

Estruturas Cristalinas Comuns em Cerâmicas

Prof. Dr. Ubirajara Pereira Rodrigues Filho

Ligações Químicas em Cerâmicas

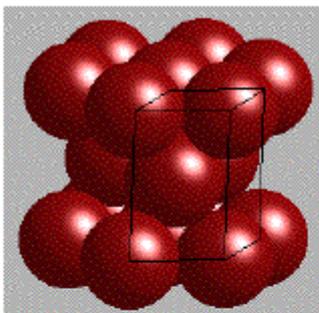
- Predominantemente Covalentes
 - BN

- Predominantemente Iônicas
 - BeO

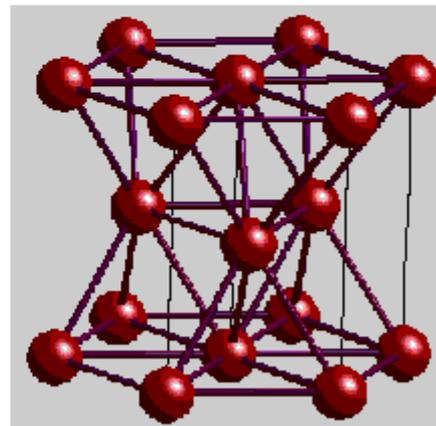
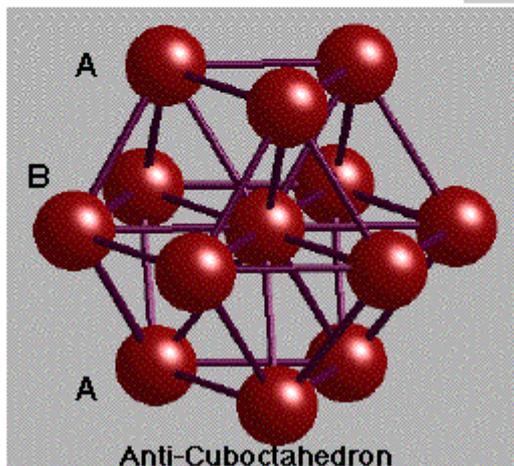
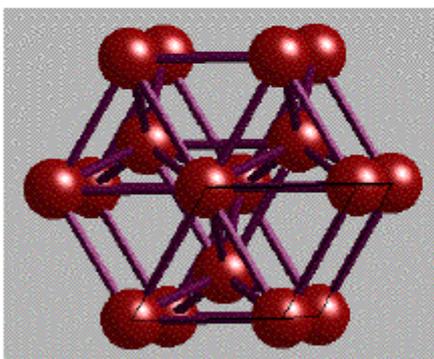
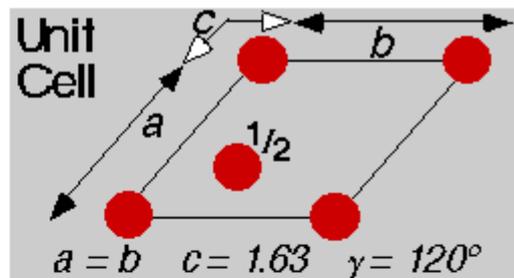
Geralmente, sólidos iônicos tendem a formar sólidos mais densamente empacotados do que sólidos covalentes. Materiais com maior caráter iônico tendem a apresentar maior coeficiente de expansão térmica do que materiais covalentes.

$$\text{Coeficiente de expansão térmica linear} = \alpha = \frac{1}{L} \frac{\partial L}{\partial T}$$

Empacotamento Hexagonal

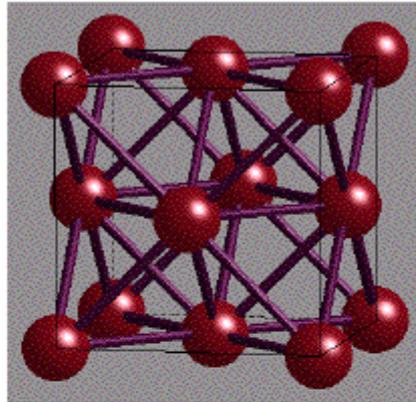


**HEXAGONAL
CLOSE-PACKING**



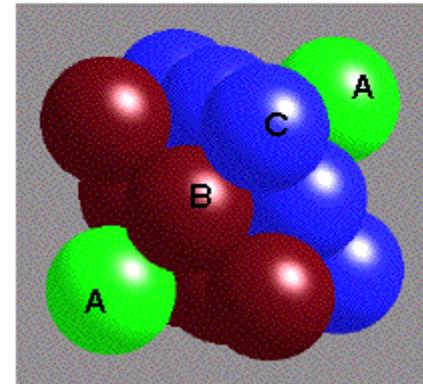
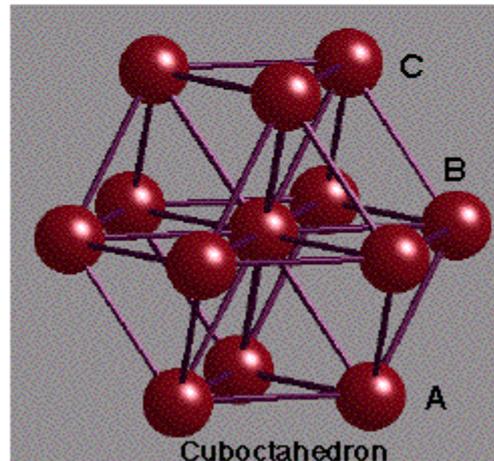
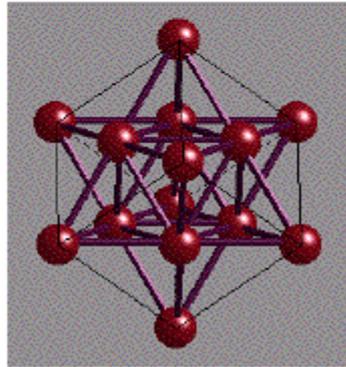
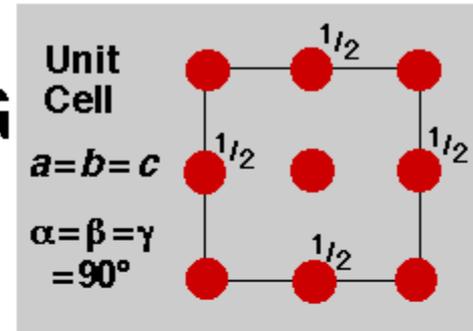
ABABAB.... repeat gives Hexagonal Close-Packing (**HCP**)
 Unit cell showing the full symmetry of the arrangement is *Hexagonal*
 Hexagonal: $a = b$, $c = 1.63a$, $\alpha = \beta = 90^\circ$, $\gamma = 120^\circ$
 2 atoms in the unit cell at $(0, 0, 0)$ and $(\frac{2}{3}, \frac{1}{3}, \frac{1}{2})$

Empacotamento Cúbico



CUBIC CLOSE-PACKING

Face-Centred Cubic
(FCC) Unit Cell



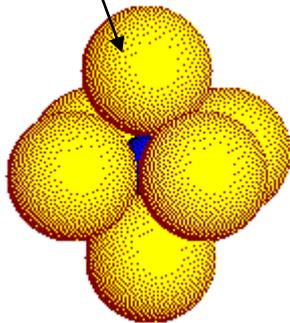
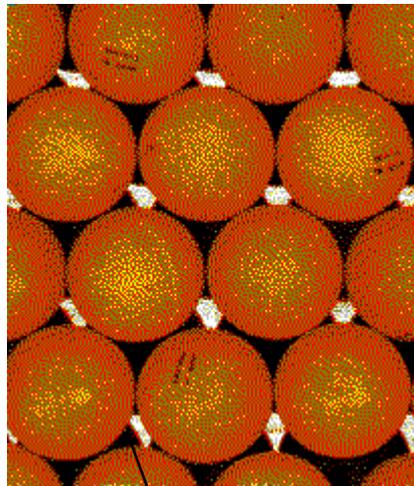
ABCABC.... repeat gives Cubic Close-Packing (**CCP**)

Unit cell showing the full symmetry of the arrangement is Face-Centred *Cubic*

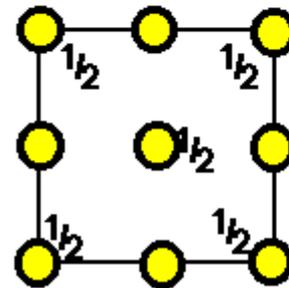
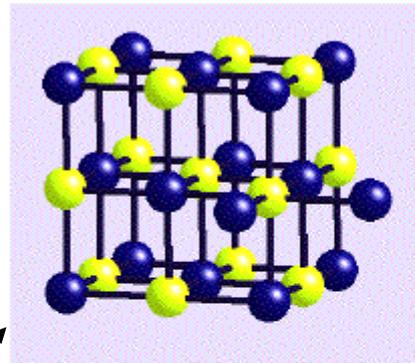
Cubic: $a = b = c$, $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$

4 atoms in the unit cell: $(0, 0, 0)$ $(0, 1/2, 1/2)$ $(1/2, 0, 1/2)$ $(1/2, 1/2, 0)$

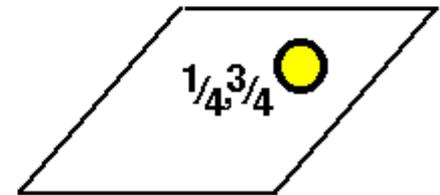
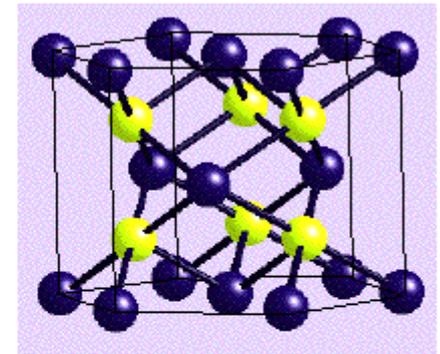
Sítios Intersticiais Octaédricos



CCP

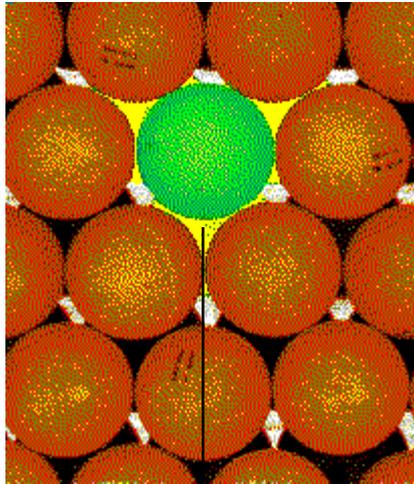


HCP

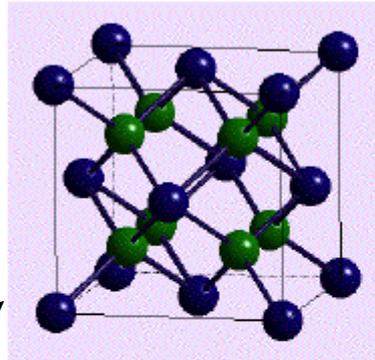


Location
of
OCTAHEDRAL
Interstitial
Holes
1 per sphere

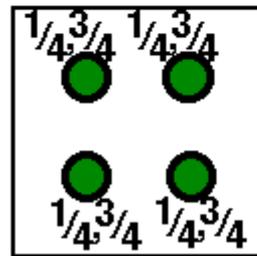
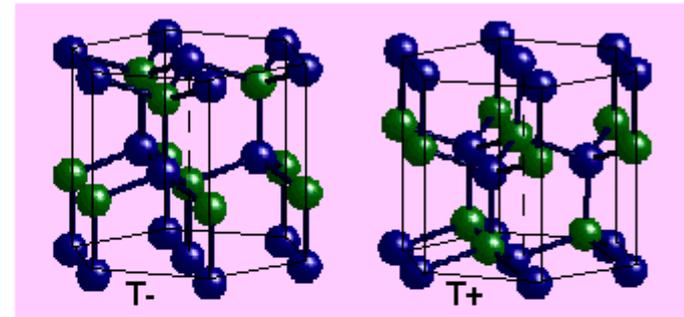
Sítios Intersticiais Tetraédricos



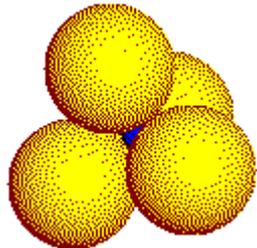
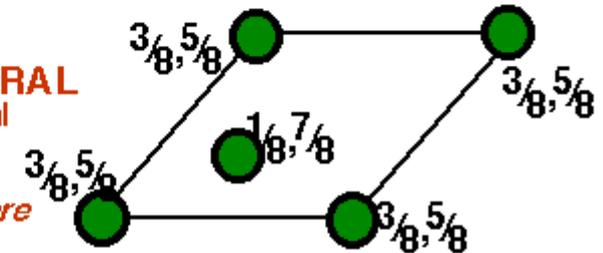
CCP



HCP



Location of
TETRAHEDRAL
Interstitial
Holes
2 per sphere



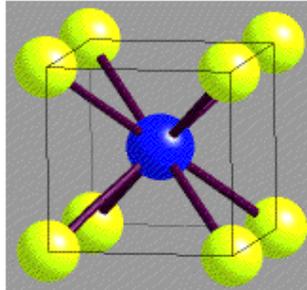
Os círculos verdes denotam a posição dos sítios, assim $\frac{1}{4}$ significa que a projeção do sítio sobre o plano representado por aquele quadrado está naquela posição dada ~~mas~~ com uma altura de $\frac{1}{4}$ do valor do vetor c da célula unitária

Razão de Raios Iônicos

Geometria dos Sítios

Limiting Radius Ratios

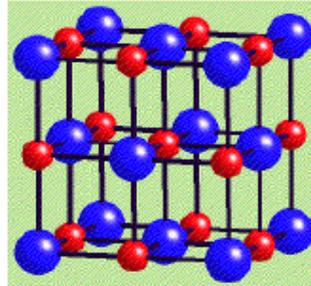
CsCl 8:8



unit cell

cell side a

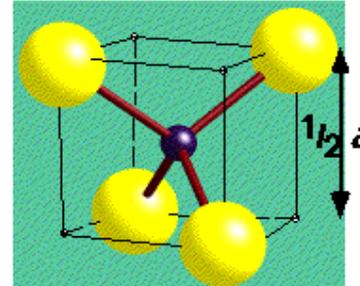
NaCl 6:6



unit cell

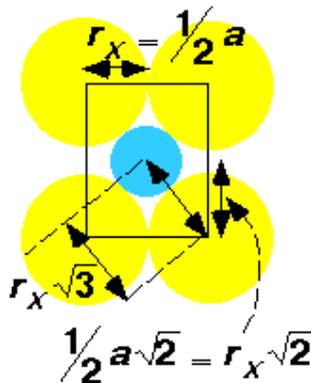
face diagonal $a\sqrt{2}$

ZnS 4:4



1/8th unit cell

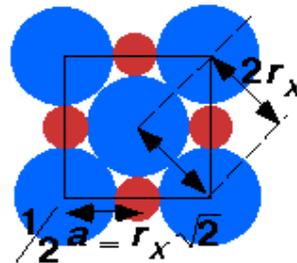
body diagonal $a\sqrt{3}$



$$r_M + r_X = r_X \sqrt{3}$$

$$r_M / r_X = \sqrt{3} - 1$$

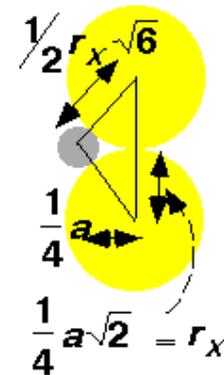
$$= 0.732$$



$$r_M + r_X = r_X \sqrt{2}$$

$$r_M / r_X = \sqrt{2} - 1$$

$$= 0.414$$



$$r_M + r_X = \frac{1}{2} r_X \sqrt{6}$$

$$r_M / r_X = \frac{1}{2} \sqrt{6} - 1$$

$$= 0.225$$

Valores limites de raio para cada número de coordenação dos cátions nos sítios

Razão Limite de Raios Iônicos

Anions nos poliedros de coordenação de cátions estão em contato entre si e com o cátion central.

Razão entre Raios Iônicos	Número de Coordenação	Estruturas Exemplo Binárias (AB)
$r_+/r_- = 1$	12	desconhecido
$1 > r_+/r_- > 0.732$	8	CsCl
$0.732 > r_+/r_- > 0.414$	6	NaCl
$0.414 > r_+/r_- > 0.225$	4	ZnS

CAUIDADO: Use estas regras como uma ferramenta para estimar a estrutura termodinamicamente mais favorável e não para explicar porque uma determinada estrutura ocorre. Veja:

http://www.chem.ox.ac.uk/icl/heyes/structure_of_solids/Lecture3/Lec3.html#anchor5

Exemplos de Raios Catiônicos e Simetrias de Sítios Intersticiais Preferidos

Table 2.1 Ionic radii of various cations

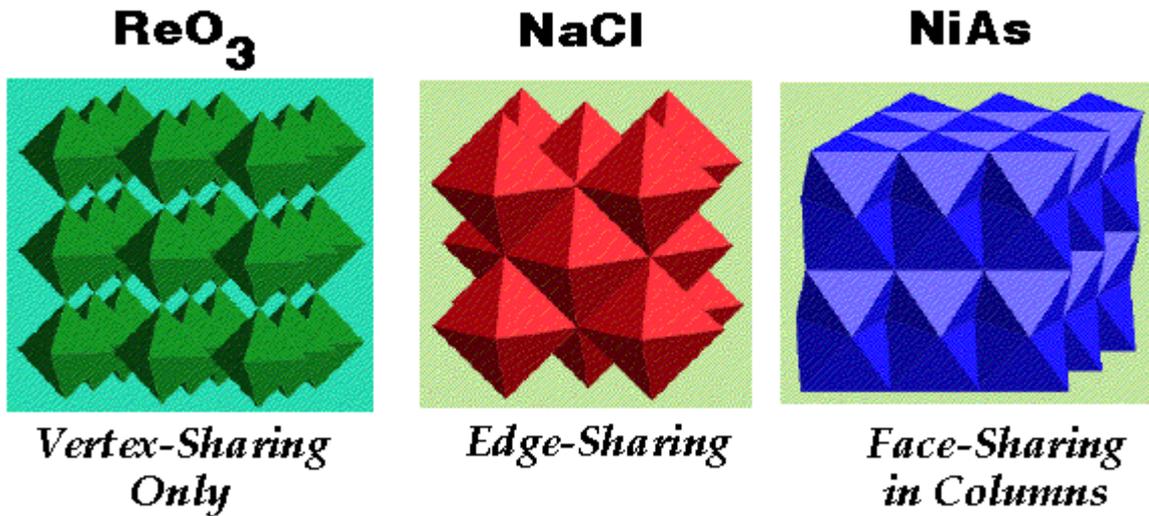
Cation	Coordination number					Notes
	3	4	6	8	12	
B ³⁺	0.21	0.22	0.211 0.216	F ₃ O ₃		
Cl ⁷⁺		0.25				
S ⁶⁺		0.29	0.306	F ₄ ³		
P ⁵⁺		0.33	0.316	O ₄ ³		
Be ²⁺		0.33				
Br ⁷⁺		0.37				
Si ⁴⁺		0.40	0.47			
Se ⁶⁺		0.40				
Mn ⁷⁺		0.44				Mn ⁴⁺ 0.57(4)
As ⁵⁺		0.44				As ⁴⁺ 0.49(4), As ³⁺ 0.55(4)
Al ³⁺		0.49	0.51			
Cr ⁶⁺		0.49				Cr ⁴⁺ 0.60(4)
(As ⁴⁺)		(0.49)				As ⁵⁺ 0.44(4)
Ge ⁴⁺		0.50	0.53			
(Cu ³⁺)			0.54			Cu ²⁺ 0.72(6)
Tc ⁷⁺		0.53	0.56			
As ³⁺		0.55	(0.57)	0.563	F ₆ ⁴	As ⁴⁺ 0.49(4), As ⁵⁺ 0.44(4)
Fe ⁴⁺		(0.57)	0.58	0.580	O ₆ ⁴	Fe ³⁺ 0.64(6)
V ⁵⁺		0.56	0.59			V ⁴⁺ 0.66(6), V ³⁺ 0.74(6)
Mn ⁴⁺		(0.57)	0.60			Mn ⁷⁺ 0.44(4), Mn ³⁺ 0.70(6)
(Ni ³⁺)		(0.57)	(0.60)			Ni ²⁺ 0.69(6)
W ⁶⁺		0.59	0.62			W ⁴⁺ 0.72 (6)
Ga ³⁺		0.59	0.62			
Mo ⁶⁺		0.59	0.62			
Sb ⁵⁺		0.59	0.62			Sb ⁴⁺ 0.69(6)
(Cr ⁴⁺)		(0.60)	(0.63)			Cr ⁶⁺ 0.49(4), Cr ³⁺ 0.69(6)
Co ³⁺		(0.60)	0.63			Co ²⁺ 0.72(6)
Fe ³⁺		(0.61)	0.64			Fe ⁴⁺ 0.58(6), Fe ²⁺ 0.74(6)
Pd ⁴⁺			0.65			Pd ²⁺ 0.80(6)
Pt ⁴⁺			0.65			Pt ²⁺ 0.80(6)
Mg ²⁺		(0.62)	0.66			
(V ⁴⁺)			(0.66)			V ⁵⁺ 0.59(6), V ³⁺ 0.74(6)
Ru ⁴⁺			0.67			Ru ²⁺ 0.91(6), Ru ³⁺ 0.80(6)
Ta ⁵⁺			0.68			
Ti ⁴⁺		(0.64)	0.68			Ti ³⁺ 0.76(6)
Li ⁺		(0.64)	0.68			
Rh ³⁺			0.68			Rh ²⁺ 0.83(6)
(Sb ⁴⁺)			0.69			Sb ⁵⁺ 0.62(6), Sb ³⁺ 0.76(6)
Nb ⁵⁺			0.69			Nb ⁴⁺ 0.74(6)
Ni ²⁺		(0.65)	0.69			Ni ³⁺ 0.60(6)
Cr ³⁺		(0.65)	0.69			Cr ⁴⁺ 0.60(4), 0.63(6)
Mn ³⁺		(0.65)	0.70			Mn ⁴⁺ 0.60(6), Mn ²⁺ 0.80(6)

Table 2.2 Coordination numbers of cations in various oxide crystals

Oxide	Cation radius (Å)	Coordination number anticipated from the ionic radius	Actual coordination number	Deviation of ionic radius from the ideal radius	Notes
BeO	0.33 (4)	4	4	+0.014	Hint of sp^2
MgO	0.66 (6)	6	6	+0.08	Tends to have tetrahedral coordination in spinel. Has the highest melting point for divalent cation oxides
CaO	0.99 (6)	6 (8)	6 (8)	+0.41	Tends to form peroxide, CaO_2
SrO	1.16 (6)	8	6	+0.58	Tends to form peroxide, SrO_2
BaO	1.43 (6)	12	6	+0.85	Tends to form peroxide, BaO_2
NiO	0.69 (6)	6	6	+0.11	d sp mixed orbitals and octahedrally coordinated ($d^8 = t^6e^2$)
CoO	0.72 (6)	6	6	+0.14	$d^2 sp^3$ mixed orbitals, octahedrally coordinated (tetrahedrally coordinated in spinels $d^7 = e^4t^3$)
ZnO	0.74 (6)	6	4	+0.424	sp^3 mixed orbitals
B_2O_3	0.21 (3)	3	3 (4)	-0.006	Tetrahedral coordination with Na_2O
Al_2O_3	0.51 (6) 0.49 (4)	4 (6)	6 (4)	-0.07 (6) +0.174 (4)	Octahedrally coordinated in α -alumina, but has unequal Al-O distances. Coordinated octahedrally and tetrahedrally in transition type polymorphs such as γ -alumina
Bi_2O_3	0.96 (6) 1.00 (8)	6	(8) 8 ~ 2	-0.026 (8) +0.38 (6)	Has CaF_2 (8) structure
SiO_2	0.40 (4)	4	4	0.084	sp^3 mixed orbital and tetrahedral coordination
TiO_2	0.68 (6)	6	6	0.10	
ZrO_2	0.79 (6) 0.82 (8)	6	8	+0.21 (6) -0.206 (8)	Has unequal Zr-O distances in ZrO_2 . CaO and Y_2O_3 are added to stabilize the cubohedral coordination
ThO_2	1.06 (8)	8	8	+0.034	Has the highest melting point in oxides

H. Yanagida, K. Koumoto, M. Miyayama. The Chemistry of Ceramics. Wiley and Mazuren.1996. 1st ed. Pgs. 14 a 18.

Conexão de Poliedros



←
Maior Estabilidade

Estruturas Cristalinas Mais Comuns

- Cerâmicas Binárias (A_aX_x)
 - Composto A:X 1:1
 - Composto A:X 1:2
 - Composto A:X 2:3
- Cerâmicas Ternárias
 - Composto AB_2X_4
 - Compostos ABX_3
- Silicatos

Composto A:X 1:1

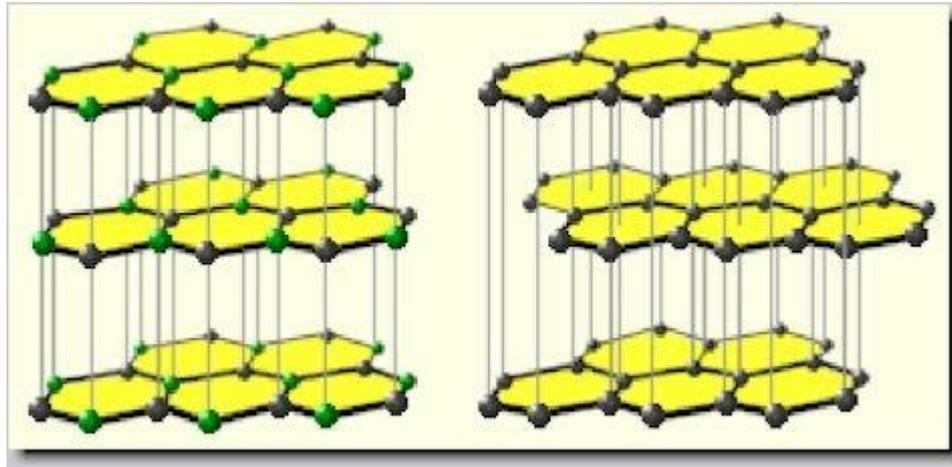
- Número de Coordenação 3

- O h-BN e a grafite pertencem a este grupo, estas estruturas consistem de uma rede 2D de hexágonos. Os planos hexagonais forma lamelas que interagem entre si via ligações de van der Waals. Conseqüentemente estes materiais apresentam baixo atrito quando forçamos o deslocamento das placas e portanto podem ser usados como lubrificantes sólidos.

Curiosidade:

h-BN pode ser preparado na forma de fibras, com morfologia similar às fibras de carbono, sendo algumas vezes chamado de fibras de carbono brancas. Os dois principais métodos de síntese são a decomposição térmica de fibras extrudadas de borazina com adição de B_2O_3 a $1800^\circ C$ sob atmosfera de nitrogênio e a decomposição térmica de fibras de celulose impregnadas com ácido bórico e tetraborato de amônio sob atmosfera de amônia a nitrogênio acima de $1000^\circ C$.

Estrutura h-BN vs Grafite



	IDEALUBE™ BN Lubricants	Graphite	MoS₂	PTFE
Color flexibility	****	0	0	****
Thermal conductivity	****	***	*	0
Electrical insulation	****	0	0	****

****-Very High

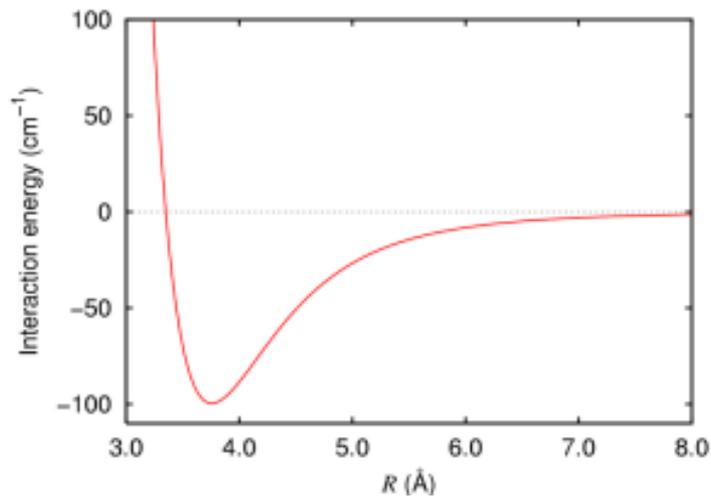
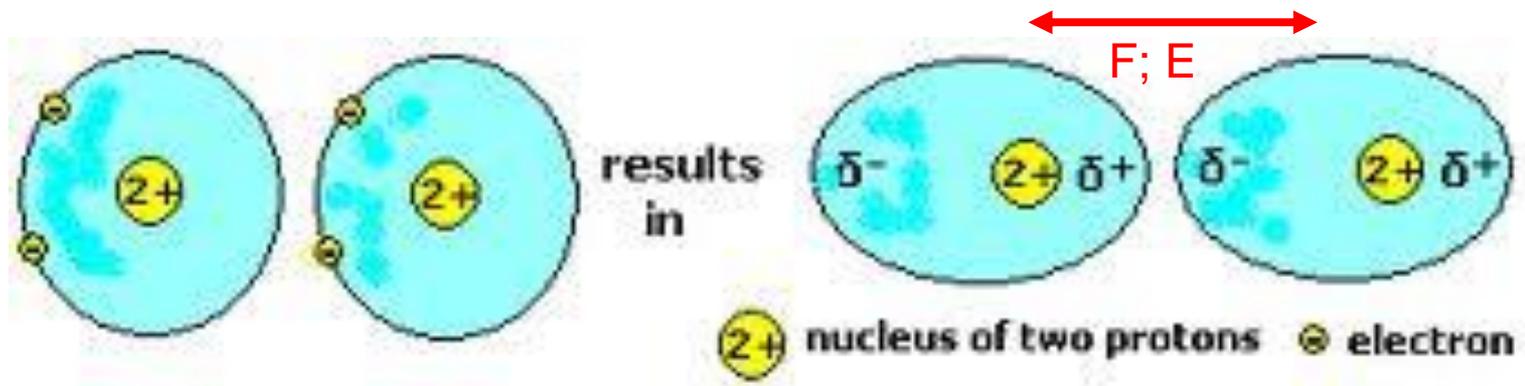
***- High UPRF

*- Average

*- Low

0- None

Natureza das Forças Intermoleculares entre as Lamelas



O perfil da energia de interação entre dois átomos de argônio (Ar) é dado ao lado.

O mínimo no gráfico representa a distância média de equilíbrio, ou seja, a distância onde as forças de London são mais fortes que as forças repulsivas e mantém o par Ar-Ar unido, sem formar uma ligação química.

