

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS

INSTITUTO DE QUÍMICA

**EFEITO DA REATIVIDADE DE PRECURSORES NA SÍNTESE  
DE FOSFATOS COM ESTRUTURA TIPO NASICON**

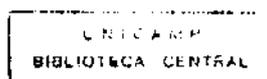


Francisco Manoel dos Santos Garrido

Tese de Doutorado

Orientador: Prof. Dr. Oswaldo Luiz Alves

Campinas - 1995





**“Este exemplar corresponde à redação final da Tese de Doutorado defendida pelo Sr. Francisco Manoel dos Santos Garrido, no dia 11 de setembro de 1995, e aprovada pela comissão julgadora”**

---

**Prof. Dr. Oswaldo Luiz Alves**

**Comissão Julgadora**

**Presidente:** Prof. Dr. Oswaldo Luiz Alves

**Membros:** Prof. Dr. Elson Longo  
Prof. Dr. Renato de Figueiredo Jardim (USP-SP)  
Prof. Dr. Fred Y. Fujiwara (UNICAMP)  
Prof. Dr. Marco-Aurélio De Paoli (UNICAMP)

***“Dedico esta Tese a Luciana e a Marina”***

## AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Dr. Oswaldo Luiz Alves, pela orientação, dedicação e amizade durante estes anos de UNICAMP.

A Manuel e Etelvina, meus pais, pelo constante apoio em toda esta jornada.

A Ferdinando e Marlete, pelo apoio nestes últimos anos.

Aos colegas do DQI, IQ/UFRJ, pela liberação de carga didática.

À amiga Giácoma, pelo empréstimo de seu apartamento em Campinas.

Aos colegas do Instituto de Química, em especial aos do Laboratório de Química do Estado Sólido, José Márcio, Ralpho, Marta, Flávio, Norberto, Giácoma, Aldo, André, Lizete, Renata e Carla, e a Cássia, Ercília e Helena pela agradável convivência.

Aos funcionários do Instituto de Química, pelo apoio técnico.

Ao Prof. Dr. Lisandro P. Cardoso e ao colega José M. Sasaki, pelas sugestões e auxílio na utilização do programa Lazy Pulverix.

A CAPES, pela bolsa de estudo.

## RESUMO

Neste trabalho foram preparados fosfatos, com estrutura tipo Nasicon, utilizando-se os seguintes métodos de síntese:

- a) Método Cerâmico Tradicional;
- b) Método de Reação com o Xerogel de Fosfato de Zircônio;
- c) Método de Reação com Fosfatos Lamelares;
- d) Método Sol-Gel.

No decorrer do estudo abordaram-se, em particular, aspectos relacionados à reatividade de precursores. As técnicas de DRX e IV foram utilizadas tanto no acompanhamento das etapas de síntese, com o objetivo de identificar as fases presentes em cada uma, quanto na discussão de aspectos estruturais e estequiométricos da família em questão. Na análise destes dois últimos pontos utilizou-se, também, a técnica de RMN (MAS) de  $^{31}\text{P}$ .

Foram desenvolvidas novas rotas de síntese (Método de Reação com Fosfatos Lamelares e Método Sol-Gel) para a preparação de fases contendo íons  $\text{M}^{5+}$  na sua estrutura. Além disso, foram preparadas fases inéditas, com estequiometrias nominais: i)  $\text{Na}_{0,64}\text{Nb}_{0,64}\text{Zr}_{1,29}(\text{PO}_4)_3$ ; ii)  $\text{V}_{0,6}\text{Zr}_{1,5}(\text{PO}_4)_3$ ; iii)  $\text{Na}_{1,5}\text{Nb}_{0,3}\text{Zr}_{1,5}(\text{PO}_4)_3$  e iv)  $\text{NbZr}(\text{PO}_4)_3$ , esta última com estrutura monoclinica.

Por fim, foram feitas medidas, preliminares, do coeficiente de expansão térmica (CET) de corpos cerâmicos, preparados com as fases sintetizadas pelos métodos (a) e (b). Os resultados indicam que as fases (i) e (ii), inéditas, apresentam potencial para serem utilizadas na preparação de cerâmicas com baixo CET.

## ABSTRACT

In this work the preparation of Nasicon like phosphates is describe. The following synthetic methods were used:

- a) Traditional Ceramic Method;
- b) Zirconium Phosphate Xerogel Reaction Method;
- c) Layered Phosphate Reaction Method and
- d) Sol-Gel Method.

The influence of the precursors' reactivity on the synthesis was the main aspect studied. XRD, IR technics were used to identify the phases formed in the intermediate steps. XRD, IR and NMR  $^{31}\text{P}$  (MAS) data are used to discuss structural and stoichiometric aspects of this family.

New synthetic routes, to the preparation of  $\text{M}^{5+}$  containing phases, were developed (Layered Phosphate Reaction and Sol-Gel Methods), and new phases were prepared, with the following nominal stoichiometry:

- i)  $\text{Na}_{0,64}\text{Nb}_{0,64}\text{Zr}_{1,29}(\text{PO}_4)_3$ ;
- ii)  $\text{V}_{0,6}\text{Zr}_{1,5}(\text{PO}_4)_3$ ;
- iii)  $\text{Na}_{1,5}\text{Nb}_{0,3}\text{Zr}_{1,5}(\text{PO}_4)_3$  and
- iv)  $\text{NbZr}(\text{PO}_4)_3$ . (The latter with a monoclinic structure.)

Preliminary measurements of the thermal expansion coefficient in ceramic bodies, prepared with the phases synthesized by methods (a) and (b), were made. The results suggest that the new phases (i) and (ii), can be potentially useful in the preparation of ceramics with low thermal expansion coefficients.

# ÍNDICE

<b>CAPÍTULO 1</b>	
<b>INTRODUÇÃO</b>	1
1.1 FASES COM ESTRUTURA TIPO NASICON	2
1.2 CONSIDERAÇÕES GERAIS SOBRE PÓS CERÂMICOS	2
1.2.1 Soluções Sólidas	15
1.2.2 Reações no Estado Sólido	15
1.2.3 Preparação de Pós Cerâmicos	17
	20
<b>CAPÍTULO 2</b>	
<b>OBJETIVOS</b>	24
	25
<b>CAPÍTULO 3</b>	
<b>PARTE EXPERIMENTAL</b>	27
3.1 PREPARAÇÃO DAS FASES	28
3.1.1 Reagentes	28
3.3.2 Método Cerâmico Tradicional	28
3.1.3 Método de Reação com Xerogel de Fosfato de Zircônio	30
3.1.4 Método de Reação com Fosfatos Lamelares	30
3.1.5 Método Sol-Gel	31
3.2 MEDIDAS FÍSICAS	31
3.2.1 Espectroscopia Infravermelho	34
3.2.2 Difratomia de Raios-X	34
3.2.3 Espectroscopia de RMN	34
3.2.5 Medidas do Coeficiente de Expansão Térmica	34
	35
<b>CAPÍTULO 4</b>	
<b>MÉTODO CERÂMICO TRADICIONAL</b>	36
4.1 FASE $\text{NbZr}(\text{PO}_4)_3$	37
4.2 FASE $\text{VZr}(\text{PO}_4)_3$	38
4.3 FASE $\text{NaZr}_2(\text{PO}_4)_3$	45
4.4 FASE $\text{Na}_{0,64}\text{Nb}_{0,64}\text{Zr}_{1,29}(\text{PO}_4)_3$	46
4.5 FASE $\text{Na}_{0,5}\text{Nb}_{0,5}\text{Zr}_{1,5}(\text{PO}_4)_3$	49
	54
<b>CAPÍTULO 5</b>	
<b>MÉTODO DE REAÇÃO COM XEROGEL DE FOSFATO DE ZIRCÔNIO</b>	57
5.1 XEROGEL DE FOSFATO DE ZIRCÔNIO	58
5.2 FASE $\text{Nb}_{0,6}\text{Zr}_{1,5}(\text{PO}_4)_3$	58
5.3 FASE $\text{Na}_{0,5}\text{Nb}_{0,5}\text{Zr}_{1,5}(\text{PO}_4)_3$	63
5.4 FASE $\text{V}_{0,6}\text{Zr}_{1,5}(\text{PO}_4)_3$	72
	78

---

<b>CAPÍTULO 6</b>	84
<b>MÉTODO DE REAÇÃO COM FOSFATOS LAMELARES</b>	85
6.1 FOSFATOS LAMELARES DO TIPO $\gamma$ -ZrP	85
6.2 PREPARAÇÃO DA FASE $\text{Na}_{1,5}\text{Nb}_{0,3}\text{Zr}_{1,5}(\text{PO}_4)_3$	89
6.3 PREPARAÇÃO DA FASE $\text{Na}_{0,45}\text{Nb}_{0,51}\text{Zr}_{1,5}(\text{PO}_4)_3$	97
<b>CAPÍTULO 7</b>	103
<b>MÉTODO SOL-GEL</b>	104
7.1 PREPARAÇÃO DA FASE $\text{Na}_{0,45}\text{Nb}_{0,51}\text{Zr}_{1,5}(\text{PO}_4)_3$	104
7.2 PREPARAÇÃO DA FASE $\text{Na}_{0,45}\text{Nb}_{0,51}\text{Zr}_{1,5}(\text{PO}_4)_3$	112
<b>CAPÍTULO 8</b>	119
<b>EFEITO DO <math>\text{M}^{5+}</math> NA ORDEM DE LONGA E CURTA DISTÂNCIA DA ESTRUTURA NASICON</b>	120
<b>CAPÍTULO 9</b>	130
<b>COEFICIENTE DE EXPANSÃO TÉRMICA</b>	131
<b>CAPÍTULO 10</b>	133
<b>CONCLUSÕES</b>	134
<b>CAPÍTULO 11</b>	136
<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS</b>	137

# **CAPÍTULO 1**

## **INTRODUÇÃO**

# 1. INTRODUÇÃO

## 1.1 Fases com Estrutura Tipo Nasicon

Fosfatos tridimensionais de fórmula geral  $C_zA_2P_3O_{12}$ , onde C = cátions alcalinos, alcalinos terrosos ou de transição; z varia de 0 a 4 e  $A = Ti^{4+}, Zr^{4+}, Nb^{5+}, Fe^{3+}, Cr^{3+}$ , etc., que possuem estrutura do tipo Nasicon ( $Na_3Zr_2Si_2PO_{12}$ ), têm recebido grande atenção nos últimos 20 anos, devido suas potenciais aplicações como condutores iônicos [1] ou eletrônicos (semicondutores) [2], cerâmicas de baixo coeficiente de expansão térmica [3,4], estruturas para armazenamento de rejeitos radioativos [5], filmes finos [6,7], catalisadores [8-10] ou, mais recentemente, sensores [11].

Tais propriedades são atribuídas à extraordinária estrutura cristalina desta família (figura 1), composta por tetraedros de  $PO_4$  e octaedros de  $AO_6$ , ambos apresentando ligações relativamente fortes [12]. Tais poliedros são interconectados através de seus vértices, de maneira a formarem a rede tridimensional. Visto que cada átomo de oxigênio pertence, simultaneamente, a um grupo  $PO_4$  e a outro  $ZrO_6$ , tem-se que cada octaedro divide seus vértices com seis tetraedros, sendo que cada um destes últimos está ligado (também dividindo seus vértices) à 4 octaedros distintos. Resulta deste arranjo uma rede hexagonal rígida e altamente estável que, na verdade, é formada por uma cela unitária romboédrica, pertencente ao grupo espacial  $R\bar{3}c$  [13]. Trata-se de uma rede tridimensional com cinco "buracos" estruturais (interstícios espaciais) por fórmula unitária [12], apresentando três tipos de simetria:  $M^1$  (sítio de geometria octaédrica e simetria 3) normalmente ocupado pelo cátion A;  $M^3$  (sítio de geometria prismática e simetria 32) praticamente sempre vazio, e outros três  $M^2$  (sítios de geometria octaédrica e simetria 1) responsáveis pela estrutura tridimensional de canais, que possibilita a condução iônica.

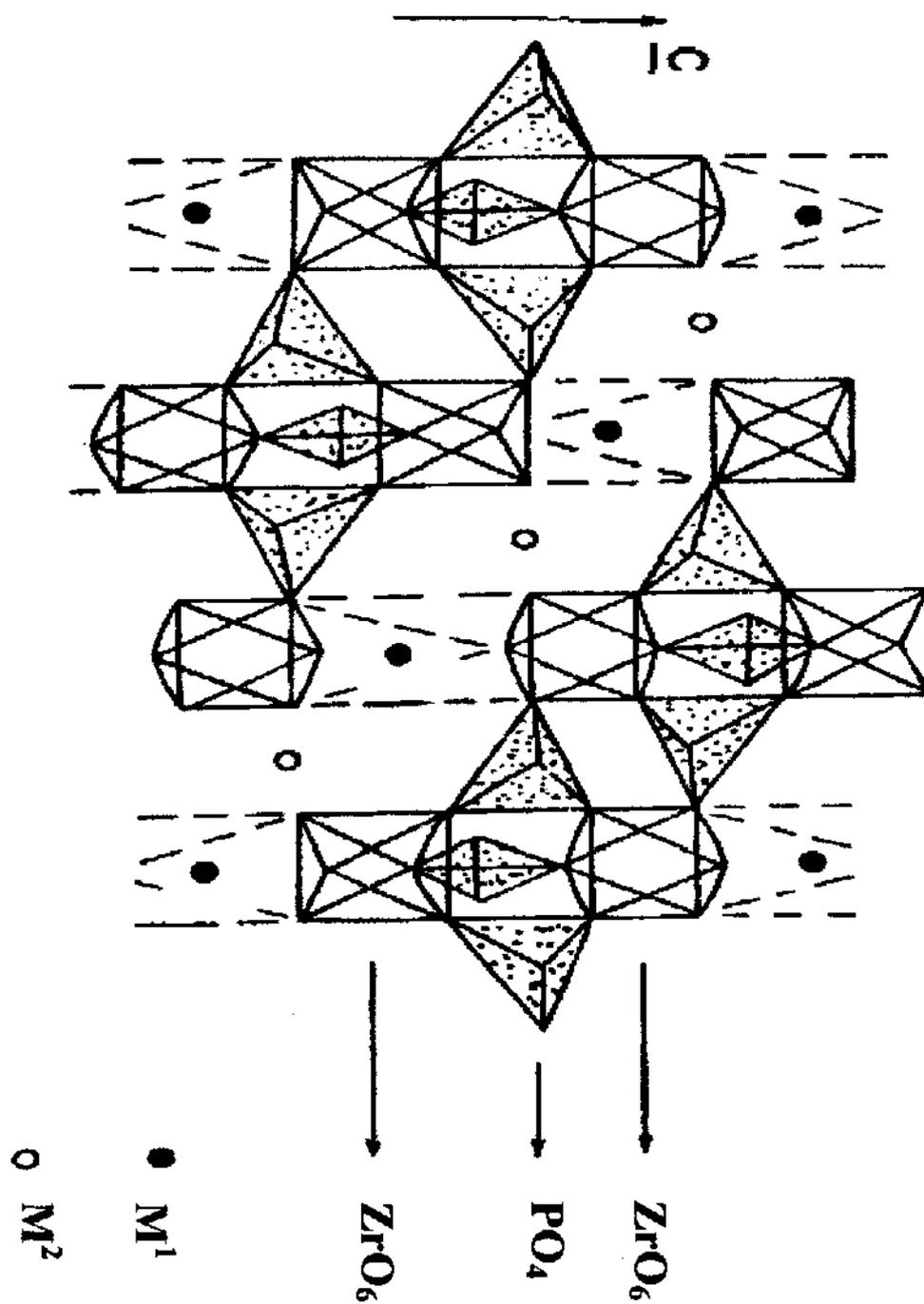


Figura 1 - Vista parcial da estrutura tipo Nasicon, do  $\text{NaZr}_2(\text{PO}_4)_3$ , onde os íons sódio ocupam somente os sítios  $M^1$  (adaptada da referência 10).

Como regra geral, os sítios  $M^1$  e  $M^2$  podem estar parcial ou totalmente ocupados (dependendo da composição) por íons do tipo C. Se for considerado o caso do  $\text{NaZr}_2(\text{PO}_4)_3$ , observa-se que os sítios  $M^2$  apresentam-se todos vazios enquanto os íons sódio ocupam todos os sítios  $M^1$ . Mais especificamente, os sítios  $M^1$  estão localizados em um octaedro altamente distorcido, formado pelas faces triangulares de dois octaedros  $\text{ZrO}_6$ , colocados um sobre o outro, como mostra a figura 1.

Outra característica desta família de compostos é a de ser muito rica em termos de substituições iônicas. Sua estrutura, por exemplo, permite acomodar os íons  $\text{H}^+$ ,  $\text{Li}^+$  e  $\text{Cs}^+$  em um mesmo tipo de sítio cristalográfico, um fato que não é observado em nenhuma outra estrutura cristalina tridimensional. Como consequência disto é descrito na literatura um grande número de combinações possíveis [1-34]. Portanto, de modo genérico, em termos dos tipos de sítios disponíveis para substituições iônicas, esta família pode ser considerada como tendo a seguinte fórmula geral:  $M^1_1 M^2_3 A_2 B_3 O_{12}$ .

Os sítios  $M^1$  e  $M^2$  são geralmente ocupados por cátions mono ou divalentes. São ainda descritos compostos com  $\text{Ln}^{3+}$  (terra rara) ou  $\text{Zr}^{4+}$  em tais sítios [15,18,28]. Os sítios A são ocupados, geralmente, por cátions tri, tetra ou pentavalentes (ex.  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Sn}^{4+}$ ,  $\text{Ti}^{4+}$ ,  $\text{Zr}^{4+}$  e  $\text{Nb}^{5+}$ ) e, nos sítios B, são alocadas basicamente as espécies  $\text{P}^{5+}$  ou  $\text{Si}^{4+}$  [12]. O grande interesse despertado por tal família de compostos está, portanto, relacionado a sua versatilidade no que diz respeito às substituições iônicas, como mostra a tabela 1, uma vez que estas permitem uma modulação de suas propriedades.

**Tabela 1 - Descrição dos íons passíveis de serem acomodados nos diferentes sítios da estrutura Nasicon\* .**

<b>ÍON</b>	<b>MONOVALENTE</b>	<b>DIVALENTE</b>	<b>TRIVALENTE</b>	<b>TETRAVALENTE</b>	<b>PENTAVALENTE</b>	<b>HEXAVALENTE</b>
<b>SÍTIO</b>						
<b>M<sup>1</sup></b>	Li, Na, K, Rb, Cs, NH <sub>4</sub> , Ag, H, Cu, Tl, H <sub>3</sub> O	Mg, Ca, Sr, Ba, Zn, Pb, Cd, Cu, Sn, Fe, Mn	La, Y, Fe, Eu, Yb, terras raras	Zr		
<b>M<sup>2</sup></b>	Na, K, Li, Cu, Ag					
<b>A</b>	Na	Mg	La, Al, Sc, Ti, Y, Cr, Yb, Fe, In, Al, Ga, V	Zr, Sn, Ge, Ti, Hf, V, Nb, Th	Nb, Ta, V, Sb	
<b>B</b>				Si	P, As	S, Se

\* Dados compilados das referências 1 a 34.

Os primeiros trabalhos reportados na literatura sobre fases com estrutura tipo Nasicon remontam ao final da década de 60 [13,35]. Os mesmos descrevem a preparação de fases com estequiometria  $CA_2(PO_4)_3$ , onde C = metal alcalino e A =  $Zr^{4+}$ ,  $Ti^{4+}$  ou  $Ge^{4+}$ , através de diferentes métodos de síntese. Os métodos utilizados então envolviam tanto a reação entre óxidos - método cerâmico tradicional -, quanto a utilização de precursores lamelares. Em alguns casos, para a preparação de monocristais, fez-se uso do método de fluxo, utilizando-se fundentes como o ácido bórico. Os monocristais obtidos tornaram possível a determinação da estrutura da fase com estequiometria  $NaZr_2(PO_4)_3$ , através de técnicas de difração de raios-X [13].

Em meados da década de 70, Hong e Goodenough iniciaram estudos sobre a condutividade iônica nas fases do sistema  $Na_{1+x}Zr_2Si_xP_{3-x}O_{12}$ , como mostra a tabela 2. Descobriram que vários compostos desta família apresentam alta condutividade iônica, propriedade esta dependente da estequiometria, podendo alcançar valores de até  $2 \times 10^{-1} \text{ S.cm}^{-1}$  a  $300^\circ\text{C}$ , para o caso em que  $x = 2$  [1]. Os trabalhos realizados por estes autores, receberam grande atenção e esta família passou a ser conhecida pelo termo **Nasicon**: “ $Na^+$  Super-Ionic Conductor”.

Estes trabalhos pioneiros constituíram-se no ponto de partida de um grande esforço para melhor compreensão da condutividade iônica nestes sistemas. Uma grande variedade de fases tipo Nasicon, com as mais diversas estequiometrias [34,3,6,14,19-22, 30-33,36] foi preparada. Na tabela 3 são apresentados alguns exemplos. O comportamento da condutividade de tal família é bastante complexo, como mostram as tabelas 2 e 3. A condutividade vai estar na dependência: i) dos parâmetros de cela (principalmente de c); ii) do tipo e do estado de oxidação dos cátions presentes nos sítios **A** e **B**; iii) do fato da estrutura ser romboédrica ou apresentar alguma distorção (tipo monoclinica, por exemplo); iv) do tipo e da quantidade de íons condutores e v) da distribuição destes últimos pelos sítios  $M^1$  e  $M^2$  [22,36].

Na segunda metade da década de 70 foram descritas as primeiras fases tipo Nasicon com  $Nb^{5+}$  na estrutura, sendo também realizadas medidas de condutividade iônica. Tais fases foram preparadas pelo método cerâmico tradicional e apresentavam

estequiometrias do tipo  $C_{1-x}Nb_xA_{2-x}(PO_4)_3$ , onde:  $C = Li^+$  ou  $Na^+$ ;  $A = Zr^{4+}$  ou  $Ti^{4+}$  e  $x$  variando entre 0,0 e 0,5 [14, 37]. Posteriormente, M. Nagai e colaboradores estenderam os estudos de condutividade iônica para fases com  $x$  variando entre 0,1 e 1 [38]. Observou-se que a introdução dos íons  $Nb^{5+}$  provoca, inicialmente, um aumento na condutividade iônica. A seguir, para valores de  $x$  maiores que 0,5, ocorre uma progressiva redução da condutividade. Em termos estruturais, há uma diminuição nos parâmetros de cela a medida que se aumenta a quantidade de íons  $Nb^{5+}$ . Foi verificado, também, o efeito da substituição de íons  $Zr^{4+}$  por íons  $Nb^{5+}$ , na ordem a curta distância da estrutura tipo Nasicon, através das espectroscopias IV e Raman, constatando-se que há uma desordem estrutural ao redor dos grupos  $PO_4$ , desordem esta produzida pela introdução dos íons  $Nb^{5+}$  [38].

**Tabela 2** - Condutividade iônica de fases com estruturas tipo Nasicon e estequiometria  $Na_{1+x}Zr_2Si_xP_{3-x}O_{12}$  [1].

ESTEQUIOMETRIA	PARÂMETROS DE CELA			CONDUTIVIDADE IÔNICA		
	x	a (Å)	b (Å)	c (Å)	$\sigma_{300^\circ C}$ (S.cm <sup>-1</sup> )	$E_a$ (eV)
	0,4	8,840	-	22,731	$5,4 \times 10^{-4}$	0,26
	0,8	8,898	-	22,774	$2,9 \times 10^{-3}$	0,31
	1,2	8,940	-	22,855	$2,6 \times 10^{-2}$	0,27
	1,6	8,980	-	22,906	$4,8 \times 10^{-2}$	0,32
	1,8 *	15,567	9,003	9,217	$1,3 \times 10^{-1}$	0,24
	2,0 *	15,586	9,029	9,205	$2,0 \times 10^{-1}$	0,29
	2,2 *	15,618	9,051	9,210	$1,7 \times 10^{-1}$	0,24
	2,4	9,079	-	22,685	$1,1 \times 10^{-1}$	0,26
	2,6	-	-	-	$3,6 \times 10^{-2}$	0,24
	2,8	9,148	-	22,239	$1,8 \times 10^{-2}$	0,24

\* Estrutura monoclinica C2/c. As demais fases possuem estrutura romboédrica  $R\bar{3}c$ .

**Tabela 3** - Condutividade iônica de fases com estruturas tipo Nasicon e estequiometrias variadas [22,36].

ESTEQUIOMETRIA	ESTRUTURA		COND. IÔNICA	TEMPERATURA (°C)
	a (Å)	c (Å)	$\sigma$ (S.cm <sup>-1</sup> )	
CuTi <sub>2</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	8,531	21,336	2,0 x 10 <sup>-4</sup>	327
CuSn <sub>2</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	8,605	21,930	7,1 x 10 <sup>-5</sup>	327
CuZr <sub>2</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	8,876	22,146	2,6 x 10 <sup>-4</sup>	327
AgGe <sub>2</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	8,066	21,819	2,4 x 10 <sup>-4</sup>	327
AgTi <sub>2</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	8,475	22,106	1,2 x 10 <sup>-3</sup>	327
AgSn <sub>2</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	8,459	22,683	3,6 x 10 <sup>-4</sup>	327
AgZr <sub>2</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	8,818	22,870	8,7 x 10 <sup>-4</sup>	327
NaTi <sub>2</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	8,486	21,779	2,3 x 10 <sup>-5</sup>	327
NaZr <sub>2</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	8,801	22,752	7,5 x 10 <sup>-5</sup>	327
LiHf <sub>2</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	8,815	22,016	3,9 x 10 <sup>-4</sup>	327
LiTi <sub>2</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	8,509	20,853	1,5 x 10 <sup>-3</sup>	327
Li <sub>1,2</sub> Ti <sub>2</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	8,519	20,830	5,0 x 10 <sup>-4</sup>	300
Li <sub>1,3</sub> Ti <sub>2</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	8,520	20,875	5,2 x 10 <sup>-4</sup>	300
Li <sub>1,4</sub> Ti <sub>2</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	8,521	20,910	2,7 x 10 <sup>-3</sup>	300
Li <sub>1,5</sub> Ti <sub>2</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	8,522	20,850	1,4 x 10 <sup>-3</sup>	300
Na <sub>3</sub> Sc <sub>2</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> <sup>(a)</sup>	-	-	5,1 x 10 <sup>-2</sup>	327
Na <sub>3</sub> Sc <sub>2</sub> (AsO <sub>4</sub> ) <sub>0,5</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2,5</sub>	8,965	22,311	1,7 x 10 <sup>-2</sup>	327
Na <sub>3</sub> Sc <sub>2</sub> (AsO <sub>4</sub> ) <sub>1,5</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>1,5</sub>	9,068	22,420	1,5 x 10 <sup>-2</sup>	327
Na <sub>3</sub> Sc <sub>2</sub> (AsO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	9,279	22,453	1,7 x 10 <sup>-3</sup>	327

(a) Estrutura monoclinica I2/a (a = 9,066; b = 8,922; c = 12,840). As demais fases possuem estrutura romboédrica R $\bar{3}$ c.

No final da década de 70, o método sol-gel foi utilizado, pela primeira vez, por J. P. Boilot e colaboradores, para a preparação de fases tipo Nasicon [3]. O artigo em questão é, também, pioneiro na apresentação de curvas do coeficiente de expansão térmica destas fases, para cerâmicas com composição  $\text{Na}_{1+x}\text{Zr}_2\text{Si}_x\text{P}_{3-x}\text{O}_{12}$  onde  $x$  variava entre 1 e 3. O estudo evidenciou que a referida propriedade é, neste sistema, extremamente dependente da composição, observando-se que enquanto para  $x = 1$  o coeficiente é negativo (ocorre um encolhimento da pastilha com o aumento da temperatura), para outros valores de  $x$  o mesmo é positivo. Datam, também, da mesma época, os primeiros trabalhos que se valem de um método hidrotérmico. Através dele foi preparada uma fase tipo Nasicon com a estequiometria  $\text{NaZr}_2(\text{PO}_4)_3$  [39,40].

Até a publicação destes artigos o método mais utilizado para a preparação dos compostos desta família era aquele da reação sólido-sólido à altas temperaturas ( $> 1000^\circ\text{C}$ ), ou seja, o método cerâmico tradicional. Foi a partir da década de 80 que ocorreu um significativo aumento na utilização do método sol-gel [4-7,9,10,12,15-18,41-48] visando, basicamente, a preparação de fases com um único tipo de cátion no sítio A, uma vez que este método de síntese apresenta vantagens como temperaturas mais baixas, tempos menores de reação, além de possibilitar a obtenção de pós mais reativos e de maior pureza [3,16,42,44,47]. São ainda descritas várias sínteses que fazem uso de métodos hidrotérmicos [49-51]. A decomposição térmica de fosfatos lamelares (método do precursor) também foi considerada na preparação de alguns destes materiais [19,34,35,40,43,52-54]. O número de trabalhos que valeu-se desta última rota é relativamente pequeno, uma vez que a mesma impõe séria limitação quanto ao aspecto estequiométrico. Além do que, aparentemente, apenas alguns fosfatos lamelares, com determinadas composições, são passíveis de se transformarem em fases tipo Nasicon [34,52,53].

Nos anos 80, o laboratório do Prof. R. Roy começou a estudar, de forma sistemática, o coeficiente de expansão térmica (CET) destas fases [4,16,17,46,55-58], chegando a conclusão que esta família permite uma modulação desta propriedade. Com isso pode-se obter, dependendo da estequiometria, tanto fases que apresentam coeficiente

médio de expansão térmica negativo (diminuição do volume da cela unitária com o aumento da temperatura), como no caso do  $\text{NaZr}_2(\text{PO}_4)_3$ , quanto fases com coeficientes positivos, embora muito próximos de zero, como mostra a tabela 4 [16,57-61]. Por exemplo, no caso da solução sólida  $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Zr}_4(\text{PO}_4)_6$ , o CET varia de  $-1,6 \times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$  (para  $x = 0$ ) até  $3,2 \times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$  (para  $x = 1$ ), passando por valores muito próximos de zero. Portanto, para o caso desta solução sólida é possível modular o CET.

A partir de 1986, o grupo de I. Yamai inicia estudo comparativo do coeficiente de expansão térmica entre fases com e sem  $\text{Nb}^{5+}$  na estrutura [59]. Alguns valores de CET são apresentados na tabela 4. É interessante se observar que este grupo utiliza apenas o método cerâmico tradicional para a preparação das fases com  $\text{Nb}^{5+}$ , enquanto que, para as outras fases, vale-se tanto deste método como do método sol-gel [59-62].

Apesar do grande número de trabalhos voltados à questões estequiométricas e estruturais, não se tem, ainda, uma relação muito bem determinada entre tais questões e o CET das cerâmicas preparadas com estas fases. Há, portanto, necessidade de se determinar empiricamente os CET das fases e/ou dos corpos cerâmicos de interesse, não obstante algumas conclusões, como as a seguir arroladas, foram tiradas [16-18,56-63]:

i) Diferenças entre  $\alpha_M$  e  $\text{CET}_d$ , observadas na tabela 4, são atribuídas à presença de microtrincas nos corpos cerâmicos, as quais ocorrem em função da anisotropia da expansão térmica axial, ao longo dos eixos cristalográficos a e c (estrutura romboédrica). As microtrincas podem fazer com que o  $\text{CET}_d$  seja negativo, apesar do  $\alpha_M$  ser positivo. Isto acontece para os caso onde  $\alpha_a$  é muito diferente de  $\alpha_c$ , como nas fases  $\text{NaZr}_2(\text{PO}_4)_3$  ( $\alpha_a = -5,5^\circ\text{C} \times 10^{-6}$ ;  $\alpha_c = 22,3^\circ\text{C} \times 10^{-6}$ ) e  $\text{CaZr}_4(\text{PO}_4)_3$  ( $\alpha_a = -5,1^\circ\text{C} \times 10^{-6}$ ;  $\alpha_c = 9,9^\circ\text{C} \times 10^{-6}$ ).

**Tabela 4** - Coeficiente médio de expansão térmica linear de fases tipo Nasicon\* .

COMPOSIÇÃO	COEFICIENTE DE EXPANSÃO TÉRMICA ( $^{\circ}\text{C}^{-1} \times 10^6$ , 25-500 $^{\circ}\text{C}$ )	
	CET <sub>d</sub> **	$\alpha_M$ ***
KZr <sub>2</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	-7,5	-1,03
NaZr <sub>2</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	-4,0	3,80
NaTi <sub>2</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	-5,5	0,55
Na <sub>3</sub> Cr <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	5,3	-
Na <sub>1,5</sub> Zr <sub>1,5</sub> Cr <sub>0,5</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	0,5	-
Ca <sub>0,5</sub> NaZr <sub>4</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>6</sub>	6,3	-
Ca <sub>0,5</sub> NaTi <sub>4</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>6</sub>	4,0	-
CaTi <sub>4</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>6</sub>	5,1	6,46
CaTi <sub>2</sub> Zr <sub>2</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>6</sub>	4,35	-
CaZr <sub>4</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>6</sub>	-1,6	-0,1
Ca <sub>0,75</sub> Sr <sub>0,25</sub> Zr <sub>4</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>6</sub>	0,6	-
Ca <sub>0,5</sub> Sr <sub>0,5</sub> Zr <sub>4</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>6</sub>	1,4	-0,10
Ca <sub>0,25</sub> Sr <sub>0,75</sub> Zr <sub>4</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>6</sub>	2,5	-
SrZr <sub>4</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>6</sub>	3,2	2,0
BaZr <sub>4</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>6</sub>	3,4	3,0
NbZr(PO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	-	-1,9
Na <sub>0,25</sub> Nb <sub>0,75</sub> Zr <sub>1,25</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	-	-0,27
Sr <sub>0,25</sub> Nb <sub>0,5</sub> Zr <sub>1,5</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	1,5	-0,1
K <sub>0,75</sub> Nb <sub>0,25</sub> Zr <sub>1,75</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	-	-0,7
K <sub>0,5</sub> Nb <sub>0,5</sub> Zr <sub>1,5</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	-	-1,1

\* Dados compilados das referências [4,16-18,46,57-62].

\*\* CET<sub>d</sub> - obtido pelo método dilatométrico, para corpos cerâmicos.

\*\*\*  $\alpha_M$  - coeficiente médio de expansão térmica :  $\alpha_M = (2\alpha_a + \alpha_c)/3$ .

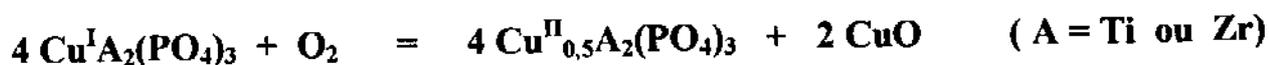
- ii) Um modelo estrutural para explicar a natureza anisotrópica do CET, conforme foi proposto, sugere que as rotações do tetraedro  $\text{PO}_4$  estão associadas às rotações dos octaedros de zircônio, como consequência têm-se que um aumento de temperatura provoca distorções em todos os poliedros. Entretanto, em termos quantitativos, este modelo só se aplica a fases onde  $\text{M}^1$  é ocupado por metais alcalinos.
- iii) Uma diminuição da ocupação do sítio  $\text{M}^1$  leva a uma diminuição no valor do parâmetro  $\alpha_c$ .

Em meados dos anos 80 iniciaram-se também estudos de fases tipo Nasicon através da técnica de ressonância magnética nuclear (RMN), possibilitando relacionar condutividade iônica com ocupação dos sítios  $\text{M}^1$  e  $\text{M}^2$  pelos íons  $\text{Na}^+$  [64]. Posteriormente pela técnica de RMN de  $^{31}\text{P}$ , foi possível identificar a existência de uma distribuição aleatória dos íons  $\text{Zr}^{4+}$  e  $\text{Mg}^{2+}$  nos sítios A, para fases do sistema  $\text{Na}_{1+2x}\text{Mg}_x\text{Zr}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$  [65]. Tal técnica, também, foi utilizada para o estudo de problemas de não-estequiometria no sistema  $\text{Na}_{1+x+4y}\text{Zr}_{2-y}(\text{SiO}_4)_x(\text{PO}_4)_{3-x}$  [65,66]. A distinção entre fases com distorções monoclinicas da estrutura Nasicon e fases monoclinicas com estrutura do tipo  $\text{Sc}_2(\text{WO}_4)_3$  foi outro problema estrutural, desta família, para o qual a técnica de RMN foi de grande valia [48,67].

Uma interessante propriedade da estrutura Nasicon, relacionada a sua capacidade de acomodar diferentes íons nos sítios  $\text{M}^1$ ,  $\text{M}^2$  e A, é a de incorporar íons através de um processo de oxirredução. O primeiro trabalho a estudar tal propriedade foi publicado no final da década de 70 [68], contudo, este tipo de estudo só recebeu a devida atenção no final dos anos 80, quando dois grupos independentes (França [69] e Índia [2]), prepararam uma série de compostos inéditos fazendo uso desta propriedade. O grupo francês valeu-se tanto da oxirredução de íons Cu (localizados nos sítios  $\text{M}^1$ ), para preparar as fases  $\text{Cu}_{0,5}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$  e  $\text{H}_{0,5}\text{Cu}_{0,5}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$  [69], quanto da redução de íons  $\text{Ti}^{4+}$  (posicionados em sítios do tipo A), para preparar a fase  $\text{Na}_3\text{Ti}_2(\text{PO}_4)_3$ . O grupo indiano, por sua vez, realizou a redução de íons  $\text{Nb}^{5+}$  e  $\text{Ti}^{4+}$ , alocados em sítios do tipo A, preparando fases do tipo  $\text{Li}_{1+x}\text{Ti}_2(\text{PO}_4)_3$  e  $\text{C}_x\text{NbTi}(\text{PO}_4)_3$  onde  $\text{C} = \text{Li}^+, \text{Mg}^{2+}, \text{Fe}^{3+}$ , etc [2]. Os trabalhos em questão apontaram para a possibilidade da preparação de fases que

apresentam tanto alta condutividade iônica quanto eletrônica [36,70], uma vez que fases contendo elementos com valência mista podem ser semicondutoras [69,71].

A partir de 1988 passa-se a utilizar, em catálise heterogênea, fases contendo  $\text{Cu}^{2+}$ , dado o esqueleto da estrutura não ser destruído pela redução de  $\text{Cu}^{2+}$  a  $\text{Cu}^+$ , fato que permite a seguinte reação reversível:



Esta propriedade propicia condições muito favoráveis para reações catalíticas, tais como a conversão de propileno em acroleína, pela fase  $\text{Cu}^{\text{II}}_{0,5}\text{Ti}_2(\text{PO}_4)_3$  [9], ou a desidratação de álcoois (2-butanol, isopropanol) pelo  $\text{Cu}^{\text{I}}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$  [9,72,73]. Outro exemplo interessante é o da formação de partículas metálicas de  $\text{Ag}^0$ , na superfície da fase  $\text{Ag}_{2-x}\text{H}_x\text{ScZr}(\text{PO}_4)_3$ , quando da passagem de uma corrente de  $\text{H}_2$  sobre a fase com  $x = 0$ , o que permite a realização de reações oscilantes de oxidação do propileno [73].

Novas tendências no estudo de fases tipo Nasicon apontam para pesquisas recentes voltadas para uma grande variedade de temas, tanto de um ponto de vista mais acadêmico quanto de perspectivas tecnológicas. Assim, a preparação de novas fases com estrutura tipo Nasicon vem ainda recebendo grande atenção [20,22,25-30,70-77]. Por exemplo, fases contendo prótons e que, portanto, podem gerar condutores protônicos [20], ou contendo íons de terras raras como  $\text{Eu}^{3+}$  [28] nos sítios  $\text{M}^{\text{I}}$ . Outro aspecto importante envolve a preparação de dispositivos dentre eles, sensores de umidade [11], eletrólitos sólidos [77], sensores de hidrogênio [20,77]. A utilização de novas rotas de síntese também tem sido considerada [54,78-80]. Destaca-se aqui: uso do método de combustão para a preparação de fases do tipo  $\text{Na}_{1+x}\text{Zr}_2\text{P}_{3-x}\text{Si}_x\text{O}_{12}$  e  $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Zr}_4(\text{PO}_4)_6$  [79]; emprego de métodos hidrotérmicos para a preparação de fases contendo  $\text{Nb}^{5+}$  (no sítio A) [51]; utilização de compostos lamelares como precursores de fases do tipo  $\text{C}_z\text{A}_2(\text{PO}_4)_3$ , onde C = cátion alcalino ou alcalino terroso, e A = Ti, Zr ou Hf [54]. Em alguns casos, ainda, têm sido utilizadas matrizes vítreas como precursoras de tais fases [80].

Também tem recebido atenção o estudo das etapas de síntese do método cerâmico tradicional (reações sólido-sólido) [81], o estudo de transições de fase e descrições das correlações estruturais entre fases tipo Nasicon romboédricas, suas distorções monoclinicas e fases com estrutura do tipo  $\text{Sc}_2(\text{WO}_4)_3$  [48,67,82,83]. Ainda sob o aspecto estrutural têm surgido trabalhos que utilizam o método de Rietveld, de refinamento de estrutura, no estudo de soluções sólidas [83,84].

De um ponto de vista tecnológico, os aspectos que vêm recebendo considerável atenção ultimamente envolvem: **a)** sinterização de cerâmicas com baixo coeficiente de expansão térmica, enfocando, entre outros pontos, a relação entre tamanho de grão e microtrincas [46,47,57,62,85]; **b)** utilização de filmes finos das fases tipo Nasicon para melhorar as propriedades mecânicas de cerâmicas de  $\text{Si}_3\text{N}_4$  e  $\text{SiC}$  [7]; **c)** elaboração de cerâmicas com gradiente de composição [86,87] e, ainda, **d)** preparação de vitro-cerâmicas trocadoras iônicas com microporosidade controlada [88].

## 1.2 Considerações Gerais sobre Pós Cerâmicos

Serão apresentadas aqui algumas considerações sobre questões básicas relacionadas a pós cerâmicos, tanto no que diz respeito ao aspecto estrutural, quanto ao de preparação. Procurar-se-á, ao final, mostrar a importância destes pontos na síntese e nas propriedades de fases tipo Nasicon.

### 1.2.1 Soluções Sólidas

Ponto importante a ser considerado, quando se trata de pós cerâmicos, é que estes podem ser constituídos tanto por uma fase única como por uma mistura de fases. Se pelo menos uma das fases em questão for cristalina tem-se ainda que levar em conta a possibilidade de existirem soluções sólidas.

Simplificadamente, pode-se definir solução sólida como sendo uma fase cristalina (com uma estrutura cristalina específica) que pode ter composição variável, com a condição de que a eletroneutralidade seja mantida.

Soluções sólidas simples podem ser de dois tipos [89]:

- i) Substitucionais: a introdução de um átomo, ou íon, está diretamente relacionada com a retirada de outro átomo, ou íon de mesma carga. Exemplo disto é a fase  $(Al_{2-x}Cr_x)O_3$  :  $0 \leq x \leq 2$ , resultante da reação a alta temperatura de  $Al_2O_3$  e  $Cr_2O_3$ .
- ii) Intersticiais: a espécie que será introduzida ocupa um sítio que normalmente está vazio na estrutura cristalina e nenhum íon ou átomo é retirado. A introdução de átomos de carbono em sítios octaédricos do  $\gamma$ -Fe, que forma a base da manufatura de aços, é um exemplo típico deste caso.

A partir destes dois tipos básicos, uma considerável variedade de mecanismos, mais complexos, de formação de solução sólida podem ser obtidos. Nestes mecanismos ocorrem tanto substituições quanto formações intersticiais, como, por

exemplo, através da introdução de íons com cargas diferentes daquelas dos íons presentes na estrutura hospedeira. Dado que as substituições por cátions de maior valência podem dar origem tanto a vacâncias ( $V$ ) de cátions ( ex.  $\text{Na}_{1-2x}\text{Ca}_x V_x \text{Cl}$  :  $0 \leq x \leq 0,15$ , que é formado a  $600^\circ\text{C}$  pela reação de  $\text{NaCl}$  com  $\text{CaCl}_2$  ) quanto a ânions intersticiais ( ex.  $(\text{Ca}_{1-x}\text{Y}_x)\text{F}_{2+x}$  ), a substituição por um cátion de menor valência pode, por sua vez, gerar vacâncias de ânions ( ex.  $(\text{Zr}_{1-x}\text{Ca}_x)\text{O}_{2-x}$ , zircônia cúbica estabilizada por cálcio ) ou cátions intersticiais ( ex. aluminosilicatos com a estrutura da sílica (quartzo, tridimita ou cristobalita) que podem ser obtidos pela substituição parcial de  $\text{Si}^{4+}$  por  $\text{Al}^{3+}$  e a introdução simultânea de cátions de metais alcalinos, dando origem a fases do tipo  $\text{Li}_x(\text{Si}_{1-x}\text{Al}_x)\text{O}_2$  ). Finalmente, tem-se que considerar as substituições duplas, nas quais dois cátions são substituídos simultaneamente, como é o caso das olivinas sintéticas em que  $\text{Mg}^{2+}$  pode ser substituído por  $\text{Fe}^{2+}$ , ao mesmo tempo que  $\text{Si}^{4+}$  é substituído por  $\text{Ge}^{4+}$ , resultando deste processo soluções sólidas do tipo  $(\text{Mg}_{2-x}\text{Fe}_x)(\text{Si}_{1-y}\text{Ge}_y)\text{O}_4$ .

Os fatores que governam a formação, ou não, de uma solução sólida, em especial as mais complexas, são entendidos apenas de forma qualitativa. De maneira que, de um modo geral, só experimentalmente é possível determinar se uma solução sólida se forma e qual sua composição. Para as soluções sólidas sob condições de equilíbrio, logo aquelas obtidas a temperaturas relativamente altas, tem-se que só se formam caso tenham uma energia livre menor que qualquer fase, ou conjunto de fases, que apresente a mesma estequiometria total. Entretanto, em condições de não-equilíbrio, como, por exemplo, naqueles casos nos quais a síntese tenha sido realizada através de métodos de “chemie douce” ou outros métodos especiais [89-97], é possível, em princípio, preparar-se soluções sólidas, com variações na estequiometria, muito mais extensas do que aquelas existentes sob condições de equilíbrio.

