

CARACTERIZAÇÃO DE LIGAÇÕES QUÍMICAS VIA ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO DO ÓXIDO NIOBATO DE ESTRÔNCIO.

Cibely da Silva Martin, Marcos Augusto Lima Nobre, Gabriel Mamoru Marques Shinohara, Mirele Cristina Furlan, Silvania Lanfredi. – Engenharia de Materiais e Metalurgia – Licenciatura em Química – Departamento de Física, Química e Biologia – Faculdade de Ciências e Tecnologia – Campus de Presidente Prudente.

Várias investigações realizadas na área da supercondutividade mostraram que cerâmicas feitas com óxidos de certos elementos, como bário ou lantânio, tornam-se supercondutoras a temperaturas mais elevadas, ou seja, mais promissoras e com maiores possibilidades de aplicações tecnológicas. Esta descoberta gerou interesse no estudo do sistema M–Nb–O (M = alcalinos terrosos e/ou lantanídeos), não só pela possibilidade de materiais como $(\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x)\text{NbO}_3$ serem utilizados como supercondutores, mas também terem aplicações no campo da ferroeletricidade [1]. Nos últimos anos, niobatos com estrutura tetragonal tungstênio bronze (TTB) tem-se apresentado como promissores materiais ferroelétricos isentos de chumbo como $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$ (KSN), $\text{NaSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$ (NSN) e $\text{Sr}_x\text{Ba}_{0,5}\text{Nb}_2\text{O}_6$ (SBN). Para obter estes niobatos complexos, por exemplo, a KSN [2], o SrNb_2O_6 (SN) exibe potencial como matéria prima precursora. A preparação do SN via método convencional do estado sólido a 900 °C e durante 12 horas é típico desse material [3].

Este trabalho investiga a síntese de pós monofásicos de niobato de estrôncio (SrNb_2O_6) por mistura de óxidos e carbonatos auxiliada por moagem de alta eficiência em um moinho atritor. O efeito da atmosfera de calcinação na preparação do SrNb_2O_6 é analisado.

O pó precursor do niobato de estrôncio SrNb_2O_6 foi preparado através de moagem de alta eficiência, utilizando como reagentes de partida: óxido de nióbio hidratado, $\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ (CBMM) e carbonato de estrôncio, SrCO_3 (VETEC), que foram pesados de acordo com a estequiometria da fase SrNb_2O_6 . A moagem consiste na transferência de alta energia, por meio mecânico, para as partículas. A cinética, o tamanho final de partícula, o grau de cristalinidade e até mesmo a pureza dependem diretamente das possibilidades energéticas do método [4]. O processo de moagem foi realizado em um moinho tipo atritor NETZSCH, com câmara cilíndrica de zircônia (volume de 600 mL) e bolas de zircônia (1,2 mm de diâmetro). A haste de agitação utilizada foi a do tipo MOLINEX, uma haste especial com oito braços. A velocidade de rotação da haste foi de 20 Hz durante 8 horas e álcool isopropílico como meio. Após o término da moagem, o pó precursor foi seco em estufa a 100 °C e desaglomerado em almofariz de ágata. O precursor foi calcinado em um ciclo térmico com quatro temperaturas de patamar. Da temperatura ambiente até 350 °C, a temperatura foi aumentada a uma taxa constante de aquecimento de 5 °C/min. Em seguida, com a mesma taxa de aquecimento, a temperatura foi elevada a 450 °C. Na terceira etapa, a temperatura foi elevada até 810 °C com uma taxa de aquecimento de 2 °C/min. Na última etapa, a temperatura foi elevada até 900 °C, mantendo a taxa de 2 °C/min. O ciclo possui um patamar de uma hora na temperatura de calcinação e resfriamento em taxa natural. Foi utilizada quatro tipos de atmosferas: oxigênio, nitrogênio, ar estático e intenso fluxo de ar.