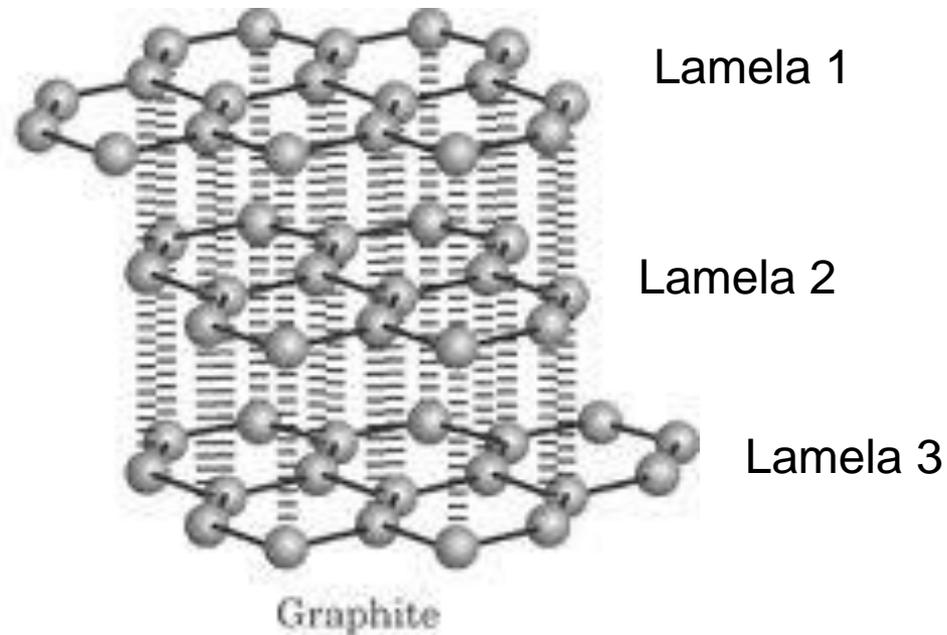
Forças de London

- Tipo dipolo induzido-dipolo induzido
 - Mais importante para moléculas apolares e gases atômicos e seus clusters. Ex: Ar-Ar; CH₄-CH₄; C₆H₆-BH₃
 - Forças de London

$$E^{(2)} \approx -\frac{3}{2} \left\{ \frac{\Delta_A \Delta_B}{\Delta_A + \Delta_B} \right\} \left\{ \frac{\alpha'_A \alpha'_B}{R^6} \right\}; \text{ se } \frac{2R}{c} \ll \frac{\Delta}{\eta} \text{ curta distância}$$

$$E^{(2)} \approx -\frac{23\eta c}{4\pi} \left\{ \frac{\alpha'_A \alpha'_B}{R^7} \right\}; \text{ se } \frac{2R}{c} \gg \frac{\Delta}{\eta} \text{ longa distância}$$

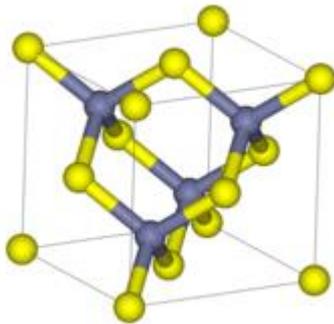
Forças de London (van der Waals) entre as Lamelas de Grafite



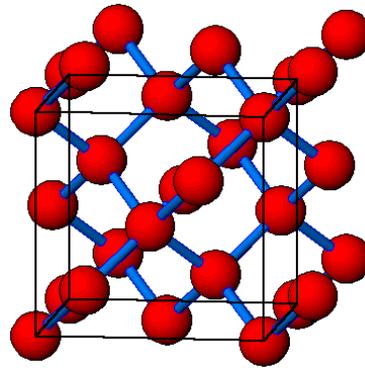
A:X 1:1

Número de Coordenação 4

- Estrutura com ânions no empacotamento CCP e cátions preenchendo a metade dos sítios intersticiais tetraédricos
 - Estrutura do tipo β -ZnS (blenda de Zn ou esfalerita)
 - Ex.: Diamante, c-BN ou z-BN, β -ZnS, AgI e β -SiC

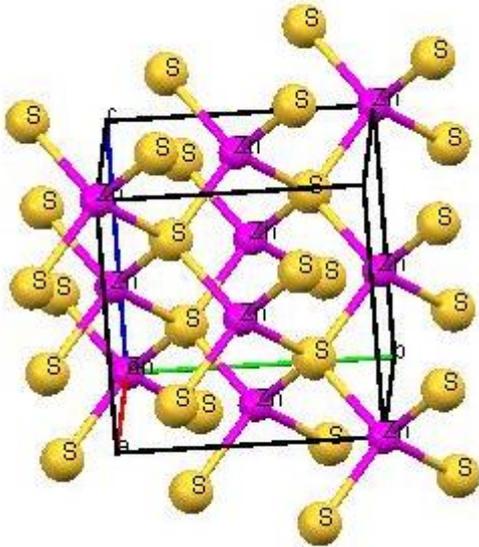


β -ZnS

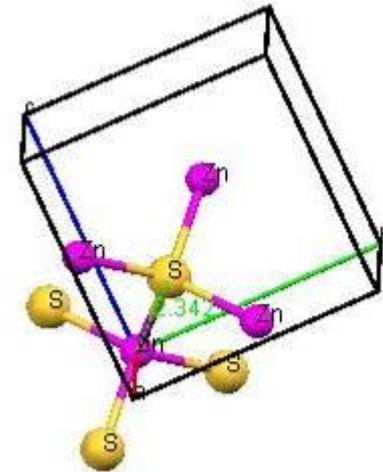


Diamond, Si, Ge ou α -Sn

Esfarelita



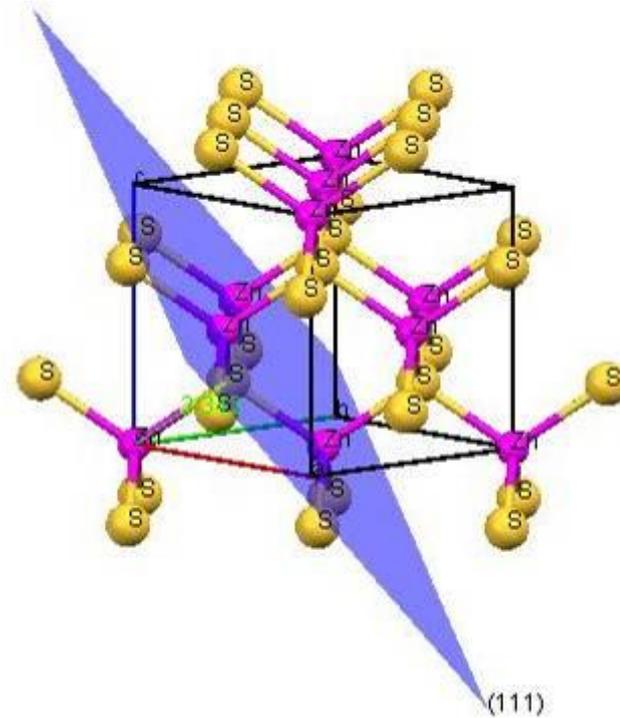
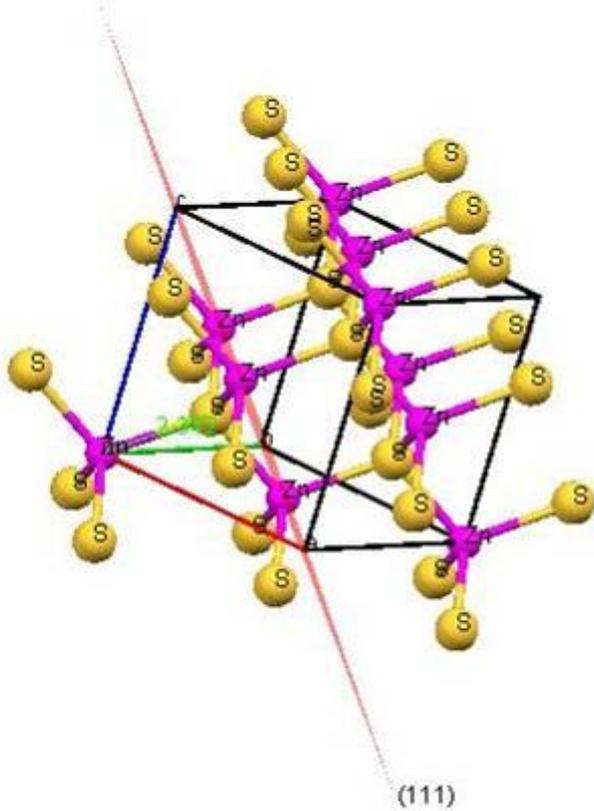
$a = 5,4060 \text{ \AA}; Z = 4$



$\text{Zn-S} = 2,342 \text{ \AA}$

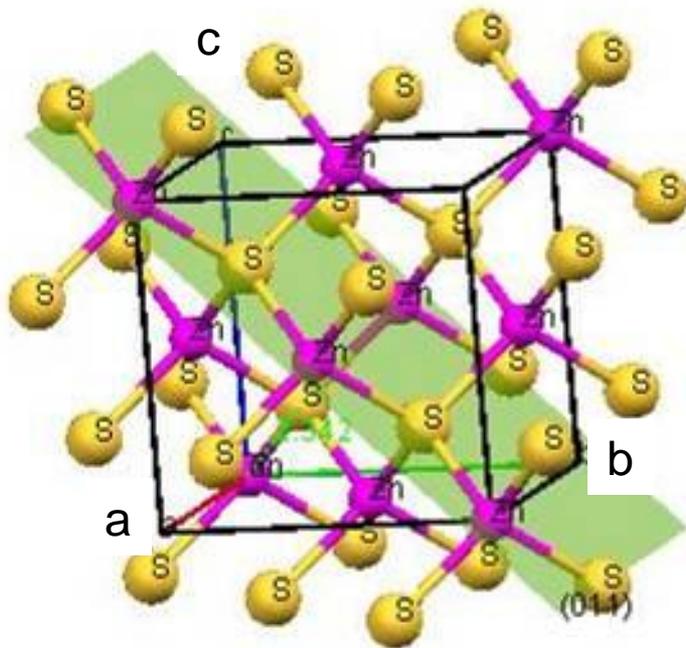
Esfarelita

Plano (111)

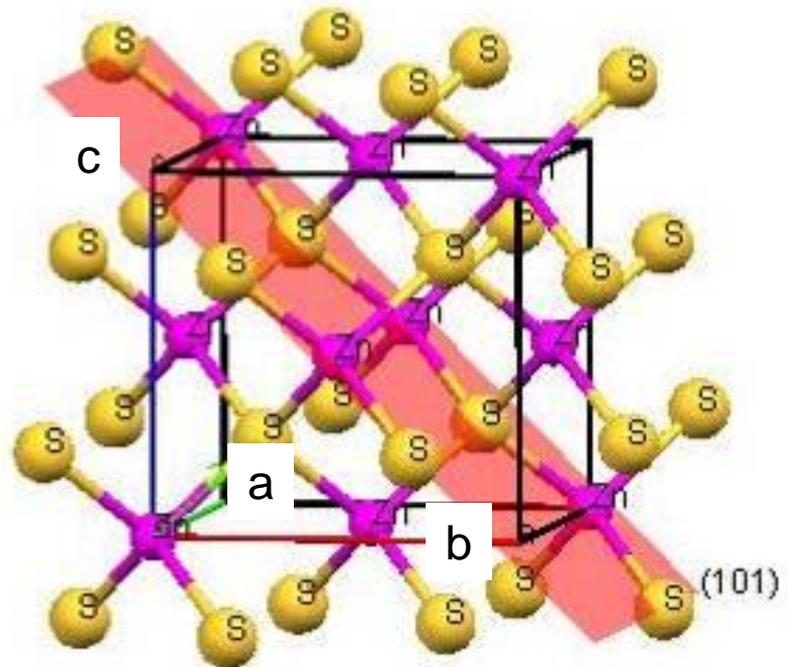


Esfarelita

Plano (011)



(011)



Paralelo Grafite-BN

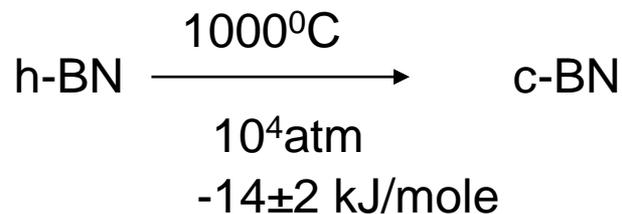


Table 1

Comparison of hexagonal and cubic boron nitride.

(h)BN	(c)BN
Soft	Hard
Lubricating	Abrasive
Electrically insulating	Thermally conductive
Thermally conductive	Oxidation resistant
High temperature resistant	Non-reactive with ferrous alloys
Inert	

A:X 1:1

Número de Coordenação 4

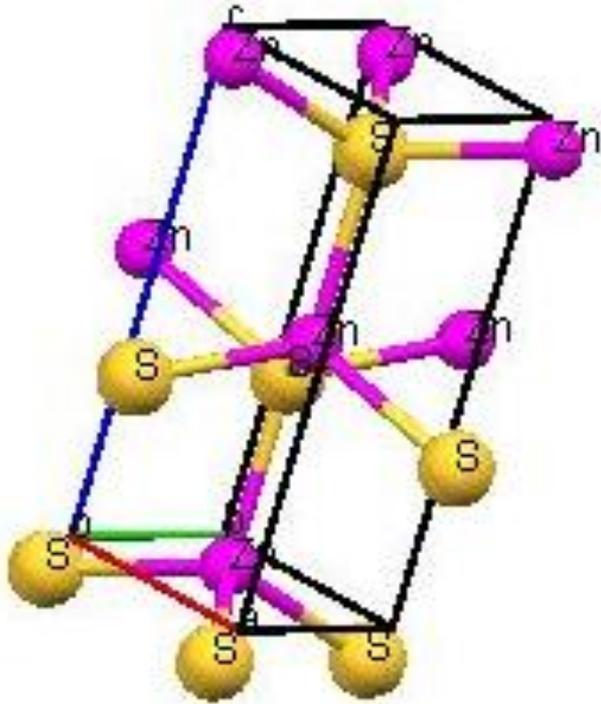
- Estrutura com ânions no empacotamento HCP e cátions preenchendo a metade dos sítios intersticiais tetraédricos
 - Tipo Wurtzita (α -ZnS)

A:X 1:1

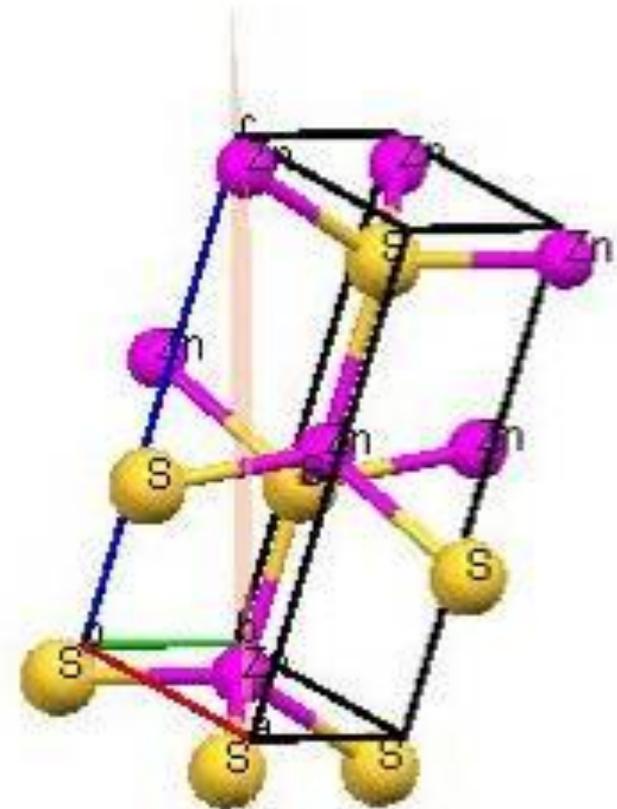
Número de Coordenação 4

- Estrutura com ânions no empacotamento HCP e cátions preenchendo a metade dos sítios intersticiais tetraédricos
 - Tipo Wurtzita (α -ZnS)
 - ZnO

Wurtzita α -ZnS

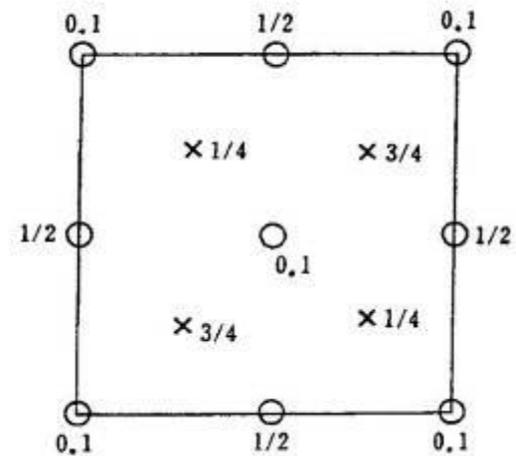
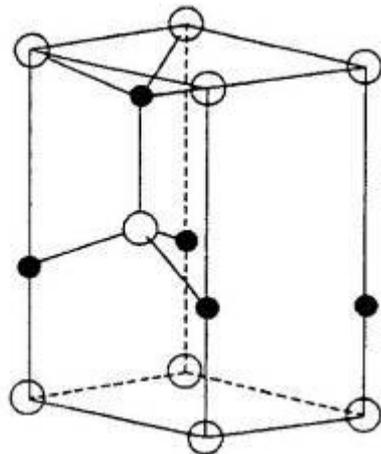
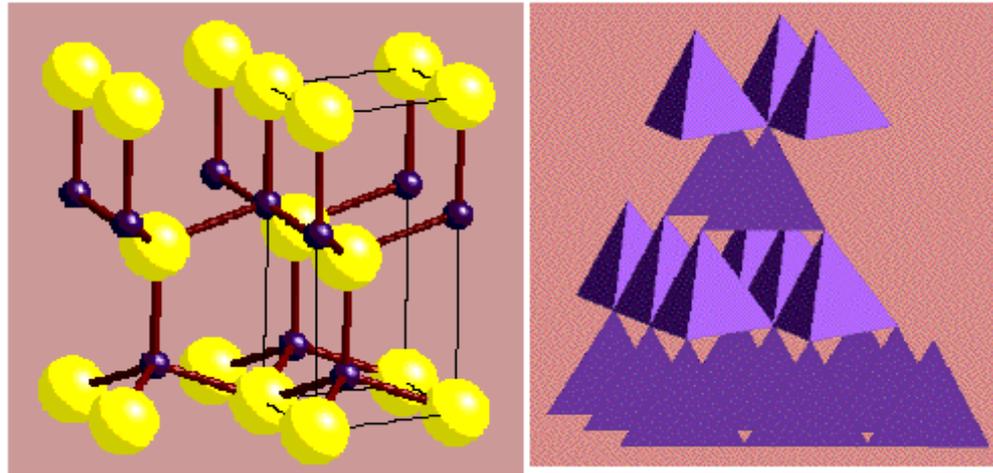


$a=b= 3,82 \text{ \AA}$; $c= 6,26 \text{ \AA}$
 $\gamma= 120^\circ$; $Z= 2$
 $V= a^2 \cdot c \cdot \text{sen } \gamma$

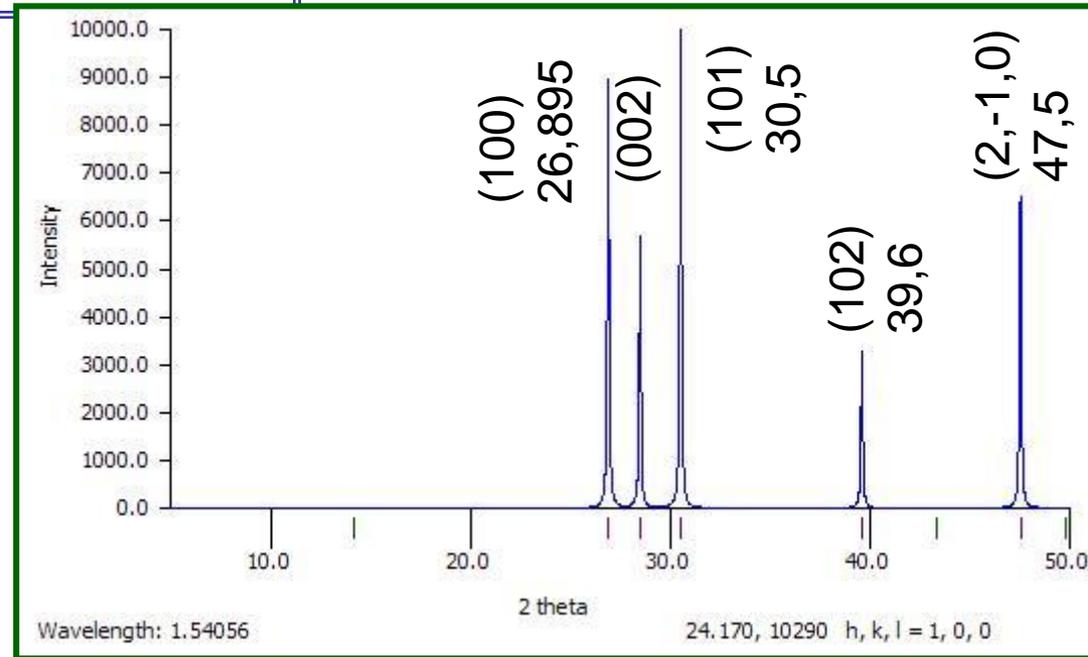
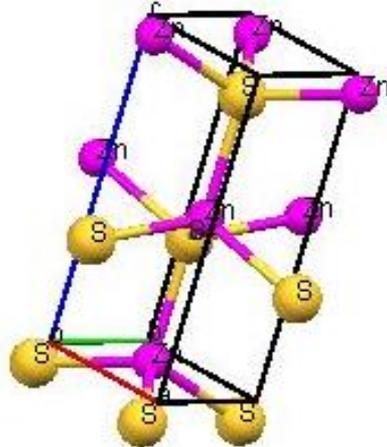
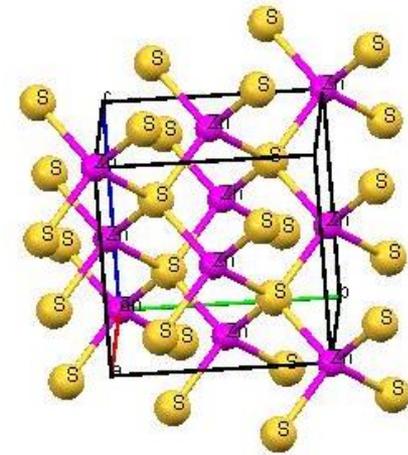
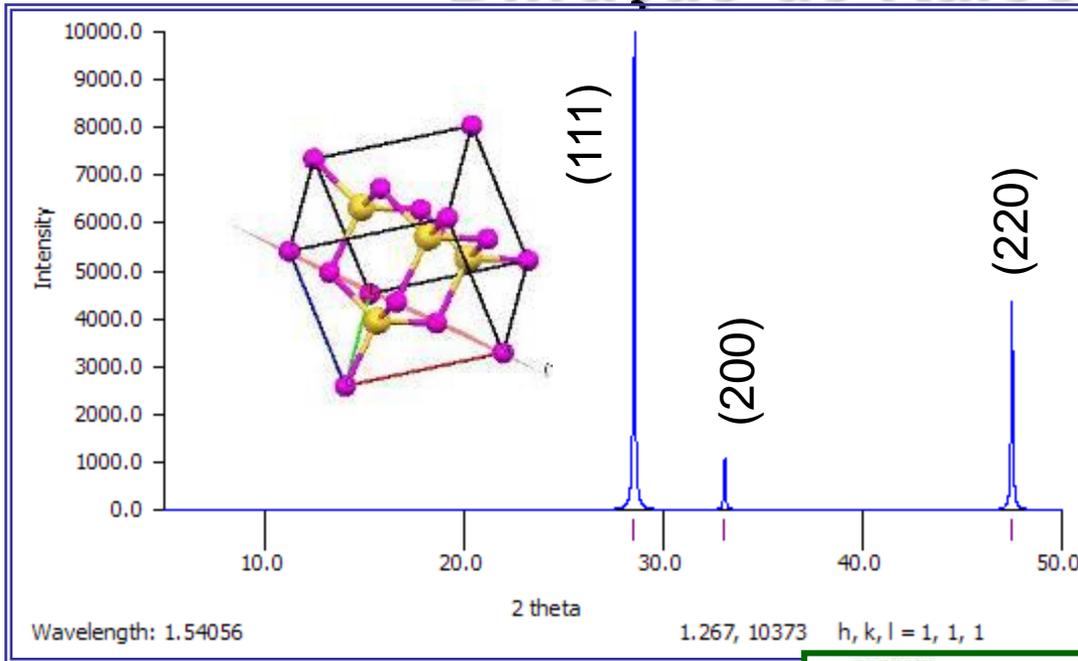


(111)

Estrutura Tipo Wurtzita

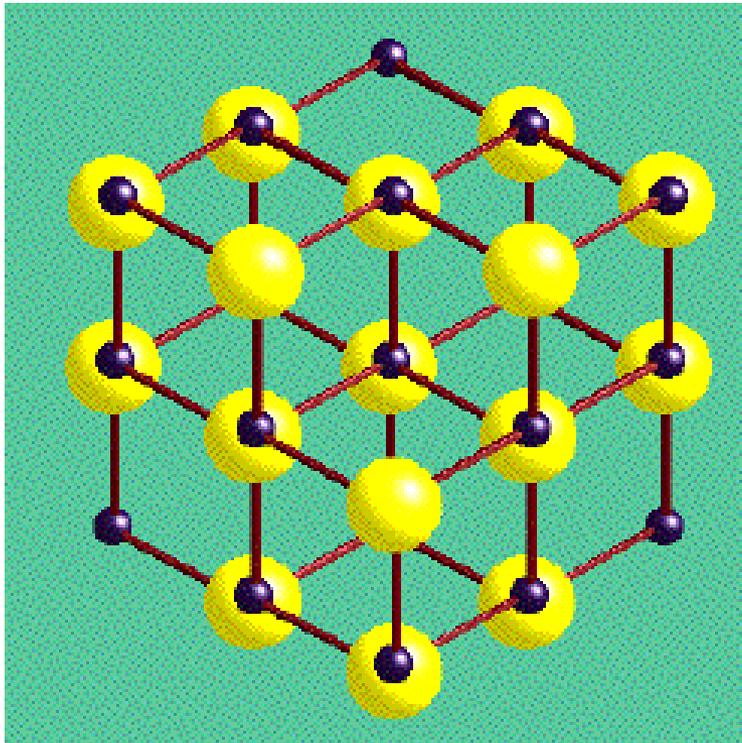


Difração de Raios X de Pó

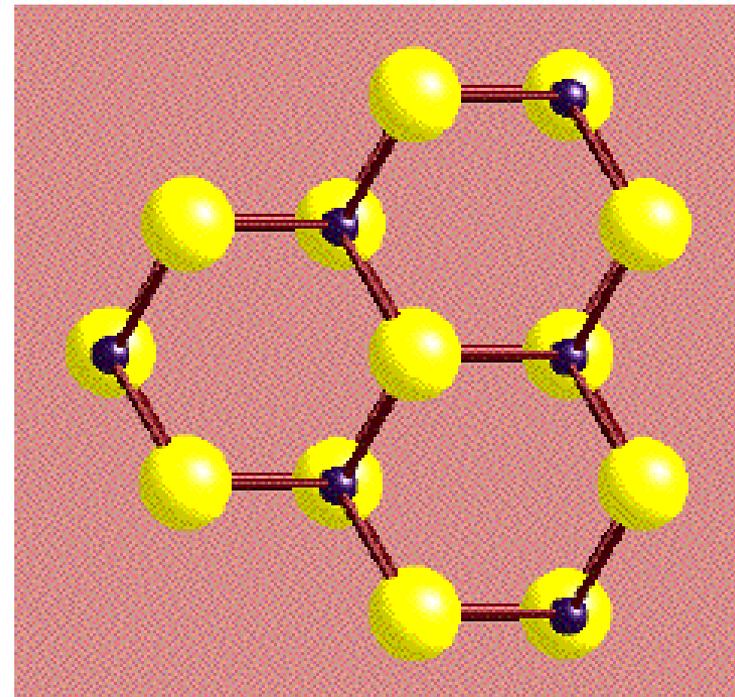


Comparação Esfarelita vs Wurtzita

PLAN VIEWS



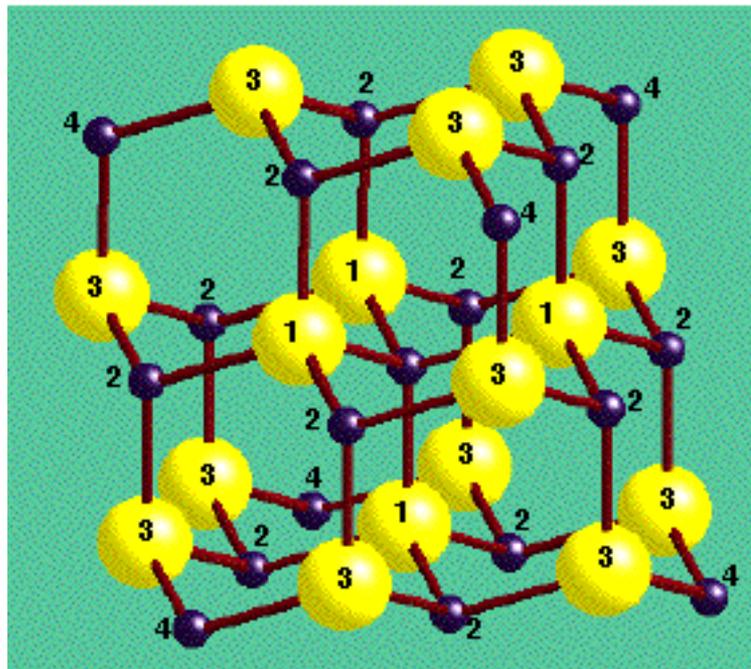
Zinc Blende
CCP ABC repeat



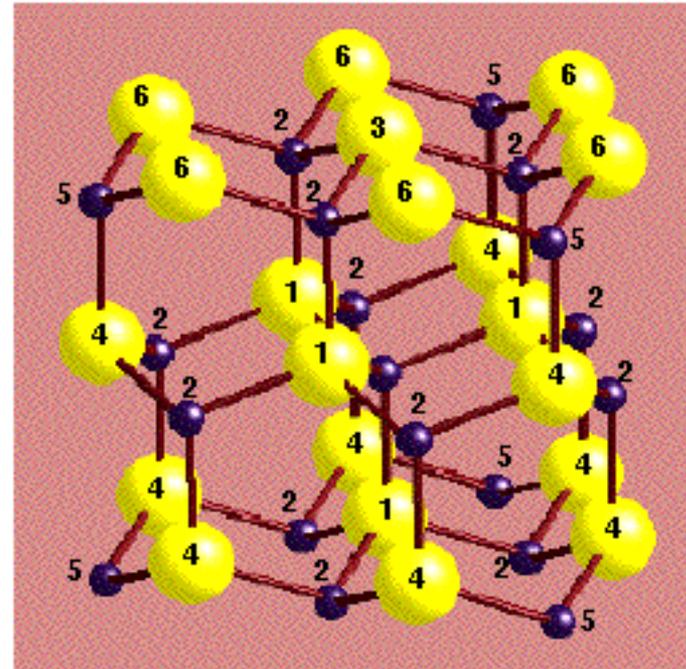
Wurtzite
HCP AB repeat

Comparação Esfarelita vs Wurtzita

COORDINATION ENVIRONMENTS



Zinc Blende



Wurtzite

4 Nearest Neighbours (*Tetrahedral*)

12 Next-Nearest Neighbours

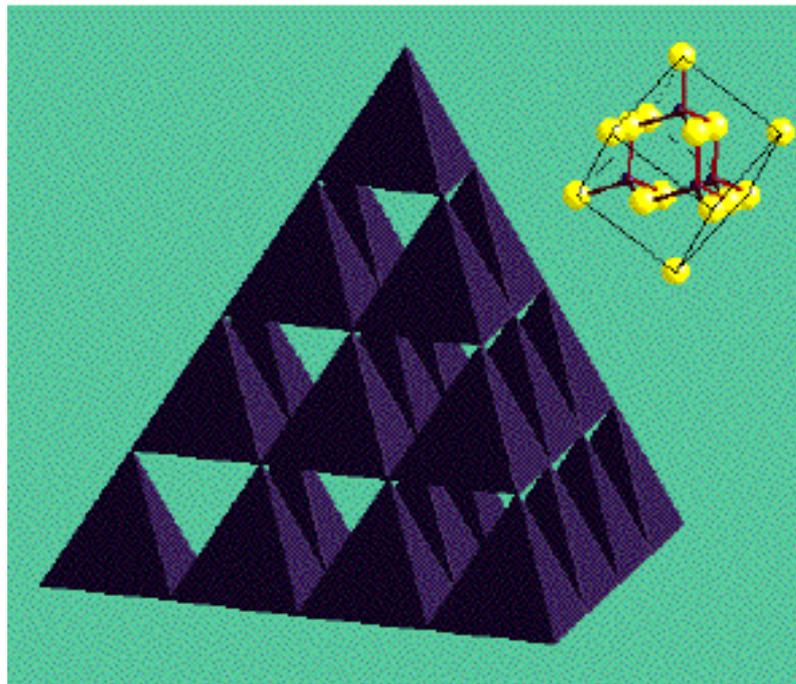
Cuboctahedral ←

→ *Anti-Cuboctahedral*

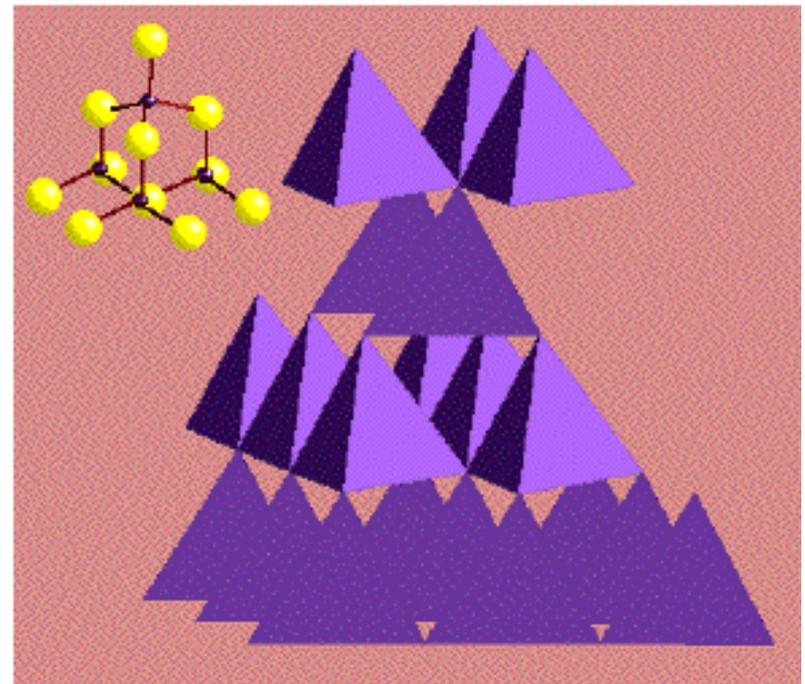
Very different Next, Next-Nearest Neighbour Coordinations & beyond

Comparação Esfarelita vs Wurtzita

POLYHEDRAL REPRESENTATIONS



Zinc Blende



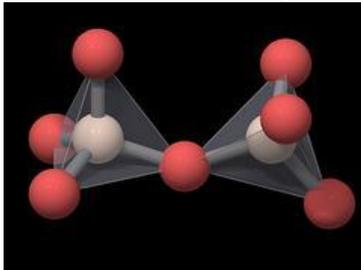
Wurtzite

Vertex-linked tetrahedra only, but layers skewed in Wurtzite, & not in Blende



Número de Coordenação 4

- Os cátions, A, ocupam sítios tetraédricos formados por ânions, X. Como os tetraedros estão interconectados via vértices existe um grande grau de liberdade na rotação da ligação A-X-A.
 - Este é o arranjo que vemos na SiO_2 que apresenta vários polimorfos (α e β quartzo, α e β tridimita, estishovita, coesita e cristobalita)

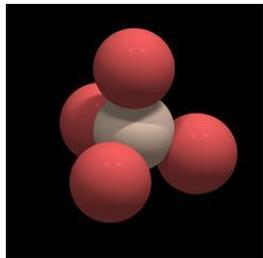
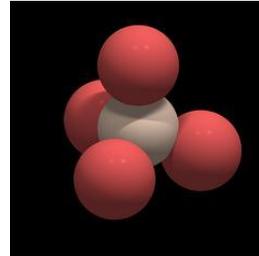


Ligação siloxano entre tetraedros de silicatos

- Outro exemplo é o BeF_2 que apresenta uma analogia estrutural perfeita à SiO_2 , entretanto, ele muda de fase cristalina em temperaturas mais baixas.