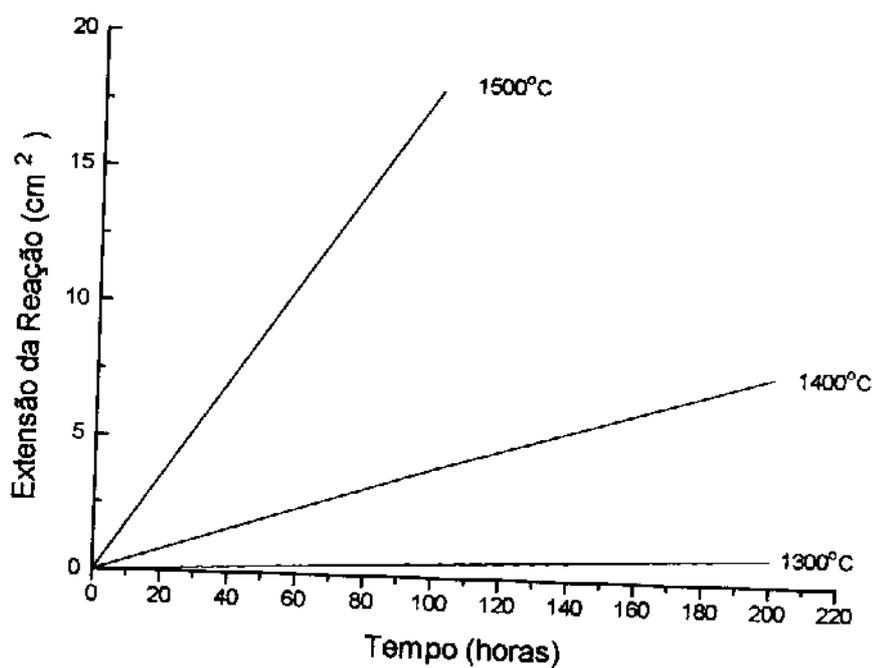
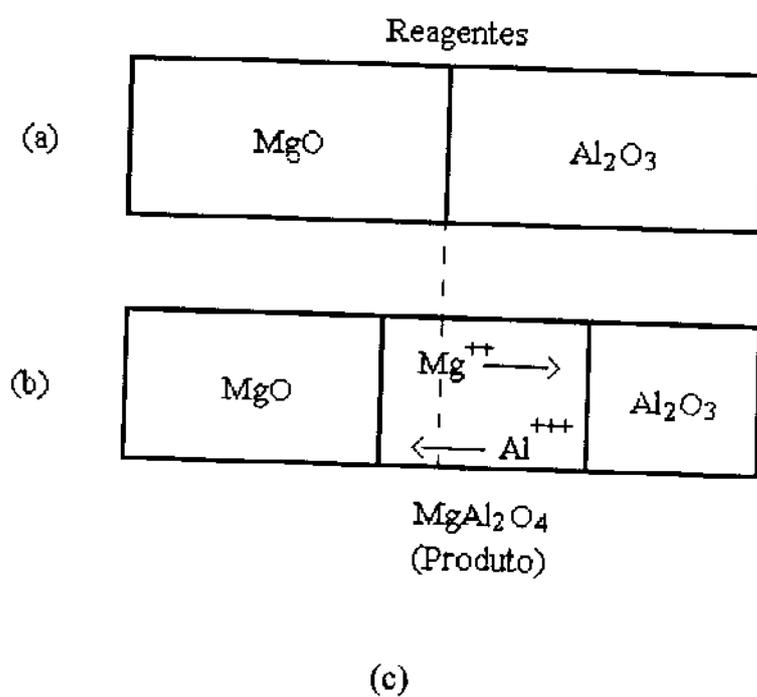
## 1.2.2 Reações no Estado Sólido

A preparação de pós cerâmicos geralmente envolve reações no estado sólido, logo ser de interesse que se considere, neste momento, alguns aspectos deste tipo de reação.

Dado serem as reações entre fases sólidas basicamente reações de “superfície”, pode-se considerar que as mesmas têm início nos pontos de contato entre os componentes de uma mistura heterogênea, mistura esta, constituída pelos reagentes. Para que tais reações prossigam, faz-se necessária a difusão de átomos das fases reagentes através da fase resultante, produto formado na região de interface entre os reagentes [91], como mostra a figura 2 (a), (b). Estes processos são dependentes da temperatura e, em condições normais, só apresentam uma velocidade apreciável em temperaturas muito altas, como mostra a figura 2 (c).

Pode-se, assim, considerar que a cinética de uma reação no estado sólido pode ser afetada pelos seguintes fatores [89,90] :

- i) área de contato entre os reagentes sólidos (dependência direta, portanto, da área de superfície de cada um dos reagentes);
- ii) taxa de nucleação da fase que corresponde ao produto da reação, que é função: a) da diferença entre a estrutura cristalina dos reagentes e do produto; b) do percentual de reorganização estrutural necessário para a formação do produto, uma vez que ligações devem ser quebradas e átomos precisam migrar por distâncias consideráveis (em termos da escala atômica);



**Figura 2 - (a, b)** Esquema da reação, por interdifusão de cátions, entre monocristais de MgO e Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, para formar MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. **(c)** Extensão da reação (área da camada de MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> formada) em função da temperatura e do tempo de reação [89].

iii) taxa de difusão dos íons através das várias fases presentes, principalmente através da fase resultante (produto).

Este último fator, em especial, está diretamente relacionado com a temperatura em que ocorre a reação e os defeitos presentes em cada uma das fases (reagentes e produtos), uma vez que pode-se dizer que é através da migração destes defeitos que ocorre a difusão dos íons [98]. Um fenômeno pouco considerado na literatura, mas que afeta de forma apreciável este fator, é o chamado *efeito Hedvall*, de acordo com o qual a reatividade de muitos sólidos é maior em temperaturas próximas a uma transição de fase. Por exemplo a formação de  $\text{CoAl}_2\text{O}_4$  é mais rápida na transição  $\gamma$ - $\alpha$  do  $\text{Al}_2\text{O}_3$  e a auto difusão do íon  $\text{Pb}^{2+}$  no  $\text{PbSiO}_3$  apresenta um valor máximo na temperatura de transição de fase ( $585^\circ\text{C}$ ) [91].

Portanto, se o objetivo for acelerar a cinética de uma reação no estado sólido, ou, ainda, diminuir a temperatura em que esta ocorre, há a necessidade de se agir sobre pelo menos um destes fatores. Recentemente tem aparecido na literatura uma série de revisões sobre estudos preocupados em discutir estratégias (novos métodos de síntese) que permitam que estes objetivos sejam alcançados [90-97].

### 1.2.3 Preparação de pós cerâmicos

Os métodos convencionais de síntese de pós cerâmicos envolvem a precipitação a partir de soluções, a mistura de pós (método cerâmico tradicional) e a fusão [92]. O método cerâmico tradicional, em especial, envolve várias etapas de processamento. Primeiramente há a necessidade de se misturar os materiais de partida, geralmente óxidos metálicos e carbonatos, após o que a mistura deve ser triturada. A seguir, os pós são calcinados a altas temperaturas (entre 1000 e 2000°C), muitas vezes na forma compactada. Geralmente esta sequência tem que ser repetida várias vezes, com estágios intermediários de trituração. Nestas etapas todas, a possibilidade de introdução de contaminantes é alta, principalmente se forem consideradas as elevadas temperaturas envolvidas na calcinação. As altas temperaturas podem, ainda, provocar a perda de espécies voláteis, além do que os tempos de reação acabam sendo bastante longos, o que implica em alto consumo de energia [99]. Uma série de métodos alternativos têm sido propostos para superar estes e outros problemas [90-97,99-101], não obstante, este método é o mais utilizado na produção de cerâmicas convencionais, uma vez que envolve operações já bem estabelecidas, sob o ponto de vista industrial, necessitando de infraestrutura de laboratório relativamente simples [92,93].

Conforme dito anteriormente, uma série de métodos alternativos vem sendo utilizada na preparação de pós cerâmicos, em especial os utilizados para a obtenção de cerâmicas avançadas [92]. Um dos principais objetivos destes métodos é acelerar a cinética das reações no estado sólido, para que, por exemplo, as sínteses de materiais possam ser feitas a temperaturas mais baixas, uma vez que, além do ganho de energia, isto torna possível a obtenção de fases que não são estáveis a altas temperaturas. Outro aspecto que vem sendo gradualmente reconhecido é o de que materiais preparados a baixas temperaturas podem ser muito mais puros e mais perfeitos estruturalmente [90], o que, em princípio, deve contribuir para melhorar suas propriedades.

Um exemplo de método alternativo é o sol-gel. Tal método costuma ser dividido em dois tipos básicos, de acordo com os precursores utilizados: a) coloidal e

b) alcóxido. No método coloidal parte-se de uma solução aquosa de um sal inorgânico e, através de reações de hidrólise e condensação, forma-se um sol coloidal que dá origem a um gel [92]. Dependendo das condições (pH, temperatura, tempo, tipo de contra íon presente e utilização ou não de agentes complexantes) em que se forma o gel, ou nas quais ele é mantido (etapa de envelhecimento), pode-se obter um produto cristalino, semicristalino ou amorfo; neste último caso, ele estará, geralmente, na forma polimérica [92,100-102]. Este método tem a vantagem de permitir que se trabalhe com solução aquosa e se utilize reagentes relativamente baratos, quando comparado com o método de alcóxidos, realizado em solventes orgânicos. Por outro lado, como geralmente as partículas do sol contêm entre  $10^3$  e  $10^9$  átomos, nem sempre é possível que se tenha, no nível molecular, uma mistura homogênea dos reagentes, situação mais facilmente obtida com o sol-gel a partir de alcóxidos. Do ponto de vista tecnológico, o método coloidal é versátil porque usa principalmente dispersões aquosas, sendo, também, eficiente em termos energéticos - uma vez que seus produtos são reativos a temperaturas relativamente baixas - e, ainda, permitindo a obtenção de cerâmicas com composições de difícil produção pelos métodos convencionais [92].

Outro método que vem recebendo atenção nos últimos anos é o do precursor no estado sólido, que envolve a utilização de uma fase pura (por exemplo um complexo metálico ou uma solução sólida), na qual os reagentes estão presentes na quantidade estequiométrica requerida para a formação do produto desejado. Tal produto é obtido, de forma pura e homogênea, através da decomposição térmica da fase precursora [34,93,103]. Uma vez que os reagentes estão misturados em escala atômica e que precisam se difundir por pequenas distâncias (da ordem de  $10 \text{ \AA}$ ), as reações ocorrem em temperaturas consideravelmente baixas e em tempos bem curtos [91,34,93,103]. Um dos inconvenientes deste método está ligado à dificuldade de se ter um precursor com a estequiometria desejada.

Outra alternativa para se baixar a temperatura e aumentar a cinética de uma reação no estado sólido envolve a utilização de um fundente [90]. Fundentes típicos são os haletos metálicos ou misturas de óxidos salinos com baixo ponto de fusão. Podem, ainda, ser utilizadas outras substâncias como, por exemplo, o ácido bórico. Embora

tenham sido realizados poucos trabalhos detalhados sobre o mecanismo de ação dos fundentes este método vem sendo utilizado desde 1913. Uma das desvantagens do uso de fundentes é a possibilidade de inclusão de seus íons no cristal da fase de interesse. Para evitá-la pode-se fazer uso de um íon comum ou de cátions e ânions com tamanhos muito diferentes [90,104].

Como já referido anteriormente, no caso da síntese de fases com estrutura tipo Nasicon são descritos vários modos de obtenção através de métodos alternativos. Podem ser citadas tentativas via o método sol-gel (coloidal e de alcóxidos) [3-6,41-44], hidrotérmico [39,40,49], utilização de precursores [35,54], uso de fundentes [13,54] e combustão [79]. Através de tais métodos foi possível a obtenção de fases tipo Nasicon, em temperaturas entre 180 e 1000°C, portanto, abaixo daquelas do método cerâmico tradicional ( geralmente > 1000°C ), e em tempos de síntese muito menores. Vale dizer que estes métodos, realmente, permitem acelerar a cinética das reações de formação de fases tipo Nasicon, mesmo à temperaturas baixas. Com exceção de um trabalho recente que valeu-se do método hidrotérmico [51], estes métodos não têm sido utilizados na preparação de fases contendo íons  $\text{Nb}^{5+}$ .

Outro aspecto importante relacionado com a síntese de fases com estrutura tipo Nasicon diz respeito à estequiometria das mesmas, especialmente porque a estrutura desta família dá lugar a existência de uma grande variedade de soluções sólidas. Em função disto, uma série de trabalhos discutem os problemas ligados à obtenção de fases com a estequiometria desejada [3,19,46,53], o que nem sempre é uma tarefa fácil, dado que algumas destas fases não são estáveis a temperaturas altas (> 900°C). Acrescente-se a isso o fato de que estas fases ao se decompor (geralmente com a perda de espécies voláteis), transformam-se em novas fases tipo Nasicon, estáveis a estas temperaturas, mas com estequiometrias diferentes [19,34,45-47,53,105], o que ocorre em função da possibilidade de formação de soluções sólidas. Na maioria das vezes, as novas fases formadas estão contaminadas por uma segunda fase, o que confirma a decomposição [41,47,105]. Contudo, em alguns casos, as novas fases tipo Nasicon formadas apresentam-se puras, pelo menos do ponto de vista da técnica de DRX, o que torna difícil determinar a ocorrência, ou não, da decomposição [19,34,45,53]. Para se ter uma boa

avaliação das dificuldades inerentes à síntese desta família, é necessário, ainda, juntar a estes o fato de que vários fosfatos se decompõem, com perda de fósforo, em temperaturas superiores a 700°C, aumentando assim as complicações para a obtenção de compostos com estequiometrias bem definidas, através dos métodos tradicionais.

Como consideração final, é importante lembrar que há um aspecto que deve sempre ser considerado quando do estudo de fases com estrutura tipo Nasicon: “esta família permite uma extensa variedade de compostos com a mesma estrutura básica, mas com estequiometrias diferentes”. Esta característica faz com que haja necessidade de se determinar inequivocamente em quais sítios um determinado íon se localiza, caso se pretenda ter um bom entendimento das relações entre propriedades versus estrutura versus estequiometria, tarefa nem sempre fácil, uma vez que a referida família permite a formação de grande variedade de fases não-estequiométricas [12,34]. Por outro lado, tais fases podem apresentar, ainda, desordem estrutural [38,106], que pode, provavelmente, estar relacionada com o método de síntese e com a história térmica da amostra [14,19,34,48,49]. Esta complexidade explica, em parte, o desacordo entre resultados descritos na literatura, sobretudo no que se refere aos dados estruturais e de estequiometria [14-19,34,53]. Como consequência, para uma fase específica, por exemplo a fase  $\text{NbZr}(\text{PO}_4)_3$ , são relatados vários valores de coeficiente de expansão térmica, para  $\alpha_a$  e  $\alpha_c$  [59-62].

## **CAPÍTULO 2**

### **OBJETIVOS**

## 2. OBJETIVOS

Na Introdução foram levantados aspectos que apontam para a relevância do estudo de fases da família Nasicon. Ressalta-se, especialmente, a grande riqueza desta família em termos de sua cristalquímica e potencialidades de aplicação, que, conseqüentemente, permite que seu estudo seja feito sob uma grande variedade de enfoques.

Nesta tese foram abordados fosfatos com estrutura tipo Nasicon, principalmente sob o ponto de vista dos métodos de síntese. Para isto escolheu-se preparar fases contendo diferentes quantidades dos íons  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Zr}^{4+}$  e  $\text{M}^{5+}$  ( $\text{Nb}^{5+}$  ou  $\text{V}^{5+}$ ). Procurou-se, ainda, utilizar um conjunto de métodos que permitisse obter informações sobre questões estequiométricas e estruturais desta família, também discutidas na Introdução.

O tipo de abordagem proposto visou atingir aos seguintes objetivos gerais:

- I) avaliação da reatividade de diferentes precursores utilizados na síntese de fosfatos com estrutura tipo Nasicon;
- II) compreensão das etapas intermediárias presentes na preparação de tais fosfatos;
- III) desenvolvimento de um método de síntese que se utilize do *efeito Hedvall*, para aumentar a cinética das reações no estado sólido;
- IV) expansão do método sol-gel para a preparação de fases contendo íons  $\text{Nb}^{5+}$ ;
- V) demonstração da complementaridade das técnicas de DRX, IV e RMN para o estudo de questões estruturais e estequiométricas em fases tipo Nasicon.

Para alcançar os objetivos propostos, no desenvolvimento desta tese observou-se os seguintes pontos:

i) Preparação de fosfatos com estrutura tipo Nasicon e estequiometria  $\text{Na}_x\text{A}_y\text{Zr}_z(\text{PO}_4)_3$ , onde  $x + 5y + 4z = 9$  e  $\text{A} = \text{Nb}^{5+}$  ou  $\text{V}^{5+}$ , através de diferentes procedimentos de síntese. Procurou-se, assim, evidenciar a grande versatilidade desta estrutura no que diz respeito às substituições iônicas, uma vez que, tais substituições envolvem, em princípio, a localização do mesmo íon em diferentes sítios.

ii) Comparação entre os seguintes procedimentos de síntese: a) reação entre óxidos (método cerâmico tradicional); b) reação de óxidos com um xerogel de fosfato de zircônio (método cerâmico modificado); c) reação de óxidos com fosfatos lamelares de zircônio ( método do precursor modificado, com a utilização do *efeito Hedvall* ) e, d) utilização de precursores moleculares (método sol-gel). Visando determinar quais destes procedimentos nos permitiriam obter estas fases em temperaturas mais baixas, tempos menores, bem como na forma de fases puras, especialmente para as estequiometrias  $\text{NbZr}(\text{PO}_4)_3$  e  $\text{Na}_{0,5}\text{Nb}_{0,5}\text{Zr}_{1,5}(\text{PO}_4)_3$ .

iii) Acompanhamento das etapas envolvidas na síntese dos compostos, visando identificar as fases intermediárias formadas durante o processo, e determinar quais as etapas limitantes. Procurou-se com isso avaliar quais as melhores rotas para a obtenção das fases tipo Nasicon, como também identificar problemas inerentes a cada um dos métodos de síntese.

iv) Realização de um estudo, através das técnicas de RMN ( $^{31}\text{P}$ ) , DRX e IV, para avaliar o efeito das substituições iônicas na estrutura tipo Nasicon: a) variação dos parâmetros de cela unitária; b) alteração da simetria local ao redor do grupo fosfato.

v) Avaliação da potencialidade das fases inéditas, sintetizadas, na preparação de cerâmicas com baixo coeficiente de expansão térmica;

## **CAPÍTULO 3**

### **PARTE EXPERIMENTAL**

### 3. PARTE EXPERIMENTAL

#### 3.1 Preparação das Fases

Nesta etapa procurou-se preparar uma série de fases com estrutura tipo Nasicon e estequiometrias variadas, sendo algumas delas inéditas. Na tabela 5 é apresentada uma relação dos métodos de síntese utilizados, bem como das amostras preparadas com cada um dos mesmos e, a seguir, são listados os reagentes utilizados.

##### 3.1.1 Reagentes

Os reagentes aqui relacionados foram utilizados sem prévia purificação:

ZrO<sub>2</sub> - Merck, P.A.;

ZrOCl<sub>2</sub>.8H<sub>2</sub>O - Merck, P.A.;

V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> - Riedel, P.A.;

H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> - Merck, 85% P.A.;

NaNO<sub>3</sub> - Merck, P.A.;

NH<sub>4</sub>H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> - Merck, P.A.;

HCl - Merck, P.A.;

Ácido oxálico - Eastman Kodak, P.A.;

Ácido tartárico - Merck, P.A.;

Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> - CBMM (Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração), grau óptico.

O reagente (NH<sub>4</sub>)<sub>3</sub>[NbO(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sub>3</sub>].1,5H<sub>2</sub>O, fornecido pela CBMM, foi purificado por recristalização, a partir de uma mistura água/etanol.

**Tabela 5** - Relação dos métodos de síntese e fases estudadas.

MÉTODO DE SÍNTESE	COMPOSIÇÃO	SIGLA
Cerâmico tradicional	$\text{NbZr}(\text{PO}_4)_3$	NZP-1
	$\text{VZr}(\text{PO}_4)_3^*$	VZP-1
	$\text{NaZr}_2(\text{PO}_4)_3$	ZPNa-1
	$\text{Na}_{0,64}\text{Nb}_{0,64}\text{Zr}_{1,29}(\text{PO}_4)_3^*$	NZPNa-1
	$\text{Na}_{0,5}\text{Nb}_{0,5}\text{Zr}_{1,5}(\text{PO}_4)_3$	NZPNa-2
Reação com xerogel de fosfato de Zr(IV)	$\text{Nb}_{0,6}\text{Zr}_{1,5}(\text{PO}_4)_3^*$	NZP-2
	$\text{Na}_{0,5}\text{Nb}_{0,5}\text{Zr}_{1,5}(\text{PO}_4)_3$	NZPNa-3
	$\text{V}_{0,6}\text{Zr}_{1,5}(\text{PO}_4)_3^*$	VZP-2
Reação com fases lamelares	$\text{Na}_{1,5}\text{Nb}_{0,3}\text{Zr}_{1,5}(\text{PO}_4)_3^*$	NZPNa-4
		NZPNa-5
	$\text{Na}_{0,45}\text{Nb}_{0,51}\text{Zr}_{1,5}(\text{PO}_4)_3$	NZPNa-6
Sol-gel	$\text{NbZr}(\text{PO}_4)_3$	NZP/gel-1
		NZP/gel-2
	$\text{Na}_{0,5}\text{Nb}_{0,5}\text{Zr}_{1,5}(\text{PO}_4)_3$	NZPNa/gel-1
		NZPNa/gel-2
		NZPNa/gel-3
	NZPNa/gel-4	

\* Fases inéditas, em termos estequiométricos.

### 3.1.2 Método Cerâmico Tradicional

Foram feitas reações entre óxidos ( $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ,  $\text{V}_2\text{O}_5$  e  $\text{ZrO}_2$ ),  $\text{NaNO}_3$  e  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ , utilizando-se quantidades estequiométricas, na faixa de temperatura compreendida entre 400 e 1400°C. Os pós foram misturados e triturados em almofariz de ágata, utilizando-se acetona como dispersante, aquecidos a diversas temperaturas, em fornos tipo mufla e cadinhos de alumina, por um ou mais períodos de 7 ou 20 horas, com retriturações entre os aquecimentos. Foram, então, resfriados dentro dos fornos até a temperatura ambiente. É importante ressaltar que os tratamentos térmicos foram feitos de forma acumulativa. Por este método foram preparadas várias amostras, as quais serão identificadas pela sigla: amostra/ temperatura de reação em graus centígrados [T]/ tempo de reação em horas [t], cujas composições nominais são apresentadas na tabela 5.

### 3.1.3 Método de Reação com Xerogel de Fosfato de Zircônio (IV)

Neste método, uma modificação do método cerâmico tradicional, utilizou-se a reação entre um xerogel de fosfato de zircônio (IV), preparado de acordo com Clearfield [107] e seco a 100°C por 20 horas, e os óxidos  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ,  $\text{V}_2\text{O}_5$  e nitrato de sódio, na faixa de temperatura entre 300 e 1300°C. Visou-se, com isto, a obtenção de amostras (tabela 5) com as seguintes estequiometrias nominais:  $\text{Nb}_{0,6}\text{Zr}_{1,5}(\text{PO}_4)_3$  (NZP-2/T/t),  $\text{V}_{0,6}\text{Zr}_{1,5}(\text{PO}_4)_3$  (VZP-2/T/t) e  $\text{Na}_{0,5}\text{Nb}_{0,5}\text{Zr}_{1,5}(\text{PO}_4)_3$  (NZPNa-3/T/t). O procedimento geral utilizado foi, basicamente, o mesmo do método anterior, mas na reação com  $\text{V}_2\text{O}_5$  utilizou-se um excesso deste reagente, o qual foi posteriormente eliminado por lavagem com HCl 1M.

### 3.1.4 Método de Reação com Fosfatos Lamelares

Este método é uma modificação do método do precursor. A diferença em relação ao método básico está em que, neste caso, procurou-se aproveitar o aumento de reatividade (*efeito Hedvall*) associado a transição de fase que ocorre nos fosfatos lamelares, em temperaturas superiores a 450°C. As fases  $\gamma\text{-Zr}(\text{PO}_4)_2\text{H}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  ( $\gamma\text{-ZrP}$ ),  $\gamma\text{-Zr}(\text{PO}_4)_2\text{HNa}\cdot 1,8\text{H}_2\text{O}$  ( $\gamma\text{-ZrP}/50\%\text{Na}$ ) e  $\gamma\text{-Zr}(\text{PO}_4)_2\text{H}_{1,7}\text{Na}_{0,3}\cdot 1,8\text{H}_2\text{O}$  ( $\gamma\text{-ZrP}/15\%\text{Na}$ ) foram preparadas segundo Siqueira Jr. [108]. A preparação das misturas de pós, nas reações com  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  e  $\text{NaNO}_3$ , seguiu o mesmo procedimento dos métodos anteriores, e visaram à preparação de amostras com as composições nominais apresentadas na tabela 5. Para obtenção das amostras NZPNa-4/T/t foram feitas reações entre o  $\gamma\text{-ZrP}/50\%\text{Na}$  e o  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ , enquanto que, para a preparação das amostras NZPNa-5/T/t, reagiu-se o  $\gamma\text{-ZrP}$  com  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  e  $\text{NaNO}_3$ . Por fim, as amostras NZPNa-6/T/t foram obtidas através da reação do  $\gamma\text{-ZrP}/15\%\text{Na}$  com  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ . As reações foram feitas na faixa de temperatura compreendida entre 300 e 900°C, por tempos de 2 ou 20 horas, e sempre de forma acumulativa.

### 3.1.5 Método sol-gel

A preparação dos géis com estequiometrias nominais  $\text{NbZr}(\text{PO}_4)_3$  (NZP/gel/T/t), tabela 6, seguiu o seguinte procedimento básico: i) dissolução do complexo  $(\text{NH}_4)_3[\text{NbO}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]\cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$ , do ácido orgânico (oxálico ou tartárico) e do  $\text{ZrOCl}_2\cdot 8\text{H}_2\text{O}$ , separadamente, em água, para a preparação de soluções 0,2 M; ii) adição da solução do ácido orgânico e do precursor de  $\text{Zr}^{4+}$  (nesta ordem) à solução de  $\text{Nb}^{5+}$ ; iii) ajuste do pH com  $\text{NH}_4\text{OH}$  1M, quando necessário; iv) adição da solução aquosa de  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$  0,6 M, com a quantidade estequiométrica de íons  $\text{PO}_4^{-3}$  (pH ajustado com  $\text{NH}_4\text{OH}$  1M ou  $\text{HNO}_3$  1M); v) aquecimento da solução resultante,

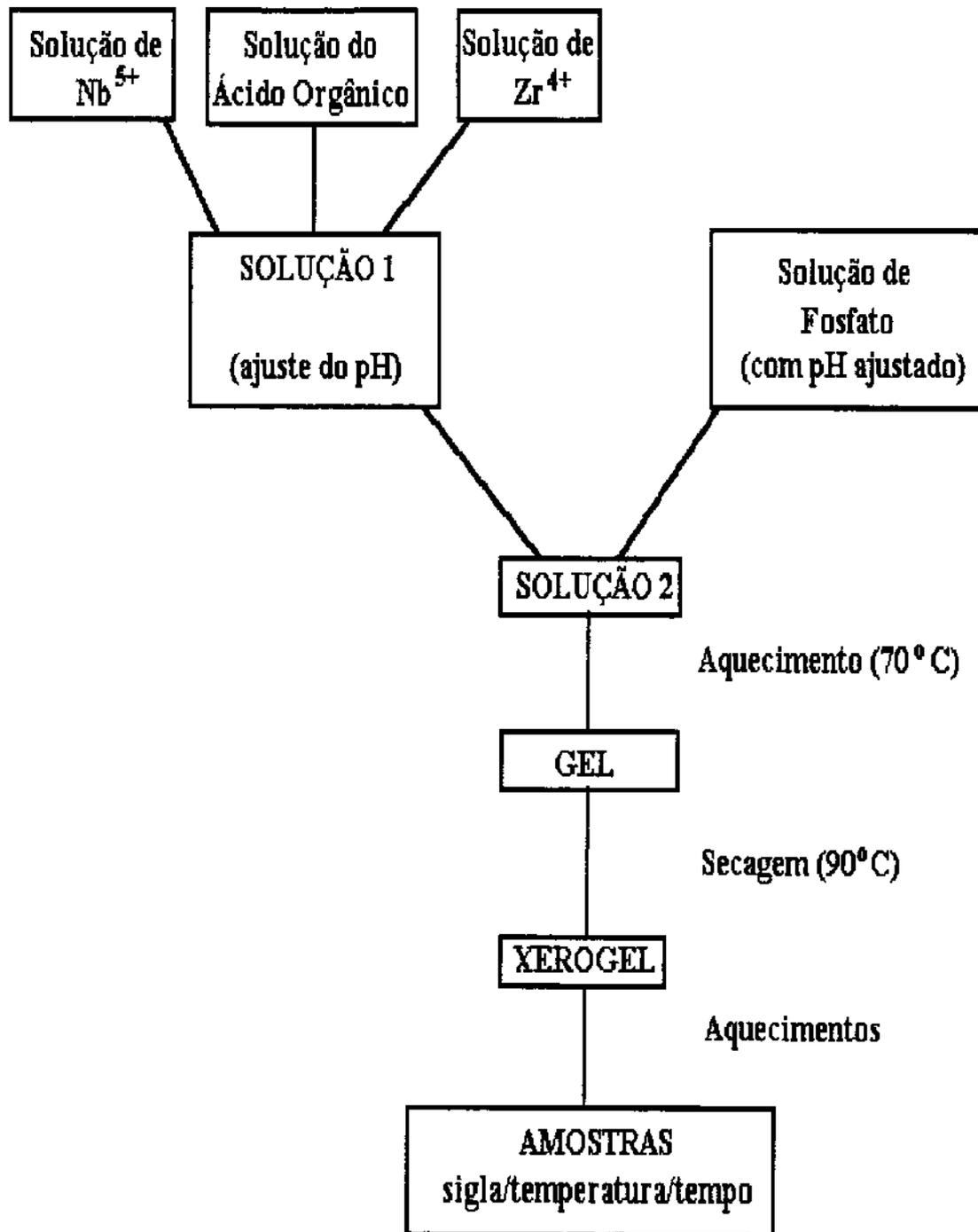
precursora do gel, a 70°C por 5 horas, para completar a gelatinização e vi) obtenção do xerogel por evaporação, da água, a 90°C. As condições utilizadas em cada uma destas preparações são apresentadas na tabela 6. A seguir, os xerogéis obtidos foram aquecidos a 200 ou 300°C, por 15 horas, para eliminar espécies voláteis. As amostras foram, então, aquecidas em temperaturas entre 600°C e 1100°C, a diferentes tempos, em fornos tipo mufla. Um resumo das etapas de síntese é apresentado na figura 3.

Apesar de tanto o  $(\text{NH}_4)_3[\text{NbO}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$  quanto o  $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  serem altamente solúveis em água, somente na presença de um excesso de íons oxalato ou tartarato foi possível misturar estas duas soluções, sem que ocorresse a formação de um precipitado. Outro dado importante deve, aqui, ser ressaltado: o controle do pH só foi possível na presença dos íons tartarato.

Amostras com estequiometria  $\text{Na}_{0,5}\text{Nb}_{0,5}\text{Zr}_{1,5}(\text{PO}_4)_3$  (NZPNa/gel/T/t) foram preparadas, basicamente, pelo mesmo procedimento (tabela 6), com a adição de quantidade estequiométrica de  $\text{NaNO}_3$  à solução do precursor de  $\text{Nb}^{5+}$ . Observe-se que, também neste caso, o controle do pH só foi possível na presença de íons tartarato.

**Tabela 6** - Condições de preparação das amostras NZP/gel e NZPNa/gel.

AMOSTRA	pH	RAZÃO MOLAR ( $\text{Zr}^{4+}/\text{ÁC. ORG.}$ )	MEIO
NZP/gel-1	1	1/4	Oxálico
NZP/gel-2	3	1/1	Tartárico
NZPNa/gel-1	3	1/5	Tartárico
NZPNa/gel-2	1	1/1	Tartárico
NZPNa/gel-3	3	1/1	Tartárico
NZPNa/gel-4	1	1/5	Oxálico



**Figura 3** - Esquema de síntese pelo método sol-gel.

## 3.2 Medidas Físicas

### 3.2.1 Espectroscopia Infravermelho

Os espectros infravermelho (IV), na região de 4000 a 400  $\text{cm}^{-1}$ , foram obtidos num espectrômetro marca Perkin Elmer, modelo 1600, com transformada de Fourier. A preparação das amostras foi feita pela técnica de pastilha de KBr, ou pela de dispersão em Nujol<sup>®</sup> ou Fluorolube<sup>®</sup>, e a utilização de janelas de haletos alcalinos.

### 3.2.2 Difratometria de raios-X

Os difratogramas de raios-X (DRX) foram obtidos, para amostras pulverizadas, em um difratômetro marca Shimadzu, modelo XD-3A, utilizando-se 30 kV de tensão e 20 mA de corrente no tubo de cobre, e velocidade de 2°/minuto no goniômetro. Os dados de posição (em  $2\theta$ ) dos picos de difração, utilizados nos cálculos dos parâmetros de rede, foram obtidos em um difratômetro marca Carl Zeiss Jena, modelo URD-6, com passo angular de 0,01°; tempo de contagem por passo de 1,2 segundos e utilizando-se KBr como padrão interno. Em ambos os casos fez-se uso da radiação  $\text{CuK}_\alpha$  (1,5418 Å) e filtro de níquel.

### 3.2.3 Espectroscopia de RMN

Os espectros de RMN de  $^{31}\text{P}$ , de amostras pulverizadas, foram obtidos pela técnica de rotação segundo ângulo mágico (MAS - "Magical Angle Spinning"), utilizando-se um espectrometro marca Bruker, modelo AC 300/P, com campo magnético de 7,05 T, tempo de aquisição de 0,114 s, tempo de relaxação de 2,0 s, velocidade de rotação (do porta-amostra) de cerca de 3900 Hz e  $\text{H}_3\text{PO}_4$  85% como padrão externo.

### **3.2.4 Medidas do Coeficiente de Expansão Térmica**

Os coeficientes de expansão térmica (CET) foram obtidos na faixa de temperatura compreendida entre 25 e 900°C, em um analisador termomecânico Shimadzu (modelo TMA-50H), com taxa de aquecimento de 5°C/min e sob atmosfera de N<sub>2</sub>, para amostra (barras retangulares) com espessura entre 1 e 2 mm. Estas amostras foram cortadas de corpos cerâmicos (pastilhas com 2,5 cm de diâmetro), preparados através do pastilhamento (pressão uniaxial de 400 MPa) e da sinterização (1200°C por 4 horas) de uma mistura de pós, com granulometria inferior a 200 Mesh, contendo a fase tipo Nasicon em questão e MgO (3% em peso), utilizado para acelerar a sinterização.

## **CAPÍTULO 4**

### **MÉTODO CERÂMICO TRADICIONAL**

## 4. MÉTODO CERÂMICO TRADICIONAL

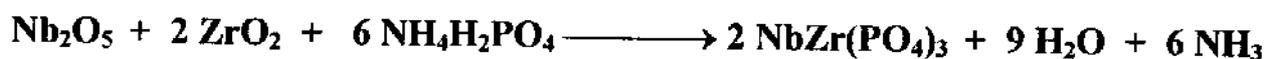
Este método tem sido largamente empregado na preparação de fases com estrutura tipo Nasicon [1,4,14,25-29,55-62,81-84], sendo até recentemente o único utilizado na preparação de fases contendo  $\text{Nb}^{5+}$  [59-62]. Como regra geral, este método envolve várias etapas de processamento, com períodos de aquecimento de pelo menos 5 horas por etapa, sendo que em cada uma delas os reagentes são retriturados. A etapa final envolve temperaturas próximas de  $1000^{\circ}\text{C}$  (geralmente superiores), e tempos de reação da ordem de 20 a 200 horas, dependendo da composição (para fases contendo  $\text{Na}^{+}$  as temperaturas e os tempos de reação são os menores).

Com base nestas considerações julgou-se importante fazer um estudo preliminar sobre este método de síntese, procurando tanto identificar as etapas intermediárias, quanto verificar a influência da composição nas mesmas, tendo-se em mente que a identificação destas etapas poderia ser importante para o desenvolvimento de métodos de síntese mais eficientes. Portanto, os resultados que aqui serão apresentados servirão também como ponto de comparação para os outros métodos utilizados. Este tipo de abordagem ganha uma justificativa a mais quando se considera que os outros métodos sofreram modificações significativas em relação ao que tem sido descrito na literatura.

## 4.1 Fase NbZr(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>

Uma peculiaridade relacionada a esta fase é a de que se encontram na literatura diferentes valores para seus coeficientes de expansão térmica, sendo que “ $\alpha_a$ ” varia entre -2,8 e -3,85, enquanto que “ $\alpha_v$ ” entre 7,1 e 1,1 [59-62]. Com respeito à síntese tem-se que esta fase foi preparada, através do método cerâmico, em temperaturas entre 1300 e 1450°C [59-62], com exceção de um trabalho recente que utilizou um método hidrotérmico [51]. Além disso, foi descrito que pastilhas cerâmicas, preparadas com esta fase, sofrem perdas de massa de 1 e 3%, nas temperaturas de 1300 e 1400°C, respectivamente, perdas estas que foram atribuídas à volatilização de fosfato [60].

Neste estudo, para a síntese desta fase, considerou-se a reação esquematizada na equação química abaixo:



As fases formadas nas diversas temperaturas e tempos de reação estão relacionadas na tabela 7.

Como resultado da reação a 1000°C, na amostra NZP-1/1000/27, segundo a técnica de DRX (figura 4), observa-se a formação de uma mistura de fases que tem como componentes cristalinos principais: a) fase pré-Nasicon (monoclínica) [67]; b) pirofosfato com estrutura cúbica [109-111]. Quanto à estequiometria destas fases pode-se dizer que a fase pré-Nasicon deve, provavelmente, apresentar a fórmula NbZr(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>, caso seja feita analogia com a fase obtida pelo método sol-gel (Capítulo 7 desta Tese). Para a fase tipo pirofosfato cúbico é razoável admitir a estequiometria ZrP<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, não se podendo, contudo, descartar a possibilidade de uma parte dos íons Zr(IV) terem sido substituídos por íons Nb<sup>5+</sup>, uma vez que são descritos pirofosfatos com estrutura cúbica do tipo M<sub>x</sub>Zr<sub>y</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, onde M = V<sup>5+</sup>, Nb<sup>5+</sup> ou Ta<sup>5+</sup> e 5x + 4y = 4 [111].

Tabela 7 - Descrição das fases formadas nas diversas temperaturas.

T (°C)	400	800	850	1000	1100	1200	1300 <sup>(1)</sup>	1300 <sup>(2)</sup>	1400
<b>AMOSTRA</b>									
<b>NZP-1</b>	-	-	-	PIRO PRÉ-NASI ZrO <sub>2</sub> PNb <sub>9</sub> O <sub>25</sub>	-	-	PIRO NASI PNb <sub>9</sub> O <sub>25</sub>	NASI PNb <sub>9</sub> O <sub>25</sub>	-
<b>VZP-1</b>	-	-	-	-	PIRO	-	-	-	-
<b>ZPNa-1</b>	-	-	PIRO NASI FNI	NASI	-	-	-	-	NASI FNI
<b>NZPNa-1</b>	-	-	2 PIRO ZrO <sub>2</sub>	PIRO NASI	NASI	NASI FNI PNb <sub>9</sub> O <sub>25</sub>	-	-	-
<b>NZPNa-2</b>	2 PIRO ZrO <sub>2</sub>	2 PIRO ZrO <sub>2</sub>	-	NASI	-	NASI PNb <sub>9</sub> O <sub>25</sub>	NASI FNI PNb <sub>9</sub> O <sub>25</sub>	-	-

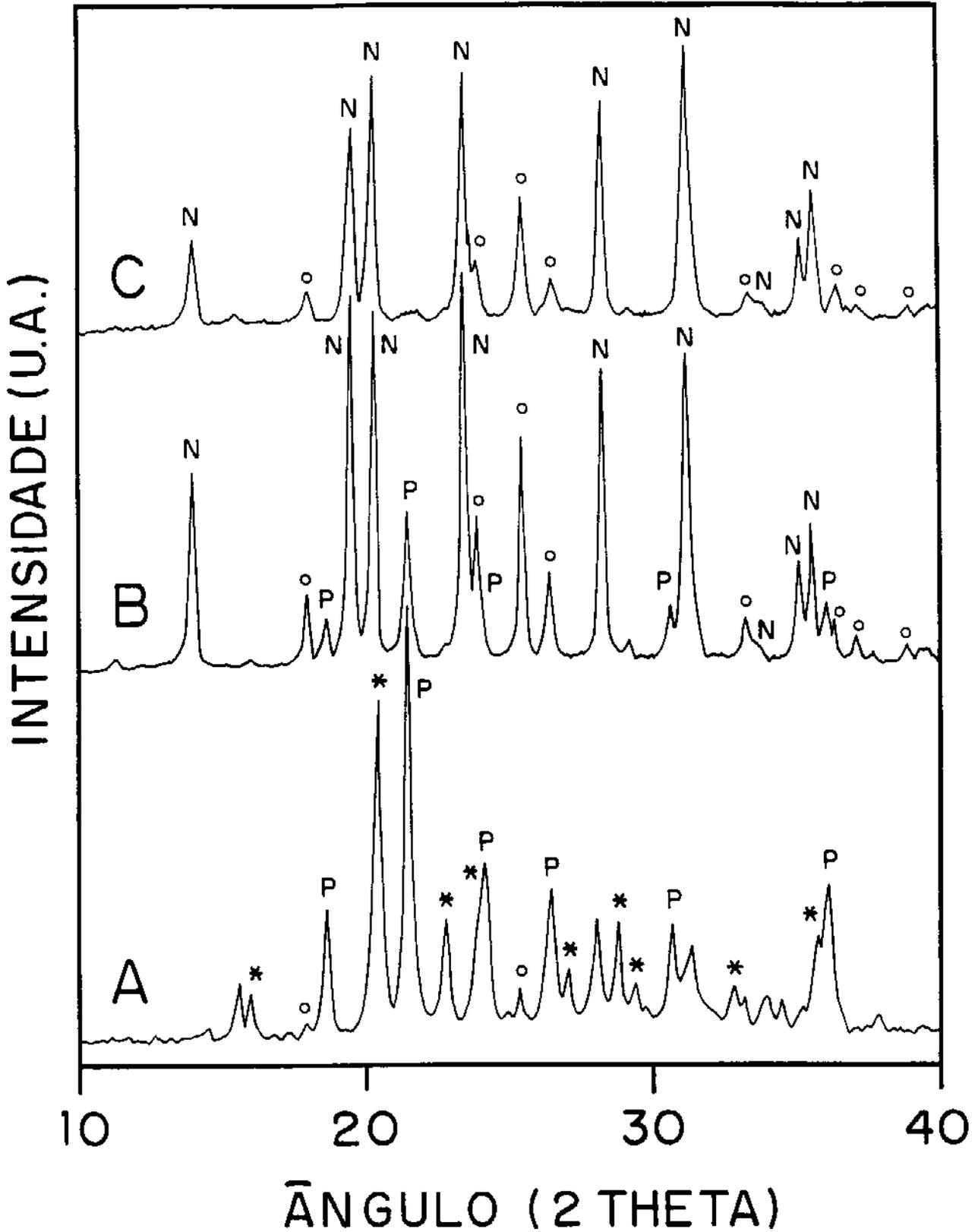
(1) = 1300°C, por 20 horas ; (2) = 1300°C, por 80 horas.

PIRO = Pirofosfatos Cubicos.

PRÉ-NASI = Fase Pré-Nasicon.

NASI = Fases Tipo Nasicon.

FNI = Fases Não-Identificadas.



**Figura 4** - Difratoogramas de raios-X : A) NZP-1/1000/27; B) NZP-1/1300/20 e C) NZP-1/1300/80 ( N = fase tipo Nasicon, P = pirofosfato cúbico, (\*) = fase pré-Nasicon, (o) = PNB<sub>9</sub>O<sub>25</sub>).

Pode ser observado na figura 4, difratograma B, que entre os produtos da reação a 1300°C, por 20 horas (amostra NZZ-1/1300/20), não está presente a fase pré-Nasicon; por outro lado, há a formação de uma fase tipo Nasicon, provavelmente  $\text{NbZr}(\text{PO}_4)_3$ . Além desta última, identificam-se claramente as fases pirofosfato cúbico e  $\text{PNb}_9\text{O}_{25}$ . Com respeito à fase  $\text{PNb}_9\text{O}_{25}$ , não se pode tecer maiores comentários, uma vez que esta foi muito pouco estudada [112].

A continuação da reação a 1300°C, por mais 34 horas (NZZ-1/1300/54), resulta em uma diminuição na quantidade de pirofosfato cúbico. Finalmente, depois de 80 horas (NZZ-1/1300/80), todo o pirofosfato desapareceu, observando-se apenas a presença de duas fases (difratograma C): a tipo Nasicon e a  $\text{PNb}_9\text{O}_{25}$ .

Estes resultados indicam que a fase tipo Nasicon, presente na amostra NZZ-1/1300/80, não deve ter a estequiometria desejada,  $\text{NbZr}(\text{PO}_4)_3$ , mas sim apresentar uma quantidade menor de íons  $\text{Nb}^{5+}$ , portanto a razão Nb/Zr deve ser menor que 1. Não se pode descartar, também, uma possível perda de fosfato por evaporação que, conforme comentários feitos, é comum neste sistema. Além disso, um exame mais atento dos difratogramas B e C, figura 4, e dos dados da tabela 8, nos mostra que as intensidades relativas dos picos referentes à fase tipo Nasicon são claramente diferentes, quando se compara a amostra NZZ-1/1300/20 com a amostra NZZ-1/1300/80. Em princípio, esta diferença indica que as estequiometrias das fases tipo Nasicon, presentes em cada caso, não são as mesmas.

