

EVOLUÇÃO DO TAMANHO DE CRISTALITO EM NANOPÓS DE NIOBATO DE SÓDIO E ESTRÔNCIO DOPADO COM NÍQUEL

C. Polini*¹, A. R. F. Lima¹, S. A. Dantas¹, M. A. L. Nobre¹, S. Lanfredi¹

¹Faculdade de Ciências e Tecnologia – FCT

Universidade Estadual Paulista

Departamento de Física, Química e Biologia – DFQB

Laboratório de Compósitos e Cerâmicas Funcionais – LaCCeF

R. Roberto Simonsen 305, C. P. 467, Presidente Prudente, SP 19060-080

*carolinepolini@gmail.com

RESUMO

Niobatos de estrutura tipo tetragonal tungstênio bronze têm apresentado interesse tecnológico, em particular em áreas de comunicação digital de base móvel ou fixa. Neste trabalho foi realizada a preparação de nanopós de niobato de estrôncio e sódio dopado com níquel com estequiometria $\text{NaSr}_2(\text{NiNb}_4)\text{O}_{15-\delta}$, empregando-se o método por moagem de alta energia. O maior grau de cristalinidade foi obtido com tratamento térmico do pó precursor a 1150 °C. Os parâmetros estruturais, tamanho médio de cristalito e a microdeformação da rede foram avaliados em função da evolução do tempo de tratamento térmico do pó precursor. A análise estrutural foi realizada utilizando-se o método de Rietveld, empregando o programa FullProf e Jade 8 Plus. O aumento do tempo de tratamento térmico mostrou um aumento do tamanho médio de cristalito de 29,7 nm, com 4 horas, para 35 nm com 12 horas de tratamento térmico. A cinética de crescimento de cristalito é discutida.

Palavras-chaves: $\text{NaSr}_2(\text{NiNb}_4)\text{O}_{15-\delta}$; tetragonal tungstênio bronze; tamanho médio de cristalito.

INTRODUÇÃO

Na busca por novos materiais para aplicações tecnológicas, os óxidos ferroelétricos têm recebido especial atenção. Dentre esses, tem se destacado os óxidos com estrutura tungstênio bronze. Tungstênio bronze, M_xWO_3 , são fases não estequiométricas de óxidos metálicos, onde M é tipicamente um átomo metálico eletropositivo e x está situado entre zero e um ($0 \leq x \leq 1$). Tungstênio bronze tem quatro diferentes tipos de estrutura: perovskita

tungstênio bronze (PTB)⁽¹⁾, tetragonal tungstênio bronze (TTB)⁽²⁾, hexagonal tungstênio bronze (HTB)⁽³⁾ e “intercrescidas” tungstênio bronze (ITB)⁽⁴⁾. A classificação dos óxidos em uma dessas estruturas é determinada pelo tamanho e a quantidade de átomos M presentes. As estruturas tungstênio bronze têm sido intensivamente estudadas devido às suas aplicações tecnológicas, tais como cerâmicas eletroeletrônicas, sensores, baterias e eletrodos de íon seletivos⁽⁵⁾.

Em sistemas TTB, os óxidos niobatos estão em primeiro plano, tanto na área da pesquisa como em aplicações industriais, por apresentarem grande importância tecnológica. Entre suas diversas utilizações podem-se destacar os detectores piroelétricos, eletroópticos, entre outros. Essa ampla gama de aplicações é devida às excelentes propriedades piro, piezo e ferroelétricas desses materiais, bem como a suas altas constantes dielétricas e alta polarização.

O termo “tetragonal tungstênio bronze” foi utilizado originalmente para compostos não estequiométricos K_xWO_3 ($x = 0,4$ a $0,6$), e posteriormente estendido para todos compostos que têm estrutura similar ABO_3 . O esqueleto dessa estrutura é um derivado da perovskita, em que os sítios octaédricos BO_3 são transformados em três diferentes tipos de cavidades: tetragonais, pentagonais e trigonais (mostradas na Figura 1), o que torna a estrutura disponível para a inclusão de cátions. Dessa maneira, a estrutura TTB suporta uma ampla variedade de substituições de cátions. Por exemplo, pela substituição do tungstênio por outro metal de transição de mesma valência, obtém-se um grande número de materiais possuindo propriedades ferroelétricas, piezoelétricas, entre outras⁽⁶⁾. A estrutura tetragonal tungstênio bronze (TTB) é mostrada na Figura 1.