O pó obtido em cada atmosfera foi caracterizado por difração de raios-X. As medidas foram realizadas no intervalo de $5 \leq 2\theta \leq 80$. Os parâmetros de rede foram calculados a partir do perfil do difratograma utilizando-se o método de Rietveld, empregando o programa FullProf. O equipamento utilizado foi um aparelho de DSC 2910 Differential Scanning Calorimetric TA Instruments, com módulo DTA. Os ensaios de DSC foram realizados nas seguintes condições: temperatura de equilíbrio igual a 50 °C com aquecimento até 550 °C e taxa de aquecimento de 10 °C/min. Foram utilizados cadinhos de alumínio e cadinho de alumínio vazio como material de referência (ar). Em geral, a massa utilizada foi cerca de 5,0 mg. As ligações químicas e os grupos de ligações dos pós calcinados foram analisadas pelo método de espectroscopia vibracional de absorção na região do infravermelho. Para essa análise foi utilizado um espectrofotômetro na região do infravermelho DIGILAB modelo Excalibur com transformada de Fourier.

A Figura 1 apresenta os difratogramas do niobato de estrôncio (SrNb_2O_6) obtido em atmosfera de oxigênio, nitrogênio, ar estático e fluxo de ar.

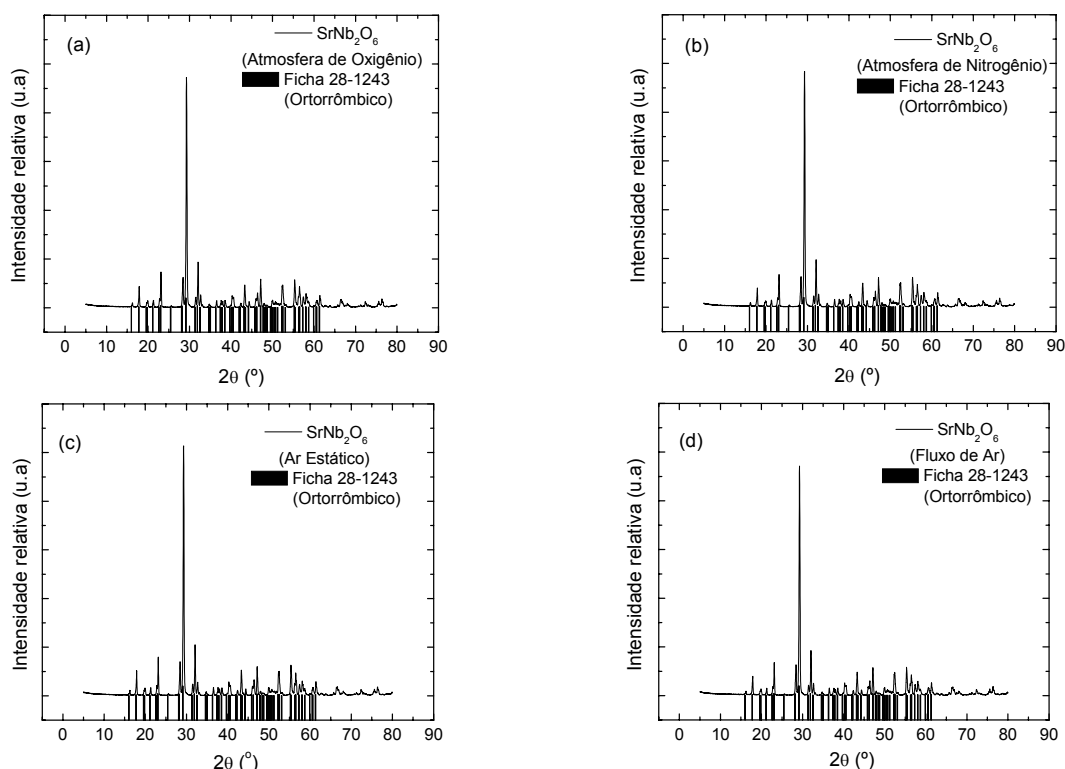


Figura 1: Difratomogramas do niobato de estrôncio (SrNb_2O_6) obtido em diferentes atmosferas: (a) oxigênio, (b) nitrogênio, (c) ar estático e (d) fluxo de ar.