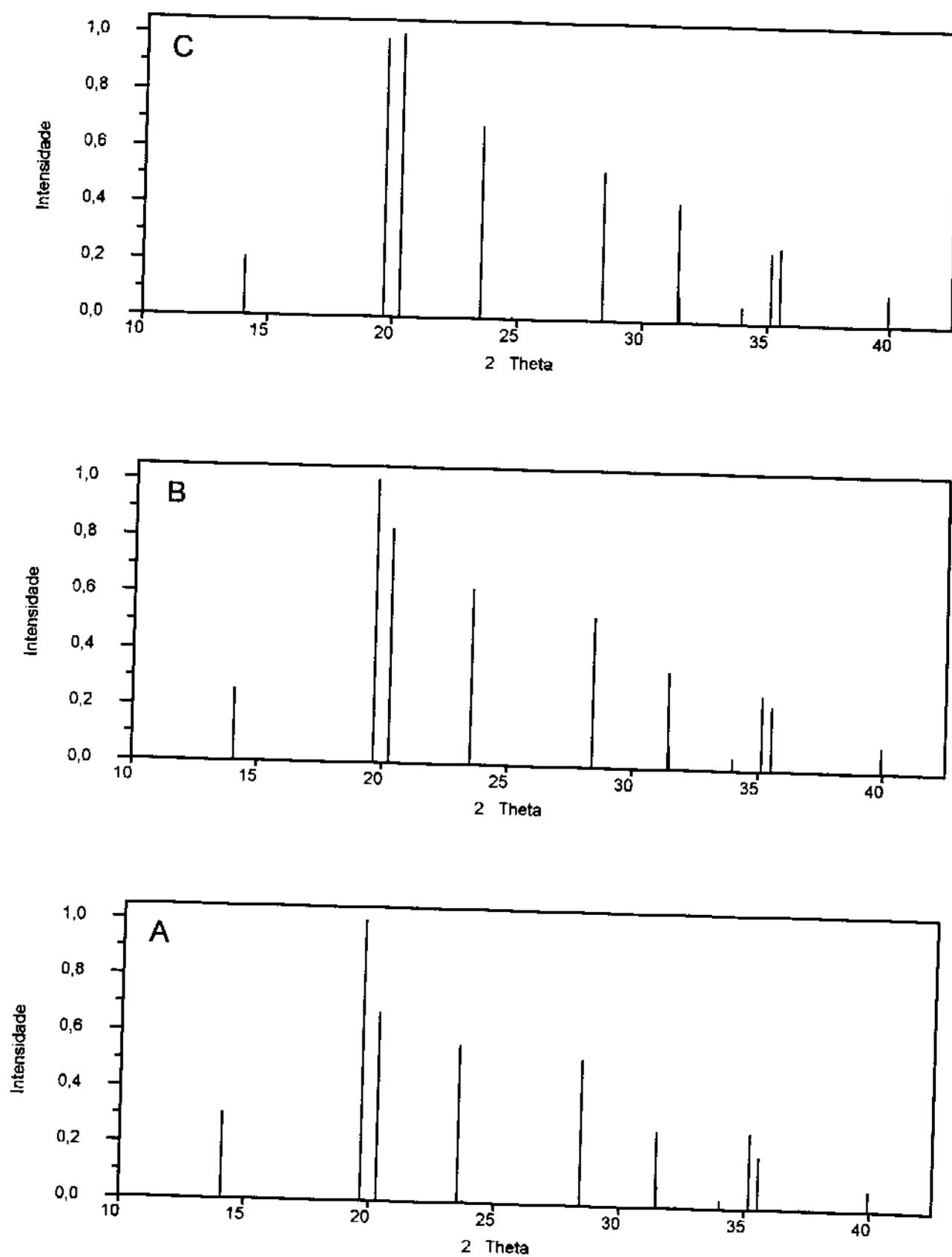
Esta hipótese pode ser reforçada através da simulação dos difratogramas de raios-X. Com este objetivo, foi utilizado o programa Lazy Pulverix [113] que, a partir dos dados cristalográficos de uma estrutura modelo e de fatores de ocupação, calcula a posição e a intensidade relativa dos picos de um difratograma. Como, entre as fases estudadas, apenas a fase com estequiometria  $\text{NaZr}_2(\text{PO}_4)_3$  tem sua estrutura cristalina determinada [13], seus dados cristalográficos - mais especificamente o grupo espacial ( $R\bar{3}c$ ) e a posição dos átomos (coordenadas fracionadas) - foram aproveitados para a montagem de um modelo estrutural para as outras fases, além disso, foram utilizados os parâmetros de cela ( $a$ ,  $c$ , e volume) da amostra NZZ-1, apresentados no Capítulo 8

(tabela 27) desta Tese, para completar o modelo. O próximo passo consistiu em se fazer as simulações dos difratogramas de fases com estrutura tipo Nasicon e estequiometrias entre  $\text{NbZr}(\text{PO}_4)_3$  e  $\text{Nb}_{0,2}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$ . Para isto, os átomos de  $\text{Nb}^{5+}$  foram colocados em sítios do tipo A, em substituição aos íons  $\text{Zr}^{4+}$ , e/ou em sítios do tipo  $\text{M}^1$ , em substituição aos íons  $\text{Na}^+$ , sendo, ainda, ajustado o fator de ocupação destes últimos sítios. Com isto foram obtidas as intensidades relativas dos picos, que seriam esperadas para cada um dos casos. Os resultados destes cálculos são apresentados na figura 5 e na tabela 9. Uma vez que as posições dos átomos não foram refinadas, mas apenas ajustadas com base na estrutura da fase  $\text{NaZr}_2(\text{PO}_4)_3$ , tem-se que as intensidades calculadas (tabela 9), em qualquer um dos casos, não se ajustam perfeitamente às observadas (tabela 8). Portanto estes resultados têm que ser vistos sob um ponto de vista semiquantitativo.

**Tabela 8** - Intensidades dos picos referentes a fases tipo Nasicon.

h k l	$2\theta^*$	INTENSIDADE	
		NZP-1/1300/20	NZP-1/1300/80
0 1 2	14,0	50	32
1 0 4	19,5	95	71
1 1 0	20,3	90	91
1 1 3	23,4	100	92
0 2 4	28,3	75	79
1 1 6	31,2	78	100
0 1 8	33,7	4	7
2 1 4	35,0	26	29
3 0 0	35,5	36	47

\* Valores de  $2\theta$  referentes aos picos da fase tipo Nasicon, da amostra NZP-1/1300/80.



**Figura 5 - Difratomogramas de raios-X calculados:**

A)  $\text{NbZr}(\text{PO}_4)_3$ ;    B)  $\text{Nb}_{0.6}\text{Zr}_{1.5}(\text{PO}_4)_3$ ;    C)  $\text{Nb}_{0.2}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$ .

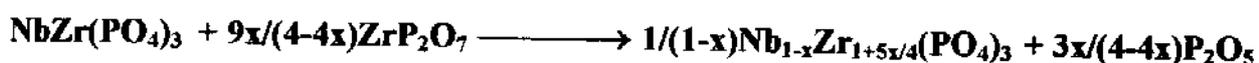
A partir de uma análise dos dados apresentados na figura 5 e tabela 9, fica evidente que uma gradativa diminuição da quantidade de  $\text{Nb}^{5+}$ , no sítio A provoca uma progressiva inversão das intensidades relativas dos picos referentes às reflexões 1 0 4 e 1 1 0 (h k l). Na verdade tal inversão está mais diretamente relacionada com a densidade eletrônica média dos sítios  $\text{M}^1$ , discutida na Secção 4.4.

**Tabela 9** - Intensidades dos picos referentes a fases tipo Nasicon, com diferentes estequiometrias. Resultados da modelagem.

h k l	INTENSIDADE		
	$\text{NbZr}(\text{PO}_4)_3$	$\text{Nb}_{0,6}\text{Zr}_{1,5}(\text{PO}_4)_3$	$\text{Nb}_{0,2}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$
0 1 2	30	26	20
1 0 4	100	100	98
1 1 0	67	83	100
1 1 3	56	62	68
0 2 4	52	53	52
1 1 6	34	42	51
0 1 8	3	4	6
2 1 4	27	26	25
3 0 0	19	23	27

Comparando-se, em termos das tendências das intensidades relativas, os difratogramas da figura 4 com aqueles da figura 5, e os dados das tabelas 8 e 9, pode-se sugerir que a fase tipo Nasicon, presente na amostra NZP-1/1300/20, deve apresentar uma razão Nb/Zr próxima de 1. Pode-se inferir ainda que, à medida que se aumenta o tempo de reação, esta fase deve reagir com o pirofosfato cúbico remanescente (provavelmente  $\text{ZrP}_2\text{O}_7$ ) e formar uma nova fase tipo Nasicon, com uma razão Nb/Zr menor que 1. Esta hipótese concorda com a inversão nas intensidades relativas, dos picos referentes aos planos 1 0 4 e 1 1 0, que é observada quando se aumenta o tempo de reação a 1300°C. Deve-se ressaltar aqui que estas conclusões estão paltadas na

comparação entre as tendências de alteração das intensidades, que ocorrem em função da variação na estequiometria da fases Nasicon, e não em uma comparação direta entre os valores absolutos destas intensidades; portanto elas só têm significado se analisadas sob um ponto de vista semiquantitativo. Com base nesta discussão, pode-se, então, propor uma equação química que explique a reação entre fases cristalinas presentes na amostra NZP-1/1300/20 (tabela 7):



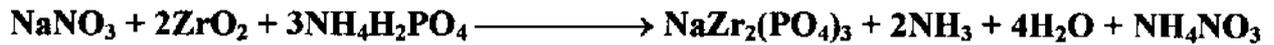
Além do exposto, esta equação química implica ainda na perda de fosfato [60,109] que, provavelmente, sairia do sistema pela vaporização de  $\text{P}_4\text{O}_{10}$  (ponto de fusão  $< 600^\circ\text{C}$ ). É importante lembrar que esta perda está de acordo com os produtos presentes na amostra NZP-1/1300/80 (tabela 7). Como consideração final, pode-se dizer que estas observações, de certa forma, justificam a discrepância entre os valores de coeficiente de expansão térmica encontrados na literatura, dado ficar clara, neste sistema, a dependência da estequiometria da fase tipo Nasicon com as condições de síntese.

## 4.2 Fase $\text{VZr}(\text{PO}_4)_3$

A reação entre  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{V}_2\text{O}_5$  e  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ , visando a obtenção da fase com estequiometria  $\text{VZr}(\text{PO}_4)_3$  (VZP-1), apresentou complicações. Primeiramente a amostra VZP-1/500/7 revelou coloração esverdeada, indicativa de que a decomposição do íon amônio provocou a redução do V(V); além disso, mesmo depois da reação a  $1100^\circ\text{C}$ , por 47 horas, constatou-se apenas a presença da fase pirofosfato de zircônio cúbico, sendo que a DRX não indicara presença de outras fases. Em função de tais dificuldades, postergou-se o estudo desta reação.

### 4.3 Fase NaZr(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>

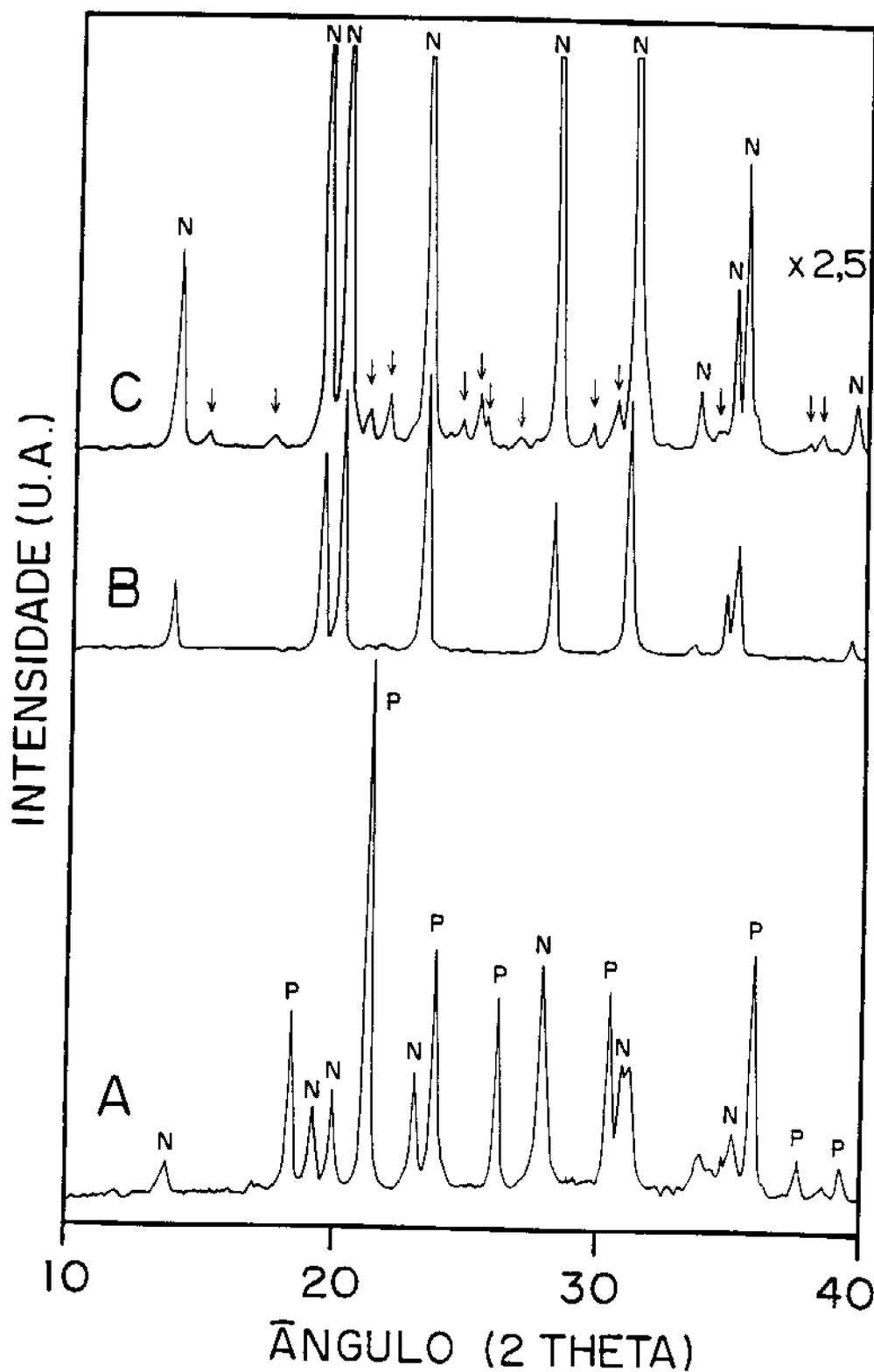
Para a preparação desta fase fez-se a reação entre NaNO<sub>3</sub>, ZrO<sub>2</sub> e NH<sub>4</sub>H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>, levando-se em consideração a seguinte equação química:



Na tabela 7 são apresentados os resultados da reação em questão, a diversas temperaturas.

Como resultado da reação a 850°C observou-se, através da DRX (figura 6), que na amostra ZPNa-1/850/7 estão presentes: a) pirofosfato de zircônio cúbico (em grande quantidade) e, b) uma menor quantidade de uma fase tipo Nasicon que, em princípio, deve ter a estequiometria NaZr<sub>2</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>. Pôde-se, ainda, identificar a presença de picos, de menor intensidade, que podem ser associados a ZrO<sub>2</sub>, que não reagiu, ou a uma fase do tipo Na<sub>5-4x</sub>Zr<sub>1+x</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>, com 0,04 ≤ x ≤ 0,15 [114], que acomodaria o excesso de íons sódio. Entretanto, não se pode descartar a possibilidade de estarem presentes também fases amorfas como Na<sub>2</sub>O, ou algum fosfato de sódio, conforme observado na literatura, para a síntese da fase LiSn<sub>2</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> [81].

Para a amostra ZPNa-1/1000/21, tem-se a obtenção da fase tipo Nasicon pura. Uma comparação das posições e das intensidades relativas dos picos desta fase (tabela 10) com aquelas reportadas para a fase NaZr<sub>2</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> [115], mostra uma boa concordância, o que sugere que esta deve ser a estequiometria da fase formada.



**Figura 6** - Difratoigramas de raios-X : A) ZPNa-1/850/7; B) ZPNa-1/1000/21 e C) ZPNa-1/1400/7 ( N = fase tipo Nasicon, P = pirofosfato cúbico, (↓) = fases não identificadas).

**Tabela 10** - Intensidades dos picos referentes a fases tipo Nasicon.

h k l	PRESENTE TRABALHO		LITERATURA [115]		
	2 $\theta$ *	INTENSIDADE		2 $\theta$	INTENSIDADE
		ZPNa-1/1000/21	ZPNa-1/1400/7		
0 1 2	14,1	27	27	14,0	22
1 0 4	19,5	76	68	19,5	75
1 1 0	20,2	100	98	20,2	97
1 1 3	23,4	100	100	23,4	100
2 0 2	-	-	-	24,6	1
0 2 4	28,2	56	68	28,2	54
1 1 6	31,2	92	79	31,1	94
0 1 8	33,6	4	8	33,6	3
2 1 4	34,9	23	22	34,9	24
3 0 0	35,3	43	39	35,3	42
2 0 8	39,5	7	6	39,5	7

\* Valores de 2 $\theta$ , referentes aos picos da fase tipo Nasicon, da amostra ZPNa-1/1000/21.

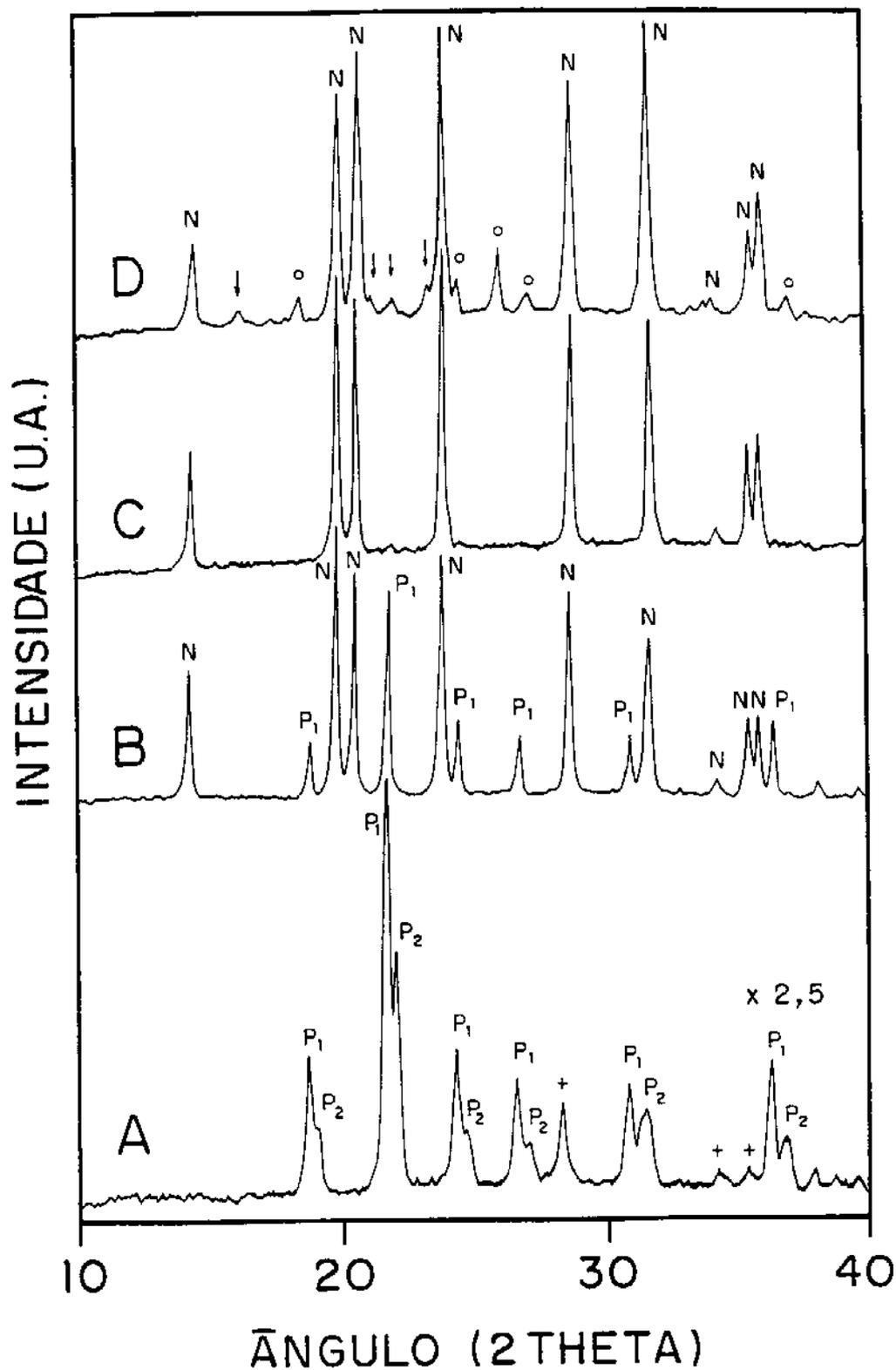
Na figura 6, o difratograma C apresenta uma série de novos picos, os quais não estão relacionados com a estrutura Nasicon. Isto indica que um aquecimento a 1400°C leva a uma decomposição parcial da fase pura, obtida a 1000°C. A variação das intensidades relativas, dos picos referentes à fase tipo Nasicon, da amostra ZPNa-1/1400/7 (tabela 10), também sugere que a estequiometria desta fase não é  $\text{NaZr}_2(\text{PO}_4)_3$ , o que vem, portanto, reforçar a idéia de decomposição. Tais resultados se constituem em mais uma evidência da complexidade das fases com estrutura tipo Nasicon, sendo mais um exemplo de que a estequiometria destas fases depende muito das condições de síntese.

#### 4.4 Fase $\text{Na}_{0,64}\text{Nb}_{0,64}\text{Zr}_{1,29}(\text{PO}_4)_3$

O difratograma da amostra NZPNa-1/850/7, figura 7(A), apresenta um desdobramento de picos, fato este indicativo de que a mesma apresenta duas fases com estrutura tipo pirofosfato cúbico. Pode-se observar, ainda, picos referentes à fase  $\text{ZrO}_2$ , como, por exemplo, o pico a  $28,3^\circ$  ( $2\theta$ ). Uma explicação da presença de duas fases tipo pirofosfato de zircônio cúbicas, pode ser sugerida pela consideração de que elas fazem parte de soluções sólidas do tipo  $\text{Nb}_x\text{Zr}_y\text{P}_2\text{O}_7$ , em que  $5x + 4y = 4$ , e que apresentam diferentes valores de  $x$  [111]. É importante ressaltar que uma das fases pirofosfato apresenta os parâmetros de cela unitária maiores que os da outra, diferença esta relacionada com a incorporação de diferentes quantidades do íon  $\text{Nb}^{5+}$  em cada uma destas fases.

Na amostra NZPNa-1/1000/27, a DRX indica que houve a formação de uma fase tipo Nasicon. Observa-se, ainda, a presença de uma única fase tipo pirofosfato cúbico, provavelmente  $\text{ZrP}_2\text{O}_7$ , que é estável e pouco reativo a esta temperatura [109]. Por fim, na amostra NZPNa-1/1100/54, observa-se apenas a fase tipo Nasicon, figura 7 (C). Como pode ser observado na tabela 11, se comparados os difratograma da fase Nasicon presente na amostra NZPNa-1/1000/27 com aquele da amostra NZPNa-1/1100/54, observar-se-ão diferenças nas intensidades relativas dos picos. Conforme discutido anteriormente, tais diferenças devem estar relacionadas com a estequiometria destas fases. Em princípio, pode-se dizer que a fase Nasicon, presente na amostra NZPNa-1/1000/27, é mais “rica” em íons  $\text{Nb}^{5+}$ , no sítio A, ou seja, provavelmente apresenta uma estequiometria do tipo  $\text{Na}_{0,64-x}\text{Nb}_{0,64+x}\text{Zr}_{1,29-x}(\text{PO}_4)_3$ .

Os picos novos que figuram no difratograma da amostra NZPNa-1/1200/7, figura 7 (D), assim como as variações nas intensidades dos picos (tabela 11), referentes à fase tipo Nasicon, indicam que a fase obtida a  $1100^\circ\text{C}$  sofre uma decomposição parcial quando aquecida a  $1200^\circ\text{C}$ .



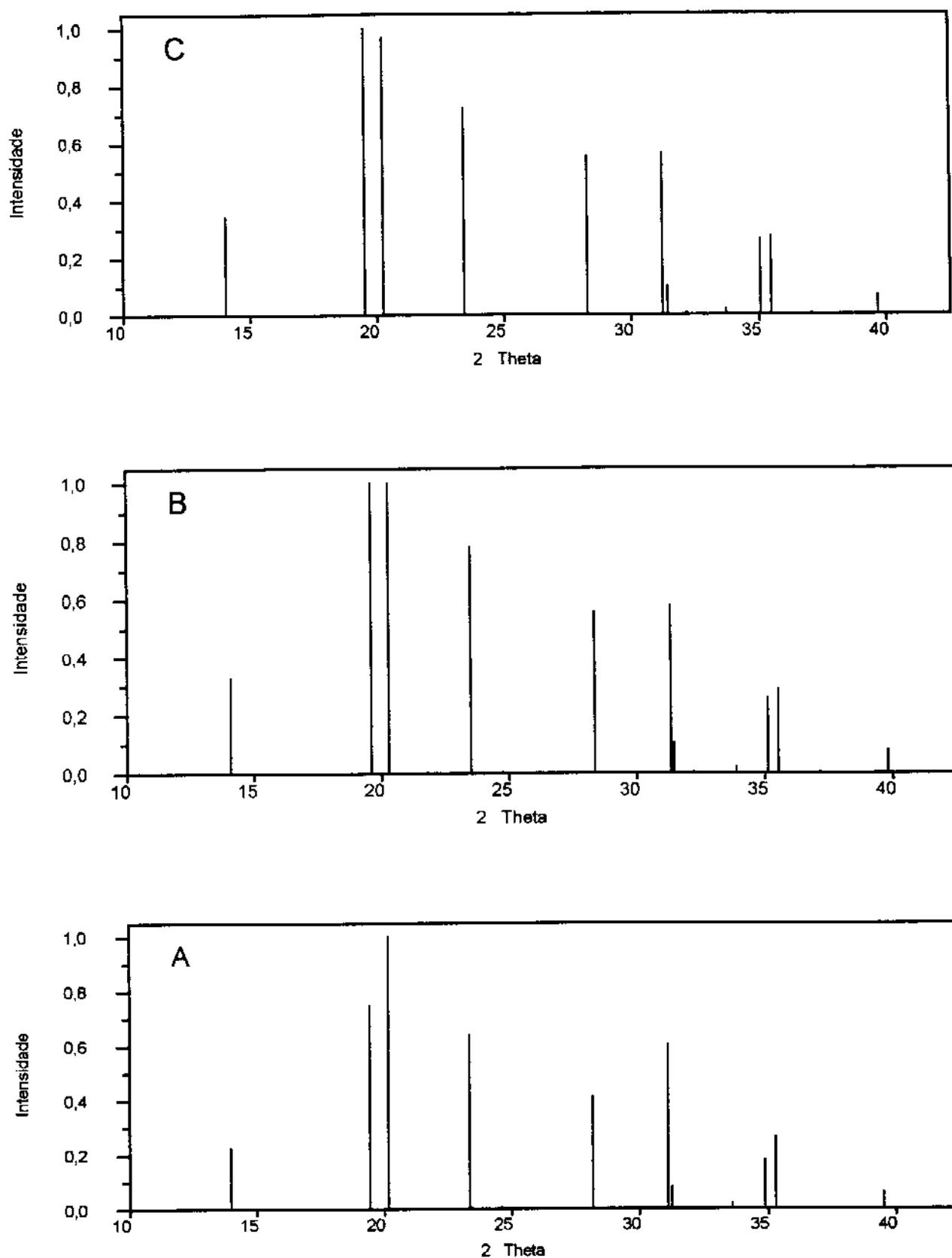
**Figura 7** - Difratoogramas de raios-X : A) NZPNa-1/850/7; B) NZPNa-1/1000/27; C) NZPNa-1/1100/54 e D) NZPNa-1/1200/7 ( N = fase tipo Nasicon, P = pirofosfato cúbico, (o) =  $\text{PNb}_9\text{O}_{25}$ , (+)  $\text{ZrO}_2$ , (↓) = fases não identificadas).

**Tabela 11** - Intensidades dos picos referentes a fases tipo Nasicon, presentes nos diversos tratamentos térmicos.

h k l	2 $\theta$ *	INTENSIDADE		
		NZPNa-1/1000/27	NZPNa-1/1100/54	NZPNa-1/1200/7
0 1 2	14,2	49	39	29
1 0 4	19,7	100	92	77
1 1 0	20,4	83	84	92
1 1 3	23,6	90	100	100
0 2 4	28,4	75	75	80
1 1 6	31,4	59	73	99
0 1 8	33,9	6	6	6
2 1 4	35,2	30	33	31
3 0 0	35,6	31	36	43

\* Valores de  $2\theta$ , referentes aos picos da fase tipo Nasicon, da amostra NZPNa-1/1100/54.

Visando a um melhor entendimento da decomposição em questão, foram calculados, utilizando a metodologia já descrita, os difratogramas de raios-X esperados para fases com estrutura tipo Nasicon e estequiometrias  $\text{NaZr}_2(\text{PO}_4)_3$ ,  $\text{Na}_{0,64}\text{Nb}_{0,64}\text{Zr}_{1,29}(\text{PO}_4)_3$  e  $\text{Na}_{0,5}\text{Nb}_{0,5}\text{Zr}_{1,5}(\text{PO}_4)_3$ . Os resultados são apresentados na figura 8 e tabela 12. Da análise dos mesmos pode-se observar uma progressiva inversão nos valores das intensidades relativas, dos picos associados aos planos 1 0 4 e 1 1 0 (h k l), à medida que aumenta a quantidade de íons  $\text{Na}^+$ , no sítio  $\text{M}^1$ . Melhor dizendo: a intensidade relativa do pico referente ao plano 1 0 4 decresce em relação direta com a diminuição do número de vacâncias nos sítios  $\text{M}^1$ . Portanto, esta inversão está associada com o aumento da densidade eletrônica média nestes sítios.



**Figura 8 - Difratoigramas de raios-X calculados:**

A)  $\text{NaZr}_2(\text{PO}_4)_3$ ; B)  $\text{Na}_{0,64}\text{Nb}_{0,64}\text{Zr}_{1,29}(\text{PO}_4)_3$  e C)  $\text{Na}_{0,5}\text{Nb}_{0,5}\text{Zr}_{1,5}(\text{PO}_4)_3$ .

**Tabela 12** - Intensidades dos picos das fases tipo Nasicon com diferentes estequiometrias. Resultados da modelagem.

h k l	INTENSIDADES			
	$\text{NaZr}_2(\text{PO}_4)_3$	$\text{Na}_{0,64}\text{Nb}_{0,64}\text{Zr}_{1,29}(\text{PO}_4)_3$	$\text{Na}_{0,5}\text{Nb}_{0,5}\text{Zr}_{1,5}(\text{PO}_4)_3$	$\text{NbZr}(\text{PO}_4)_3$
0 1 2	22	33	34	30
1 0 4	75	100	100	100
1 1 0	100	100	97	67
1 1 3	64	78	72	56
0 2 4	41	55	55	52
1 1 6	69	68	66	34
0 1 8	2	2	2	3
2 1 4	18	26	26	27
3 0 0	26	29	27	19

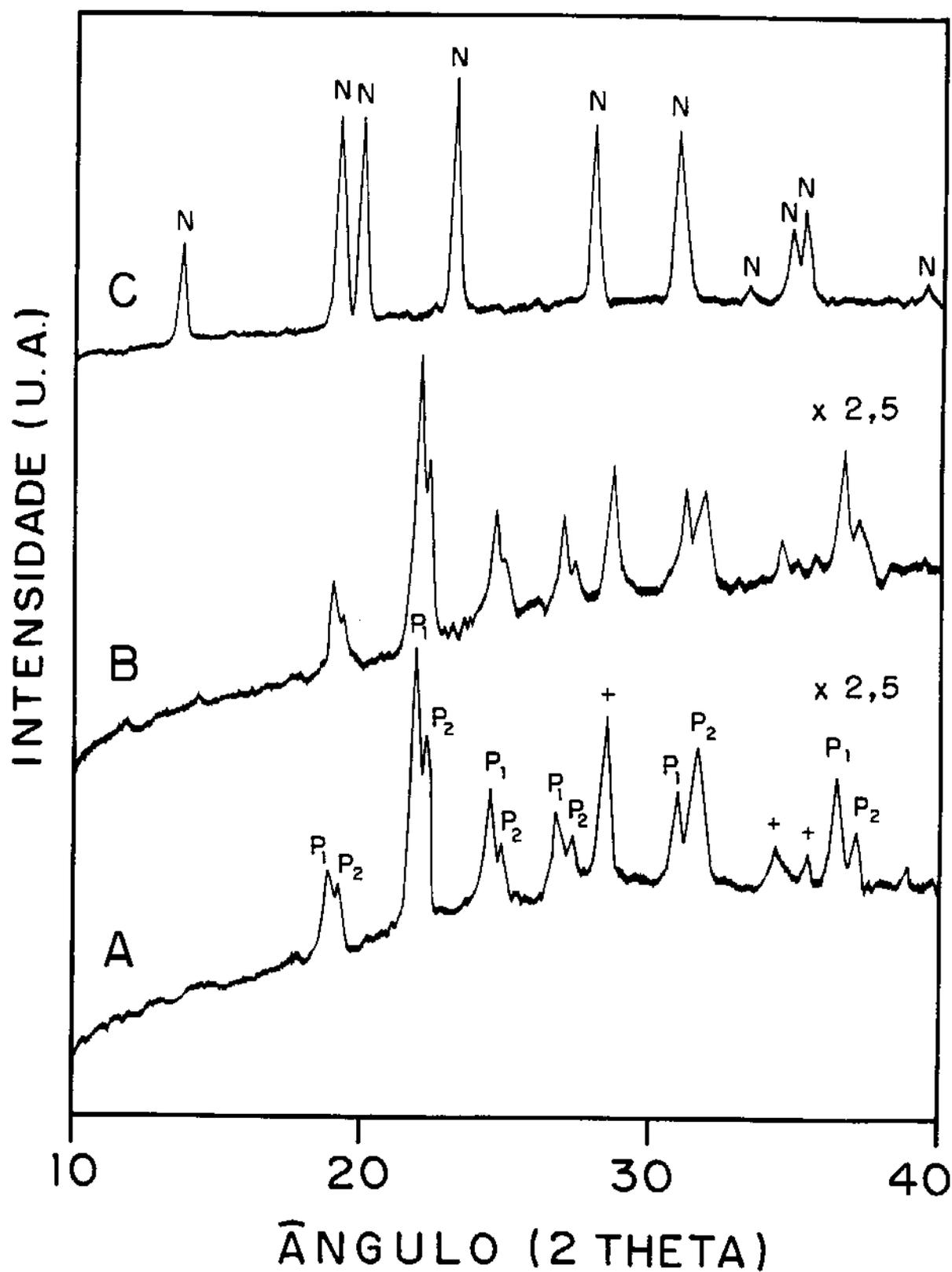
A comparação entre as figuras 7 e 8 e entre os dados das tabelas 11 e 12, mostra que uma inversão nas intensidades relativas, como a descrita, ocorre quando a fase  $\text{Na}_{0,64}\text{Nb}_{0,64}\text{Zr}_{1,29}(\text{PO}_4)_3$ , tipo Nasicon, é aquecida a  $1200^\circ\text{C}$ . Pode-se finalmente, com base nestes dados, sugerir que a fase Nasicon, presente na amostra NZPNa-1/1200/7, deve ter sido formada pela saída de íons  $\text{Nb}^{5+}$  da estrutura Nasicon. Com isso ter-se-ia um aumento relativo da quantidade de íons sódio, nos sítios  $\text{M}^1$ , e de íons  $\text{Zr}^{4+}$ , nos sítios A, para contrabalancear cargas. Portanto, a estequiometria desta última fase não deve ser  $\text{Na}_{0,64}\text{Nb}_{0,64}\text{Zr}_{1,29}(\text{PO}_4)_3$  mas, sim, algo do tipo  $\text{Na}_{0,64+x}\text{Nb}_{0,64-x}\text{Zr}_{1,29+x}(\text{PO}_4)_3$ , por exemplo. Esta última formulação também estaria de acordo com a presença de  $\text{PNb}_9\text{O}_{25}$ , na amostra NZPNa-1/1200/7 ( tabela 7 e figura 7), o qual seria formado com os íons  $\text{Nb}^{5+}$ , eliminados da fase tipo Nasicon inicial, durante a decomposição. Por outro lado, a formação de uma fase não identificada, nesta amostra (tabela 7 e figura 7), sugere que o processo de decomposição é, na verdade, um pouco mais complexo.

## 4.5 Fase $\text{Na}_{0,5}\text{Nb}_{0,5}\text{Zr}_{1,5}(\text{PO}_4)_3$

De forma análoga à da composição anterior, neste caso também verifica-se a formação de dois tipos de pirofosfatos cúbicos, como pode ser visto na figura 9. Além disso, observa-se que os mesmos se formam em temperatura relativamente baixa: menor ou igual a  $400^\circ\text{C}$ . No difratograma da amostra NZPNa-2/400/20, figura 9 (A), pode-se, ainda, identificar picos referentes ao  $\text{ZrO}_2$ , que não reagiu. Por fim, deve-se considerar, a fim de que seja possível completar a estequiometria dos reagentes, a presença de uma fase amorfa, por exemplo, de algum fosfato de sódio.

Para a amostra NZPNa-2/800/20, a DRX não apresenta grandes alterações. São observadas, contudo, pequenas variações nas intensidades dos picos, indicativas de um aumento na quantidade de um dos pirofosfatos e da diminuição da quantidade de  $\text{ZrO}_2$ . O aquecimento desta mistura de pirofosfatos a  $1000^\circ\text{C}$ , por 20 horas, resulta na formação de uma fase tipo Nasicon pura, como mostra a figura 9 (C). Quando se passa a um aquecimento a  $1200^\circ\text{C}$ , por 7 horas, dá-se uma decomposição parcial desta fase, tabela 7, levando à formação da fase  $\text{PNb}_9\text{O}_{25}$  e alterando as intensidades relativas, dos picos referentes à fase tipo Nasicon, como mostra a tabela 13. Tal alteração nas intensidades é mais evidente nos picos referentes aos planos  $0\ 1\ 2$  e  $1\ 0\ 4$ , que diminuem de intensidade, enquanto que  $1\ 1\ 6$  e  $3\ 0\ 0$ , por sua vez, aumentam. Conclui-se, assim, que o observado está de acordo com um aumento de íons  $\text{Na}^+$ , no sítio  $\text{M}^1$ , que seria esperado em função da diminuição da quantidade de íons  $\text{Nb}^{5+}$ , nos sítios A.

Para a mostra aquecida a  $1300^\circ\text{C}$  (NZPNa-2/1300/7), observa-se um aumento na quantidade da fase  $\text{PNb}_9\text{O}_{25}$ , e a formação de uma fase não identificada. Em termos das intensidades relativas, dos picos referentes à fase tipo Nasicon, tem-se também algumas alterações, como mostra a tabela 13. Tais fatos indicam que o processo de decomposição, nesta temperatura, é mais complexo.



**Figura 9** - Difratoogramas de raios-X : A) NZPNa-2/400/20; B) NZPNa-2/800/20 e C) NZPNa-2/1000/20 (N = fase tipo Nasicon, P<sub>1</sub>, P<sub>2</sub> = pirofosfato cúbico, (+) = ZrO<sub>2</sub>, (↓) = fases não identificadas).

**Tabela 13** - Intensidades dos picos referentes a fases tipo Nasicon, presentes nos diversos tratamentos térmicos.

h k l	2 $\theta$ *	INTENSIDADE		
		NZPNa-2/1000/20	NZPNa-2/1200/7	NZPNa-2/1300/7
0 1 2	14,1	42	29	44
1 0 4	19,5	97	85	90
1 1 0	20,3	97	90	94
1 1 3	23,5	100	100	100
0 2 4	28,3	75	76	66
1 1 6	31,2	75	88	96
0 1 8	33,7	7	6	7
2 1 4	35,0	31	33	31
3 0 0	35,4	40	47	40
2 0 8	39,7	8	8	7

\* Valores de  $2\theta$ , referentes aos picos da fase tipo Nasicon, da amostra NZPNa-2/1000/20.

Finalmente, ressalta-se aqui que, no método cerâmico tradicional, as reações sólido-sólido que ocorrem e os tempos e temperaturas necessários para a obtenção de fases tipo Nasicon, dependem: i) da composição; ii) das fases intermediárias formadas e, ainda da estabilidade destas fases. Observou-se, adicionalmente, que, nas fases que contêm o íon  $\text{Na}^+$ , a formação da fase tipo Nasicon ocorre em tempos e temperaturas menores, além do que, ficou claro que quanto menor a quantidade de  $\text{Nb}^{5+}$  presente, menor é a temperatura em que se forma a fase tipo Nasicon pura. Entretanto, há sempre a formação de fases do tipo pirofosfato cúbico - fato constatado tanto neste estudo como em outros [16,46,83] - que, posteriormente, reagem com as outras fases presentes (provavelmente algumas amorfas) resultando, então, na fase tipo Nasicon. Dado esta última reação apresentar cinética lenta, só se completará depois de longos períodos de aquecimento e, geralmente, a temperaturas próximas ou superiores a  $1000^\circ\text{C}$ , o que resulta em uma série de inconvenientes, dentre eles, por exemplo, a eventual perda de componentes por evaporação. Quanto á decomposição térmica das fases tipo Nasicon obtidas, constata-se que a mesma sempre resulta em uma mistura de fases, na qual a fase predominante é sempre uma outra fase com estrutura tipo Nasicon, mas com estequiometria diferente da fase inicial.

## **CAPÍTULO 5**

### **MÉTODO DE REAÇÃO COM XEROGEL DE FOSFATO DE ZIRCÔNIO**

## 5. MÉTODO DE REAÇÃO COM XEROGEL DE FOSFATO DE ZIRCÔNIO

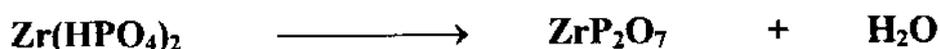
Na Introdução apontou-se para o fato de que a cinética de uma reação no estado sólido depende, entre outros fatores, do tipo de fase utilizada como reagente [89-93]. Para se verificar a influência deste parâmetro, na preparação de fases com estrutura tipo Nasicon, utilizou-se uma variação do método cerâmico tradicional, fazendo-se a reação entre um xerogel de fosfato de Zr(IV) e  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  ou  $\text{V}_2\text{O}_5$  ou  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  e  $\text{NaNO}_3$ .

Constitui-se esta em uma alternativa de síntese da qual, para melhor entendimento, serão discutidos alguns aspectos sobre o xerogel de fosfato de Zr(IV) e, em especial, algumas questões sobre seu comportamento térmico.

