



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

Julho de 2018

RESUMO

Diferente das técnicas convencionais de sintetização, o método da ultrassonificação propõe a inserção de ondas ultrassônicas de alta frequência em sistemas químicos. A propagação do ultrassom no líquido se baseia em ciclos alternados de compressão e rarefação, que conduz às etapas da cavitação: formação, crescimento e colapso de microbolhas. A dissipação da energia oferecida pelo colapso das bolhas reage parcialmente o sistema, facilitando a síntese final e reduzindo a temperatura e o tempo de tratamento térmico, quando comparado ao não uso do ultrassom. Neste trabalho é apresentada a sintetização de pós de niobato de bismuto e zinco utilizando o método da ultrassonificação. 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 devido às suas propriedades elétricas de grande interesse tecnológico como 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-alfa com estrutura cúbica – $\text{Bi}_{1,5}\text{ZnNb}_{1,5}\text{O}_7$ e outra, fase-beta 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 cubica 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. A síntese foi realizada utilizando os precursores hidróxido de nióbio, nitrato de bismuto e acetato de zinco. Uma mistura de óxidos comerciais através do método convencional utilizando o moinho de bolas foi realizada de forma a comparar os resultados com o uso do ultrassom. A síntese química por coprecipitação resultou na formação de partículas submicrométricas e nanométricas com certa uniformidade, indicando que os parâmetros adotados no ultrassom foram efetivos para diminuição da escala. Os pós processados por moinho de alta energia se apresentaram na forma de aglomerados porosos, sem alteração morfológica quanto as fases pretendidas. Foi verificada a ocorrência de formação de partículas submicrométricas e nanométricas. As análises por difratometria dos pós calcinados verificou a coexistência das fases nas amostras estudadas: fase alfa com estrutura cúbica e a fase beta com estrutura ortorrômbica, além de grande de concentração residual de bismuto. Diferente do esperado, o aumento da temperatura de calcinação não promoveu a transformação gradual de fase. 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.

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. Mistura de óxidos α-BZN e β-BZN através do moinho de alta energia	10
3.3 Identificação das fases cristalinas por DRX	12
3.4 Espectroscopia por energia dispersiva de raios X (EDX)	12
3.5 Análise dos pós por microscopia eletrônica de varredura (MEV)	13
4. RESULTADOS	14
4.1. Perda de massa dos pós obtidos por síntese química e mistura em moinho	14
4.2 Caracterização por difratometria de raios X	15
4.2.1. Identificação das fases cristalinas por metodologia de obtenção do pó	16
4.2.2. Comparação das fases cristalinas em relação à temperatura de calcinação	20
4.3 Análise semiquantitativa dos elementos químicos por EDX	22
4.4 Análise da morfologia dos pós por MEV	24
5. CONCLUSÃO	28

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1: Configuração típica do uso do ultrassom com imersão direta da ponta ultrassônica no experimento	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 através do moinho de alta energia	12
Figura 4.1: Gráfico da perda de massa dos pós SUF e SUC em função da temperatura de calcinação	14
Figura 4.2: Gráfico da perda de massa do pó α -MAE e β -MAE em função da temperatura de calcinação	15
Figura 4.3: Difrátogramas do pó SUF após a calcinação	16
Figura 4.4: Difrátogramas do pó SUC1000 após a calcinação	17
Figura 4.5: Difrátogramas do pó SUC8000 após a calcinação	18
Figura 4.6: Difrátogramas do pó α -MAE após a calcinação	19
Figura 4.7: Difrátogramas do pó β -MAE após a calcinação	20
Figura 4.8: Difrátogramas a 800°C das metodologias aplicadas	21
Figura 4.9: Difrátogramas a 950°C das metodologias aplicadas	22
Figura 4.10: Micrografias das amostras calcinadas do pó BZN: SUF 950°C (a) 5kX e (b)15kX; SUC8000 950°C (c) 5kX e (d)15kX	24
Figura 4.11: Micrografias das amostras calcinadas do pó BZN: SUC1000 700°C (a) 5kX e (b)15kX; SUC8000 700°C (c) 5kX e (d)15kX	25
Figura 4.12: Micrografias das amostras calcinadas do pó BZN: α -MAE 800°C (a) 5kX e (b)15kX; β -MAE 800°C (c) 5kX e (d)10kX	26

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 mistura dos pós α e β -MAE	11
Tabela 4: Composição química teórica das fases cúbica e ortorrômbica do BZN ...	22
Tabela 5: Resultados do EDX para as amostras calcinadas	23

LISTA DE SÍMBOLOS E SIGLAS

LABAS - Laboratório Associado de Sensores e Materiais

INPE - Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais

COCTE - 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

ICDD - International Centre for Diffraction Data

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].

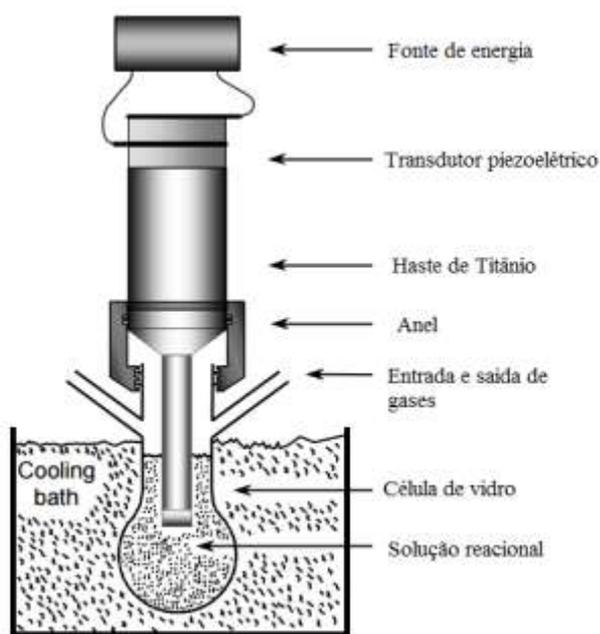


Figura 1.1: Configuração típica do uso do ultrassom com imersão direta da ponta ultrassônica no experimento. Imagem adaptada de [1].

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].

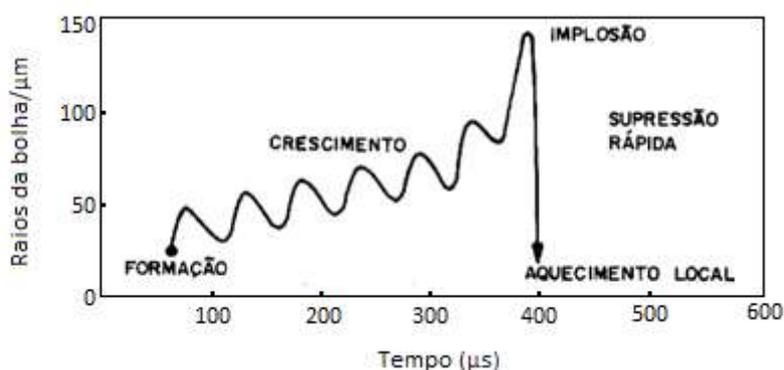


Figura 2.1: Crescimento e implosão de uma bolha em um sistema líquido.

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 piezelétrico conectado à 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
Aglomerção	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].

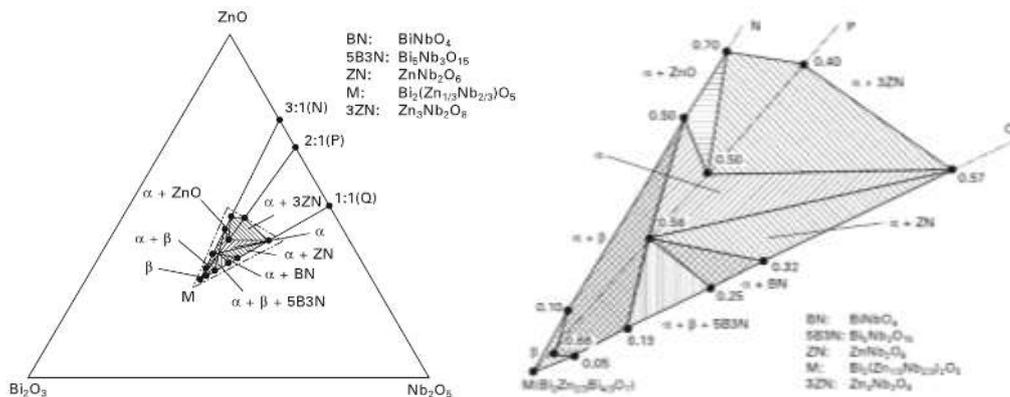


Figura 2.3: Diagrama de fases do sistema óxido nióbio-bismuto-zinco [24].

