ANÁLISE DA EVOLUÇÃO ESTRUTURAL DO ÓXIDO NIOBATO DE POTÁSSIO E ESTRÔNCIO UTILIZANDO ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO

F. S. Bellucci, A. E. Job, M. A. L. Nobre Departamento de Física, Química e Biologia – DFQB Laboratório de Compósitos e Cerâmicas Funcionais – LaCCeF Faculdade de Ciências e Tecnologia – FCT Universidade Estadual Paulista – UNESP Presidente Prudente – SP, Brasil e-mail: felipe_bellucci@pos.prudente.unesp.br

RESUMO

A absorção pela matéria de energia proveniente da radiação eletromagnética nos comprimentos de onda na região do infravermelho pode ser utilizada para monitorar características estruturais de material óxidos. A espectroscopia vibracional de absorção na região do infravermelho permite investigar correlações entre tamanho de partícula e parâmetros estruturais característicos. Neste trabalho foram sintetizadas partículas óxidos ferroelétricas de niobato de potássio e estrôncio em diversas temperaturas, utilizando o método poliol modificado. A evolução das bandas associadas às ligações Nb-O e possível correlação com a cristalinidade foram investigas utilizando a técnica de espectroscopia de absorção na região do infravermelho.

Palavras-chave: Óxidos, Niobatos, Ferroelétricos, Espectroscopia de Absorção da Região do Infravermelho, Propriedades Estruturais.

INTRODUÇÃO

O estudo de sistemas cerâmicos, contendo nióbio como elemento principal, destinados ao desenvolvimento de materiais dielétricos tem sido realizado para obter materiais com baixas perdas elétricas e dielétricas, maior estabilidade térmica e propriedades constantes para maiores intervalos de freqüência. Em geral, investiga-se a funcionalidade das propriedades elétricas e dielétricas de niobatos policristalinos com o tratamento térmico e da microestrutura ^[1], a qual é influenciada pelo método de preparação, bem como do processo de sinterização. Niobatos alcalinos são usualmente preparados via mistura de óxidos, usando carbonatos alcalinos e óxido de nióbio ⁽²⁾. Este método convencional tem como principal inconveniência a dificuldade de obter uma mistura homogênea dos componentes e materiais monofásicos cristalinos.

Nos últimos anos, niobatos com estrutura tetragonal tungstênio bronze (TTB) como KSr₂Nb₅O₁₅, NaSr₂Nb₅O₁₅, KBa₂Nb₅O₁₅, NaBa₂Nb₅O₁₅, K₃Li₂Nb₅O₁₅ têm demonstrado potencial como materiais dielétricos lineares e não lineares ⁽³⁾. A célula tetragonal é caracterizada pelo parâmetro *c*, valor o qual corresponde à altura do octaedro. A estrutura TTB pode ser descrita através da fórmula química $(A')_2(A'')_4(C)_4(B')2(B'')_8O_{30}$. No caso de niobatos, os sítios B' e B'' são ocupados por íons nióbio, enquanto que os sítios A', A'' e C podem ser ocupados por íons alcalinos, alcalinos terrosos ou chumbo ⁽⁴⁾. Entretanto, compostos à base de chumbo têm sido limitados por motivos sócio-ambientais, os quais deverão, nos próximos anos, motivar sua substituição por novos materiais. Materiais a base de óxido de niobato são promissores substitutos para materiais com chumbo como por exemplo o PbTiO₃.

Neste trabalho foi realizada a caracterização estrutural via espectroscopia de absorção na região do infravermelho no intervalo de 4000 a 400 cm⁻¹ investigando a evolução da fase cristalina do óxido niobato de potássio e estrôncio com estrutura tetragonal tungstênio bronze e estequiometria KSr₂Nb₅O₁₅ calcinado em diferentes temperaturas.

Síntese da fase KSr₂Nb₅O₁₅ via método poliol modificado

A origem e o peso molecular dos reagentes de partida empregados na síntese do óxido ferroelétrico KSr₂Nb₅O₁₅ (KSN) via método poliol modificado encontram-se na Tabela 1.

Nome	Fórmula Química	Pureza	Peso Molecular	Origem
Ácido Nítrico	HNO ₃	P.A.	63,01 g/mol	NUCLEAR
Carbonato de	SrCO ₃	P.A.	147,6 g/mol	VETEC
Estrôncio				
Carbonato de	K ₂ CO ₃	P.A.	138,2 g/mol	VETEC
Potássio				12120
Etilenoglicol	CH ₃ O	P.A.	62,07 g/mol	NUCLEAR
Sal Complexo	NH ₄ H ₂ [NbO(C ₂ O ₄) ₃].3H ₂ O	P.A.	265,8 g/mol	CBMM -
de Nióbio				Araxá

 Tabela 1. Reagentes utilizados na síntese do precursor da fase cerâmica KSN.