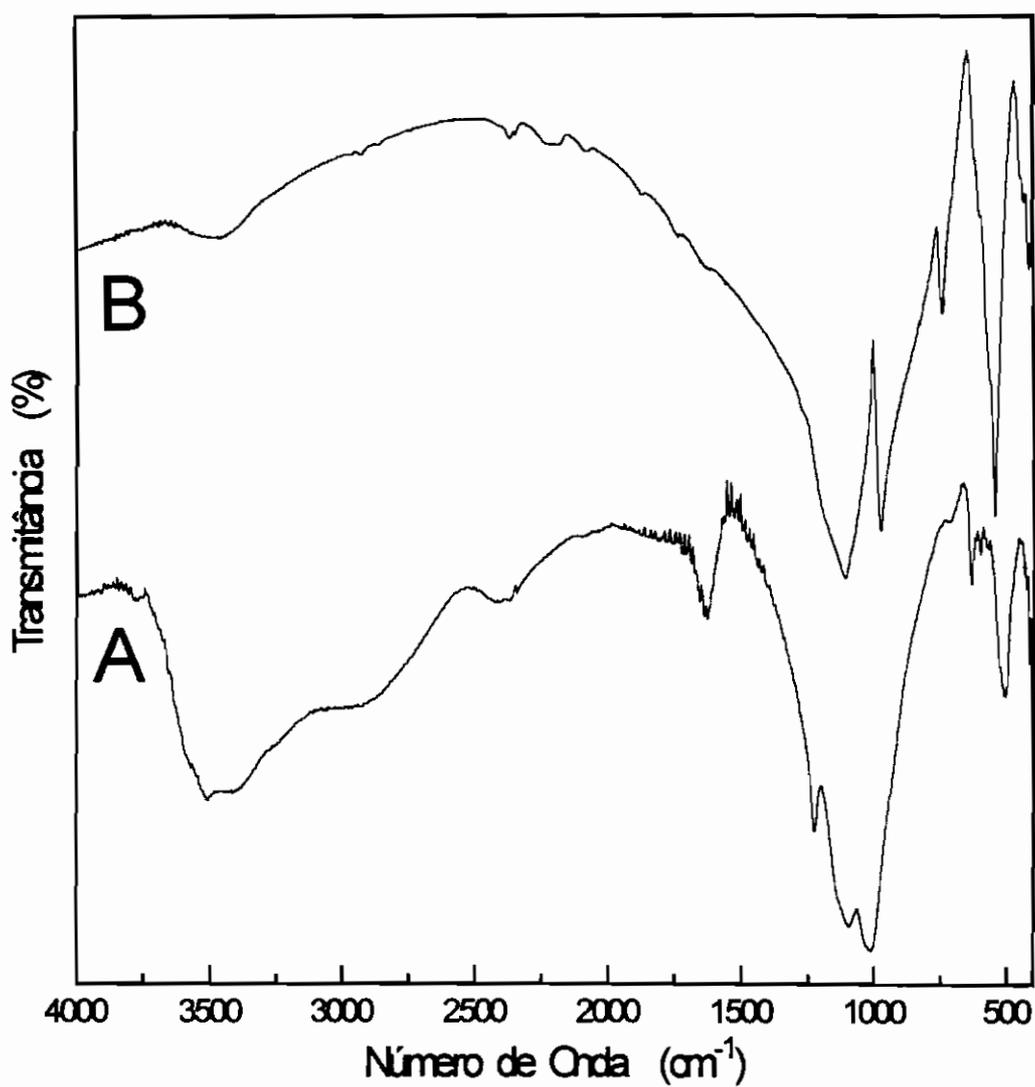
### 5.1 Xerogel de Fosfato de Zircônio (IV)

Nas figuras 10 A e 11 são apresentados, respectivamente, o espectro IV e o termograma do xerogel de fosfato de Zr(IV). No espectro IV, 4000 a  $400\text{ cm}^{-1}$ , são observadas, basicamente, não apenas bandas referentes aos modos de vibração da molécula de  $\text{H}_2\text{O}$  mas também aos do grupo hidrogenofosfato ( $\text{HOPO}_3$ ), como mostra a tabela 14. Pode-se identificar, ainda, uma pequena banda em  $730\text{ cm}^{-1}$ , a qual pode ser atribuída a um modo de estiramento da ligação P-O-P de grupos pirofosfato ( $\text{O}_3\text{P-O-PO}_3$ ) [110,116-119]. Com relação ao termograma nota-se uma perda de massa inicial na faixa entre 25 e  $200^\circ\text{C}$ , provavelmente associada à eliminação de água. Este processo, de acordo com a técnica de calorimetria diferencial exploratória (CDE), é endotérmico e apresenta certa definição em termos da faixa de temperatura em que ocorre. A seguir,

inicia-se um processo lento e gradual de perda de massa que se estende até aproximadamente 1000°C. Processo este também endotérmico, mas não apresentando uma definição muito clara, que pode ser observada pela faixa de temperatura, bastante larga. Entretanto ele pode ser interpretado como a transformação dos grupos hidrogenofosfato em pirofosfato, como mostra a equação química abaixo:



Sendo um processo bastante gradual, é necessário que se considere a formação de fases intermediárias, fases estas que apresentariam tanto grupos hidrogenofosfato quanto pirofosfato. Por outro lado, com base nos espectros IV do xerogel e do xerogel aquecido a 900°C, por 7 horas, figura 10 e tabela 14, pode-se afirmar que esta última amostra, na verdade contém apenas grupos pirofosfato [110, 116-119].

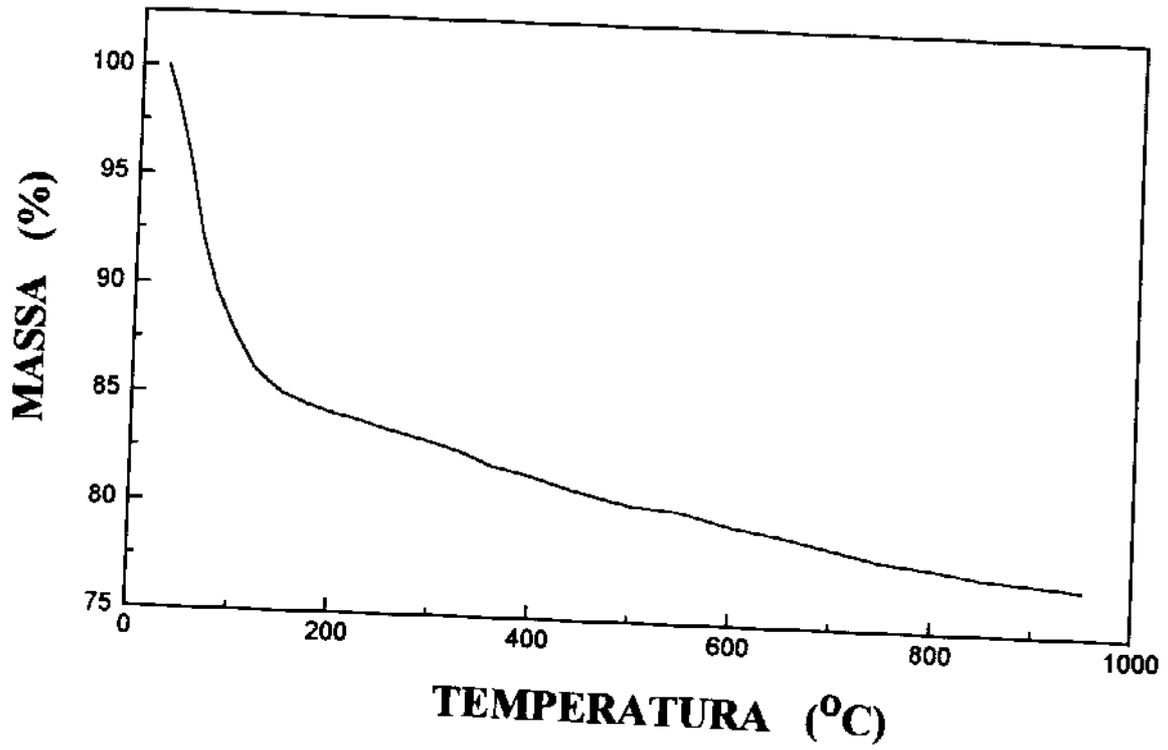


**Figura 10 - Espectros IV:** A) xerogel de fosfato de Zr(IV), seco a 100°C, por 20 horas; B) xerogel aquecido a 900°C por 7 horas.

**Tabela 14:** Números de onda, intensidades relativas e atribuição tentativa das bandas observadas nos espectros IV do xerogel de fosfato de Zr(IV) e do xerogel aquecido a 900°C.

<b>XEROGEL</b>	<b>XEROGEL/900/7</b>	<b>ATRIBUIÇÃO TENTATIVA</b>
3580 om	-	V OH (H <sub>2</sub> O)
3516 m	-	V OH (H <sub>2</sub> O)
3420 m	-	V OH (H <sub>2</sub> O)
3280 om	-	V PO-H
2950 m	-	V OH (H <sub>2</sub> O)
2415 f	-	V PO-H
1630 m	-	δ H <sub>2</sub> O
1225 F	-	δ PO-H ou V PO <sub>3</sub>
1140 om	-	V PO <sub>3</sub>
-	1112 MF	V PO <sub>3</sub>
1100 MF	-	V PO <sub>3</sub>
1020 MF	-	V PO <sub>3</sub> ou V P-OH
940 om	970 F	V PO <sub>3</sub> ou V P-O-P
730 ff	740 m	V P-O-P
637 f	-	δ PO <sub>3</sub>
604 ff	-	δ PO <sub>3</sub>
-	548 F	δ PO <sub>3</sub>
510 m	-	δ PO <sub>3</sub>

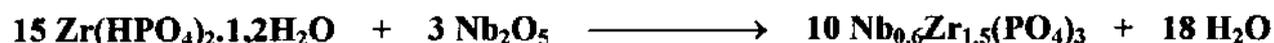
MF = muito forte; F = forte; m = média; f = fraca; ff = muito fraca; om = ombro



**Figura 11** - Termograma do xerogel de fosfato de Zr(IV), seco a 100°C, por 20 horas.

## 5.2 Fase $\text{Nb}_{0,6}\text{Zr}_{1,5}(\text{PO}_4)_3$

Para a preparação desta fase foi realizada a reação representada na seguinte equação química:



Na tabela 15 são resumidos os resultados obtidos nas diferentes temperaturas de reação.

Como resultado da reação a  $300^\circ\text{C}$ , pode-se observar que o difratograma da figura 12 A, referente à amostra NZP-2/300/20, apresenta picos relacionados apenas ao  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ . Além disso, nota-se uma linha base bastante irregular, indicativa da presença de uma fase amorfa, a qual deve ser composta, em grande parte, por grupos hidrogenofosfato de zircônio, uma vez que, de acordo com a análise termogravimétrica (ATG) do xerogel, apenas pequena parte dos grupos hidrogenofosfato sofreu condensação, formando grupos pirofosfato. Além disso, de acordo com a espectroscopia IV, figura 13 A e tabela 16, são observadas bandas típicas de hidrogenofosfato [116,117]: i) bandas associadas aos modos de estiramento e deformação PO-H ( $3280$  e  $\sim 1240 \text{ cm}^{-1}$ , respectivamente); ii) bandas (ou ombros) entre  $1150$  e  $950 \text{ cm}^{-1}$ , relativas a modos de estiramento P-O e iii) bandas entre  $600$  e  $500 \text{ cm}^{-1}$ , referentes a modos de deformação do grupo  $\text{PO}_3$ . Entretanto, não se descarta a presença de uma certa quantidade de grupos pirofosfato, dado observar-se, também, pequena absorção por volta de  $750 \text{ cm}^{-1}$ , atribuída ao modo de estiramento P-O-P, destes últimos grupos [110].

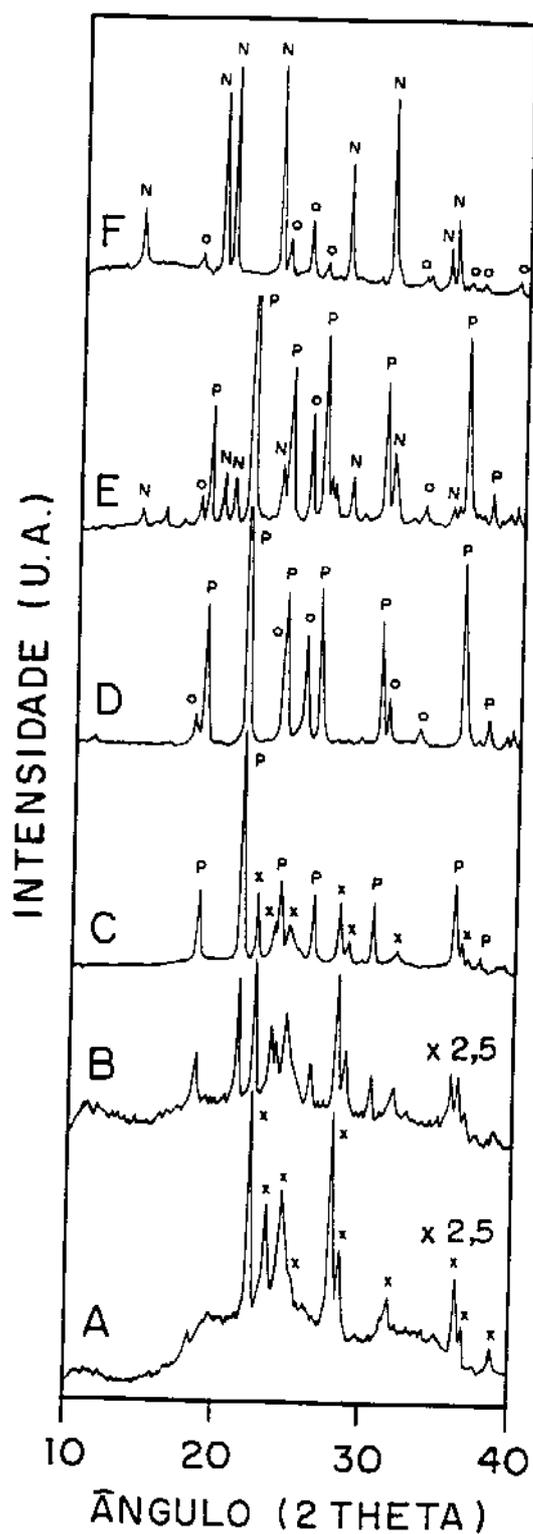
Tabela 15 - Descrição das fases formadas nas diversas temperaturas.

T (°C)	300	500	700	750	800	900	1000	1100	1200	1300
<b>NZP-2</b>	Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	ZrP <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	-	ZrP <sub>2</sub> O <sub>7</sub> Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	ZrP <sub>2</sub> O <sub>7</sub> PNb <sub>9</sub> O <sub>25</sub>	ZrP <sub>2</sub> O <sub>7</sub> PNb <sub>9</sub> O <sub>25</sub>	ZrP <sub>2</sub> O <sub>7</sub> PNb <sub>9</sub> O <sub>25</sub>	ZrP <sub>2</sub> O <sub>7</sub> NASI	Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> PNb <sub>9</sub> O <sub>25</sub>
<b>NZPNa-3</b>	Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	ZrP <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	ZrP <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	-	ZrP <sub>2</sub> O <sub>7</sub> Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	ZrP <sub>2</sub> O <sub>7</sub> Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	ZrP <sub>2</sub> O <sub>7</sub> NASI	ZrP <sub>2</sub> O <sub>7</sub> NASI	ZrP <sub>2</sub> O <sub>7</sub> PNb <sub>9</sub> O <sub>25</sub>	Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> FNI
<b>VZP-2</b>	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	ZrP <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	-	ZrP <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	-	-	-	-	ZrP <sub>2</sub> O <sub>7</sub> NASI	-

NASI = Fases tipo NASICON

FNI = Fases não Identificadas

\* = Fases presentes em pequena quantidade

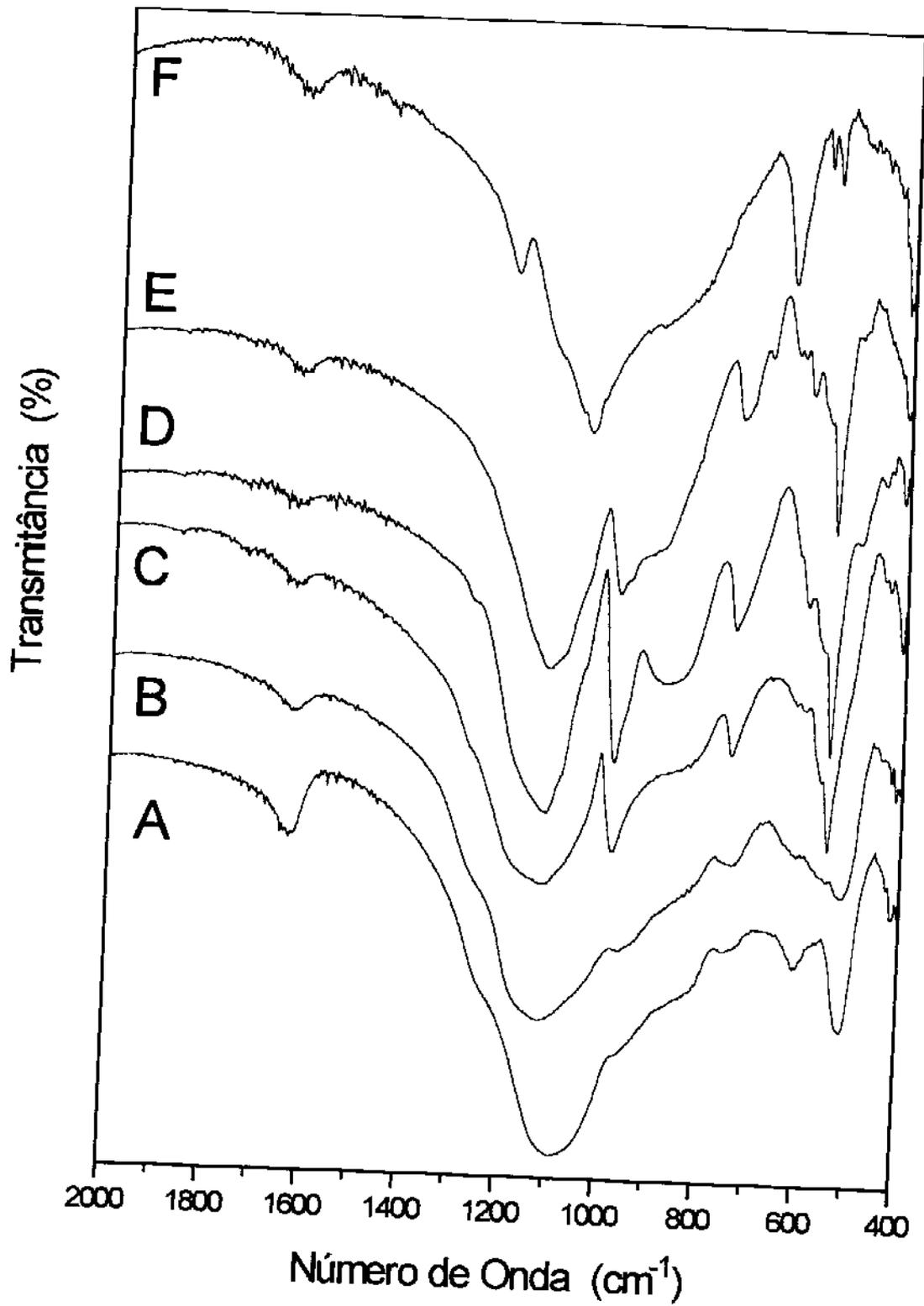


**Figura 12** - Difrátogramas de raios-X, das amostras NZP-2: A) 300/20; B) 500/20; C) 800/20; D) 900/20; E) 1100/20 e F) 1200/54 (  $x = \text{Nb}_2\text{O}_5$ ; **P** = pirofosfato cúbico; **o** =  $\text{PNb}_9\text{O}_{25}$ ; **N** = fase tipo Nasicon ).

Na faixa de temperatura entre 500 e 800°C, a técnica de DRX (figura 12) indica que ocorre apenas uma gradual cristalização da fase pirofosfato cúbico de zircônio, uma vez que para as amostras NZP-2/500/20 e NZP-2/800/20 só são observados picos das fases  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  e  $\text{ZrP}_2\text{O}_7$  cúbica, sendo que os picos referentes a esta última fase aumentam progressivamente de intensidade. A espectroscopia IV, figura 13, também revela a formação gradual de pirofosfato, indicada pelo aumento progressivo na intensidade das bandas a  $\sim 980$ ,  $\sim 740$  e  $548 \text{ cm}^{-1}$ . Pode-se observar, ainda, na amostra NZP-2/500/20, bandas que podem ser atribuídas a modos de deformação de grupos  $\text{PO}_3$  ( $612$  e  $514 \text{ cm}^{-1}$ ), não típicas de pirofosfatos cúbicos, o que sinaliza para um fosfato amorfo ainda presente. Por outro lado, na amostra NZP-2/800/20, praticamente só são observadas bandas referentes à fase pirofosfato cúbico de zircônio.

No difratograma da amostra NZP-2/900/20, figura 12 D, observou-se o desaparecimento dos picos referentes à fase  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  e o surgimento de novos picos. Estes podem ser atribuídos à fase  $\text{PNb}_9\text{O}_{25}$  [112]. Os picos associados à fase pirofosfato cúbico de zircônio, por sua vez, não sofreram alterações significativas.

O espectro IV desta amostra, figura 13, apresenta, além das bandas típicas da fase pirofosfato de zircônio cúbica, uma banda larga a  $880 \text{ cm}^{-1}$ , não observada no espectro do  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  e típica de fases que contêm ligação  $\text{Nb}=\text{O}$  [120], estando presente, por exemplo, no espectro do  $\text{NbOPO}_4$  [121]. Tal fato sugere que a fase  $\text{PNb}_9\text{O}_{25}$  apresenta pelo menos uma ligação  $\text{Nb}-\text{O}$  curta o suficiente para ter caráter de dupla ligação, o que está de acordo com seus dados cristalográficos. Estes dados indicam a presença de 3 Nb(V), cristalograficamente diferentes: dois deles apresentam uma das distâncias  $\text{Nb}-\text{O}$  menor que  $1,8 \text{ \AA}$  ( $1,753 \text{ \AA}$  e  $1,78 \text{ \AA}$ ), enquanto as outras são maiores ou iguais a  $1,92 \text{ \AA}$  [112]. Enquanto distâncias  $\text{Nb}-\text{O}$  da ordem de  $1,7 \text{ \AA}$  indicam a presença de dupla ligação, aquelas da ordem de  $2,0 \text{ \AA}$  estão relacionadas com ligações simples [120].



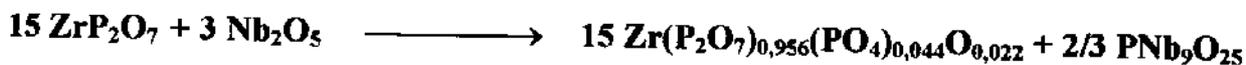
**Figura 13** - Espectros de IV, das amostras NZP-2: A) 300/20; B) 500/20; C) 800/20; D) 900/20; E) 1100/20 e F) 1200/54.

**Tabela 16** - Número de onda, intensidades relativas e atribuição tentativa das bandas observadas nos espectros IV, das amostras NZP-2, aquecidas a diversas temperaturas.

300/20	500/20	800/20	900/20	1100/20	1200/54	ATRIBUIÇÃO TENTATIVA
3450 F	3470 m	-	-	-	-	v OH (H <sub>2</sub> O)
3280 om	-	-	-	-	-	v PO-H
2950 om	-	-	-	-	-	v OH (H <sub>2</sub> O)
2415 m	-	-	-	-	-	v PO-H
1630 m	1630 f	-	-	-	-	δ H <sub>2</sub> O
1230 om	1246 om	1276 om	1276 om	-	-	δ PO-H ou v PO <sub>3</sub>
-	-	-	-	1210 om	1206 m	v PO <sub>4</sub>
-	1120 MF	1120 MF	1120 MF	1116 MF	1106 om	v PO <sub>3</sub> ou v PO <sub>4</sub>
1084 MF	1070 om	1070 om	1080 om	1080 om	1066 om	v PO <sub>3</sub> ou v PO <sub>4</sub>
-	-	-	1040 om	1040 om	1046 MF	v PO <sub>4</sub>
958 om	962 m	980 F	980 F	978 F	-	v PO <sub>3</sub> ou v P-O-P
-	-	-	-	922 om	911 m	v PO <sub>4</sub>
880 om	880 om	880 om	874 F	880 om	840 om	v Nb-O
744 ff	740 f	744 m	744 m	742 m	-	v P-O-P
-	-	-	-	686 ff	-	?
-	-	-	-	634 ff	646 m	δ PO <sub>4</sub>
610 f	612 f	610 ff	-	-	-	δ PO <sub>3</sub>
-	-	600 ff	600 m	600 f	-	δ PO <sub>3</sub>
-	-	-	-	-	576 f	δ PO <sub>4</sub>
-	-	564 om	564 om	564 om	-	δ PO <sub>3</sub> (ZrP <sub>2</sub> O <sub>7</sub> )
-	-	-	-	-	554 f	δ PO <sub>4</sub>
-	548 om	548 F	550 F	550 m	-	δ PO <sub>3</sub> (ZrP <sub>2</sub> O <sub>7</sub> )
512 m	514 m	-	-	-	-	δ PO <sub>3</sub>
-	-	-	500 ff	500 ff	-	?

MF = muito forte; F = forte; m = média; f = fraca; ff = muito fraca; om = ombro

Para justificar o aparecimento desta nova fase seria razoável, em princípio, propor a reação química expressa na equação abaixo:



Como pode ser visto nesta equação, a quantidade de fosfato necessária para a formação da fase  $\text{PNb}_9\text{O}_{25}$  é pequena, cerca de 4% dos grupos pirofosfato. Assim, é razoável admitir-se que apenas grupos pirofosfato, próximos da superfície dos grãos do  $\text{ZrP}_2\text{O}_7$ , participam da reação com o  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ . Como consequência a estrutura cristalina do pirofosfato não sofreria modificações, o que está de acordo com o observado.

Uma outra hipótese é a de que o xerogel de hidrogenofosfato de zircônio utilizado apresenta uma razão P/Zr ligeiramente superior a 2 (mais especificamente de 2,045), fenômeno já relatado na literatura [117, 122]. Como consequência disto, haveria a possibilidade de ocorrência de uma reação entre o  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  e o excesso de fosfato, para formar a fase  $\text{PNb}_9\text{O}_{25}$ , à temperatura de  $900^\circ\text{C}$ . Por fim, não deve ser descartada a alternativa que apontaria para a ocorrência concomitante destes dois processos, uma vez que, em ambos só a superfície do  $\text{ZrP}_2\text{O}_7$  seria alterada, pelo menos em uma primeira etapa.

O aquecimento a  $1000^\circ\text{C}$ , por 20 horas, quando comparado àquele a  $900^\circ\text{C}$ , não revela alterações. Pode-se identificar, por exemplo, através da DRX, que na amostra NZP-2/1100/20 estão presentes, além das fases  $\text{PNb}_9\text{O}_{25}$  e  $\text{ZrP}_2\text{O}_7$ , duas novas fases: uma tipo Nasicon e outra não identificada. A espectroscopia IV, figura 13 E sugere, também, o aparecimento de novas fases, uma vez que se observa o surgimento de bandas novas. Além disso, no espectro desta amostra, observam-se ainda outras pequenas alterações, como a diminuição da intensidade relativa de algumas bandas. Com respeito à fase tipo Nasicon, fica claro no difratograma, figura 12 E e tabela 17, que a intensidade do pico referente ao plano 1 0 4 (87) é maior que a do pico referente ao plano 1 1 0 (79), como já discutido no Capítulo 4. Isto indica que esta fase é “rica” em  $\text{Nb}^{5+}$ , no sítio A. Para a amostra NZP-2/1100/54 observam-se basicamente as mesmas fases presentes na amostra

NZP-2/1100/20, sendo as únicas diferenças observáveis um aumento significativo na quantidade da fase tipo Nasicon e uma diminuição da fase pirofosfato. Como consequência deve ocorrer um aumento da quantidade relativa de íons  $Zr^{4+}$ , nos sítios A. Esta hipótese é reforçada pelo aumento da intensidade do pico referente à reflexão 1 1 0, e diminuição da intensidade do pico referente à reflexão 1 0 4, como mostra a tabela 17.

**Tabela 17** - Intensidades dos picos referentes a fases tipo Nasicon, das amostras NZP-2, presentes em diferentes aquecimentos.

hkl	$2\theta^*$	INTENSIDADE <sup>a</sup>		
		1100/7	1100/54	1200/54 <sup>***</sup>
0 1 2	14,1	23	46	31
1 0 4	19,6	87	86	86
1 1 0	20,4	79	91	99
1 1 3	23,6	100	100	100
0 2 4	28,4	85	68	58
1 1 6	31,2	123 <sup>**</sup>	80 <sup>**</sup>	90 <sup>**</sup>
0 1 8	33,8	-	-	5
2 1 4	35,0	33	21	21
3 0 0	35,5	35	30	35
2 0 8	39,7	-	-	4

\* = Valores de  $2\theta$  dos picos referentes à fase tipo Nasicon, da amostra NZP-2/1200/54.

\*\* = A intensidade deste pico é a resultante da soma da intensidade da reflexão 1 1 6, da fase tipo Nasicon, com intensidade de uma reflexão da fase  $PNb_9O_{25}$ .

\*\*\* = Amostra em que a fase tipo Nasicon é a predominante.

<sup>a</sup> = Intensidades relativas entre os picos da fase tipo Nasicon, presentes, em cada mostra.

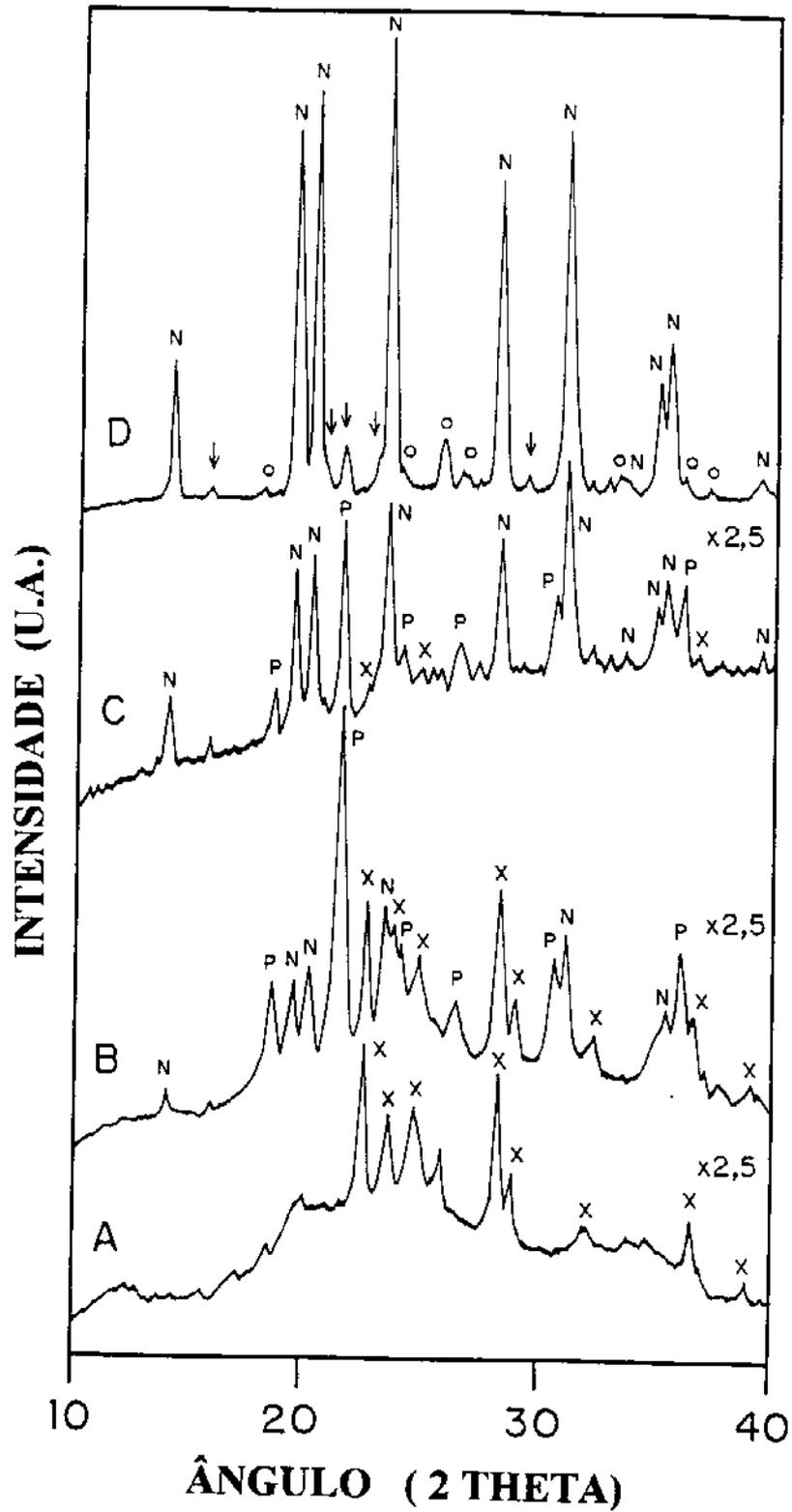
A DRX indica que na amostra NZP-2/1200/54, figura 12 F, estão presentes apenas duas fases cristalinas: uma tipo Nasicon, fase predominante; outra  $\text{PNb}_9\text{O}_{25}$ . Esta última, em pequena quantidade. Quanto à fase tipo Nasicon, tem-se que a intensidade do pico referente ao plano 1 0 4 (86) é menor que aquela referente ao plano 1 1 0 (99). É razoável, portanto, assumir-se que a estequiometria desta não é  $\text{Nb}_{0,6}\text{Zr}_{1,5}(\text{PO}_4)_3$ , como desejado, mas algo do tipo  $\text{Nb}_{1-x}\text{Zr}_{1+5x/4}(\text{PO}_4)_3$ , onde  $x > 0,4$ . No espectro IV da amostra em questão, não mais se observam as bandas referentes à fase  $\text{ZrP}_2\text{O}_7$  cúbica. Por outro lado, as bandas mais intensas, figura 13 F e tabela 16, são características de fase tipo Nasicon [38,123]. Por conseguinte, por meio desta técnica confirma-se ser a natureza dos grupos fosfato presentes nesta amostra, grupos ortofosfato, bem diferente daquela dos grupos fosfato presentes na NZP-2/900/20, constituída basicamente de grupos pirofosfato.

Observe-se, ainda, que, mesmo depois do aquecimento da amostra NZP-2/1200/54 a  $1300^\circ\text{C}$ , por 20 horas, não foi possível a obtenção da fase tipo Nasicon totalmente pura. Na verdade, o que ocorreu foi um aumento, pelo menos aparente, na quantidade da fase  $\text{PNb}_9\text{O}_{25}$  e o aparecimento de novos picos, de uma ou mais fases não identificadas. Assim, não foi possível se obter a fase tipo Nasicon com a estequiometria  $\text{Nb}_{0,6}\text{Zr}_{1,5}(\text{PO}_4)_3$ , através deste método de síntese.

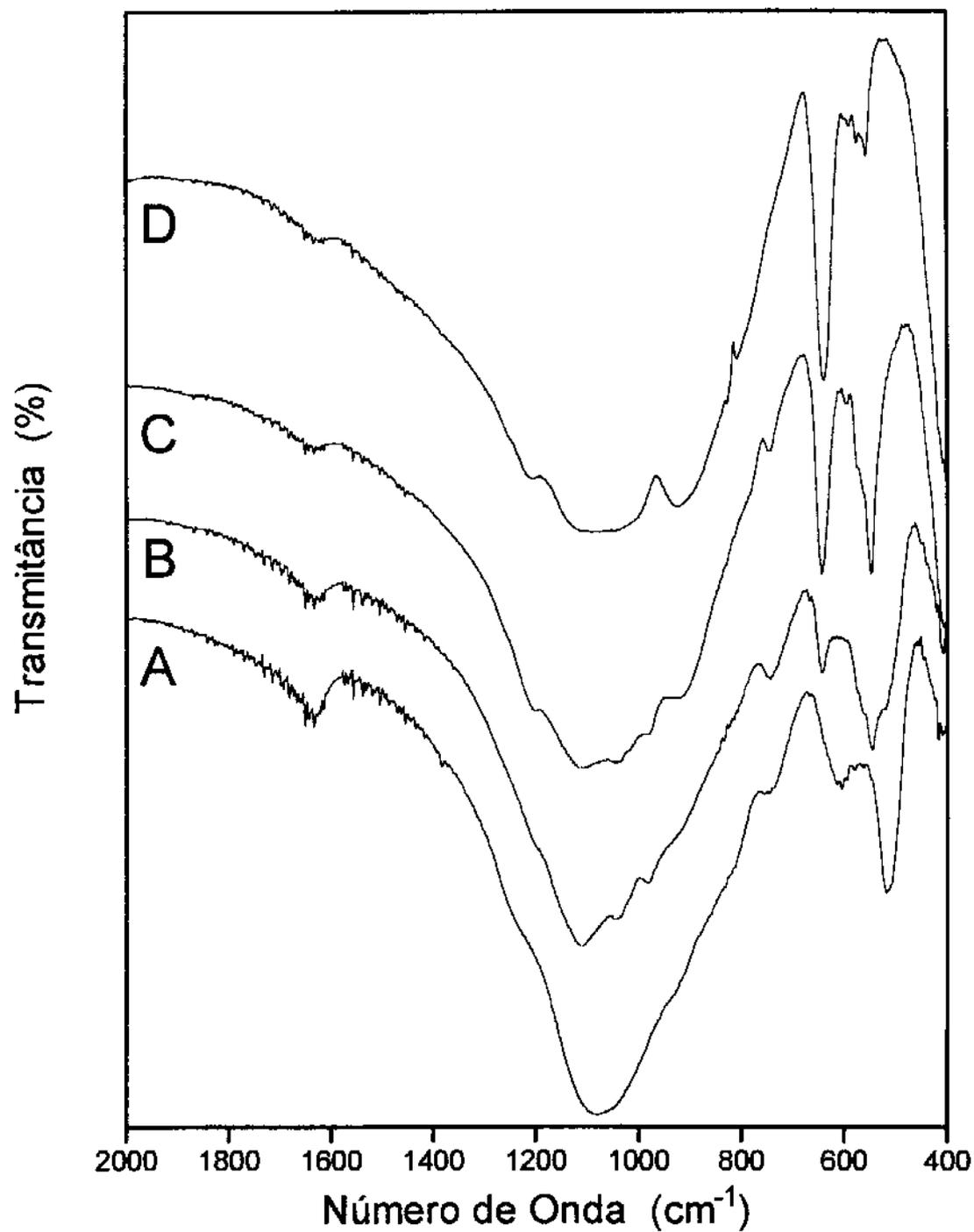
### 5.3 Fase $\text{Na}_{0,5}\text{Nb}_{0,5}\text{Zr}_{1,5}(\text{PO}_4)_3$

A amostra NZPNa-3/300/20 apresenta, no seu difratograma de raios-X, figura 14 A, os mesmos picos e o mesmo tipo de linha base irregular da amostra NZP-2/300/20. Os espectros de IV de ambas, figuras 13 A e 15 A, também revelam grande semelhança. Com base nestes dados, pode-se assumir que, a esta temperatura, as duas amostras apresentam basicamente as mesmas fases, ou seja,  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  e um tipo de fosfato de zircônio amorfo. Na NZPNa-3/300/20 tem-se, ainda, que considerar a presença de uma terceira fase que contenha íons  $\text{Na}^+$ , provavelmente  $\text{Na}_2\text{O}$ . Com relação ao fosfato de zircônio amorfo pode-se dizer que é formado por grupos ortofosfato e pirofosfato, uma vez que se observa (figura 15 A e tabela 18) uma banda em  $748\text{ cm}^{-1}$ , típica do estiramento P-O-P (do grupo  $\text{P}_2\text{O}_7$ ), e outras em 3260, 2415, e 1230, que podem ser atribuídas a modos de vibração do grupo PO-H (do íon hidrogenofosfato). Estas últimas bandas também foram observadas para o xerogel de fosfato de zircônio (IV), como mostra a tabela 14.

Na reação a  $500^\circ\text{C}$ , amostra NZPNa-3/500/20, observa-se a cristalização de um pirofosfato cúbico e a formação de pequena quantidade de fase tipo Nasicon, figura 14 B, além da presença da fase  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ . No espectro IV, figura 15 B, verificam-se não só bandas típicas da fase pirofosfato cúbico de zircônio ( $979$ ,  $740$  e  $547\text{ cm}^{-1}$ ), como também uma banda típica de fase Nasicon ( $640\text{ cm}^{-1}$ ). Com base neste espectro, pode-se, ainda, sugerir a presença de uma fase amorfa que contenha grupos fosfato, uma vez que se observa um ombro, por volta de  $520\text{ cm}^{-1}$ , típico do modo de deformação de grupos  $\text{PO}_3$ , neste tipo de fase [117,124]. A presença de uma fase amorfa também é evidenciada no difratograma desta amostra, o qual apresenta linha base irregular.



**Figura 14** - Difratoogramas de raios-X, das amostras NZPNa-3: A) 300/20; B) 500/20; C) 800/20 e D) 1100/20 ( $x = \text{Nb}_2\text{O}_5$ ; P = pirofosfato cúbico;  $o = \text{PNb}_9\text{O}_{25}$ ; N = fase tipo Nasicon;  $\downarrow$  = fase não identificada).



**Figura 15** - Espectros de IV, das amostras NZPNa-3: A) 300/20; B) 500/20; C) 800/2; D) 1100/2.

**Tabela 18** - Número de onda, intensidades relativas e atribuição tentativa das bandas observadas nos espectros IV, das amostras NZPNa-3, aquecidas a diversas temperaturas.

300/20	500/20	800/2	1100/2	ATRIBUIÇÃO TENTATIVA
3445 m	3457 m	3457 f	-	v OH (H <sub>2</sub> O)
3260 om	-	-	-	v PO-H
2940 om	-	-	-	v OH (H <sub>2</sub> O)
2415 f	-	-	-	v PO-H
1633 m	1630 f	1630 m	-	δ H <sub>2</sub> O
1234 om	-	-	-	δ PO-H ou v PO <sub>3</sub>
-	1225 om	1205 m	1208 F	v PO <sub>4</sub>
-	1114 MF	1114 MF	1110 om	v PO <sub>3</sub> ou v PO <sub>4</sub>
1080 MF	-	-	1086 MF	v PO <sub>3</sub> ou v PO <sub>4</sub>
-	1044 m	1040 m	1040 om	v PO <sub>3</sub> ou v PO <sub>4</sub>
950 om	982 m	984 m	-	v PO <sub>3</sub> ou v P-O-P
-	925 om	925 m	925 F	v PO <sub>4</sub>
748 f	744 f	744 f	-	v P-O-P
-	640 f	640 m	640 m	δ PO <sub>4</sub>
610 f	-	-	-	δ PO <sub>3</sub>
-	-	598 ff	592 ff	?
-	574 om	576 om	576 f	δ PO <sub>4</sub>
-	564 om	-	-	δ PO <sub>3</sub> (ZrP <sub>2</sub> O <sub>7</sub> )
-	-	-	558 f	δ PO <sub>4</sub>
-	546 m	546 m	-	δ PO <sub>3</sub> (ZrP <sub>2</sub> O <sub>7</sub> )
516 m	520 om	-	-	δ PO <sub>3</sub>

MF = muito forte; F = forte; m = média; f = fraca; ff = muito fraca; om = ombro

O difratograma da amostra NZPNa-3/800/2, figura 14, praticamente não apresenta mais os picos referentes à fase  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ . Além disso, o incremento da intensidade relativa dos picos referentes à fase tipo Nasicon indica aumento da quantidade desta última. O espectro IV desta amostra, figura 15 C, revela que a fase amorfa também foi consumida: desaparecimento do ombro por volta de  $520\text{ cm}^{-1}$ . Por outro lado, o aumento da intensidade da banda a  $640\text{ cm}^{-1}$  aponta para um acréscimo na quantidade da fase tipo Nasicon. A definição de uma banda a  $925\text{ cm}^{-1}$  confirma que esta fase tipo Nasicon incorporou íons  $\text{Nb}^{5+}$  na sua estrutura [38], ratificando o que fora sugerido pela DRX.

De acordo com a DRX, na amostra NZPNa-3/1000/2, a fase tipo Nasicon é a predominante, embora ainda se observem picos de menor intensidade, uns referentes ao pirofosfato cúbico e outros à fase  $\text{PNb}_9\text{O}_{25}$ . Para a amostra NZPNa-3/1100/2, não mais são observados picos referentes ao pirofosfato cúbico, embora não tenha sido possível a obtenção da fase tipo Nasicon pura. A DRX indica que também estão presentes picos referentes à fase  $\text{PNb}_9\text{O}_{25}$ , além de uma outra não identificada, figura 14 D e tabela 15, portanto, a fase tipo Nasicon não deve ter a estequiometria  $\text{Na}_{0,5}\text{Nb}_{0,5}\text{Zr}_{1,5}(\text{PO}_4)_3$ . As intensidades relativas (tabela 19) dos picos referentes aos planos 1 0 4 (80) e 1 1 0 (89), como anteriormente discutido, são mais uma evidência de que a quantidade de íons  $\text{Nb}^{5+}$ , presente na fase Nasicon, em questão, é menor que a desejada. Por outro lado, a presença no espectro IV, da referida amostra (figura 15 D), de uma banda intensa em  $925\text{ cm}^{-1}$  indica que uma quantidade significativa de íons  $\text{Nb}^{5+}$  está presente nos sítios A. Além disso, só são observadas, basicamente, bandas típicas de uma fase tipo Nasicon, ficando claro o desaparecimento das bandas relacionadas com a fase pirofosfato de zircônio, em  $744$  e  $546\text{ cm}^{-1}$ .

**Tabela 19 - Intensidades dos picos referentes a fase tipo Nasicon.**

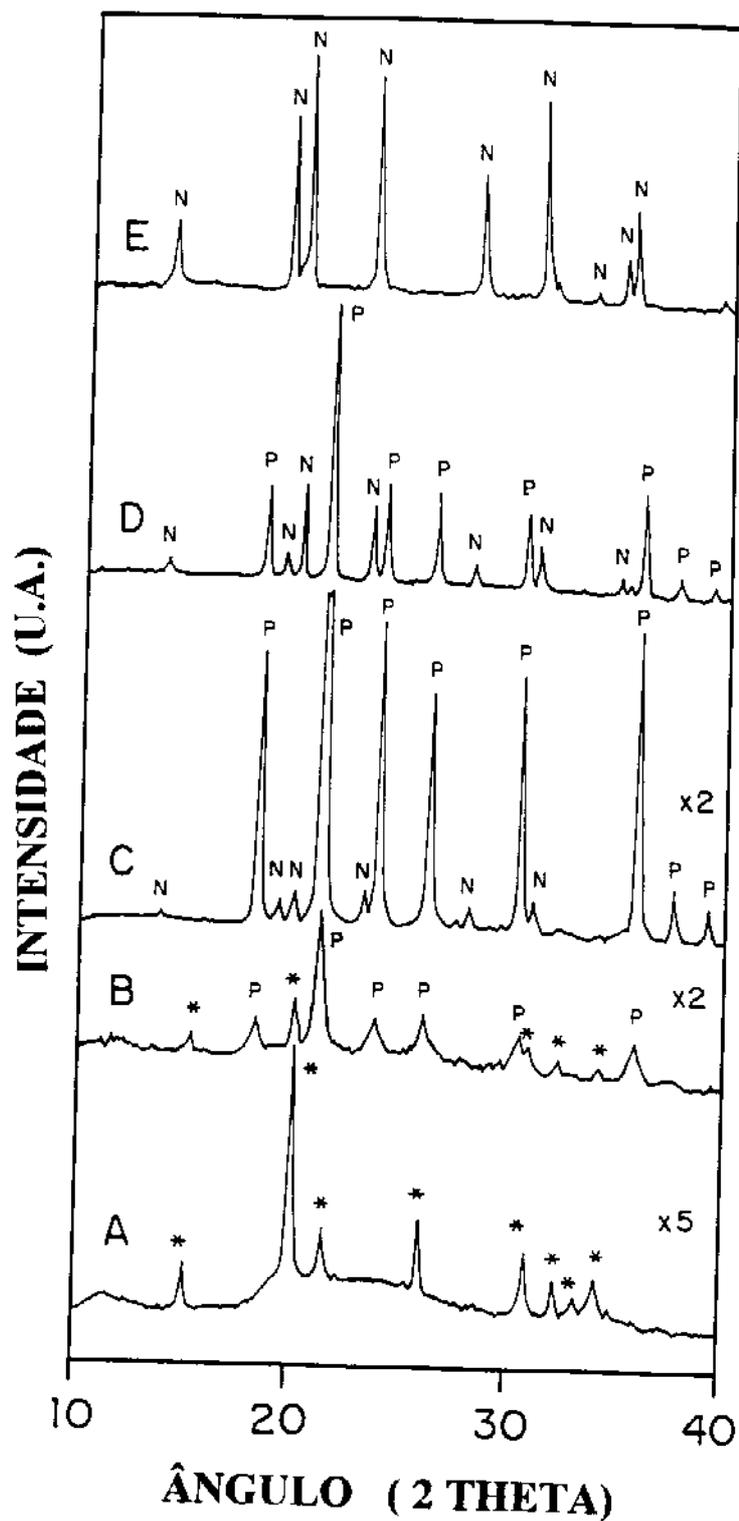
h k l	2 $\theta$	INTENSIDADE	
		NZPNa-3/1100/2	CALCULADA *
0 1 2	14,0	31	34
1 0 4	19,4	80	100
1 1 0	20,5	89	97
1 1 3	23,4	100	72
0 2 4	28,2	69	55
1 1 6	31,1	80	84
0 1 8	33,8	4	2
2 1 4	35,1	25	26
3 0 0	35,5	34	27
2 0 8	39,5	5	7

\* = Valores calculados com o programa Lazy Pulverix, de acordo com o apresentado no Capítulo 4.