A fase cristalina do NS foi identificada através da ficha JCPDS: 28-1243 com simetria ortorrômbica. A partir dos difratogramas, representados na Fig. 1, foram determinados os parâmetros de rede dos pós de SrNb_2O_6 , utilizando-se o método de Rietveld. A difração de raios-X foi indexada com base na unidade de célula ortorrômbica. O refinamento do perfil dos difratogramas foi realizado considerando o grupo espacial $\text{P}21/\text{a}$. Os parâmetros de rede derivados para o SrNb_2O_6 obtido em ar estático foram: $a = 11,0125$; $b = 7,7348$; $c = 5,6044$ e para o SrNb_2O_6 obtido em atmosfera de oxigênio foram: $a = 10,9862$; $b = 7,7369$; $c = 5,5977$. Em atmosfera oxidante, os parâmetros de rede mostraram-se inferiores, o que implica numa diminuição do volume da célula unitária. Este resultado é similar àquele encontrado para o niobato de sódio, NaNbO_3 , preparado por rota química [5]. O pó de SrNb_2O_6 apresentou-se monofásico e cristalinidades similares foram observadas para o material calcinado nas diferentes atmosferas.

A estabilidade térmica dos reagentes de partida, do pó precursor e dos pós calcinados foi analisada por calorimetria exploratória de varredura (DSC) apresentada na Figura 2.

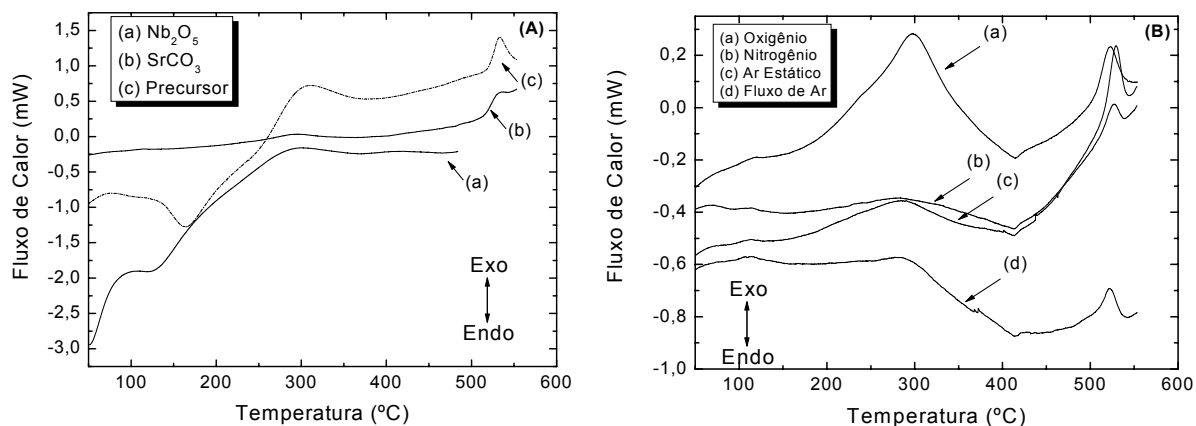


Figura 2: Curvas de DSC: (A) para os reagentes de partida Nb_2O_5 , SrCO_3 e para o pó precursor, (B) para o niobato de estrôncio (SrNb_2O_6) calcinado em diferentes atmosferas.