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].

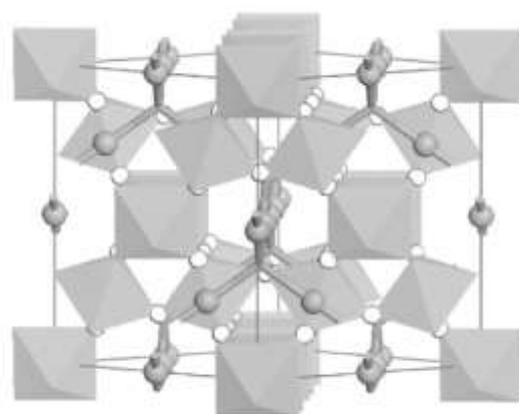


Figura 2.4: Estrutura BZN cúbico pirocloro [23].

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 a síntese do pó de $\text{Bi}_{1.5}\text{ZnNb}_{1.5}\text{O}_7$ (α -BZN) através de parâmetros pré-determinados 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)

Os reagentes foram diluídos em água deionizada com o auxílio de agitador magnético por 5 minutos. Sob ação do ultrassom, com uma amplitude de 60% e pulso

13:2, a solução de nitrato de bismuto foi homogeneizada por 4 minutos. Foram inseridos a solução o acetato de zinco e o hidróxido de nióbio, homogeneizados sob as mesmas condições de potência, pulso e tempo de ultrassom a cada inserção, adquirindo uma mistura em solução. Em seguida, inseriu-se lentamente à solução 40 ml 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 80% com pulso 13:2. Esta operação foi realizada em triplicata.

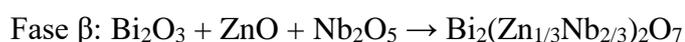
Ao final da reação, foi atribuído dois métodos para a separação de fases. No primeiro método, o de filtragem (SUF), o material foi submetido a três ciclos de lavagens utilizando água deionizada seguida de filtração a vácuo e a um ciclo utilizando álcool etílico na lavagem final. No segundo, com o auxílio da centrifuga (SUC1000 e SUC8000), as fases foram separadas por ação de forças rotacionais. Dois parâmetros foram adotados: 1000 rpm por 3 minutos e 8000 rpm por 5 minutos. Em ambos os casos, foi realizada duas lavagens com água deionizada e uma com álcool isopropílico.

O processo de secagem foi realizado em dessecador, onde o produto da síntese foi mantido por um tempo de 48h para promover total secagem. Os pós, diferenciados pelo método de separação de fases, foram calcinados nas temperaturas de 700, 800 e 950°C durante o tempo de 2h.

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

3.2. Mistura de óxidos α -BZN e β -BZN através do moinho de alta energia

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 moinho de alta energia (MAE). Os reagentes utilizados para a síntese de α -BZN e β -BZN pelo método de mistura de óxidos através do moinho de alta energia estão apresentados na Tabela 3.

Tabela 3: Reagentes empregados na mistura dos pós α e β -MAE

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

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 80°C . A calcinação do pó obtido foi realizada nas temperaturas de 800 e 950°C pelo tempo de 2h. A Figura 3.2 ilustra o procedimento adotado.

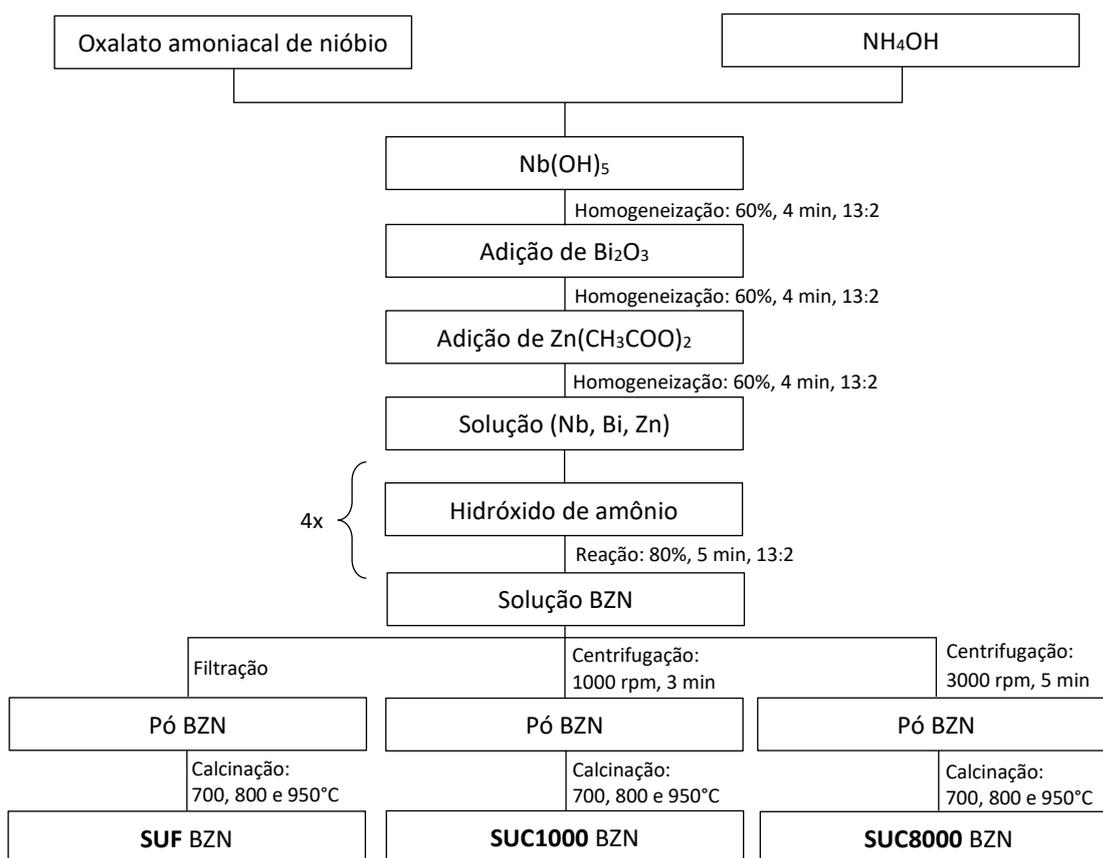


Figura 3.1: Fluxograma do processo de obtenção de α -BZN pelo método da precipitação com auxílio do processador ultrassônico.

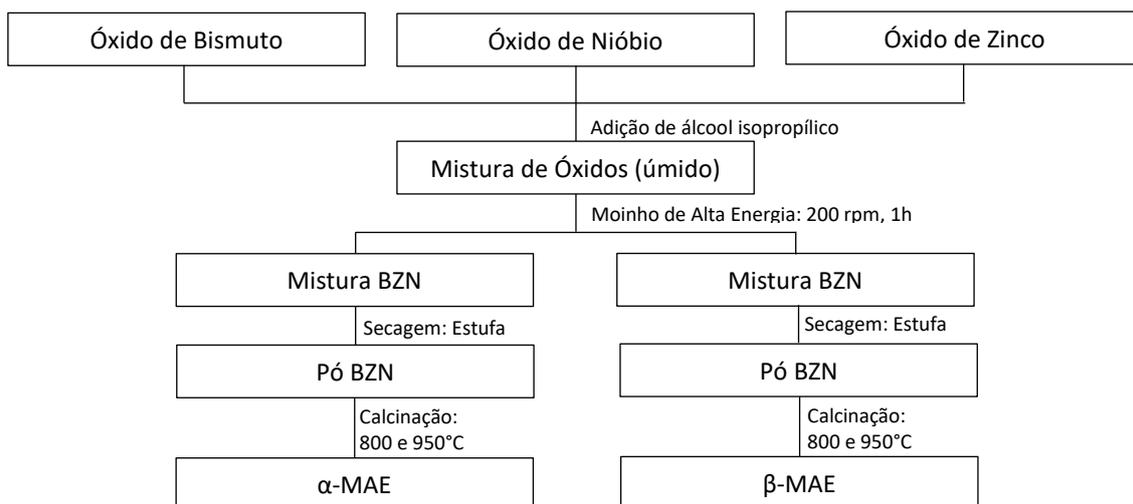


Figura 3.2: Procedimento empregado na síntese de BZN via mistura de óxidos através do moinho de alta energia.

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 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.

3.5 Análise dos pós por microscopia eletrônica de varredura (MEV)

As amostras foram analisadas por microscopia eletrônica de varredura utilizando um microscópio eletrônico de varredura por emissão de campo (FESEM) Tescan Mira3 alocados no LABAS/INPE, utilizado 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 e mistura em moinho

Após as etapas de filtração e lavagem dos precipitados, os dois materiais preparados foram secos e calcinados. A perda de massa foi realizada para verificar a eliminação ou a máxima diminuição de substâncias voláteis do material precipitado após a calcinação. As Figuras 4.1 e 4.2 apresentam os gráficos da Perda de Massa (%) *versus* Temperatura de calcinação (°C) para os pós estudados.

