

Processos químicos de síntese de pós inorgânicos para a produção de cerâmicas avançadas

Italo Odone Mazali*

RESUMO

A obtenção de materiais cerâmicos avançados com alto valor agregado e funções específicas requer pós inorgânicos com rigoroso controle de composição química, de fase e elevada homogeneidade na distribuição dos dopantes na rede cristalina, bem como o controle das características de morfologia do pó. A exigência do controle do processo despertou o interesse pela síntese química de pós cerâmicos, cujos principais métodos serão abordados de maneira concisa neste artigo.

Introdução

O termo cerâmica vem de *keramos*, palavra do grego antigo para objetos fabricados de argila queimada (tijolos, telhas, vasos, potes, etc). Os materiais cerâmicos apresentam como características comuns: alta resistência ao calor; são eletricamente isolantes ou semicondutores, com várias propriedades magnéticas e dielétricas; grande resistência à deformação, porém, frágeis à ruptura; baixa tenacidade e elevada resistência a ataques químicos. Sob a ótica da composição química, os materiais cerâmicos são constituídos basicamente por óxidos metálicos, sendo também representados pelos

sulfetos, carbeto, nitreto e calcogenetos.

Recentemente, o termo “cerâmica avançada” ou “cerâmica fina” tem sido utilizado para designar cerâmicas, as quais têm um alto valor de aquisição e funções específicas, sendo utilizadas em aplicações de alta tecnologia [(Ichinose et al., 1987); (Callister, 2002)]. O que difere uma cerâmica avançada da cerâmica comum é que suas funções específicas não podem ser obtidas por simples prensagem e sinterização de matérias-primas não-refinadas. É necessária a síntese de pós cerâmicos ou pós inorgânicos utilizando matérias-primas altamente puras, de composição química rigorosamente

controlada, além de um rigoroso processo de sinterização. Também é de grande importância, durante a manufatura, o controle das características do pó: área superficial, tamanho de partícula, homogeneidade química na distribuição de dopantes, minimização da formação de aglomerados e agregados, controle e estabilização da fase cristalina desejada.

O estudo das propriedades de materiais cerâmicos vem crescendo significativamente nas últimas décadas devido ao grande interesse em compreender os fenômenos de estado sólido (síntese, sinterização, propriedades elétricas, propriedades de superfície, efeito de dopantes nas proprieda-

des intrínsecas do material) bem como as aplicações tecnológicas (cerâmicas eletrônicas, estruturais, biocerâmicas), fazendo surgir uma Ciência dos Materiais multidisciplinar. A figura 1 ilustra as principais classes de cerâmicas eletrônicas e os ramos da Ciência envolvidos na compreensão de suas propriedades e aplicações.

Dentro da necessidade de se melhorar continuamente as propriedades dos materiais, empregados nas mais diferentes áreas, tornou-se cada vez menor o número de compostos puros que individualmente satisfizessem todas as exigências requeridas em um material para uma determinada aplicação. Deste modo, a busca por novas propriedades levou à combinação de diferentes compostos e à busca de novos métodos de síntese. No caso particular dos pós cerâmicos, termo utilizado neste artigo para designar pós de óxidos metálicos, a combinação de diferentes compostos é interpretada como a dopagem, a nível atômico, de um óxido principal. Em outras palavras, a dopagem significa substituir um átomo da rede cristalina por um outro átomo estranho ao material principal, sem alterar sua estrutura cristalina. A extensão da dopagem é variável em função do material e do dopante, variando entre alguns ppm (partes por milhão) até o limite de solubilidade do dopante na matriz. Por exemplo, o SnO₂ puro, a temperatura ambiente, pode ser considerado um material isolante. Porém, quando o SnO₂ é dopado com 0,05% de Sb₂O₃ torna-se um material condutor [(Mazali, 1997); (Mazali et al., 1998)].

