

Rotas de obtenção de cerâmica de niobatos de potássio

Mônica Calixto de Andrade

Pesquisadora D.Sc.

*Centro de Tecnologia Mineral, CETEM/MCT, Av. Ipê, 900, Ilha do Fundão
CEP 21941-590 - Rio de Janeiro - RJ. E-mail: mcalixto@cetem.gov.br*

Ivan Napoleão Bastos

Professor Adjunto D.Sc.

*Instituto Politécnico, IPRJ, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, UERJ, Caixa Postal 97282,
CEP 28601-970 - Nova Friburgo - RJ. E-mail: inbastos@iprj.uerj.br*

Tsuneharu Ogasawara

Professor Adjunto D.Sc.

*UFRJ/COPPE - PEMM, bloco F, sala F206 CT/UFRJ, Caixa Postal 68505, Ilha do Fundão
CEP 21945-970 - Rio de Janeiro - RJ. E-mail: ogasawat@metalmat.ufrj.br*

Resumo

Esse artigo apresenta a análise termodinâmica do ponto de vista do processamento cerâmico para a obtenção de niobatos de potássio. A análise realizada indicou as condições de pH em que seria possível produzir insusos cerâmicos fotoluminescentes por rotas de precipitação química. Para tanto foram consideradas as presenças dos elementos químicos Ca, La, K, Nb e Eu em meio aquoso à temperatura ambiente, que foram estudados considerando os parâmetros potencial e a solubilidade.

Palavras-chave: fotoluminescência, rotas de obtenção, análise termodinâmica.

Abstract

This work presents a thermodynamic analysis from ceramic processing point of view to obtain photoluminescent potassium niobate ceramic. The analysis carried out indicated the conditions of pH which the route of processing by chemical precipitation would be done. Therefore, the presence of chemical elements Ca, La, K, Nb and Eu in aqueous medium was considered on potential and solubility parameters at room temperature.

Keywords: photoluminescence, routes of obtaining, thermodynamic analysis.

1. Introdução

As mais usuais possibilidades de utilização dos niobatos decorrem de suas propriedades fotoluminescentes, de modo que muitas aplicações como armazenamento de dados por holografia são esperadas dessa classe de materiais. Além disto, uma promissora aplicação do niobato de potássio $K_4Nb_6O_{17}$ é a sua capacidade fotocatalítica, no sentido da decomposição da água em hidrogênio e oxigênio, provendo uma revolucionária maneira de geração de hidrogênio (combustível) a partir de energia luminosa (Domen, 2000 e Kim, 1993). De fato, existem relatos indicando que tanto tantalatos quanto niobatos de metais alcalinos e alcalino-terrosos, por exemplo, $Sr_2M_2O_7$ (com $M = Nb$ e Ta), com estruturas perovskitas em camadas seriam capazes de decompor eletroquimicamente a água (Kudo, 2000). A fotoquímica dessas cerâmicas aparece atraente, pois a fotoluminescência e as propriedades fotocatalíticas permitem a geração de hidrogênio a partir de água pura pela conversão da energia mecânica em energia química, isto é, o craqueamento da água promovido por ação mecano-catalítica da cerâmica.

O potássio pode ser trocado com íon Eu^{3+} no composto KNb_3O_8 , originando niobato em camadas, composto de európio-potássio dos sistemas $Eu_{x/3}K_{4-x}Nb_6O_{17} \cdot zH_2O$, $Eu_{x/3}K_{1-x}Nb_3O_8 \cdot zH_2O$ e $Eu_{x/3}K_{4-x}Ca_2Nb_3O_{10} \cdot zH_2O$, formando cerâmicas fotoluminescentes. As cerâmicas $KLaNb_2O_7$ dopadas com íons de terras raras (Eu^{3+} , Tb^{3+} ou Pr^{3+}) são exemplos de outras composições luminescentes em niobatos de potássio em camadas. Portanto existe uma perspectiva promissora para geração de energia limpa de hidrogênio a partir dessas cerâmicas.