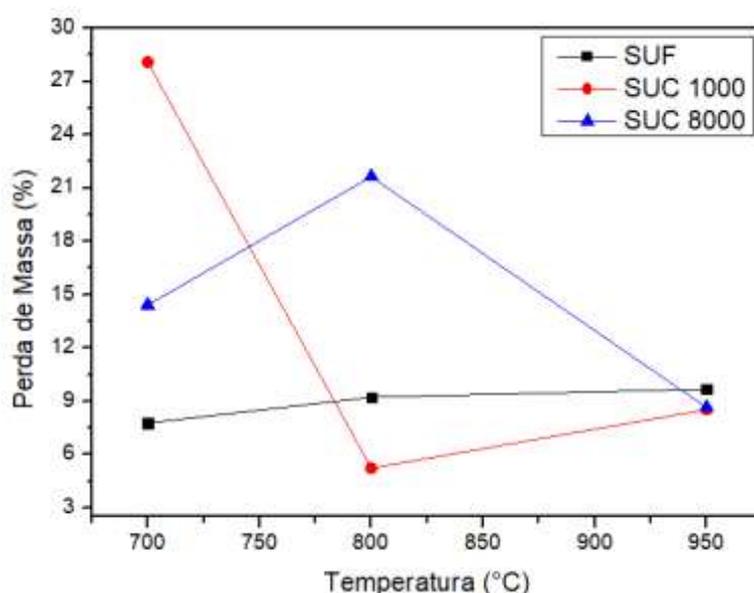


Figura 4.1: Gráfico da perda de massa dos pós SUF e SUC em função da temperatura de calcinação.

A partir da interpretação gráfica da Figura 4.1, é verificado que a perda de massa da amostra SUF se apresentou de forma linear com o acréscimo de temperatura de calcinação, com perdas inferiores a 10% e pouco crescentes. O par de amostras SUC não apresentou alguma homogeneidade quanto a perda de massa, sendo este ora maior, ora menor com o aumento da temperatura. A maior perda de massa foi atribuída ao pó SUC 1000, que apresentou um valor de 28,1% na temperatura de 700°C, enquanto a menor perda de massa foi verificada para a mesma amostra, com uma perda de 5,24% na temperatura de 800°C. Para o entendimento deste comportamento dos pós obtidos por rota química e centrifugação serão realizadas análises de TG/DSC em uma próxima etapa do projeto.

Quanto a perda de massa dos pós comerciais (Figura 4.2), na temperatura de 800°C, α -MAE obteve uma perda de massa de 1,30%, diferenciando-se do valor de 1,90% perdido pelo β -MAE. Já na temperatura de 900°C, o pó α -MAE obteve uma perda de 3,30% enquanto a amostra β -MAE apresentou uma perda de 2,25%. As amostras α -MAE e β -MAE apresentaram uma baixa perda de voláteis, crescentes com o aumento da temperatura de calcinação.

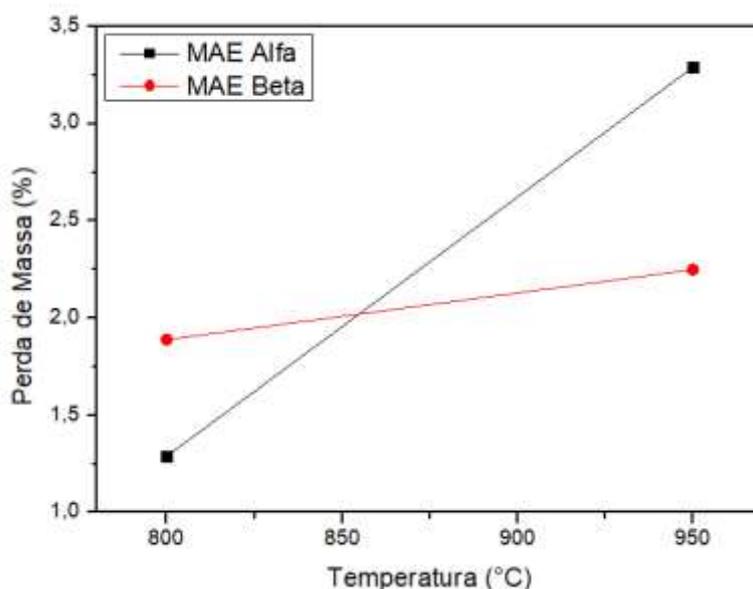


Figura 4.2: Gráfico da perda de massa do pó α -MAE e β -MAE em função da temperatura de calcinação.

4.2 Caracterização por difratometria de raios X

Os difratogramas obtidos foram comparados com a base de dados do ICDD. Todos os picos observados foram identificados como sendo da fase cúbica (ICDD 00-052-1770), denominadas por α e da fase ortorrômbica (ICDD 00-052-0141) identificadas por β do sistema BZN. Os picos sem designação são referentes a compostos intermediários formados pelo bismuto, nióbio e zinco devido ao aumento gradual da temperatura de calcinação, enquanto o composto BN se refere ao óxido de bismuto de nióbio $\text{Bi}(\text{NbO}_4)$ (ICDD 10-082-0348) e a designação B é referente ao óxido de bismuto (ICDD 01-076-2478).

4.2.1. Identificação das fases cristalinas por metodologia de obtenção do pó

A Figura 4.3 apresenta os difratogramas obtidos para a amostra SUF submetida a diferentes temperaturas de calcinação. Em 700°C verifica-se uma estrutura majoritariamente cúbica, porém, de picos pouco intensos e de baixa cristalinidade. É possível a identificação de picos referentes a fase ortorrômbica e bismuto, porção que não reagiu durante a síntese. Na temperatura de 800°C nota-se uma intensificação no pico em 28°, além de uma pequena definição no conjunto de picos. O difratograma obtido para a amostra calcinada em 950°C pouco se difere da temperatura anterior, apresentando, novamente, intensificação do pico e permanência das fases observadas.

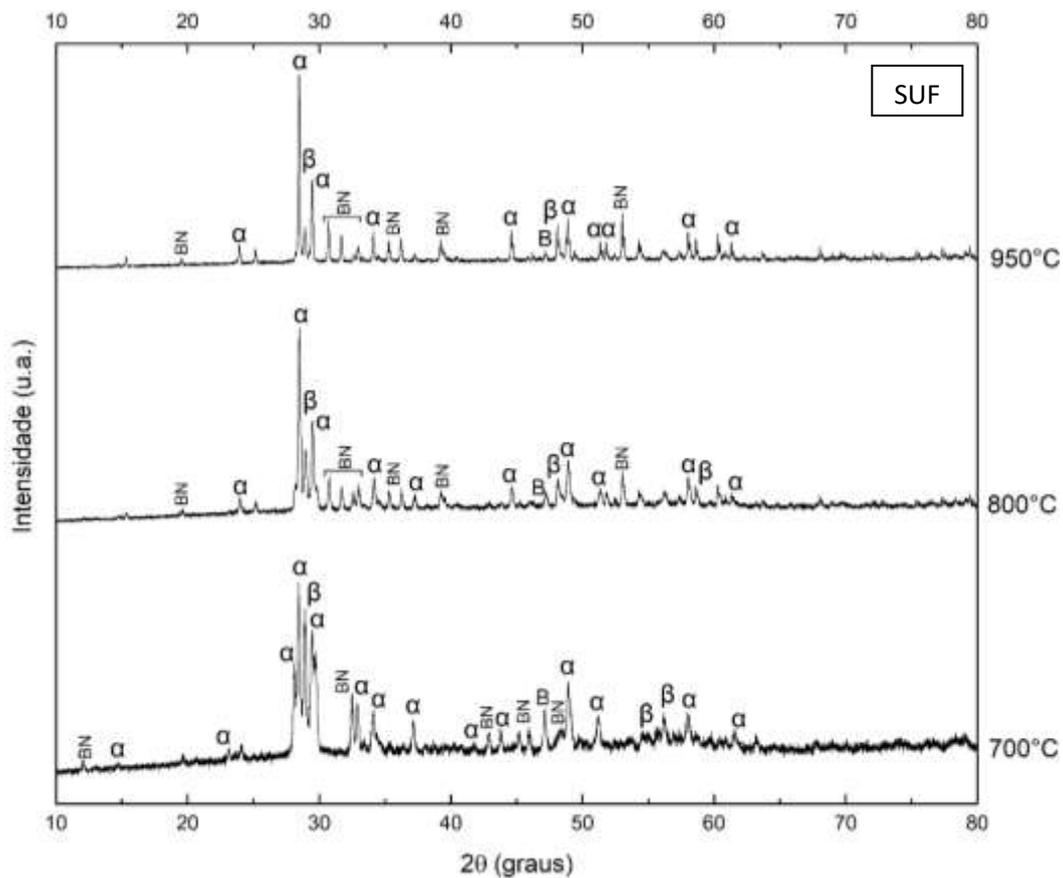


Figura 4.3: Difratogramas do pó SUF após a calcinação.

