

OBTENÇÃO DE FASE $\text{H-Nb}_2\text{O}_5$ EM SÍNTESE HIDROTÉRMICA ASSISTIDA POR MICROONDAS UTILIZANDO NANOSEMENTES DE SrTiO_3

FÁBIO CALCAGNO RIEMKE¹; CÁTIA L. ÜCKER²; CRISTIANE W. RAUBACH RATMANN³

¹Universidade Federal de Pelotas – fabio.riemke@gmail.com

²Universidade Federal de Pelotas – catiaucker@gmail.com

³Universidade Federal de Pelotas – cricawr@gmail.com

1. INTRODUÇÃO

O Titanato de estrôncio (STO) é um semicondutor com um valor de bandgap normalmente entre 3.25 e 3.75 eV que apresenta ordem cristalina em temperatura ambiente do tipo ABO₃ (perovskita) (PAY, 2018). Este óxido semicondutor, vem sendo aplicado como substrato em filmes finos para a ordenação epitaxial de diversas estequiometrias. Em se tratando de sua compatibilidade com óxidos a base de nióbio, temos que o STO apresenta parâmetro de rede em plano 111 compatível com a aresta C do T-Nb₂O₅ (Nb₂O₅ - ortorrômbico) e b do H-Nb₂O₅(Nb₂O₅ - monoclinico), com divergências dimensionais de -0,8% e 2,1% respectivamente (BOSCHKE, 2018). Assim sendo há possibilidade de orientação cristalográfica induzida (crescimento epitaxial) nos nanoclusters de Nb₂O₅ que em situações normais não apresentariam ordem de longo alcance.

O pentóxido de Nióbio (Nb₂O₅) é um material bastante estável que tem apresentado resultados promissores nos campos de catálise, fotocatálise e conversão fotovoltaica compatível com diversas rotas de síntese (NICO, 2015).

Quanto as morfologias apresentadas, temos que o pentóxido de nióbio em temperatura ambiente pode ser ordenado em 4 diferentes fases: Nb₂O₅ nanocristalino, Nb₂O₅ pseudoexagonal (TT-Nb₂O₅), Nb₂O₅ ortorrômbico (T-Nb₂O₅) e Nb₂O₅ monoclinico (H-Nb₂O₅) (ÜCKER, 2018).

A alteração de tais ordenamentos, mesmo que com estequiometria preservada modifica substancialmente as propriedades desse material, podendo melhorar aspectos necessários para determinadas áreas de aplicação. A formação de ordenamento monoclinico (objeto de estudo deste trabalho), nesse sentido, é obtida através de tratamentos térmicos posteriores ao processo de síntese em temperaturas acima de 1100 °C. Este trabalho visa verificar como a influência de sítios ativos na superfície de substratos de nanosemantes de STO pode influenciar a cinética de cristalização induzindo a formação de ordenamentos improváveis de ocorrerem somente através da reação dos precursores, temperatura de síntese e tempo de síntese.

Nesse trabalho serão apresentados os resultados da síntese hidrotérmica por micro-ondas em temperatura de 130 °C para o precursor de Cloreto de Nióbio na presença de nanosemantes de SrTiO₃ em que a morfologia e ordenamentos obtidos são analisados pelas técnicas analíticas de difração de raios X(DRX) e microscopia eletrônica de transmissão(TEM).

2. METODOLOGIA

Para a preparação das nanosementes de STO, 40 ml de água destilada em um becker foram aquecidas e agitadas magneticamente sob aquecimento até a temperatura de 150 °C por 5 minutos. Ácido cítrico ($C_2H_4O_2$ - Sigma Aldrich) foi adicionado à água aquecida em proporção molar de 3:1 junto com Isopropóxido de Titânio ($Ti\{OCH(CH_3)_2\}_4$ - Sigma Aldrich) e Cloreto de estrôncio ($SrCl_2$ - Synth), ambos em massa de 0,03 mol. Após 15 minutos Etileno glicol foi adicionado à solução em proporção CA:EG 3:1. A solução permaneceu aquecida sob agitação magnética até a barra magnética não mais ser capaz de mover-se. Nessa situação o gel polimérico formado foi calcinado. O processo de calcinação ocorreu em duas etapas, na primeira o gel foi aquecido a 350 °C por duas horas, vindo a formar uma resina de material parcialmente pirolizado. Esta resina então foi moída e passou por um processo de calcinação em temperatura de 750 °C por mais duas horas em um cadinho de porcelana.