Os precursores $K_4Nb_6O_{17}$, KNb_3O_8 e $KCa_2Nb_3O_{10}$ apresentam bandas de absorção na faixa da radiação ultravioleta (Constantino, 1998), enquanto os espectros de emissão são os seguintes: emissão azul a partir de KNb_3O_8 tanto à temperatura ambiente quanto na temperatura do nitrogênio líquido; espectros de emissão a partir de $K_4Nb_6O_{17}$ somente a baixa temperatura; transições dos

espectros de emissão quando medidos a 298K e 77K, indicando a presença de íons Eu^{3+} . Os compostos de fórmulas gerais



são produzidos a partir da troca de cátions-potássio por cátions Eu^{3+} . No caso do sistema (1), os autores notaram a presença dos cátions de terra rara em dois sítios de simetria e atribuíram esse fato à existência de duas regiões intercamadas cristalograficamente distintas do precursor $K_4Nb_6O_{17}$. No sistema (2), ocorreram dois tipos distintos de espectro de emissão à temperatura ambiente: uma luminescência azul devida à excitação da matriz e uma emissão vermelha devida à excitação direta dos cátions Eu^{3+} . O fato de a ocorrência da transição D-5(0) a F-7(0) não ter sido observada nos sistemas (2) e (3) foi tomado como uma indicação de que os cátions Eu^{3+} encontravam-se num único sítio de simetria nesses dois sistemas.

Além disso, os niobatos constituem o material conveniente para a utilização como eletrólito sólido de célula combustível a alta temperatura (SOFC), pois possuem suficiente condutividade de prótons através da estrutura cristalina (Hassan et alii, 2003).

Assim, dada a importância tecnológica dessa classe de cerâmicas, há interesse tecnológico num entendimento mais profundo do seu comportamento em meios aquosos. Com isto objetiva-se vislumbrar a possibilidade de síntese dos pós cerâmicos pelos métodos químicos a partir de soluções aquosas dos sais de seus elementos principais para se obterem insumos de elevada pureza.

A despeito de suas possíveis aplicações, relativamente poucos trabalhos têm sido publicados. Em parte, isto ocorre em função das dificuldades de se produzir esse material, que reduz sua disponibilidade (Lee et alii, 2003), ainda que seja para fins de pesquisa. Um desses métodos inclui o lento crescimento de cristais pelo método de Czochralski (Qiang et alii, 2002). A determinação de mé-

todos alternativos de obtenção dessas cerâmicas como pela rota de co-precipitação química pode representar um interessante meio de obtenção. Nesse trabalho procurou-se estudar termodinamicamente as condições de co-precipitação de niobatos juntamente com seus dopantes mais importantes, isto é, Eu , La , K e Ca .

2. Cálculo e construção dos diagramas

Os dados termodinâmicos necessários ao estudo da rota de processamento cerâmico de niobatos de potássio foram encontrados na Base de Dados Principal do Programa Aplicativo HSC Chemistry for Windows 4.0, da Outokumpu Oy (Finlândia), em sua forma licenciada ao Programa de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da COPPE/UFRJ.

Diagramas Eh-pH do sistema $La-Ca-Eu-K-Nb-H_2O$ a 25°C foram calculados para várias atividades de Nb em solução aquosa e $a_{La} = a_K = a_{Nb}$. A partir desses diagramas, pares de valores (atividade de Nb , pH) correspondentes aos limites de predominância das espécies estáveis foram extraídos e usados na construção dos diagramas atividade-pH, para o sistema aquoso aerado (isto é, aquele em equilíbrio com uma pressão de oxigênio igual a 0,21 atm, para uma pressão total do sistema igual a 1 atm). Diagramas Eh-pH e atividade-pH dos sistemas $La-Eu-K-Nb-H_2O$ e $Ca-Eu-K-Nb-H_2O$ a 25°C foram construídos para essas espécies químicas, pois representam possíveis rotas de processamento do pó cerâmico.