Vários tipos de processamento têm sido utilizado na obtenção de materiais cerâmicos avançados. Entre eles, o processa-

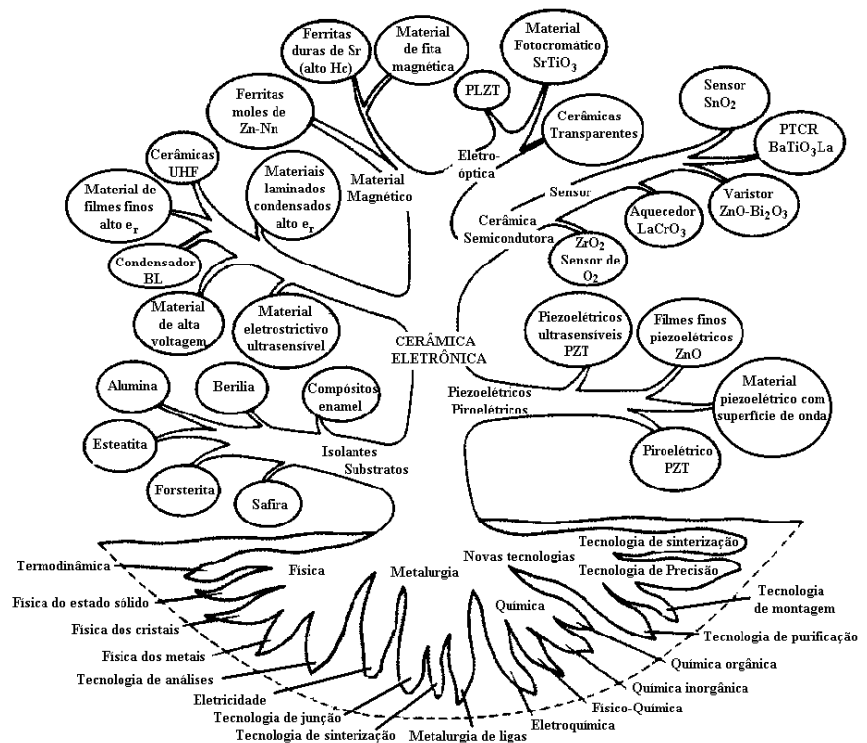


Figura 1: Árvore das cerâmicas eletrônicas (adaptação - Ichinose et al, 1987).

mento convencional de mistura de óxidos é o mais utilizado a nível industrial por ser o de mais baixo custo. O processamento de mistura de óxidos, como o próprio nome sugere, consiste em uma mistura íntima dos pós componentes do sistema e o processo de formação da fase desejada ou de dopagem ocorre por meio de uma reação de estado sólido conduzida a altas temperaturas, controlada por processo de difusão atômica. Estas reações diferem daquelas onde o meio reacional é um fluido homogêneo, em um aspecto fundamental: a reatividade química é determinada pela estrutura do sólido cristalino e pela estrutura de defeitos deste sólido.

Uma das maiores dificuldades na obtenção de materiais cerâmicos avançados via reação de estado sólido por mistura de óxidos como, por exemplo, às cerâmicas com propriedades eletroeletrônicas, está relacionada à reprodutibilidade de suas propriedades fi-

nais. Um dos fatores críticos é a obtenção de uma mistura homogênea dos óxidos componentes, ou seja, uma distribuição uniforme dos constituintes na matriz. Deste modo, a exigência do controle do processo despertou o interesse pela síntese química de pós para a preparação de cerâmicas avançadas.

Processos químicos de síntese de pós inorgânicos

Essencialmente, distingue-se duas categorias de processos de preparação química de pós inorgânicos. Em suas bases estão vantagens e desvantagens, dependendo da finalidade desejada para o material.

Primeiramente, teríamos os processos envolvendo precipitação ou co-precipitação a partir de uma solução. Este método consiste em precipitarmos simultaneamente todas as espécies componentes do sistema. Comumente, os óxidos metálicos são precipitados na for-

ma de hidróxidos ou carbonatos, ou outro sal inorgânico insolúvel, capaz de ser convertido a óxido por um processo de calcinação. Tal método é aplicável para um grande número de materiais, oferece oportunidade de lavagem de impurezas solúveis antes da calcinação, mas traz vários inconvenientes. A homogeneidade é garantida somente para precipitação de uma única espécie, isto porque, é praticamente impossível encontrar duas ou mais espécies químicas de interesse com o mesmo coeficiente de solubilidade. Como consequência, a estequiometria do pó inorgânico misto ou dopado obtido é usualmente diferente daquela encontrada na solução original. A concentração, temperatura e pH influenciam na formação do composto e a dopagem, em particular, deve ser muito bem controlada [(Vives et al., 1999); (Yang et al., 2003)].