Blocos Constitutivos

Unidade construtora: $[\text{SiO}_4]^{4-}$



+

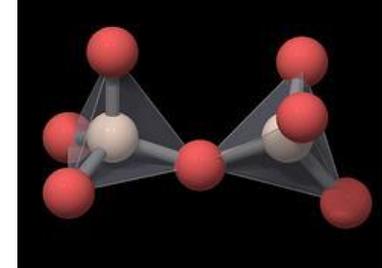
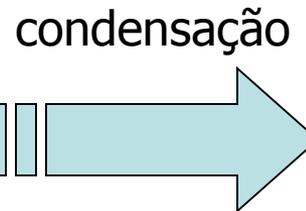
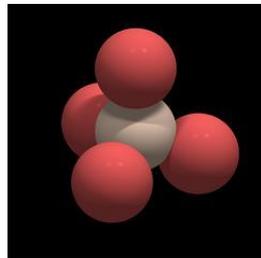
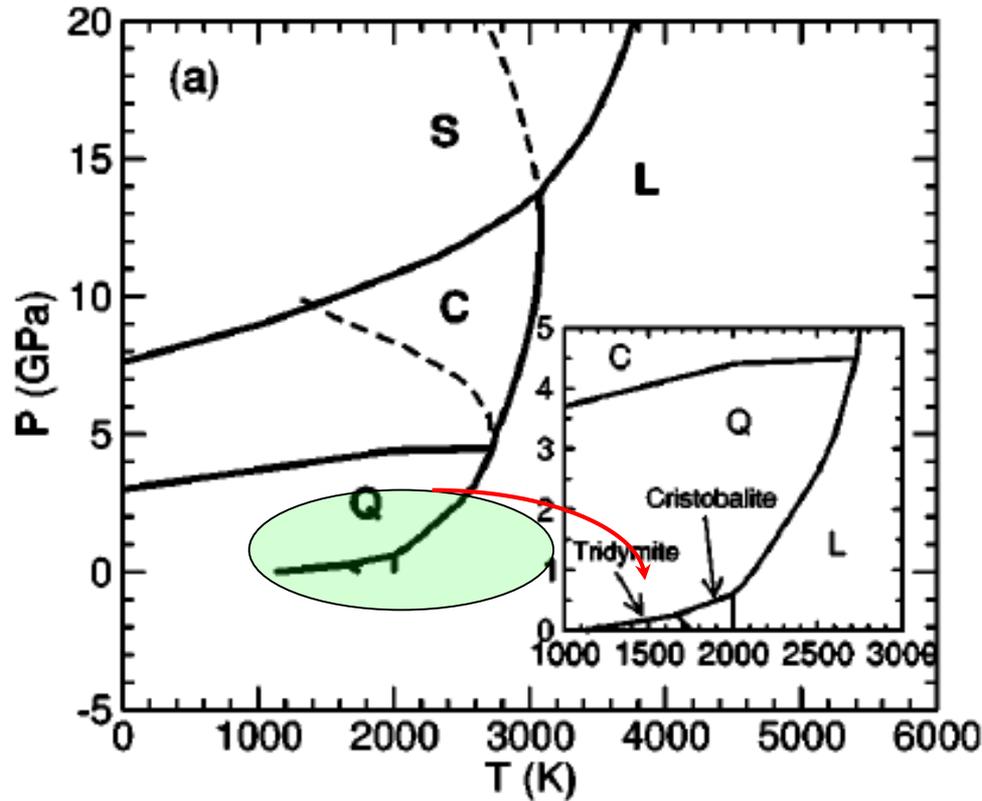


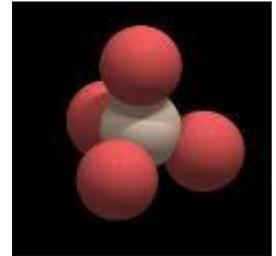
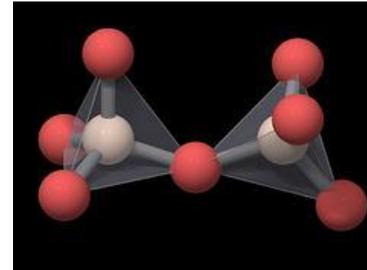
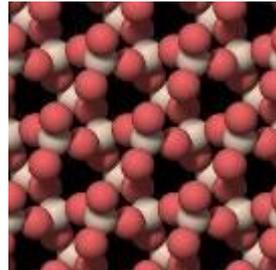
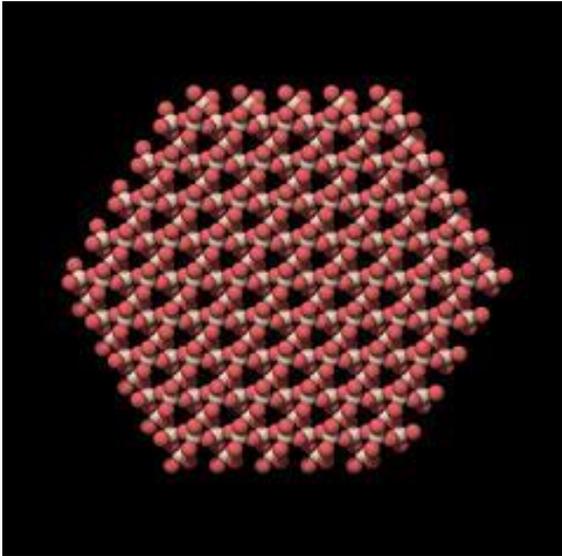
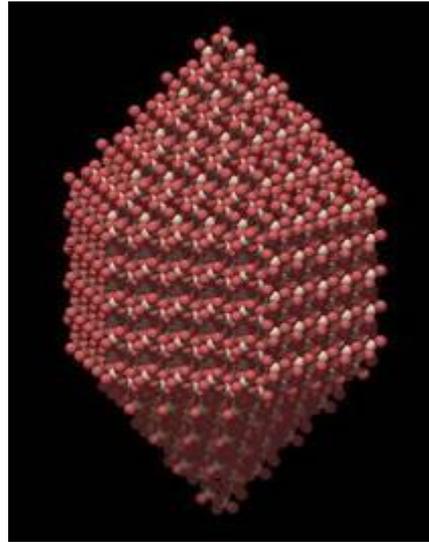
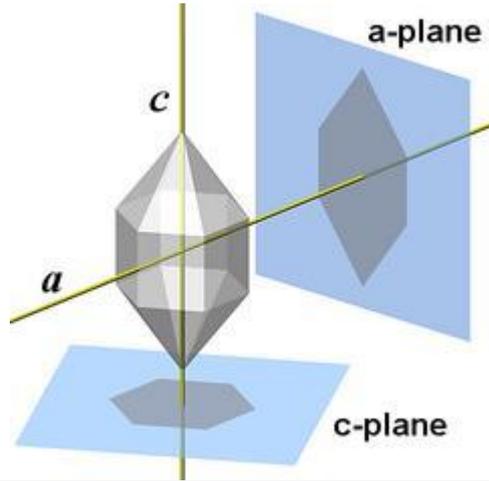
Diagrama de Fase Unário Sílica



(a) Linhas de Coexistência experimentalmente determinadas da sílica no diagrama unário P-T. São mostradas as regiões de estabilidade para a estishovita (S), coesita (C), β -quartzo (Q), e sílica fundida (L). O encarte inserido no gráfico uma expansão do diagrama com as regiões de estabilidade termodinâmica da cristobalita e da tridimita.

UPRF

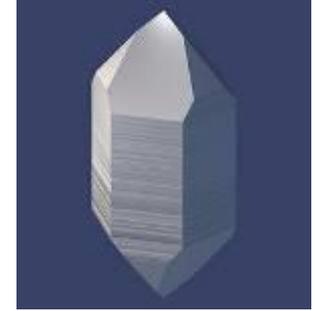
Quartzo



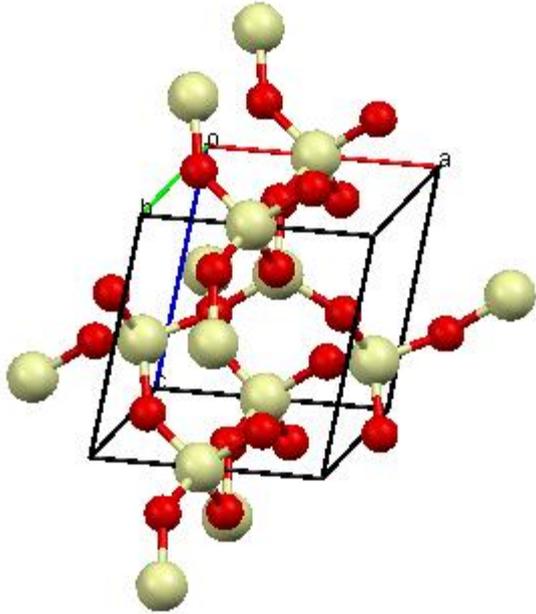
UPRF

α -Quartzo

Célula Unitária

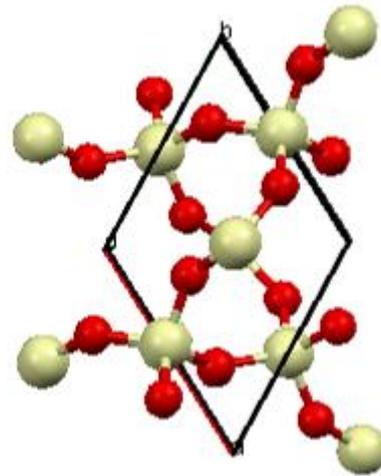


Hábito cristalino

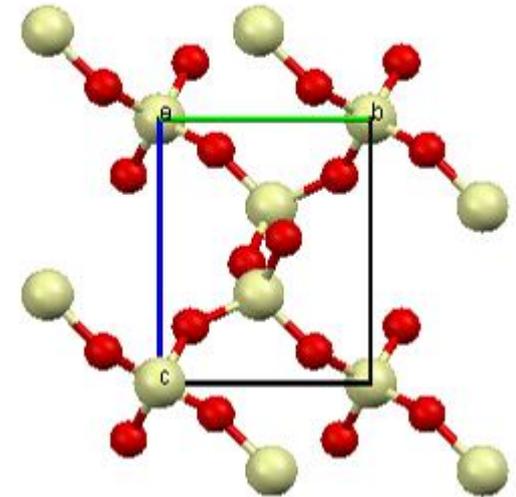


Grupo espacial **Trigonal**
 $P 3_2 2 1$

$a=b= 4,916$; $c= 5,4054 \text{ \AA}$
 $\alpha=\beta= 90^\circ$; $\gamma=120^\circ$
 $V= 113,131$



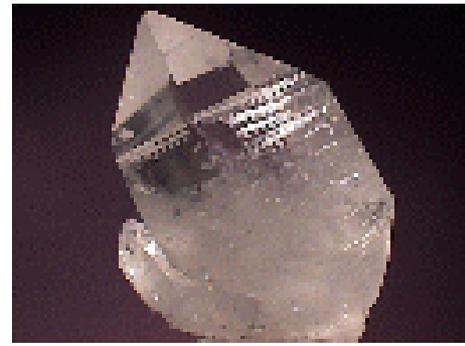
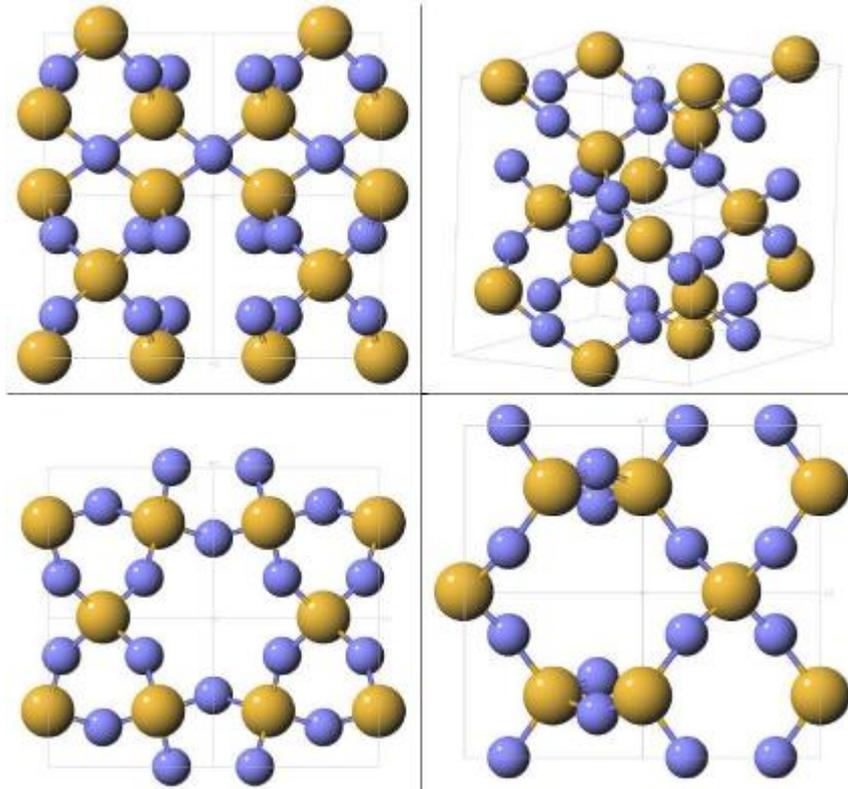
direção [001]



Direção [100]

UPRF

β -quartzo

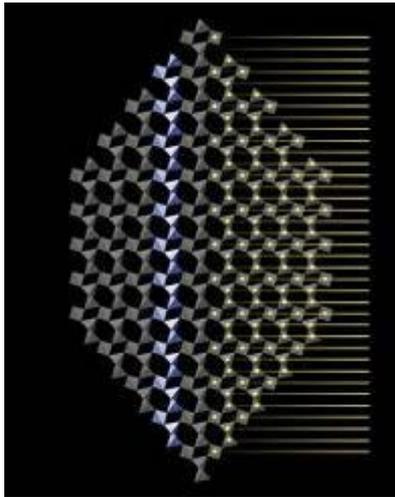


Beta-quartzo

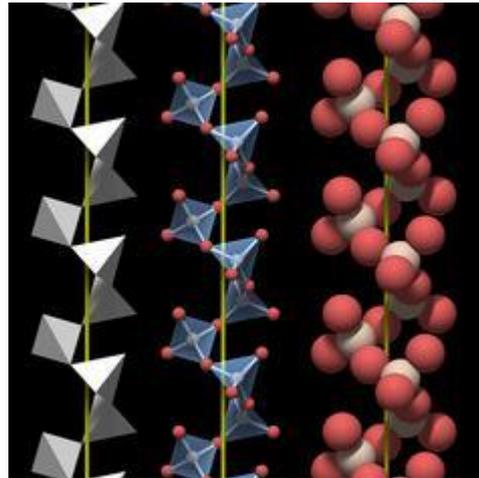
Grupos Espaciais Hexagonais
 $P6_22$ (No. 180) e $P6_422$ (No. 181)

Formas Enantiomórficas do Quartzo

- As formas enantiomórficas do quartzo surgem da presença de cadeias de tetraedros de silicatos unidos por ligações siloxano (portanto, pelos vértices do tetraedro) formando espirais dextrógiras ou levógiras.

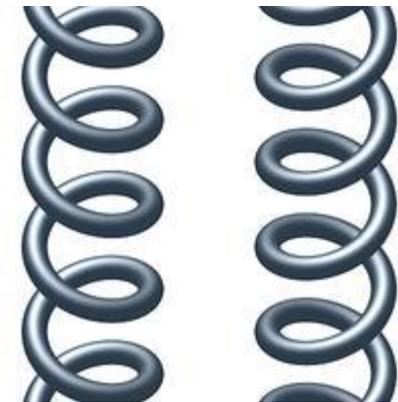


Em azul as cadeias de silicatos que originam as espirais de silicatos ao longo do eixo **c**. As linhas marcam a posição dos Si.



3 representações distintas de uma espiral dextrógira de silicatos isolada da figura da esquerda.

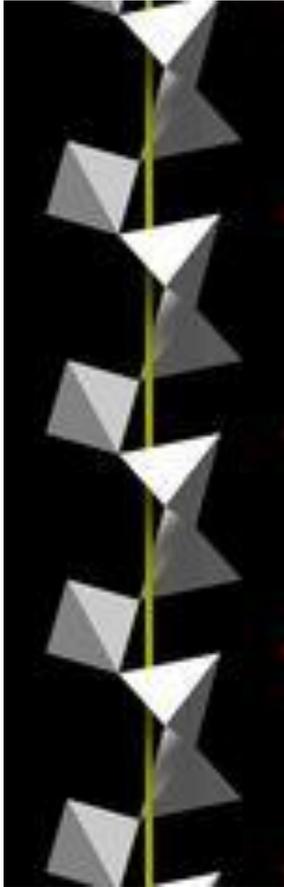
UPRF



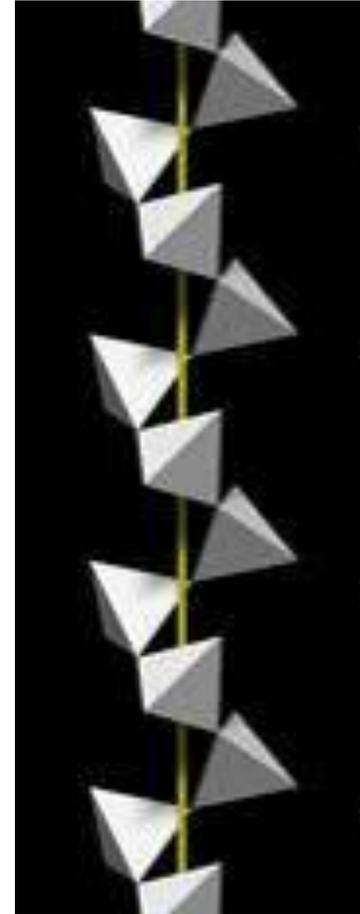
Representação esquemática das espirais levógira e dextrógira nos enantiomorfos do quartzo.

Tanto o polimorfo α quanto o β apresentam enantiomorfos.

Formas Enantiomórficas Quartzo



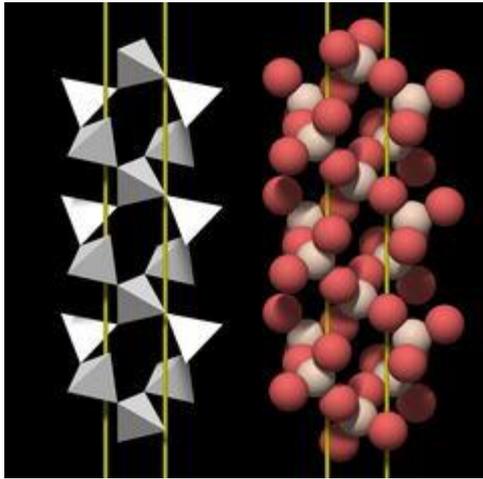
dextrógira



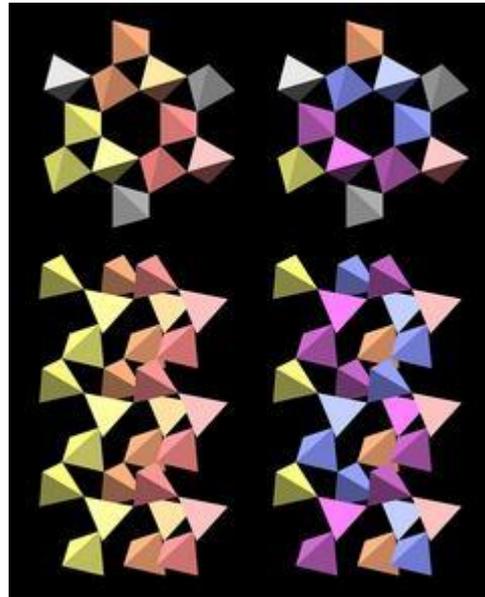
levógira

UPRF

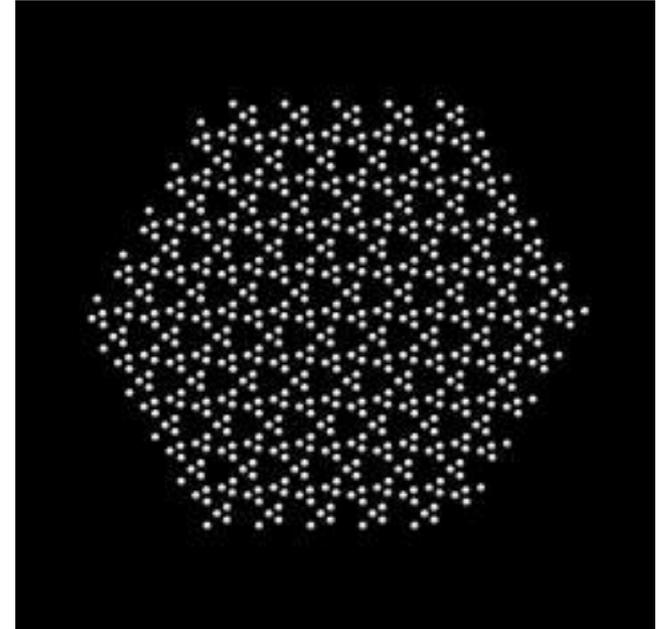
Empacotando as Espirais



2 espirais



3 espirais

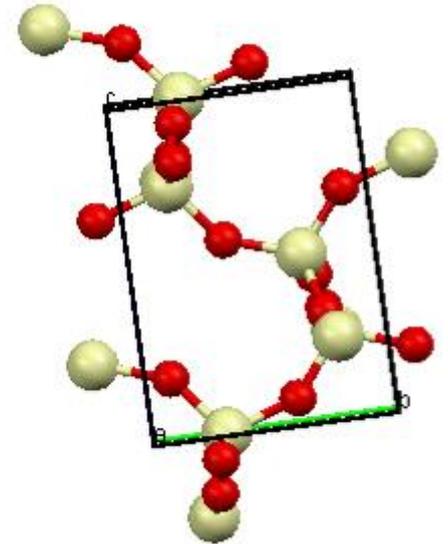
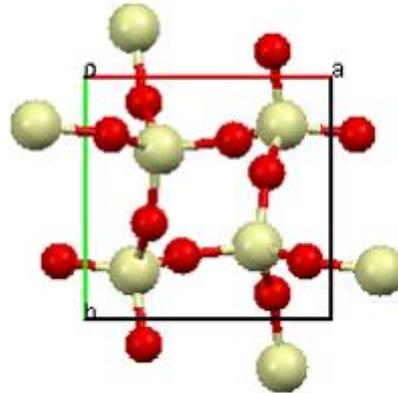
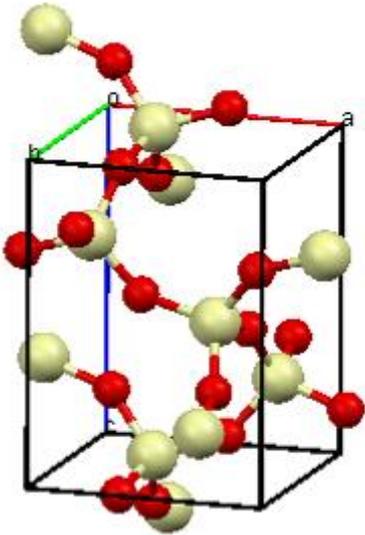


Visão ao longo do eixo c .

UPRF

α -cristobalita

$$d(\text{Si-O}) = 1,6034 \text{ \AA}$$
$$d(\text{Si-O-Si}) = 3,070 \text{ \AA}$$



cristobalita

Grupo espacial $P 4_12_12$
 $a=b= 4,9717$ $c= 6,9223 \text{ \AA}$
 $V = 171,104$

UPRF

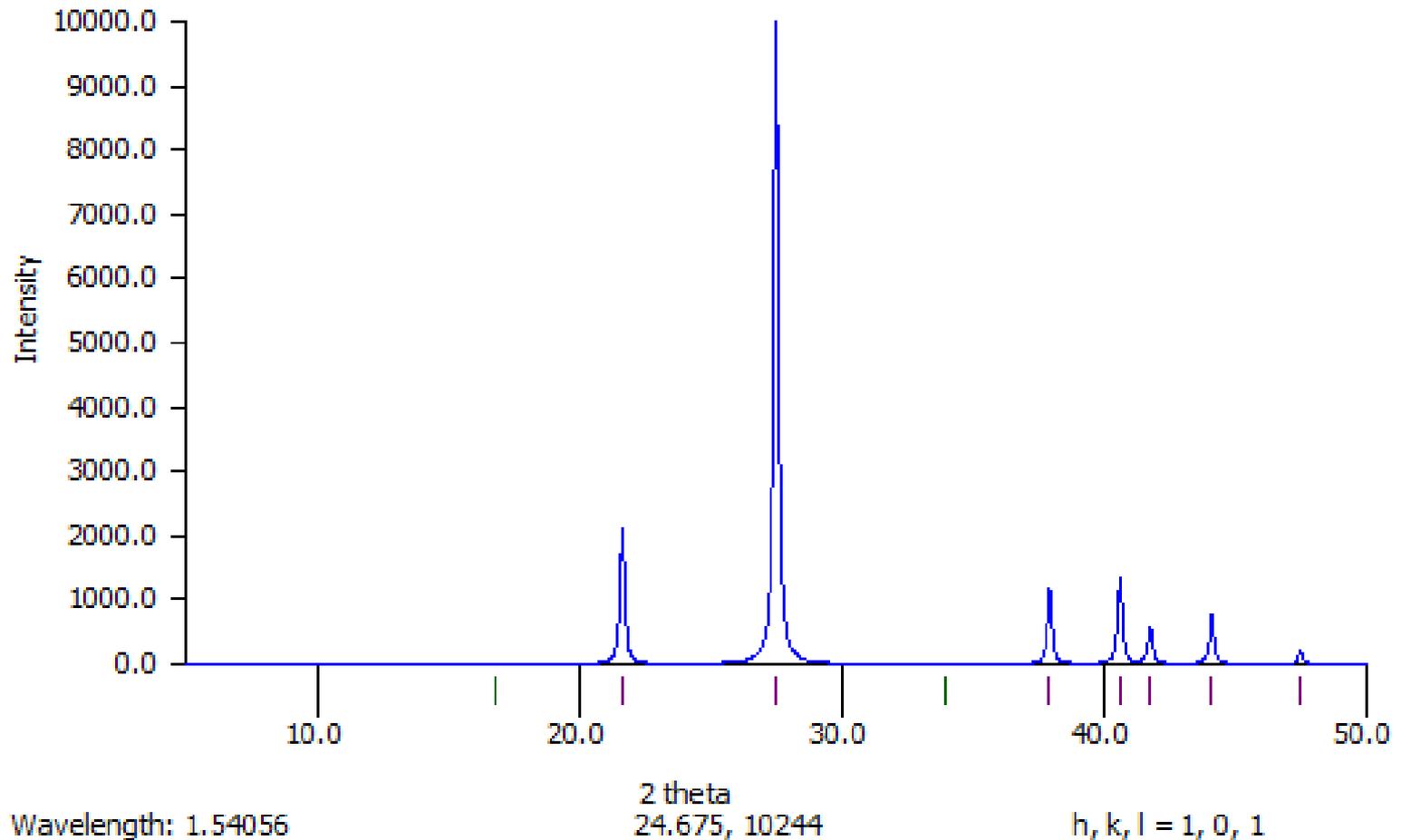
Transformação de Fase Sílica

- Quartzo ($\alpha \rightarrow \beta$) 573°C
- ↓ 870°C
- Tridimita ($\alpha \rightarrow \beta$) 110-180°C
- ↓ 1470°C
- Cristobalita ($\alpha \rightarrow \beta$) 218°C
- Fusão (1710 °C)

Passagem de $\alpha \rightarrow \beta$ envolve rotações de ligações, portanto é reversível.

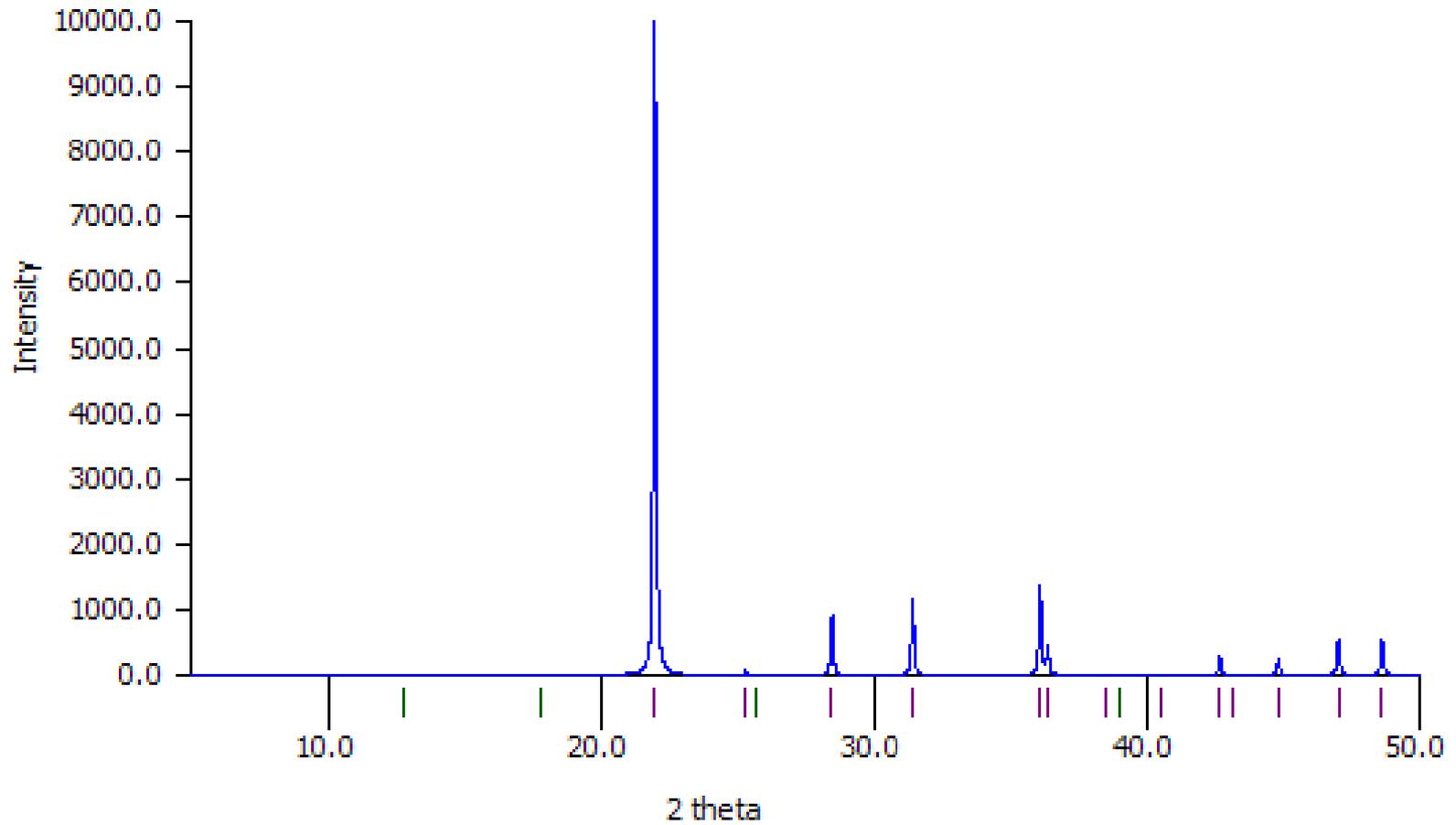
Passagem do quartzo para cristobalita ou tridimita envolve quebras de ligações siloxano, Si-O-Si, portanto envolve grandes quantidades de energia e é pouco reversível.