Em um béquer de dois litros foi realizada a dissolução em ácido nítrico de todos os sais precursores que fazem parte da estequiometria da fase cerâmica estudada. Após a dissolução de todos reagentes de partida, foi adicionado ao sistema cerca de 100 mL de etilenoglicol. Com o aumento gradual da temperatura houve a liberação de um gás de cor amarela, devido à decomposição do grupo NO₃, similar ao processo que se desenvolve em síntese via Método Pechini ^[5]. Foi realizada uma pré-calcinação sob atmosfera de O₂ com fluxo de 500 mL/min. A temperatura foi aumentada a uma taxa de 10 °C/min até atingir a temperatura de 150 °C, com patamar de 2 h e aquecido até 300 °C, com patamar de 1 h para a eliminação parcial dos elementos não pertencente a estequiometria da fase.

O pó precursor foi então desaglomerado em almofariz de ágata e forçado a passar por peneira de 325 mesh com abertura de 45 µm e calcinado em um forno tipo câmara (volume de 3 litros) da marca INTI. As calcinações do pó precursor da fase KSr₂Nb₅O₁₅ foram realizadas entre 350 e 1100 °C, com intervalo de 50°C. Foi realizado um patamar de dez horas (600 min) em 300°C para a eliminação de resíduos orgânicos e um patamar de duas horas (120 min) na temperatura final de calcinação. Durante o aquecimento foi utilizando uma taxa de variação de temperatura de 5 °C/min e fluxo de nitrogênio de 150 mL/min para evitar que houvesse oxidação da amostra com formação de segunda fase.

A Figura 2 mostra um fluxograma no qual estão descritos as etapas de preparação do precursor da fase KSN através do Método Poliol Modificado até a realização das caracterizações.



Figura 2. Fluxograma da preparação dos precursores da fase cerâmica KSr₂Nb₅O₁₅ através do Método Poliol Modificado.

Caracterização Estrutural via Espectroscopia de absorção na região do infravermelho

A técnica de espectroscopia de absorção na região do infravermelho (IV) foi utilizada para investigar a evolução das características estruturais do óxido niobato de potássio dopado com estrôncio e consiste em incidir um feixe monocromático coerente e colimado de radiação eletromagnética na amostra a ser analisada ^(6, 7). Monitora-se então a intensidade e o comprimento de onda da luz que atravessa a amostra ao longo do comprimento de onda varrido, obtendo-se um espectro de absorção ou transmissão, característico do material. A absorção de energia em determinados comprimentos de onda caracteriza o material, uma vez que esta absorção está relacionada ao tipo de ligação química existente no material.

Dentre os diversos fatores que podem ser monitorados por essa espectroscopia pode-se citar a estrutura cristalina, coordenação, massa atômica dos átomos constituintes e a força da ligação ou grupos de ligações. Tal técnica é adequada na caracterização de pós, porém os espectros de absorção vibracional desses materiais, de modo geral, mostram-se complexos apresentando um grande número de bandas, correspondendo cada banda a uma particular transição vibracional ^(8, 9). A interpretação do espectro de pós cerâmicos pode ser realizando atribuindo freqüências de vibração a determinados grupos de átomos, quando relacionados à estrutura. A utilização dessa interpretação apresenta algumas adversidades como, por exemplo, a sobreposição de bandas de absorção. Nesta sobreposição, absorções secundárias em freqüências muito próximas à banda fundamental podem estar inclusas na banda aparente ⁽¹⁰⁾.

A análise de espectroscopia vibracional de absorção na região do infravermelho realizada neste trabalho foi realizada em um espectrofotômetro da marca Digilab modelo Excalibur FTS 3100 HE série FTIR com periférico de reflectância difusa. O intervalo espectral utilizado foi de 1000 – 400 cm⁻¹, com resolução de 4 cm⁻¹ e 100 *scans*. As amostras foram dispersas em KBr na proporção de 1:100.

RESULTADOS E DISCUSSÕES

A identificação das ligações químicas, a formação da fase cerâmica KSr₂Nb₅O₁₅ e a evolução da cristalinidade foram avaliadas através da técnica de espectroscopia de absorção na região do infravermelho. Os espectros de absorção na região do infravermelho da fase KSr₂Nb₅O₁₅, obtidos via Método Poliol Modificado, calcinada em temperaturas entre 350°C e 1100°C durante 2 horas, são mostrados na Figura 3.