3. Resultados e discussão

A Figura 1 mostra o diagrama Eh-pH do sistema $La-Eu-K-Nb-H_2O$ a 25°C para $a_{La} = a_K = a_{Nb} = 1$ molar. Nela podem ser vistas as duas linhas paralelas em traço e ponto que representam:

- O limite superior de estabilidade-padrão da água líquida, isto é, do equilíbrio da água líquida com 1 atm de oxigênio gasoso.

b) O limite inferior de estabilidade-padrão da água líquida, isto é, do equilíbrio da água líquida com 1 atm de hidrogênio.

As duas linhas no diagrama Eh-pH correspondem à solução aquosa aerada, isto é, em equilíbrio com 0,21 atm de oxigênio, e descrevem todas as condições de existência de H₂O líquida a 25°C e 1 atm. As demais espécies predominantes do sistema também serão dependentes do pH de modo que podem ser previstas as regiões de ocorrência.

Na Figura 1 pode-se verificar que em solução aquosa aerada (0,21 atm de oxigênio) as espécies energeticamente favorecidas, sejam sólidos ou íons, são:

- c) Eu³⁺, La³⁺, K⁺ e Nb₂O₅ para pH < 4,7.
- d) EuO⁺, La³⁺, K⁺ e Nb₂O₅ para 4,7 < pH < 5,3.
- e) Eu(OH)₃, La³⁺, K⁺ e Nb₂O₅ para 5,3 < pH < 5,7.
- f) Eu(OH)₃, LaO⁺, K⁺ e Nb₂O₅ para 5,7 < pH < 6,0.
- g) Eu(OH)₃, LaO⁺ e KNbO₃ para 6,0 < pH < 8,0.
- h) Eu(OH)₃, La(OH)₃ e KNbO₃ para pH > 8,0.

Dessa maneira, a co-precipitação de Eu, La, Nb e K a partir da solução aquosa de seus próprios sais requererá o uso de pH > 8, condição descrita no item h. Isto pode ser mais bem visualizado na Figura 2, onde se pode notar que a faixa de pH entre 11,5 e 14 é a de maior estabilidade das espécies sólidas dos referidos elementos. Assim, nessa faixa de pH, será possível obter a recuperação máxima dos elementos a partir da solução original. A precipitação conjunta desses elementos é um fator primordial, pois, caso contrário, as cerâmicas não se nuclearão com a estequiometria desejada, perdendo as propriedades de fotoluminescência. O parâmetro pNb descreve, à semelhança do pH, o potencial de Nb, de tal modo que pNb = log [Nb].

Na Figura 3 tem-se o diagrama Eh-pH do sistema Ca-Eu-K-Nb-H₂O a 25°C para a_{Ca} = a_{Eu} = a_K = a_{Nb} = 1 molar. Em condições de solução aerada, as espéci-

es com preferência termodinâmica de ocorrência são as seguintes:

- i) Ca²⁺, Eu³⁺, K⁺ e Nb₂O₅ para pH < 4,0.
- j) CaO•Nb₂O₅, Eu³⁺ e K⁺ para 4,0 < pH < 4,9.
- k) CaO•Nb₂O₅, EuO⁺ e K⁺ para 4,9 < pH < 5,5.
- l) CaO•Nb₂O₅, Eu(OH)₃ e K⁺ para 5,5 < pH < 6,0.
- m) CaO•Nb₂O₅, Eu(OH)₃ e KNbO₃ para 6,0 < pH < 13,4.
- n) Ca(OH)₂, Eu(OH)₃ e KNbO₃ para pH > 13,4.

Finalmente, para esse sistema de espécies químicas, a co-precipitação de Ca, Nb, Eu e K a partir da solução aquosa de seus sais irá requerer o emprego de pH ajustado entre 6 e 13,4, descrita no item m. Além disto, pela dependência da solubilidade mostrada na Figura 4, percebe-se que a faixa de pH entre 11,5 e 14 é a de maior estabilidade das espécies sólidas dos quatro elementos-chaves e, portanto, onde será possível sua máxima recuperação a partir da solução de partida considerada.