Difratograma de Raios-X α -Quartzo



Difração de raios-X

α -Cristobalita



Wavelength: 1.54056

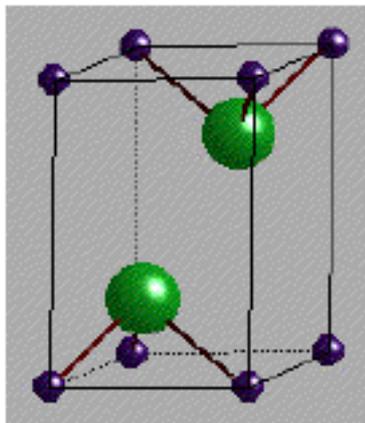
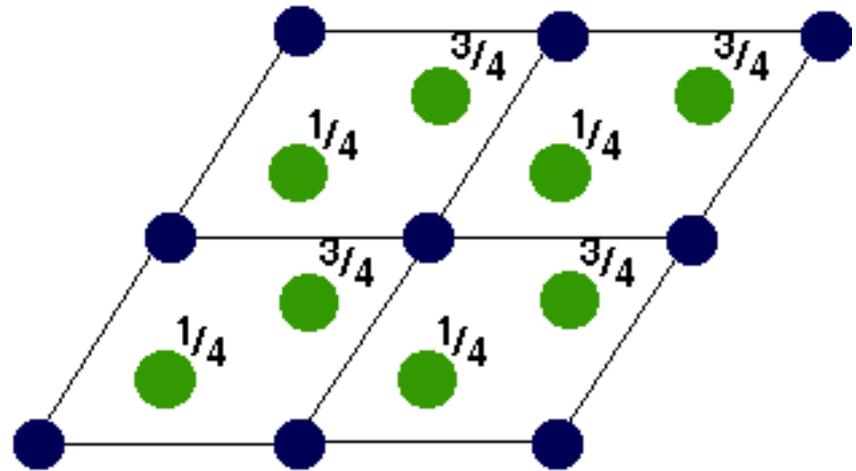
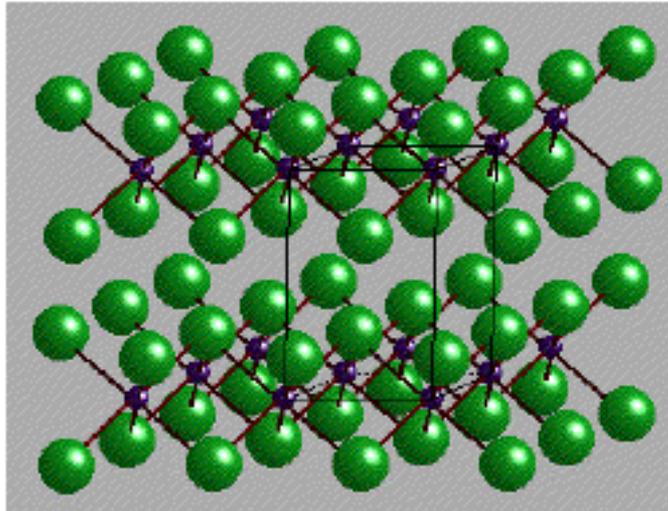
20.235, 10415 h, k, l = 1, 0, 1

A:X 1:2

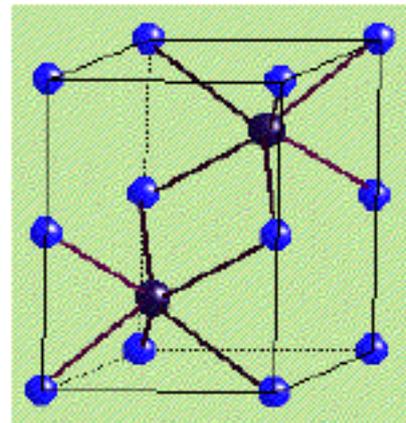
Número de Coordenação 6

- Os ânions formam um empacotamento HCP e os cátions ocupam a metade dos sítios intersticiais octaédricos.
 - Estrutura do tipo CdI_2
 - Lamelar
 - Iodetos de cátions moderadamente polarizantes; brometos e cloretos de cátions fortemente polarizantes; e.g. PbI_2 , $FeBr_2$, VCl_2
 - **Carbetos (W_2C)**
 - **Nitretos (Mn_2N)**
 - Hidróxidos de Muitos Cátions Divalentes e.g. $(Mg,Ni)(OH)_2$
 - Di-calcogenetos de muitos metais quadrivalentes e.g. MoS_2 , TiS_2 , $ZrSe_2$, $CoTe_2$

CdI₂



Comparison
CdI₂ vs



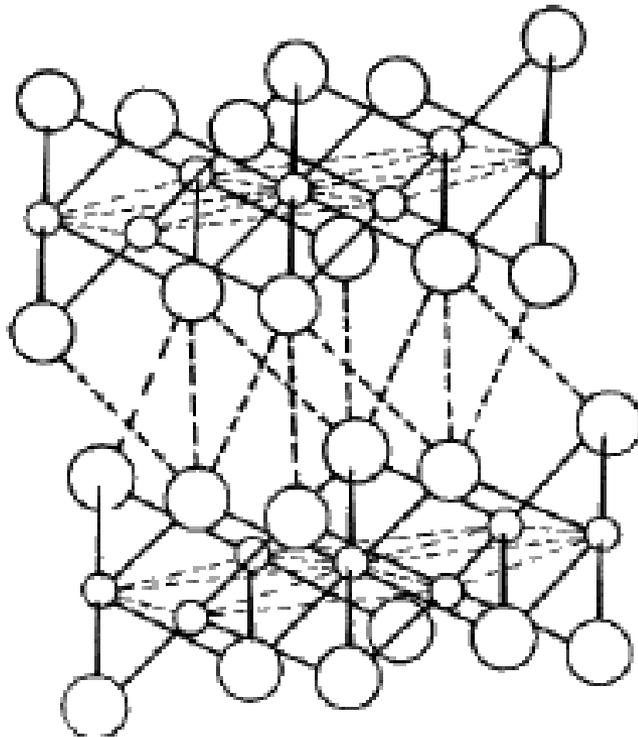
Resposta Rápido

$$\text{Se } r_{\text{Cd}(2+)} / r_{\text{I}(-1)} = 0,45$$

Qual a estrutura seria a prevista?

Dentro de uma lamela as ligações são?

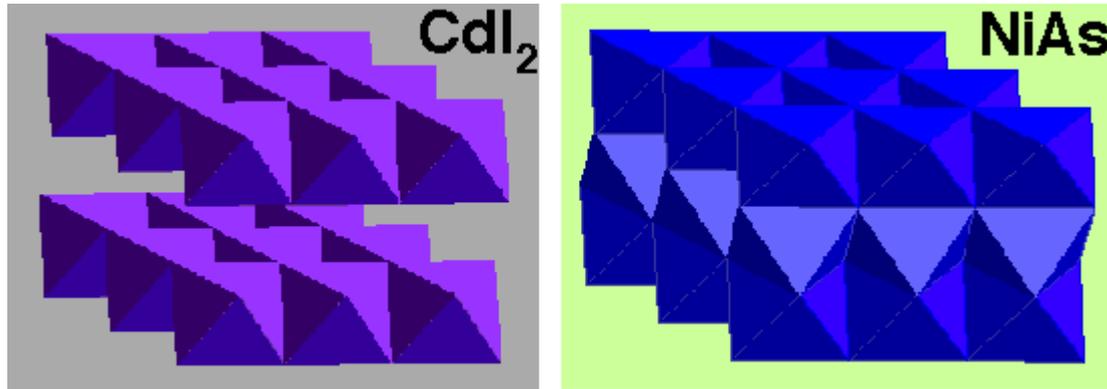
Entre as lamelas a interação é do tipo ?



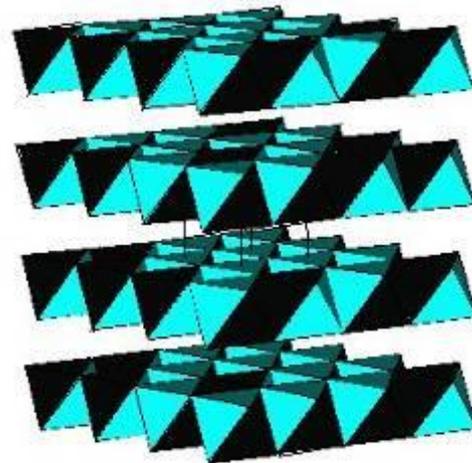
Lamela

Lamela

CdI₂ vs NiAs

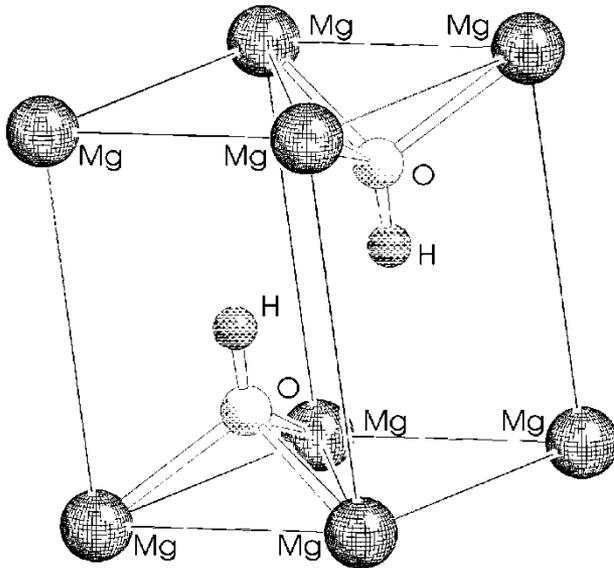


Estrutura Lamelar

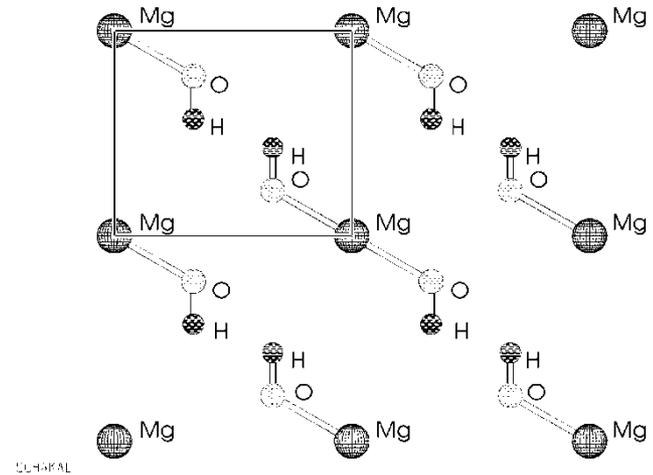




Mg(OH)₂-Brucita



SCHAKAL



As lamelas são mantidas unidas por Forças Intermoleculares do tipo ligação de Hidrogênio.



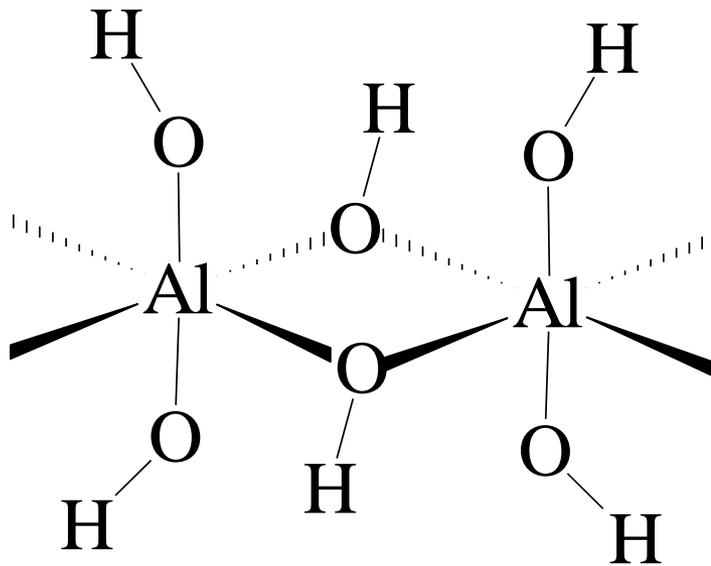
Al(OH)₃-Gibbsita

Arranjo {AB}{BA}{AB}{BA} = AIOH HOAI

Camada Dupla de Íons OH⁻ com 2/3 dos sítios octaédricos ocupados por Al³⁺.

Desta forma temos uma geometria octaédrica distorcida em torno do Al.

Sua estrutura foi proposta por Pauling em 1930, mas foi determinada por Megaw.



b) Al—O distances (octahedral groups)

Al(1)—O(5)	1.831(2)
—O(4')	1.906(2)
—O(1)	1.911(2)
—O(6')	1.918(2)
—O(2')	1.922(2)
—O(4)	1.926(2)
Mean	1.90(4)

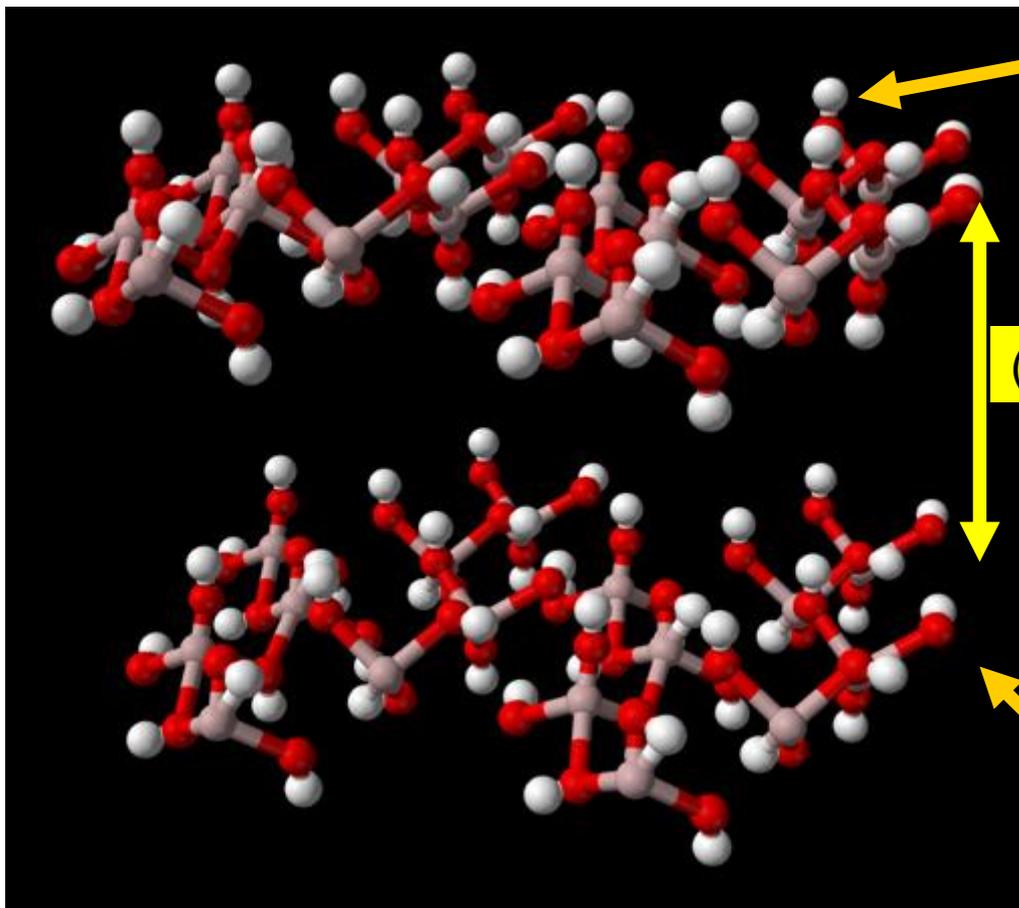
H. SAALFELD and M. WEDDE

Zeitschrift für Kristallographie, Bd. 139, S. 129—135 (1974)

Gibbsita

Estrutura de Bicamada

Distância Al-Al entre as lamelas está entre 2,88 e 2,95Å.



UPRF

Plano basal, face (001)

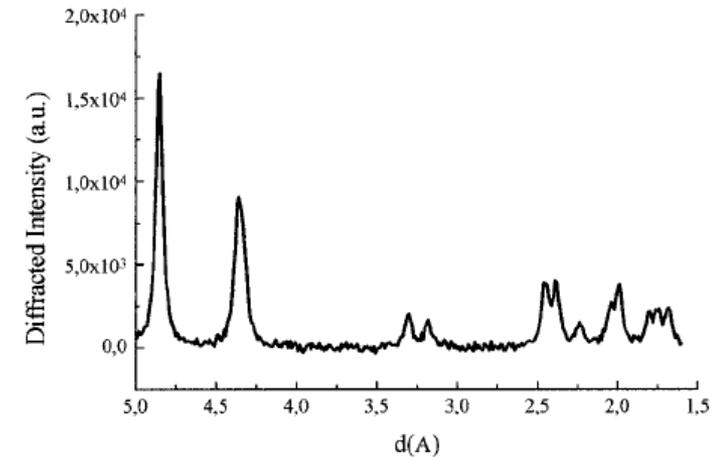


Figure 1. X-ray diffractogram of sample B. The measured diffracted lines are reported in Table 1.

Langmuir 2000, 16, 6200–6207

lateral

[Célula Unitária da Gibbsita](#)

Gibbsita

Enfatizando o Caráter Lamelar da Estrutura

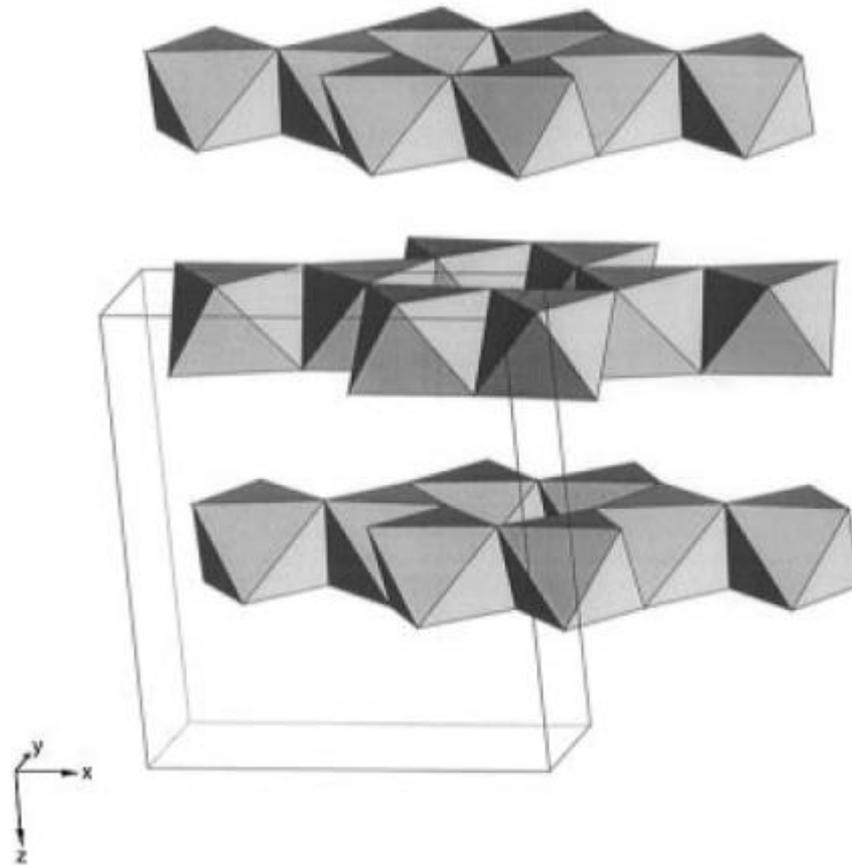


Figure 1. Structure of gibbsite (γ -Al(OH)₃).

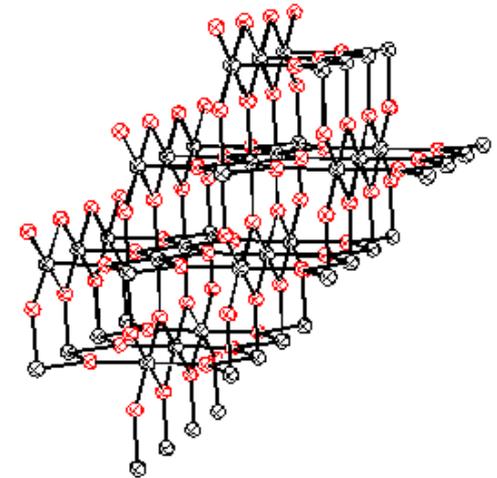
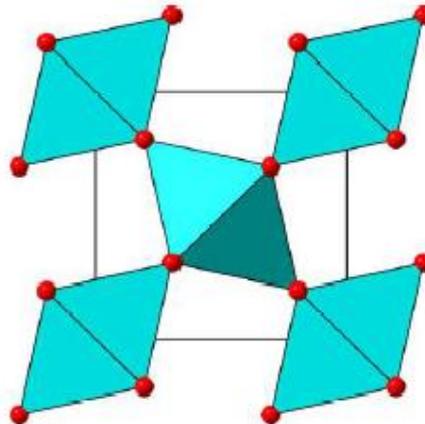
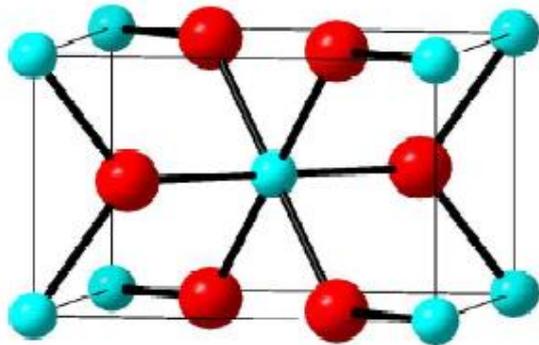
A:X 1:2 NC=6

Estrutura do Tipo Rutila

Nesta estrutura os cátions ocupam todos os vértices de um cubo e o centro dele. Os ânions se distribuem ao redor dos cátions de forma octaédrica.

Rutile TiO_2 : SG = $P4_2/mnm$ (No. 136) $a = 4.592 \text{ \AA}$ $c = 2.959 \text{ \AA}$

Atom	x	y	z
Ti	0	0	0
O	0.3051	0.3051	0

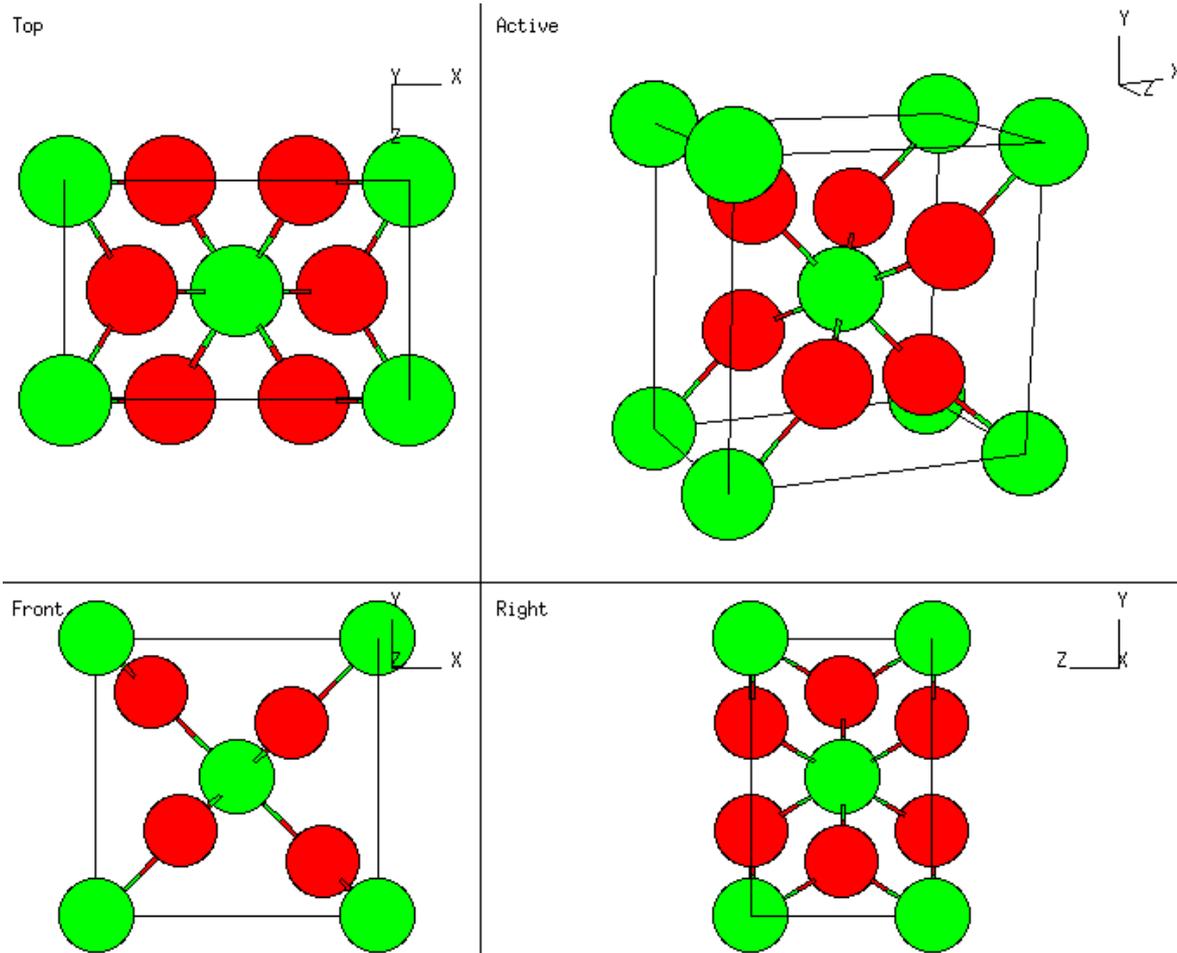


Left: The rutile structure showing the TiO_6 octahedron within a single unit cell.

Right: The rutile structure showing many TiO_6 octahedra sharing corners. The view is down the c axis. This is also the structure of CrO_2 , MoO_2 , RuO_2 ...

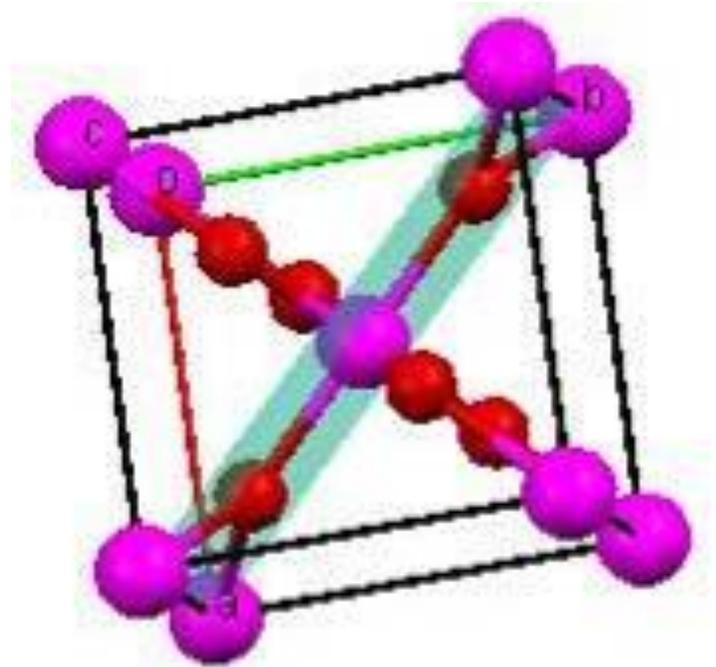
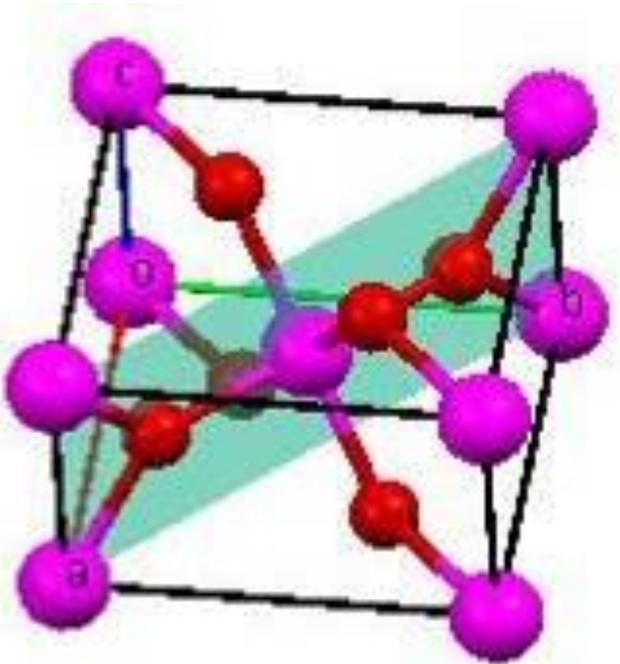
Estrutura Tipo Rutila

Diferentes Perspectivas

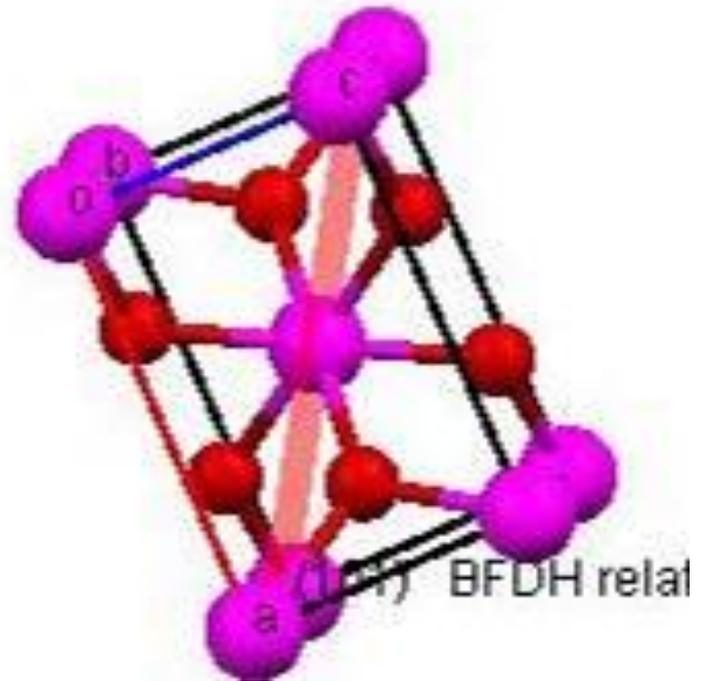
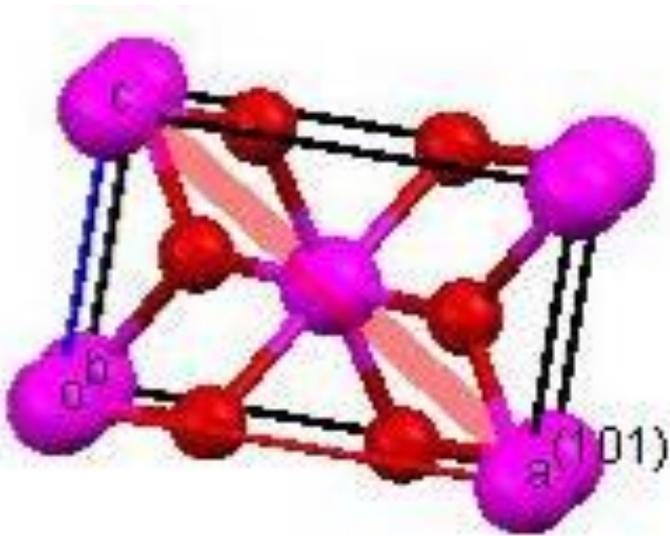


UPRF

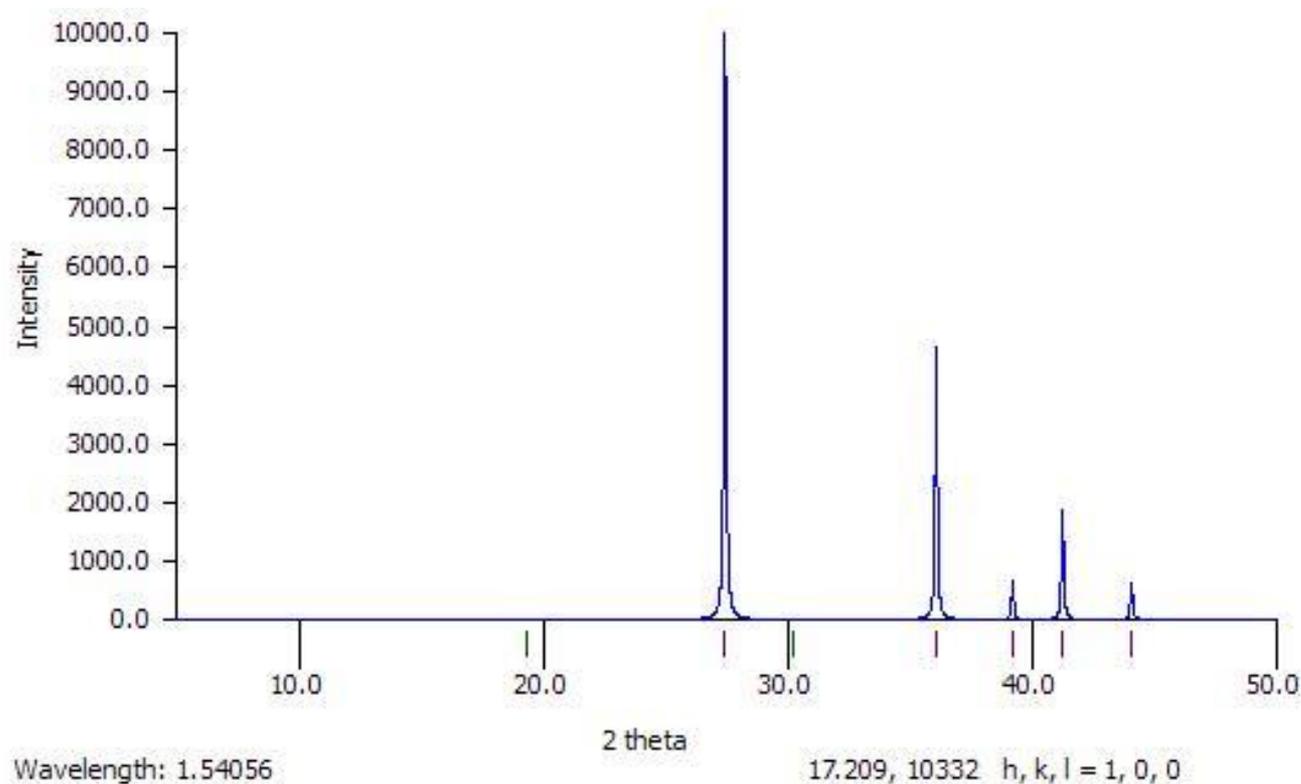
Rutila (110)



Rutile (101)



Difratograma



$$n\lambda = 2d \sin\theta$$

para $\lambda = 1,541838$

Calcule as distâncias (d) entre os planos a partir do Difratograma acima.