## 5.4. Fase $V_{0,6}Zr_{1,5}(PO_4)_3$

Da mesma forma que nos dois casos anteriores, a DRX indica que na amostra VZP-2/300/20, figura 16 A, estão presentes basicamente os reagentes, neste caso  $V_2O_5$  e um fosfato amorfo. Por outro lado, para a amostra VZP-2/500/20, figura 16, houve a formação de pirofosfato de zircônio (IV) de baixa cristalinidade. O prologamento da reação por mais 80 horas, nesta mesma temperatura (amostra VZP-2/500/100), resulta, simplesmente, em um aumento da cristalinidade da fase pirofosfato cúbico de zircônio, não ocorrendo nenhuma nova fase. No caso da amostra VZP-2/750/20, observa-se não só o início da formação de uma fase tipo Nasicon mas, também, novo aumento na cristalinidade do pirofosfato cúbico. Além disso, não se observam mais no seu difratograma, figura 16 D, os picos referentes à fase  $V_2O_5$ . No aquecimento a  $1100^\circ\text{C}$ , por 20 horas, a DRX indica um aumento na quantidade da fase tipo Nasicon. Para a amostra VZP-2/1200/54 obteve-se a fase tipo Nasicon pura, com estequiometria nominal  $V_{0,6}Zr_{1,5}(PO_4)_3$ . O resultado é uma evidência de que este método permite a obtenção direta de fases contendo  $V^{5+}$  na rede cristalina. A literatura apresenta apenas uma fase tipo Nasicon contendo  $V^{5+}$ , sendo que a mesma foi obtida através de oxidação, à temperatura ambiente, de uma fase Nasicon contendo  $V^{4+}$  [26].

Na tabela 20 são apresentadas as intensidades dos picos da amostra VZP-2/1200/54 e aquelas que seriam esperadas para fases com estequiometrias  $V_{0,6}Zr_{1,5}(PO_4)_3$  e  $V_{0,2}Zr_2(PO_4)_3$ . As intensidades das duas últimas fases foram calculadas utilizando-se o mesmo modelo e metodologia apresentados anteriormente (Capítulo 4). Na figura 17 são apresentados os DRX calculados. Uma análise detalhada das intensidades pode receber duas interpretações: ou o modelo utilizado não é apropriado para a fase com  $V^{5+}$ , ou a estequiometria da fase obtida é bastante diferente da nominal.



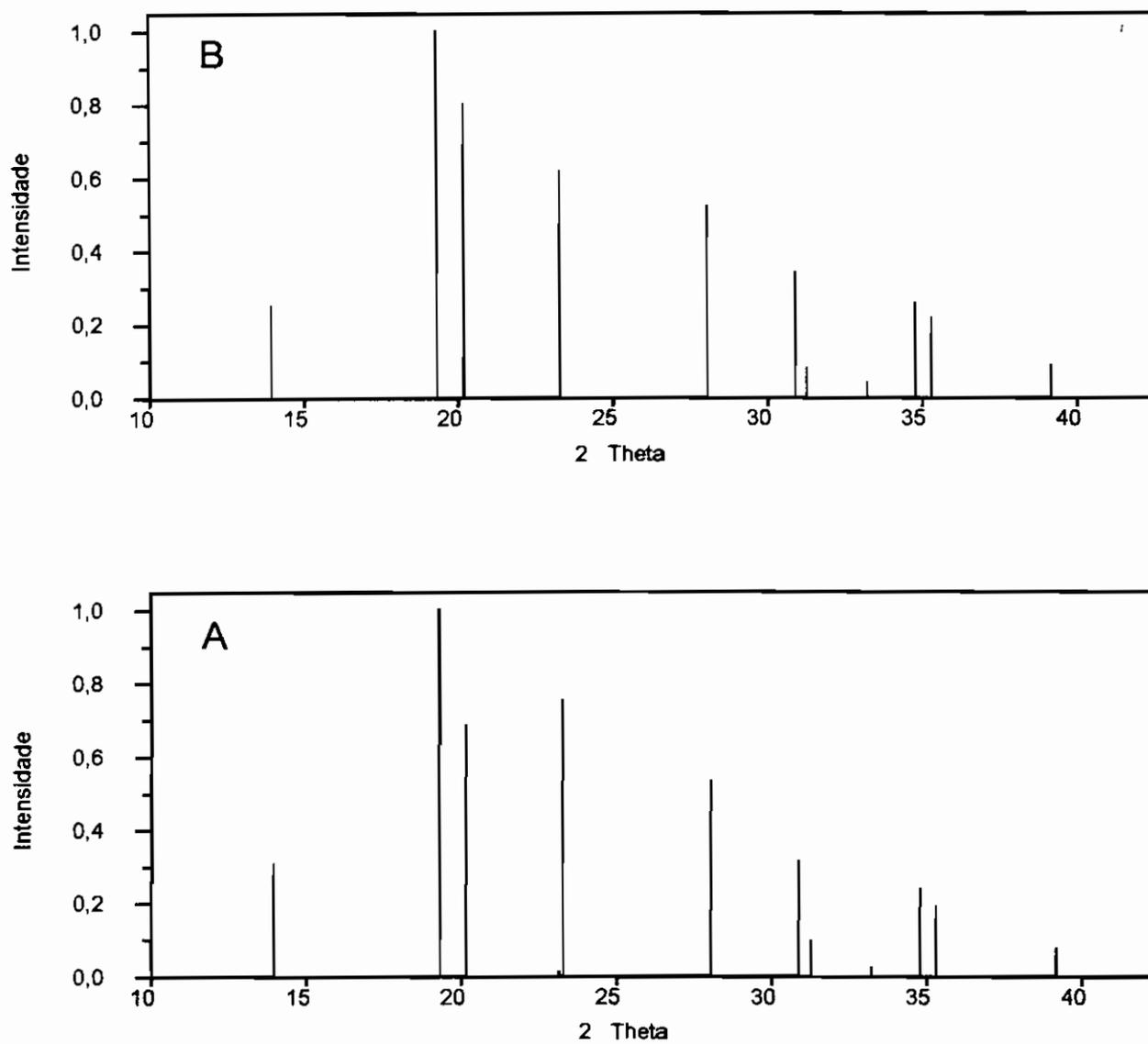
**Figura 16** - Difrátogramas de raios-X, das amostras VZP-2: A) 300/20; B) 500/20; C) 750/20; D) 1100/20 e E) 1200/54 ( \* =  $V_2O_5$ ; P = pirofosfato cúbico; N = fase tipo Nasicon ).

**Tabela 20** - Intensidades dos picos referentes a fases tipo Nasicon: resultados experimentais e calculados.

h k l	2 $\theta$ *	INTENSIDADE		
		EXPERIMENTAL	CALCULADA **	
			$V_{0,6}Zr_{1,5}(PO_4)_3$	$V_{0,2}Zr_2(PO_4)_3$
0 1 2	13,87	29	31	25
1 0 4	19,32	76	100	100
1 1 0	20,10	100	68	80
1 1 3	23,28	92	75	62
0 2 4	28,08	53	53	52
1 1 6	30,98	86	31	34
2 1 1	31,43	8	16	8
0 1 8	33,37	5	3	4
2 1 4	34,80	21	24	26
3 0 0	35,25	40	19	22
2 0 8	39,30	6	8	9

\* : Valores de  $2\theta$  referentes aos picos da fase tipo Nasicon, da amostra VZP-2/1100/54.

\*\* : Valores calculados com o programa Lazy Pulverix, de acordo com o apresentado no Capítulo 4.



**Figura 17 -** Difractogramas de raios-X calculados:

A)  $V_{0.6}Zr_{1.5}(PO_4)_3$ ;      B)  $V_{0.2}Zr_2(PO_4)_3$ .

Como considerações finais sobre este método de síntese, pode-se dizer que foi possível a preparação de fases com estrutura tipo Nasicon que, embora nem sempre puras, foram, contudo, geralmente obtidas com tempos de reação menores que aqueles do método cerâmico tradicional. Acrescente-se a isso a observação do fato de que a reatividade não depende exclusivamente do gel do fosfato de zircônio e, sim, especialmente, dos outros reagentes. Consequência disto é que, para os casos com  $\text{Na}^+$  (NZPNa-3) e  $\text{V}^{5+}$  (VZP-2), a reatividade é bem mais alta que nas reações equivalentes feitas pelo método cerâmico tradicional. No caso do NZP-2, entretanto, a diferença de reatividade não é tão evidente. Foi possível observar, ainda, que as dificuldades encontradas para a obtenção da fase tipo Nasicon pura são as mesmas com que se depara quando se faz uso do método cerâmico tradicional. Nos dois casos tais dificuldades estão relacionadas com a formação das fases  $\text{ZrP}_2\text{O}_7$  e  $\text{PNb}_9\text{O}_{25}$ , ambas de baixa reatividade. Constatou-se, também, que as fases tipo Nasicon contendo  $\text{Nb}^{5+}$  têm tendência a sofrer decomposição parcial, provavelmente por perderem fosfato, em temperaturas acima de  $1100^\circ\text{C}$ .

A justificativa para o aumento observado na reatividade é que, nos dois primeiros casos (NZPNa-3 e VZP-2), há provavelmente a formação de uma fase fundida ( $\text{Na}_2\text{O}$  e  $\text{V}_2\text{O}_5$ , respectivamente), o que torna o método em questão parecido com o método de fluxo [90]. Considere-se, todavia, que, neste caso, o fundente é também um dos reagentes. Além disso, no caso do NZPNa-3 tem-se, entre os reagentes da reação a  $500^\circ\text{C}$ , presente uma fase amorfa. Tal fato, em princípio, deve facilitar a nucleação da fase Nasicon. Uma possível explicação para isto está em que os custos em energia devem ser menores, quando se considera os rearranjos estruturais necessários para a transformação do fosfato amorfo em ortofosfato com estrutura tipo Nasicon. Consequentemente, a fase tipo Nasicon começa a se formar a  $500^\circ\text{C}$ . Visto a cristalização total do pirofosfato só ocorrer a temperaturas maiores que  $800^\circ\text{C}$  e, ainda, que a quantidade da fase tipo Nasicon formada até este limite ser bastante significativa, tem-se que depois de apenas duas horas de reação a  $1100^\circ\text{C}$  não se observa mais a fase  $\text{ZrP}_2\text{O}_7$ , no caso do NZPNa-3. Acrescente-se, ainda, a essas observações que o  $\text{ZrP}_2\text{O}_7$  formado a partir do gel deve ser mais reativo que aquele formado a partir da reação dos óxidos com

mais reativo que aquele formado a partir da reação dos óxidos com o fosfato de amônia. Isto se dá, provavelmente, pelo mesmo apresentar maior quantidade de defeitos e/ou maior área de superfície.

Em resumo, para o caso do NZPNa-3, tem-se que o gel (mesmo aquecido a 300°C) deve : **i)** apresentar uma área de superfície maior do que os pirofosfatos formados a aproximadamente 400°C, na reação pelo método cerâmico tradicional; **ii)** em função da estrutura amorfa do fosfato que, em parte, é mantida até cerca de 800°C, a energia necessária para se nuclear a fase tipo Nasicon deve ser menor; **iii)** a difusão deve ser mais eficiente nas fases formadas nesta reação, uma vez que o  $ZrP_2O_7$  deve apresentar um maior número de defeitos e **iv)** a fase Nasicon (formada a 500°C) é condutora iônica, o que implica em alta difusão de íons. Portanto, para este caso, podemos considerar que o aumento na cinética da reação, em relação ao método cerâmico tradicional, provavelmente ocorreu em função de alterações em todos os parâmetros relacionados no item 1.2.2, da Introdução.

## **CAPÍTULO 6**

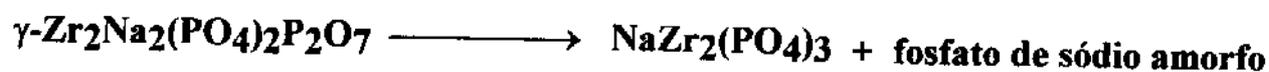
### **MÉTODO DE REAÇÃO COM FOSFATOS LAMELARES**

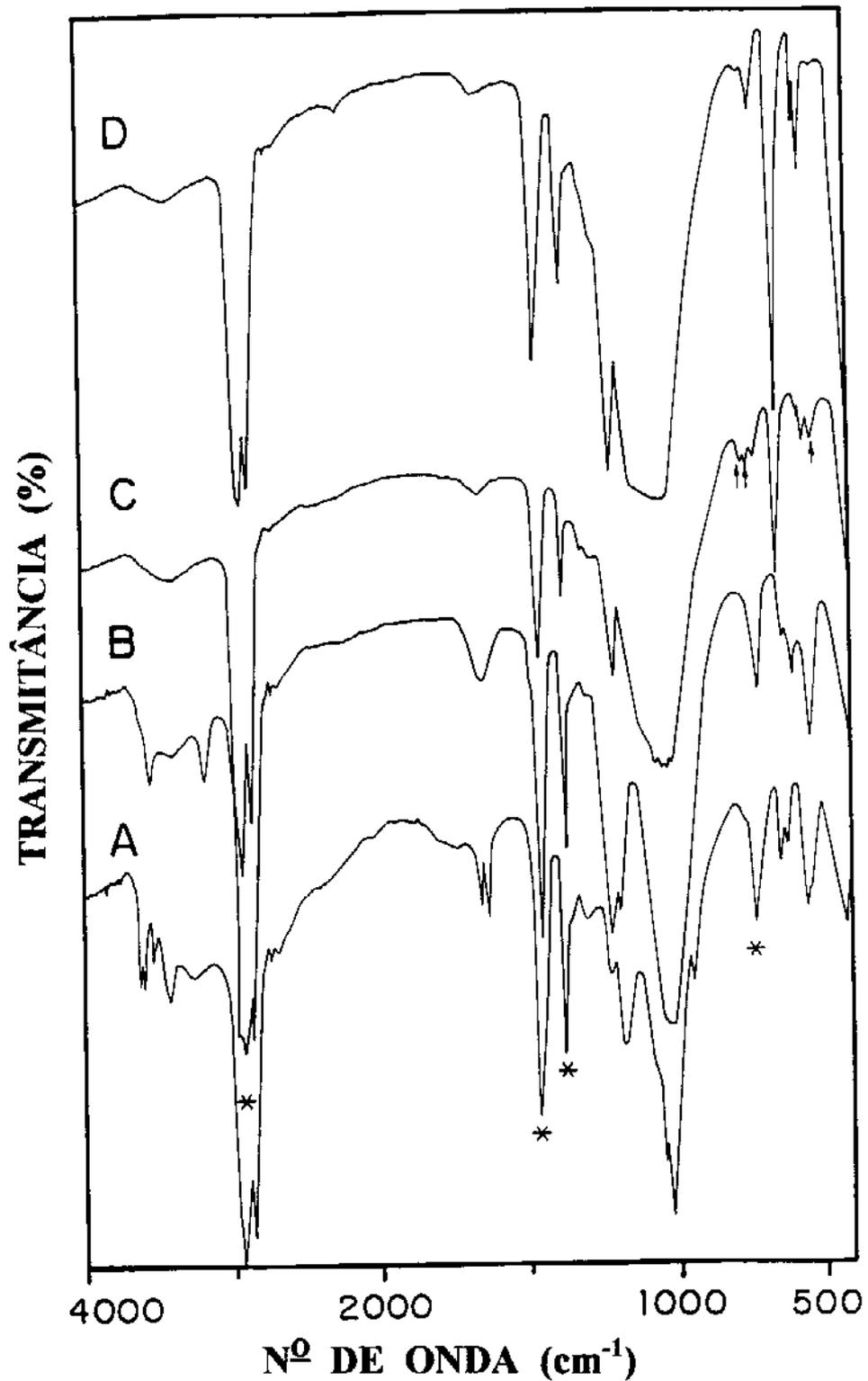
## 6. MÉTODO DE REAÇÃO COM FOSFATOS LAMELARES

Como já relatado, uma das rotas para a obtenção de fases tipo Nasicon consiste na decomposição térmica de fases lamelares do tipo  $\alpha$ -ZrP. Podem ser encontrados, na literatura, alguns estudos sobre a decomposição térmica de fosfatos lamelares trocados com certos cátions, em especial com o ion  $\text{Na}^+$  [52-54,108]. Quanto a fases lamelares com estrutura  $\gamma$ -ZrP, há apenas poucos trabalhos que descrevem, parcialmente, a decomposição térmica das mesmas e da fase trocada com 50% de  $\text{Na}^+$  ( $\gamma$ -ZrP/50%Na) [52,108]. Portanto parece interessante a realização de um estudo complementar, para que se possa entender melhor o comportamento térmico da fase  $\gamma$ -ZrP/50%Na, visando, com isso, identificar as etapas intermediárias envolvidas na formação da fase tipo Nasicon.

### 6.1 Fosfatos Lamelares do Tipo $\gamma$ -ZrP

O estudo térmico (CDE e ATG) da fase lamelar  $\gamma$ -Zr $(\text{PO}_4)_2\text{NaH}.1,8\text{H}_2\text{O}$  ( $\gamma$ -ZrP/50%Na) [108] mostrou que depois da perda de água (por volta de 100°C) verifica-se um segundo evento (400°C), relacionado com a transformação de grupos  $\text{HPO}_4$  em  $\text{P}_2\text{O}_7$ . No aquecimento estático da fase  $\gamma$ -ZrP/50%Na, a 440°C, observa-se a formação de uma fase lamelar pilarizada por grupos  $\text{O}_3\text{P-O-PO}_3$  ( $\gamma$ -Zr $_2\text{Na}_2(\text{PO}_4)_2\text{P}_2\text{O}_7$ ) [52,108]. Uma análise do espectro de IV desta última (espectro B, figura 18), indicou a ocorrência de rehidratação quando do resfriamento à temperatura ambiente. À temperaturas maiores que 500°C, dá-se um novo evento, que pode ser representado pelo esquema a seguir [35,40,52,53]:

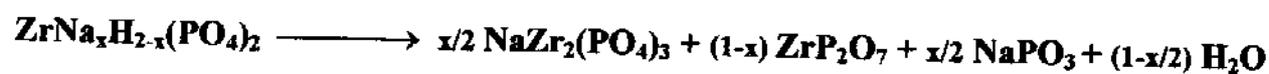




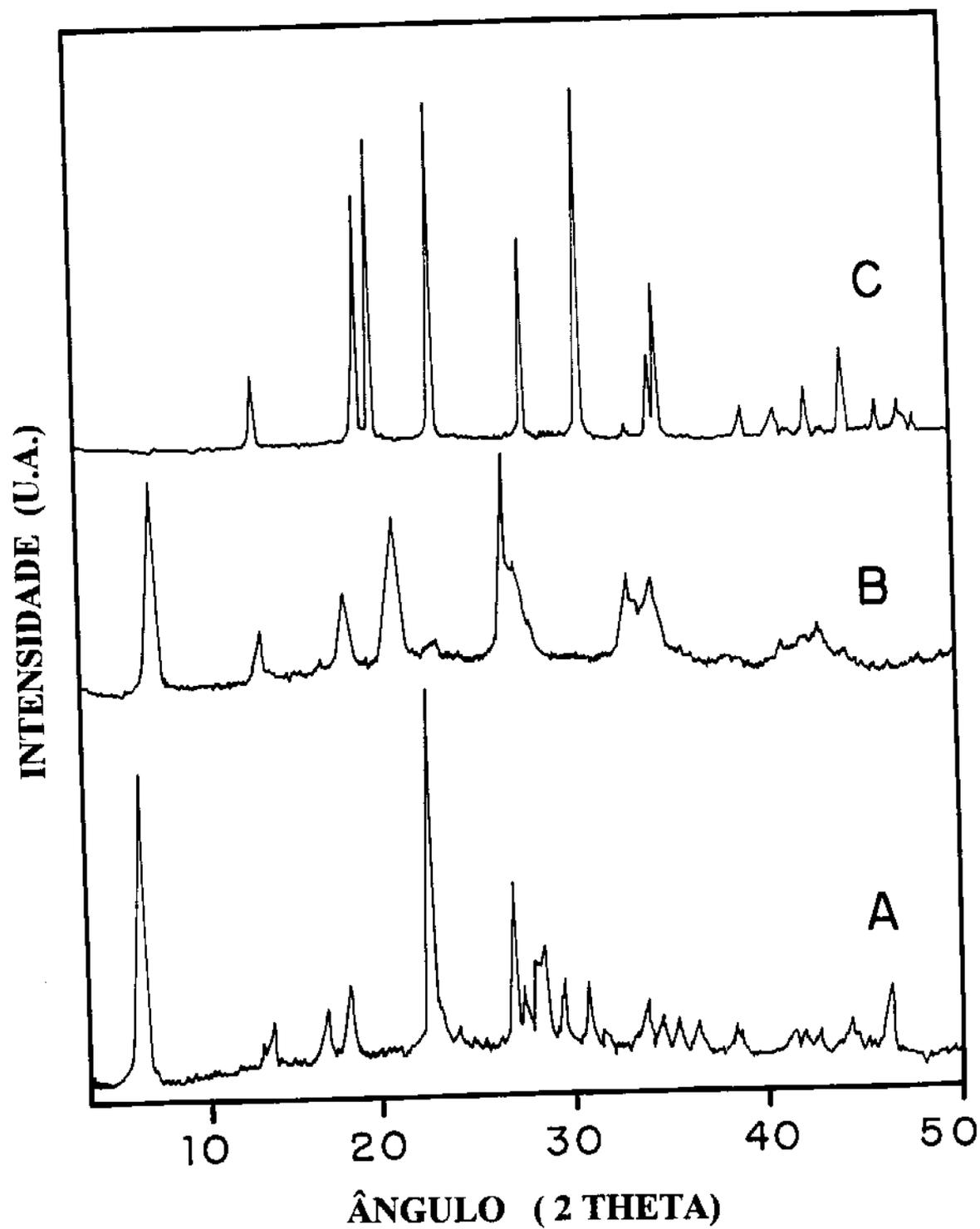
**Figura 18** - Espectros de infravermelho (IV) dos produtos do aquecimento da fase  $\gamma$ -ZrP/50%Na, à diferentes temperaturas: A) ambiente; B) 440°C, por 2 horas; C) 700°C, por 20 horas e D) 700°C, por 20 horas e lavado com água; (↑) fosfato amorfo e (\*) Nujol.

A formação da fase  $\text{NaZr}_2(\text{PO}_4)_3$  é facilmente identificada pela técnica de DRX (figura 19), enquanto que o fosfato de sódio amorfo só foi evidenciado pela técnica de IV (figura 18). Foram observadas, além das bandas típicas da fase tipo Nasicon, outras adicionais em  $740 \text{ cm}^{-1}$ ,  $734 \text{ cm}^{-1}$  e  $521 \text{ cm}^{-1}$ . Sendo o fosfato de sódio amorfo solúvel em água, a obtenção da fase  $\text{NaZr}_2(\text{PO}_4)_3$  pura, como mostra o espectro D, da figura 18, é facilitada.

Fases  $\gamma\text{-ZrP}$ , com quantidades intermediárias de sódio intercalado são descritas na literatura [108], embora o comportamento térmico das mesmas não o seja. Por outro lado fases tipo  $\alpha\text{-ZrP}$ , com diferentes conteúdos de sódio intercalado também são descritas na literatura [35,40,125], mas a decomposição térmica destas, a temperaturas entre  $800$  e  $900^\circ\text{C}$ , leva à formação de uma mistura de fases [40], como representado pela equação:



Com base nas informações aqui relacionadas, afigura-se razoável utilizar fases lamelares tipo  $\gamma\text{-ZrP}$ , trocadas com diferentes quantidades de íons sódio ( $\gamma\text{-Zr}(\text{PO}_4)_2\text{Na}_x\text{H}_{2-x}\cdot n\text{H}_2\text{O}$ ), como um dos reagentes na preparação de fases tipo Nasicon contendo íons  $\text{Nb}^{5+}$ , uma vez que parece haver uma relação estrutural entre estas duas fases, relação que, em princípio, deve diminuir a energia necessária para a formação da fase tipo Nasicon. Os resultados obtidos na tentativa de realização da síntese de fases tipo Nasicon, com estequiometrias  $\text{Na}_{1,5}\text{Nb}_{0,3}\text{Zr}_{1,5}(\text{PO}_4)_3$  e  $\text{Na}_{0,45}\text{Nb}_{0,51}\text{Zr}_{1,5}(\text{PO}_4)_3$ , através deste método que envolve a reação entre fosfatos lamelares e  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ , são apresentadas na sequência.



**Figura 19** - Difractogramas de raios-X: A)  $\gamma$ -ZrP/50%Na; B)  $\gamma$ -ZrP/50%Na/440/2 e C)  $\gamma$ -ZrP/50%Na/700/20.

## 6.2 Preparação da Fase $\text{Na}_{1,5}\text{Nb}_{0,3}\text{Zr}_{1,5}(\text{PO}_4)_3$

Na figura 20 são apresentados os difratogramas dos produtos resultantes da reação entre a fase  $\gamma\text{-ZrP}/50\%\text{Na}$  e  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ , às temperaturas de 500 e 700°C. A tabela 21 relaciona as fases presentes em cada um destes aquecimentos. As reações visaram a obtenção de uma fase com estequiometria  $\text{Na}_{1,5}\text{Nb}_{0,3}\text{Zr}_{1,5}(\text{PO}_4)_3$ . Para as condições da amostra NZPNa-4/500/2, a DRX indica a formação de uma mistura de fases: a)  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ; b)  $\gamma\text{-Zr}_2\text{Na}_2(\text{PO}_4)_2(\text{P}_2\text{O}_7)$  e c) uma pequena quantidade de uma fase tipo Nasicon. A espectroscopia IV, região de 4000 a 400  $\text{cm}^{-1}$ , figura 21, não permitiu identificar a presença da fase tipo Nasicon, em função da superposição das bandas dos diferentes componentes da mistura. Contudo, a presença de grupos  $\text{P}_2\text{O}_7$  é confirmada, dado observar-se uma banda em 722  $\text{cm}^{-1}$ , banda esta típica do modo de estiramento P-O-P. Além disso, as bandas em 3550  $\text{cm}^{-1}$ , 3456  $\text{cm}^{-1}$ , 3180  $\text{cm}^{-1}$  - típicas de absorções associadas à modos de estiramento do grupo O-H -, e 1654  $\text{cm}^{-1}$  - típica do modo de deformação da molécula  $\text{H}_2\text{O}$ , evidenciam a rehidratação da fase obtida a 500°C, quando esta é resfriada à temperatura ambiente.

**Tabela 21** - Descrição das fases formadas nas diversas temperaturas de reação entre fosfatos lamelares e  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ .

TEMPERATURA	300	500/2	500/20	700	800
AMOSTRA					
NZPNa - 4	-	PFL 1 NASI* $\text{Nb}_2\text{O}_5$	-	NASI	-
NZPNa - 5	-	NASI PFL 1 PFL $\text{Nb}_2\text{O}_5$	NASI PFL 1* $\text{Nb}_2\text{O}_5$ *	NASI	-
NZPNa - 6	PFL 2 PFL $\text{Nb}_2\text{O}_5$	-	PFL 1 $\text{Nb}_2\text{O}_5$	PFL 1 $\text{Nb}_2\text{O}_5$	NASI FNI

\* : Fases presentes em pequena quantidade.

PFL :  $\gamma - \text{Na}_{2-x}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_{2-x}(\text{P}_2\text{O}_7)_{1+x/2}$ , onde  $x > 0$ .

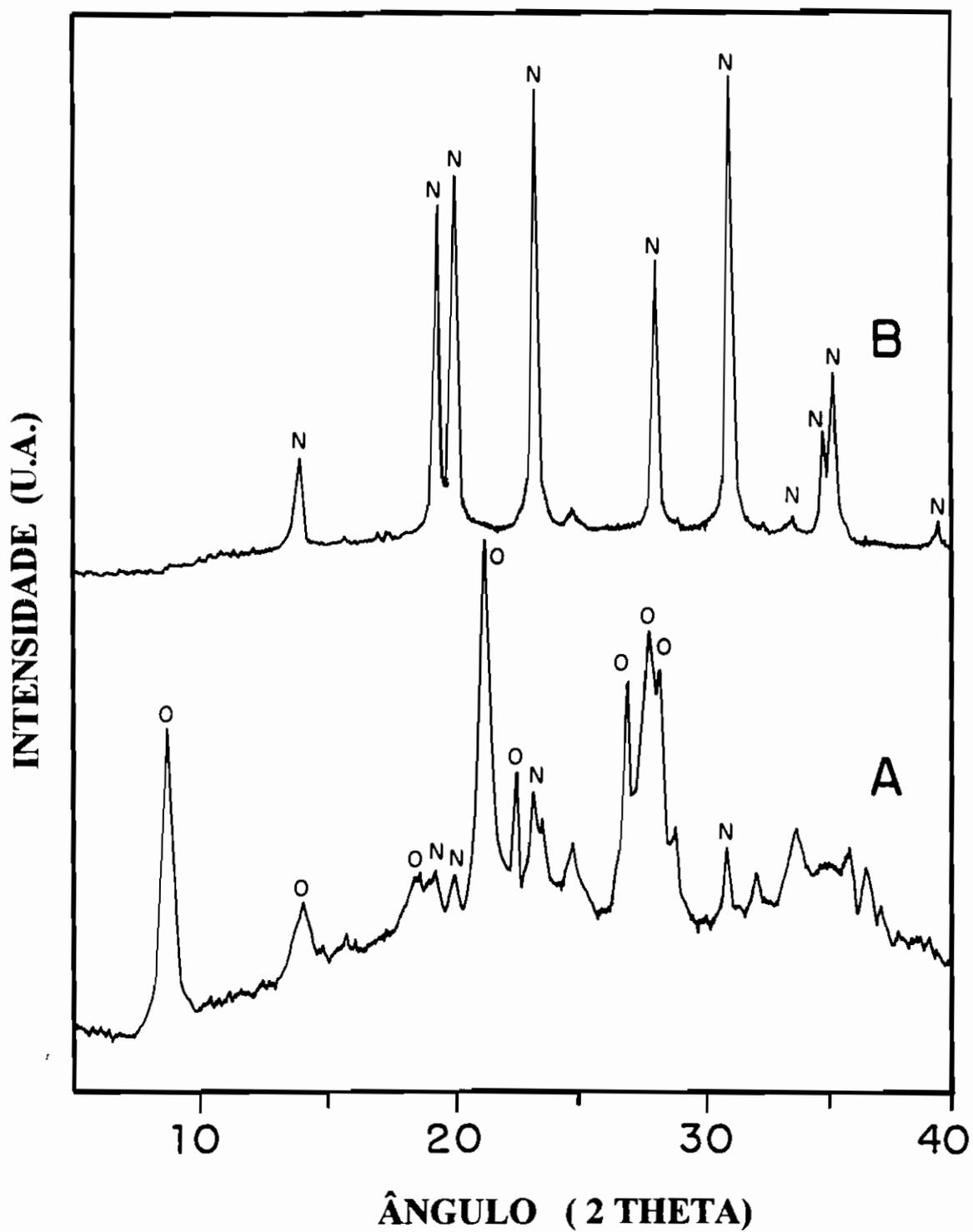
PFL 1 :  $\gamma - \text{Na}_2\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_{2-x}(\text{P}_2\text{O}_7)$ .

PFL 2 :  $\gamma - \text{Na}_{2-x}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_{2-x}(\text{P}_2\text{O}_7)_{1+x/2}$ , onde  $x = 1,4$ .

Na amostra NZPNa-4/700/2 fica evidente a formação da fase tipo Nasicon, aparentemente pura, uma vez que no seu difratograma, figura 20 B, são apenas observados picos referentes à mesma. Em termos das intensidades relativas, tabela 22, uma comparação destas com aquelas da fase tipo Nasicon, obtida a partir de  $\gamma$ -ZrP/50%Na ( $\gamma$ -ZrP/50%Na/700/20) revela diferenças, em especial nos picos referentes aos planos 1 1 0 e 3 0 0, indicação de que suas estequiometrias são diferentes. O espectro infravermelho desta amostra (figura 21 B), apresentou apenas bandas relacionadas à fase tipo Nasicon, confirmando, assim, que a fase obtida não foi impurificada por outras espécies de fosfatos, visto não terem sido observadas bandas típicas destas espécies, como as descritas na secção anterior. Tais resultados indicam, portanto, ter ocorrido uma reação entre as fases presentes na amostra NZPNa-4/500/20. Dado que tanto a DRX quanto a espectroscopia IV só evidenciam a presença da fase tipo Nasicon, conclui-se que a mesma apresenta íons  $Nb^{5+}$  em sua estrutura cristalina, provavelmente ocupando sítios octaédricos, do tipo A, em substituição aos íons Zr(IV).

**Tabela 22** - Intensidades dos picos referentes a fases tipo Nasicon, formadas a partir de fases lamelares do tipo  $\gamma$ -ZrP.

h k l	INTENSIDADE		
	NZPNa-4/700/2	NZPNa-5/700/2	$\gamma$ -ZrP/50%Na/700/20
0 1 2	20	20	21
1 0 4	71	69	71
1 1 0	78	80	89
1 1 3	96	94	98
0 2 4	59	57	57
1 1 6	100	100	100
0 1 8	4	5	4
2 1 4	24	25	24
3 0 0	37	41	44
2 0 8	6	6	7



**Figura 20** - Difratomogramas de raios-X: A) NZPNa-4/500/2; B) NZPNa-4/700/2  
 ( N = fase tipo Nasicon e o =  $\gamma\text{-Zr}_2\text{Na}_2(\text{PO}_4)_2(\text{P}_2\text{O}_7)$  ).

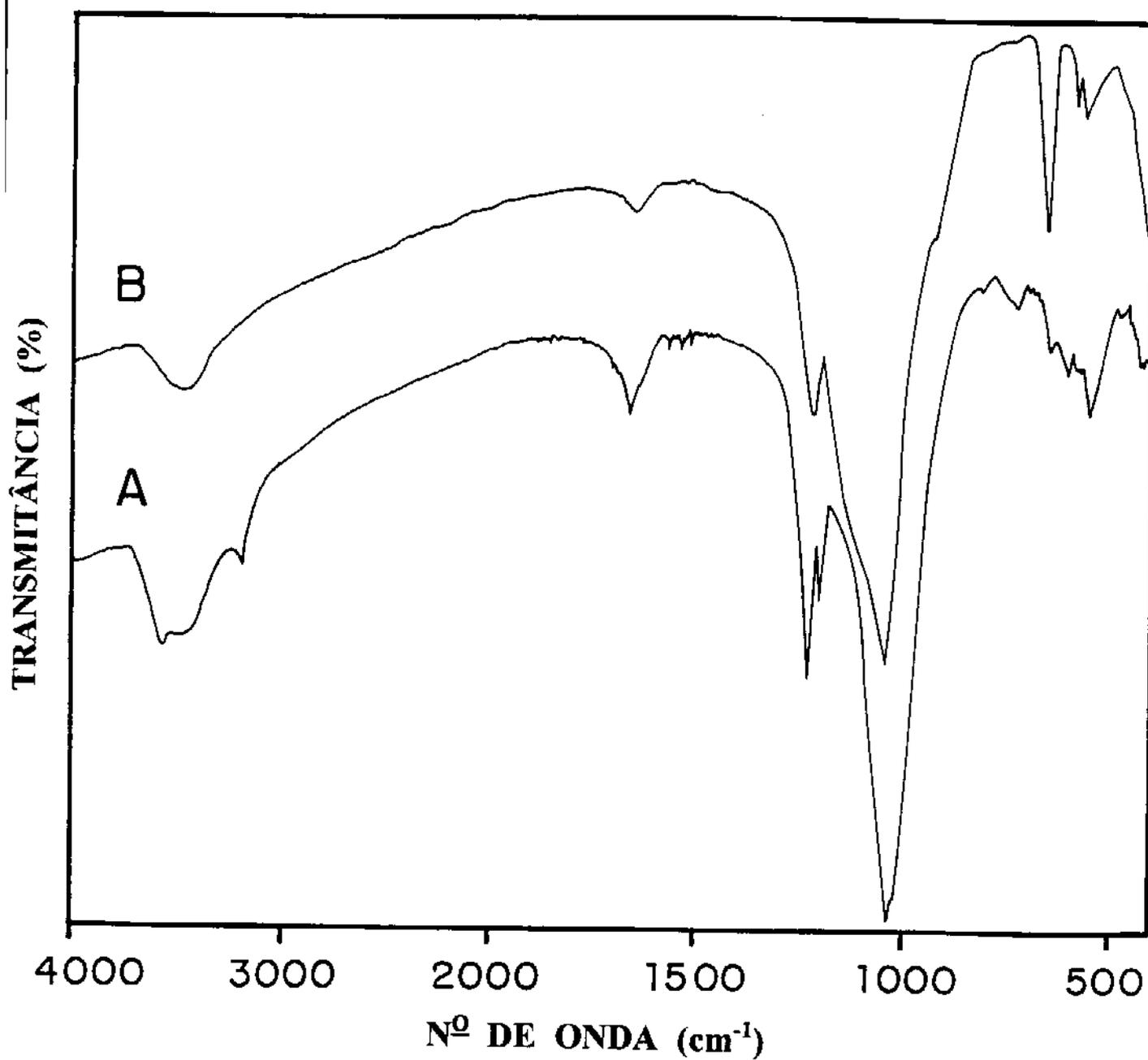
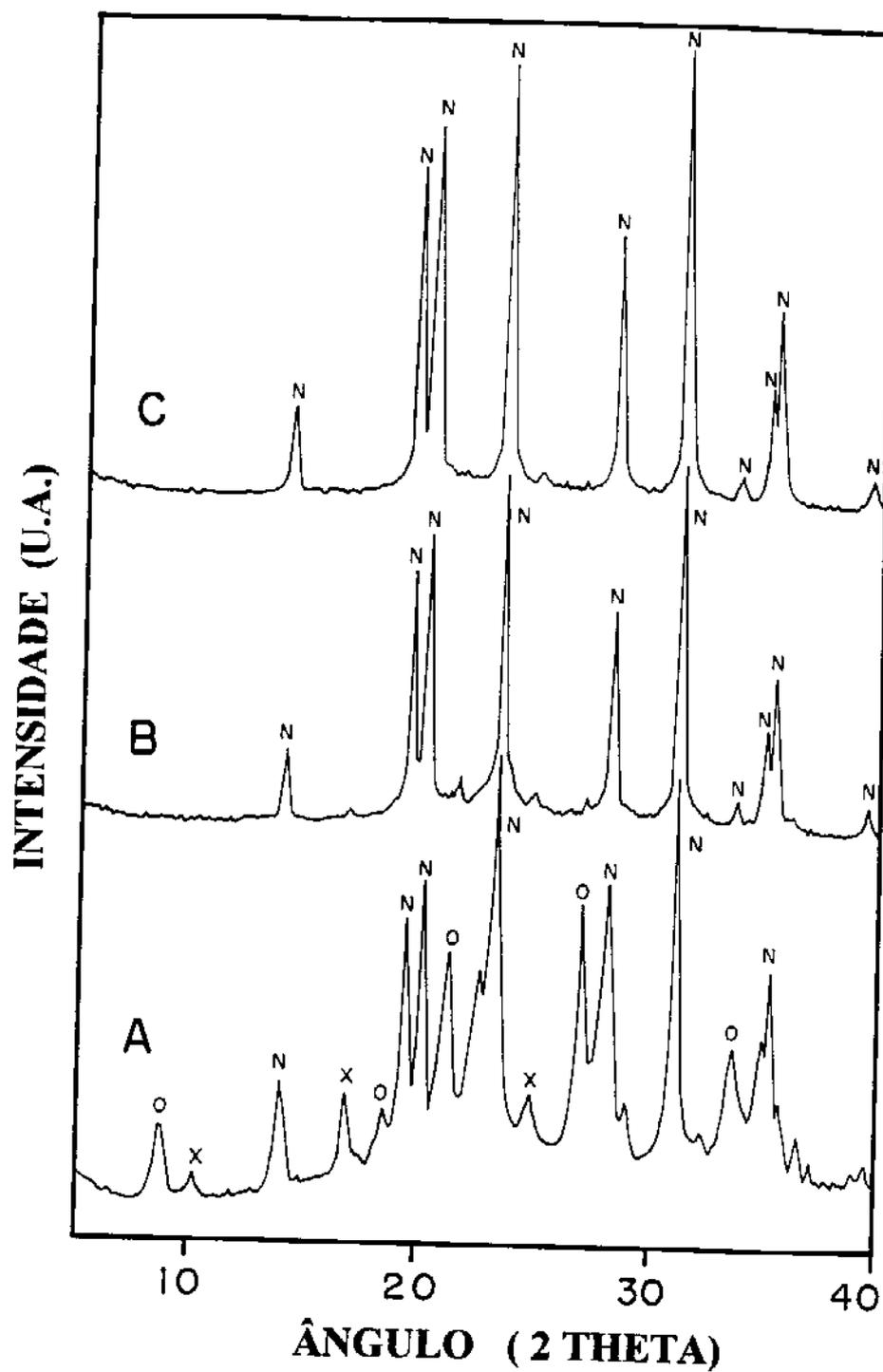


Figura 21 - Espectros de infravermelho: A) NZPNa-4/500/2; B) NZPNa-4/700/2.

Quando da reação feita entre  $\gamma\text{-ZrP}$ ,  $\text{NaNO}_3$  e  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ , gerando a amostra NZPNa-5/500/2, a DRX indicou a formação de quantidade expressiva da fase tipo Nasicon, figura 22. Além dos relacionados à esta fase, foram também observados picos referentes às fases  $\gamma\text{-Zr}_2(\text{HPO}_4)_2(\text{P}_2\text{O}_7)$  [108,118],  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  e  $\gamma\text{-Zr}_2\text{Na}_2(\text{PO}_4)_2(\text{P}_2\text{O}_7)$ . A formação desta última indica ter ocorrido difusão dos íons  $\text{Na}^+$  para dentro da estrutura lamelar, em substituição aos íons  $\text{H}^+$ . O aumento no tempo desta reação, amostra NZPNa-5/500/20, resulta na formação da fase tipo Nasicon de forma quase pura. Para a amostra NZPNa-5/700/2, a DRX revela apenas a presença de picos referentes à fase tipo Nasicon, o que sugere ter sido esta obtida de forma pura (monofásica). Além disso, as intensidades dos picos da mesma estão muito próximas das observadas para a fase tipo Nasicon, da amostra NZPNa-4/700/2, como mostra a tabela 22. Estas observações sugerem, portanto, que os íons  $\text{Nb}^{5+}$  foram incorporados no retículo cristalino da fase tipo Nasicon, presente na amostra NZPNa-5/700/2.

Através da espectroscopia IV, figura 23, pode-se identificar a formação da fase tipo Nasicon, na amostra NZPNa-5/500/2, pela banda observada a  $645\text{ cm}^{-1}$ , atribuída ao modo de deformação de valência da ligação O-P-O, do grupo  $\text{PO}_4$ . A banda a  $732\text{ cm}^{-1}$ , relacionada com o modo de estiramento da ligação P-O-P do grupo  $\text{P}_2\text{O}_7$ , indica a presença da fase  $\gamma\text{-Zr}_2(\text{HPO}_4)_2(\text{P}_2\text{O}_7)$ , enquanto que as bandas a 3548, 3178, 1218 e  $1192\text{ cm}^{-1}$  confirmam a formação da fase  $\gamma\text{-Zr}_2\text{Na}_2(\text{PO}_4)_2(\text{P}_2\text{O}_7)$ . Isto reforça a idéia de que ocorre troca iônica entre íons  $\text{Na}^+$  e  $\text{H}^+$ , à temperatura de  $500^\circ\text{C}$ . Na amostra NZPNa-5/700/2 a espectroscopia IV, figura 23 C, revela que a fase tipo Nasicon apresenta-se livre de impurezas do tipo do fosfato amorfo de sódio. Além disso, o espectro é idêntico ao da amostra NZPNa-4/700/2, sendo que todas as suas bandas podem ser atribuídas a uma fase tipo Nasicon [123].



**Figura 22** - Difractogramas de raios-X: A) NZPNa-5/500/2; B) NZPNa-5/500/20 e C) NZPNa-5/700/2 (N = fase tipo Nasicon, (x) =  $\gamma\text{-Zr}_2(\text{HPO}_4)_2(\text{P}_2\text{O}_7)$  e (o) =  $\gamma\text{-Zr}_2\text{Na}_2(\text{PO}_4)_2(\text{P}_2\text{O}_7)$ ).