Um segundo processo envolve a fixação espacial dos cátions antes da formação do pó, por isso foge aos inconvenientes do processo de co-precipitação. Dentro desta classe, destacam-se o método sol-gel e a formação de polímeros orgânicos vítreos. Estes métodos garantem, essencialmente, a homogeneidade de distribuição dos cátions dopantes no composto final.

O processo sol-gel [(Schmidt, 1988); (Hiratsuka et al., 1995)] baseia-se na síntese de redes inorgânicas por reação química em solução, à baixa temperatura ($< 100\text{ }^{\circ}\text{C}$), formando um produto vítreo que será posteriormente processado e cristalizado. O processo sol-gel baseia-se na química de precursores alcóxidos (Mehrotra, 1988), ou seja, no controle da hidrólise (sua reação com água) e condensação por meios químicos, etapa esta complexa, em

razão do grande número de variáveis. Os precursores alcóxidos são extremamente sensíveis a presença de água (mesmo da umidade presente no ar), o que requer que sejam manipulados em câmaras secas. Os alcóxidos metálicos, por exemplo, de dois ou mais diferentes cátions metálicos são homoge-

**O processo sol-gel
baseia-se na síntese
de redes inorgânicas
por reação química
em solução, à baixa
temperatura
($< 100\text{ }^{\circ}\text{C}$), formando
um produto vítreo
que será
posteriormente
processado e
cristalizado**

neamente misturados em um solvente anidro (formação do sol) e, posteriormente, é feita a hidrólise controlada dessa mistura de alcóxidos levando-se à formação de um gel, já na forma de óxido. Esta etapa apresenta como inconveniente o fato que diferentes alcóxidos podem apresentar diferentes velocidades de hidrólise. A etapa final consiste na secagem do gel, via tratamento térmico, obtendo-se o pó cerâmico desejado com elevada homogeneidade de distribuição dos dopantes. Em resumo, a obtenção de materiais cerâmicos a partir do processo sol-gel, empregando precursores alcóxidos, envolve basicamente duas etapas (quadro abaixo).

As vantagens potenciais do processo sol-gel, em relação ao método convencional de síntese de materiais inorgânicos, podem ser, assim, resumidas: disponibilidade de precursores com elevado grau de pureza; distribuição homogênea dos precursores; uso da química para controlar as reações; síntese de pós reativos com tamanho e distribuição de partículas controlados; formação de pré-cadeias em solução; densificação do sólido inorgânico e obtenção de materiais inorgânicos em temperaturas mais baixas. Uma grande vantagem do processo sol-gel é a possibilidade de obter o material cerâmico já moldado no formato desejado. Entretanto, a etapa de secagem do gel requer um controle apurado a fim de evitar a formação de trincas na peça.

A rota envolvendo a formação de polímeros orgânicos vítreos [(Pechini, 1967); (Lessing, 1989); (Mazali, 1997)] foi proposta originalmente por Pechini na década de 60, para a obtenção de óxidos inorgânicos a serem utilizados como capacitores (BaNb_2O_6 , BaTiO_3 e BaZrO_3) em circuitos eletrônicos. O processo explora a propriedade que certos ácidos a-hidroxicarboxílicos, tais como: cítrico, láctico e glicólico, têm de formar quelatos (compostos de coordenação) com diversos cátions metálicos. Quando os quelatos são misturados a um álcool polihidroxilado (como o etilenoglicol) juntamente com um excesso de um

Etapa 1 - Reação de hidrólise: $\text{M}(\text{OR})_n + x \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{M}(\text{OH})_x(\text{OR})_{n-1x} + x \text{ROH}$

Etapa 2 - Reação de policondensação, que pode ser dividida em:

Etapa 2a - Desidratação: $-\text{M}-\text{OH} + \text{M}-\text{O}-\text{M} \rightarrow -\text{M}-\text{O}-\text{M}- + \text{H}_2\text{O}$

Etapa 2b - Desalcoolação: $-\text{M}-\text{OH} + \text{R}-\text{O}-\text{M} \rightarrow -\text{M}-\text{O}-\text{M}- + \text{ROH}$

onde M é um cátion metálico, R é uma cadeia orgânica, n e x são números inteiros diferentes de zero.