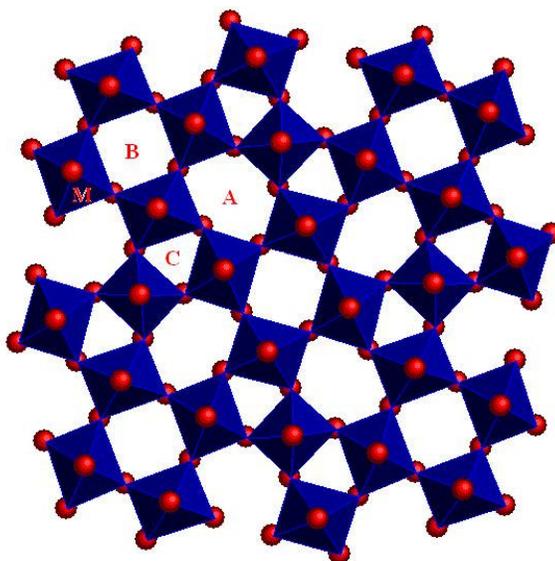


Figura 1 – Representação dos sítios ativos na estrutura tetragonal tungstênio bronze. (A, B e C correspondem aos sítios catiônicos, ocupados em geral, por metais alcalinos e alcalinos terrosos e M ao sítio ocupado por nióbio) ⁽⁷⁾.

No presente trabalho investigou-se a preparação e a caracterização estrutural da solução sólida de niobato de sódio e estrôncio dopado com níquel. O material, com estequiometria $\text{NaSr}_2(\text{NiNb}_4)\text{O}_{15-\delta}$, foi obtido por mistura mecânica de óxidos/carbonatos através de moagem de alta energia ⁽⁸⁾. Avaliou-se os parâmetros estruturais, tamanho médio de cristalito e a microdeformação na rede em função da evolução do tempo de tratamento térmico do pó precursor. Para a análise estrutural utilizou-se o método de Rietveld e empregou-se os programas FullProf e Jade 8 Plus.

MATERIAIS E MÉTODOS

A solução sólida $\text{NaSr}_2(\text{NiNb}_4)\text{O}_{15-\delta}$ foi preparada utilizando-se como reagentes de partida o óxido de nióbio hidratado ($\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot 3,69 \text{H}_2\text{O}$), carbonato de sódio (Na_2CO_3), carbonato de estrôncio (SrCO_3), óxido de níquel III (Ni_2O_3) e álcool isopropílico ($(\text{CH}_3)_2\text{CHOH}$). O processo de moagem dos reagentes foi realizado em um moinho tipo Atritor da marca NETZSCH. O difratômetro de raios X utilizado foi da marca Shimadzu com radiação $\text{Cu K}\alpha$ ($\lambda = 1,54060$). O

programa utilizado para o refinamento dos dados de difração de raios X foi o FullProf .

O processo de moagem de alta energia foi realizado em um moinho de esferas tipo atritor, utilizando uma haste do tipo discos excêntricos e esferas de moagem de zircônia. A moagem ocorre através do choque mecânico entre os corpos moedores e as partículas, obtendo partículas com elevada área superficial⁽⁹⁾. O processo de moagem de alta energia é realizado em materiais no estado sólido (pós elementares ou ligas), no qual resulta na modificação da superfície das partículas com a fragmentação e deformação^(10,11), obtendo-se pós em escala nanométrica.