Tente explicar porque os planos (110) e (211) são os mais intensos.

UPRF

Rutila vs Anatase

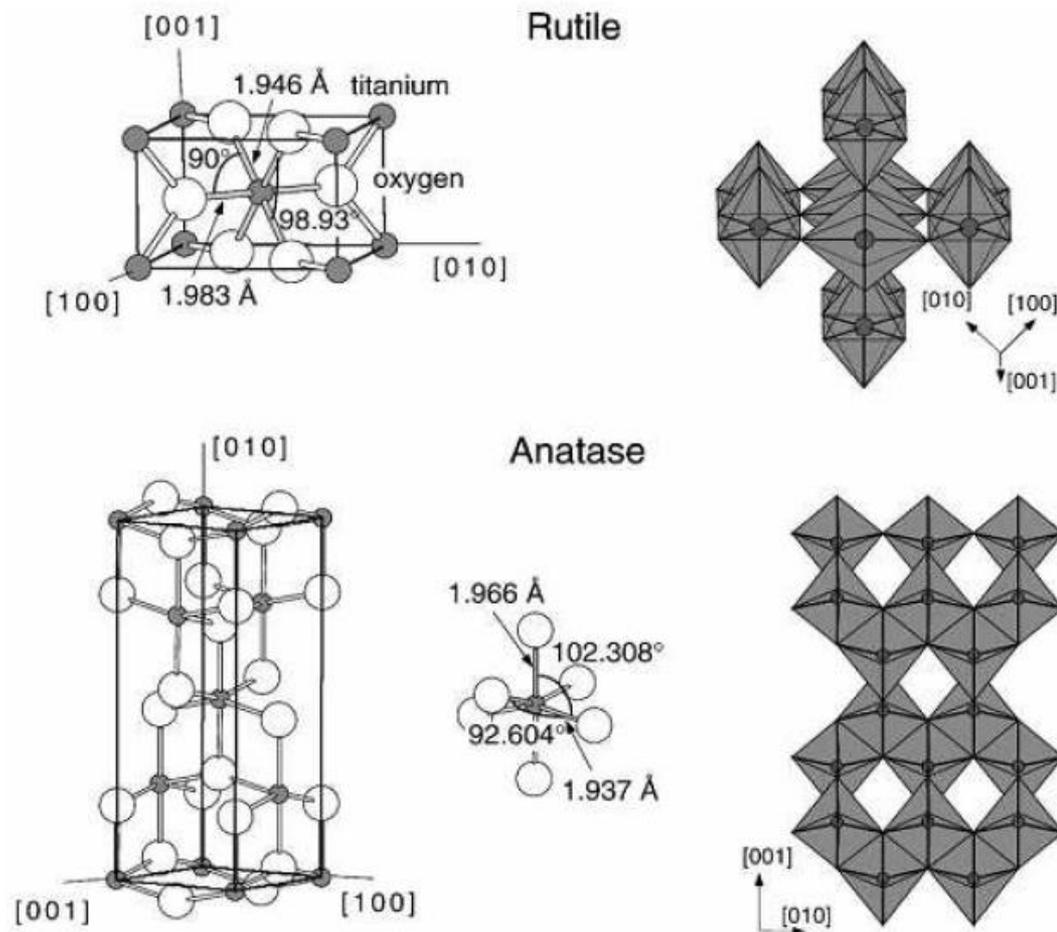
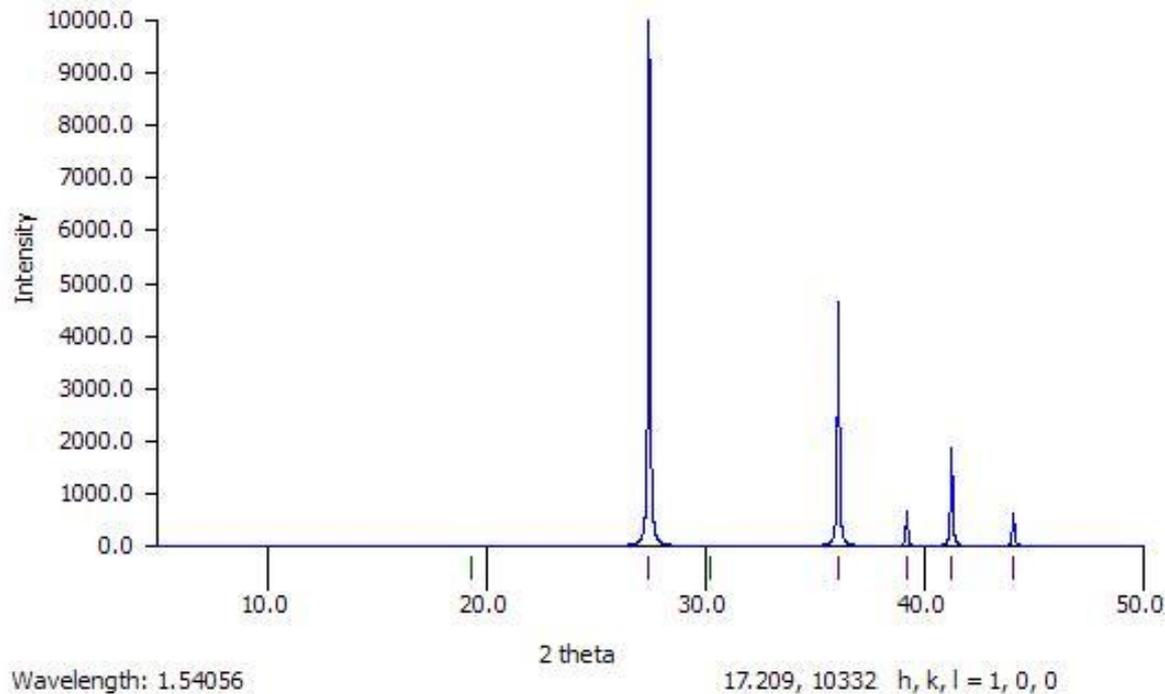


Figura 16 - Representações das estruturas cristalinas do TiO₂ nas formas alotrópicas rutila e anatase: a estrutura cristalina da rutila possui uma célula unitária de dimensões, $a = b = 4.587 \text{ \AA}$, $c = 2.953 \text{ \AA}$, e a fase anatase, $a = b = 3.782 \text{ \AA}$, $c = 9.502 \text{ \AA}$ ⁷².

Difratograma de Raios X

Rutila



Identifique o plano que corresponde a cada pico no difratograma usando

$$\lambda = 2d_{hkl} \sin \theta$$

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2}$$

Outras Formas Polimórficas

TiO₂

	Rutile	Anatase	Brookite
	TiO ₂	TiO ₂	TiO ₂
• Fórmula Peso	79.890	79.890	79.890
• Z	2	4	8
• Sistema Cristalino	Tet	Tet	Ort
• Grupo Pontual	4/mmm	4/mmm	mmm
• Grupo Espacial	P42/mnm	I41/amd	Pbca
• Célula Unitária	a(Å) 4.5845	3.7842	9.184
•	b(Å) 5.447		
•	c(Å) 2.9533	9.5146	5.145
• Volume	62.07	136.25	257.38
• Volume Molar	18.693	20.156	19.377
• Densidade	4.2743	3.895	4.123
• Expansão Térmica			
• Volumétrica (α)	28.9		

Diagrama de Fases TiO₂

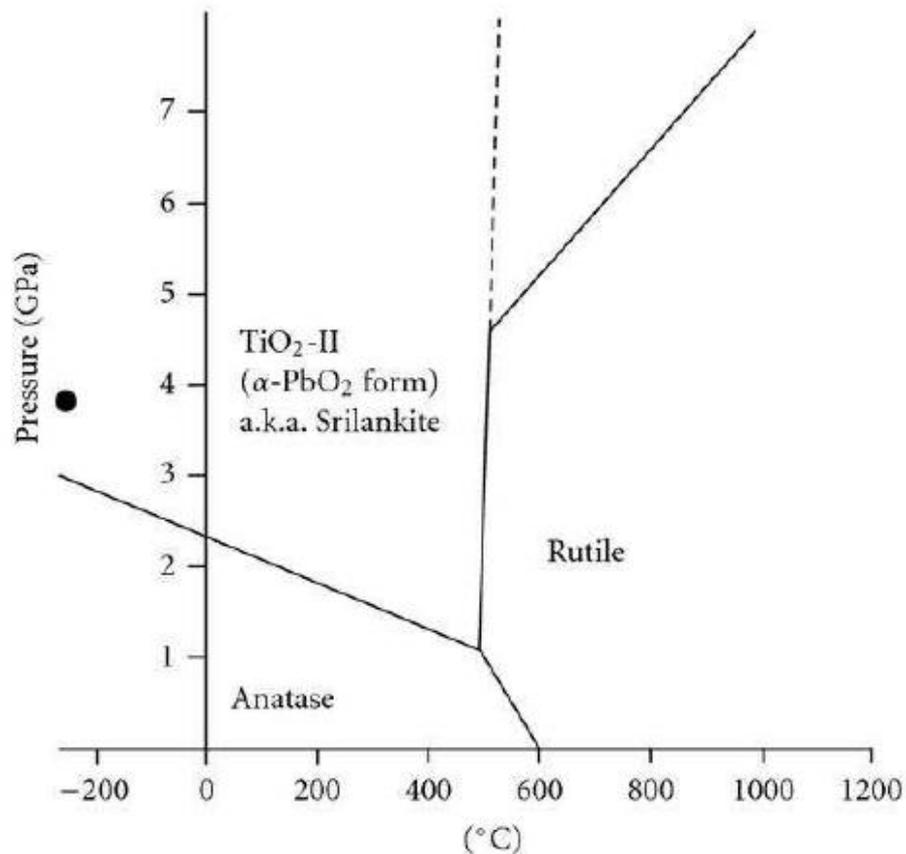
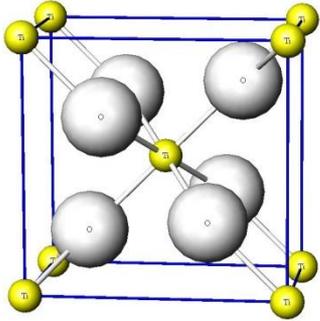


Figura 15 - Diagrama de Fase P-T para o TiO₂ segundo Nie et al⁷¹

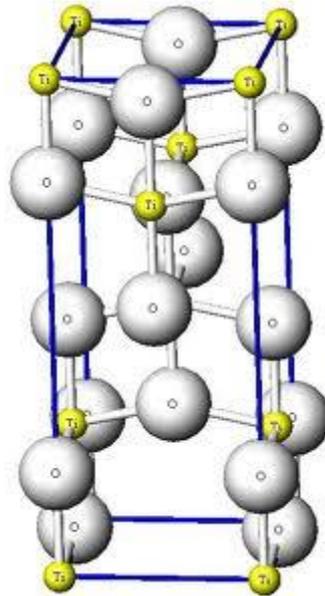
71 NIE, X.; ZHUO, S.; MAENG, G.; SOHLBERG, K. Doping of TiO₂ polymorphs for altered optical and photocatalytic properties. **International Journal of Photoenergy**. v.2009,

TiO₂

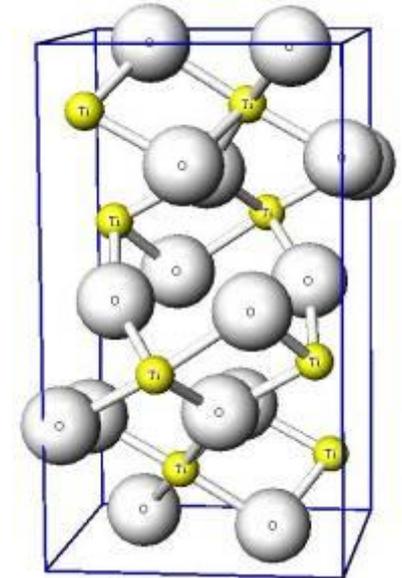
Formas Polimórficas



Rutila



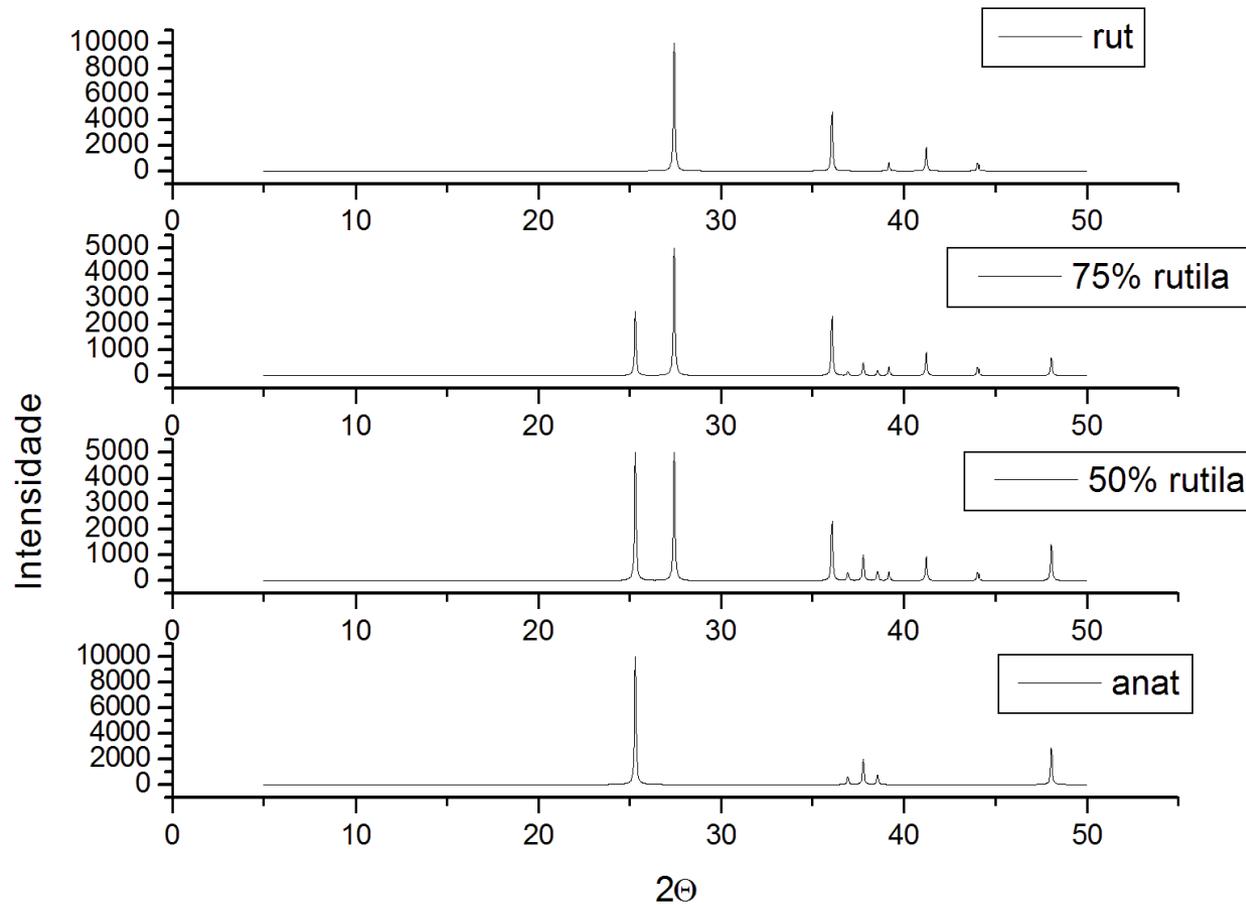
anatase



brookita

Difratograma de Raios X

Mistura Anatase com Rutila



UPRF

Grupos Superficiais TiO₂

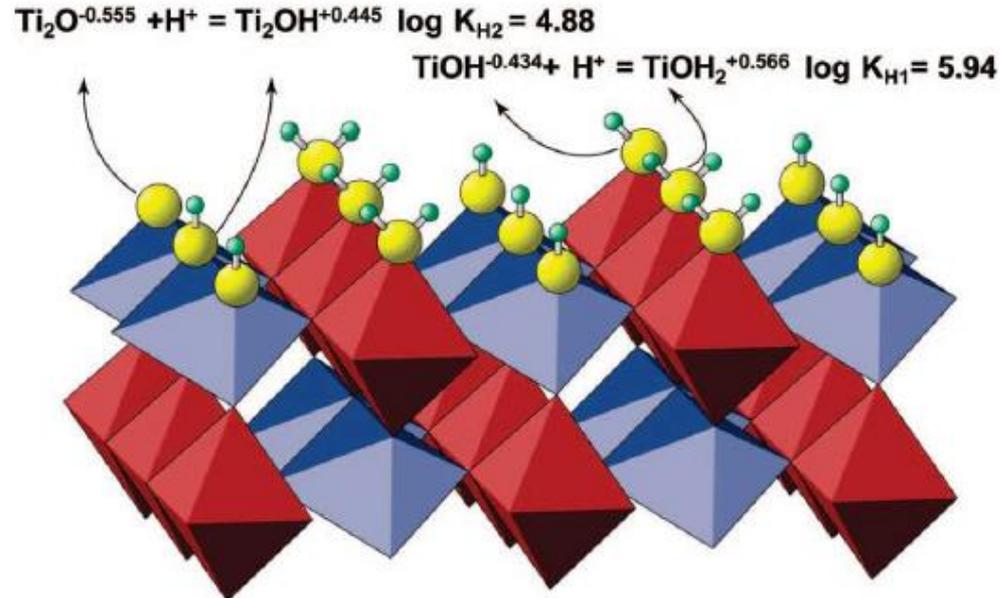


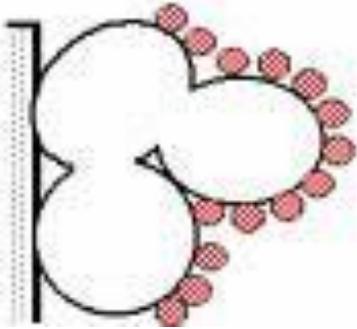
Figura 19 - Estrutura otimizada via cálculos de Dinâmica Molecular no modelo de Complexação em Múltiplos sítios de adsorção (MUSIC do inglês Multisite Complexation).. No modelo acima, os octaedros representam unidades de [TiO₆] da rutila, as esferas amarelas representam átomos de oxigênio, quer da água, quer de grupos OH na superfície, as esferas verdes representam os átomos de H⁸⁴.

84 MACHESKAY, M.L. et al. Surface protonation at the rutile (110) interface: explicit incorporation of solvation structure within the refined MUSIC Model Framework. *Langmuir*, v. 24, n.1, p. 12331-12339, 2008.

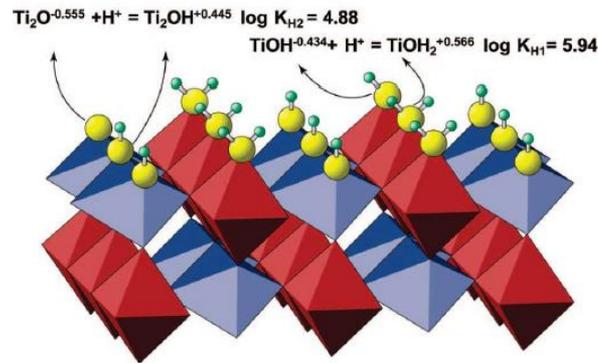
Grupos Superficiais: Importância

- Troca iônica: adsorver ânions e cátions
- Catálise ácida
- Adesão

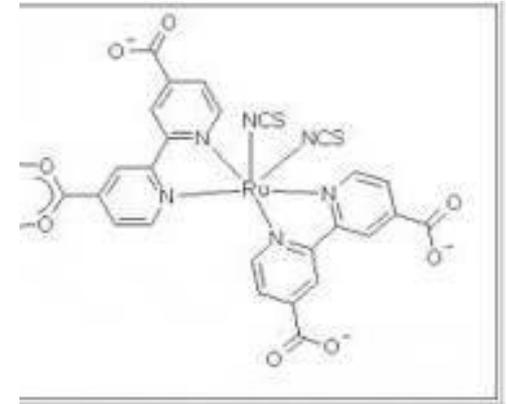
Adsorção de Corante sobre TiO₂



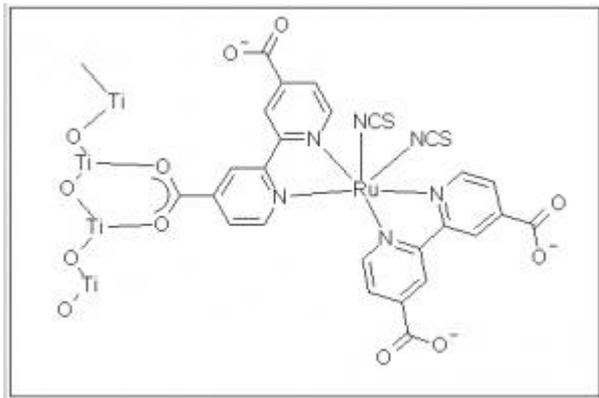
Esquema Geral da Adsorção



Para adsorver usamos os grupos químicos da superfície do TiO₂



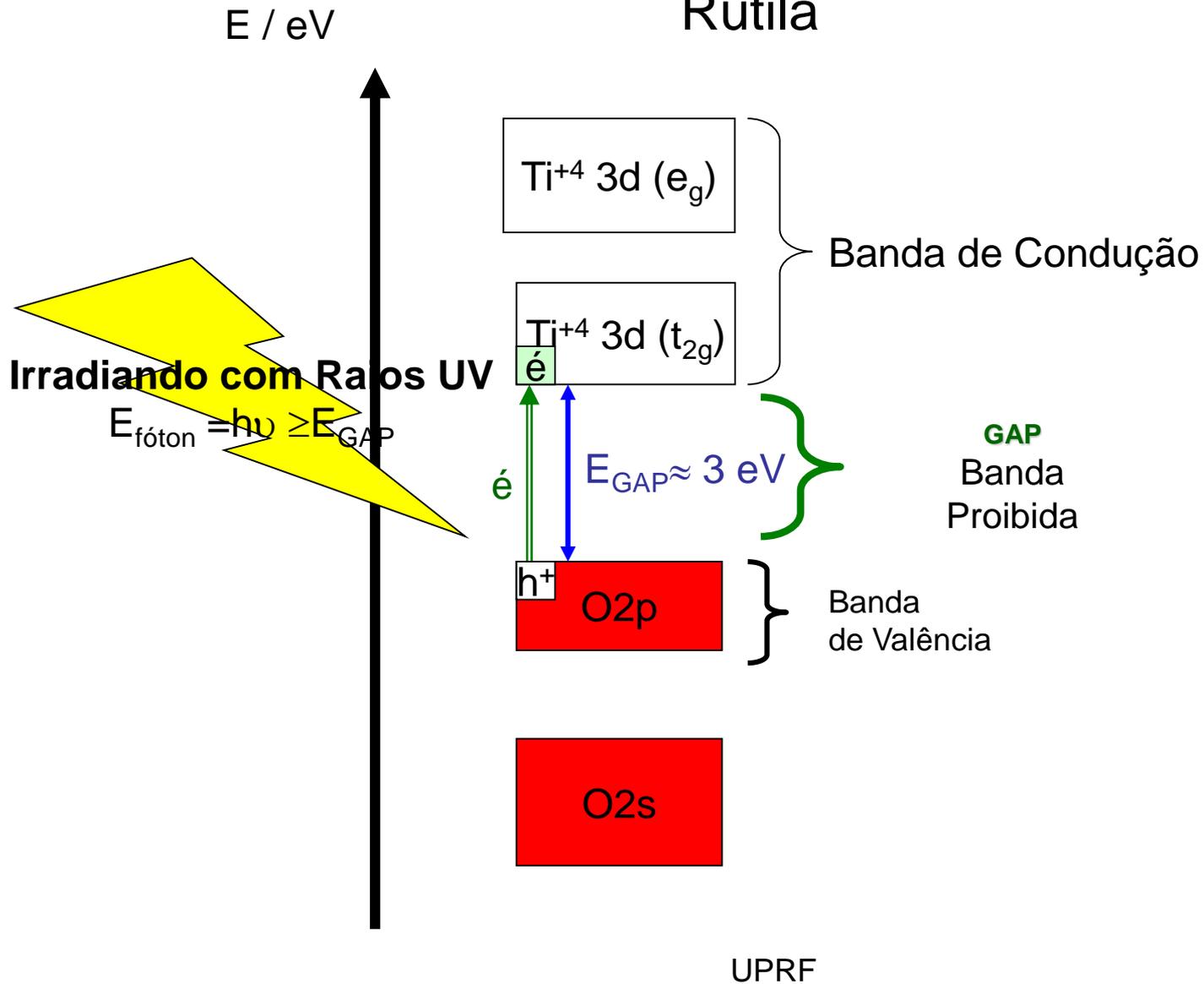
Um possível adsorbato
O Corante complexo de Rutênio



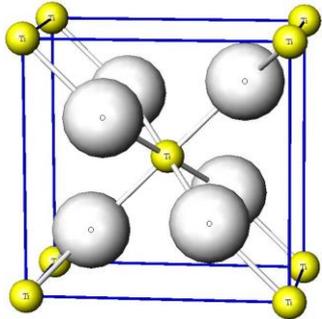
Corante adsorvido

UPRF

Estrutura Eletrônica (de Bandas) Rutila



Estrutura Eletrônica – Arranjo Tridimensional

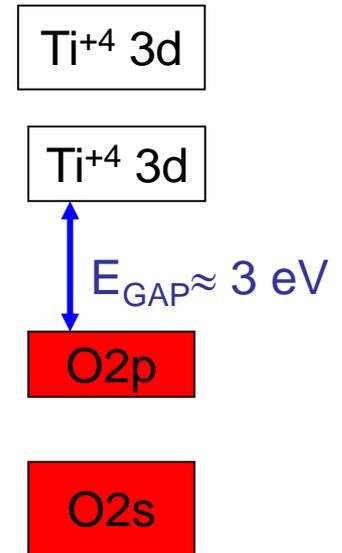


Arranjo Tridimensional Dos Átomos

Estrutura Eletrônica

Propriedades Fotocatálise
Geração de Energia Solar

E / eV



Usando a Estrutura Eletrônica

- Fotocatálise
- Geradores Fotovoltaicos de Energia (energia solar)

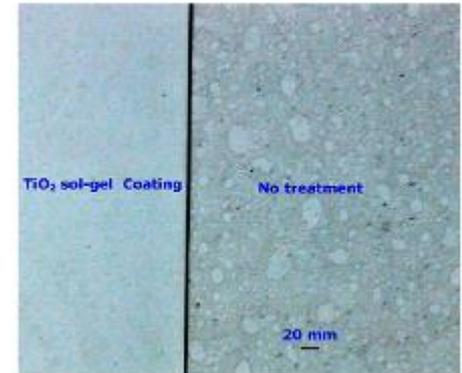
Fotocatálise

Foto-limpeza com TiO_2



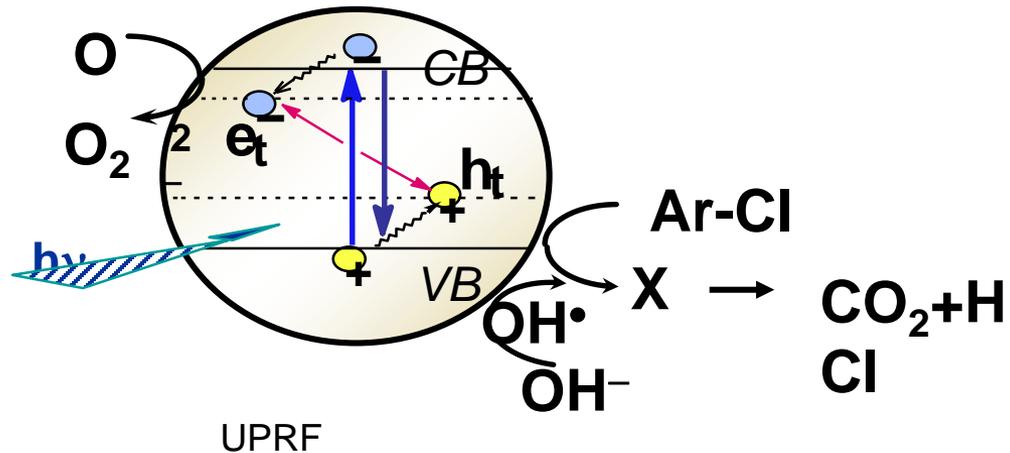
Suspensão **Auto-limpante** para superfícies externas de construções. TIPE-E, TitanPE Technology, Shanghai, China

Resultado



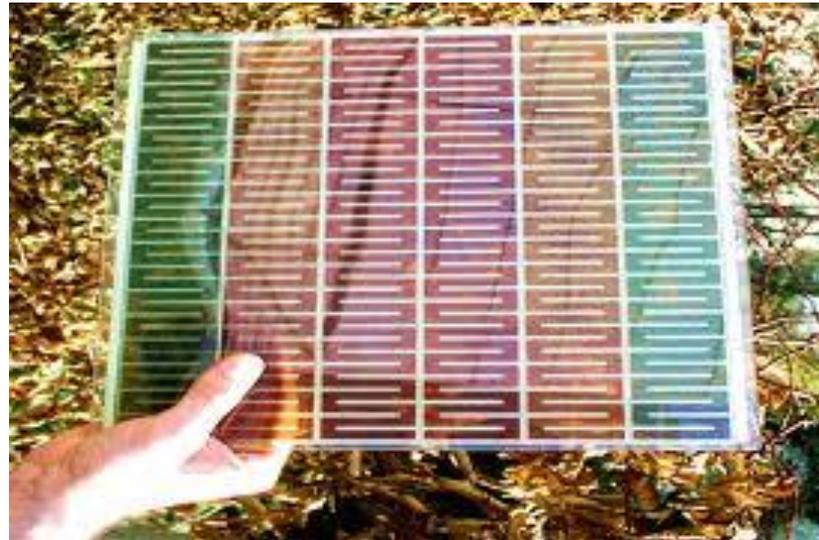
Vidro alcalino recoberto com a camada autolimnapante composta de base híbrida inorgânica-orgânica e nanopartículas de TiO_2 .

Como Funciona?

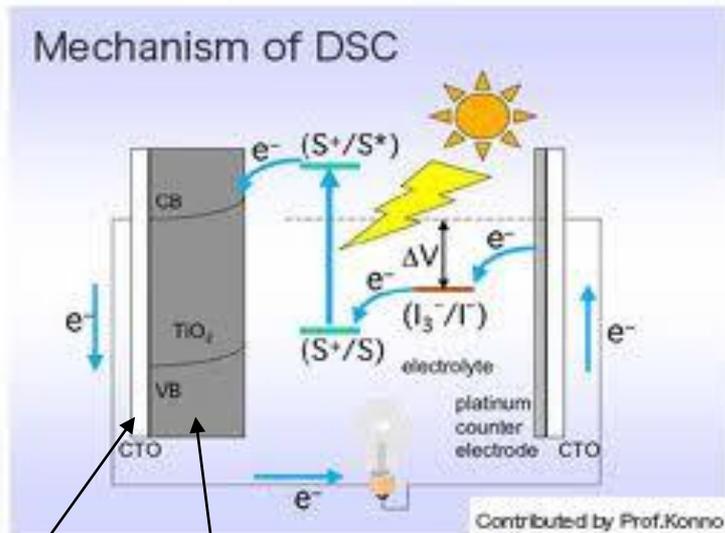


Energia Solar

Painéis de TiO_2 sensibilizado com corante



Como Funciona o Painel Solar com TiO_2 ?