ácido α -hidroxicarboxílico, sob aquecimento, ocorre uma reação de condensação entre o álcool e o quelato ácido que se poliesterifica formando uma resina. O ácido α -hidroxicarboxílico é adicionado à solução de etilenoglicol e quelato ácido para possibilitar uma maior ramificação da cadeia do éster, originando o poliéster ou polímero de cadeia longa, sem qualquer ponto de cristalização, onde o cátion constituinte da matriz e os dopantes ficam homogêneamente distribuídos.

A decomposição térmica da resina gera um escurecimento, sendo que a 200 °C tem-se a formação de uma espécie de borra, mas a estrutura ainda é mantida e os cátions não migram, evitando a segregação e a heterogeneidade da mistura. Em temperaturas mais elevadas (300-600 °C) a parte orgânica é eliminada, formando-se o pó inorgânico com estequiometria desejada, pois a razão inicial de cátions na solução original permanece inalterada no polímero sólido e no pó inorgânico final. A figura 2 apresenta as reações e etapas envolvidas no processo de obtenção de pós cerâmicos via formação de polímeros orgânicos vítreos. O processo de formação de polímeros orgânicos vítreos possibilita a obtenção de pós inorgânicos dopados em temperaturas bem inferiores em relação ao método convencional que envolve mistura de óxidos e reação de estado-sólido, como pode ser constatado analisando a figura 3.

Embora o método de formação de polímeros vítreos possibilite a obtenção de pós inorgânicos dopados com elevada homogeneidade, apresenta como principal inconveniente a grande quantidade de matéria-orgânica que deve ser eliminada na etapa de decomposição do polímero.