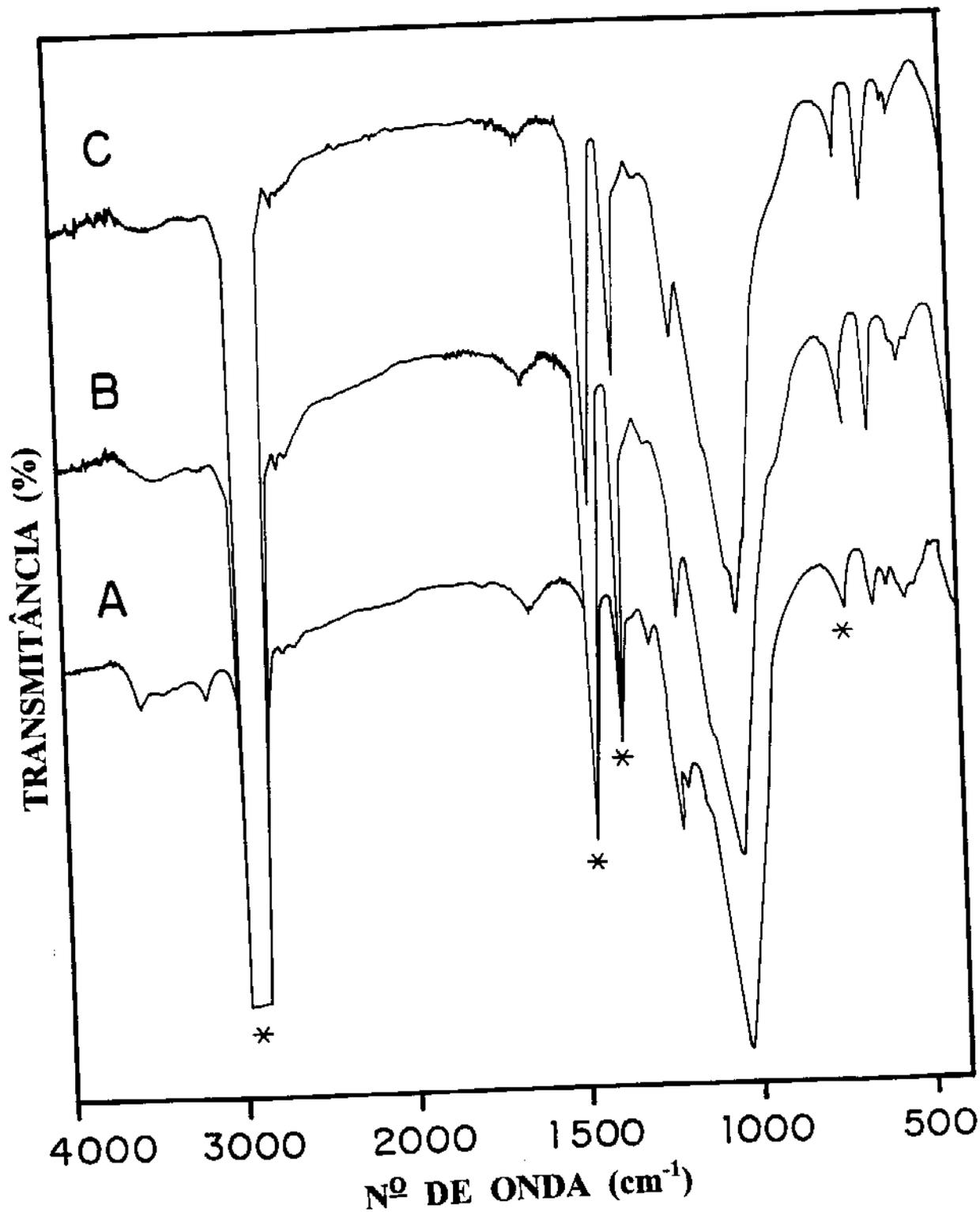


Figura 23 - Espectros de infravermelho (IV): A) NZPNa-5/500/2; B) NZPNa-5/700/20 e C) NZPNa-5/700/2 (\* = bandas do Nujol).

### 6.3 Preparação da Fase $\text{Na}_{0,45}\text{Nb}_{0,51}\text{Zr}_{1,5}(\text{PO}_4)_3$

A fase  $\gamma$ -ZrP, conforme comentamos, pode sofrer trocas iônicas com diferentes quantidades de  $\text{Na}^+$  [108]. Em função disso, pode-se preparar a fase  $\gamma$ -ZrP/15%Na, que apresenta a estequiometria  $\text{Zr}(\text{PO}_4)_2\text{Na}_{0,3}\text{H}_{1,7}\cdot 1,2\text{H}_2\text{O}$ , havendo, assim, possibilidade de se testar também sua reatividade. Especialmente se considerarmos que a reação desta fase com  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ , numa quantidade apropriada, pode resultar numa fase Nasicon com estequiometria  $\text{Na}_{0,45}\text{Nb}_{0,51}\text{Zr}_{1,5}(\text{PO}_4)_3$ , a qual esta bem próxima da estequiometria daquelas preparadas pelo método cerâmico tradicional ou pela reação com o xerogel do fosfato de zircônio. Este estudo nos possibilitaria, então, uma comparação mais direta entre estes diferentes métodos.

Como mostra a figura 24, a técnica de DRX indica que o aquecimento de uma mistura de  $\gamma$ -ZrP/15%Na com  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ , a  $300^\circ\text{C}$ , leva à formação, aparentemente, de uma mistura fases: a) duas fases lamelares não muito bem definidas, uma com distância interlamelar de  $10,2 \text{ \AA}$  e outra com  $8,6 \text{ \AA}$ ; b) o óxido de nióbio que se mantém inalterado. As fases lamelares formadas são as mesmas que as obtidas quando se aquece o  $\gamma$ -ZrP/15%Na puro, a esta temperatura [126]. À tal temperatura, portanto, não há indícios de ocorrência de reação entre a fase lamelar e o  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ . No aquecimento a  $500^\circ\text{C}$  verifica-se a presença de uma única fase lamelar, do tipo  $\gamma\text{-Zr}_2\text{Na}_x\text{H}_{2-x}(\text{PO}_4)_2(\text{P}_2\text{O}_7)$  na qual, provavelmente,  $x = 0,6$ , com distância interlamelar de  $8,7 \text{ \AA}$ . Além disso o  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  permanece aparentemente, ainda, sem reagir. À temperatura de  $700^\circ\text{C}$  o quadro permanece inalterado.

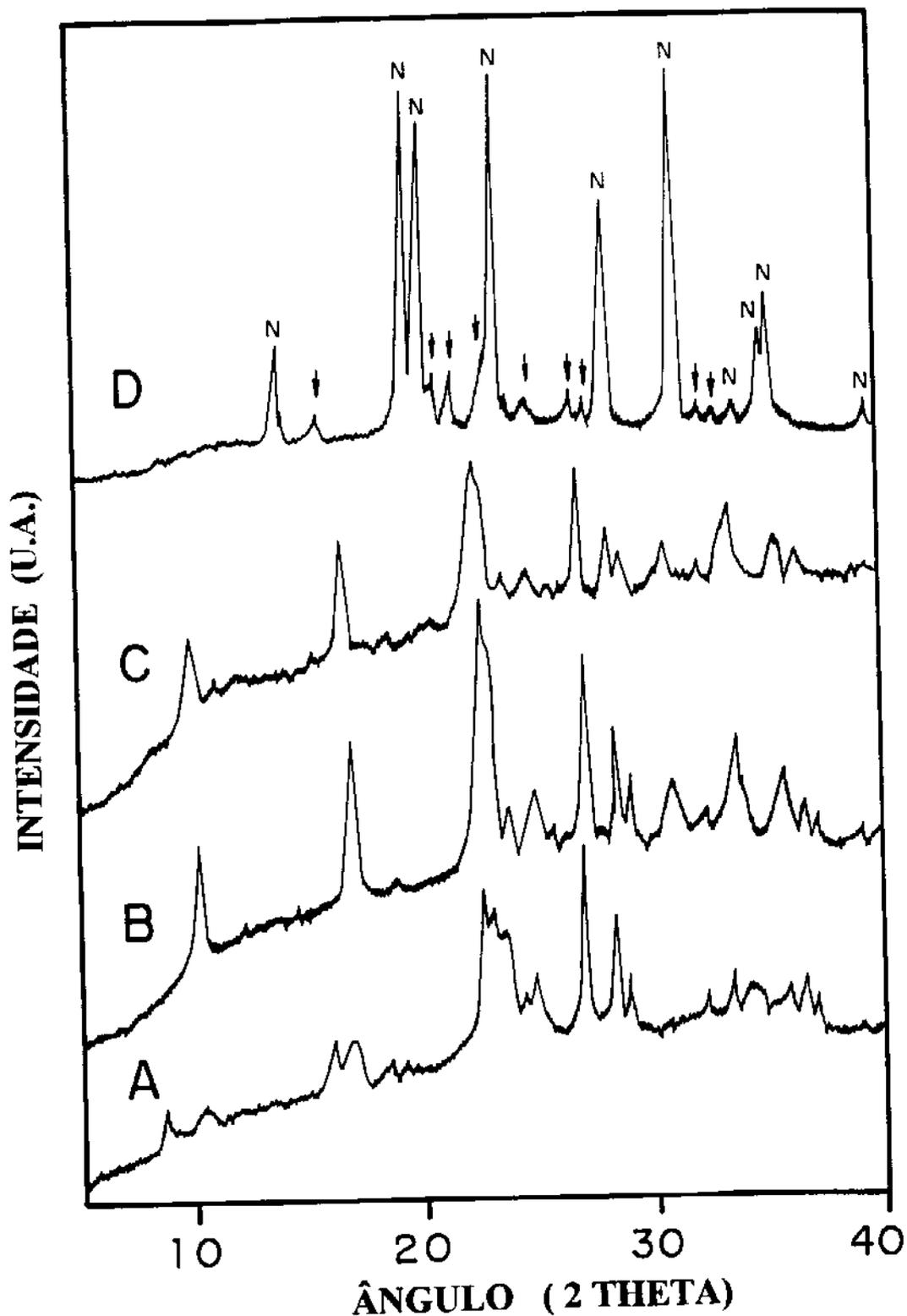


Figura 24 - Difratoogramas de raios-X: A) NZPNa-6/300/20; B) NZPNa-6/500/20; C) NZPNa-6/700/2 e D) NZPNa-6/800/2 ( N = fase tipo Nasicon, (x)  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  e (↓) = fase não identificada ).

Na reação a 800°C, amostra NZPNa-6/800/2, a DRX revela a formação de uma fase tipo Nasicon, figura 24 D. Observa-se, ainda, a presença de uma fase não identificada, não sendo mais detectados nem picos referentes à fase lamelar  $\gamma\text{-Zr}_2\text{Na}_{0,6}\text{H}_{1,4}(\text{PO}_4)_2(\text{P}_2\text{O}_7)$  e nem ao  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ . Através da DRX pode-se, ainda, sugerir que a fase Nasicon obtida apresenta quantidade expressiva de íons  $\text{Nb}^{5+}$ , em sítios A, uma vez que, apesar das intensidades dos picos referentes à fase tipo Nasicon, da amostra NZPNa-6/800/2, não estarem perfeitamente de acordo com as calculadas para a fase com estequiometria  $\text{Na}_{0,5}\text{Nb}_{0,5}\text{Zr}_{1,5}(\text{PO}_4)_3$ , nem com aquelas da fase preparada pelo método cerâmico tradicional (tabela 23). Tem-se que a intensidade do pico 1 0 4 (95) é maior que a do pico 1 1 0 (78), como seria esperado para uma fase com estequiometria próxima da desejada. Caso a fase formada fosse de estequiometria  $\text{NaZr}_2(\text{PO}_4)_3$ , ou mesmo  $\text{Na}_{1,5}\text{Nb}_{0,3}\text{Zr}_{1,5}(\text{PO}_4)_3$ , seria observado o inverso, como mostram as figuras 19, 20 e 21, e a tabela 22.

**Tabela 23** - Intensidades dos picos referentes a fases tipo Nasicon.

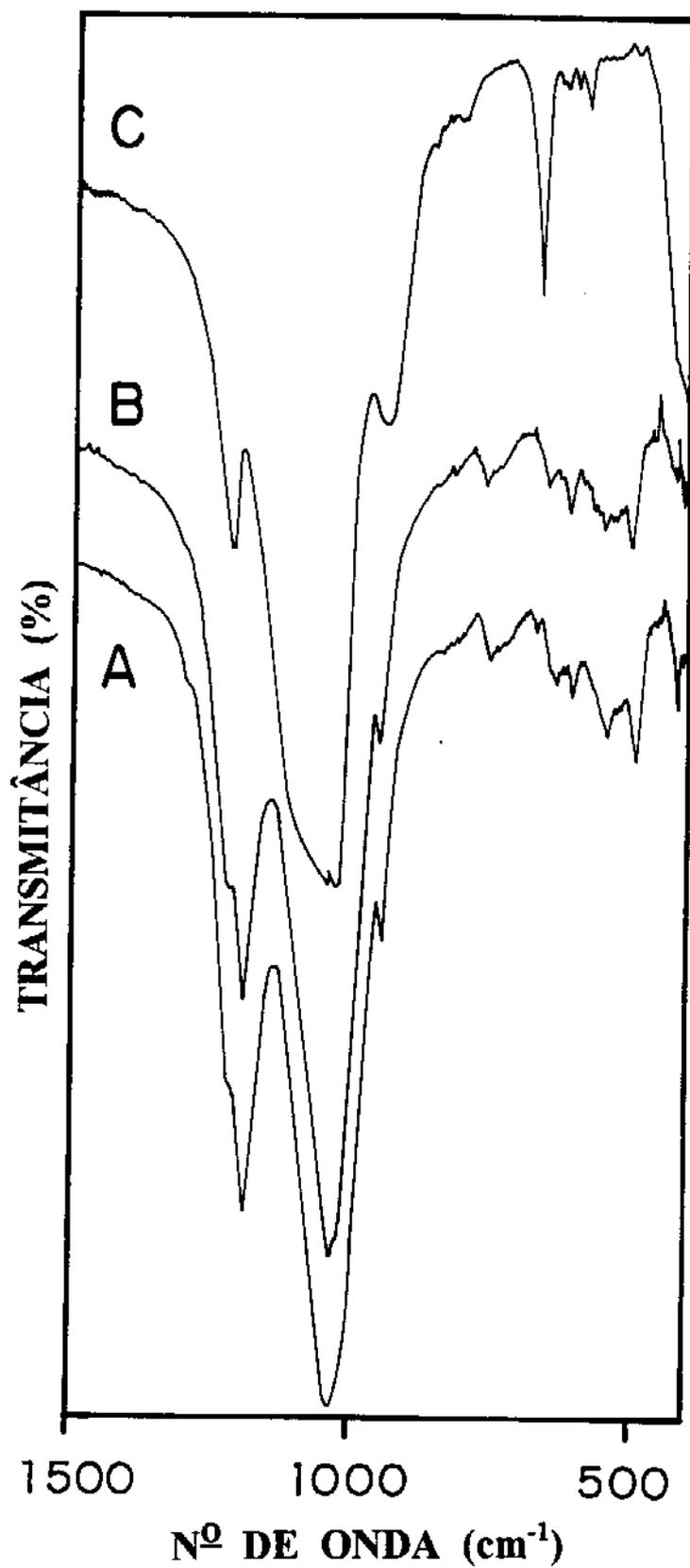
h k l	INTENSIDADE		
	NZPNa-6 /800/2	NZPNa-2/1000/20*	CALCULADO**
0 1 2	24	42	34
1 0 4	95	97	100
1 1 0	78	97	87
1 1 3	96	100	72
0 2 4	59	75	55
1 1 6	100	75	84
0 1 8	5	7	2
2 1 4	23	31	26
3 0 0	35	40	27
2 0 8	7	8	7

\* = Amostra obtida através do método cerâmico tradicional.

\*\* = Intensidades calculadas através da metodologia descrita no Capítulo 4, para a fase com estequiometria  $\text{Na}_{0,5}\text{Nb}_{0,5}\text{Zr}_{1,5}(\text{PO}_4)_3$ .

A técnica de IV reforça as observações feitas através da DRX, uma vez que, tanto a amostra NZPNa-6/500/20 quanto a NZPNa-6/700/2, apresentam espectros de IV, figura 25, típicos da fase lamelar  $\gamma\text{-Zr}_2\text{Na}_{0,6}\text{H}_{1,4}(\text{PO}_4)_2(\text{P}_2\text{O}_7)$  [126]. Por outro lado, o espectro IV, da amostra NZPNa-6/800/2, é típico de fase com estrutura tipo Nasicon [38,123]. Além disso, a presença de uma banda em  $928\text{ cm}^{-1}$  reforça a hipótese de que uma quantidade apreciável de íons  $\text{Nb}^{5+}$  foi incorporada ao retículo cristalino desta fase [38].

Outra evidência de que ocorreu a reação entre o fosfato lamelar e o  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  é que, o aquecimento da fase  $\gamma\text{-ZrP}/15\%\text{Na}$  (sozinha, a  $800^\circ\text{C}$ ) revela a formação de uma mistura de fases, mistura esta composta de uma fase tipo Nasicon e outra tipo pirofosfato cúbico de zircônio [126], ao passo que, na amostra NZPNa-6/800/2, tanto a técnica de DRX quanto a espectroscopia IV não apresentam nenhum indício da presença desta última fase.



**Figura 25** - Espectros de infravermelho (IV): A) NZPNa-6/500/20; B) NZPNa-6/700/2 e C) NZPNa-6/800/2.

Partindo-se das informações aqui discutidas, fica claro que a reação entre a fase lamelar  $\gamma$ -ZrP trocada, com diferentes quantidades do íons sódio ( $\gamma$ -Zr(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>Na<sub>x</sub>H<sub>2-x</sub>.nH<sub>2</sub>O), e o óxido Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> é viável como rota alternativa para a preparação de fases com estrutura tipo Nasicon e diferentes conteúdos dos íons Na<sup>+</sup> e Nb<sup>5+</sup>.

As vantagens observadas neste método, tais como baixa temperatura e pequeno tempo de reação, devem estar relacionadas aos seguintes aspectos:

a) a fase lamelar apresenta correlação estrutural com a fase Nasicon (hexagonal R $\bar{3}c$ ), de modo que a transformação de uma na outra é termodinamicamente favorável [106,117,87];

b) a reatividade é aumentada (*efeito Hedvall*) [91], uma vez que as reações entre as fases presentes ocorrem por volta da temperatura em que algumas delas estão sofrendo, num sentido amplo, transições físicas ou químicas. Este efeito é observado, especialmente, no caso da amostra NZPNa-6, na qual a formação da fase tipo Nasicon só ocorre próximo da temperatura de 800°C, quando ocorre a decomposição da fase lamelar;

c) a condutividade iônica, ou seja, o transporte de massa no sistema  $\gamma$ -ZrP/Na<sup>+</sup>, começa a aumentar significativamente à temperaturas superiores a 200°C [108], levando a um aumento da reatividade frente às fases presentes;

d) na síntese em que se utiliza NaNO<sub>3</sub>, que sofre fusão, o transporte de massa deve ser ainda mais eficiente;

e) não se verifica a formação de pirofosfato cúbico de zircônio, fase muito estável e de baixa reatividade [127].

# **CAPÍTULO 7**

## **MÉTODO SOL-GEL**

## 7. MÉTODO SOL-GEL

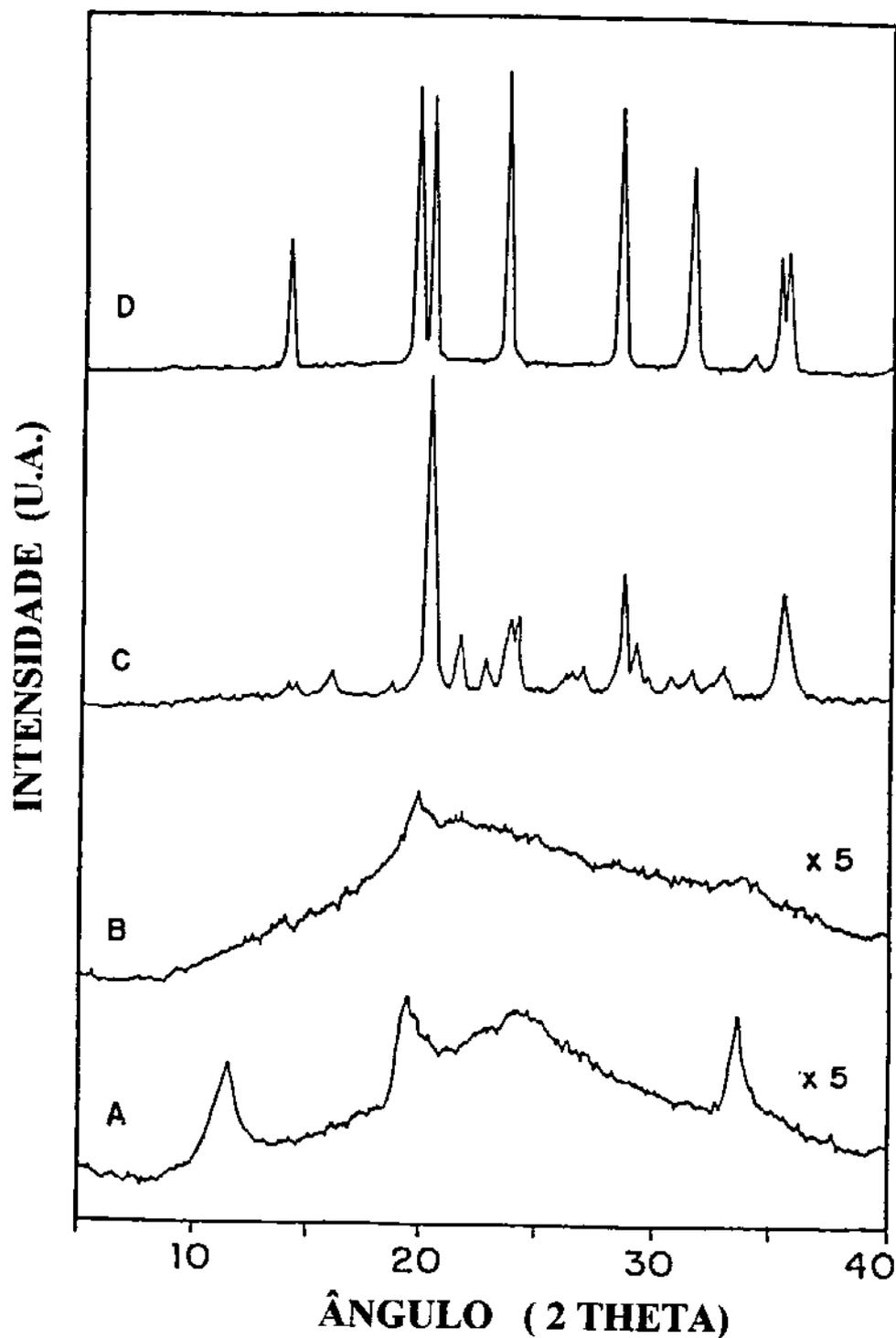
Um dos métodos de síntese mais utilizados quando se visa diminuir o tempo e a temperatura, necessários para a preparação de fases no estado sólido, é o sol-gel. Neste capítulo, são apresentados e discutidos os resultados obtidos na preparação de fases tipo Nasicon, com estequiometrias  $\text{NbZr}(\text{PO}_4)_3$  e  $\text{Na}_{0,5}\text{Nb}_{0,5}\text{Zr}_{1,5}(\text{PO}_4)_3$ , através do método sol-gel. Cabe ressaltar aqui ser esta a primeira vez que se preparam tais fases, contendo íons  $\text{Nb}^{5+}$ , através do método de síntese em questão.

### 7.1 Preparação da Fase $\text{NbZr}(\text{PO}_4)_3$

Na preparação da fase com estequiometria  $\text{NbZr}(\text{PO}_4)_3$  foram feitas sínteses utilizando-se duas condições diferentes, as quais figuram na tabela 6. Os resultados obtidos para ambos os casos são apresentados a seguir.

Como mostrado na figura 26, o xerogel NZP/gel-1/300/15, preparado em meio de ácido oxálico e em  $\text{pH}=1$ , apresenta um difratograma de raios-X muito parecido com o da fase  $\alpha$ -ZrP, semi-cristalina ( $\alpha\text{-Zr}(\text{HPO}_4)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ), que possui estrutura lamelar [107]. Por outro lado, para a amostra NZP/gel-1/600/15, uma fase amorfa é observada.

A amostra NZP/gel-1/900/30 apresenta uma fase cristalina, cujo difratograma de raios-X é bastante similar ao observado para fases monoclinicas, com estrutura do tipo do  $\text{Sc}_2(\text{WO}_4)_3$  [77], como no caso do  $\text{LiZr}_2(\text{PO}_4)_3$  [48] e do  $\text{CuZr}_2(\text{PO}_4)_3$  [10], preparados a partir de géis. Esta nova fase pode ser indexada com base no sistema monoclinico (de acordo com os programas TAUPIN [128] e DICVOL91 [129]), como indica a tabela 24, e considerando-se parâmetros de cela unitária com os seguintes valores:  $a = 8,494$  (15);  $b = 12,64$  (1);  $c = 5,118$  (12);  $V = 536,58$ ;  $\alpha = \beta = 90,0^\circ$ ;  $\gamma = 102,4^\circ$  (1).



**Figura 26** - Difratoogramas de raios-X, das amostras NZP/gel-1 aquecidas: A) 300/15; B) 600/15; C) 900/30 e D) 1100/10 (depois da reação com  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ ).

**Tabela 24** - Resultados da indexação dos picos observados para a amostra NZP/gel-1/900/30, considerando-se o sistema monoclinico.

hkl *	2 THETA	
	OBSERVADO	CALCULADO *
1 1 0	14,02	14,08
0 2 0	14,35	14,35
1 -2 0	15,98	15,96
0 1 1	18,73	18,77
0 3 0	20,36	20,37
0 2 1	22,60	22,57
1 -2 1	23,69	23,64
2 1 0	24,06	24,05
1 3 0	26,15	26,15
2 -3 0	27,01	27,06
1 -4 0	28,66	28,63
2 -2 1	29,06	29,05
1 3 1	31,54	31,54
1 4 0	33,00	33,07
1 -5 0	35,65	35,66
2 3 1	38,28	38,23
2 0 2	41,45	41,41
3 3 0	43,19	43,14
4 -3 0	44,48	44,51
0 4 2	46,04	46,08
3 3 1	46,84	46,82

\* : Valores obtidos através do programa TAUPIN [128]. Resultados estes que concordam com os obtidos pelo programa DICVOL 91 [129].

O difratograma da amostra NZP/gel-1/1000/15 indica uma mistura de fases, na qual a monoclinica é majoritária, sendo que os picos novos podem ser atribuídos em concordância com uma estrutura tipo Nasicon romboédrica [13]. Após o aquecimento a  $1100^{\circ}\text{C}$  (NZP/gel-1/1100/10), a fase romboédrica é predominante. Tal tipo de evolução, transição lenta e em etapas, já fora descrito por Boilot e colaboradores, para o sistema  $\text{LiZr}_2(\text{PO}_4)_3$  [48], e por Quarton e colaboradores, para o  $\text{LiSn}_2(\text{PO}_4)_3$  [82].

Bem antes que a transformação da fase monoclinica na romboédrica, a  $1100^{\circ}\text{C}$ , se complete observa-se que outra fase, não identificada, começa a formar-se (amostra NZP/gel-1/1100/2, figura 27 A), provavelmente como consequência de uma decomposição com perda de fosfato. Na amostra NZP/gel-1/1100/10 são observados apenas picos referentes à fase tipo Nasicon, romboédrica, e à fase não identificada. Convém ressaltar que esta última não corresponde à fase  $\text{PNb}_9\text{O}_{25}$ , presente na síntese na qual utilizou-se o método cerâmico tradicional.

Uma perda de massa, a  $1300^{\circ}\text{C}$ , já foi descrita para uma pastilha de  $\text{NbZr}(\text{PO}_4)_3$  [60], preparada pelo método cerâmico tradicional. Entretanto, os autores não discutiram a possível formação de outras fases. Como consequência deste fato, a fase tipo Nasicon não pode ser obtida como fase pura, através desta sequência de tratamentos térmicos. Visando resolver este problema, adicionou-se um excesso de 10% de fosfato, em mol, durante a formação do gel. Este procedimento resultou na formação de grande quantidade de pirofosfato cúbico. Todavia, se a mistura de fases formada a  $1100^{\circ}\text{C}$  for triturada com pequena quantidade de  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ , e novamente aquecida a  $1000^{\circ}\text{C}$ , obtém-se uma fase pura, tipo Nasicon (figura 26 D e tabela 25). É bom que se ressalte que, apesar das intensidades dos picos, observados para esta fase, não apresentarem boa concordância com os valores calculados (com base na metodologia discutida no Capítulo 4), em termos qualitativos, a relação entre as intensidades da maioria dos picos segue o mesmo padrão nos dois casos, sugerindo que a fase obtida apresenta uma estequiometria bastante próxima da nominal. As duas únicas excessões observadas são as intensidades dos picos referentes aos planos 1 1 3 e 3 0 0, o que não compromete esta hipótese, uma vez que, como pode ser constatado nas tabelas de 8 a 13, em todos os cálculos realizados as intensidades destes dois picos foram sempre subestimadas pelo modelo adotado.

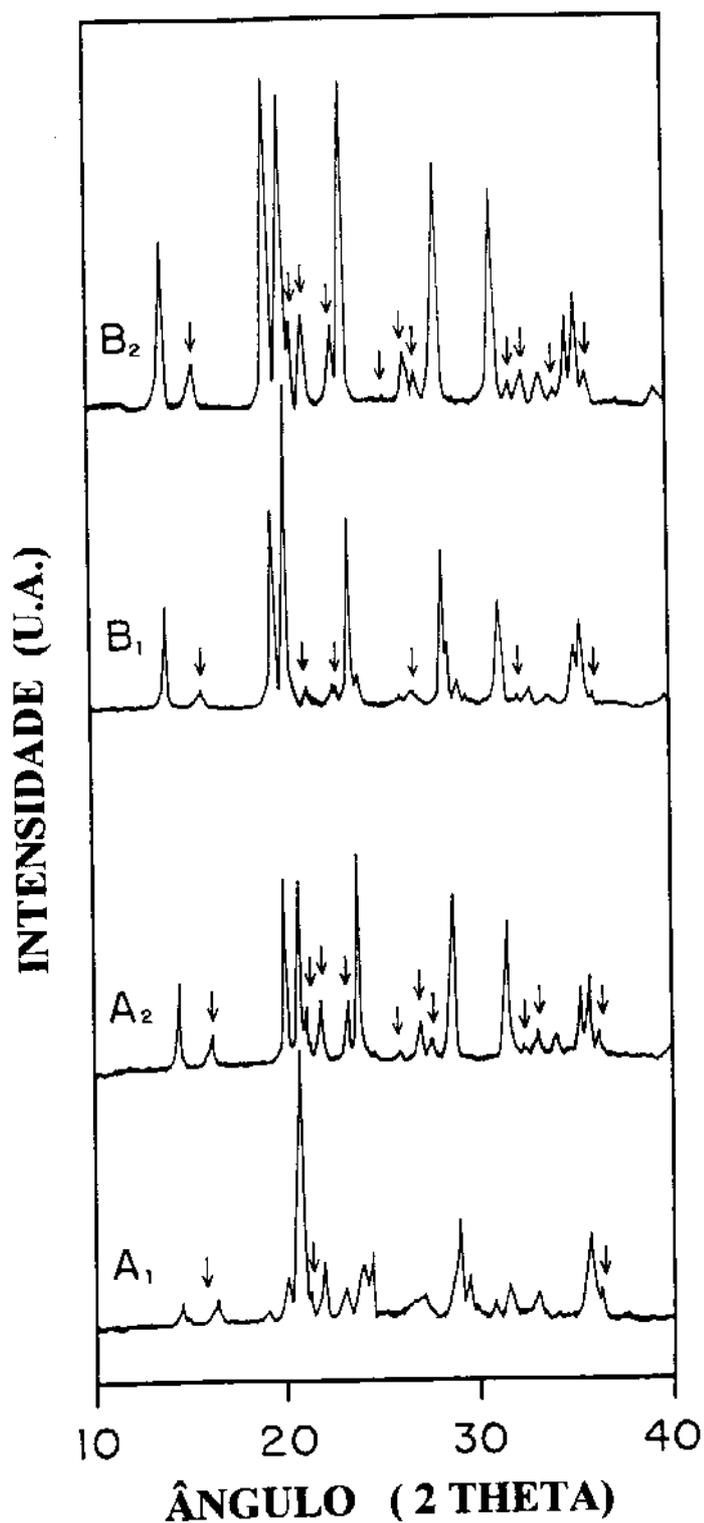
Para o xerogel NZP/gel-2, preparado em presença de íons tatarato (pH=3), a DRX indica a presença de uma fase amorfa, depois do aquecimento a 300°C, por 15 horas. O aquecimento a 900°C também leva à formação da fase monoclinica. Para a amostra NZP/gel-2/1100/10, apresenta uma mistura de fases igual a da amostra NZP/gel-1/1100/10. Tal mistura permanece na amostra NZP/gel-1/1350/3, sendo observada apenas uma variação nas intensidades relativas entre as duas fases, indicando um aumento da quantidade da fase não identificada, em relação à fase tipo Nasicon. A reação desta mistura de fases com  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ , a 1000°C, também leva à obtenção da fase tipo Nasicon pura.

É importante mencionar que a velocidade de formação da fase tipo Nasicon, a 1100°C, é dependente das condições de preparação do xerogel precursor. A figura 27, mostra ser ela maior para a amostra NZP/gel-2, que para a NZP/gel-1.

**Tabela 25** - Posição e intensidade dos picos referentes à fase tipo Nasicon pura.

hkl	2 THETA	INTENSIDADE	
		OBSERVADA	CALCULADA *
0 1 2	14,2	45	30
1 0 4	19,8	94	100
1 1 0	20,4	91	67
1 1 3	23,2	100	56
0 2 4	28,8	89	52
1 1 6	31,7	67	34
0 1 8	34,2	6	3
2 1 4	35,3	39	27
3 0 0	35,7	40	19
2 0 8	40,1	6	5

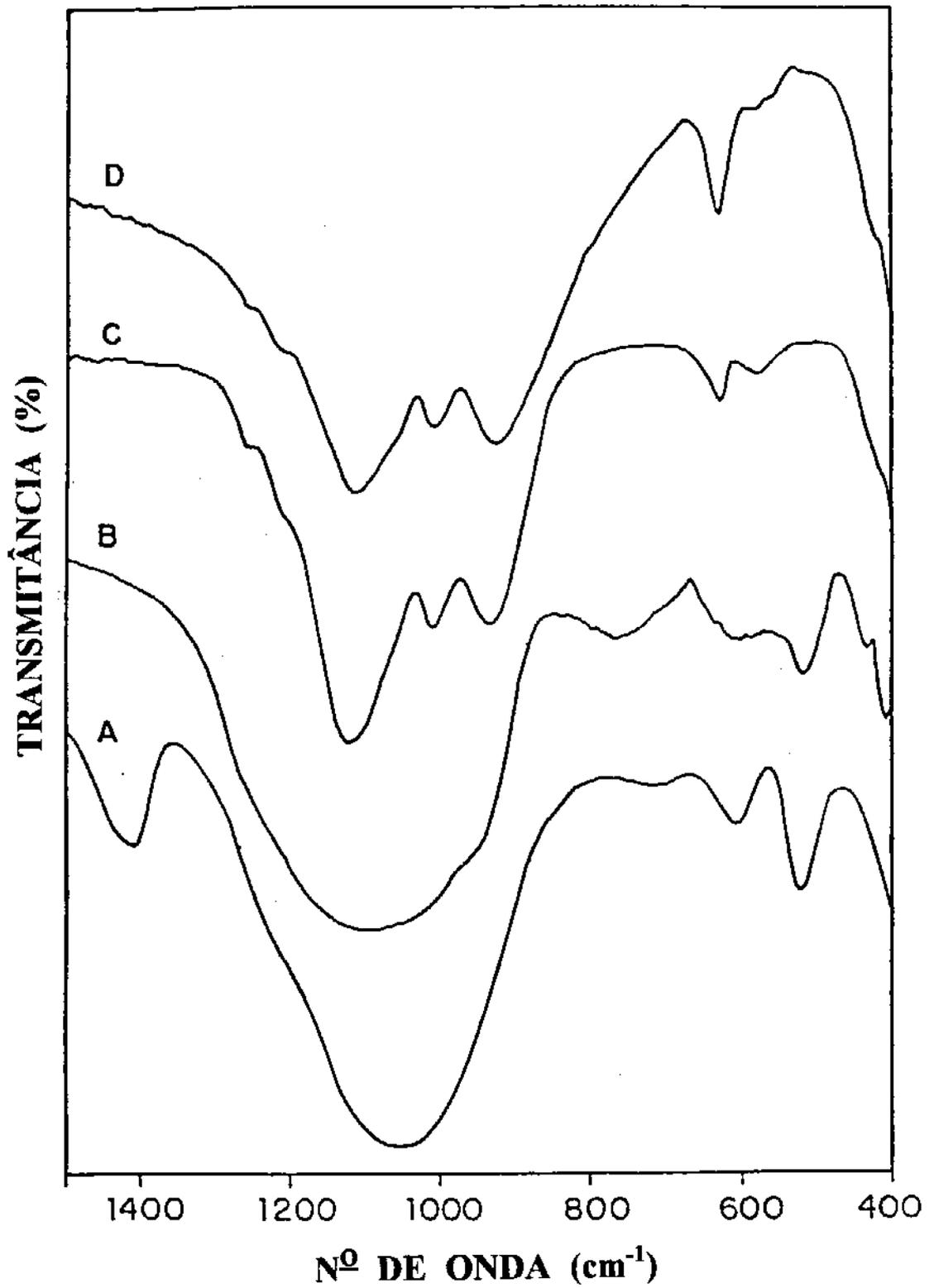
\* : Programa Lazy Pulverix [113], para uma fase tipo Nasicon e estequiometria  $\text{NbZr}(\text{PO}_4)_3$ .



**Figura 27** - Difratoogramas de raios-X: A<sub>1</sub>) NZP/gel-1/1100/2 e A<sub>2</sub>) NZP/gel-1/1100/10; B<sub>1</sub>) NZP/gel-2/1100/2 e B<sub>2</sub>) NZP/gel-2/1100/10 ( (↓) = fase não identificada ).

A disparidade na velocidade de formação da fase tipo Nasicon pode ser explicada pela diferença entre as estruturas dos xerogéis, obtidos a 300°C, visto que no xerogel amorfo (NZP/gel-2/300/15) as espécies iônicas provavelmente devem estar mais intimamente misturadas do que no xerogel semi-cristalino (NZP/gel-1/300/15) [3,15,42]. Para uma confirmação da distribuição mais homogênea das espécies iônicas seria necessária a realização de um estudo mais detalhado nos xerogéis, envolvendo, por exemplo, a técnica de SAXS e técnicas estruturais como RMN de  $^{31}\text{P}$  e/ou  $^{93}\text{Nb}$  e espectroscopia Raman [9,93,120,130,131].

No espectro IV do xerogel NZP/gel-1/300/15 podem ser observadas bandas a 3593, 3508, 3405, 3239, 2340, 1624, 602 e 529  $\text{cm}^{-1}$ . Observe-se que a figura 28 mostra apenas a região compreendida entre 1500 e 400  $\text{cm}^{-1}$ . As bandas em questão são uma evidência adicional da formação de uma estrutura lamelar do tipo  $\alpha\text{-ZrP}$ , conforme sugerido pelos resultados de DRX, uma vez serem elas típicas desta estrutura [116,117]. Para a amostra NZP/gel-1/600/15 são observadas as seguintes mudanças no espectro IV: i) desaparecimento das seis primeiras bandas, associadas com a água e aos grupos P-OH; ii) significativas mudanças na forma, intensidade e/ou posição de outras bandas, atribuídas ao grupo fosfato e iii) presença de uma nova banda, larga, a 764  $\text{cm}^{-1}$ , a qual pode ser associada ao modo vibracional de estiramento simétrico do grupo P-O-P [110,119]. Em função da complexidade deste sistema, é difícil concluir-se acerca da natureza das fases amorfas, formadas a esta temperatura. Entretanto, o espectro IV mostra que pirofosfatos desordenados estão presentes nesta etapa. As modificações observadas no espectro IV, na região de 1500 a 400  $\text{cm}^{-1}$ , para amostras aquecidas acima de 900°C, estão relacionadas à migração dos grupos fosfatos para sítios mais definidos. Este comportamento foi também observado para outros sistemas, quando da ocorrência da transição amorfo/cristalino [119,132], podendo ser associado ao desdobramento por fator grupo. A amostra NZP/gel-2 apresenta evolução similar, para temperaturas acima de 300°C.



**Figura 28** - Espectros infravermelho das amostras NZP/gel-1: A) 300/15; B) 600/15; C) 900/30 e D) 1100/10 (depois da reação com  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ , vide texto).

## 7.1 Preparação da Fase $\text{Na}_{0,5}\text{Nb}_{0,5}\text{Zr}_{1,5}(\text{PO}_4)_3$

A síntese da fase tipo Nasicon, com estequiometria  $\text{Na}_{0,5}\text{Nb}_{0,5}\text{Zr}_{1,5}(\text{PO}_4)_3$ , feita através do método sol-gel (tabela 6), terá os dados obtidos através das técnicas de DRX e espectroscopia IV discutidos a seguir.

No xerogel NZPNa/gel-1/200/15 a DRX (figura 29) indicou a presença de uma fase semi-cristalina. Quando aquecido a  $300^\circ\text{C}$  observou-se que a primeira reflexão ( $7,75^\circ$ ) moveu-se para ângulos maiores (cerca de  $1^\circ$ ), enquanto que as demais reflexões não mudaram de posição. Este comportamento pode ser interpretado como sendo devido à perda de  $\text{H}_2\text{O}$  e/ou  $\text{NH}_3$  intercaladas, assumindo-se estarmos frente a uma estrutura lamelar. Colocação esta bastante razoável, uma vez que a posição da primeira reflexão ( $\sim 8,7^\circ$ ), da amostra NZPNa/gel-1/300/15, está dentro da região ( $5^\circ < 2\theta < 10^\circ$ ) em que são observados os picos referentes às distâncias interplanares, de fases com estrutura do tipo  $\gamma\text{-ZrP}$ , intercaladas com diferentes conteúdos do íon sódio e aquecidas entre  $300$  e  $400^\circ\text{C}$  [126]. Os demais picos observados ( $16,0$ ;  $23,9$ ;  $27,1$  e  $33,9^\circ$ ), também estão de acordo com este tipo de estrutura lamelar.

Na figura 29, observa-se que a amostra NZPNa/gel-1/600/30 é amorfa, ao passo que para a NZPNa/gel-1/800/1 fica clara a formação da fase tipo Nasicon pura, tabela 26. Nesta última fase, um progressivo aumento na cristalinidade foi observado para amostras aquecidas na faixa de temperatura entre  $900$  e  $1100^\circ\text{C}$ . Constata-se que a obtenção da fase tipo Nasicon ocorre, praticamente, à mesma temperatura do método de reação com fosfato lamelar, quando da reação entre  $\gamma\text{-ZrP}/15\%\text{Na}$  e  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ , Capítulo 6 desta Tese.

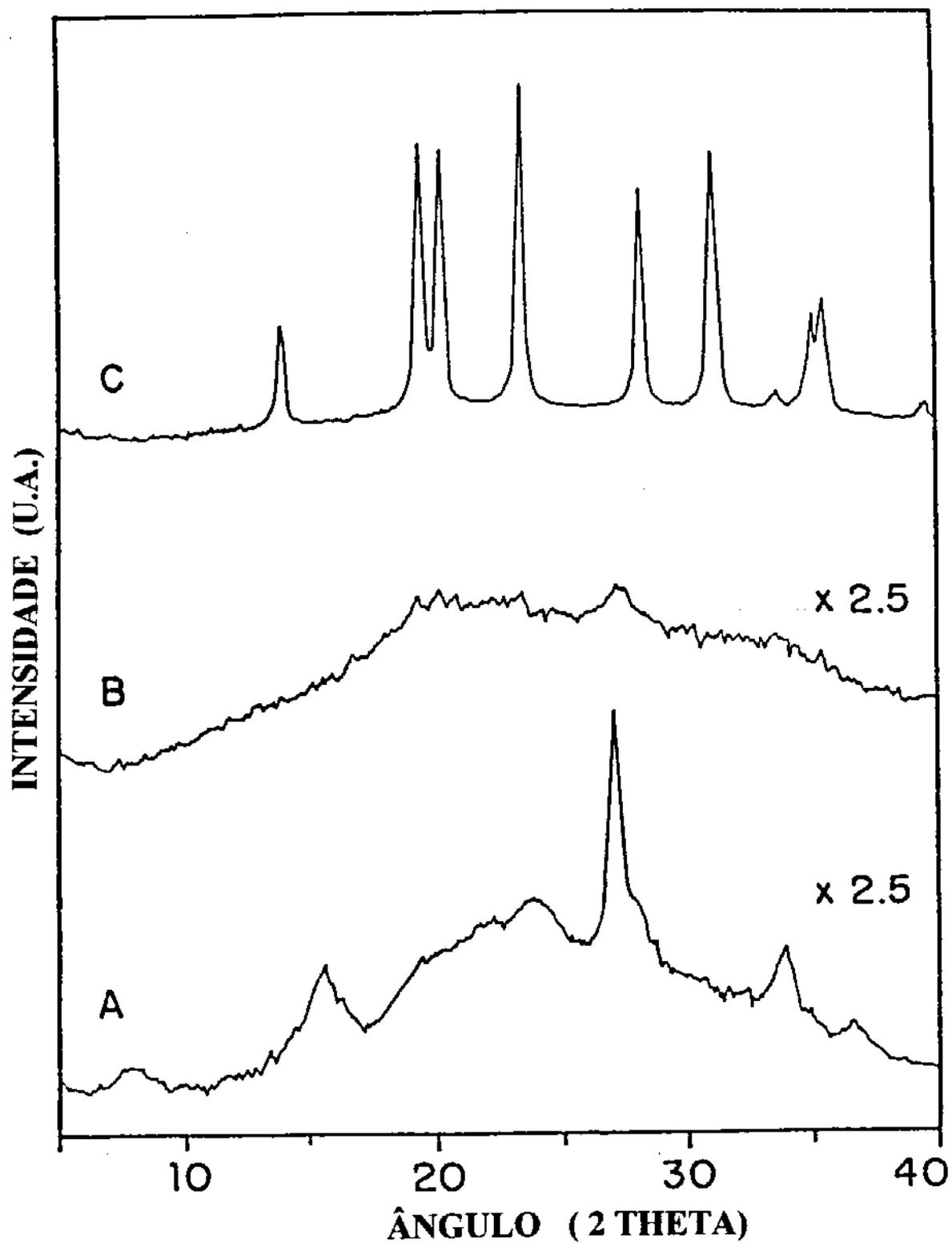


Figura 29 - Difratoogramas de raios-X, das amostras NZPNa/gel-1: A) 200/15; B) 600/30; C) 800/1.