O pó precursor do $\text{NaSr}_2(\text{NiNb}_4)\text{O}_{15-\delta}$, obtido por moagem de alta energia, foi calcinado a 1150 °C em forno do tipo câmara INTI por 4, 6, 8, 10 e 12 horas, sob atmosfera de O_2 , com fluxo constante de 300 mL/min e taxa de aquecimento de 10 °C/min. Os pós obtidos foram caracterizados por difração de raios X no intervalo de $5 \leq 2\theta \leq 80$. A partir dos dados de difração de raios X foram calculados o tamanho médio de cristalito e o grau de microdeformação na rede cristalina.

O tamanho médio de cristalito foi obtido pela equação de Scherrer:⁽¹²⁾

$$D = \frac{k \cdot \lambda}{\beta \cdot \cos \theta} \quad (\text{A})$$

onde D é o tamanho do cristalito, β é o alargamento do pico de difração a meia altura, λ o comprimento de onda de raios X e k é uma constante que depende da simetria da reflexão e que em geral adota-se $k = 0,9$ ou 1 . A microdeformação na rede foi determinada através da equação de Williamsom - Hall⁽¹³⁾ descrita abaixo:

$$\frac{\beta \cos \theta}{\lambda} = \frac{k}{D} + \frac{4\varepsilon}{\lambda} \cdot \sin \theta \quad (\text{B})$$

onde ε a microdeformação da rede.

Os parâmetros de rede foram determinados utilizando o método de Rietveld⁽¹⁴⁾, através do programa FullProf⁽¹⁵⁾. Este método tem como objetivo

produzir o refinamento, ou o ajuste, dos parâmetros de uma estrutura cristalina, a partir de dados obtidos pela difratometria da amostra.

O método de Rietveld é amplamente utilizado como instrumento para obter informações estruturais de um determinado material. Os parâmetros estruturais, tais como: coordenadas atômicas, parâmetro térmico isotrópico e parâmetros de rede, são refinados através do procedimento de minimização das somas em todo o padrão de difração, das diferenças das intensidades experimentais e calculadas, até obter a melhor concordância possível, do padrão de difração teórico com o experimental.

O objetivo principal do Método de Rietveld é o refinamento de estruturas cristalinas com os dados da difração de pó por meio de modelos teóricos, usando o método dos mínimos quadrados.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Figura 2 apresenta o espectro de absorção na região do infravermelho do $\text{NaSr}_2(\text{NiNb}_4)\text{O}_{15-\delta}$ obtido a 1150 °C durante, 4, 6, 8, 10 e 12 horas.

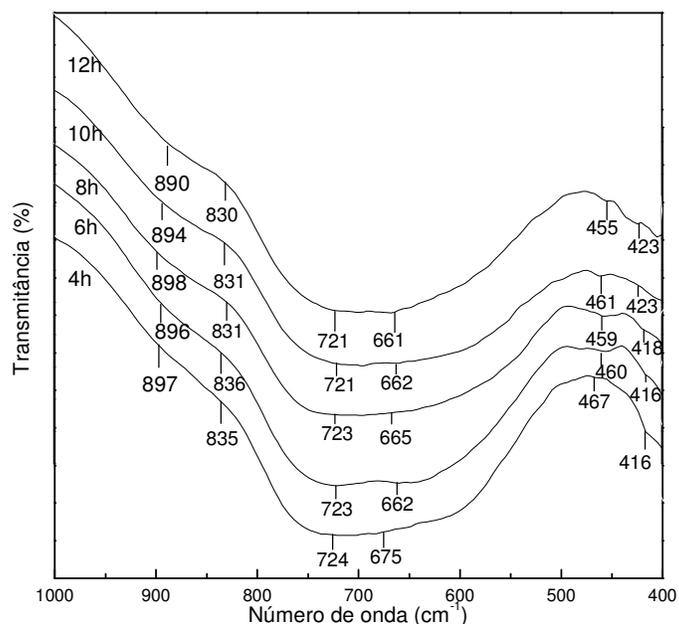


Figura 2 – Espectro de absorção na região do Infravermelho do óxido niobato de sódio e estrôncio dopado com níquel obtido em atmosfera de oxigênio a 1150 °C por 4, 6, 8, 10 e 12 horas.