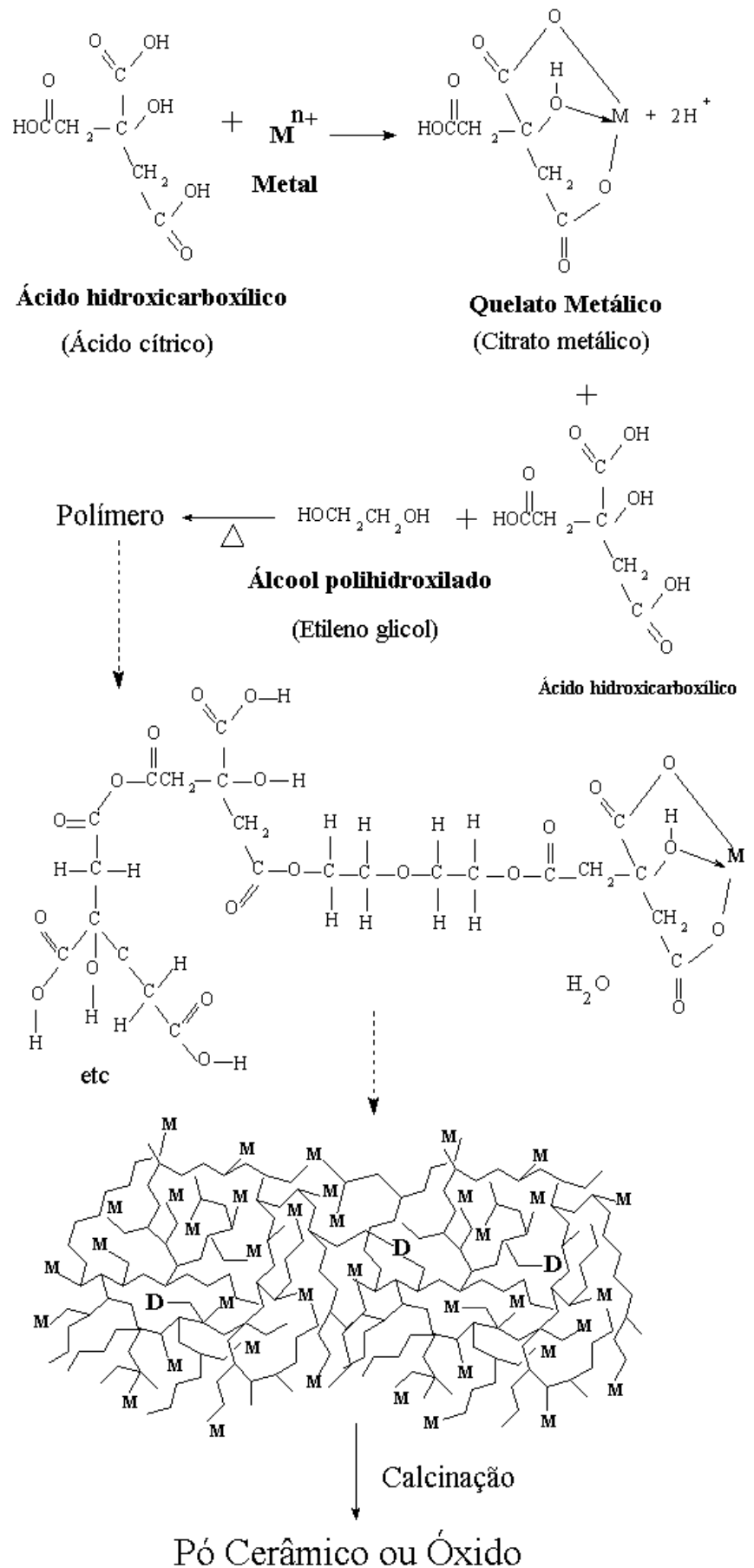


Figura 2: Reações e etapas envolvidas no processo de obtenção de pós cerâmicos via formação de polímeros orgânicos vítreos (Mazali, 1997). (M = metal da fase cerâmica principal; D = dopante).

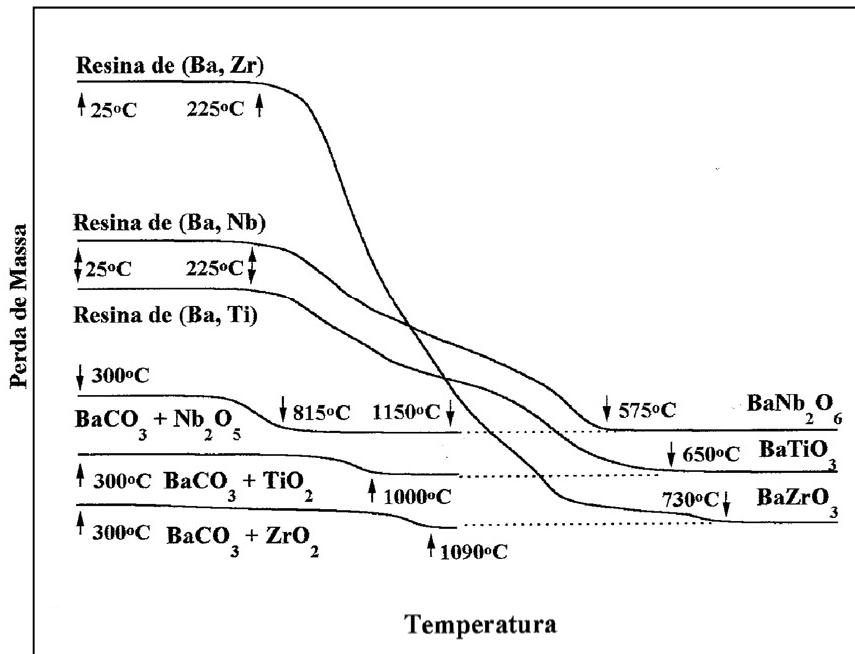


Figura 3: Comparação entre o método de formação de polímeros orgânicos vítreos e o processo de reação de estado sólido para a obtenção de pós inorgânicos, quanto à temperatura de formação da fase desejada (Mazali, 1997).

O processo de *decomposição de precursores metalorgânicos* [(Vest e Singaram, 1986); (Vest, 1990); (Mazali et al, 1999); (Ronconi et al, 2002); (Mazali, 2001)] representado na literatura pela sigla *MOD* (do inglês, *metallo-organic decomposition*) difere do processo de formação de polímeros vítreos orgânicos, pois envolve unicamente a decomposição de um composto metalorgânico, sem a necessidade de passar por etapas de formação de gel ou de resina, reduzindo drasticamente a quantidade de matéria-orgânica a ser eliminada. A denominação *MOD* foi introduzida pela primeira vez na literatura ao se discutir numerosas aplicações do processo de decomposição de compostos metalorgânicos na obtenção de dispositivos eletrônicos. O processo *MOD* que pode ser aplicado a preparação de materiais, tanto na forma de sólidos policristalinos quanto depositado na forma de filmes.