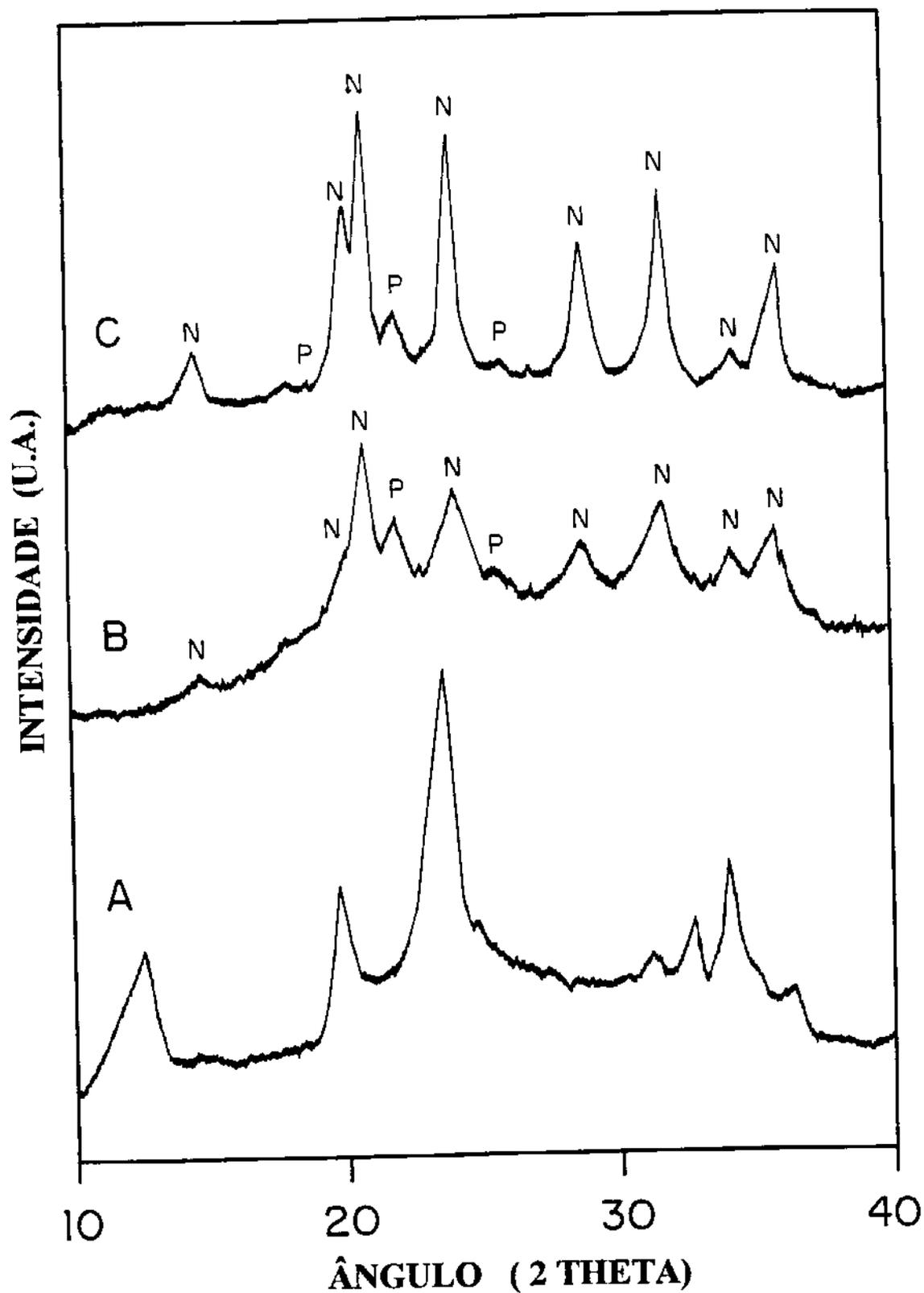
**Tabela 26 -** Posição e intensidade dos picos referentes à fase tipo Nasicon pura.

hkl	2 THETA	INTENSIDADE	
		OBSERVADA	CALCULADA*
0 1 2	14,1	31	34
1 0 4	19,5	83	100
1 1 0	20,3	82	97
1 1 3	23,5	100	72
0 2 4	28,3	68	55
1 1 6	31,1	80	66
0 1 8	33,6	6	2
2 1 4	35,1	30	26
3 0 0	35,5	36	27
2 0 8	39,5	6	4

\* : Programa Lazy Pulverix [113], para uma fase tipo Nasicon e estequiometria  $\text{Na}_{0,5}\text{Nb}_{0,5}\text{Zr}_{1,5}(\text{PO}_4)_3$ .

É importante ressaltar para as amostras NZPNa/gel-2 e NZPNa/gel-3 uma fase amorfa, a qual existe para temperaturas até 300°C. Por volta de 600°C observou-se o início da cristalização da fase tipo Nasicon, portanto a uma temperatura mais baixa que o verificado no caso do NZPNa/gel-1. Não obstante, os difratogramas das amostras NZPNa/gel-2/800/1 e NZPNa/gel-3/800/1 apresentam picos com menor resolução, especialmente nas faixas de 19°-21° e 34°-36°, se comparados com a amostra preparada com grande quantidade de íons tartarato (NZPNa/gel-1/800/1).

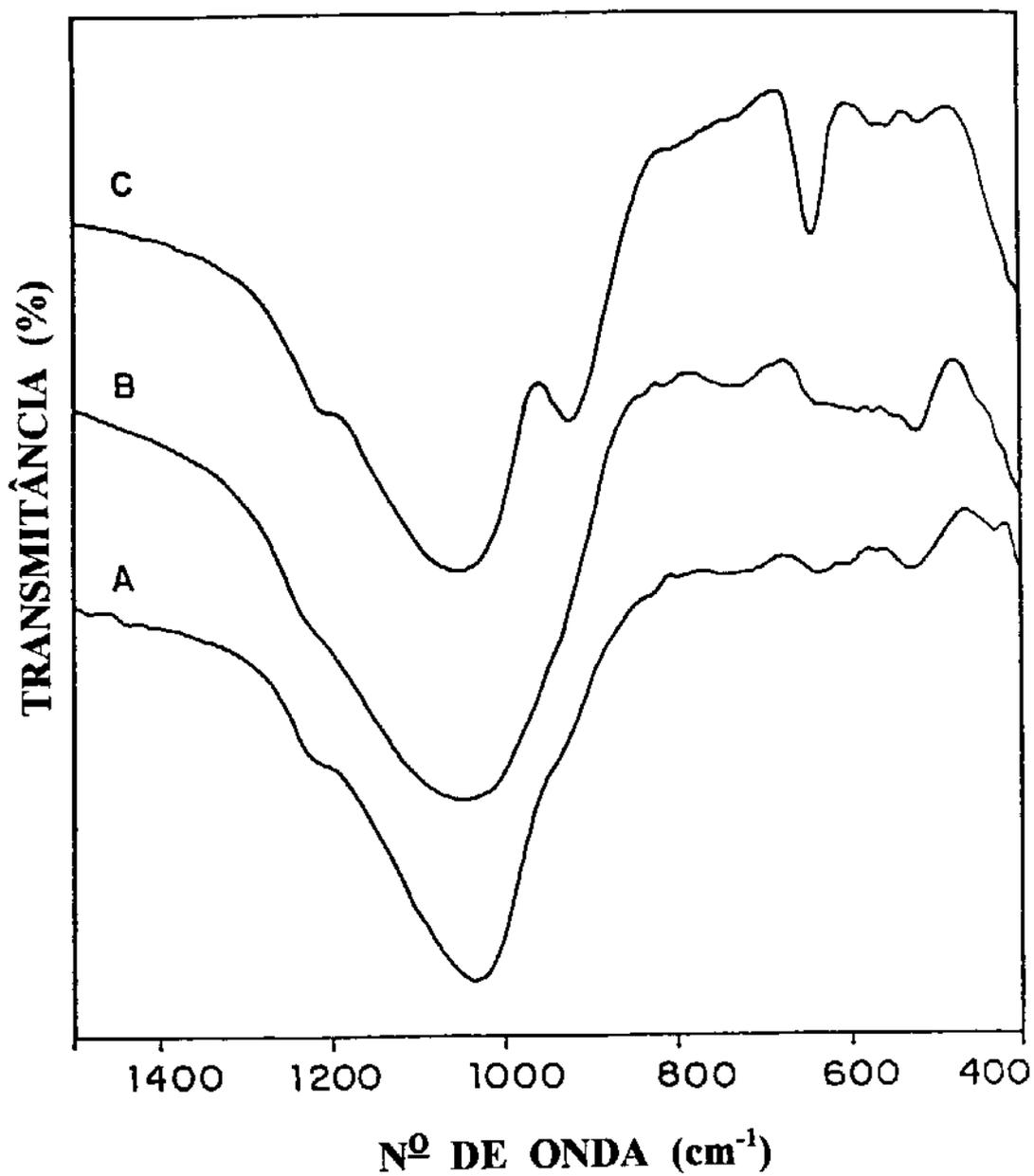
Para o NZPNa/gel-4/300/15, figura 30 A, uma fase lamelar semi-cristalina, do tipo  $\alpha$ -ZrP e não intercalada com íons sódio, foi identificada pelas técnicas de DRX e IV, da mesma forma que o observado para o NZP/gel-1. A evolução térmica desta fase resulta também em um fosfato tipo Nasicon, de maneira similar aos apresentados para o NZPNa/gel-2 e NZPNa/gel-3, ou seja: início da cristalização a 600°C e formação de uma mistura de fases a 800°C, como mostra a figura 30.



**Figura 30** - Difratoogramas de raios-X, das amostras NZPNa/gel-4: A) 300/15; B) 600/15 e C) 800/1 (N = fase tipo Nasicon, P = Pirofosfato cúbico).

Finalmente, é importante mencionar que somente a amostra NZPNa/gel-1/800/1 apresentou a fase tipo Nasicon livre de pirofosfato. Tem-se, portanto, que a presença de uma fase lamelar, provavelmente intercalada com íons sódio, é crucial para a obtenção da fase tipo Nasicon pura, a 800°C.

Os espectros IV ( $1500 - 400 \text{ cm}^{-1}$ ), do xerogel NZPNa/gel-1, aquecido a 300, 600 e 800°C são apresentados na figura 31. Da mesma forma que o observado para as amostras NZP/gel-1, a região de estiramento P-O ( $1400 - 900 \text{ cm}^{-1}$ ) é muito sensível às modificações estruturais que ocorrem neste sistema. Logo, o desdobramento das bandas, para a amostra NZPNa/gel-1/800/1, pode ser útil para inferir a presença de fosfatos com estrutura tipo Nasicon. A banda em  $924 \text{ cm}^{-1}$ , em especial, indica que os íons  $\text{Nb}^{5+}$  fazem parte do retículo cristalino, estando alocados em sítios do tipo A [38]. Comportamento semelhante foi observado para as demais amostras contendo sódio, e tratadas a temperaturas superiores a 600°C.



**Figura 31** - Espectros infravermelho, das amostras NZPNa/gel-1: A) 300/15; B) 600/30 e C) NZPNa-6/800/1.

Tendo-se presentes as condições apresentadas na tabela 6, as principais conclusões que podem ser tiradas da utilização do método sol-gel figuram a seguir:

i) possibilidade de preparação de fases puras, com estrutura tipo Nasicon e composições complexas, em tempos e a temperaturas menores que nos métodos descritos na literatura, para a preparação de fases contendo  $\text{Nb}^{5+}$ ;

ii) possibilidade de obtenção de pós, com diferentes reatividades, através do controle das condições de reação, principalmente pH e razão molar de  $\text{Zr(IV)}$ /ácido orgânico;

iii) formação de uma fase cristalina, a  $900^\circ\text{C}$ , provavelmente monoclínica, para a estequiometria  $\text{NbZr(PO}_4)_3$ ;

iv) presença de fases intermediárias, com estrutura lamelar, facilita na formação da fase tipo Nasicon, da mesma forma que na reação entre fases lamelares e óxidos;

v) a formação ou não destas fases lamelares esta relacionada à quantidade de ácido orgânico utilizada.

## **CAPÍTULO 8**

**EFEITO DO  $M^{5+}$  NA ORDEM DE LONGA E CURTA  
DISTÂNCIA DA ESTRUTURA NASICON**

## 8. EFEITO DO $M^{5+}$ NA ORDEM DE LONGA E CURTA DISTÂNCIA DA ESTRUTURA NASICON

A maioria das fases com estrutura tipo Nasicon obtidas apresentaram, basicamente, difratogramas de raios-X similares. As diferenças ficaram por conta de variações nas intensidades relativas (relacionadas, como visto, à diferentes ocupações dos sítios cristalográficos) e nas posições dos picos. Na tabela 27 são apresentados os parâmetros de cela unitária, considerando-se o sistema hexagonal, para as fases obtidas pelos método cerâmico e de reação com xerogel de fosfato de zircônio. Nos cálculos dos parâmetros de rede utilizou-se um programa baseado no ajuste das linhas de difração, através do método de tentativa e erro [128].

Como tendência geral observou-se que o aumento da quantidade de  $Nb^{5+}$ , em princípio no sítio A, leva a uma diminuição de todos os parâmetros de cela (**a**, **b**, **c** e volume), o que pode ser facilmente explicado, uma vez que o raio iônico do  $Nb^{5+}$  (0,64 Å) é menor que o do  $Zr^{4+}$  (0,72 Å) [59,133]. Os valores entre parênteses correspondem aos raios iônicos de Shannon e Prewitt, para cátions com número de coordenação igual a seis. Outra observação pode ser feita, considerando-se as estequiometrias nominais: o grau de ocupação dos sítios  $M^1$  não apresenta contribuição preponderante no comportamento acima observado.

Fato interessante foi observado para a fase  $V_{0,6}Zr_{1,5}(PO_4)_3$ . A mesma apresentou um parâmetro **c**, significativamente maior que o da fase sem  $M^{5+}$ , não obstante o raio iônico do  $V^{5+}$  (0,54 Å) ser menor que aqueles do  $Zr^{4+}$  e do  $Nb^{5+}$ . Uma explicação para este fenômeno poderia ser a de que uma parte dos íons  $V^{5+}$  estaria ocupando o sítio  $M^1$ , dado que em outras fases descritas na literatura, com este tipo de estrutura, observou-se aumento deste parâmetro com o aumento da carga do íon presente neste sítio [18].

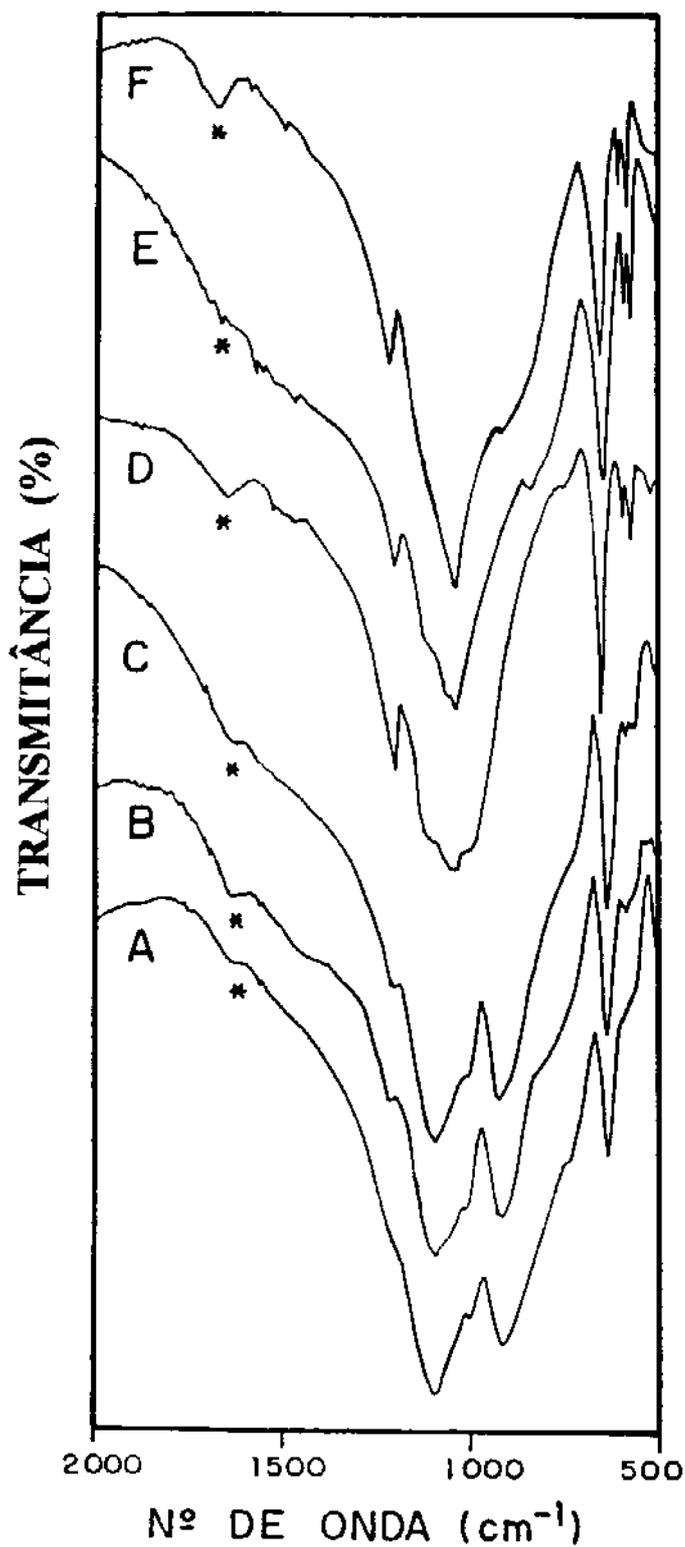
Tabela 27 - Parâmetros de cela unitária das fases tipo Nasicon.

Amostra	Ocupação dos sítios *		Parâmetros de rede		
	M <sup>1</sup>	A	a = b (Å)	c (Å)	volume (Å <sup>3</sup> )
NZP-1	-	Nb e Zr	8,751(4)	22,48(3)	1491
NZPNa-1	Na <sub>0,64</sub>	Nb <sub>0,64</sub> e Zr <sub>1,29</sub>	8,753(2)	22,58(1)	1498
NZP-2	Nb <sub>0,1</sub>	Nb <sub>0,5</sub> e Zr <sub>1,5</sub>	8,760(3)	22,61(1)	1503
NZPNa-2	Na <sub>0,5</sub>	Nb <sub>0,5</sub> e Zr <sub>1,5</sub>	8,762(4)	22,69(2)	1509
A **	Na <sub>0,7</sub>	Nb <sub>0,3</sub> e Zr <sub>1,7</sub>	8,7778(6)	22,724(3)	1516
B **	Na <sub>0,8</sub>	Nb <sub>0,2</sub> e Zr <sub>1,8</sub>	8,7890(4)	22,744(1)	1522
ZPNa-1	Na	Zr <sub>2</sub>	8,796(3)	22,76(1)	1525
VZP-2	V <sub>0,1</sub>	V <sub>0,5</sub> e Zr <sub>1,5</sub>	8,802(5)	23,06(4)	1537

\* : Valores nominais.

\*\* : Dados compilados da literatura [14].

Os espectros IV, das fases tipo Nasicon com diferentes conteúdos de M<sup>5+</sup>, preparadas pelo método cerâmico e pelo de reação com xerogel de fosfato de zircônio, são apresentados na figura 32 e tabela 28. Além da maior largura das bandas relacionadas aos estiramentos do grupo PO<sub>4</sub> pode-se observar, para as composições com M<sup>5+</sup>, a presença de uma banda, por volta de 920 cm<sup>-1</sup> (Nb<sup>5+</sup>), ou 840 cm<sup>-1</sup> (V<sup>5+</sup>), sendo que o mesmo não foi observado no espectro da fase ZPNa-1/1000/21 (figura 32 D). Tais resultados sugerem a presença de desordem estrutural ao redor dos grupos PO<sub>4</sub> (várias vizinhanças possíveis, como mostra a figura 33), introduzida pela substituição de íons Zr<sup>4+</sup> por íons M<sup>5+</sup> [38,106], ou seja: os espectros IV indicam que a ordem à curta distância para os grupos PO<sub>4</sub> é diferente nas fases com M<sup>5+</sup>, se comparadas com a fase ZPNa-1/1000/21, onde tem-se apenas Zr<sup>4+</sup>, em sítios do tipo A.



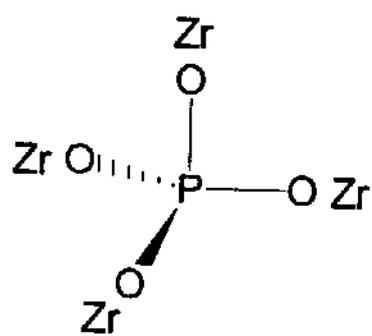
**Figura 32** - Espectros de infravermelho: A) NZP-1/1300/80; B) NZPNa-1/1100/54; C) NZPNa-2/1000/20; D) ZPNa-1/1000/21; E) VZP-2/1100/54 e F) NZP-2/1300/74 (\* = água do KBr).

**Tabela 28** - Número de onda, intensidades relativas e atribuição tentativa das bandas observadas nos espectros IV, de fases tipo Nasicon.

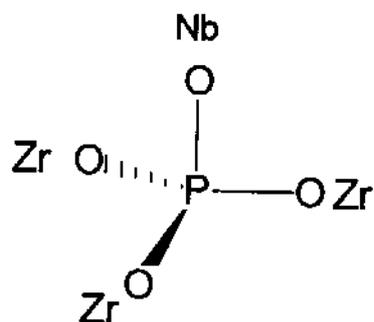
NZP-2	VZP-2	ZPNa-1	NZPNa-1	NZPNa-2	NZP-1	ATRIBUIÇÃO TENTATIVA
1204 m	1202 m	1202 F	1208 f	1216 f	1208 om	V PO <sub>4</sub>
1104 om	1098 om	1100 om	1094 MF	1095 MF	1105 MF	V PO <sub>4</sub>
1046 MF	1038 MF	1048 MF	1011 om	1011 om	1000 om	V PO <sub>4</sub>
911 f	838 f	972 om	926 F	924 F	917 F	V PO <sub>4</sub>
643 m	641 m	645 m	634 m	634 m	634 m	δ PO <sub>4</sub>
576 f	575 f	576 f	-	-	-	δ PO <sub>4</sub>
555 f	555 f	556 f	-	-	-	δ PO <sub>4</sub>

MF = muito forte; F = forte; m = média; f = fraca; ff = muito fraca; om = ombro

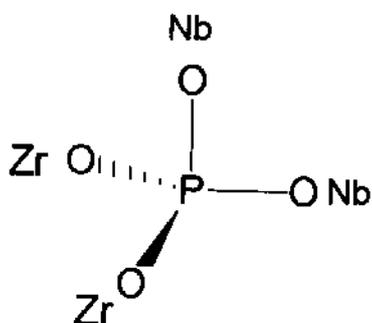
Outra técnica utilizada no estudo da simetria local e da ordem à curta distância, foi a espectroscopia RMN de <sup>31</sup>P, com rotação segundo ângulo mágico (MAS). Os espectros de RMN de <sup>31</sup>P, obtidos para algumas das fases tipo Nasicon, visaram acesso às informações sobre a vizinhança dos grupos PO<sub>4</sub>. Na figura 34 são apresentados os espectros das amostras preparadas pelo método cerâmico tradicional. Como podemos observar, para a fase ZPNa-1/1000/21 (NaZr<sub>2</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>) temos a presença de um único pico, centrado em -23,8 ppm. Resultado esperado, uma vez que todos os átomos de fósforo são cristalograficamente equivalentes [13,66] e cada um dos grupos fosfato está ligado a quatro íons Zr<sup>4+</sup>.



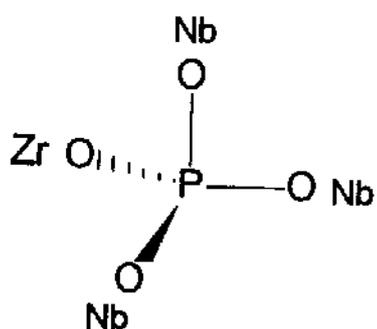
(A)



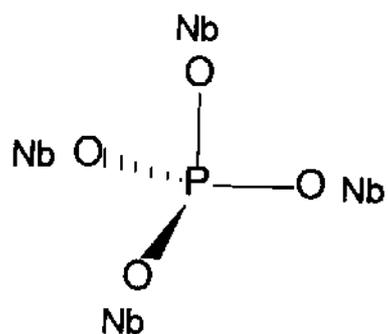
(B)



(C)



(D)



(E)

**Figura 33** - Esquema com as possíveis simetrias locais para os grupos  $\text{PO}_4^{3-}$ : (A)  $\text{P}^0_1(4\text{Zr}, 0\text{Nb})$ ; (B)  $\text{P}^0_2(3\text{Zr}, 1\text{Nb})$ ; (C)  $\text{P}^0_3(2\text{Zr}, 2\text{Nb})$ ; (D)  $\text{P}^0_4(1\text{Zr}, 3\text{Nb})$  e (E)  $\text{P}^0_5(0\text{Zr}, 4\text{Nb})$ .

Nos espectros das fases contendo  $\text{Nb}^{5+}$  pode-se observar um número maior de picos, figura 34 B a D. Dado serem estas fases isotópicas em relação à fase  $\text{NaZr}_2(\text{PO}_4)_3$ , o esperado seria apenas um pico, se considerado apenas o ponto de vista cristalográfico. Para justificar os resultados obtidos é necessário que se considere as diferenças entre as possíveis vizinhanças, para os átomos de  $^{31}\text{P}$ , que surgem em função da introdução de íons  $\text{Nb}^{5+}$ , em sítios do tipo A. Na figura 33 são apresentadas estas possíveis vizinhanças, as quais podem ser representadas, de acordo com o número de íons  $\text{Zr}^{4+}$  e  $\text{Nb}^{5+}$  ligados aos grupos  $\text{PO}_4$ , por: (A)  $\text{P}^0_1(4\text{Zr}, 0\text{Nb})$ ; (B)  $\text{P}^0_2(3\text{Zr}, 1\text{Nb})$ ; (C)  $\text{P}^0_3(2\text{Zr}, 2\text{Nb})$ ; (D)  $\text{P}^0_4(1\text{Zr}, 3\text{Nb})$  e (E)  $\text{P}^0_5(0\text{Zr}, 4\text{Nb})$ . Além disso, é preciso que se admita um sinal de RMN para cada uma destas situações [65,66,134-136]

A literatura descreve um modelo para o cálculo da influência da substituição de íons no sítio A, do retículo cristalino da estrutura tipo Nasicon, para o caso de se substituir íons  $\text{Zr}^{4+}$  por íons  $\text{Mg}^{2+}$  [65]. De acordo com tal modelo há uma correlação linear entre os valores de  $\sigma$  isotrópico do deslocamento químico e a força do campo  $F$  do cátion, onde  $F$  é definido por:

$$F = 10^4 Z / a^2 \quad (1)$$

Onde  $Z$  é a valência do cátion e “ $a$ ” a distância entre o cátion e o oxigênio (em pm). Assim:

$$\sigma_F = \sigma_0 + k \cdot F \quad (\pm \delta) \quad (2)$$

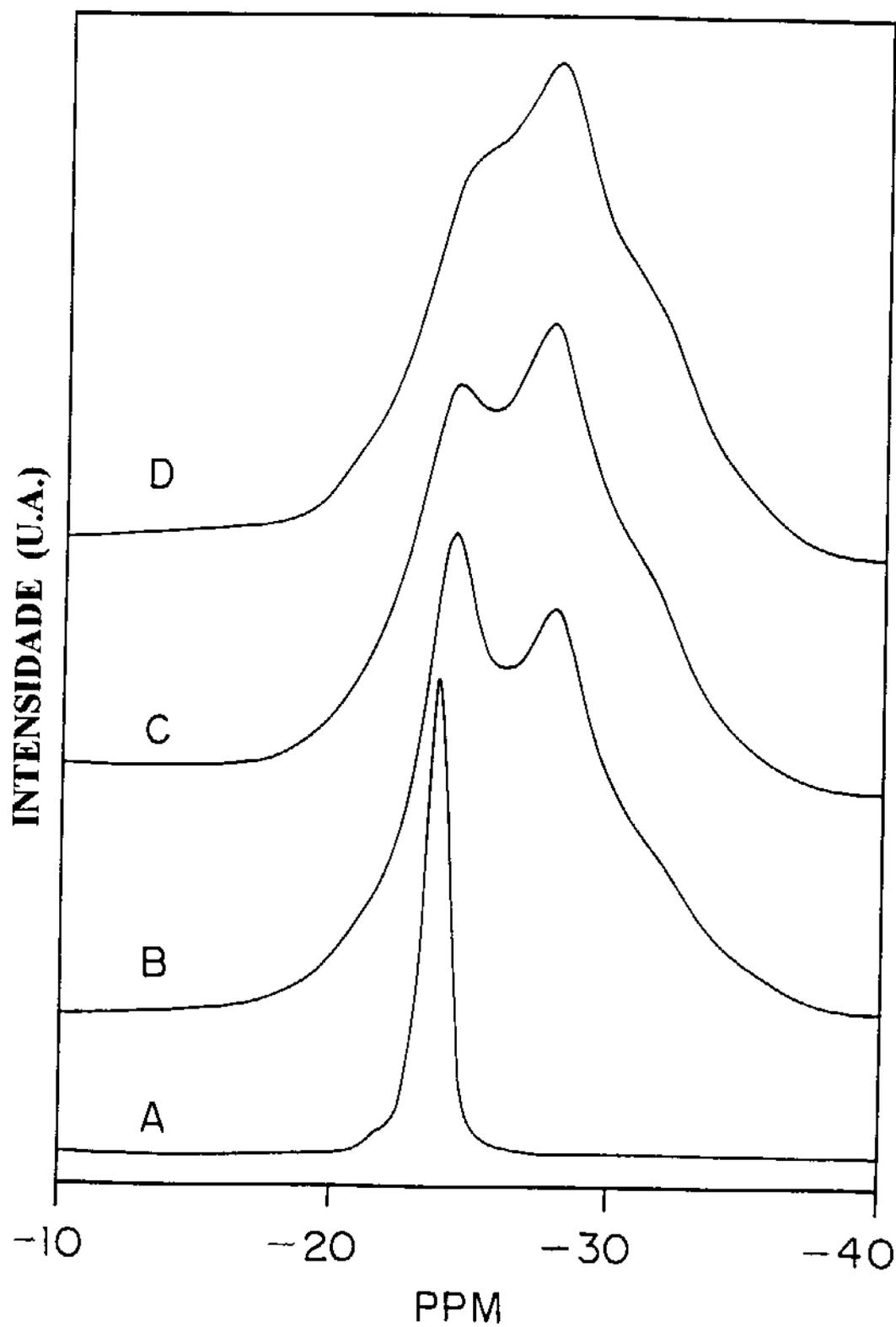
com,

$$\sigma_0 = 16,1 \text{ ppm},$$

$$k = -41 \cdot 10^{-4} (\text{pm})^2 \cdot \text{ppm},$$

$$\delta = 5,3 \text{ ppm}$$

$\sigma_F$  é o valor isotrópico teórico do sinal de RMN do  $^{31}\text{P}$ , causado por um cátion com a força do campo igual a  $F$ . O valor  $\sigma_0$  deve ser interpretado como sendo a constante de blindagem do tetraedro  $\text{PO}_4^{3-}$  “isolado”.



**Figura 34** - Espectros de RMN de  $^{31}\text{P}$ : A) ZPNa-1/1000/21; B) NZPNa-2/ 1000/20; C) NZPNa-1/1100/54 e D) NZP-1/1300/80.

A equação (2) é válida se o grupo  $\text{PO}_4^{3-}$  está numa vizinhança representada por um só tipo de cátion. Considerando-se que existem dois tipos de cátions diferentes ( $\text{Zr}^{4+}$  e  $\text{Nb}^{5+}$ ) e que podem ocupar sítios do tipo A, presentes neste fosfato misto, é necessário que se admita que a força do campo sentida pelo grupo  $\text{PO}_4^{3-}$  é, na verdade, uma média ponderada dos valores de força dos campos provocados por cada um destes dois cátions.

Tendo-se em conta que este modelo é válido para a substituição de íons  $\text{Zr}^{4+}$  por  $\text{Nb}^{5+}$  pode-se, então, calcular a posição em que seriam esperados os picos referentes a cada um dos diferentes tipos de grupos ortofosfato, apresentados na figura 33. Na tabela 29 são relacionados estes valores.

**Tabela 29** - Dados de RMN  $^{31}\text{P}$ , observados e calculados para cada um dos diferentes tipos de grupos  $\text{PO}_4^{3-}$ , presentes nas fases tipo Nasicon, preparadas pelo método cerâmico.

ESPÉCIE	VIZINHANÇA	SINAL (ppm)			
		CALCULADO*	$\Delta_1^{**}$	OBSERVADO	$\Delta_2^{**}$
$\text{P}_1^0$	4 Zr, 0 Nb	-22,6	0,0	-23,8	0,0
$\text{P}_2^0$	3 Zr, 1 Nb	-26,1	3,5	-27,5	3,7
$\text{P}_3^0$	2 Zr, 2 Nb	-29,5	3,4	-31,5	4,0
$\text{P}_4^0$	1 Zr, 3 Nb	-33,3	3,5	-35,2	3,7
$\text{P}_5^0$	0 Zr, 4 Nb	-36,4	3,4	-	-

\* : Calculado com base no modelo da referência 75 e em dados cristalográficos das referências 13 e 137; distância Zr-O = 2,060 e distância Nb-O = 1,981.

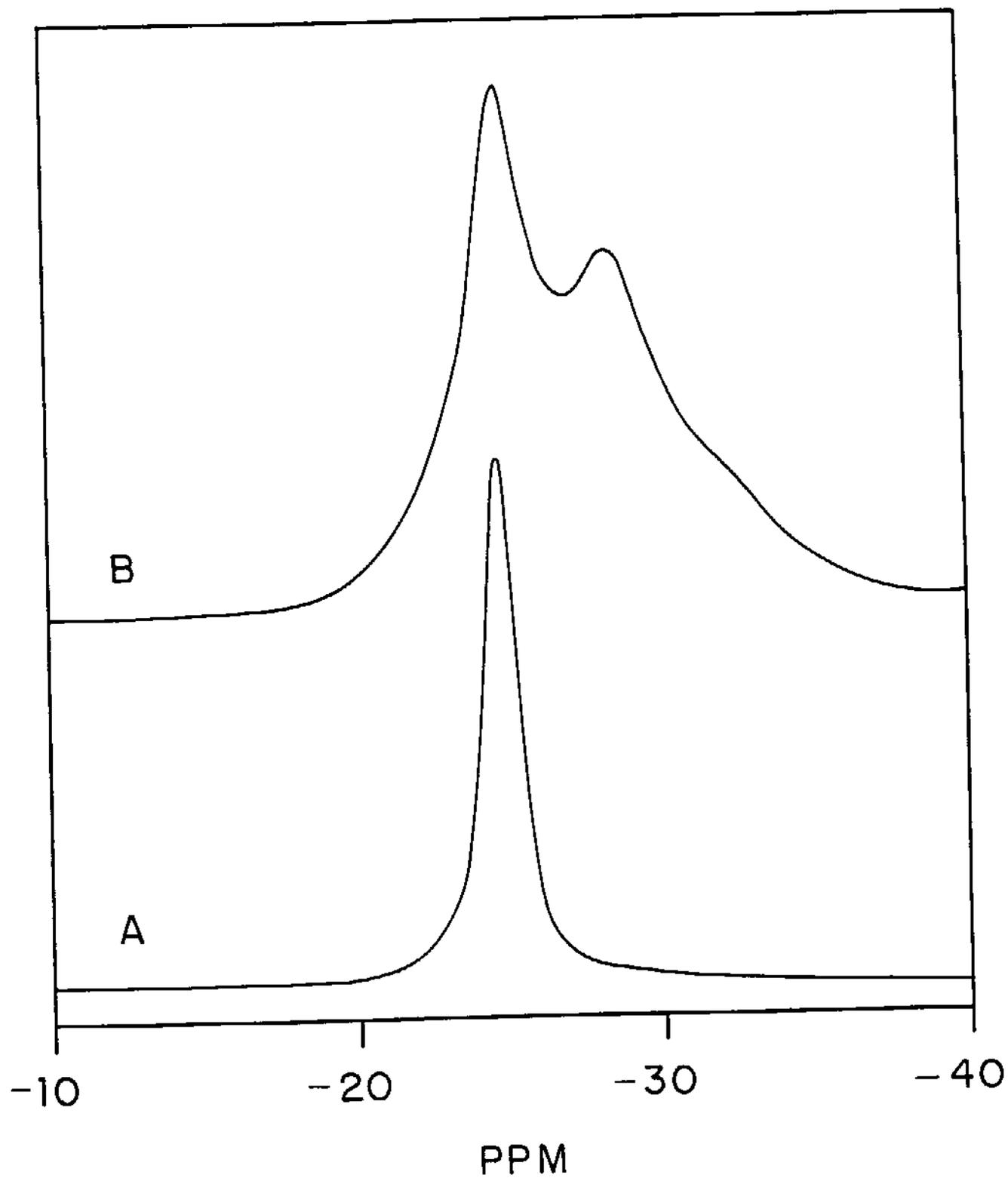
\*\* : Diferença entre a posição do sinal da espécie em questão e o da espécie imediatamente acima, na tabela,  $\Delta_1$  para os valores calculados e  $\Delta_2$  para os observados.

Como pode ser visto na figura 34 e tabela 29, os valores corrigidos, obtidos por este modelo, estão bem próximos dos observados para as fases com  $\text{Nb}^{5+}$ . Logo estes resultados confirmam que, nestas fases, há realmente a substituição de íons  $\text{Zr}^{4+}$  por  $\text{Nb}^{5+}$ , em sítios do tipo A. Além disso, se for considerado que, para a fase com estequiometria  $\text{Na}_{0,5}\text{Nb}_{0,5}\text{Zr}_{1,5}(\text{PO}_4)_3$  (NZPNa-2/1000/20, em princípio só se esperaria o sinal referente ao grupo  $\text{PO}_4$  do tipo  $\text{P}^0_2$  (3Zr, 1Nb), tem-se que a presença de um intenso sinal em -23,7 ppm (grupos  $\text{P}^0$  (4Zr)) só se justificaria se tivéssemos uma desordem na distribuição dos íons  $\text{Nb}^{5+}$ . Assim, este resultado sugere que existem grupos  $\text{PO}_4^{3-}$ , com diferentes vizinhanças, nas fases preparadas pelo método cerâmico.

A diminuição progressiva do sinal relacionado aos grupos  $\text{P}^0$  (4Zr) ocorre à medida que aumenta a quantidade de íons  $\text{Nb}^{5+}$ . É importante que se considere, ainda, que o tipo de desordem mencionado já foi sugerido para fases tipo Nasicon, com base em resultados da espectroscopia IV [38].

Outra observação importante: para a amostra NZPNa-2/1200/20 a intensidade relativa do pico em -27,5 ppm é menor que aquela observada para NZPNa-2/1000/20 (fase tipo Nasicon pura). Tal fato confirma as indicações, sugeridas pela técnica de DRX, de que ocorre uma decomposição, na qual há a saída de uma parte dos íons  $\text{Nb}^{5+}$ , dos sítios A.

Para as fases preparadas pela reação de óxidos com o xerogel de fosfato de zircônio, os espectros de RMN de  $^{31}\text{P}$  são apresentados na figura 35. Constata-se que o espectro da amostra NZP-2/1200/54 apresenta o mesmo comportamento observado para as fases contendo  $\text{Nb}^{5+}$ , preparadas pelo método cerâmico tradicional. Por outro lado, para a amostra VZP-2/1100/54 foi observado um único pico, centrado em -23,8 ppm, indicando que a desordem, anteriormente discutida para fases contendo  $\text{Nb}^{5+}$ , não se verifica. Este resultado permite, ainda, uma outra possível explicação: a estequiometria desta fase seria algo do tipo  $\text{V}_{0,2}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$ . Neste caso, os íons  $\text{Zr}^{4+}$  ocupariam os sítios do tipo A, enquanto os íons  $\text{V}^{5+}$  se acomodariam em sítios do tipo  $\text{M}^1$  ou  $\text{M}^2$ . Esta última hipótese estaria de acordo também com os valores de cela unitária obtidos para esta fase que, como discutido, não são muito condizentes com a presença de íons  $\text{V}^{5+}$  (menores que os íons  $\text{Zr}^{4+}$ ), em sítios do tipo A.



**Figura 35** - Espectros de RMN de  $^{31}\text{P}$ : A) VZP-2/1100/54 e B) NZP-2/1200/54.

## **CAPÍTULO 9**

### **COEFICIENTE DE EXPANSÃO TÉRMICA**

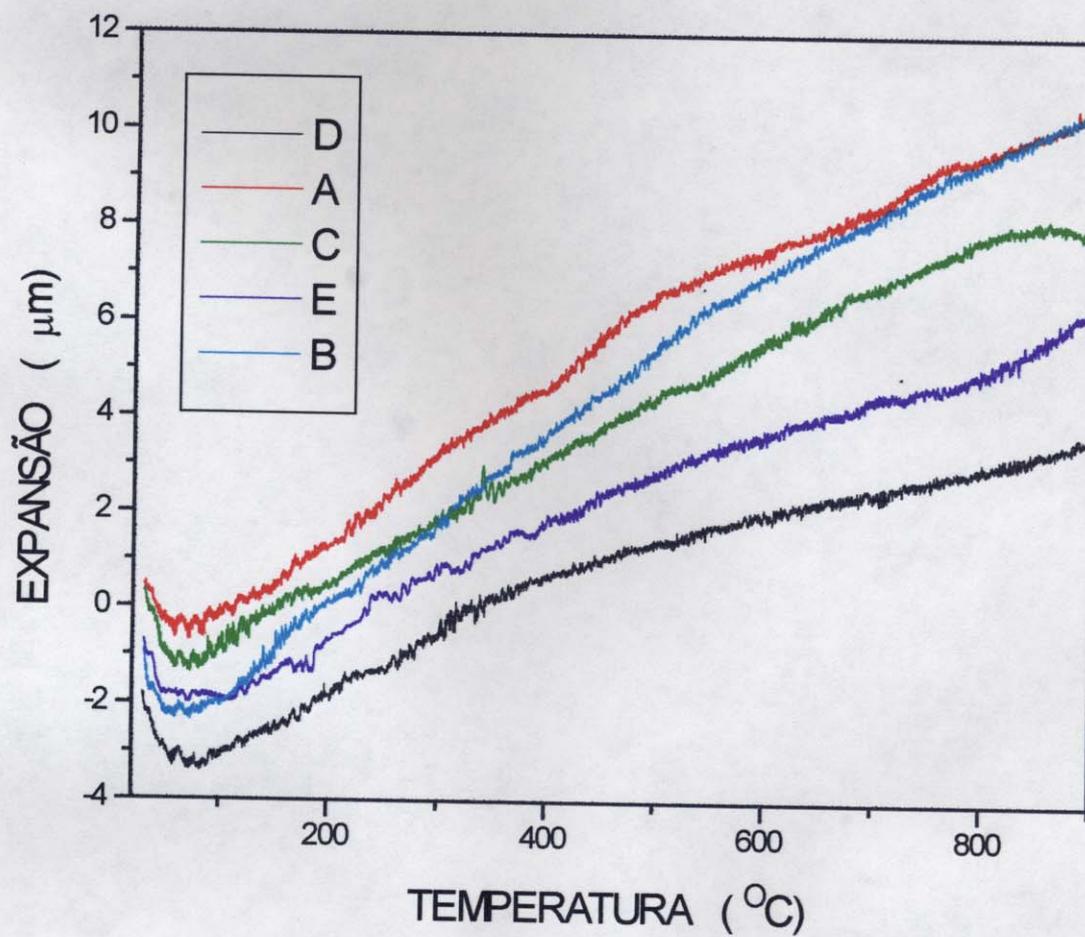
## 9. COEFICIENTE DE EXPANSÃO TÉRMICA

Neste capítulo serão discutidos os resultados das medidas do coeficiente de expansão térmica (CET) de corpos cerâmicos preparados com as amostras NZPNa-1, NZPNa-2, NZP-1, NZP-2, VZP-2. Levando-se em consideração não ter sido feita uma ampla caracterização destes corpos cerâmicos, os resultados aqui apresentados devem, necessariamente, ser entendidos como uma primeira avaliação da potencialidade do uso destas fases, na preparação de cerâmicas com baixo CET.