A Fig. 2A mostra um efeito endotérmico de baixa intensidade na curva de DSC do Nb_2O_5 em torno de 120°C , o qual pode ser atribuído à perda de moléculas de água. A curva do SrCO_3 permanece inalterada na faixa de temperatura analisada. O pó precursor apresenta um efeito endotérmico na faixa de 150°C , correlacionado a perdas de moléculas de água, posteriormente um efeito exotérmico passa a ocorrer em 300°C , que pode ser atribuído à formação da fase SrNb_2O_6 . A Fig. 2B mostra que o SrNb_2O_6 calcinado atmosfera de O_2 apresenta um intenso pico exotérmico que pode estar associado a processos de oxidação-redução.

A Figura 3 mostra os espectros de absorção na região do infravermelho do SrNb_2O_6 .

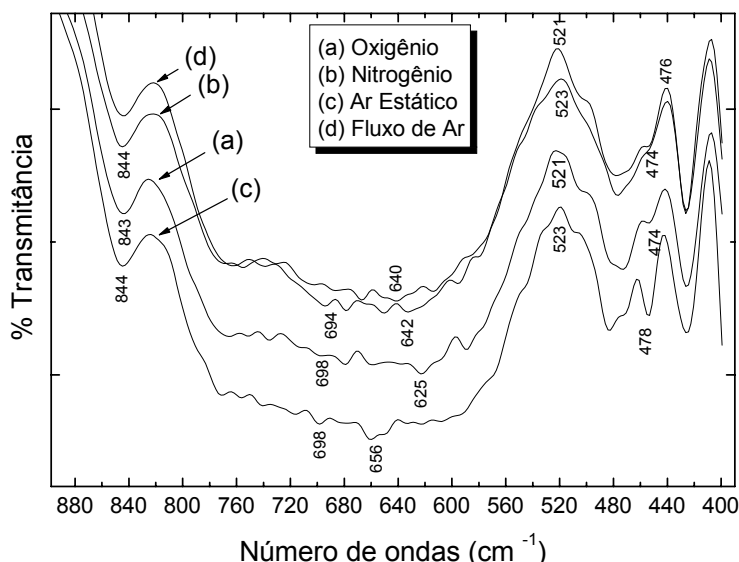


Figura 3: Espectros de absorção na região do infravermelho (FTIR) do SrNb_2O_6 calcinado nas atmosferas de oxigênio (a), nitrogênio (b), ar estático (c) e fluxo de ar (d).

O espectro vibracional do SrNb_2O_6 possui diversas bandas de absorção na região $900\text{--}400\text{ cm}^{-1}$. Esta região mostra tipicamente bandas de absorção associadas às ligações metal-oxigênio. A banda de absorção presente em 844 cm^{-1} foi atribuída ao estiramento simétrico ($\text{Nb}\text{--}\text{O}$). Em torno de 500 cm^{-1} , a banda de absorção é atribuída ao estiramento assimétrico ($\text{Nb}\text{--}\text{O}$). Um estiramento simétrico ($\text{Nb}\text{--}\text{O}\text{--}\text{Nb}$) é observado em torno de 700 cm^{-1} [6-7]. O estreitamento observado de algumas bandas sugere um aumento do grau de cristalinidade em função da atmosfera. O desenvolvimento de algumas bandas é mais acentuado no pó calcinado em atmosfera de oxigênio, sugerindo um aumento da cristalinidade em atmosfera oxidante. A calcinação com intenso fluxo de ar apresenta um resultado similar àquele obtido com a calcinação em atmosfera oxidante. A atribuição tentativa das bandas de absorção do SrNb_2O_6 tratado termicamente e em diferentes atmosferas é apresentado na Tabela I [8-9].

Tabela I – Atribuição tentativa das bandas de absorção na região do infravermelho.

