

## ESTUDO DA MORFOLOGIA DO PENTÓXIDO DE NIÓBIO

R. P. P. Romero<sup>1\*</sup>, P. C. Panta<sup>1,2</sup>, A. O. de Araújo<sup>1</sup>, C. P. Bergmann<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Laboratório de Materiais Cerâmicos (LACER), Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS),

Av. Osvaldo Aranha 99, sl. 705C, CEP 90035-190, Porto Alegre, RS, Brasil

Tel.: + 55 51 33083637; Fax: + 55 51 33083405

<sup>2</sup>Engenharia da Computação, Centro Universitário La Salle (UNILASALLE)

Av. Vítor Barreto 2288 - Centro, CEP 92010-000, Canoas, RS, Brasil

Tel.: +55 51 3476-8500.

\*E-mail: [pantaromero@yahoo.com.br](mailto:pantaromero@yahoo.com.br)

### RESUMO

*Atualmente, o pentóxido de nióbio ( $Nb_2O_5$ ) vem sendo estudado devido as suas propriedades físicas e a sua utilização na obtenção de cerâmicas eletrônicas, lentes óticas, sensores de pH, filtros especiais para receptores de TV, dentre outras aplicações. Neste trabalho foi estudado a morfologia do pentóxido de nióbio obtido por síntese hidrotermal assistida por microondas a partir do precursor pentacloreto de nióbio ( $NbCl_5$ ), onde a síntese foi realizada a temperatura de 150 e 200 °C durante 130 min e o produto obtido foi calcinado a temperaturas de 600, 800 e 1000 °C por 60 min. A seguir, foram realizadas caracterizações para análise do material, dentre elas, a difração de raios X (DRX) para análise da estrutura cristalina, análise termogravimétrica (TGA) para detectar a mudança de fase e a microscopia eletrônica de varredura (MEV) para verificação da morfologia do material. Como resultado, foram obtidas diferentes morfologias e por consequência diferentes propriedades do pentóxido de nióbio serão estudadas.*

*Palavras-chave: pentóxido de nióbio, morfologia, síntese hidrotermal.*

## INTRODUÇÃO

Durante os últimos anos, vários estudos têm sido relatados sobre as propriedades físicas de óxidos de nióbio, mas há ainda muitas informações contraditórias, inconsistentes e insuficientes sobre estes óxidos de metal, com as variações do sistema de nióbio-oxigênio e as diferentes fases estequiométricas e não estequiométricas, especificamente Nb, NbO, NbO<sub>2</sub>, Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> e Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-δ. As fases cristalinas e polimorfas destes materiais são muitas vezes identificadas de forma inconsistentes em diferentes obras e, portanto, uma clarificação da nomenclatura dos vários óxidos de nióbio polimorfo e sua estrutura cristalina também deve ser analisada [1-3].

O óxido de nióbio (Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) é o estado mais termodinamicamente estável do sistema de nióbio-oxigênio. Com um estado de carga de 5+ em Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, a estrutura eletrônica do átomo de Nb é [Kr] 4d<sup>0</sup>, o que significa que todos os elétrons 4d estão ligados a banda 2p, justificando assim o fato de que o pentóxido de nióbio (Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) tem uma condutividade elétrica muito inferior do que os outros óxidos de nióbio. O Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> pode ocorrer no estado amorfo ou em um dos muitos estados polimorfos cristalinos diferentes. Geralmente, todos os polimorfos do Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> têm uma cor branca (sob a forma de pó) ou transparente (não-cristais individuais). No entanto, a maior parte das propriedades físicas de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> vai depender de seu polimorfismo e sobre os parâmetros de síntese e técnica utilizados [4-7].

O óxido de nióbio pode produzir muitas propriedades diferentes e interessantes, tornando-o um grupo muito versátil de materiais. Especificamente, pentóxidos de nióbio têm mostrado grande potencialidade em muitas aplicações tecnológicas, tais como capacitores sólidos eletrolíticos, óxidos condutores transparentes, dispositivos fotossensíveis, células solares sensibilizadas por corante e outros. Atualmente, o pentóxido de nióbio (Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) vem sendo estudado devido as suas propriedades físicas, pois pode ser utilizado na obtenção de cerâmicas eletrônicas, lentes óticas, sensores de pH, filtros especiais para receptores de TV, capacitores sólidos eletrolíticos, catálise, dispositivos fotossensíveis dentre outras aplicações. Com a perspectiva de ser utilizados em filmes finos, o Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> têm sido produzidos considerando a sua aplicação em materiais eletrocromáticos como janelas inteligentes e espelhos retrovisores [5]. Por sua vez, o metal em pó é utilizado na produção de capacitores para circuitos elétricos. Com isso, neste trabalho foi

estudada a morfologia do pentóxido de nióbio obtido por síntese hidrotermal assistida por microondas.