As bandas identificadas na Figura 2 são relacionadas à diferentes vibrações da ligação nióbio – oxigênio. A atribuição tentativa das bandas é mostrada na Tabela 1.

Tabela 1: Atribuição de bandas do espectro vibracional na região do infravermelho.

<i>Atribuição</i>	<i>Observado (cm⁻¹)</i>
Estiramento das ligações Nb=O dos grupos NbO ₆ ⁽¹⁶⁾	898
Estiramento das ligações Nb-O dos grupos NbO ₆ fortemente distorcidos ⁽¹⁶⁾	835-830
Vibrações Nb-O-Nb dos grupos NbO ₆ ^(17,18)	724 - 661
Estiramento das ligações Nb-O dos grupos NbO ₆ ^(16,19)	467 - 416

Os espectros de absorção na região do infravermelho do NaSr₂(NiNb₄)O_{15-δ} mostram 6 bandas entre 416 e 898 cm⁻¹. Bandas largas e assimétricas são observadas na região de frequência entre 661 e 724 cm⁻¹. As bandas observadas na região investigada, 400 cm⁻¹ a 1000 cm⁻¹, podem ser associadas à formação dos octaédricos de NbO₆ na estrutura do NaSr₂(NiNb₄)O_{15-δ}. O estiramento vibracional ν(Nb=O) é observado a 898 cm⁻¹. As bandas de absorção em torno de 835 cm⁻¹ podem ser atribuídas ao estiramento vibracional do (Nb–O) no octaedro de NbO₆, com alto grau de distorção ⁽¹⁶⁾. Um estiramento simétrico (Nb–O–Nb) é relacionado às bandas observadas ao redor de 724 e 661 cm⁻¹ ^(17,18). Na região de mais baixa frequência, as bandas entre 467 e 416 cm⁻¹ são atribuídas ao estiramento (Nb–O) ^(16,19). A evolução dos espectros de infravermelho mostrou pouca diferença com o aumento do tempo de tratamento térmico, apenas um pequeno deslocamento das bandas para a região de mais baixa frequência.

A Figura 3 mostra a evolução da cristalinidade do material com o aumento do tempo de tratamento térmico.

Os difratogramas de raios X do $\text{NaSr}_2(\text{NiNb}_4)\text{O}_{15-\delta}$ tratado termicamente a vários tempos, de estrutura tipo TTB e sintetizado por moagem de alta energia, mostraram a formação de uma única fase cristalina e foram indexados com base na simetria tetragonal, identificada através da ficha JCPDS: 34-0429.

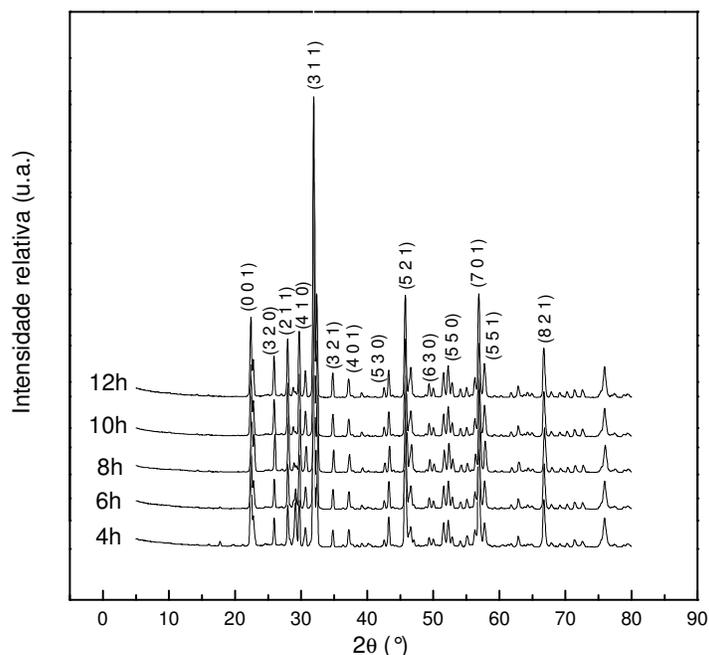


Figura 3 – Difratogramas do $\text{NaSr}_2(\text{NiNb}_4)\text{O}_{15-\delta}$ obtido em atmosfera de oxigênio a 1150 °C por 4, 6, 8, 10 e 12h.