Atribuição		Observado (cm^{-1})
Nb–O	Estiramento simétrico dos átomos de oxigênio da extremidade dos grupos NbO_6 .	840
Nb–O dos	Estiramento assimétrico dos átomos de oxigênio da extremidade dos grupos NbO_6 .	500
Nb=O	Estiramento do grupo $\text{NbO}_6\text{--NbO}_6$ da extremidade dos grupos NbO_6 .	Não observado
Nb–O–Nb	Estiramento simétrico na extremidade dos grupos NbO_6 .	700

A técnica por moagem de alta eficiência permitiu a obtenção do niobato de estrôncio em menor temperatura de calcinação, quando comparado com o método convencional. Os pós de SrNb_2O_6 apresentaram cristalinidades similares. Em atmosfera oxidante, os parâmetros de rede mostraram-se inferiores àqueles da atmosfera de ar estático, implicando na diminuição do volume da célula unitária. Maiores índices de cristalinidade podem ser projetadas relacionando-se os parâmetros tempo e temperatura de calcinação utilizando uma atmosfera de fluxo de ar.

Agradecimentos: FAPESP, CNPq, CNPq/UNESP/PIBIC, UNESP/PROGRAD e CBMM – Brasil pela doação de insumos de nióbio.

Referências Bibliográficas

- [1] ZHAO, L. L.; GAO, F.; ZHANG, C.; ZHAO, M.; TIAN, C. S. Molten Salt Synthesis of Anisometric $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$ Particles. **Journal of Crystal Growth**, v. 276, n. 3, p. 446, 2005.
- [2] GARCÍA-JACA, J.; SATOS, J.; INSAUSTI, M.; ARRIORTUA, M. I.; ROJO, T. Synthesis, Structure, Spectroscopic and Transport Properties of $(\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x)\text{NbO}_3$. **Materials Research Bulletin**, v. 31, n. 12, p. 1551, 1996.
- [3] QU, Y. Q.; LI, A. D.; SHAO, Q.Y.; TANG, Y. F.; WU, D.; MARK, C. L. Structure and Electrical Properties of Strontium Barium Niobate Ceramics. **Materials Research Bulletin**, v. 37, n. 3, p. 503, 2002.
- [4] LANFREDI, S.; TRINDADE, L. R.; BARROS, A. R.; FEITOSA, N. R.; NOBRE, M. A. L. Síntese e Caracterização Estrutural do Niobato de Potássio e Estrôncio com Estrutura Tipo Tetragonal Tungstênio e Bronze TTB. **Cerâmica**, v. 51, n. 318, p. 151, 2005.
- [5] NOBRE, M. A. L., LONGO, E.; LEITE, E. R.; VARELA, J. A. Synthesis and Sintering of ultra fine NaNbO_3 Powder by Use of Polymeric Precursors. **Materials Letter**, v. 28, n. 1, p. 215, 1996.
- [6] LANFREDI, S. Preparação por Via Úmida, Caracterização e Estudo das Propriedades Elétricas dos Metaniobatos de Lítio, de Sódio e de Potássio. 16 de novembro de 1993. 210 f. Dissertação (Mestrado em Química) - Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia, Universidade de São Carlos, São Carlos.
- [7] SHINOHARA, G. M. M.; CARDOSO, C. X.; LANFREDI, S.; NOBRE, M. A. L. Efeitos da Atmosfera e Temperatura de Calcinação sobre a Preparação do Óxido Niobato de Estrôncio. In: Congresso Brasileiro de Cerâmica, v.1, 2006, Blumenau. **Anais do 50º Congresso Brasileiro de Cerâmica**, 2006, ref. 1-15.
- [8] TATSUMISAGO, M.; HAMADA, A.; MINAMI, T.; TANAKA, M. Structure and Properties of $\text{Li}_2\text{O}---\text{RO}---\text{Nb}_2\text{O}_5$ Glasses (R --- Ba, Ca, Mg) Prepared by Twin-roller Quenching. **Journal of Non-Crystalline Solids** v. 56, n. 1, p. 423, 1983.
- [9] WANG, Z.; SUI, B.; WANG, S.; HANXING, W. S. Investigation of the Network Structure of Niobium Borate Glasses. **Journal of Non-Crystalline Solids** v. 80, n. 1, p. 160, 1986.

Bolsa: PROGRAD.