## MATERIAIS E MÉTODOS

O fluxograma da Figura 1 descreve o procedimento experimental empregado para a síntese e caracterização do pentóxido de nióbio obtido por síntese hidrotermal assistida por microondas.

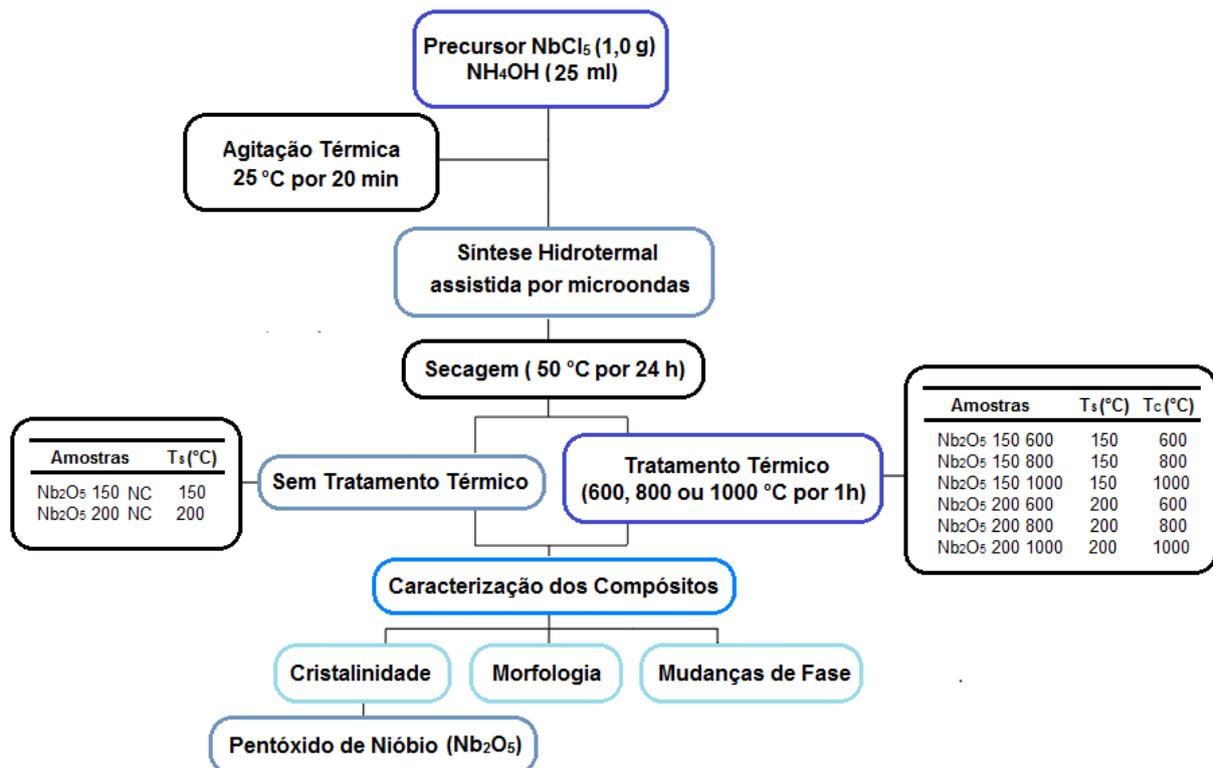


Figura 1. Fluxograma do procedimento experimental do trabalho proposto.

O pentóxido de nióbio foi sintetizado pelo método hidrotérmico, utilizando como precursor o pentacloreto de nióbio (NbCl<sub>5</sub>, 99%, Sigma-Aldrich, Alemanha) em solução concentrada de hidróxido de amônia (NH<sub>4</sub>OH, Vetec, Brasil). A preparação inicia-se com a dissolução de 1,0 g de NbCl<sub>5</sub> em 3,3 ml de ácido acético (99%, Vetec, Brasil) até a formação de uma solução incolor (verificar o tempo) [7-9]. Após, foi adicionado 16 ml de etanol absoluto (EtOH, 99,5%, Vetec, Brasil) mantendo-se a solução sob agitação constante de 500 rpm durante 20 min (temperatura ambiente). A solução precursora resultante foi adicionada gota-a-gota em uma solução de hidróxido de amônia (NH<sub>4</sub>OH, Vetec, Brasil). A seguir, a solução foi colocada no

reator e testada em diferentes temperaturas (150 e 200 °C) com tempo de reação em torno de 130 min. Em seguida, a suspensão coloidal é seca em um forno a temperatura de 50 °C, por 24 h. A seguir, a solução obtida foi calcinada a diferentes temperaturas (600, 800 e 1000 °C) durante 1 h. Com o produto obtido na forma de pó, foram realizadas caracterizações para análise do material, dentre elas, análise termogravimétrica (TGA), difração de raios X (DRX) e microscopia eletrônica de varredura (MEV).