Figura 3. FTIR, entre 4000 a 400 cm⁻¹, para as fases de KSN, calcinados nas temperaturas de 350°C a 1150°C. (a) mostra de 350°C a 500°C, (b) mostra de 550°C a 700°C, (c) mostra de 750°C a 900°C e (d) mostra de 950°C a 1100°C.

De acordo com a Fig. 3 identifica-se diversas bandas do tipo shoulder, o que caracteriza a formação da fase KSN. Pode-se observar as bandas de absorção associadas à ligação Nb-O em torno de 700 cm⁻¹ e 500 cm⁻¹, atribuídas ao estiramento do tipo simétrico (vs) e assimétrico (vas), respectivamente. Uma banda de absorção específica da ligação O-Nb-O pode ser observada em torno de 700 cm⁻¹ e na região de 860 a 840 cm⁻¹ a deformação δ (O–C=O). A maior parte das bandas mostradas entre 1250 cm⁻¹ e 1750 cm⁻¹ na Figura 3 (a), abaixo de 500°C, provavelmente estão associadas às vibrações pertencentes às moléculas orgânicas formadas durante o processo de síntese e perdem intensidade com o aumento da temperatura de calcinação. Abaixo de 650°C, Fig. 3 (a) e (b), a fase possui diversas bandas com ruídos, principalmente abaixo de 500 cm⁻¹, o que indica que o material possui baixa simetria sendo que esse efeito é reduzido com o aumento da temperatura de calcinação. Na região de 500 a 1000 cm⁻¹ estão localizadas as bandas características dos niobatos no qual encontram-se as ligações nióbio-oxigênio (Nb-O) e pode-se observar que a largura do conjunto de bandas reduz com o aumento da temperatura, principalmente acima de 600°C, indicando o aumento do grau de simetria da fase.

As atribuições das bandas de absorção referentes à região entre 4000 e 400 cm⁻¹ estão listadas na Tabela 2.

Bandas de absorção (cm⁻¹)	Atribuição	
400-550	v _{as} (Nb-O), v _s (C-C)	
690-720	v _s (O-Nb-O)	
860-865	δ (Ο-C=Ο)	
900-915	ν _s (C-C), ν _s (C-O)	
1070 - 1075	<i>v</i> _s (C-O)	
1300 a 1700	[v_s (C=O), v_s (C–O)] _{Adsorvido}	
2300 a 2500	v _s (C=O)	
3000 a 3800	[v _s (O–H)] _{Adsorvido}	

 Tabela 2. Atribuição de bandas de absorção na região do infravermelho para a fase KSN após

 tratamento térmico entre 350°C e 1100°C.

* v_s indica estiramento simétrico, v_{as} estiramento assimétrico e δ deformação.

De acordo com a Fig. 3, na região entre 1300 a 1700 cm⁻¹ ocorre uma diminuição do número de bandas associadas à ligações carbônicas C–H, C–O e C=O com a evolução ta temperatura de calcinação principalmente para as amostras tratadas termicamente acima de 650 °C. Para temperaturas acima de 950°C, Fig. 3 (d), identifica-se as bandas atribuídas aos estiramentos v_s (C-C) e v_s (C-O) observadas na região de 1600 cm⁻¹. Devido a baixa intensidade de tais bandas, conclui-se que esse material orgânico encontra-se fortemente adsorvido a rede uma vez que o tratamento térmico foi realizado em temperatura elevada para materiais orgânicos.

Em todas as amostras investigadas observou-se um conjunto de bandas próximas a 2500 cm⁻¹ associadas ao estiramento simétrico do dióxido de carbono v_s (C=O) presente na atmosfera de medida. As bandas acima de 2800 cm⁻¹ são referentes ao estiramento simétrico das moléculas de vapor de água v_s (O–H) e monóxido de carbono adsorvido na estrutura.

Através dos espectros de absorção no infravermelho foi possível acompanhar a redução das bandas orgânicas e um aumento da simetria do material (aumento de cristalinidade) em função da temperatura de calcinação. Em temperaturas elevadas, observa-se a persistência de algumas bandas de pequena intensidade relacionada a grupos carbônicos adsorvidos nas amostras. O aumento do tempo de calcinação pode ser uma alternativa para a eliminação destes compostos, bem como a utilização de atmosfera de nitrogênio no tratamento térmico das amostras.

Como modelo, a Figura 4 a mostra o espectro de absorção na região do infravermelho da amostra de KSN calcinada a 1100°C com a representação da área calculada (região hachurada) via software gráfico na região das bandas associadas ao grupo niobato. A Figura 4 b mostra a evolução da área acima da curva na região do grupo niobato em função da temperatura final de calcinação.



Figura 4. a) Espectro de absorção na região do infravermelho da amostra KSN calcinado a 1100°C, sendo a parte hachurada equivalente a área sobre a curva na região do grupo niobato. b) Evolução o valor da área em função da temperatura de calcinação da fase.