A preparação de óxidos com elevado grau de pureza, pelo pro-

cesso *MOD*, se inicia dissolvendo o composto metalorgânico em um solvente apropriado. Para se obter óxidos mistos ou dopados, as soluções de cada composto são misturadas dando origem a uma formulação que já contém os metais na razão estequiométrica desejada. As etapas seguintes são a evaporação do solvente (que pode ser reciclado) e pirólise (decomposição térmica) do composto, dando origem ao óxido desejado.

As principais vantagens do processo *MOD* são: baixas temperaturas de decomposição dos compostos metalorgânicos; como se trabalha com os compostos em solução, a mistura se dá a nível molecular ou micelar; baixo custo de energia na produção dos materiais; preparação de filmes ou sólidos policristalinos (pós) com composição bastante homogênea, permitindo dopagem ao nível de ppm ou ppb; obtenção de filmes sem que seja necessária a passagem por etapas com formação de gel, pó ou a utilização de processos de pro-

cessamento a vácuo; obtenção de tamanhos de cristalito muito pequenos para sólidos policristalinos assim como filmes com pequeno tamanho de grão. Como o equilíbrio de fases do sistema é alcançado em temperaturas baixas, em muitos casos os filmes são não-cristalinos aos raios X, o que permite modular o tamanho do cristalito durante o tratamento térmico; uma vez estabelecidas as condições de decomposição do composto metalorgânico, o processo possibilita controle do tamanho do cristalito e de grão, assegurando a reprodutibilidade das propriedades do material.

Entretanto, o processo *MOD* exibe algumas limitações: alguns materiais apresentam propriedades importantes dado sua microestrutura ser formada em situação de não-equilíbrio termodinâmico, o que é relativamente difícil de ser obtido por *MOD*, pois chega-se à fase de equilíbrio termodinâmico do sistema quase que imediatamente após o término da etapa de pirólise; a pirólise é a etapa crítica do processo por se tratar da etapa em que se desenvolve a microestrutura do material. A técnica de análise termogravimétrica é normalmente utilizada para determinar a temperatura mínima para remover a parte orgânica, verificar a ocorrência ou não de volatilidade dos compostos e sugerir taxas de aquecimento apropriadas para o tratamento térmico.

A utilização com êxito do processo *MOD* é totalmente dependente do tipo de composto metalorgânico que é empregado. Os compostos metalorgânicos consistem de um átomo metálico ligado a um heteroátomo (O, N, S ou P) que, por sua vez, está ligado a um radical orgânico. Como definição clássica, os compostos me-

talorgânicos diferem-se dos compostos organometálicos, porque estes apresentam o átomo metálico ligado diretamente a átomos de carbono. A seleção dos compostos é etapa primordial do processo *MOD* e o composto ideal deve satisfazer os seguintes critérios: devem ser sintetizados puros, apresentando fórmula e estrutura bem definida; apresentar alta solubilidade em solventes orgânicos, concomitante com um elevado teor de metal. Entretanto, estudos de solubilidade mostraram que, aumentando a cadeia orgânica, a solubilidade do composto metalorgânico em solventes hidrocarbonetos aumenta. Em contrapartida, a quantidade de metal decresce. A solubilidade também aumenta com o grau de ramificação da cadeia para um número fixo de átomos de carbono. Por isso, deve haver um compromisso em termos de solubilidade e conteúdo de metal; a decomposição térmica deve ocorrer sem que ocorra evaporação (sublimação), fusão ou deixem resíduos de carbono; ser de fácil síntese e purificação, o que implica em um baixo custo de produção; os compostos devem ser estáveis nas condições ambiente, como a presença de CO_2 , umidade e oxigênio para que o procedimento possa ser realizado em atmosfera ambiente. Faz-se aqui a principal distinção entre o processo de *MOD* e o de sol-gel, no qual os compostos precursores utilizados sofrem hidrólise na presença de umidade; na obtenção de sistemas multicomponentes, os compostos devem ser compatíveis entre si na formulação da solução precursora, de preferência sendo quimicamente semelhantes, para que não ocorram reações em solução. Isto permite que os compostos tenham temperaturas de de-

composição semelhantes, fator importante, uma vez que os mecanismos de decomposição envolvem radicais livres com subseqüentes reações em cadeia; que os gases liberados durante a decomposição térmica não sejam tóxicos.