A caracterização por difração de raios-X do pó cerâmico calcinado obtido por centrifugação a 1000 rpm e 8000 rpm podem ser visualizadas na Figura 4.4 e 4.5, respectivamente.

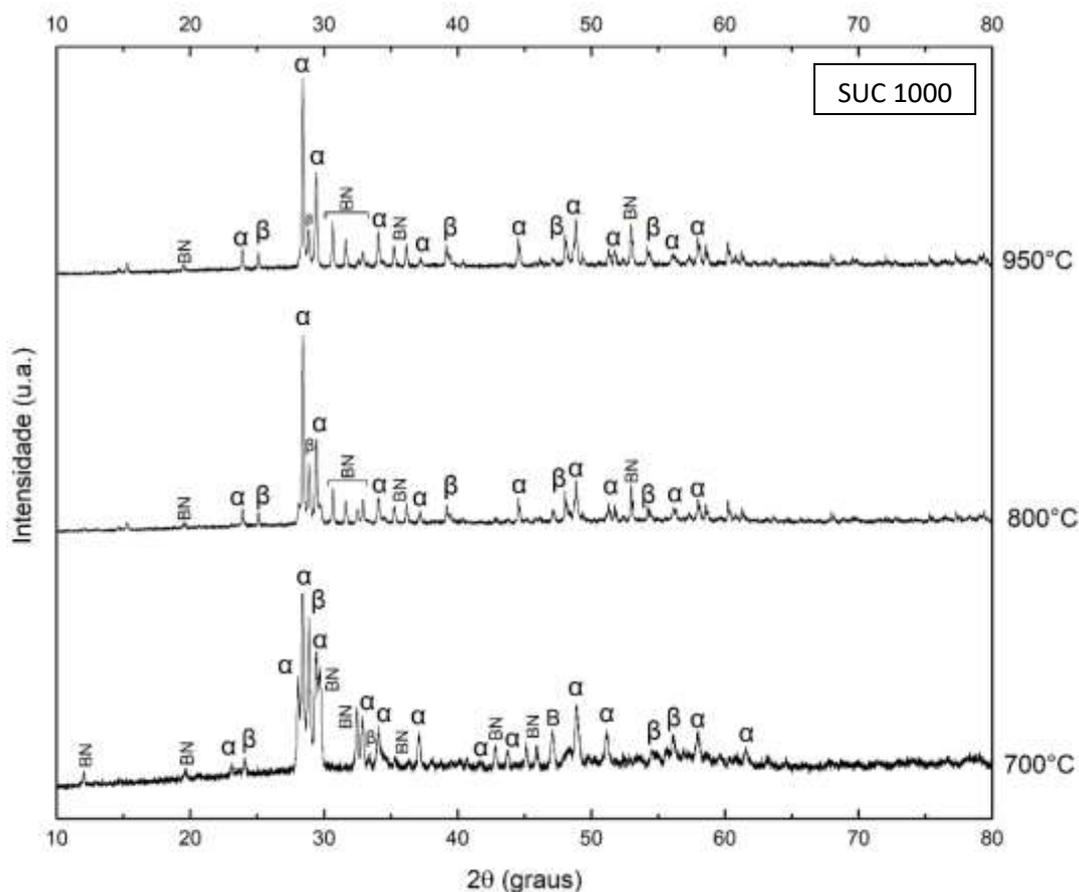


Figura 4.4: Difratogramas do pó SUC1000 após a calcinação.

Quanto ao uso da centrifuga como método eficiente para a separação de fases (líquida e sólido precipitado), não foi verificada grandes alterações nos difratogramas quanto aos parâmetros adotados: rotação por minuto e tempo. Para ambos os gráficos foi verificado em 700°C picos poucos definidos referentes às fases cúbica, ortorrômbica e do óxido de bismuto de nióbio (NB). Em 800°C foram verificadas as mesmas fases, porém, com picos mais definidos. Diferente do esperado, não foi verificada uma progressiva transformação de fase com o aumento da temperatura de calcinação, uma vez que a estrutura ortorrômbica permaneceu até mesmo em 950°C. Em todos os difratogramas pode ser observada a presença do óxido de bismuto e nióbio.

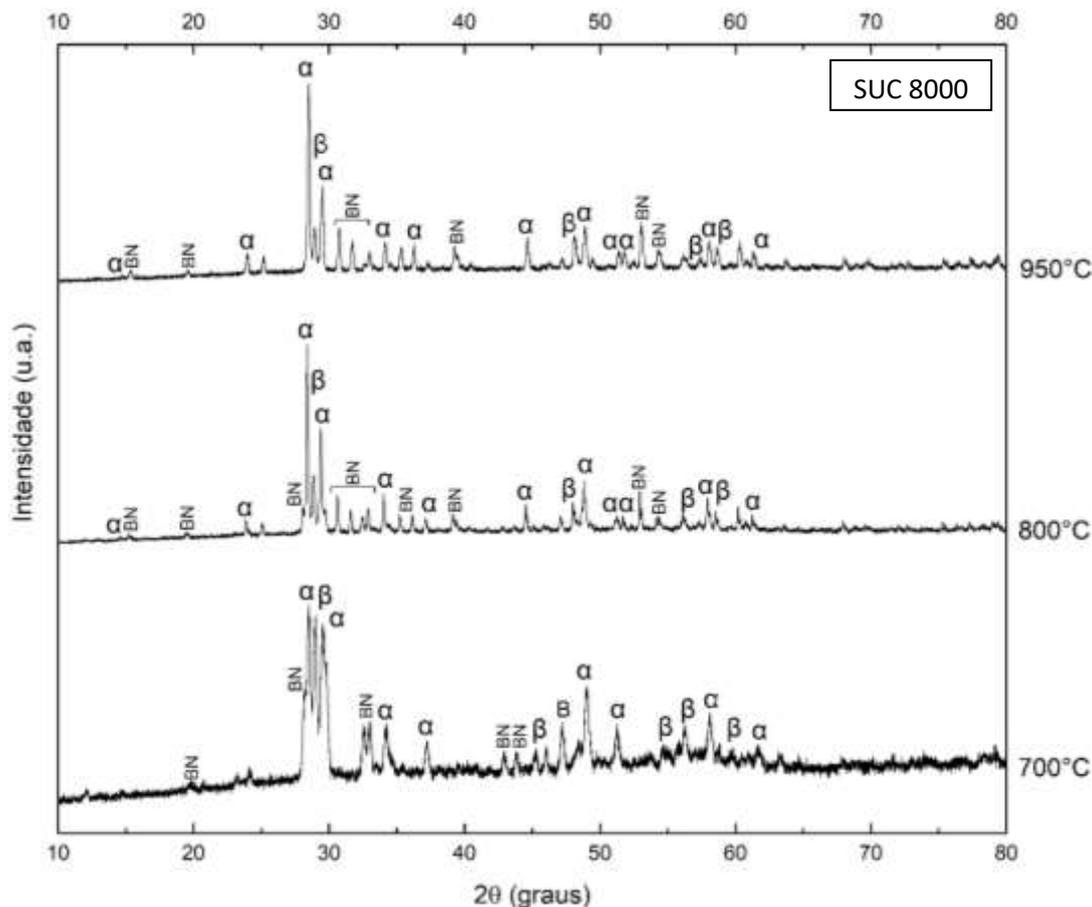


Figura 4.5: Difratogramas do pó SUC8000 após a etapa de calcinação.

A Figura 4.6 revela a caracterização por difratometria de raios X dos pós cerâmicos calcinados obtidos através da mistura de óxidos por moinho de alta energia α -MAE. Os símbolos α e β se referem, respectivamente, as fases cúbica e ortorrômbica do BZN, enquanto B, N e Z se referem aos óxidos constituintes: de bismuto, nióbio e zinco.