Placa
coletora
polarizada

Filme de TiO_2

O corante (S) absorve a radiação solar, luz visível, passa do estado eletrônico fundamental (S ou S^+) para o estado excitado (S^*).

É uma transição eletrônica do tipo HOMO-LUMO.

Como a energia do elétron no orbital LUMO é maior que a energia da banda de Condução do TiO_2 , então, o elétron deixa o orbital LUMO de S^* e é transferido para a banda de condução do TiO_2 .

Como a placa onde está depositado o filme do TiO_2 está polarizada, todo elétron que entra na banda de condução do TiO_2 é transferido para a placa condutora gerando a corrente elétrica.

Para manter o circuito, é adicionado um doador de elétrons (o par eletroquímico I^-/I_3^- , por exemplo).



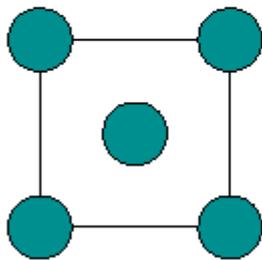
Número de Coordenação 8 para A

- Esta estrutura derivada da estrutura do CsCl, nesta estrutura os **cátions** ocupam cada vértice do cubo, assim como, cada centro de face e assumem **número de coordenação 8**.
- Esta estrutura é do tipo CaF₂ ou fluorita
- Compostos com esta estrutura são:
- Ligas: PtGa₂, SnMg₂, AuIn₂,
- Cerâmicas: SrF₂, UO₂, ThO₂, CeO₂, ZrO₂ e a solução sólida Ca_xZr_{1-x}O_{2-x}.
- Estes óxidos apresentam alta mobilidade dos íons O²⁻ resultando em bons condutores iônicos.

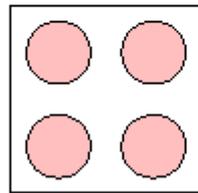
Estrutura do Tipo CaF_2

Fluorite CaF_2 : SG = $Fm\bar{3}m$ (No. 225) $a = 5.45 \text{ \AA}$

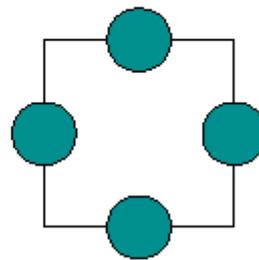
Atom	x	y	z
Ca	0	0	0
F	1/4	1/4	1/4



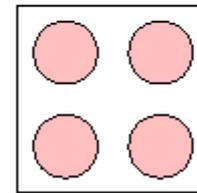
$z=0$



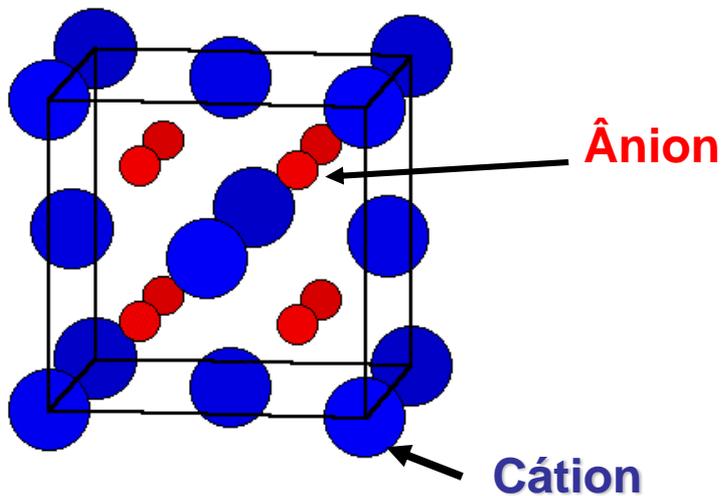
$z=1/4$



$z=1/2$



$z=3/4$



Zircônia

Distorção da Estrutura do tipo Fluorita

$$r_{\text{Zr}^{+4}} / r_{\text{O}^{2-}}$$

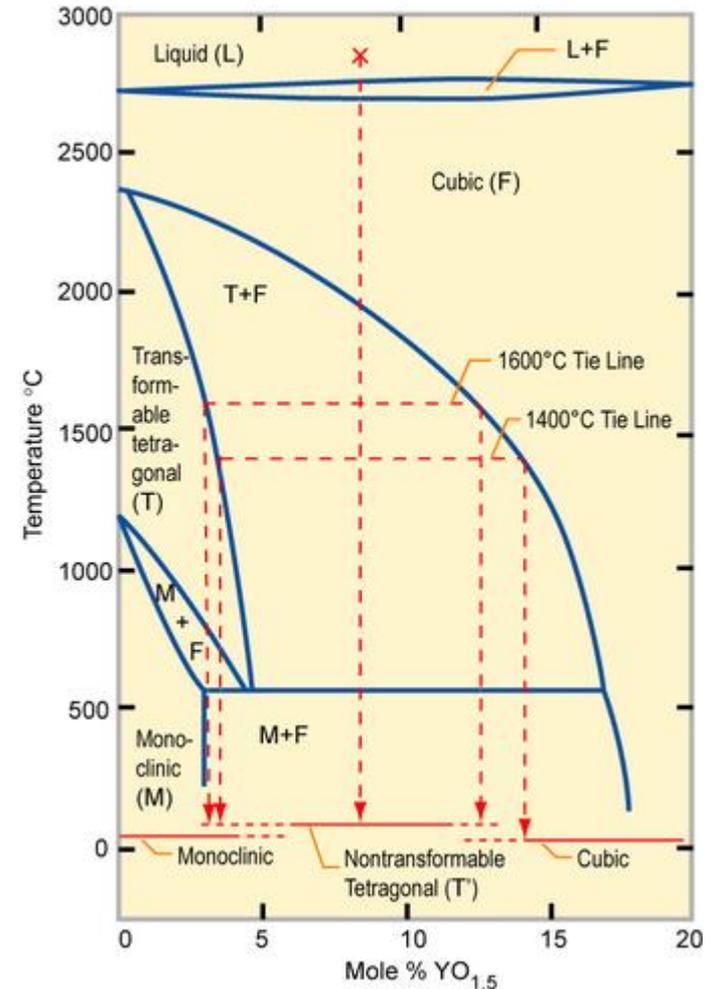
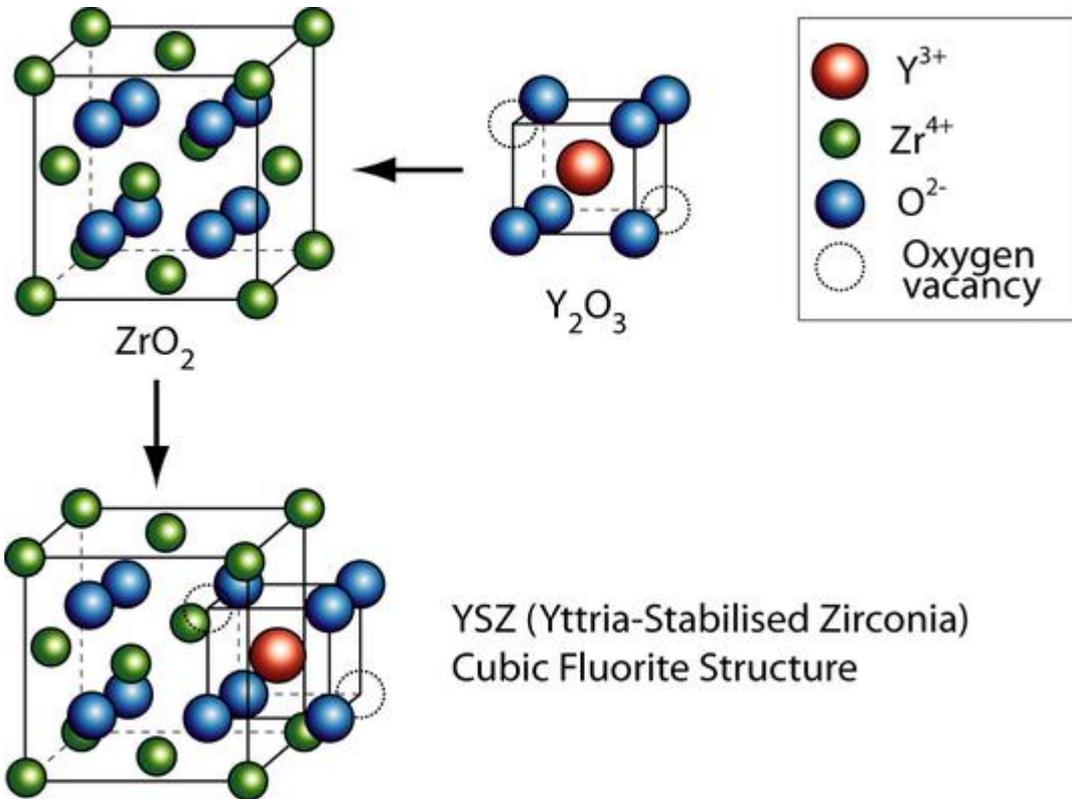
$$= 0,079 \text{ nm} / 0,140 \text{ nm}$$

$$= 0,56$$

Razão entre Raios Iônicos	Número de Coordenação	Estruturas Exemplo Binárias
$r_+/r_- = 1$	12	desconhecido
$1 > r_+/r_- > 0.732$	8	CsCl
$0.732 > r_+/r_- > 0.414$	6	NaCl
$0.414 > r_+/r_- > 0.225$	4	ZnS

- O Zr^{4+} apresenta raio iônico muito pequeno para coordenação de apenas 8 O^{2-} , isto o leva a querer adotar uma fase tetragonal do tipo rutila.
- Para estabilizar a fase cúbica do ZrO_2 adicionam-se íons Ca^{2+} ou Y^{3+} .

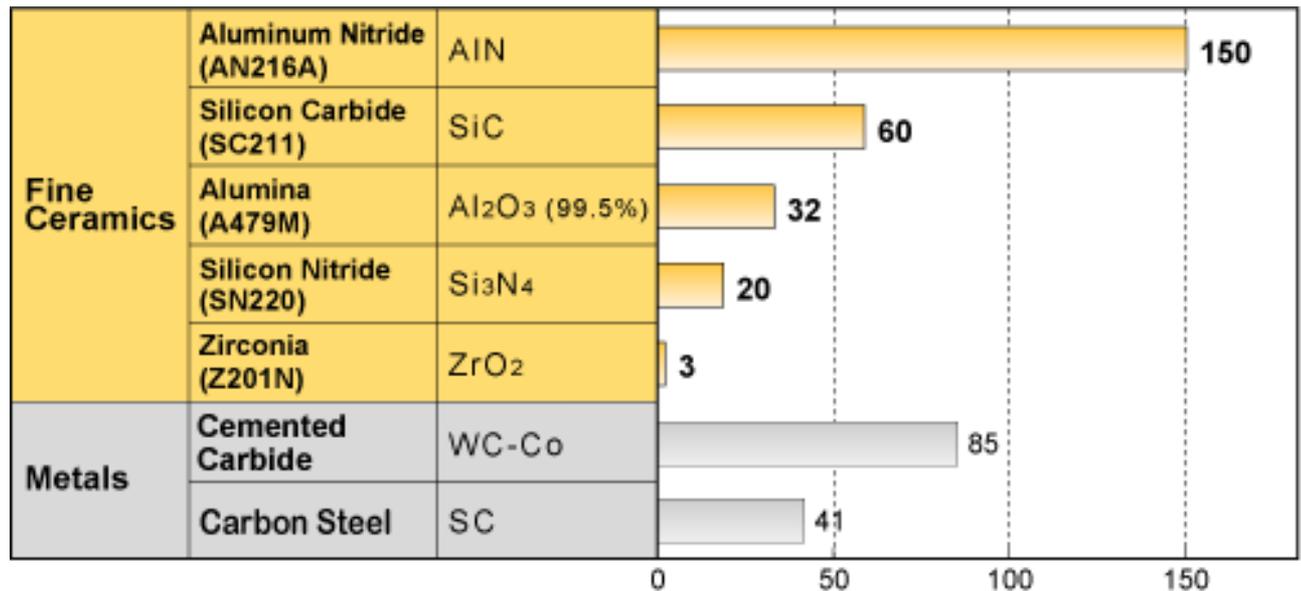
Zircônia estabilizada com Ítria (YSZ)



Dopando a ZrO₂ acima de 13% de Y³⁺ (em moles) obtém-se a YSZ cuja estrutura cúbica do tipo fluorita é estável até 2500°C como mostra o diagrama de fase acima.

UPRF

Condutividade Térmica de Cerâmicas

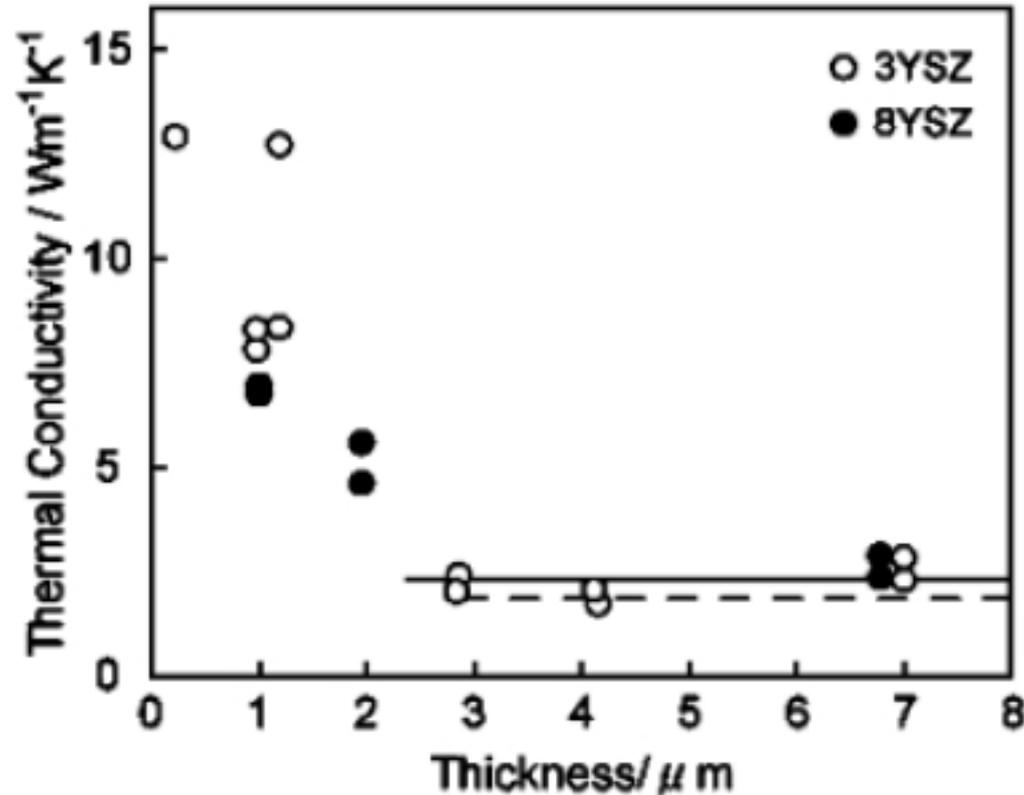


Materials with low thermal conductivity should be selected for thermal insulation, and those with high thermal conductivity should be selected for heat dissipation and uniformity.

(Measuring method / JIS R 1611-1997 / ISO 18755: 2005)

<http://global.kyocera.com/fcworld/charact/heat/thermalcond.html>

Condutividade Térmica Filmes de YSZ (zircônia estabilizada com ítria)

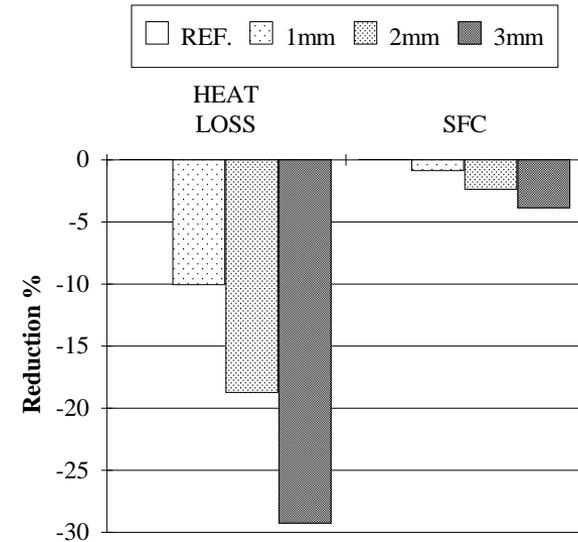


Filmes de YSZ mostram baixa condutividade térmica (2,5 a 2,7W.m⁻¹K⁻¹)

Uso de Zircônia Estabilizada como Revestimento Térmico



Processo de Revestimento Via Plasma Spray Coating da superfície interna de uma Turbina de Termoelétrica a Gás com Zircônia estabilizada com Ítria.(Plasma & Thermal Coatings Ltd, UK.



Efeito da Espessura do Revestimento de Zircônia estabilizada com Ítria sobre a perda de calor e consumo de combustível de motores à diesel do tipo DETROIT DIESEL 6V53T usados em fragatas da Marinha Australina.

(N. Lawrence, G. Goodwin, THE USE OF CERAMIC MATERIALS IN MARINE ENGINES. "Maritime Technology 21st Century", 25-27 November 1993)

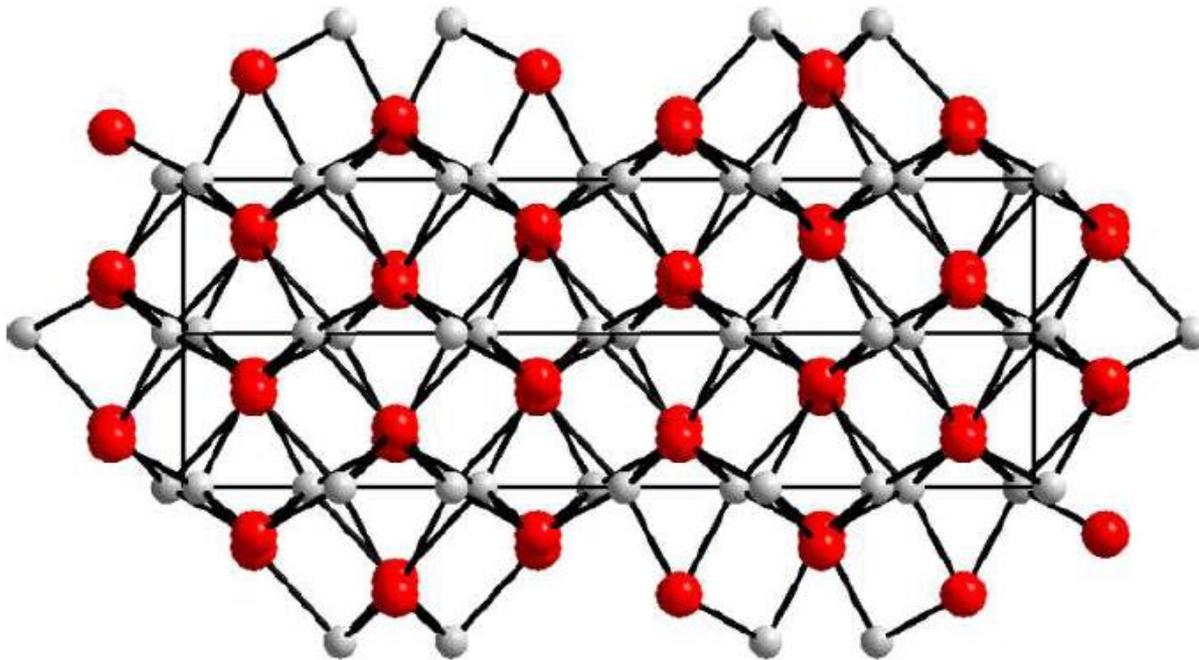
A:X 2:3

Número de Coordenação 6

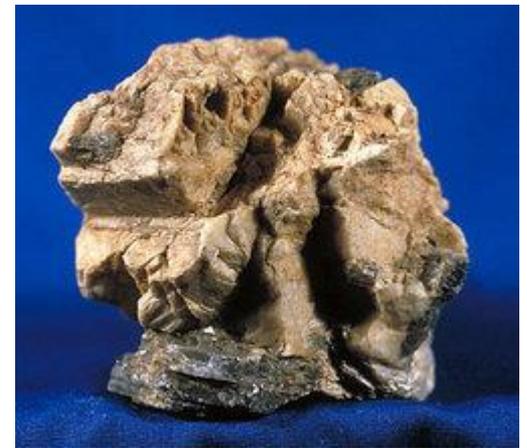
- Estrutura com arranjo HCP e cátions ocupando dois terços dos sítios octaédricos. Os octaedros de íons O^{2-} compartilham as faces.
- Estrutura do tipo Corundo ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$)
- Óxidos com esta estrutura são: $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, Cr_2O_3 , Ti_2O_3 , V_2O_3 .
- Se lembramos da 3ª regra de Pauling podemos inferir que esta estrutura é instável e os óxidos citados possuem fases mais estáveis, tais como $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ e $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Al_2O_3 : SG = $R\bar{3}c$ (No. 167) $a = 4.759 \text{ \AA}$ $c = 12.992 \text{ \AA}$

Atom	x	y	z
Al	0	0	0.35217
O	0.30168	0	1/4



The corundum structure with the c axis going from left to right. Red spheres are O and grey are Al.



Corundo vem do Tamil, última das linguas clássicas ainda falada na Índia, *kurundam*.

O corundum é um dos materiais mais duros, 9 na escala de Mohs (0-10), conhecido sendo usado como abrasivo.

Soluções Sólidas com Corundo

- Corundum com Ti_2O_3 ou Fe_2O_3 - Safira
- Minas principais localizadas em Burma, Kashmir, Austrália, Tailândia e nos Estados de Montana e Colorado nos EUA.



Propriedade

Cor e Dureza

Boa condutividade Térmica

Boas propriedades óticas

Uso

Jóias

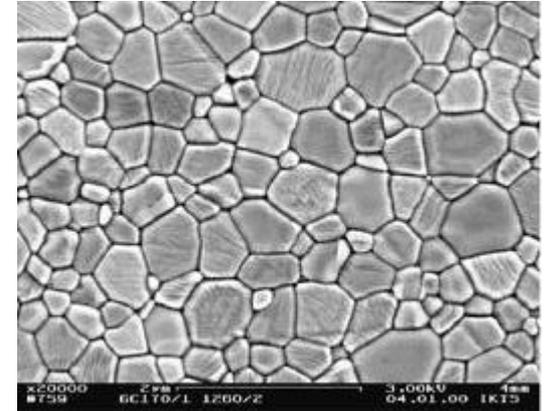
Trocador de Calor em Circuitos Integrados e Telescópios

Ti:sapphire lasers

Algumas Aplicações do Corundo

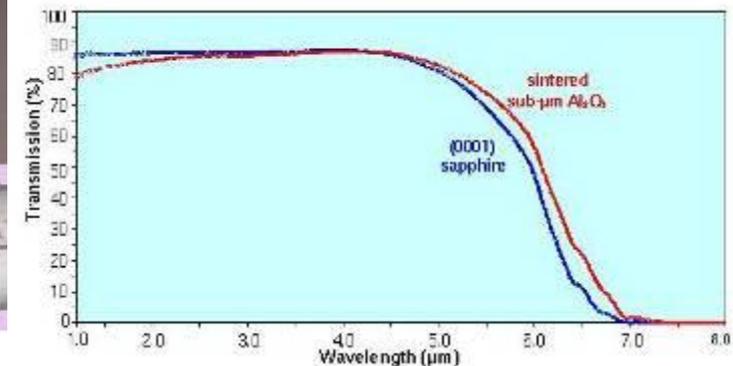
Prótese para junta femoral feita de Corundo dopado com magnésia tratado a 1260°C .

(Fraunhofer-Gesellschaft, Dresden, Alemanha)



Janela transparente numa larga faixa do infravermelho ($3\text{-}5\mu\text{m}$) e no visível com alta estabilidade química, a abrasão e excelente resistência mecânica.

(Fraunhofer-Gesellschaft, Dresden, Alemanha)





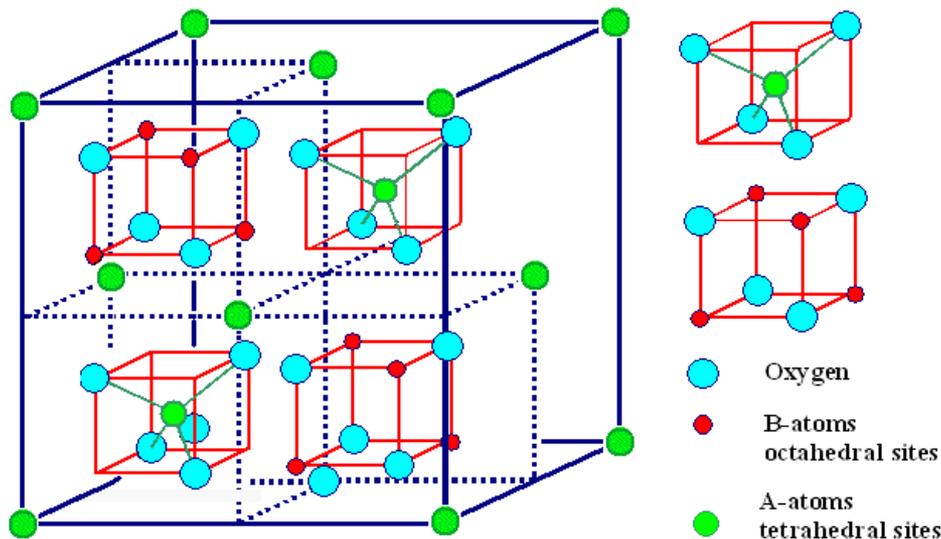
Amazing Solutions®

Ceramic Properties Standard

				Alumina									
				Porcelain	Mullite	AD-85	AD-90	AD-94	AD-96	FG-995	AD-995	AD-998	PlasmaPure-UC™ Alumina
						Nom. 85% Al ₂ O ₃	Nom. 90% Al ₂ O ₃	Nom. 94% Al ₂ O ₃	Nom. 96% Al ₂ O ₃	Nom. 98.5% Al ₂ O ₃	Nom. 99.5% Al ₂ O ₃	Min. 99.8% Al ₂ O ₃	Min. 99.9% Al ₂ O ₃
Properties*		Units	Test										
Density		gm/cc	ASTM-C20	2.40	2.80	3.42	3.60	3.70	3.72	3.80	3.90	3.92	3.92
Crystal Size	Average	MICRONS	THIN-SECTION	–	10	6	4	12	6	6	6	6	3
Water Absorption		%	ASTM-373	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Gas Permeability		–	–	–	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Color		–	–	WHITE	TAN	WHITE	WHITE	WHITE	WHITE	WHITE	IVORY	IVORY	IVORY
Flexural Strength (MOR)	20° C	MPa (psi x 10 ³)	ASTM-F417	130 (19)	170 (25)	296 (43)	338 (49)	352 (51)	358 (52)	375 (54)	379 (55)	375 (54)	400 (58)
Elastic Modulus	20° C	GPa (psi x 10 ⁶)	ASTM-C848	104 (15)	150 (22)	221 (32)	276 (40)	303 (44)	303 (44)	350 (51)	370 (54)	370 (54)	386(56)
Poisson's Ratio	20° C	–	ASTM-C848	–	–	0.22	0.22	0.21	0.21	0.22	0.22	0.22	0.22
Compressive Strength	20° C	MPa (psi x 10 ³)	ASTM-C773	590 (86)	550 (80)	1930 (280)	2482 (360)	2103 (305)	2068 (300)	2500 (363)	2600 (377)	2500 (363)	2700 (392)
Hardness		GPa (kg/mm ²)	KNOOP 1000 gm	5.9 (600)	7.4 (750)	9.4 (960)	10.4 (1058)	11.5 (1175)	11.5 (1175)	13.7 (1400)	14.1 (1440)	14.1 (1440)	14.5 (1480)
		R45N	ROCKWELL 45 N	60	70	73	75	78	78	82	83	83	86
Tensile Strength	25° C	MPa (psi x 10 ³)	ACMA TEST #4	–	–	155 (22)	221 (32)	193 (28)	221 (32)	248 (36)	262 (38)	248 (36)	283 (41)
Fracture Toughness	K(I c)	Mpa m ^{1/2}	NOTCHED BEAM	2	2	3 - 4	3 - 4	4 - 5	4 - 5	4 - 5	4 - 5	4 - 5	4 - 5
Thermal Conductivity	20° C	W/m K	ASTM-C408	5.0	3.5	16.0	16.7	22.4	24.7	27.5	30.0	30.0	35.0
Coefficient of Thermal Expansion	25-1000° C	1X 10 ⁻⁶ /°C	ASTM-C372	4.9	5.3	7.2	8.1	8.2	8.2	8.2	8.2	8.2	8.1
Specific Heat	100° C	J/kg*K	ASTM-E1269	–	950	920	920	880	880	880	880	880	870
Thermal Shock Resistance	Δ Tc	°C	NOTE 3	–	300	300	250	250	250	200	200	200	200
Maximum Use Temperature		°C	NO-LOAD COND.	1400	1700	1400	1500	1700	1700	1700	1750	1750	1750
ELECTRICAL	Dielectric Strength	ac-kV/mm (ac V/mil)	ASTM-D1116	–	9.8 (248)	9.4 (240)	8.3 (210)	8.3 (210)	8.3 (210)	8.7 (220)	8.7 (220)	8.7 (220)	8.7 (220)
	Dielectric Constant	1 MHz 25° C	ASTM-D150	5.9	6.0	8.2	8.8	9.1	9	9.6	9.7	9.8	9.8
	Dielectric Loss (tan delta)	1 MHz 25° C	ASTM-D150	0.0024	0.002	0.0009	0.0004	0.0004	0.0002	0.0002	0.0001	0.0001	<0.0001
	Volume Resistivity	25° C	ohm-cm	ASTM-D1829	–	> 10 ¹⁴	> 10 ¹⁴	> 10 ¹⁴	> 10 ¹⁴				
	500° C	ohm-cm	ASTM-D1829	–	5 x 10 ¹²	4 x 10 ⁸	4 x 10 ⁸	4 x 10 ⁹	4 x 10 ⁹	2 x 10 ¹⁰	2 x 10 ¹⁰	2 x 10 ¹⁰	1 x 10 ¹²
	1000° C	ohm-cm	ASTM-D1829	–	3 x 10 ⁶	–	5 x 10 ⁵	5 x 10 ⁶	1 x 10 ⁶	2 x 10 ⁶	2 x 10 ⁶	2 x 10 ⁷	1 x 10 ⁷
WEAR	Impingement	–	NOTE 4	–	–	1.00	0.45	0.52	0.50	0.48	0.47	0.47	0.47
	Rubbing	–	NOTE 4	–	–	1.00	0.36	–	0.60	–	–	–	–

AB_2X_4 Espinélios

- Este tipo de estrutura é cúbica com os 32 íons O^{2-} formando uma rede FCC, os cátions ocupam 1 a cada 8 sítios tetraédricos e metade dos sítios octaédricos. É possível desmembrar a estrutura em dois tipos de cubos como mostra a figura.



AB_2O_4 spinel The red cubes are also contained in the back half of the unit cell

A estrutura do tipo espinélio é muito flexível quanto aos cátions que podem ocupar os sítios, são conhecidas estruturas com mais de 100 cátions diferentes.

Alguns compostos conhecidos:

Fórmulas Estruturais de Espinélios

- São conhecidas estruturas com fórmulas (tetraédrico)₈ [octaédrico]₁₆ X₃₂:

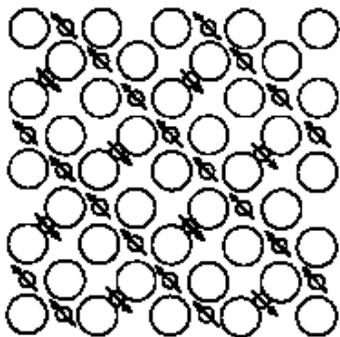


Defeitos em Estrutura de Espinélios

- Na natureza a lenta e gradativa oxidação dos sítios $[Fe^{2+}]$ da rocha no magma após o resfriamento leva a um desequilíbrio de carga no cristal que é resolvido através da criação de vacâncias (tipo de defeito que será explicado posteriormente). Neste caso a fórmula deve conter explicitamente o número de vacâncias criadas.

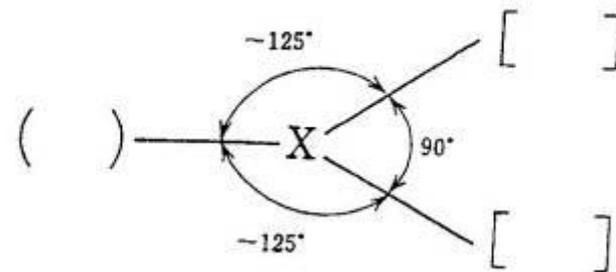
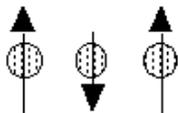
Magnetismo em Estruturas do Tipo Espinélio

- Na estrutura do tipo espinélio os cátions em sítios octaédricos estão interligados aos cátions em sítios tetraédricos via íon O^{2-} , veja a figura. Se estes dois sítios estão ocupados por íons com momento magnético de spin eletrônico então estes momentos tendem a se acoplar antiparalelamente via interação de super-exchange. Enquanto, os cátions em sítios octaédricos se acoplam paralelamente. O resultado é uma magnetização residual permanente o que torna estes compostos magnetos naturais.