Os compostos mais comumente utilizados apresentam o metal coordenado a grupos carboxilatos [derivados do ácido 2-etilhexanóico (Mazali et al, 2000) e do ácido neodecanóico] com ou sem a presença de ligantes alcóxiados adicionais, além de acetilacetatos. A tabela 1 apresenta alguns exemplos de materiais obtidos por *MOD* e a temperatura de obtenção das fases, determinada por análise termogravimétrica. Como podemos verificar, com base nos exemplos da tabela 1, devido à sua simplicidade, baixo custo e facilidade para se controlar a estequiometria dos sistemas componentes, uma grande quantidade de materiais tem sido preparada pelo processo *MOD*.

A obtenção de PbTiO_3 (titanato de chumbo) por *MOD* ilustra bem uma das vantagens do processo. Um problema comum durante o processamento de cerâmi-

cas contendo chumbo, é que o PbO sofre volatilização em temperaturas acima de 800°C . Contudo, quando o 2-etilhexanoato de chumbo é misturado com o di-(metóxido)-di-(2-etilhexanoato) de titânio, a reatividade durante a etapa de pirólise é tão alta que o PbTiO_3 é formado em torno de 500°C e não se observa perda de chumbo, quando o material é submetido a altas temperaturas, preservando assim a estequiometria desejada (Vest, 1990).

Considerações finais

A obtenção de materiais cerâmicos avançados com alto valor agregado e funções específicas requer pós inorgânicos com rigoroso controle de composição química, de fase e elevada homogeneidade na distribuição dos dopantes na rede cristalina bem como o controle das características de morfologia do pó. Dentro dessa perspectiva, a síntese via reações químicas conduzidas em meio homogêneo mostra-se capaz de tornar viável a obtenção concomitante desse conjunto de exigências do processamento de cerâmicas avançadas.

Material	Temperatura de Obtenção da Fase por <i>MOD</i> ($^\circ\text{C}$)	Temperatura de Obtenção por Reação de Estado Sólido ($^\circ\text{C}$)
BiVO_4	400	650
BaTiO_3	600	---
BaBiO_3	600 (4 h)	850 (36 h)
In_2SnO_3	350	---
PLZT	330	---
$\text{Pb}(\text{Zr}_{0.6}\text{Ti}_{0.4})\text{O}_3$	300	900
$\text{Pb}(\text{Zr}_{0.4}\text{Ti}_{0.6})\text{O}_3$	380	900
$\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$	500	700
$\text{Sn}_{1-x}\text{O}_2:\text{Sb}_x$	600	> 1000

Tabela 1 - Alguns exemplos de materiais obtidos por *MOD* e a temperatura de obtenção da fase em comparação a necessária para obtenção via reação de estado sólido (sólido-sólido) (Mazali, 2001).

Entretanto, cada método descrito apresenta vantagens e desvantagens em sua execução, de maneira que o conhecimento dos princípios básicos dos métodos e das características do material é fundamental para o discernimento sobre o método adequado a ser aplicado na síntese do pó cerâmico desejado. As rotas de síntese química de pós cerâmicos substituem com vanta-

gem o método convencional de mistura de óxidos, quando se busca o controle do inter-relacionamento: processamento → estrutura → propriedade → desempenho na preparação de uma material avançado. Embora os processos químicos de síntese de pós cerâmicos apresentem maior custo em relação ao método convencional, o retorno é garantido pela

grande agregação de valor ao produto final.

