Marco Antonio Utrera Martines, Marian Rosaly Davolos e Miguel Jafelicci Júnior. O Efeito do Ultrassom em Reações Químicas. Instituto de Química - Universidade Estadual Paulista - UNESP - CP 355 - 14801-970 - Araraquara – SP (1999)
- [14] Suslick, K. S., Price, G. J.; Applications of Ultrasound to Materials Chemistry, Annual Reviews Materials Science, Vol. 29, p. 295-326, 1999.
- [15] Costa, Bruna Carolina. Processamento Sonoquímico de Materiais Mesoestruturados de Óxido de Zinco Dopados com Terras Raras. S. 2014. 108 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Ciência e Tecnologia de Materiais, Universidade Estadual Paulista, Bauru, 2014
- [16] Mason T. J.; Lormier, J. P. An introduction to sonochemistry, Endeavour, New Series, Vol. 13, p. 123-128, 1989
- [17] Shabana, S., Sonawane, S., Ranganathan, V., Pujjalwar, P., Pinjari, D., Bhanvase, B., Gogate, P. and Ashokkumar, M. Improved synthesis of aluminium nanoparticles using ultrasound assisted approach and subsequent dispersion studies in di-octyl adipate. Ultrasonics Sonochemistry, 36, pp.59-69, 2017
- [18] Suslick, K. and Doktycz, S. ChemInform Abstract: The Sonochemistry of Zn Powder. ChemInform, 20(24), 1989.
- [19] Hamid Reza Ghorbani, Ferdos Parsa Mehr, Hossein Pazoki and Behrad Mosavar Rahmani. Synthesis of ZnO Nanoparticles by Precipitation Method. Oriental Journal of Chemistry. Vol. 31, No. (2), p. 1219-1221 (2015)
- [20] Nazari, M., Ghasemi, N., Maddah, H. and Motlagh, M. Synthesis and characterization of maghemite nanopowders by chemical precipitation method. Journal of Nanostructure in Chemistry, 4(2), 2014.
- [21] Haas, P. A., Gel processes for preparing ceramics and glasses, Chenu Eng. Prog., 85(4), p. 44-52, (1989).
- [22] Shubert, H.; Petzow, G., "Preparation and Characterization of Ceramic Powders ", in Advanced Ceramics IH, Edited by Shigueyuki Somiya, p. 45-56 (1990).

- [23] Wei J, Zhang L, Yao X. Melting Properties of Bi₂O₃-ZnO-Nb₂O₅-Based Dielectric Ceramics. *Journal of the American Ceramic Society*. (1999)
- [24] Ye, Z. Handbook of advanced dielectric, piezoelectric and ferroelectric materials. Cambridge, England: Woodhead Pub. and Maney Pub. on behalf of The Institute of Materials, Minerals & Mining, 2008.
- [25] Levin, I.; Amos, T. G.; Nino, J. C.; Vanderah, T. A.; Randall, C. A.; Lanagan, M. T. Structural study of an unusual cubic pyrochlore Bi_{1.5}Zn_{0.92}Nb_{1.5}O_{6.92}. *Journal of Solid State Chemistry*, v. 168, p. 69-75, 2002.
- [26] Wang H, Structure, phase relations and dielectric properties of Bi₂O₃-ZnO-Nb₂O₅ based ceramics, PhD Thesis, Xi'an Jiaotong University, 1998.
- [27] Wang X L *et al.* Structure, phase transformation and dielectric properties of pyrochlores containing bismuth, *J Am Ceram Soc*, 80(10), 2745-2748, 1997.
- [28] da Silva, S. and Zanetti, S. Bismuth zinc niobate pyrochlore Bi_{1.5}ZnNb_{1.5}O₇ from a polymeric urea-containing precursor. *Materials Chemistry and Physics*, 93(2-3), pp.521-525, 2005.