Na temperatura de 800°C, é observado grande concentração residual do óxido de bismuto que não reagiu para formar o complexo BZN, além de pequenas porções dos óxidos de zinco e nióbio, informando que os parâmetros adotados para o processamento em moinho não foram suficientes para a completa reação entre os elementos constituintes. Quanto as fases, verifica-se uma predominância da fase ortorrômbica em relação a fase alfa. Ao aumentar a temperatura de calcinação para 950°C, é possível verificar o aumento de intensidade e surgimento de picos referentes a fase ortorrômbica, formada por reações entre compostos intermetálicos, óxido de zinco e a fase cubica. Por fim, os picos referentes a fase cúbica apresentaram aumento em sua intensidade, porém

ainda se apresentam de maneira minoritária, mesmo que favorecida pela estequiometria da reação.

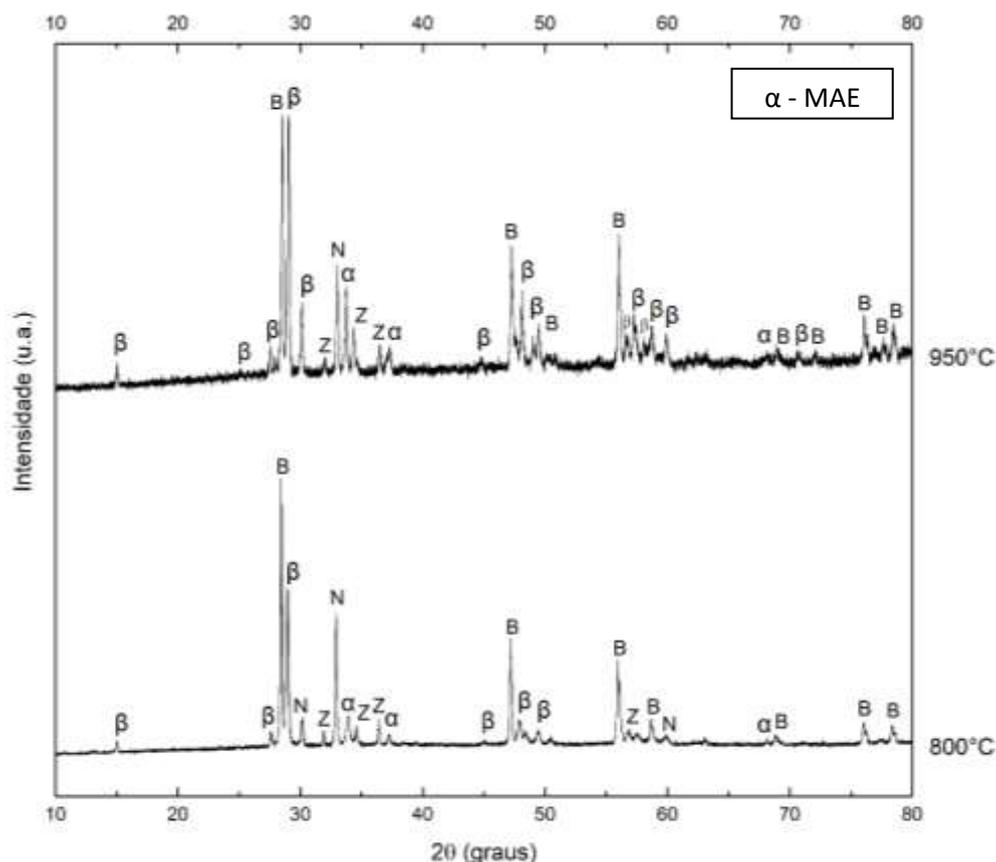


Figura 4.6: Difratogramas do pó α -MAE após a calcinação.

A Figura 4.7 apresenta os difratogramas obtidos após a calcinação de β -MAE obtido através da mistura de óxidos por moinho de alta energia.

O difratograma obtido após a calcinação por 2h na temperatura de 800°C revela a reação não homogênea entre os óxidos, onde o pó apresenta picos definidos da fase cúbica alfa e picos de alta intensidade da fase ortorrômbica. As fases características do pó se mantiveram com o aumento da temperatura de calcinação para 950°C, onde tem-se a nítida predominância da fase ortorrômbica, bem como a definição e aumento de magnitude de seus picos. Este fato informa que a obtenção da fase desejada está intimamente ligada com a temperatura de calcinação.

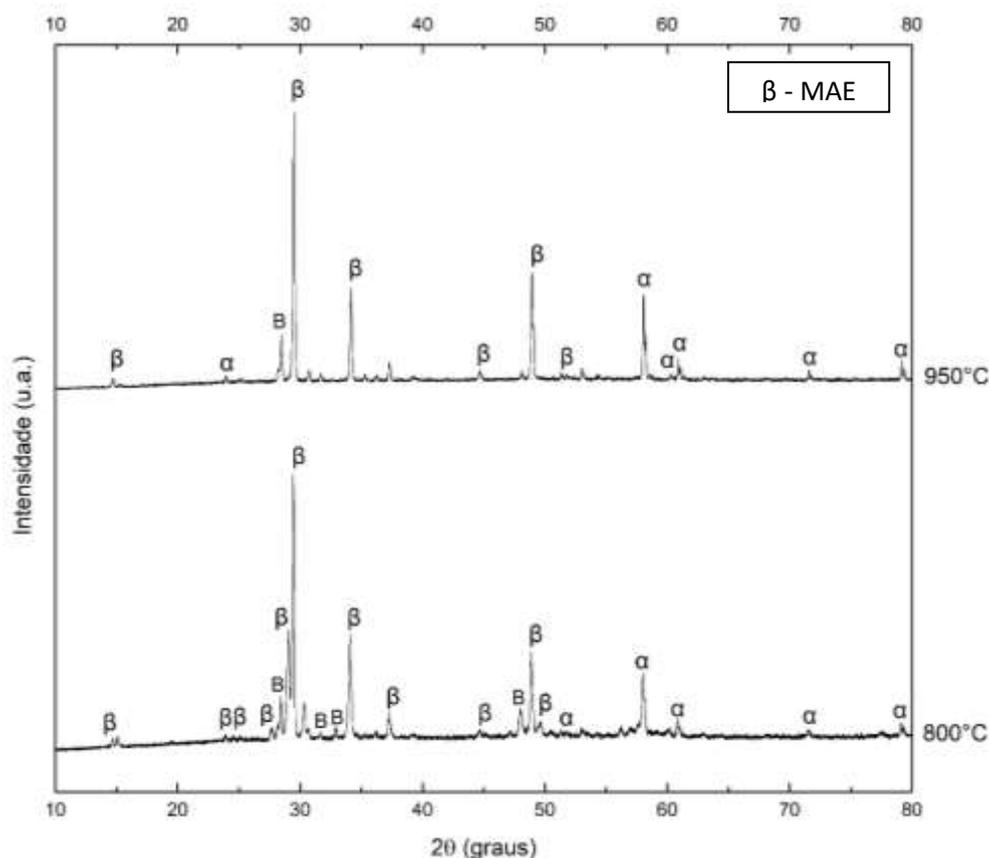


Figura 4.7 Difratogramas do pó β -MAE após a calcinação.

4.2.2. Comparação das fases cristalinas em relação à temperatura de calcinação

A Figura 4.8 apresenta os difratogramas na temperatura de 800°C para as metodologias aplicadas.

Os difratogramas das amostras SUF, SUC1000 E SUC8000 apresentam-se semelhantes e com poucas alterações quanto presença e intensidades dos picos da fase alfa. Em todas as metodologias é verificada a coexistência da fase cúbica e ortorrômbica, além do óxido de bismuto e nióbio. A correspondência entre os difratogramas era esperada, uma vez que os pós foram obtidos na mesma síntese, diferenciando-se apenas pelos parâmetros e métodos de separação de fases. Aparentemente, o uso da centrifuga não promoveu uma reação adicional ao pó. Comparado aos demais, o difratograma de α -MAE apresenta-se mais conciso, porém, assim como os anteriores, é verificada a presença de resíduos na reação, como o óxido de bismuto, que foi parcialmente reagido.