Na figura 36, são apresentados os gráficos referentes à expansão térmica dos corpos cerâmicos preparados com as diferentes amostras. Podemos observar na tabela 30 que, dependendo da faixa de temperatura e da composição, os corpos cerâmicos apresentam valores de CET entre  $3,6 \times 10^{-6}$  e  $16,0 \times 10^{-6}$ . Comparando-se estes resultados com os relatados recentemente na literatura [60,61], tabela 4, verifica-se que os corpos cerâmicos preparados com as amostras NZP-1, NZP-2 e NZPNa-2 apresentam valores de CET relativamente altos. Por outro lado, os corpos cerâmicos das amostras NZPNa-1 e VZP-2, duas fases inéditas, exibem valores de CET razoavelmente próximos dos das cerâmicas da família Nasicon. Por fim, é importante considerar que, enquanto a cerâmica preparada com a amostra NZPNa-1, na verdade é um compósito formado por várias fases, com predomínio da fase tipo Nasicon, aquela preparada com a amostra VZP-2 é constituída por uma fase tipo Nasicon, estável até 1300°C, pelo menos.

**Tabela 30** - Valores do coeficiente de expansão térmica.

AMOSTRA	CET ( $^{\circ}\text{C}^{-1} \times 10^{-6}$ )	
	100 - 500°C	500 - 900°C
NZP-1/1300/80	15,2	9,6
NZP-2/1300/54	16,0	7,5
NZPNa-2/1000/20	13,1	7,4
NZPNa-1/1100/54	6,9	3,6
VZP-2/1200/54	8,3	5,5



**Figura 36** - Gráficos do coeficiente de expansão térmica de corpos cerâmicos, preparados com as amostras: A) NZP-1/1300/80; B) NZP-2/1200/54; C) NZPNa-2/1000/20; D) NZPNa-1/1100/54 e E) VZP-2/1200/54.

## **CAPÍTULO 10**

### **CONCLUSÕES**

## 10. CONCLUSÕES

Os resultados apresentados e discutidos, nesta tese, permitem as conclusões a seguir:

- 1) O estudo evidenciou a importância da reatividade dos precursores na síntese de fases tipo Nasicon, uma vez que, ficou claro que a temperatura e o tempo de reação - necessários tanto para que se iniciasse quanto para que se formasse, ou não, uma fase pura - se mostraram fortemente dependentes das fases presentes no início e nas etapas posteriores de cada uma das sínteses.
- 2) As técnicas de DRX, IV e RMN  $^{31}\text{P}$  apresentaram uma boa complementaridade no estudo de fases tipo Nasicon, sendo que, com a utilização conjunta destas técnicas, foi possível não só a identificação da presença de diferentes fases, nas várias etapas de síntese como, também, estabelecer discussão sobre a estequiometria e a ordem a curta distância nesta família.
- 3) A reação de  $\text{V}_2\text{O}_5$  com o xerogel de fosfato de zircônio permitiu a obtenção de uma fase, inédita, contendo  $\text{V}^{5+}$  na sua estrutura, enquanto que, através do método cerâmico, não foi possível a preparação de uma fase tipo Nasicon contendo este íon.
- 4) O método de reação com fosfatos lamelares, desenvolvido nesta tese, permitiu a obtenção de fases tipo Nasicon, com diferentes composições. Assim, tal método se mostrou mais versátil, em termos estequiométricos, do que o método do precursor, que envolve a simples decomposição das fases lamelares. Além disso, ficou evidente que é possível se utilizar o *efeito Hedvall* a fim de diminuir o tempo e temperatura necessários para se sintetizar fases tipo Nasicon.

5) Foi possível o desenvolvimento de um método sol-gel para a preparação de fases tipo Nasicon e que apresentam  $\text{Nb}^{5+}$  na sua estrutura. Além disso, a utilização deste método possibilitou a obtenção da fase  $\text{Na}_{0,5}\text{Nb}_{0,5}\text{Zr}_{1,5}(\text{PO}_4)_3$ , na forma pura, numa temperatura  $200^\circ\text{C}$  mais baixa, e em um tempo 10 vezes menor que no método cerâmico.

6) Os corpos cerâmicos preparados com as fases  $\text{Na}_{0,64}\text{Nb}_{0,64}\text{Zr}_{1,29}(\text{PO}_4)_3$  e  $\text{V}_{0,6}\text{Zr}_{1,5}(\text{PO}_4)_3$  (valores nominais) apresentaram CET relativamente mais baixos que os preparados com as outras fases, o que demonstra a potencialidade destas duas fases na preparação de cerâmicas com baixos CET.

## **CAPÍTULO 11**

### **REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS**

## 11. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] a) J.B. Goodenough, H.Y-P. Hong and J.A. Kafalas, *Mater. Res. Bull.*, **11**, 203 (1976); b) H.Y-P. Hong, *Mater. Res. Bull.*, **11**, 173 (1976).
- [2] a) G.V. Subba Rao, U.V. Varadaraju, K.A. Thomas and B. Sivasankar, *J. Solid State Chem.*, **70**, 101 (1987); b) U.V. Varadaraju, K.A. Thomas, B. Sivasankar and G.V. Subba Rao, *J. Chem. Soc., Chem. Commun*, 814 (1987)
- [3] J.P. Boilot and J.P. Salanié, G. Desplanches and D. Le Potier, *Mat. Res. Bull.*, **14**, 1469 (1979).
- [4] a) R. Roy, D.K. Agrawal, J. Alamo and R.A. Roy, *Mater. Res. Bull.*, **19**, 471 (1984); b) G.E. Lenain, H.A. McKinstry, S.Y. Limaye and A. Woodward, *Mater. Res. Bull.*, **19**, 1451 (1984).
- [5] a) R. Roy, E.R. Vance and J. Alamo, *Mater. Res. Bull.*, **17**, 585 (1982). b) D.K. Agrawal and R. Roy, *Waste Management*, **14**, 489 (1994).
- [6] H. Perthuis, G. Velasco and P. Colomban, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **23**, 534 (1984).
- [7] M.A. McCoy, S.A. Dregia and W.E. Lee, *J. Mater. Res.*, **9**, 2014 (1994).
- [8] A. Mbandza, E. Bordes and P. Courtine, *Mater. Res. Bull.*, **20**, 251 (1985).
- [9] a) A. El Jazouli, M. Alami, R. Brochu, J.M. Dance, G. Le Flem and P. Hagenmuller, *J. Sol. State Chem.*, **71**, 444 (1987); b) A. Serghini, M. Kacini, M. Ziyad and R. Brochu, *J. Chimie Phys.*, **85**, 499 (1988).
- [10] I. Bussereau, R. Olazcuaga, G. Le Flem and P. Hagenmuller, *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.*, **26**, 383 (1989).
- [11] a) J. Gulens, B.W. Hildebrandt, J.D. Canaday, A.K. Kuriakose, T.A. Wheat and A. Ahmad, *Solid State Ionics*, **35**, 45 (1989); b) S. Feng and M. Greenblatt, *Chem. Mater.*, **4**, 1257 (1992).
- [12] J. Alamo and R. Roy, *J. Mater. Sci.* **21**, 444 (1986).
- [13] a) L.O. Hagman and P. Kierkegaard, *Acta. Chem. Scand.*, **22**, 1822 (1968). b) B. Matkovic, B. Prodic and M. Sljukic, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1777 (1968). c) M. Sljukic, B. Matkovic, B. Prodic and D. Anderson, *Z. Kristallogr.*, **130**, 148 (1969).

- [14] B.E. Taylor, A.D. English and T. Berzins, *Mater. Res. Bull.*, **12**, 171 (1977).
- [15] J. Alamo and R. Roy, *J. Am. Ceram. Soc.*, **65**, C-80 (1984).
- [16] S.Y. Limaye, D.K. Agrawal and H.A. McKinstry, *J. Am. Ceram. Soc.*, **70**, C-232 (1987).
- [17] J. Alamo and R. Roy, *J. Am. Ceram. Soc.*, **65**, C-78 (1984).
- [18] S. Senbhagaraman and A.M. Umarji, *J. Solid State Chem.*, **85**, 169 (1990).
- [19] A. Clearfield, *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.*, **28**, 37 (1991).
- [20] A. Clearfield, in "Proton Conductors" (P. Colomban, ed), **Cap. 15**, Cambridge University Press, Cambridge, 1992.
- [21] a) M.P. Scrépel, F. d'Yvoire and F. Rémy, *C.R. Acad. Sci. Paris*, **286C**, 381 (1978); b) C. Delmas, R. Olazcuaga, F. Cherkaoui, R. Brochu and G. Le Flem, *C.R. Acad. Sci. Paris*, **287C**, 169 (1978); c) N.G. Chernoukov, I.A. Korshunov and T.V. Prokofeva, *Sov. Phys. Crystallogr.*, **23**, 475 (1978); d) M. Nagai, S. Fujitsu and T. Kanazawa, *J. Amer. Ceram. Soc.*, **63**, 476 (1980); e) C. Delmas, R. Olazcuaga, G. Le Flem, P. Hagenmuller, F. Cherkaoui and R. Brochu, *Mater. Res. Bull.*, **16**, 285 (1981); f) V.B. Kalinin, S.Y. Stefanovich and A. Nogai, *Inorg. Mater*, **22**, 90 (1986).
- [22] a) J.M. Winand, A. Rulmont and P. Tarte, *J. Mater Sci.*, **25**, 4008 (1990); b) J.M. Winand, A. Rulmont and P. Tarte, *J. Solid State Chem.*, **87**, 83 (1990); c) J.M. Winand, A. Rulmont and P. Tarte, *J. Solid State Chem.*, **107**, 356 (1993).
- [23] a) A. Ono, *J. Mater. Sci.*, **19**, 2691 (1984); b) A. Ono, *J. Mater. Sci. Lett.*, **4**, 936 (1985); c) S. Horiuchi and A. Ono, *J. Solid State Chem.*, **62**, 335 (1986).
- [24] T. Kijima and Y. Yajima, *Bull. Chem. Soc. Jpn*, **58**, 570 (1985).
- [25] a) F.J. Berry, C. Greaves and J.F. Marco, *J. Solid State Chem.*, **96**, 408 (1992); b) F.J. Berry, J.F. Marco, J. Tejada and F. Badia, *Polyhedron*, **11**, 1157 (1992).
- [26] J. Gopalakrishnan and K. Kasthuri Rangan, *Chem. Mater.*, **4**, 745 (1992).
- [27] J. Alamo and R. Roy, *J. Solid State Chem.*, **51**, 270 (1984).
- [28] a) M. Alami, R. Brochu, C. Parent, L. Rabardel, C. Delmas and G. Le Flem, *J. Alloys and Comp.*, **118**, 117 (1992); b) M.A. Talbi, R. Brochu, C. Parent, L. Rabardel and G. Le Flem, *J. Solid State Chem.*, **110**, 350 (1994).

- [29] a) M. Sugantha, U.V. Varadaraju and G.V. Subba Rao, *J. Solid State Chem.*, **111**, 33 (1994). b) C.Y. Huang, D.K. Agrawal, H.A. Mackinstry and S.Y. Limaye, *J. Mater. Res.*, **9**, 2005 (1994).
- [30] a) P.R. Slater and C. Greaves, *J. Mater. Chem.*, **12**, 1267 (1992); b) P.R. Slater and C. Greaves, *J. Solid State Chem.*, **107**, 12 (1993).
- [31] J.P. Boilot, G. Collin and R. Gomes, *J. Solid State Chem.*, **50**, 91 (1983).
- [32] a) A. Feltz and S. Barth, *Solid State Ionics*, **18-19**, 502 (1983); b) C. Delmas, F. Cherkaoui and P. Hagemuller, *Mater. Res. Bull.*, **21**, 469 (1986).
- [33] a) U. von Alpen, M.F. Bell and W. Wichelhaus, *Mater. Res. Bull.*, **14**, 1317 (1979); b) C. Delmas, J.C. Viala, R. Olazcuaga, G. Le Flem, P. Hagemuller, F. Cherkaoui and R. Brochu, *Solid State Ionics*, **3-4**, 209 (1981); c) R.J. Cava, E.M. Vogel, D.W. Johnson Jr., *J. Amer. Ceram. Soc.*, **65**, C157 (1982); d) S. Li, Z. Lin, *Solid State Ionics*, **9**, 835 (1983); e) V.P. Kalinin, *Inorg. Mater.*, **26**, 1911 (1991).
- [34] a) A. Clearfield, in "Design of New Materials" (D.L. Cocke and A. Clearfield, ed), pg. 121, Plenum Press, New York, 1987; b) A. Clearfield, *Chem. Rev.*, **88**, 125 (1988).
- [35] A. Clearfield, W.L. Duax, A.S. Medina, G.D. Smith and J.R. Thomas, *J. Phys. Chem.*, **73**, 3424 (1969).
- [36] a) S. Wang and S.J. Hwu, *Chem. Mater.*, **4**, 589 (1992); b) B. Wang, M. Greenblatt, S. Wang and S.J. Hwu, *Chem. Mater.*, **5**, 23 (1993).
- [37] R. Masse, A. Durif, J.C. Guitel and J. Tordjman, *Bull. Soc. Fr. Miner. Crystallogr.*, **95**, 47 (1972)
- [38] M. Nagai, S. Fujitsu, T. Kanazawa and H. Yanagida, *J. Mater. Sci*, **16**, 1633 (1981).
- [39] S. Yamanaka and M. Tanaka, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **41**, 45 (1979).
- [40] A. Clearfield, P. Jirustithipong, R.N. Cotman and S.P. Pack, *Mater. Res. Bull.*, **15**, 1603 (1980).
- [41] H. Perthuis and P. Colomban, *Mater. Res. Bull.*, **19**, 621 (1984).
- [42] G.E. Lenain, H.A. Mackinstry and D.K. Agrawal, *J. Amer. Ceram. Soc.*, **68**, C-224 (1985).
- [43] V.P. Titov and L.V. Kul'vitskaya, *Russ. J. Inorg. Chem.*, **34**, 1068 (1989).

- [44] D.K. Agrawal and J.H. Adair, *J. Amer. Ceram. Soc.*, **73**, 2153 (1990).
- [45] E. Christensen, J.H. Von Barner, J. Engell and N.J. Bjerrum, *J. Mater. Sci.*, **25**, 4060 (1990).
- [46] D.A. Rega, D.K. Agrawal, C.Y. Huang and H.A. Mackinstry, *J. Mater. Sci.*, **27**, 2406 (1992).
- [47] T.K. Li, D.A. Hirschfeld, S. Van Aken, Y. Yang and J.J. Brown, *J. Mater. Res.*, **8**, 2954 (1993).
- [48] a) F. Sudreau, D. Petit and J.P. Boilot, *J. Solid State Chem.*, **83**, 78 (1989). b) J. Sanz, J.M. Rojo, R. Jiménez, J.E. Iglesias and J. Alamo, *Solid State Ionics*, **62**, 287 (1993).
- [49] a) A. Clearfield, *Prog. Crystal Growth and Caract.*, **21**, 1 (1990). b) W.W. Gould, S. Komarneni and E. Breval, *Mater. Res. Bull.*, **28**, 909 (1993).
- [50] a) G.D. Ilyushin, L.M. Dem'yanets and R.A. Khalikov, *Inorg. Mater.*, **24**, 1732 (1989). b) K. Byrappa and D.Y. Pushcharovsky, *Prog. Crystal Growth and Caract.*, **24**, 269 (1992).
- [51] Y. Yong, L. Jingcai and P. Wenqin, *J. Mater. Sci. Lett.*, **12**, 1033 (1993).
- [52] a) A. La Ginestra and M.A. Massucci, *Thermochim. Acta*, **32**, 241 (1979). b) L. Alagna, A.A.G. Tomlinson, C. Ferragina and A. La Ginestra, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 2376 (1981). c) A. Clearfield and S.P. Pack, *Mater. Res. Bull.*, **18**, 1343 (1983). d) M.L. Berardelli, P. Galli, A. La Ginestra, M.A. Massucci and K.G. Varshney, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 1737 (1985).
- [53] A. Clearfield, R. Guerra, A. Oskarsson, M.A. Subramanian and W. Wang, *Mater. Res. Bull.*, **18**, 1561 (1983).
- [54] A.I. Kryukova, *Russ. J. Inorg. Chem.*, **36**, 1108 (1991).
- [55] D.K. Agrawal and R. Roy, *J. Mater. Sci.*, **20**, 4617 (1985).
- [56] G.E. Lenain, H.A. McKinstry, J. Alamo and D.K. Agrawal, *J. Mater. Sci.*, **22**, 17 (1987).
- [57] a) V. Srikanth, E.C. Subbarao, D.K. Agrawal, C-Y. Huang and R. Roy, *J. Am. Ceram. Soc.*, **74**, 365 (1991). b) S.Y. Limaye, D.K. Agrawal, R. Roy and Y. Mehrotra, *J. Mater. Sci.*, **26**, 93 (1991).

- [58] R. Roy, D.K. Agrawal and H.A. McKinstry, *Annu. Rev. Mater. Sci.*, **19**, 59 (1989).
- [59] T. Ota and I. Yamai, *J. Am. Ceram. Soc.*, **69**, 1 (1986).
- [60] T. Ota, P. Jin and I. Yamai, *J. Mater. Sci.*, **24**, 4239 (1989).
- [61] T. Ota, P. Jin and I. Yamai, *J. Mater. Sci. Lett.*, **12**, 1348 (1993).
- [62] I. Yamai and T. Ota, *J. Amer. Ceram. Soc.*, **76**, 487 (1993).
- [63] K.V. Govindan Kretty, P. Asuvathraman, C.K. Mathews and U.V. Varadaraju, *Mater. Res. Bull.*, **29**, 1009 (1994).
- [64] a) F. Cherkaoui, G. Villeneuve, C. Delmas and P. Hagemuller, *J. Solid State Chem.*, **65**, 301 (1986). b) C. Jäger, S. Barth and A. Feltz, *Chem. Phys. Lett.*, **154**, 45 (1989).
- [65] a) C. Jäger, S. Barth, A. Feltz and G. Scheler, *Phys. Stat. Sol. (A)*, **102**, 791 (1987). b) C. Jäger, G. Scheler, U. Sternberg, S. Barth and A. Feltz, *Chem. Phys. Lett.*, **147**, 49 (1988). c) C. Jäger, S. Barth and A. Feltz, *Chem. Phys. Lett.*, **150**, 503 (1988).
- [66] N.J. Clayden, *Solid State Ionics*, **24**, 1171 (1987).
- [67] A. Jouanneaux, A. Verbaere, Y. Piffard, A.N. Fitch and M. Kinoshita, *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.*, **28**, 683 (1991).
- [68] C. Delmas, R. Olazcuaga, F. Cherkaoui, R. Brochu and G. Le Flem, *C. R. Acad. Sci.*, **287**, 169 (1978).
- [69] a) A. El Jazouli, J.L. Soubeyroux, J. M. Dance and G. Le Flem, *J. Solid State Chem.*, **65**, 351 (1986); b) C. Delmas, F. Cherkaoui, A. Nadiri and P. Hagemuller, *Mater. Res. Bull.*, **22**, 631 (1987); c) G. Le Pollès, A. El Jazouli, R. Olazcuaga, J. M. Dance, G. Le Flem and P. Hagemuller, *Mater. Res. Bull.*, **22**, 1171 (1987).
- [70] O. Tillement, J.C. Couturier, J. Angenault and M. Quarton, *Solid. State Ionics*, **48**, 249 (1991).
- [71] S. Austin, O. Tillement, and M. Quarton, *Mater. Res. Bull.*, **27**, 1015 (1992).
- [72] A. Serghini, R. Brochu, M. Ziyad and J.C. Vedrine, *J. Alloys Comp.*, **188**, 60 (1992).
- [73] R. Brochu, A. Lamzibri, A. Aadane, S. Arsalane and M. Ziyad, *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.*, **28**, 253 (1991).

- [74] A. Leclaire, M.M. Borel, A. Grandin and B. Raveau, *Mater. Res. Bull.*, **26**, 207 (1991).
- [75] a) M. Alami, R. Brochu, J.L. Soubeyroux, P. Gravereau, G. Le Flem and P. Hagemuller, *J. Solid State Chem.*, **90**, 185 (1991). b) M.P.Carrasco, M.C. Guillem and J. Alamo, *Mater. Res. Bull.*, **28**, 793 (1993).
- [76] S. Barth, R. Olazcuaga, P. Gravereau, G. Le Flem and P. Hagemuller, *Mater. Lett.*, **16**, 96 (1993).
- [77] a) P.G. Komorowski, S.A. Argyropoulos, R.G.V. Hancock, J. Gulens, P. Taylor, J.D. Canaday, A.K. Kuriakose, T.A. Wheat and A. Ahmad, *Solid State Ionics*, **48**, 295 (1991). b) J. Gulens, B.W. Hildebrandt, J.D.Canaday, A.K. Kuniakose, T.A. Wheat and A. Ahmad, *Solid State Ionics*, **35**, 165 (1989).
- [78] Y. Li, J. Monteith and M.S. Whittighan, *Solid State Ionics*, **46**, 337 (1991).
- [79] a) N.A. Dhas and K.C. Patil, *J. Mater. Chem.* **4**(3), 491 (1994). b) C.S. Hong, P. Ravindranathan, D.K. Agrawal and R. Roy, *J. Mater. Res.*, **9**, 2398 (1994).
- [80] a) H. Hosono, Z. Zhang and Y. Abe, *J. Am. Ceram. Soc.*, **72**(9), 1587 (1989). b) H. Hosono, Y. Sakai and Y. Abe, *J. Non-Cryst. Solids*, **139**, 90 (1992). c) S. Krimi, I. Mansouri, A. El Jazouli, J.P. Chaminade, P. Gravereau and G. Le Flem, *J. Alloys Comp.*, **188**, 120 (1992).
- [81] A. Martínez, J.M. Rojo, J.E. Iglesias, J. Sanz and R.M. Rojas, *Chem. Mater.*, **6**, 1790 (1994).
- [82] J. Angenault, J.C. Couturier, J.P. Souron, D. Siliqi and M. Quarton, *J. Mater. Sci. Lett.*, **11**, 1705 (1992).
- [83] J.L. Rodrigo and J. Alamo, *Mater. Res. Bull.*, **26**, 475 (1991).
- [84] a) J.L. Rodrigo, P. Carrasco and J. Alamo, *Mater. Res. Bull.*, **24**, 611 (1989). b) M.P. Carrasco, M.C. Guillem and J. Alamo, *Mater. Res. Bull.*, **27**, 603 (1992). c) J. Alamo and J.L. Rodrigo, *Mater. Res. Bull.*, **27**, 1091 (1992). d) M.P. Carrasco, M.C. Guillem and J. Alamo, *Mater. Res. Bull.*, **28**, 547 (1993).
- [85] D-M. Liu, *J. Mater. Sci.*, **28**, 6353 (1993).
- [86] I. Yamai and T. Ota, *J. Am. Ceram. Soc.*, **75**(8), 2276 (1992).

- [87] H. Hosono, K. Imai and Y. Abe, *J. Non-Cryst. Solids*, **162**, 287 (1993).
- [88] a) H. Hosono, F. Tsuchitani, Y. Abe and M. Maeda, *J. Mater. Res.*, **9**(3), 755 (1994).  
b) H. Hosono and Y. Abe, *Mater. Res. Bull.*, **29**(11), 1157 (1994).
- [89] A.R. West, "Solid State Chemistry and its Applications", **Cap. 2, 10**, John Wiley & Sons, New York, 1984.
- [90] a) R. Roy, *J. Solid State Chem.*, **111**, 11 (1994). b) M. Epple, *J. Thermal Anal.*, **42**, 559 (1994).
- [91] C.N.R. Rao and J. Gopalakrishnan, "New Directions in Solid State Chemistry", **Cap. 3, 8**, Cambridge University Press, Cambridge, 1989.
- [92] D. Segal, "Chemical Synthesis of Advanced Ceramic Materials", Cambridge University Press, Cambridge, 1989.
- [93] a) C.N.R. Rao and J. Gopalakrishnan, *Acc. Chem. Res.*, **20**, 228 (1987).  
b) C.D. Chandler, C. Roger and M.J. Hampden-Smith, *Chem. Rev.*, **93**, 1205 (1993).
- [94] R. Roy, *Science*, **238**, 1664 (1987).
- [95] F.M. Doyle, *JOM*, **43**, 43 (1991).
- [96] D.R. Ulrich, *C&EN*, 28 (1990).
- [97] P.A. Lessing, *Ceram. Bull.*, **68**, 1002 (1989).
- [98] a) J. Maier, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **32**, 313 (1993); b) J. Maier, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **32**, 528 (1993).
- [99] R. Schöllhorn, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl. (Adv. Mater.)*, **27**, 1392 (1988).
- [100] a) J. Livage, *J. Solid State Chem.*, **64**, 322 (1986). b) J. Livage, M. Henry and C. Sanchez, *Prog. Solid St. Chem.*, **18**, 259 (1988). c) J. Livage, P. Barboux, M.T. Vandenborre, C. Schmutz and F. Taulelle, *J. Non-Cryst. Solids*, **147&148**, 18 (1992).
- [101] G. Guzmán, M.A. Aegerter, P. Barboux and J. Livage, *J. Mater. Sci.*, **28**, 6510 (1993).
- [102] E. Matijevic, *Acc. Chem. Res.*, **14**, 22 (1981).
- [103] a) A.J.G. Zarbin and O.L. Alves, *J. Mater. Chem.*, **4**, 389 (1994). b) A.J.G. Zarbin and O.L. Alves, *J. Mater. Sci. Lett.*, **13**, 607 (1994).
- [104] L.N. Marquez, S.W. Keller and A.M. Stacy, *Chem. Mater.*, **5**, 761 (1993).

- [105] A. K. Kijowski, S. Komarneni, D. Agrawal and R. Roy, *Mater. Res. Bull.*, **23**, 1177 (1988).
- [106] a) M. Barj, H. Perthuis and Ph. Colomban, *Solid State Ionics*, **9/10**, 845 (1983). b) M. Barj, H. Perthuis and Ph. Colomban, *Solid State Ionics*, **11**, 157 (1983).
- [107] A. Clearfield and J.A. Stynes, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **26**, 117 (1964).
- [108] a) J.M. Siqueira Jr., "Química do Estado Sólido: Contribuição ao Estudo da Fase  $\gamma$ -Zr(HPO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>" (Tese de Mestrado), IQ/UNICAMP, Campinas, 1990. b) J.M. Siqueira Jr., O.L. Alves, J.F. Valente Filho e O. Teschke, *Anais do 9º CBECIMAT*, vol. 2, pg. 882 (1990)
- [109] a) D.E. Harrison, H.A. McKinstry and F.A. Hummel, *J. Am. Ceram. Soc.*, **37**, 277 (1954). b) M. Chaunac, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 424 (1971).
- [110] a) R. Rubin and P. Tarte, *Spectrochim. Acta*, **23A**, 1815 (1967). b) E. M. Levin and R.S. Roth, *J. Solid State Chem.*, **2**, 250 (1970). c) S. Oyetola, A. Verbaere, D. Guyomard, M.P. Crosnier, Y. Piffard and M. Tournoux, *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.*, **28**, 23 (1991).
- [111] a) S. Oyetola, A. Verbaere, D. Guyomard, Y. Piffard and M. Tournoux, *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.*, **26**, 175 (1989). b) Z.S. Teweldemedhin, K.V. Ramanujachary and M. Greenblatt, *Mater. Res. Bull.*, **28**, 427 (1993). c) F.M.S. Garrido and O.L. Alves, *Resumos da 16ª Reunião Anual da SBQ*, QI-130 (1993).
- [112] a) R.S. Roth, A.D. Wadsley and S. Andersson, *Acta Cryst.*, **18**, 643 (1965). b) A. Benabbas, M.M. Borel, A. Grandin, A. Leclaire and B. Raveau, *Acta Cryst.*, **C47**, 849 (1991)
- [113] a) K. Ivon, W. Jeitscho and E. Parthé, *Computer Program "Lazy Pulverix"*. Geneva (1977). b) K. Ivon, W. Jeitscho and E. Parthé, *J. Appl. Crystallogr.*, **10**, 73 (1977).
- [114] Powder Diffraction File, set 37-384, Ed. JCPDS International Center for Diffraction Data, Pennsylvania, USA.
- [115] Powder Diffraction File, set 33-1312, Ed. JCPDS International Center for Diffraction Data, Pennsylvania, USA.

- [116] a) V. Vesely and V. Pekarek, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **25**, 697 (1963). b) S.E. Horsley, D.V. Nowell and D.T. Stewart, *Spectrochim. Acta*, **30A**, 535 (1974).
- [117] Ph. Colomban and A. Novak, *J. Mol. Struct.*, **198**, 277 (1989).
- [118] D. Dollimore, S.E. Horsley, N.J. Manning and D.V. Nowell, *Proc. 4th ICTA, Akad. Kiadó, Budapest*, vol. **1**, p. 647, 1975.
- [119] a) A. Rulmont, R. Cahay, M. Liegeois-Duyckaerts and P. Tarte, *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.*, **28**, 207 (1991). b) A. Rulmont, P. Tarte and J.M. Winand, *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.*, **28**, 1021 (1991).
- [120] a) J.M. Jehng and I.E. Wachs, *Chem. Mater.*, **3**, 100 (1991). b) J.M. Jehng and I.E. Wachs, *J. Raman Spectrosc.*, **22**, 83 (1991).
- [121] a) G.I. Deulin, R.B. Dushin and V.N. Krylov, *Russ. J. Inorg. Chem. (Engl. Trans.)*, **24**, 1291 (1979). b) G.T. Stranford and R.A. Condrate *J. Solid State Chem.*, **85**, 326 (1990).
- [122] A. Clearfield, in "Inorganic Ion Exchange Materials" (A. Clearfield, ed), **Cap. 1**, CRC Press Inc., Boca Raton, 1982.
- [123] P. Tarte, A. Rulmont and C.M. Ansay, *Spectrochim. Acta*, **42A**, 1009 (1986).
- [124] M.E. Medeiros and O.L. Alves, *Termochim. Acta*, **241**, 33 (1994).
- [125] A. Clearfield and A.S. Medina, *J. Phys. Chem.*, **75**, 3750 (1971).
- [126] C. Verissimo, F.M.S. Garrido e O.L. Alves, *Anais da 18ª Reunião Anual da SBQ, QM-061* (1995).
- [127] C.A. Martinek and F.A. Hummel, *J. Amer. Ceram. Soc.*, **53**, 159 (1970).
- [128] D. Taupin, *J. Appl. Cryst.*, **6**, 380 (1973)
- [129] a) D. Louer and R. Vargas, *J. Appl. Cryst.*, **15**, 542 (1982). b) A. Boultif and D. Louer, *J. Appl. Cryst.*, **24**, 987 (1991).
- [130] A. Dager, F. Chaput, J.C. Pouxviel and J.P. Boilot, *J. Phys.*, **C8**, 455 (1985).
- [131] S.L. Suib, *Chem. Rev.*, **93**, 803 (1993).
- [132] F.M.S. Garrido and O.L. Alves, *J. Non-Cryst. Solids*, **121**, 98 (1990).
- [133] R.D. Shannon and C.T. Prewitt, *Acta Cryst.*, **25**, 925 (1969).

- [134] R.J.B. Jakeman, A.K. Cheetham, N.J. Clayden and C.M. Dobson, *J. Amer. Chem. Soc.*, **107**, 6249 (1985).
- [135] C.A. Fyfe, J.M. Thomas, J. Klinowski and G.C. Gobbi, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **22**, 259 (1983).
- [136] a) J.R. Van Wazer, *J. Am. Chem. Soc.*, **72**, 644 (1950). b) S.W. Martin, *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.*, **28**, 163 (1991)
- [137] A. Leclaire, M.M. Borel, A. Grandin and B. Raveau, *Acta Cryst.*, **C45**, 699 (1989).

# CURRICULUM VITAE

## 1. DADOS PESSOAIS

1.1 Nome: Francisco Manoel dos Santos Garrido

1.2 Cargo: Professor Assistente do IQ / UFRJ

1.3 Endereço para correspondência:

Dep. de Química Inorgânica, Instituto de Química / Universidade Federal do Rio de Janeiro,

Cid. Universitária - Ilha do Fundão / Centro de Tecnologia, Bl. A, sl. 637 / 631-A

CEP: 21945-970, C.P.: 68563 - Rio de Janeiro / RJ

Tels: (021)590-3544/3594/3694 - R: B-6 e B-0 / Telex 38404-INSQUIMICA / Fax: (021) 290-4746

1.4 Filiação: Manuel Francisco de Almeida Garrido  
Etelvina dos Santos Garrido

1.5 Nascimento: 19/08/64 - São Paulo / SP

1.6 Nacionalidade: Brasileira

## 2. FORMAÇÃO ACADÊMICA

2.1 Graduação: Universidade Estadual de Campinas

Instituto de Química - Campinas / SP

Bacharelado em Química

Período: 1982-1985

2.2 Pós Graduação: Universidade Estadual de Campinas

Instituto de Química - Campinas / SP

2.2.1 Mestrado em Química Inorgânica

**“Materiais Lamelares Formados pela Reação de  $H_3PO_3$  com Zr(IV)”**

Orientador: Prof. Dr. Oswaldo Luiz Alves

Data da defesa: julho de 1989

2.2.2 Doutorado em Química Inorgânica

**“Efeito da Reatividade de Precursores na Síntese de Fosfatos com Estrutura Tipo Nasicon”**

Orientador: Prof. Dr. Oswaldo Luiz Alves

Data da defesa: setembro de 1995

### 3. TRABALHOS PUBLICADOS

- 3.1 F.M.S. Garrido and O.L. Alves, "The Effect of the Conditions of the Treatment of Gel on the Crystallinity of the Layered Compound Zirconium (IV) Bis (Phosphite)", *Non-Cryst. Solids*, **121**, 98 - 103 (1990).
- 3.2 N. Aranha, L.B. Barbosa, F.M.S. Garrido e O.L. Alves, "Preparação e Caracterização de Vidros Contendo Metais do Grupo VB para Dispositivos de Comunicações por Fibra Óptica", *Anais do 34º Congresso Brasileiro de Cerâmica*, vol. **2**, 635 - 641 (1990).
- 3.3 F.M.S. Garrido e O.L. Alves, "Efeito das Condições de Síntese na Composição, Morfologia, Área de Superfície, Porosidade e Densidade de Fosfitos Lamelares de Zircônio (IV)", *Anais do 9º CBECIMAT*, vol. **1**, 340 - 343 (1990).
- 3.4 N. Aranha, L.C. Barbosa, F.M.S. Garrido e O.L. Alves, "Preparação e Caracterização de Vidros e Vitrocerâmicas da Família Bi-Ca-Sr-Cu", *Anais do 9º CBECIMAT*, vol. **1**, 43- 45 (1990).
- 3.5 N. Aranha, L.C. Barbosa, O.L. Alves e F.M.S. Garrido, "Vidros de Metais Pesados para Dispositivos Ópticos", *Anais do 35º Congresso Brasileiro de Cerâmica e III Iberoamericano de Cerâmica, Vidrio y Refractários*, vol. **2**, 808 - 817 (1991) - Menção Honrosa da ABC.
- 3.6 J.A. Medeiros Neto, L.C. Barbosa, O.L. Alves and F.M.S. Garrido, "Preparation and Characterization of Borosilicate Glasses Containing the Semiconductor Phase  $CdTe_xS_{(1-x)}$ ", in "Glasses for Electronic Applications", *Ceramic Transaction*, **20**, 161 - 170 (1991).
- 3.7 S.M. Medeiros, J. Mendes Filho, J.C.P. de Oliveira, R.R. dos Reis, F.M.S. Garrido and O.L. Alves, "Synthesis and Hyperfine Interactions of the Amine Intercalates of  $FeOCl$ ", *Hyperfine Interactions*, **66**, 279 - 284 (1991).
- 3.8 F.M.S. Garrido e O.L. Alves, "Síntese e Caracterização de Fosfatos Mistos de M(IV) e M(V) com Estrutura do Tipo Nasicon", *Anais do 10º CBECIMAT*, vol. **1**, 105 - 108 (1993).
- 3.9 F.M.S. Garrido and O.L. Alves, "Preparation of Zr (IV) / Nb (V) Nasicon Like Phosphates by a Sol-Gel Method", *J. Sol-Gel Sci. Techn.*, **2**, 421-425 (1994).
- 3.10 O.L. Alves, F.M.S. Garrido and J.M. Siqueira Jr., "Crystallinity and Heat Treatment Effects on the Internal Vibrations Modes of Water in Zirconium(IV) bis(hydrogenphosphate) Monohydrate". (em preparação)

### 4. COMUNICAÇÕES EM CONGRESSOS NACIONAIS

(últimos 5 anos)

- 4.14 N. Aranha, L.C. Barbosa, F.M.S. Garrido e O.L. Alves, "Preparação e Caracterização de Vidros Ópticos do Sistema Ternário  $Bi_2O_3 - CdO - GeO_2$ ", *Resumos do XIII Encontro Nacional de Física da Matéria Condensada - Caxambú / MG* (1990).

- 4.15 N. Aranha, L.C. Barbosa, F.M.S. Garrido e O.L. Alves, "Vidros Contendo Óxidos de Metais dos Grupos IVA e VA: Preparação e Caracterização", Resumos do XIII Encontro Nacional de Física da Matéria Condensada - Caxambú / MG (1990).
- 4.16 J.M. Siqueira Jr, F.M.S. Garrido e O.L. Alves, "Intercalação de Metais Alcalinos na Estrutura bidimensional do  $\gamma$ -ZrP: Caracterização de Fases com Diferentes Conteúdos de Íon Sódio", Resumos do XIII Encontro Nacional de Física da Matéria Condensada - Caxambú / MG (1990).
- 4.17 R.R. Reis, F.M.S. Garrido, O.L. Alves, J. Mendes Filho e J.C.P. Oliveira, "Espectroscopia Mossbauer em Intercalados de Oxidoreto de Ferro com Aminas", Resumos do XIII Encontro Nacional de Física da Matéria Condensada - Caxambú / MG (1990).
- 4.18 N. Aranha, L.C. Barbosa, F.M.S. Garrido e O.L. Alves, "Preparação e Caracterização de Vidros Contendo Metais do Grupo VB para Dispositivos de Comunicações por Fibra Óptica", Resumos do 34º Congresso Brasileiro de Cerâmica - Blumenau / SC (1990).
- 4.19 F.M.S. Garrido e O.L. Alves, "Efeito das Condições de Síntese na Cristalinidade de Materiais Lamelares de Zr (IV) com Volumosos Grupos Orgânicos Pendentes", Resumos da 13ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química - Caxambú / MG (1990).
- 4.20 M.E. Medeiros, J.M. Siqueira Jr, F.M.S. Garrido e O.L. Alves, "Intercalação de Aminas em Hidrogenofosfatos e Hidrogenoarsenatos de metais Tetravalentes Contendo Estrutura  $\alpha$  : Complementaridade das Técnicas de Raios-X e IV-TF", Resumos da 13ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química - Caxambú / MG (1990).
- 4.21 M.L. Maranhão, C.J. de Oliveira, J. Mendes Filho, J.C.P. de Oliveira, F.M.S. Garrido e O.L. Alves, "Síntese e Caracterização de Compostos de Selênio e Ferro", Resumos do VIII Encontro de Físicos do Nordeste, Mat. 11:12 (1990).
- 4.22 S.M. Medeiros, R.R. dos Reis, J.C.P. de Oliveira, O.L. Alves, F.M.S. Garrido e J. Mendes Filho, "Interações Hiperfinas em Intercalados de Oxidoreto de Ferro com Aminas", Resumos do VIII Encontro de Físicos do Nordeste, Mat. 15:12 (1990).
- 4.23 N. Aranha, L.C. Barbosa, F.M.S. Garrido e O.L. Alves, "Preparação e Caracterização de Vidros e vitrocerâmicas da Família Bi - Ca - Sr - Cu", Resumos do 9º CBECIMAT - Águas de São Pedro / SP (1990)
- 4.24 F.M.S. Garrido e O.L. Alves, "Efeito das Condições de Síntese na Composição, Morfologia, Área de Superfície, Porosidade e Densidade de Fosfitos Lamelares de Zr (IV)", Resumos do 9º CBECIMAT - Águas de São Pedro / SP (1990)
- 4.25 R.C. de Souza, J.A.C. de Paiva, P.C. Barbosa, J. Mendes Filho, A.S.B. Sombra, N. Aranha, L.C. Barbosa, F.M.S. Garrido e O.L. Alves, "Relaxação Dielétrica e Piroelétrica em Vidros do Sistema  $P_2O_5$  -  $PbO$  -  $Nb_2O_5$  -  $K_2O$ ", Resumos do XIV ENFMC, pg. 80, Caxambú, MG (1991).
- 4.26 F.M.S. Garrido e O.L. Alves, "Síntese de Fases do Tipo Nasicon Utilizando Hidrogeno- Fosfato de Zircônio (IV) Amorfo como Precursor", Resumos da 14ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, QI-026, Caxambú / MG (1991).

- 4.27 F.M.S. Garrido, J.M.P.O. Roque, L.A.B. Lima, A.C.C. Raposieras e O.L. Alves, "Síntese de Fosfatos com Estrutura do Tipo Nasicon com Diferentes Conteúdos de Na<sup>+</sup>", Resumos da 15<sup>a</sup> Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, Caxambú / MG (1992).
- 4.28 F.M.S. Garrido e O.L. Alves, "Síntese e Caracterização de Fosfatos Mistos de M(IV) e M(V) com Estrutura do Tipo Nasicon", Livro de Resumos do 10<sup>o</sup> CBECIMAT, pg. 10, Águas de Lindóia / SP (1992).
- 4.29 F.M.S. Garrido e O.L. Alves, "Comportamento Térmico de Géis Precursores de Fosfatos com Estrutura Tipo Nasicon", Resumos da 16<sup>a</sup> Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, Q1-130, Caxambú / MG (1993).
- 4.30 F.M.S. Garrido, C. Veríssimo, J.M. Siqueira Jr. e O.L. Alves, "Troca Iônica em Fosfatos Lamelares: Um Método Alternativo para a Preparação de Materiais", Livro de Resumos do 5<sup>o</sup> Encontro Regional de Química - Rio de Janeiro / RJ, pg. 54 (1993).
- 4.31 F.M.S. Garrido e O.L. Alves, "Preparação de Fosfatos Mistos Bi(III) / Zr(IV) pelo Método Sol-Gel", Resumos da 17<sup>a</sup> Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, Caxambú / MG (1994).
- 4.32 A.R. Custódio, F.M.S. Garrido e O.L. Alves, "Estudo do <sup>31</sup>P em Materiais Lamelares da Família  $\alpha$ -ZrP através da Espectroscopia RMN de Alta e Baixa Resolução", Resumos da 17<sup>a</sup> Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, Caxambú / MG (1994).
- 4.33 A.J.G. Zarbin, A.Galembeck, F.M.S. Garrido, J.M. Siqueira Jr. e O.L. Alves, "Obtenção de Pequenas Partículas de Semicondutor em Matrizes Cristalinas", Resumos da 17<sup>a</sup> Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, Caxambú / MG (1994).
- 4.34 C. Veríssimo, F.M.S. Garrido e O.L. Alves, "Utilização de Fases Lamelares na Preparação de Materiais Com Estrutura Tipo Nasicon: Influência do Íon Sódio", Anais da 18<sup>a</sup> Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, QM-061, Caxambú / MG (1995).

## 5. COMUNICAÇÕES EM CONGRESSOS INTERNACIONAIS

- 5.1 F.M.S. Garrido e O.L. Alves, The Effect of Gel Treatment Conditions on the Crystallinity of Layered Compound Zirconium(IV) Bis(Phosphite), Proceedings of 5th International Workshop on Glasses and Ceramics From Gels Rio de Janeiro/RJ (1989).
- 5.2 J.C.P. de Oliveira, J. Mendes Filho, F.E.A. Melo, J.E.C. Moreira, F.M.S. Garrido and O.L. Alves, "Synthesis and Characterization of Fe<sup>2+</sup> and Fe<sup>3+</sup> Selenates", Proceedings of Latin American Conf. on the Appl. of Mossbauer Effect, Havana, Cuba (1990).
- 5.3 S.M. Medeiros, J. Mendes Filho, J.C.P. de Oliveira, R.R. dos Reis, F.M.S. Garrido and O.L. Alves, "Synthesis and Hyperfine Interactions of the Amine Intercalates of FeOCl", Proceedings of Latin American Conf. on Appl. of Mossbauer Effect, Havana, Cuba (1990).

- 5.4 J.A. Medeiros Neto, L.C. Barbosa, F.M.S. Garrido and O.L. Alves, "Preparation and Characterization of Borosilicate Glasses Containing the Semiconductor Phase  $CdTe_xS_{1-x}$ ", Proceedings of Second International Ceramic Science & Technology Congress, Paper 22-SIIP-90C, American Ceramic Society, Orlando, Flórida (1990).
- 5.5 N. Aranha, L.C. Barbosa, O.L. Alves e F.M.S. Garrido, "Heavy Metal Glasses for Optical Devices", Resumos do III Congresso IberoAmericano de Cerâmica, Vidrio y Refractários, Belo Horizonte / MG, Brasil (1991).
- 5.6 F.M.S. Garrido and O.L. Alves, "Preparation of Zr(IV) / Nb(V) Nasicon Like Phosphates by a Sol-Gel Method", Abstracts of 7<sup>o</sup> International Workshop on Glasses and Ceramics from Gels, DP-21, Paris, França (1993).

## 6. PRÊMIOS E BOLSAS RECEBIDAS

- 6.1 Menção Honrosa concedida pela Associação Brasileira de Cerâmica, ao trabalho apresentado no XXXV Congresso Brasileiro de Cerâmica e III Congresso Ibero-Americano de Cerâmica, Vidrio y Refractários, Belo Horizonte - 1991.
- 6.2 CNPq - Bolsa de Mestrado: 1986.
- 6.3 UNICAMP - Bolsa de Incentivo Acadêmico: 1<sup>o</sup> semestre de 1987.
- 6.4 UNICAMP - Bolsa de Incentivo Acadêmico: 2<sup>o</sup> semestre de 1987.
- 6.5 CAPES - Bolsa de Mestrado: 1988.
- 6.6 CAPES, PICD - Bolsa de Doutorado: 1992-1995

Rio de Janeiro, 4 de outubro de 1995.



**Prof. Francisco Manoel dos Santos Garrido**