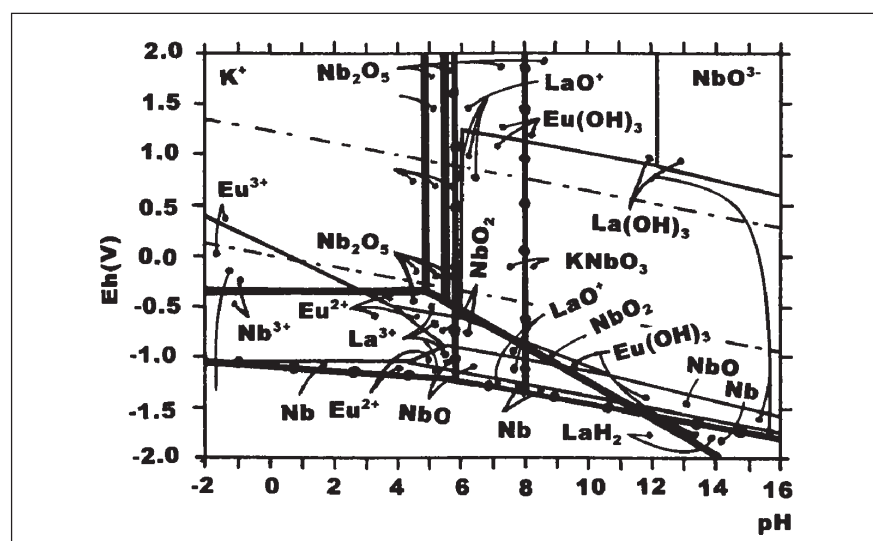


Figura 1 - Diagrama Eh-pH do sistema La-Eu-K-Nb-H₂O a 25°C para a_{La} = a_{Eu} = a_K = a_{Nb} = 1 molar.

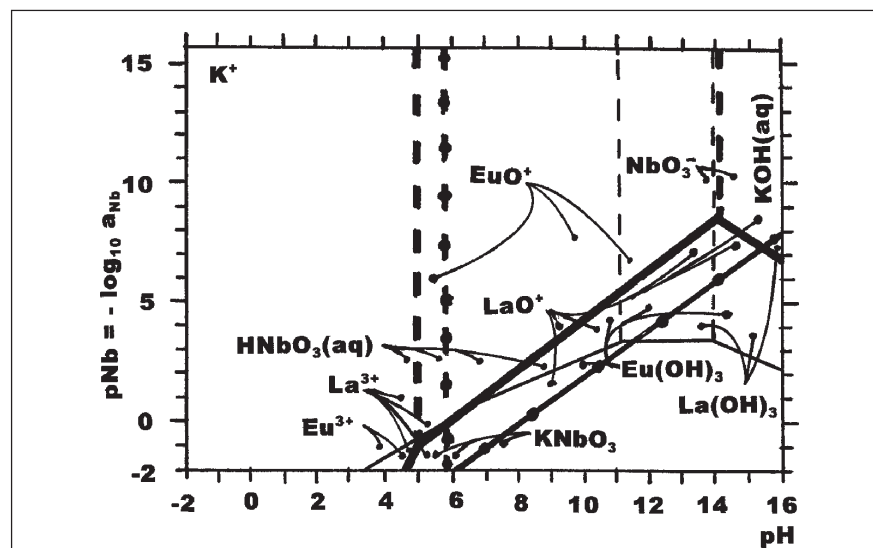


Figura 2 - Diagrama pNb-pH do sistema La-Eu-K-Nb-H₂O a 25°C para a_{La} = a_{Eu} = a_K = a_{Nb} e pressão parcial do oxigênio igual a 0,21 atm (solução aquosa aerada).