Acoplamento ferrimagnético na magnetita.

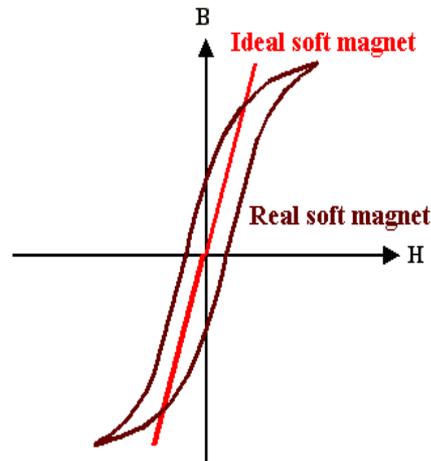
Ferrimagnetism



Esquema de acoplamento entre os momentos magnéticos de metais de transição nos dois tipos de sítios de um espinel, () tetraédrico [] octaédrico

Magnetismo em Estruturas do Tipo Espinélio

- ***Tendo as ferritas estrutura cúbica a magnetização seria isotrópica ou anisotrópica?***
- As ferritas são facilmente magnetizáveis por um pequeno campo magnético. Esta característica é chamada de *soft magnetism* e estes materiais são usados na fabricação de núcleos magnéticos de transformadores de alta-frequência.



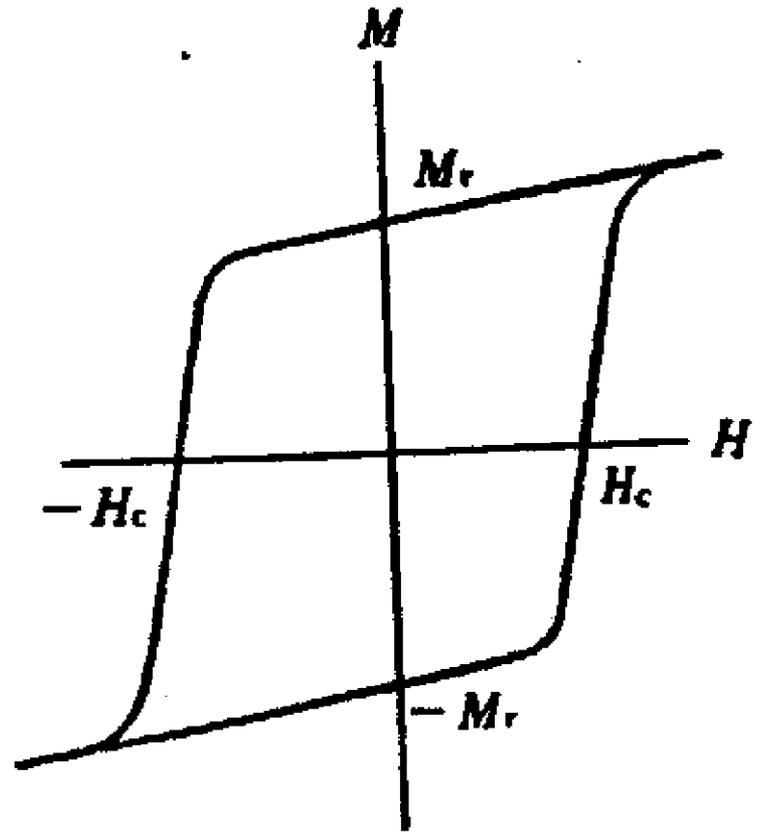
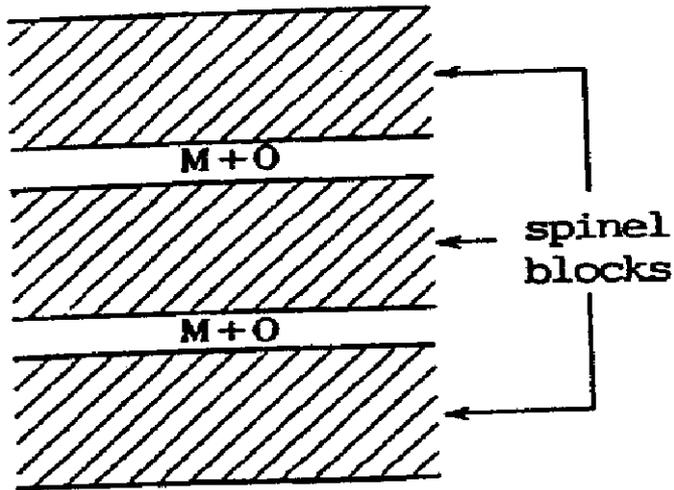
Curvas de Histerese

Curva de histerese característica de um *soft magnet* onde magnetizar e demagnetizar é feito com a mesma facilidade.

Magnetoplumbitas

- Há um grupo de ferritas cuja composição química é $MO.6Fe_2O_3$ onde $M = Pb, Ba, \text{ ou } Sr$. A estrutura destes óxidos é constituída de duas lamelas de espinélio de ferro e no meio delas encontram-se os MO . A estrutura lamelar confere a estes materiais uma anisotropia na magnetização, assim a energia necessária à magnetização paralela às camadas é diferente da energia necessária à magnetização perpendicular ao plano das lamelas. Uma vez magnetizadas é necessário aplicar um campo magnético muito grande para desmagnetizá-las. Esta classe de ferritas apresenta hard magnetism, ou seja uma grande histerese nas curvas de magnetização sendo utilizada para a confecção de magnetos permanentes.

Magnetoplumbitas



Magnetismo em Estruturas do Tipo Espinélio

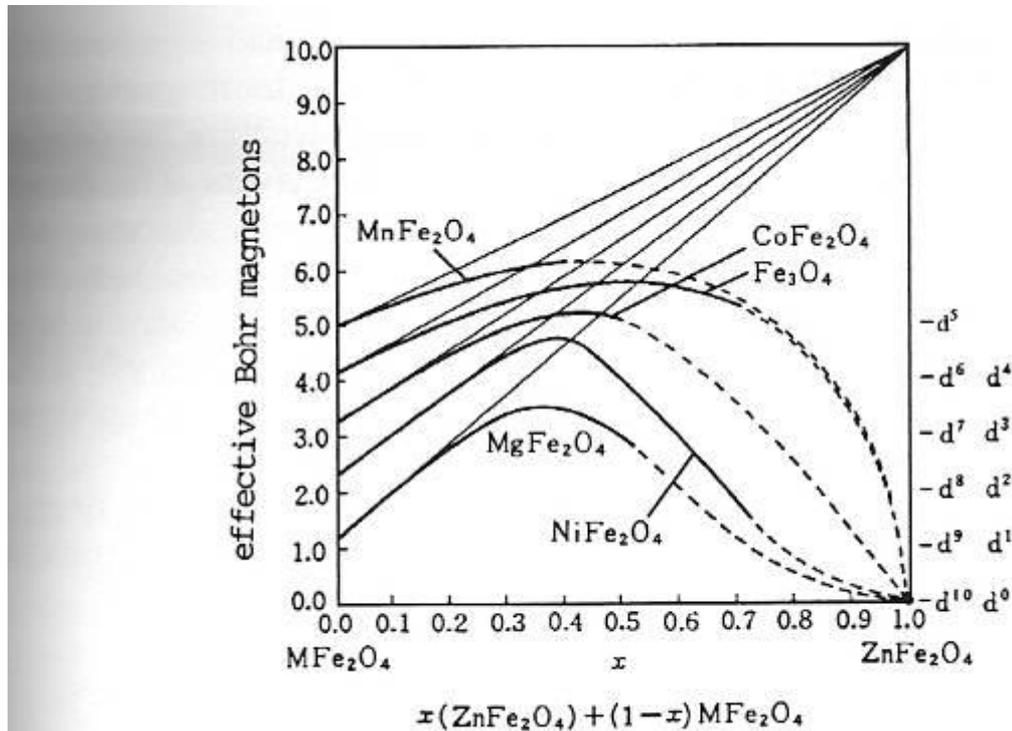


Fig. 2.20 Various ferrite solid solutions and their effective Bohr magnetons

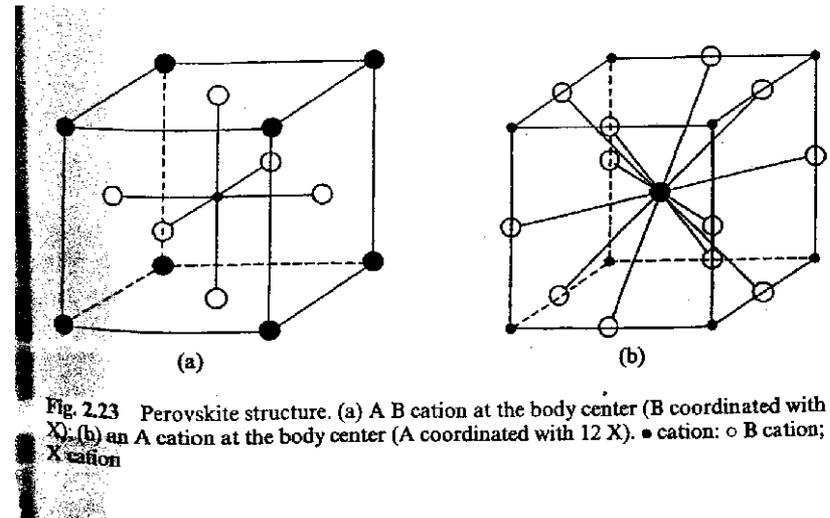
Estruturas Cristalinas Mais Comuns

- ✓ Composto A:X 1:1
- ✓ Composto A:X 1:2
- ✓ Composto A:X 2:3
- ✓ Composto AB_2X_4
- Compostos ABX_3
- Silicatos



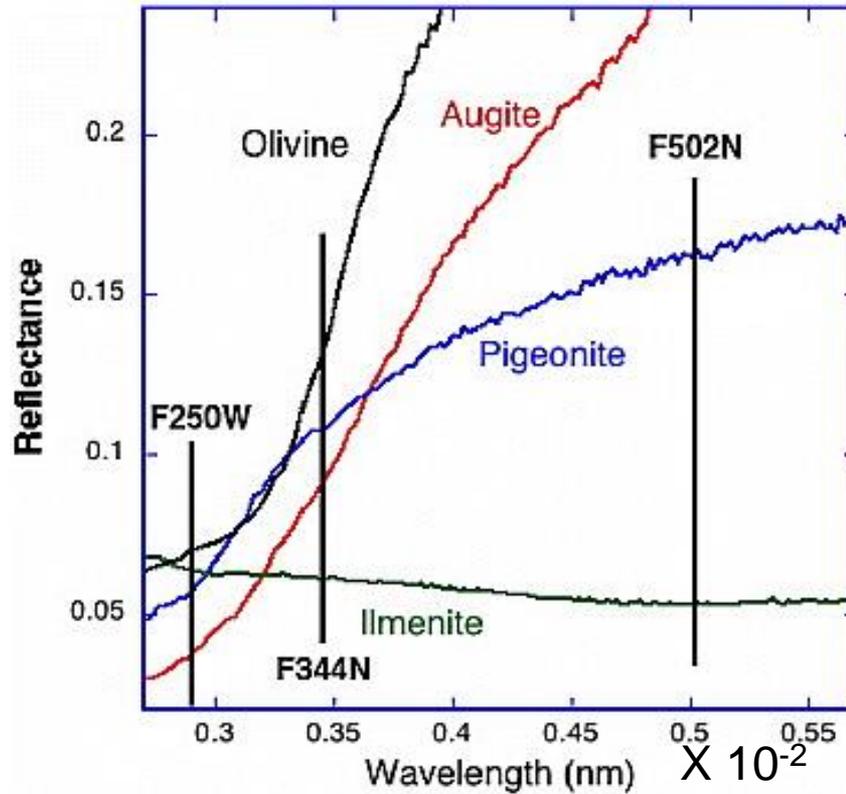
Ilmenitas e Perovsquitas

- Ilmenitas
 - Os cátions A e B ocupam sítios octaédricos ()
 - Estrutura derivada do corundo
 - Ex.: $FeTiO_3$, $MgTiO_3$, $CoTiO_3$



Espectroscopia Eletrônica (UV-vis) Refletância Difusa

Distinção de Minérios Ricos em Ti





- Perovskitas

- A têm NC = 12 e B têm NC= 8 ()

- Numa perovskita **ideal**

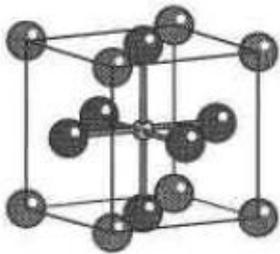
$$r_A + r_X = (2)^{1/2} (r_B + r_X)$$

- Em um cristal **real**

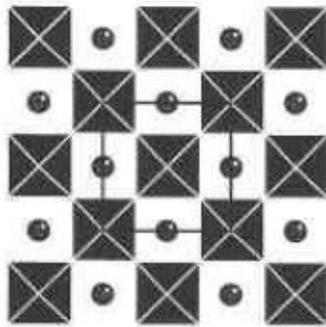
$$r_A + r_X = t \cdot (2)^{1/2} (r_B + r_X)$$

- t é um fator de tolerância entre 0,7 e 1

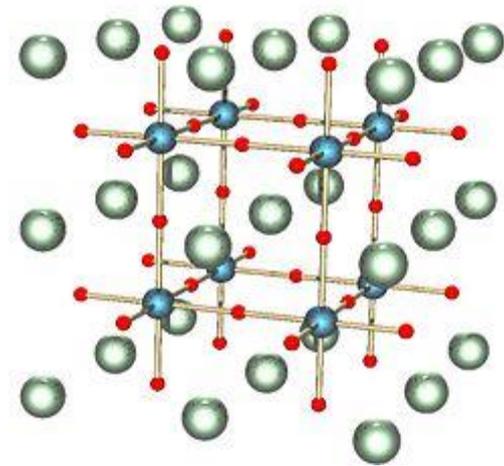
Estruturas Cristalina da Perovskita



Cubic perovskite



Cubic perovskite



Ca^{2+} em branco
 Ti^{4+} em azul
 O^{2-} em vermelho

Arranjo Tridimensional e Posição dos Planos e átomos em uma Estrutura do Tipo Perovskita

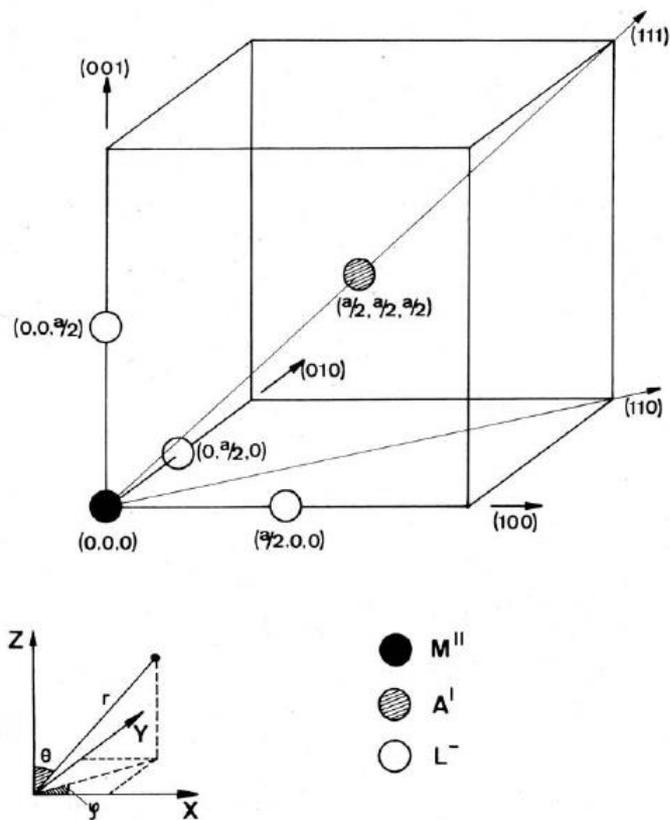


Figure 1. Reference coordinate system for a cubic perovskite.

E. Francisco, V. Luaña, J. M. Recio, and L. Pueyo
 Universidad de Oviedo, 33007 Oviedo, Spain

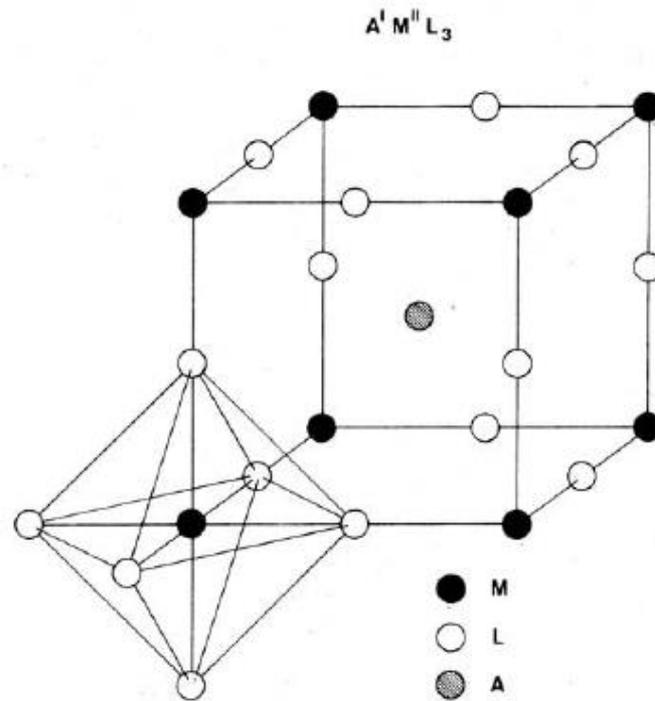


Figure 2. The octahedral $M^{II}L_6$ cluster in a cubic perovskite.

UPRF

Perovskitas

Ex.: BaTiO_3 , CaTiO_3 , SrTiO_3 , PbTiO_3 , SrSnO_3 , SrZrO_3 ,
 PbZrO_3

– **Soluções sólidas :**

– $(\text{Ba}_x\text{Ca}_y\text{Sr}_z\text{Pb}_{1-x-y-z})(\text{Ti}_p\text{Zr}_q\text{Sn}_r\text{Hf}_{1-p-q-r})\text{O}_3$

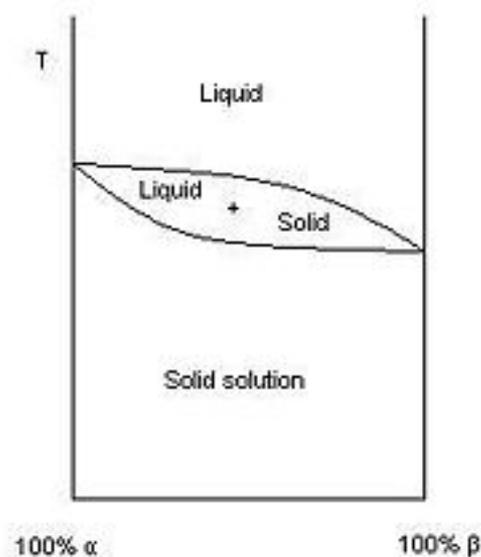
- Ainda é possível formar perovskitas usando-se o seguinte artifício:
 - A= combinação Na^+ e Bi^{3+}
 - B= combinação Bi^{+2} e W^{+6}
 - Soluções sólidas = controle fino das propriedades físicas e químicas – aumenta a gama de aplicações e valor comercial

Soluções Sólidas

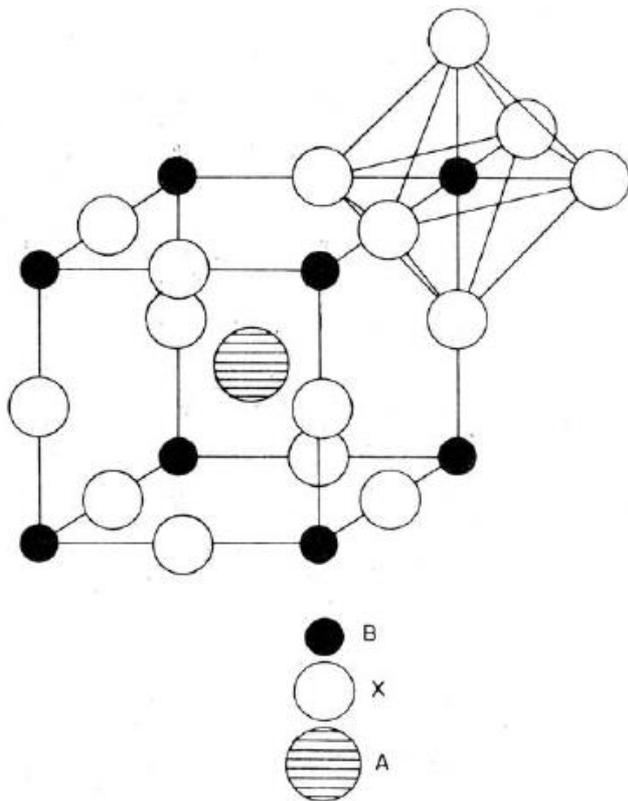
- Solução sólida é uma solução no estado sólido de dois ou mais componentes onde um deles encontra-se em largo excesso em relação aos outros, funcionando como o solvente. Os componentes minoritários atuam como solutos e sua adição não leva a alteração na estrutura cristalina do solvente ou matriz. Nesta condição não há separação de fases e temos uma única fase homogênea. Podemos ter substituição dos átomos de solvente por aqueles do soluto, dita substitucional, ou os íons do soluto passa a ocupar os sítios intersticiais, tetraédricos ou octaédricos.
- **Regras de Hume-Rothery** estabelecem que para se formar soluções sólidas teremos que obedecer os critérios abaixo:
 - O cátion do soluto deve ter um raio iônico igual ao do cátion do solvente (matriz) $\pm 15\%$.
 - O soluto e o(s) solvente(s) devem ter a mesma estrutura cristalina.
 - Os cátions e ânions do solvente e do(s) soluto(s) devem ter eletronegatividades e número de coordenação (NC) parecidos.

Soluções Sólidas

- Diagramas de Fase Binários Mostrando a Região de Formação de Soluções Sólidas



Perovskitas a base de Fluoretos



The perovskite structure. The structure has been extended in the upper right to illustrate the octahedral coordination about the B ions.

Properties of Some Fluoride Perovskites

	cell parameters	density ^a	magnetic susceptibility (5)		μ_{eff} (296 K) this work
			μ_{eff} (300K)	T_{Neel}	
KMnF ₃	$a = 4.193 \text{ \AA}$	3.402 g/cm ³	4.86	80 K	4.93
KFeF ₃	$a = 4.121$	3.605	4.27	112	4.49
KCoF ₃	$a = 4.089$	3.766	3.92	135	4.12
KNiF ₃	$a = 4.020$	4.085	2.19	280	2.39
KCuF ₃	$a = 4.138$ $c = 3.933$	3.936	1.38	215	1.40
KZnF ₃	$a = 4.094$	3.908

^a As determined from the X-ray data.

Richard H. Langley¹

Box 13006, SFA Station, Stephen F. Austin State University, Nacogdoches, TX 75962

Colleen K. Schmitz

University of Wisconsin-River Falls, River Falls, WI 54022

Maureen B. Langley

Department of Mathematics and Computer Science

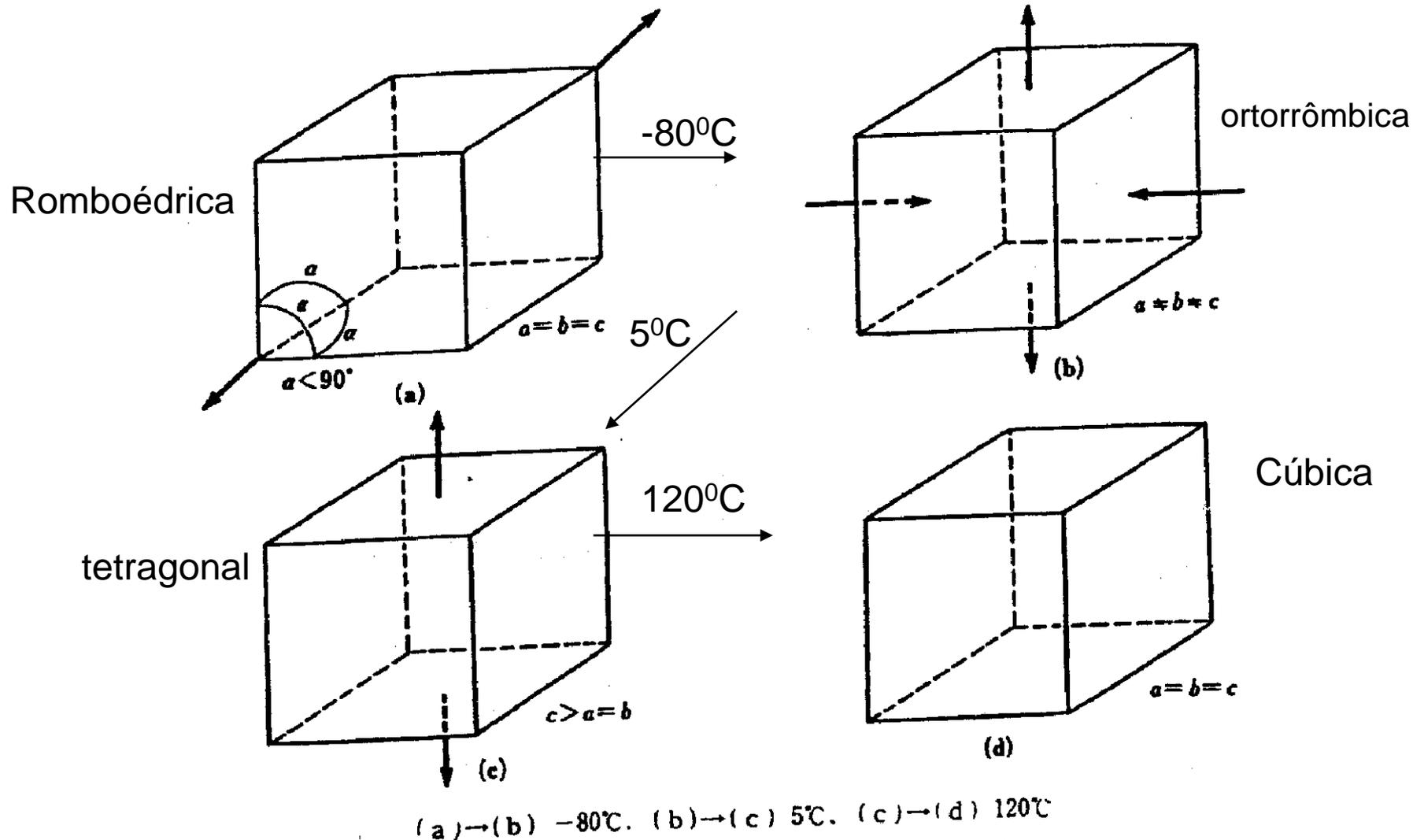
University of Wisconsin-River Falls, River Falls, WI 54022

Journal of Chemical Education

Volume 61 Number 7 July 1984

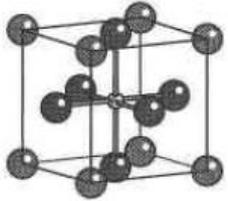
UPRF

Fases Cristalinas da Perovskita

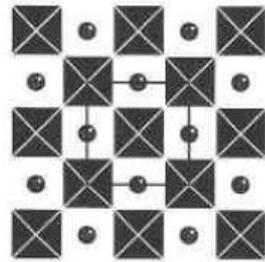


UPRF

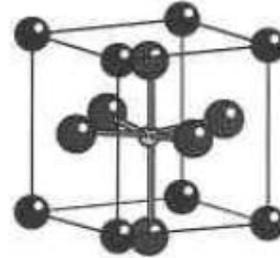
Transição de Fase Perovskitas



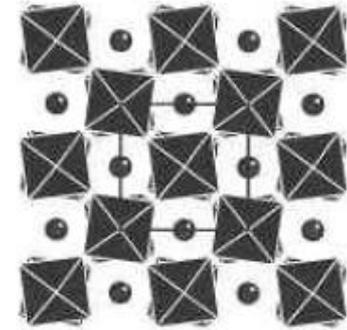
Cubic perovskite



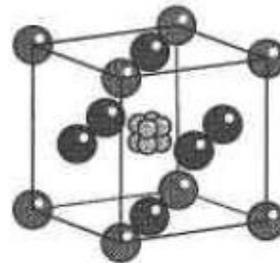
Cubic perovskite



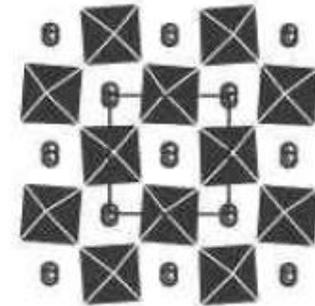
Tetragonal PbTiO_3



Tetragonal SrTiO_3



Cubic BaTiO_3

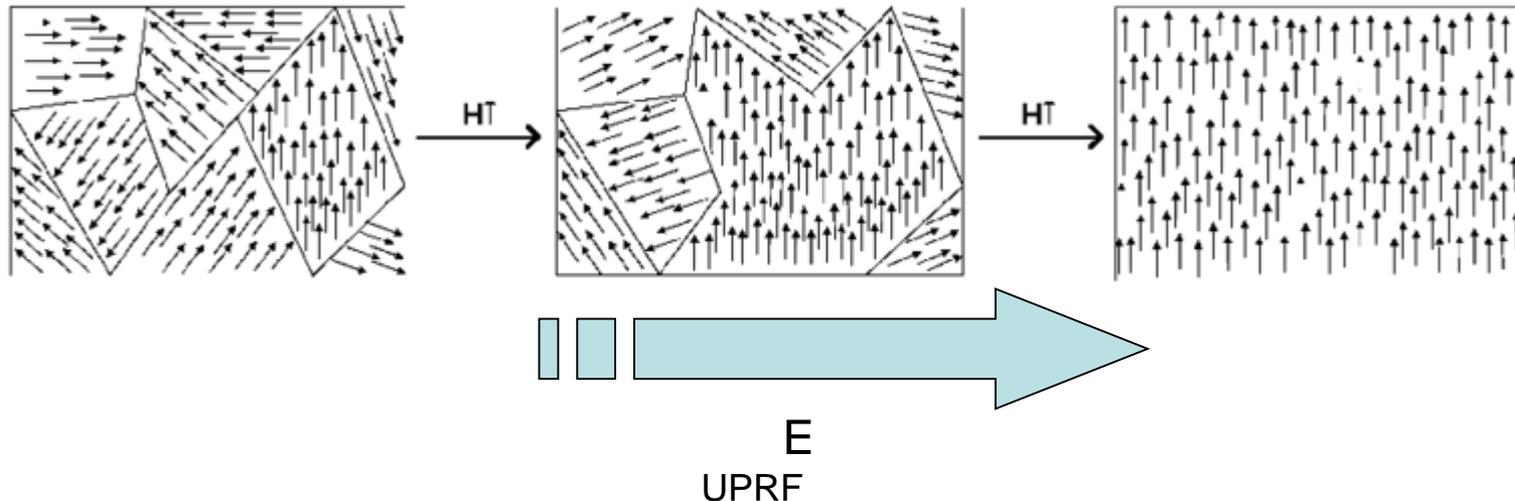


Orthorhombic CaTiO_3

Piezeletricidade

- Os dipolos elétricos totais num cristalito podem interagir com o dipolo elétrico total em outros cristalitos vizinhos formando domínios, chamados de domínios de Weiss, mostrados abaixo. A soma vetorial de todos estes domínios leva ao dipolo elétrico resultante do material.

Alinhamento dos domínios de Weiss por aplicação de um campo elétrico externo, procedimento chamado de ***poling***.



Exemplos de Materiais Piezelétricos

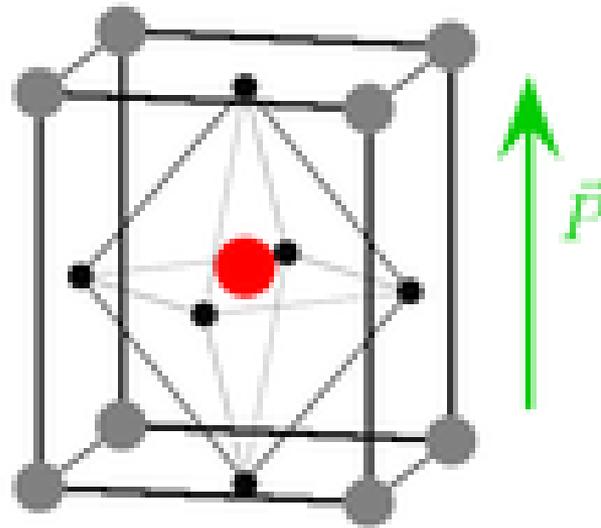
Coeficientes piezelétricos de materiais típicos.