Os parâmetros estruturais do pó monofásico de $\text{NaSr}_2(\text{NiNb}_4)\text{O}_{15-\delta}$ foram determinados utilizando-se o método de Rietveld. O refinamento foi realizado considerando o grupo espacial $P4bm$ (100), compatível com a regra de existência das reflexões observadas $[(0\ k\ l)\ k = 2n]$. Os dados cristalográficos e as condições experimentais são mostrados na Tabela 2.

Tabela 2: Dados cristalográficos e as condições experimentais

Dados Cristalográficos	
Fórmula	NaSr ₂ (NiNb ₄)O _{15-δ}
Simetria	Tetragonal
Grupo Espacial	P4bm(n°100)
a [Å]	12,2754
c [Å]	3,8470
V [Å ³]	579,69
Z	2
R _{Bragg}	6,73
R _F (%)	2,80
R _p (%)	41,6
R _{wp} (%)	36,7
R _{exp} (%)	1,79
χ^2	422
Condições experimentais	
Temperatura [°C]	26
[CuK _α] [Å]	1,54060
Monocromador	Graphite
Intervalo de medida (deg)	5 ≤ 2θ ≤ 90
passo (° 2θ)	0,02
Tempo de integração (s)	30

A Figura 4 mostra o refinamento de perfil realizado para o niobato de sódio e estrôncio dopado com níquel, tratado termicamente a 1150°C durante 12h.

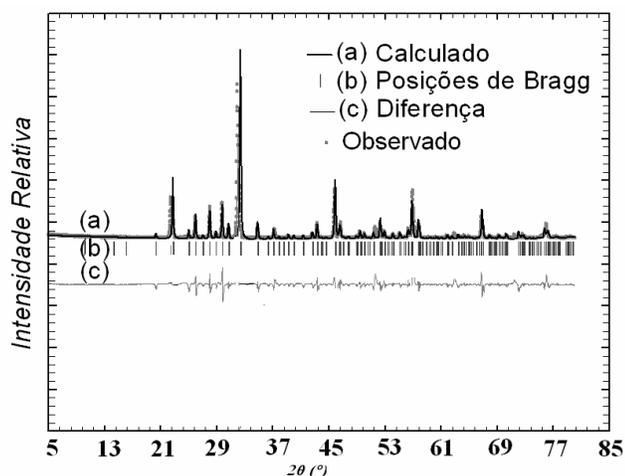


Figura 4 - Difratoformas de raios X experimental e calculado para o pó Precursor do (NaSr₂(NiNb₄)O_{15-δ}) calcinado a 1150°C durante 12 horas em atmosfera de oxigênio.

Uma boa correlação do ajuste do perfil, entre a curva teórica e experimental, foi obtida para o pó precursor calcinado a 1150 °C durante 12 horas. A variação ao longo do ângulo de difração confirma a formação do pó de $\text{NaSr}_2(\text{NiNb}_4)\text{O}_{15-\delta}$ monofásico e cristalino.

A Figura 5 mostra a evolução do tamanho médio de cristalito e do grau de microdeformação para a fase $\text{NaSr}_2(\text{NiNb}_4)\text{O}_{15-\delta}$ tratada termicamente em vários tempos a 1150°C, obtida a partir das equações de Scherrer⁽¹²⁾ e Williamsom-Hall⁽¹³⁾.