A análise termodinâmica mostrou que essas classes de niobatos de potássio dopadas com Eu podem ser obtidas por co-precipitação química a partir de soluções aquosas de seus sais. A faixa de maior recuperação nesse processamento ocorre entre pH= 11,5 e pH=14. O dopante Eu alterará as propriedades fotoluminescentes. Ressalta-se, ainda, que esse processamento pode ser realizado à temperatura ambiente, o que significa vantagens operacionais.

Após a co-precipitação, esses niobatos deverão ser secos e calcinados para se chegar ao niobato de potássio complexo, isto é, dopado. O efeito da temperatura na rota de processamento para essa dopagem terá que ser investigado experimentalmente, uma vez que não são disponíveis dados termodinâmicos de energia livre versus temperatura para esses niobatos complexos. A análise via síntese hidrotérmica desses niobatos de potássio também não pôde ser realizada pela inexistência das energias livres de formação desses niobatos complexos. A verificação experimental será, portanto, necessária e executada sem o anterior conhecimento do comportamento termodinâmico. Deve ser usada uma autoclave e nela realizando experiência de cristalização hidrotérmica, seguida das mesmas caracterizações fotoquímicas feitas no caso da co-precipitação.

4. Conclusões

A análise termodinâmica mostra que é possível sintetizar pós de niobatos de potássio complexos por co-precipitação a partir da solução aquosa de seus sais, quando se considera a presença dos íons de K, Nb, Ca e Eu em meio aquoso à temperatura ambiente.

5. Agradecimentos

Os autores agradecem ao CNPq, à CAPES, à FAPERJ, ao CETEM/MCT, à UERJ e à UFRJ pelo suporte ao trabalho realizado.

6. Referências Bibliográficas

CONSTANTINO, V. R.L., BIZETO, M.A., BRITO, H.F. Photoluminescence study of layered niobates

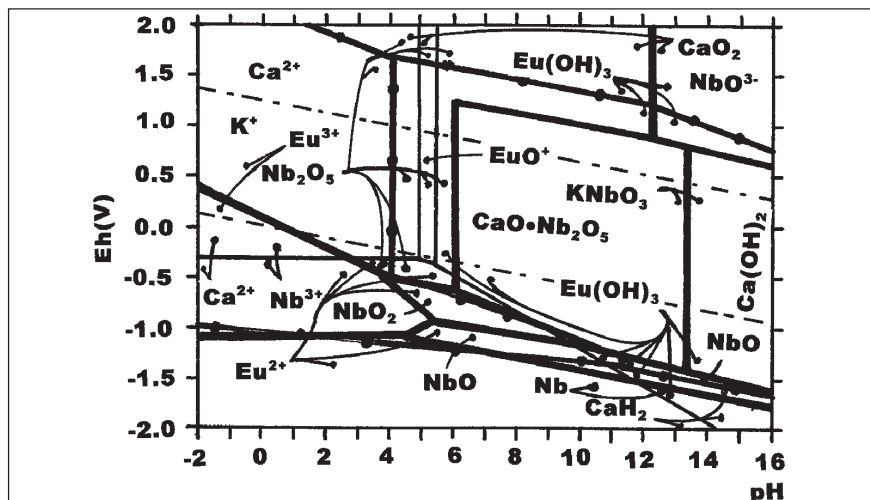


Figura 3 - Diagrama Eh-pH do sistema Ca-Eu-K-Nb-H₂O a 25°C para $a_{Ca} = a_{Eu} = a_K = a_{Nb} = 1$ molar.