De acordo com a Fig. 4 b) o valor da área sobre a curva na região do grupo niobato evolui linearmente com o aumento da temperatura de calcinação até a temperatura de 600°C. Até essa temperatura, a área cresce devido ao fato de que a energia de ativação da fase ainda não foi atingida. A partir dessa temperatura o valor da área permanece independente da temperatura evidenciando que para tais temperaturas a energia de ativação da fase foi alcançada. De acordo com a Fig. 3, a área calculada diminui em função da diminuição da largura média à meia altura da banda (aumento da cristalinidade), porém ocorre um aumento de intensidade de tais bandas fazendo com que o valor da área permaneça quase que constante.

CONCLUSÕES

O Método Poliol Modificado foi utilizado na síntese do óxido TTB niobato de potássio e estrôncio. A análise simultânea das principais bandas associadas às ligações Nb-O via espectroscopia vibracional de absorção na região do infravermelho mostrou-se efetiva na identificação do caráter cristalino de pós de niobato. Este resultado esta em acordo com aquelas obtidas por difração de raios X.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

(1) S. Lanfredi, M. A. L. Nobre. Phase transition in sodium lithium niobate polycrystal: an overview based on impedance spectroscopy. *J. Phys. Chem. Solids.*, 62 (2001) 1999.

(2) J. Stankowska; Z. Bochynski; A. Czarnecka; L. Dejneka. **Correlation** between the dielectric properties and crystallographic structure of d-serine admixtured TGS crystals. *Ferroelectrics*, v.124, p.55-60, (1991).

(3) – F. S. Damos, R. K. Mendes, L. T. Kubota. Aplicações de QCM, EIS e SPR na Investigação de Superfícies e Interfaces Para o Desenvolvimento de (Bio)Sensores. Quim. Nova, v.27, n.6, p.970-979, (2004).

(4) – B. Tribotté, J. M. Haussonne, G. Desgardin. $K_2Sr_4Nb_{10}O_{30}$ based Dielectric Ceramics having the Tetragonal Tungsten Bronze Structure and Temperature-Stable High Permittivity. *J. Europ. Ceram. Soc.*, v.19, p.1105-1109, (1999).

(5) – M. A. L. Nobre. Varistores a Base de ZnO Obtidos a Partir das Fases ZnSb₂O₆ e Zn₇Sb₂O₁₂: Correlação entre as Fases, Microestrutura e Propriedades Elétricas. Tese (Doutorado em Ciências) – Centro de Ciências Exatas e Tecnologia, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos. 203p. (1999).

(6) – S. Lanfredi. Preparação por Via Úmida, Caracterização e Estudo das
 Propriedades Elétricas dos Metaniobatos de Lítio, de Sódio e de Potássio.
 Dissertação (Mestrado em Química) Departamento de Química da Universidade
 Federal de São Carlos – SP, Universidade Federal de São Carlos. f.210, (1993).

(7) – E. Wentrup-Byrne, C. A. Armstrong, R. S. Armstrong, B. M. Collins, Fourier Transform Microscopic Mapping Raman of the Molecular Components in a Human Tooth. *Journal of Raman Spectroscopy*, v.28, p.151-158, (1997).

(8) – T. Rojac, M. Kosec, P. Segedin, B. Malic, J. Holc. The Formation of a Carbonate Complex During the Mechanochemical Treatment of a Na_2CO_3 – Nb_2O_5 Mixture. Solid State lonics, v.177, p.2987–2995, (2006).

(9) – J. Garcia-Jaca, J. Satos, M. Insausti, M. I. Arriortua, T. Rojo. **Synthesis**, **Structure, Spectroscopic and Transport Properties of (Ba_{1-x}Sr_x)NbO₃.** *Mater. Res. Bull*, v. 31, n.12, p.1551-1558, (1996).

(10) – K. Nakamoto. Infrared spectra of organic and coordination compounds. *New York: Jonh Wiley e Sons*, 3° ed. (1977).

ANALYSIS OF THE STRUCTURAL EVOLUTION OF THE POTASSIUM STRONTIUM NIOBATE OXIDE BY INFRARED ABSORPTION SPECTROSCOPY

ABSTRACT

In this work, potassium strontium niobate ferroelectric oxide was synthesized by chemical route via Modified Poliol Method. Powders were characterized by infrared spectroscopy. The evolution of the set of bands assigned to Nb-O bonds as a function of calcination temperature and its correlation with crystallinity were investigated.

Key-Words: Oxide, nobates, tetragonal tungsten bronze, infrared absorption spectroscopy, structural properties.