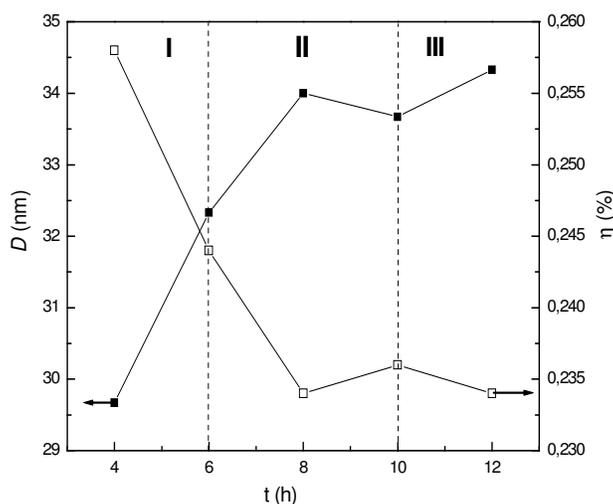


Figura 5 – Evolução do tamanho médio de cristalito e do grau de microdeformação da rede do $\text{NaSr}_2(\text{NiNb}_4)\text{O}_{15-\delta}$ tratado termicamente em vários tempos a 1150 °C.

A Figura 5 mostra que à medida que o tamanho médio de cristalito aumenta, a microdeformação diminui com o aumento do tempo de tratamento térmico. O maior valor de tamanho de cristalito, em torno de 35 nm, foi encontrado para o pó precursor do $\text{NaSr}_2(\text{NiNb}_4)\text{O}_{15-\delta}$ tratado termicamente por 12 horas, onde se verificou também o menor valor de microdeformação. Esses valores mostram que o aumento do tempo de calcinação promove um aumento da anisotropia estrutural no material, assim como na sua cristalinidade. Isso mostra que os alargamentos Lorentzianos, que fornecem informações sobre os tamanhos de cristalitos, não são proporcionais aos alargamentos Gaussianos, que fornecem informações sobre as microdeformações na rede.

CONCLUSÕES

Pós nanométricos e monofásicos de $\text{NaSr}_2(\text{NiNb}_4)\text{O}_{15-\delta}$ foram obtidos por moagem de alta eficiência, obtendo-se tamanho médio de cristalito entre 29 e 35 nm. O maior grau de cristalinidade foi identificado para o pó precursor tratado termicamente a 1150 °C por 12 horas. A evolução do tamanho médio de cristalito e a microdeformação na rede, com o tratamento térmico, indicou a presença de anisotropia estrutural no material.

AGRADECIMENTOS

À FAPESP e ao CNPq pelo apoio financeiro.

REFERÊNCIAS

- (1) HÄGG, G. The crystal structure of magnetic ferrioxide, gamma Fe_2O_3 . **Z Phys Chem B**, v.29, p.192, 1935.
- (2) MAGNELI, A. The crystal structure of tetragonal potassium tungsten bronze. **Arkiv for Kemi**, v.1, p.213, 1949.
- (3) MAGNELI, A. Studies on the hexagonal tungsten bronzes of potassium, rubidium and cesium. **Acta Chem. Scand.**, v.7, p.315, 1953.
- (4) HUSSAIN, A.; Kihlberg, L. Intergrowth tungsten bronzes. **Acta Crystallogr. A**, v.32, p.551, 1976.
- (5) DEBNATH, T.; ROY, S. C.; RÜSCHER, C.H.; HUSSAIN, A. Synthesis and characterization of niobium-doped potassium tetragonal tungsten bronzes, $\text{K}_x\text{Nb}_y\text{W}_{1-y}\text{O}_3$. **J. Mater. Sci.**, v.44, p.179–185 2009.
- (6) GONZALEZ, E. G; PARDO, A. T.; JMENEZ, R.; CALBET, J. M. C. Structural Singularities in Ferroelectric $\text{Sr}_2\text{NaNb}_5\text{O}_{15}$. **Chem. Mater.**, v.19, p.3575-3580, 2007.