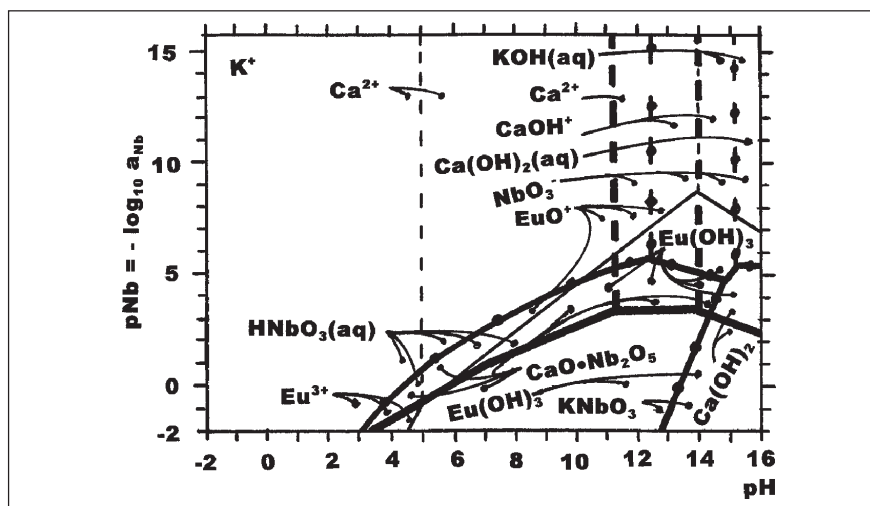


Figura 4 - Diagrama pNb-pH do sistema Ca-Eu-K-Nb-H₂O a 25°C para $a_{Ca} = a_{Eu} = a_K = a_{Nb}$ e pressão parcial do oxigênio igual a 0,21 atm (solução aquosa aerada).

- intercalated with Eu³⁺ ions. *Journal of Alloys and Compounds*, v. 278, p. 142-148, 1998.
- DOMEN, K., IKEDA, S., TAKATA, T., TANAKA, A., HARA, M., KONDO, J.N. Mechano-catalytic overall water-splitting into hydrogen and oxygen on some metal oxides. *Applied Energy*, v. 67, p. 159-179, 2000.
- HASSAN, D., JANES, S., CLASEN, R. Proton-conducting ceramics as electrode/electrolyte materials for SOFC's-part I: preparation, mechanical and thermal properties of sintered bodies. *Journal of the Ceramic Society*, v.23, p.221-228, 2003.
- KIM, Y.I., ATHERTON, S.J., BRIGHAM, E.S., MALLOUK, T.E. Sensitized layered metal-oxide-semiconductor particles for photochemical hydrogen evolution from nonsacrificial electron-donors. *Journal of Physical Chemistry*, v. 97, p. 11802-11810, 1993.
- KUDO, A., SAKATA, T. Photoluminescence of layered potassium niobates (K₄Nb₆O₁₇ and KNb₃O₈) and effects of hydration and H⁺-exchange on the luminescence properties. *Chemistry Letters*, v. 11, p. 2179-2182, 1994.
- KUDO, A., SAKATA, T. Effect of ion exchange on photoluminescence of layered niobates K₄Nb₆O₁₇ and KNb₃O₈. *Journal of Physical Chemistry*, v. 100, p. 17323-17326, 1996.
- KUDO, A., KANEKO, E. Photoluminescent properties of ion-exchangeable layered oxides, *Microporous and Mesoporous Materials*, v. 21, p. 615-620, 1998.
- KUDO, A., KATO, H., NAKAGAWA, S. Water splitting into H₂ and O₂ on new Sr₂M₂O₇ (M = Nb and Ta) photocatalyst with layered perovskite structures: Factors affecting the photocatalytic activity. *Journal of Physical Chemistry B*, v. 104, p. 571-575, 2000.
- LEE, M., LIM, K., LEE, S., PHAM, V., KITAMURA, K. Photoluminescence of terbium ions in near-stoichiometric lithium niobate. *Journal of Luminescence*, v.102-103, p.644-650, 2003.
- QIANG, L., ZHANG, H., XU, C. Photoluminescence of heavily magnesium and erbium codoped lithium niobate. *Materials Chemistry and Physics*, v.7, p.6-9, 2002.

Artigo recebido em 05/05/2003 e
aprovado em 17/12/2003.