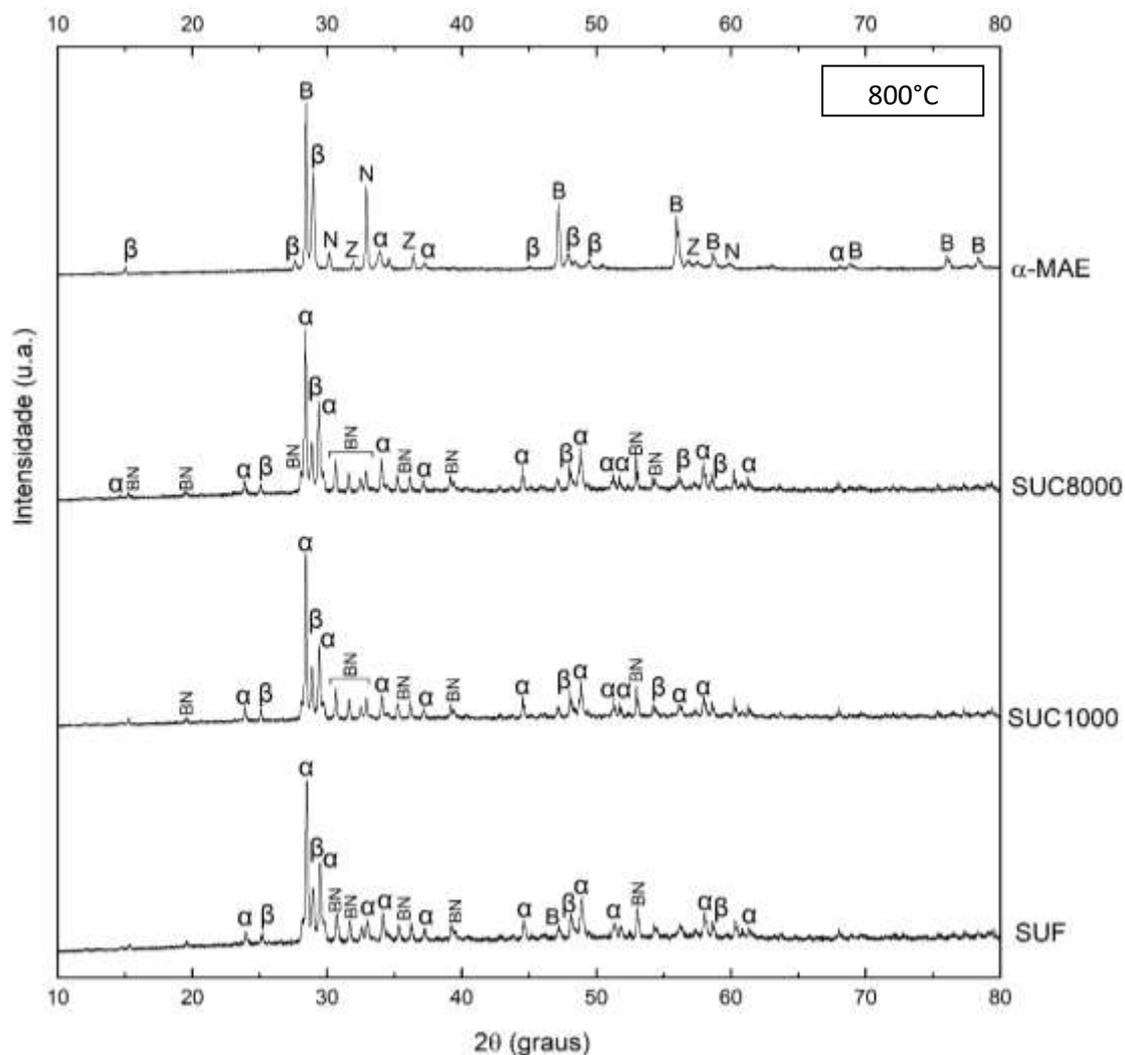


Figura 4.8: Difratoigramas a 800°C das metodologias aplicadas

A Figura 4.9 apresenta os difratograma na temperatura de 950°C para as metodologias aplicadas. Novamente, as amostras adquiridas através da síntese por coprecipitação apresentam-se semelhantes, em que o pico de maior intensidade é referente a fase cúbica. Na amostra α -MAE, a parcial reação de bismuto impactou a estequiometria da reação, impedindo a obtenção da fase cúbica, além disso, o aumento da temperatura de calcinação não foi suficiente para promover sua formação. Dessa forma, α -MAE apresenta-se majoritariamente ortorrômbica, diferenciando-se da coexistência entre fases encontrados nos difratograma dos pós obtidos pelos métodos SUF e SUC.

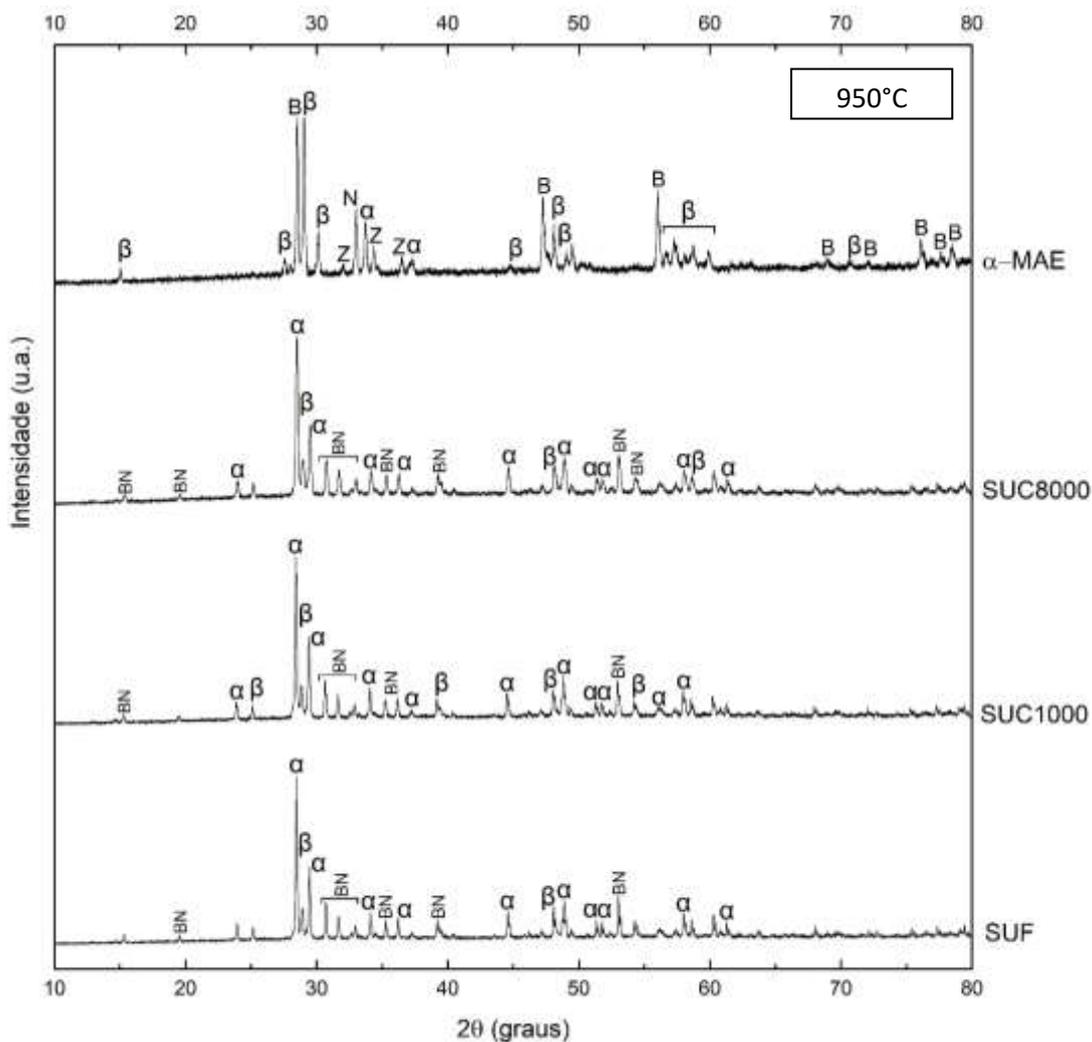


Figura 4.9: Difratomogramas a 950°C das metodologias aplicadas

4.3 Análise semiquantitativa dos elementos químicos por EDX

A Tabela 4 indica a composição química teórica do composto 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 teórica das fases cúbica e ortorrômbica do BZN.

α – BZN (cúbica)		β – BZN (ortorrômbica)	
Composto	Peso (%)	Composto	Peso (%)
$\text{Bi}_{1,5}$	49,74	Bi_2	59,93
$\text{Nb}_{1,5}$	22,11	$\text{Nb}_{4/3}$	17,76
Zn	10,38	$\text{Zn}_{2/3}$	6,25
O_7	17,77	O_7	16,06

A Tabela 5 apresenta os resultados obtidos após a análise de EDX dos pós das amostras SUF, SUC e MAE após as etapas de secagem e calcinação.