- (7) SIMON, A.; RAVEZ, J. Solid-state chemistry and non-linear properties of tetragonal tungsten bronzes materials. **C. R. Chimie**, v.9, p. 268-1276, 2006.
- (8) 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 Bronze TTB. **Cerâmica**, 51, p. 151-156, 2005.
- (9) SANTOS, M. A. P.; COSTA, C. A. Moagem de pós de carbeto de silício em moinho planetário (*Planetary milling of silicon carbide powders*). **Cerâmica**, vol.51, p. 92-397, 2005.
- (10) HUANG, J. Y.; YASUDA, H.; MORI, H. HRTEM and EELS studies on the amorphization of hexagonal boron nitride introduced by Ball milling. **J. Am. Ceram. Soc.**, vol 83, n. 2, p. 403-409, 2000.
- (11) HUANG, B. L.; LAVERNIA, E. J. Materials synthesis by mechanical alloying. **Journal of Materials Synthesis and Processing**, vol.3, n.1, p.01-10, 1995.
- (12) AZÁROFF, L. V.; BUERGUER, M. J. **The Powder Method in X-Ray Crystallography**, McGraw-Hill, 1958.
- (13) WILLIAMSON, G. K.; HALL, W. H. X-ray line broadening from filed aluminium and wolfram. **Acta Metallurgica**, v.1, p.22-31, 1953.
- (14) RIETVELD, H.M. "A Profile Refinement Method for Nuclear and Magnetic Structures". **Journal of Applied Crystallography**, v. 2, p.65-71, 1969.
- (15) CARVAJAL, J. R. An introduction to the program FullProff 2000 (version July 2007). **Laboratoire Léon Brillouin (CEA-CNRS) CEA/Saclay, 91191 Gif sur Yvette Cedex**, France, 2001.
- (16) ANDRADE, B. J. S.; PINHEIRO, A. G.; VASCONCELOS, I. F.; DE ARAÚJO, M. A. B.; VALENTE, M. A.; SOMBRA, A. S. B. Structural studies of KNbO₃ in niobate glass-ceramics. **J. Phys. Chem. Solids**, v.61, p.899, 2000.
- (17) MULLER, C. M.; DEHAND, J.; Sodium oxalatonibates and oxalatotantalates 2: structure of complex anions by infrared and raman spectroscopy; **Bull. Soc. Chim. Fr.**, v.8, p.2843, 1971.

(18) LANFREDI, S.; FOLGUERAS-DOMÍNGUEZ, S.; RODRIGUES, A. C. M. Preparation of LiNbO_3 powder from the thermal-decomposition of a precursor salt obtained by an evaporative method. *Mater Chem.*, v.5, p.1957-1961, 1995.

(19) FARREL, F. I.; MARONI, V. A.; SPIRO, T. G. Vibrational analysis for Nb 60198- and Ta 60198- and Raman intensity criterion for metal-metal interaction. *Inorg. Chem.*, v.8, p.2638, 1969.

EVOLUTION OF THE CRYSTALLITE SIZE IN NANOPOWDERS OF SODIUM STRONTIUM NIOBATE DOPED WITH NICKEL

ABSTRACT

Niobates of tetragonal tungsten bronze (TTB) type structure have presented technological interest, in particular for expansion areas, as wireless telecommunications devices. This work was carried out the preparation of nanopowders of sodium strontium niobate doped with nickel, $\text{NaSr}_2(\text{NiNb}_4)\text{O}_{15-\delta}$, using the method of high energy ball milling. The highest crystallinity degree was obtained by thermal treatment of the precursor powder at 1150 °C. The structural parameters, crystallite size and microstrain were evaluated as a function of thermal treatment time of the precursor powder. The structural analysis was performed by the Rietveld method, using the FullProf and Jade 8 Plus programs. The increase of the thermal treatment time showed an increase in the crystallite size of 29.7 nm, with 4 hours for 35 nm with 12 hours of thermal treatment. The growth kinetics of crystallite is discussed.

KEY-WORDS: $\text{NaSr}_2(\text{NiNb}_4)\text{O}_{15-\delta}$; tetragonal tungsten bronze; crystallite size.