Materiais	d_{33} (10^{-12} m/V)
Quartzo	2,3
BaTiO ₃	90
PbTiO ₃ (PT)	120
<u>PZT</u>	560
PZN-9PT	2500

PZT= Pb(Zr_x,Ti_{1-x})O₃ (Titano-zirconato de chumbo)

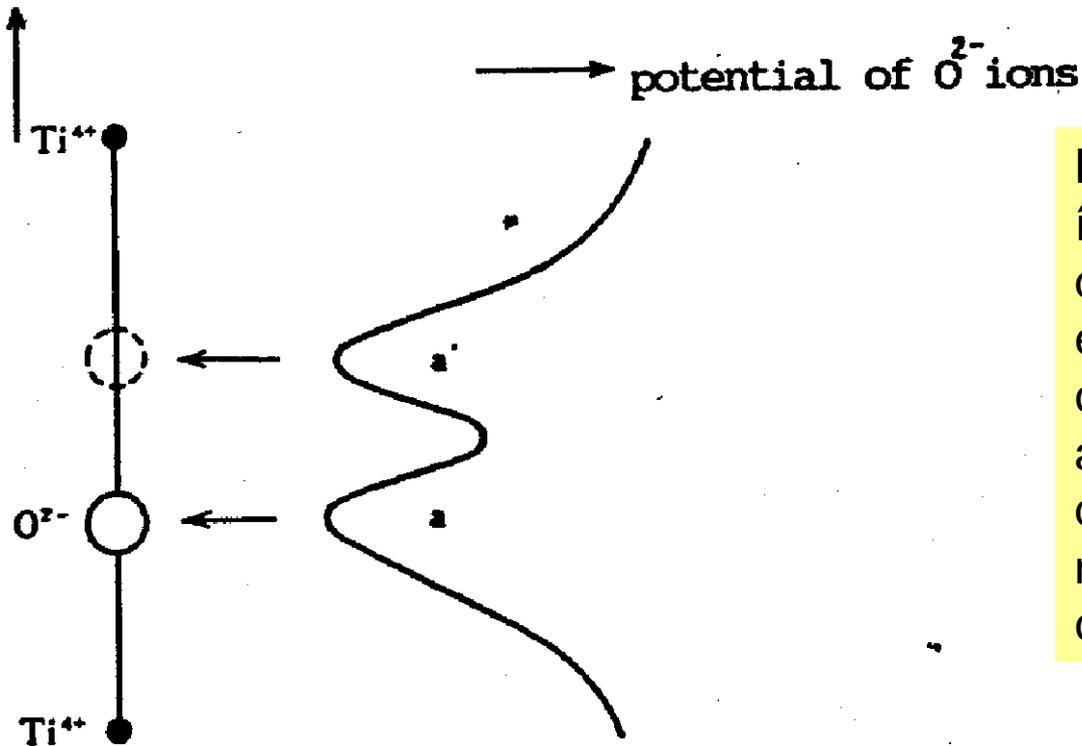
PZN= Nióbio-zirconato de chumbo

Titanato de Chumbo (PT)



$T < 493^\circ \text{C}$

Dipolo Elétrico nas Perovskitas



Na fase tetragonal dos titanatos o íon O^{2-} está acima do eixo Ti-Ti o que gera uma momento de dipolo elétrico permanente. É possível colocá-lo abaixo do eixo aplicando-se um campo elétrico, o que muda o alinhamento do seu momento de dipolo elétrico, característica dos **ferrelétricos**.

Fig. 2.25 Polarization mechanism of $BaTiO_3$

Deslocamento dos Íons na Perovskita em função do Campo Elétrico Externo Aplicado

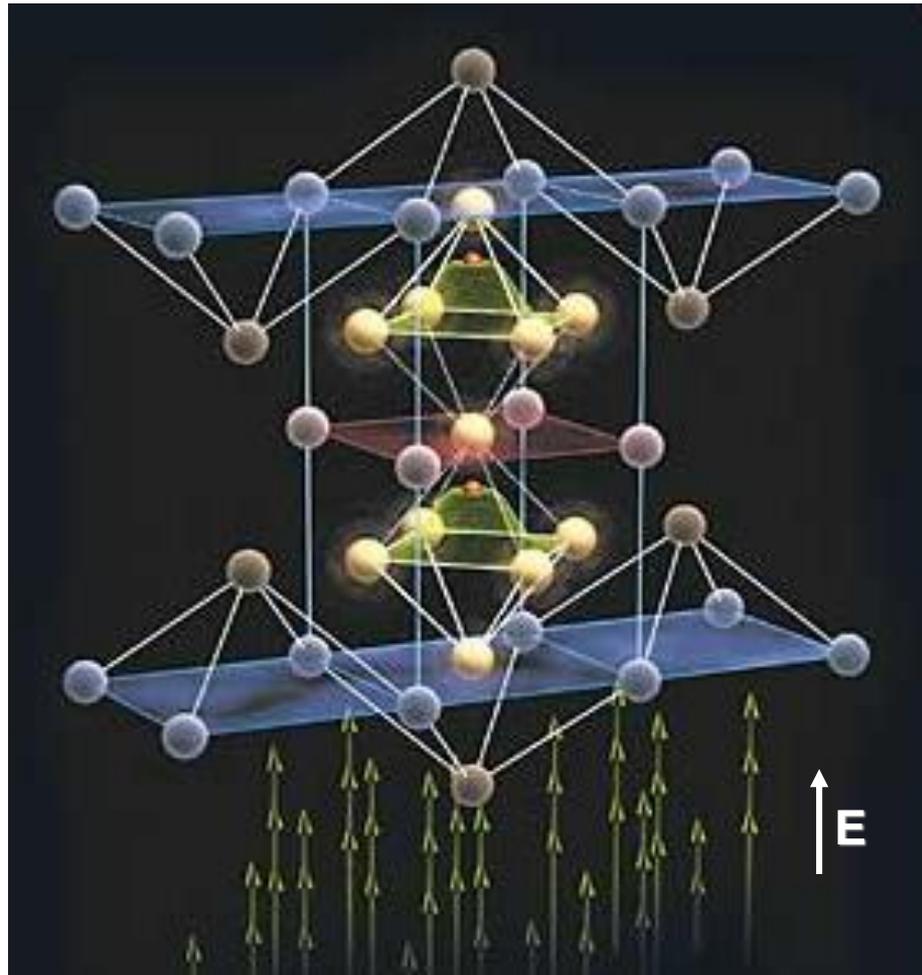
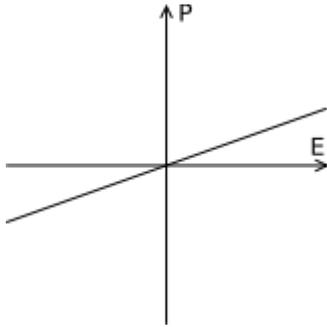
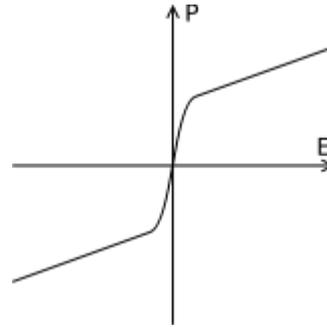


Diagrama de Polarização Ferroeletricidade

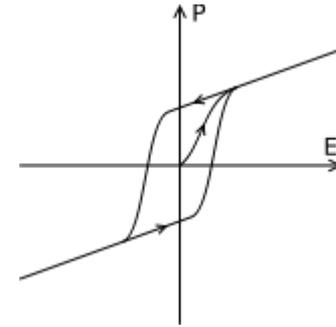


Material Dielétrico



Material Paraelétrico

O material não têm dipolo elétrico permanente, ele surge ao aplicarmos o campo elétrico externo. Ele ocorre em materiais onde os domínios de Weiss não estão com seus dipolos elétricos alinhados.

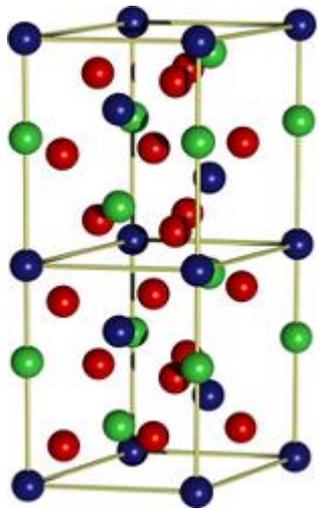


Material Ferroelétrico

A curva de polarização apresenta histerese, ou seja, momento de dipolo elétrico resultante não nulo.

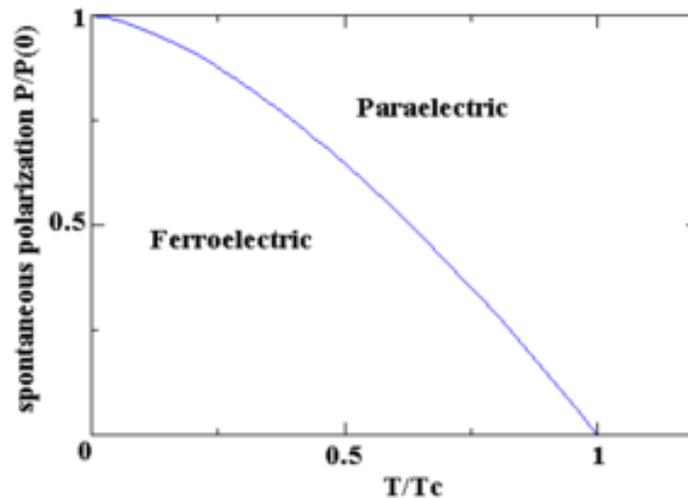
Ferroelétricos

- Materiais que possuem um momento de dipolo elétrico espontâneo (P) diferente de zero e que pode ser anulado ao aplicarmos um campo elétrico suficientemente intenso em oposição ao momento de dipolo.



LiNbO_3

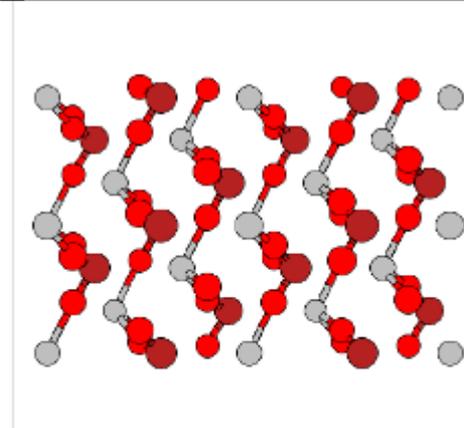
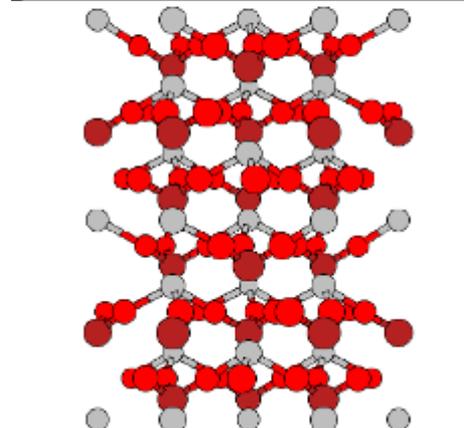
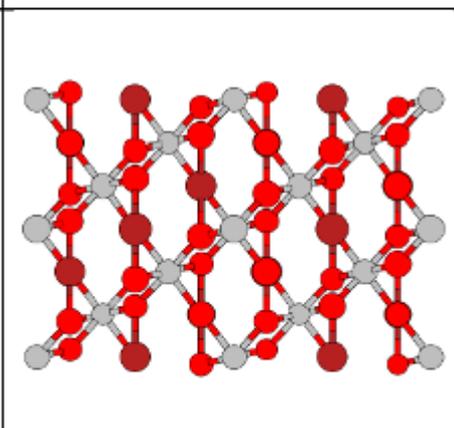
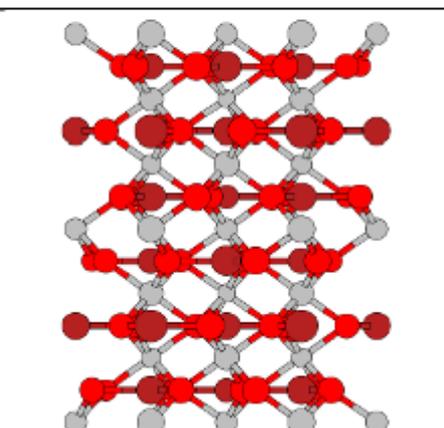
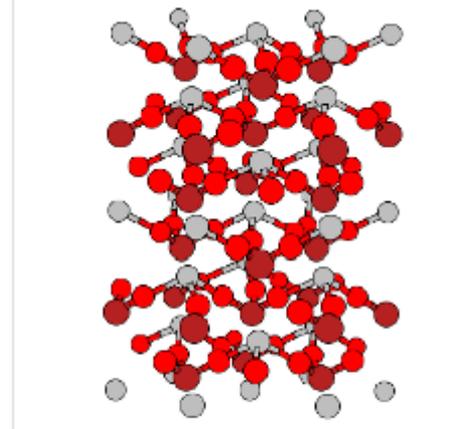
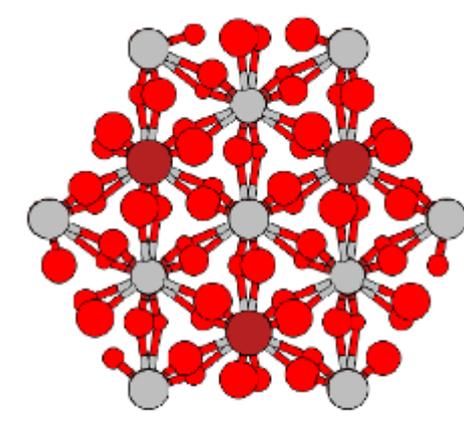
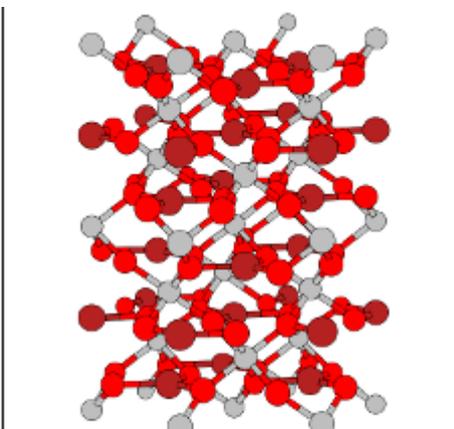
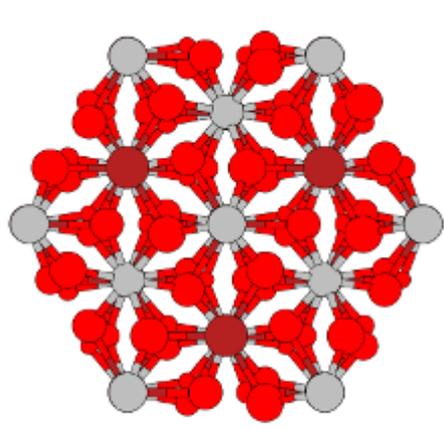
$T_C = 1430\text{K}$



UPRF

T_C = temperatura de Curie ou temperatura de transição de fase

Paraelétrico vs Ferroelétrico

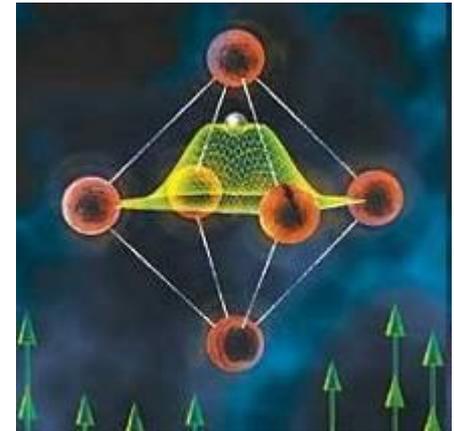
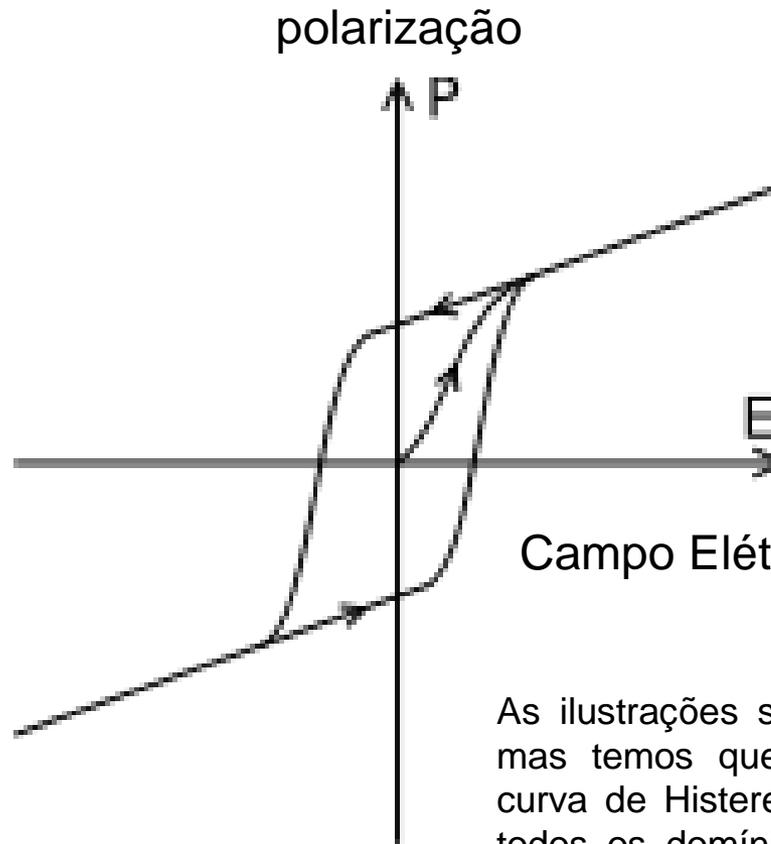
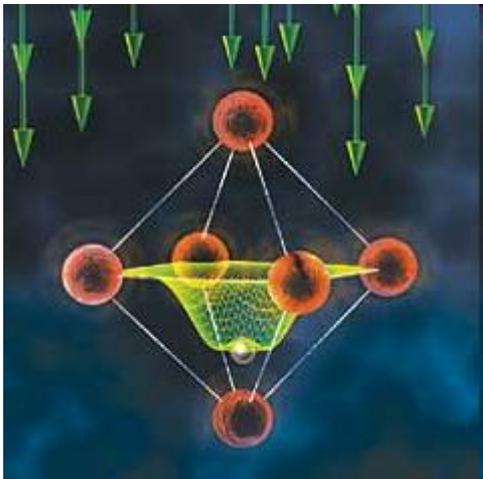


Paraelétrico
 LiNbO_3

Ferroelétrico
 LiNbO_3

UPRF

Curva de Histerese Elétrica

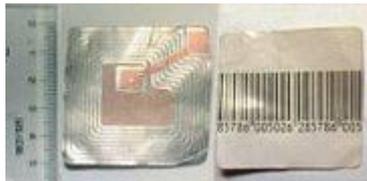


Campo Elétrico Externo Aplicado

As ilustrações são de uma única célula unitária, mas temos que lembrar que nos extremos da curva de Histerese todas as células unitárias em todos os domínios devem alinhar todos os seus momentos de dipolo elétrico igualmente.

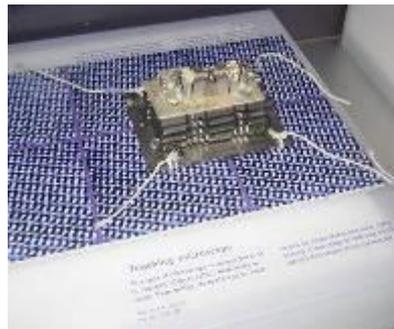
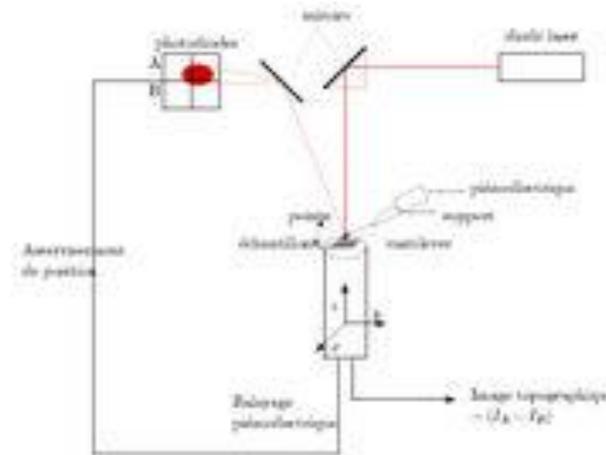
Aplicação de Piezeletricidade, Piroeletricidade e Ferreletricidade

Ferroelétricos

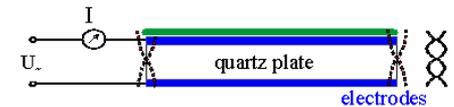


Dispositivos de Identificação Automática por Radiofrequência (RFID), superior é usado em carros para pagamento de pedágio automático o inferior é usado em lojas e supermercados.

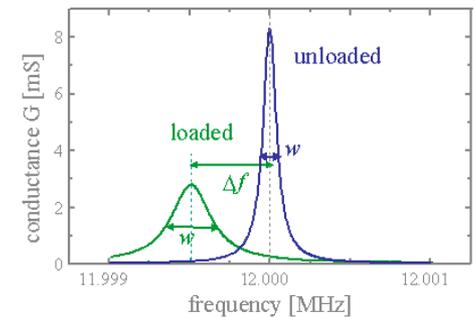
Piezelétricos



Micromanipuladores do Microscópio de Força Atômica UPRF



$f = f_{res}$: large amplitude of motion
 \Rightarrow large current

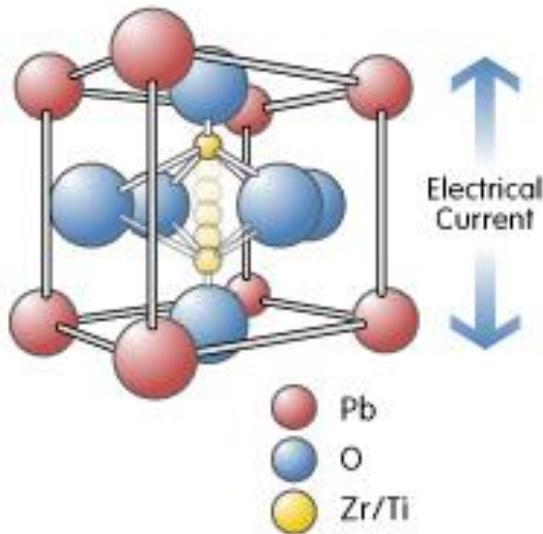


$$\Delta f = \frac{-2\Delta m f_0^2}{A\sqrt{\rho_q \mu_q}}$$

Razão entre a variação de frequência de oscilação de um cristal de quartzo em função da massa depositada sobre ele que dá origem a Microbalança à cristal de Quartzo.

F-RAM

(ferroelectric random access memory)

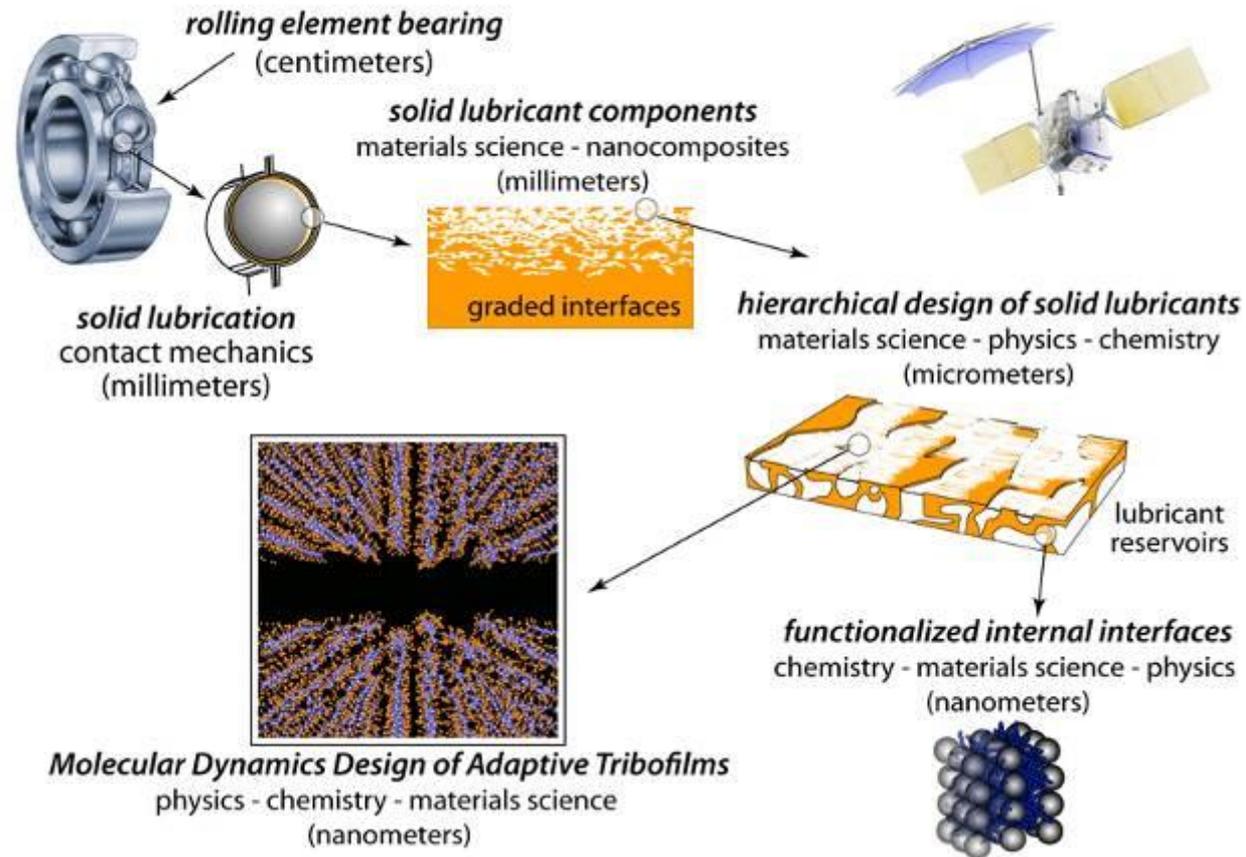


- F-RAM consume menos energia, não é volátil, ou seja, ao ser desligada não perde os dados, é feita de material cerâmico e portanto mais resistente a riscos que os metálicos usados em memórias magnéticas como ROM (read only memory) ou pendrives.

UPRF

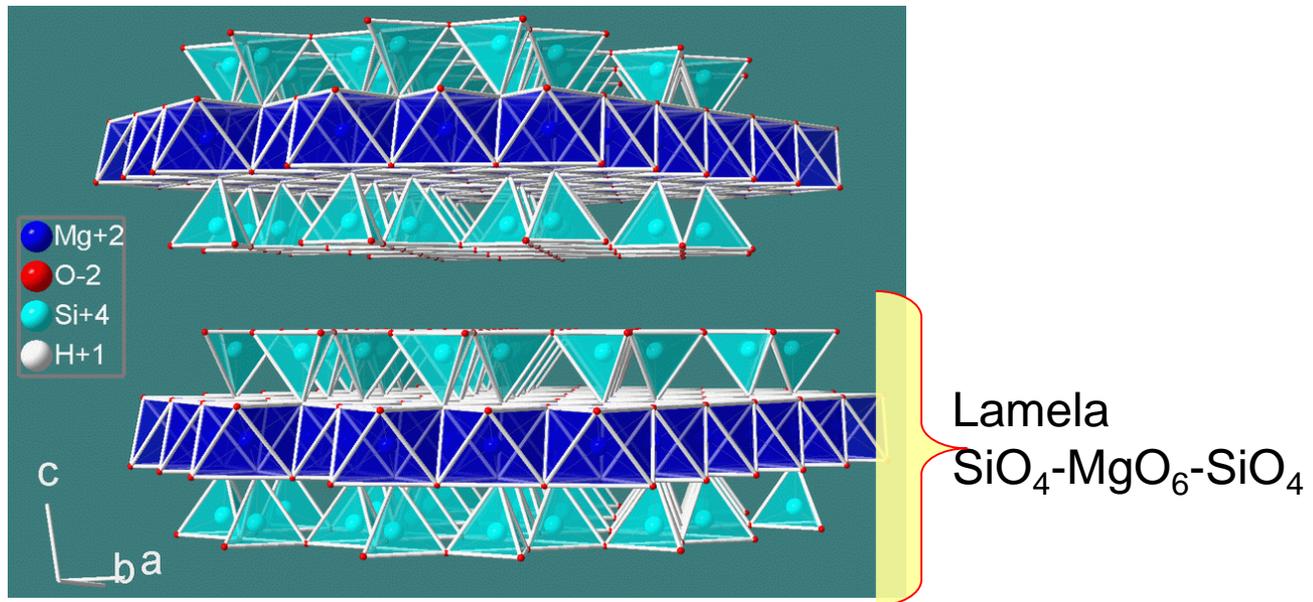
Tribologia: Ciência e Tecnologia

Example of Fundamental Science of Tribological Contacts



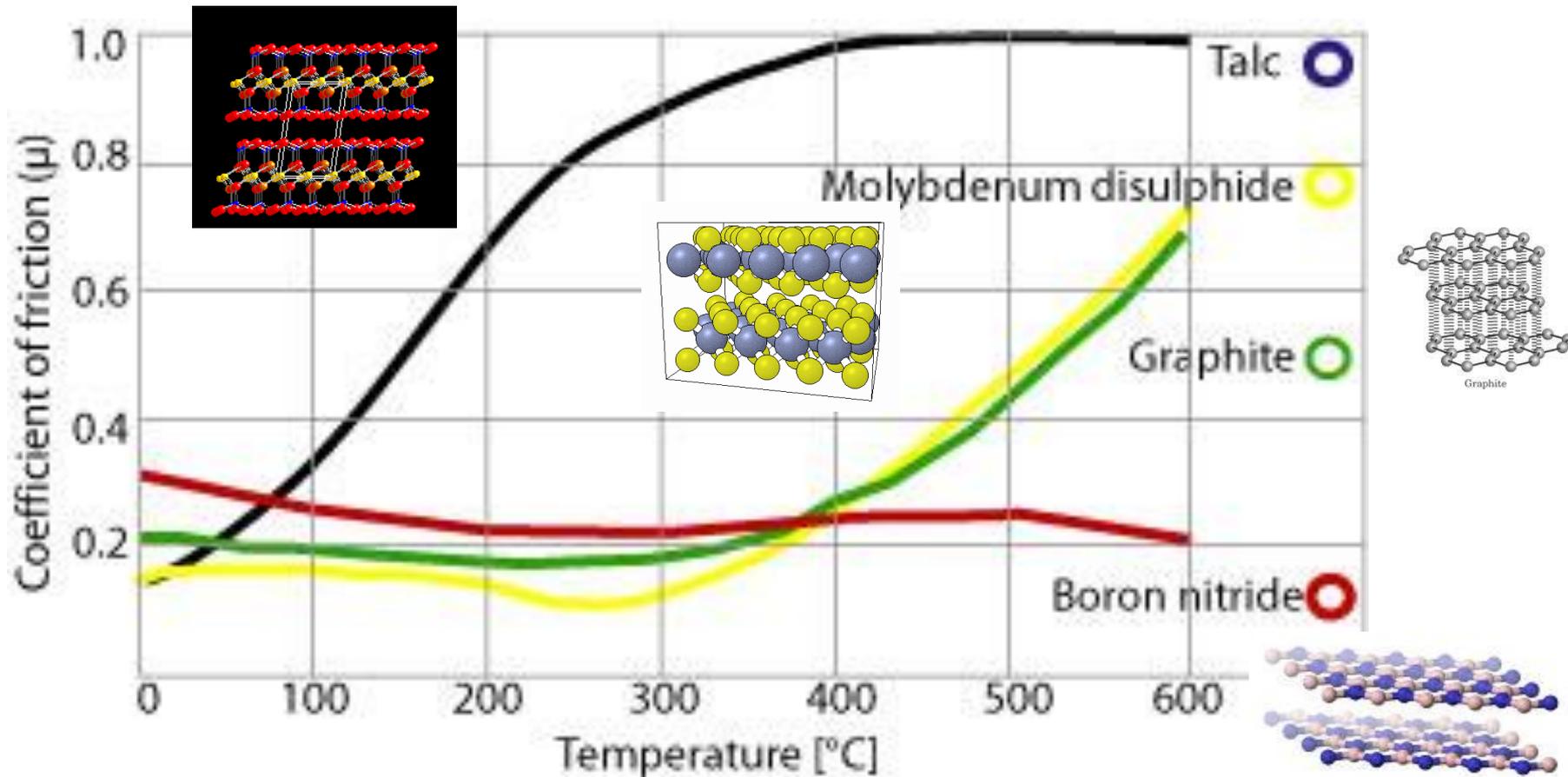
Vamos Aplicar as Cerâmicas Lamelares para Tribologia

- Talco [minério, filossilicato, silicato tri-octaédrico, silicato de magnésio hidratado lamelar , $Mg_3Si_4O_{10}(OH)_2$]



Propriedades Tribológicas de algumas cerâmicas

Comparação entre Coeficiente de Atrito de Cerâmicas Lamelares



<http://www.bn.saint-gobain.com/>