Tabela 5: Resultados do EDX para as amostras calcinadas

Fase	Peso (%)					
	α					β
Amostra	SUF	SUC 1000	SUC 8000	SUC 8000	α - MAE	β - MAE
Temperatura	950°C	700°C	700°C	950°C	800°C	800°C
Bi	56,2	58,3	59,5	56,6	59,7	53,8
Nb	22,8	23,2	23,7	22,8	12,8	22,6
Zn	3,5	2,9	2,7	3,5	14,5	8,4
O	17,5	15,6	14,2	17,1	13,1	15,2

Para a obtenção da fase cúbica, a quantidade ideal de bismuto é de 49,74% em relação ao total BZN. Nas amostras SUF, SUC1000 e SUC8000, esta quantidade apresenta-se superior ao estabelecido, porém se encontra de acordo com os difratograma, onde foi diagnosticado grande presença residual de bismuto. Em contrapartida, a quantidade de nióbio se encontra de acordo ao da literatura para a obtenção da fase, diferente do zinco, detectado em quantidade três vezes inferior ao necessário, que é de aproximadamente 10,4%.

Comparando as amostras calcinadas de SUC8000, verifica-se que a calcinação na temperatura de 950°C promoveu redução na quantidade de bismuto e aumento na quantidade de zinco, quando comparado a temperatura de 700°C. Os dados obtidos indicam uma tendência a fase cubica, a não ser pela quantidade inferior de zinco.

Ao contrário das amostras obtidas por rota química, a amostra α -MAE, obtida por mistura de óxidos, apresenta excesso de zinco e escassez de nióbio. O resultado do difratograma de raios X indica uma predominância ortorrômbica, indo em oposição à estequiometria fornecida pela fase cúbica, como visto na análise de EDX. A amostra β -MAE apresenta uma quantidade inferior de bismuto ao necessário para a formação de uma estrutura totalmente ortorrômbica, porém, majoritária como verificada por DRX. As quantidades dos outros elementos se encontram de acordo com a literatura, a não ser pelo excesso de nióbio.

No geral, para as sínteses por coprecipitação, as quantidades obtidas não são características de nenhuma das fases. Este resultado era esperado devido aos difratogramas previamente apresentados (Figura 4.3 a 4.6), onde a ocorrência das duas fases cristalina alfa e beta persistem até mesmo em temperaturas superiores.

4.4 Análise da morfologia dos pós por MEV

As micrografias dos pós obtidos pelas sínteses químicas pelo método de precipitação com separação de fases por filtragem e centrifugação a 8000 rpm, seguido de calcinação a 950°C são mostradas na Figura 4.10.

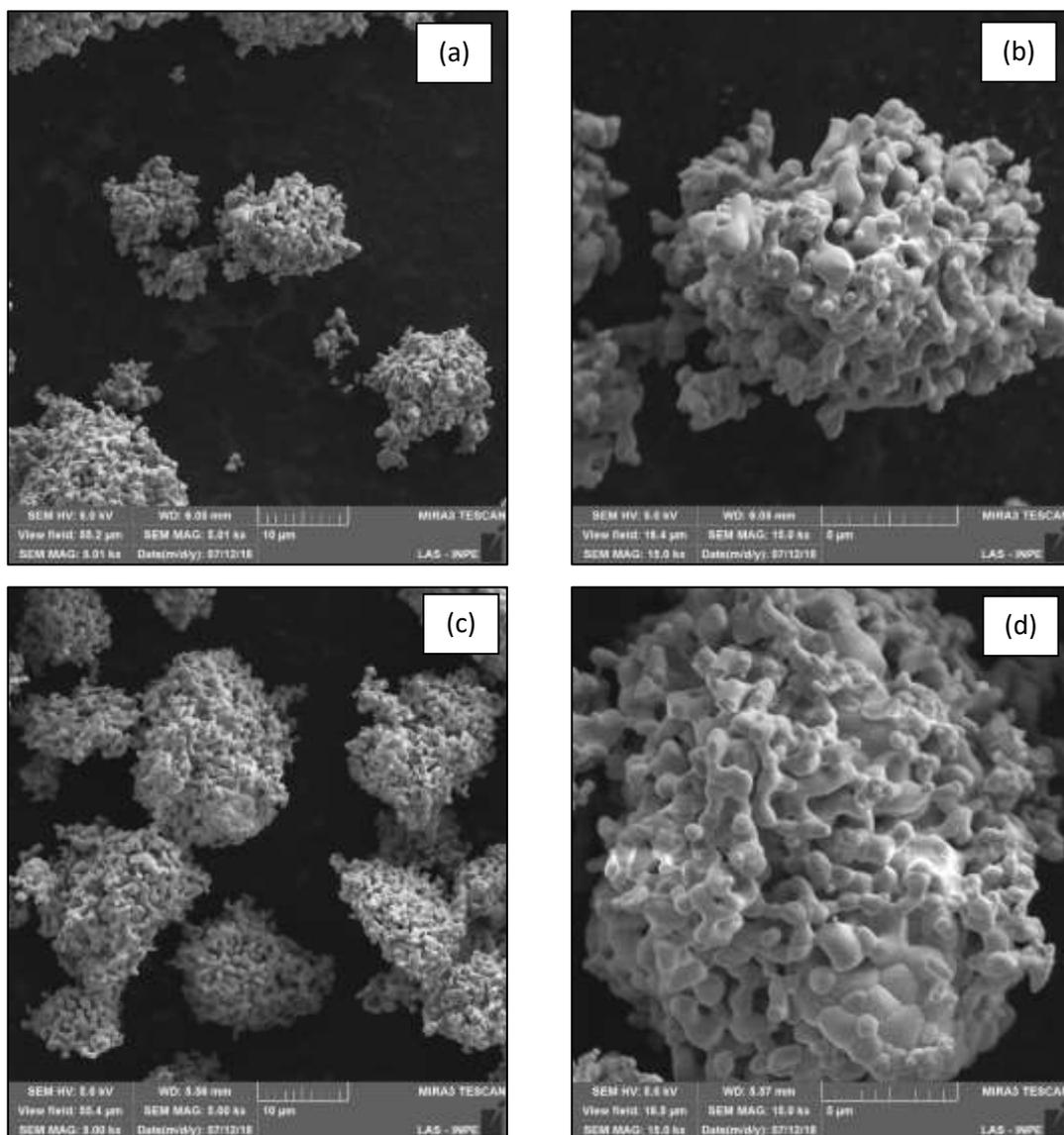


Figura 4.10: Micrografias das amostras calcinadas do pó BZN: SUF 950°C (a) 5kX e (b)15kX; SUC8000 9500°C (c) 5kX e (d)15kX.

O uso de centrifuga não alterou a morfologia das partículas quando comparado ao método convencional de filtração. Para ambas as amostras foi verificada a formação de agregados constituídos por partículas com aparência de uma forte ligação. Os agregados se encontram com tamanhos compreendidos entre 7 e 15 μm .

A Figura 4.11 apresenta as micrografias dos pós obtidos pelas sínteses químicas pelo método de precipitação com separação de fases por centrifugação a 1000 e 8000 rpm, seguido de calcinação a 700°C .