Para sintetizar o óxido de Nióbio, 0,01 mol do STO preparado pelo método acima descrito foi disperso em 25 ml de água destilada com 2g de $NbCl_5$ e 2ml de H_2O_2 em solução. Após a mistura ser agitada magneticamente para dispersar as nano sementes de STO e homogeneizar os reagentes, essa foi colocada em um autoclave estanque de Politetraflúoretileno (PTFE) e aquecida por radiação de microondas. Os parâmetros utilizados nessa síntese são os mesmos utilizados por ÜCKER et al (2018), com o objetivo de comparação entre os resultados obtidos com a presença das nanosementes e os resultados para a síntese do óxido de Nb_2O_5 sem a presença dos substratos. Assim, a solução sofreu aquecimento a taxa de 5 °C/min em radiação de 2.4 Ghz até o patamar de 130 °C na qual permaneceu por 15 minutos. Após resfriada a mistura foi centrifugada e lavada até atingir o Ph neutro, os precipitados formados foram então secos em estufa por 180 minutos a temperatura de 100 °C.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

As imagens de microscopia de transmissão na Figura 1 apresentam uma região do espaço em que há interface entre uma região cristalina e uma região nanocristalina. Assim, pela medição do espaço interplanar foi possível identificar-se a distância de 3,9 Å, correspondente ao plano cristalográfico 111 de uma amostra de Nb_2O_5 monoclinica. As imagens de Difractometria de raios x na Figura 2 corroboram os dados apresentados na Figura 1, com picos de bragg compatíveis com a fase monoclinica do Nb_2O_5 contíguos a picos característicos para as nano sementes de $SrTiO_3$. Ainda com relação ao espectro da Figura 2 é possível depreender a presença de uma ondulação de fundo, característica da presença de arranjos atômicos desordenados em conformidade com o esperado para uma fase nanocristalina de Nb_2O_5 .

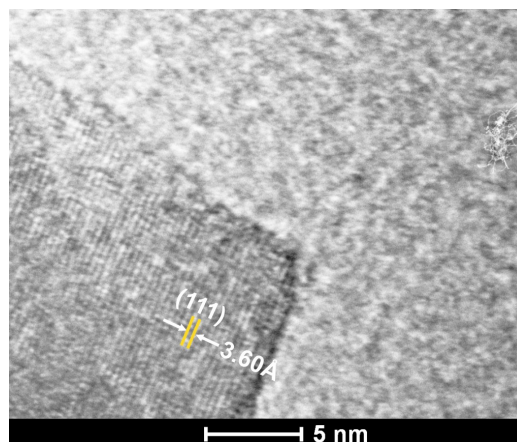


Figura 1 - Microscopia de transmissão da interface Nb₂O₅ monoclinico Nb₂O₅ nanocristalino

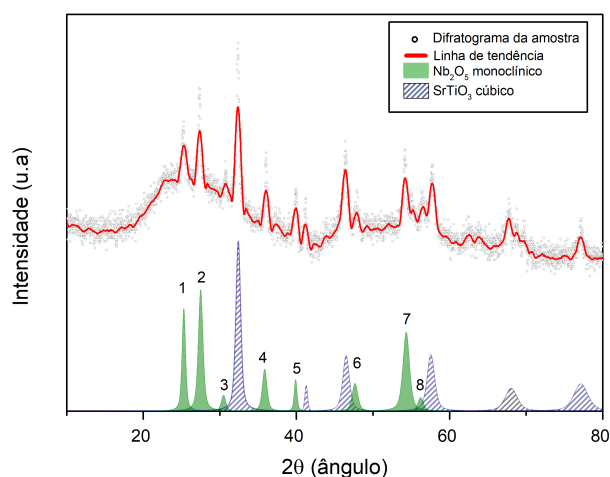


Figura 2 - Difração de raios x com identificação dos picos presentes na fase monoclinica de Nb₂O₅ e SrTiO₃

4. CONCLUSÕES

A Síntese hidrotérmica assistida por microondas é uma importante rota para a obtenção de óxidos cerâmicos com particulados em nanoescala. A presença de nanosementes como substrato para crescimento mostrou-se bastante eficiente no processo cristalização hepitaaxial de clusters Nb₂O₅, possibilitando a obtenção de ordenamentos espaciais de longa distância. A metodologia de síntese desenvolvida evita que haja necessidade de tratamentos térmicos posteriores ao processo de síntese para a formação da fase H-Nb₂O₅. A formação de fase intermediária de Nb₂O₅ nanocristalino -em linha com o esperado para sínteses sem nanosementes- deve ser melhor analisada de forma que alterações no tempo de síntese, isoterma de cristalização e quantidade de nanosementes possam ser comparadas com a quantidade de átomos desordenados.



5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Artigo

PAY Y, TYLAN-TYLER A, IRVIN P, LEVY J, Physics of SrTiO₃-based heterostructures and nanostructures: a review. **Reports on Progress in Physics**, 2018, 81, 036503

BOSCHER J. E, MARKURT T, ALBRECHT M, SCHWARZKOPF J, **Nanomaterials**, 2018, 8, 895;

NICO C, Niobium Oxides and Niobates Physical Properties **Universidade de Aveiro**, 2015;

ÜCKER C. L, GOULARTE L. T, FERNANDES C. D, Goetzke V, CERETTA E. M, RAUBACH C. W, MOREIRA M. L, CAVA. S. S, Investigation of the properties of niobium pentoxide for use in dye-sensitized solar cells, **Journal of the American Ceramic Society**, 2019, 4, 1884-1892;