**Italo Odone Mazali é pós-doutorado em Ciências pela Unicamp, onde atua como Pesquisador Colaborador no Laboratório de Química do Estado Sólido (LQES), e é professor de Química do Curso de Bacharelado em Química do IMAPES.*

Referências Bibliográficas

- ALVES, O.L., RONCONI, C.M., GALEMBECK, A. Decomposição de precursores metalorgânicos: uma técnica química de obtenção de filmes finos. *Quim. Nova*, v.25, n.1, p.69-77, 2002.
- CALLISTER, W.D. *Ciência e engenharia dos materiais: uma introdução*. Rio de Janeiro : LTC Editora, 2002.
- HIRATSUKA, R.S., SANTILLI, C.V., PULCINELLI, S.H. O processo sol-gel: uma visão físico-química. *Quim. Nova*, v.18, p. 171-180, 1995.
- ICHINOSE, N., KOMEYA, K., OGINO, N., TSUGE, A., YOKOMIZO, Y. *Fundamentals of ceramics: questions and answers*. In: __ Introduction to fine ceramics. 2 ed., New York : John Wiley & Sons, 1987, p. 1-41.
- LESSING, P.A. Mixed-cation oxide powders via polymeric precursors. *Ceram. Bull.*, v.68, n.5, p.1002-1007, 1989.
- MAZALI, I.O. Efeito do método de preparação e da concentração de antimônio na sinterização e propriedades elétricas de cerâmicas densas à base de dióxido de estanho. Araraquara, 1997. *Dissertação* (Mestrado em Físico-Química). Instituto de Química – Universidade Estadual Paulista – UNESP.
- MAZALI, I.O. Sistemas químicos integrados: óxidos semicondutores (SnO₂, TiO₂ e Nb₂O₅) obtidos pelo processo MOD nos poros de matrizes com esqueleto niobofosfato e de sílica (Vycor). Campinas, 2001. *Tese* (Doutorado em Química Inorgânica). Instituto de Química – Universidade Estadual de Campinas – UNICAMP.
- MAZALI, I.O., CILENSE, M., VARELA, J.A., LAS, W.C. Efeito do método de preparação e dos dopantes Cu, Mn e Sb nas propriedades elétricas não-lineares de cerâmicas densas de SnO₂. In: *Congresso Brasileiro de Cerâmica*, 42, Poços de Caldas, MG, Brasil, 1998. *Anais...* Poços de Caldas : Associação Brasileira de Cerâmica, 1998, v.2, p.479-482.
- MAZALI, I.O., LAS, W.C., CILENSE, M. Synthesis and characterization of antimony tartrate for ceramic precursors. *J. Mater. Synth. Proces.*, v.7, n.6, p.387-391, 1999.
- MAZALI, I.O., RONCONI, C.M., ALVES, O.L. Síntese e caracterização de precursores metalorgânicos de Nb, Ti e Sb para aplicação na técnica de MOD. In: __ *Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química*, 23, Poços de Caldas, MG, Brasil, 2000. Livro de Resumos... Poços de Caldas : Sociedade Brasileira de Química, 2000, v.1, p.QM058
- MEHROTRA, R.C. Synthesis and reactions of metal alkoxides. *J. Non-Cryst. Solids*, v.100, n.1-3, p. 1-15, 1988.
- PECHINI, M.P. Method of preparing lead and alkaline earth titanates and niobates and coating method using the same to form a capacitor. *US Patent* 3.330.697, 1967.
- SCHMIDT, H. Chemistry of material preparation by sol-gel process. *J. Non-Cryst. Solids*, v. 100, p. 51-64, 1988.
- VEST, R.W. Metallo-organic decomposition (MOD) processing of ferroelectric and electro-optic films: a review. *Ferroelectrics*, v.102, p.53-68, 1990.
- VEST, R.W., SINGARAM, S. Synthesis of metallo-organic compounds for MOD powders and films. *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.*, v.60, p.35-42, 1986.
- VIVES, S., GUIZARD, C., COT, L., OBERLIN, C. Sol-gel/co-precipitation method for the preparation and characterization of zirconia-tungsten composite powders. *J. Mater. Sci*, v. 34, n.13, p.3127-3135, 1999.
- YANG, H.M., SONG, X.L., ZHANG, X.C., AO, W.Q., QIU, G.Z. Synthesis of vanadium-doped SnO₂ nanoparticles by chemical coprecipitation method. *Mater. Lett.*, v.57, n.20, p.3124-3127, 2003.

This document was created with Win2PDF available at <http://www.win2pdf.com>.
The unregistered version of Win2PDF is for evaluation or non-commercial use only.