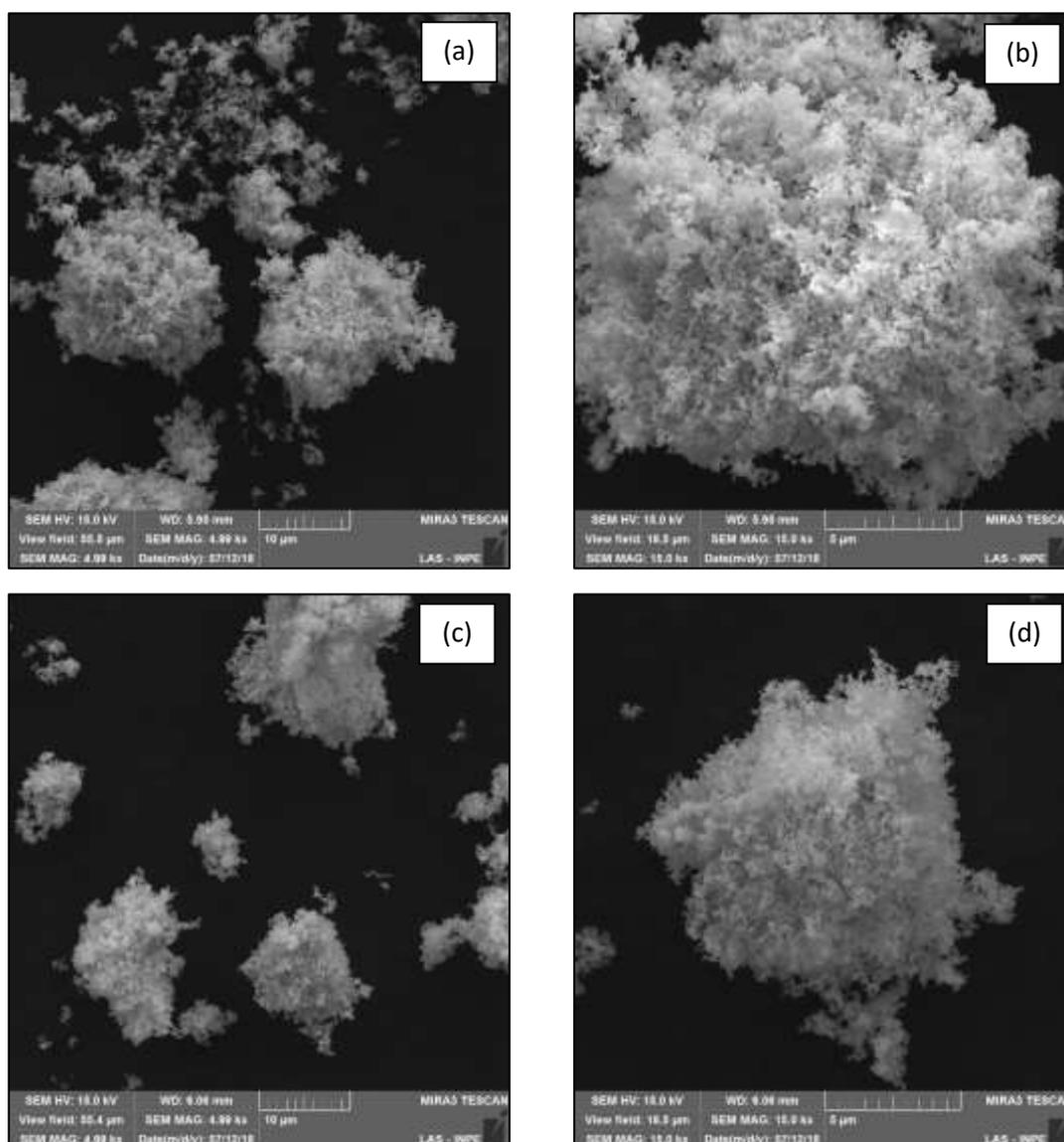


Figura 4.11: Micrografias das amostras calcinadas do pó BZN: SUC1000 700°C (a) 5kX e (b)15kX; SUC8000 700°C (c) 5kX e (d)15kX.

As amostras SUC 1000 e SUC 8000 apresentaram partículas com uniformidade de tamanhos submicrométricas e nanométricas. Estas partículas encontram-se unidas, formando aglomerados de aspecto poroso e frágil. A obtenção de partículas de tamanho nanométrico indicam que os parâmetros adotados para síntese realmente promoveram redução de escala ao pó. Em contrapartida, o aumento dos parâmetros de tempo e rotação por minuto da centrífuga não pareceram ter influência no aspecto final da partícula.

As micrografias dos pós obtidos por mistura de óxidos em moinho de alta energia seguido de calcinação a 800°C, α -MAE e β -MAE, são mostradas na Figura 4.12.

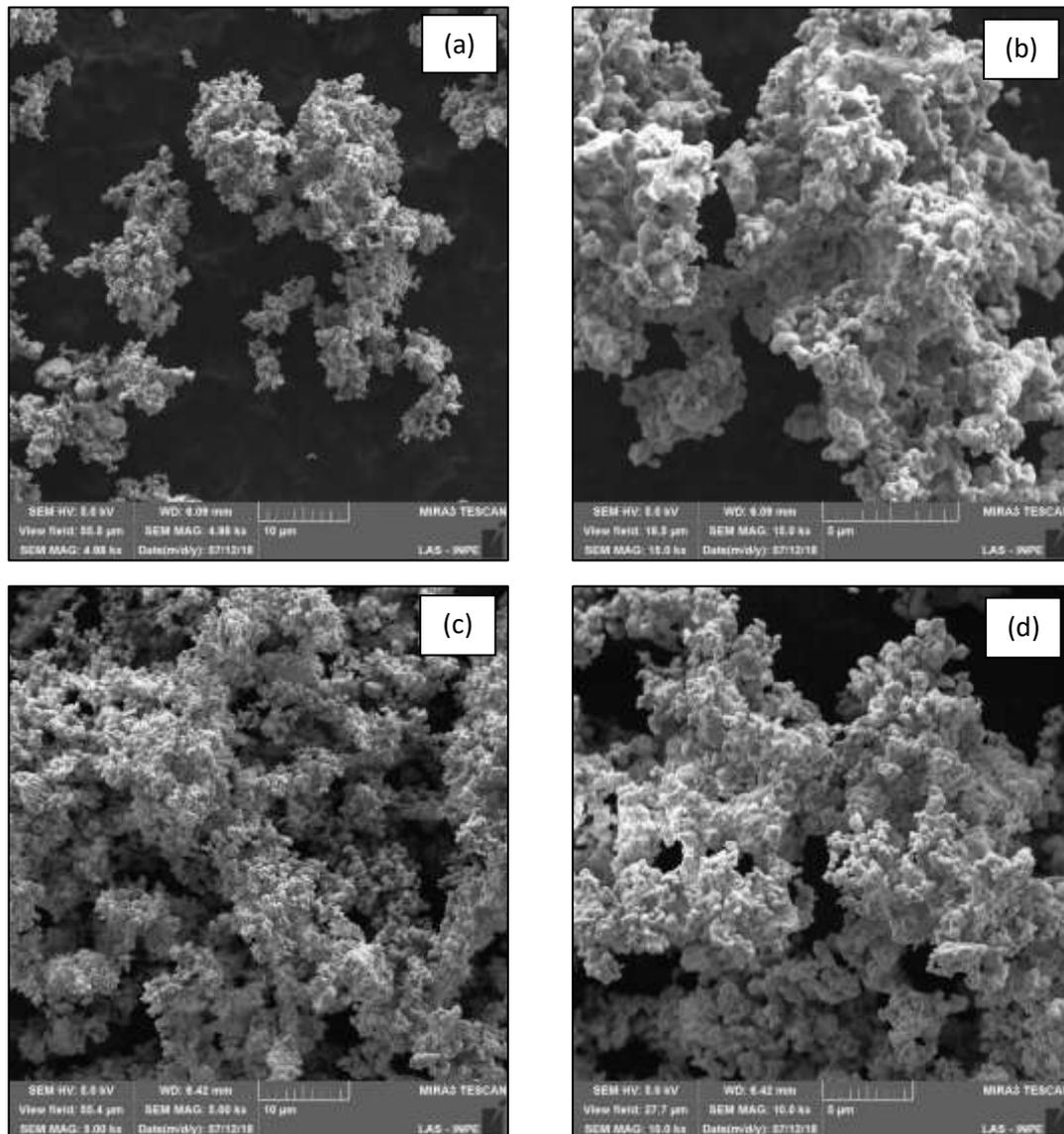


Figura 4.12: Micrografias das amostras calcinadas do pó BZN: α -MAE 800°C (a) 5kX e (b)15kX; β -MAE 800°C (c) 5kX e (d)10kX.

As micrografias das amostras α -MAE e β -MAE revelam que o formato morfológico da partícula de BNZ não se altera com a fase de interesse. As amostras apresentam partículas de tamanho micrométrico, coalescidas e agregadas. Apesar da tendência a aglomeração, a porosidade observada tende a facilitar a separação das partículas nas etapas posteriores de processamento cerâmico, como a compactação.

5. CONCLUSÃO

Foi utilizado o emprego do método de processamento ultrassônico para a obtenção de pós cerâmicos do sistema niobato de bismuto e zinco (BZN). A síntese química por coprecipitação resultou na formação de partículas submicrométricas e nanométricas com certa uniformidade, indicando que os parâmetros adotados no ultrassom foram efetivos para diminuição da escala. Os pós processados por moinho de alta energia se apresentaram na forma de aglomerados porosos, sem alteração morfológica quanto as fases pretendidas.

A centrifugação não promoveu alteração no tamanho e forma de partícula, porém se mostrou um método eficiente para a separação de fases, com baixa perda de material e redução do tempo de processamento, quando comparada ao método de filtração.

A caracterização de raios X verificou a coexistência das fases nas amostras estudadas, além de grande de concentração residual de bismuto. Diferente do esperado, o aumento da temperatura de calcinação não promoveu a transformação gradual de fase, a não ser para a amostra β -MAE, em que uma estrutura cristalina majoritariamente ortorrômbica foi obtida.

Mesmo que favorecida pela estequiometria da reação, as amostras não apresentaram uma estrutura majoritariamente cúbica. Este fato foi diagnosticado via EDX, informando que a quantidade de bismuto foi superior ao necessário para a formação da fase, bem como a escassez de zinco. Este fato evidencia a grande sensibilidade que o BZN possui quanto a estequiometria da reação.

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] Okkay 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.