## **RESULTADOS E DISCUSSÃO**

Foram realizadas caracterizações para análise do material, dentre elas, a análise termogravimétrica (TGA) utilizada para detectar as mudanças de fase, a difração de raios X (DRX) usada para análise da estrutura cristalina e a microscopia eletrônica de varredura (MEV) aplicada para verificar a morfologia do material.

A Figura 2 mostra a curva de análise termogravimétrica (TGA) do óxido de nióbio ( $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ) sintetizado a 150 °C para a verificação da mudança de fase a partir da reação endotérmica e por consequência para análise da temperatura de calcinação do produto obtido.

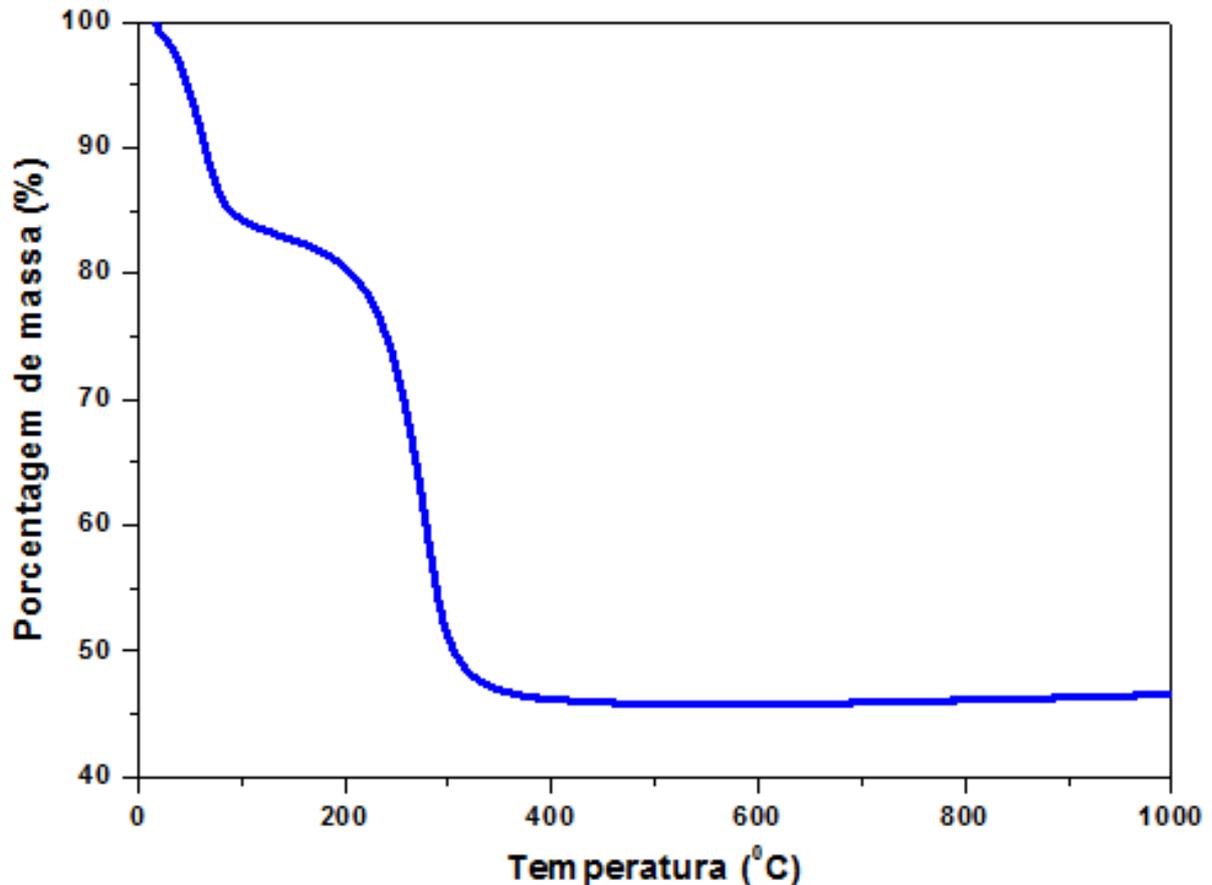


Figura 2. Curvas de perda de massa (TGA) do óxido de nióbio (Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) sintetizado a 150 °C.

É possível observar, a partir da análise da Figura 2, na curva de TGA, que ocorre uma perda de massa (em porcentagem) do óxido de nióbio a partir de uma diminuição drástica com o aumento temperatura devido à formação de um maior número de cristalitos (Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>). Esses eventos endotérmicos, de acordo com a curva de perda massa (termogravimetria), estão relacionados com a evaporação de moléculas de água adsorvidas física e quimicamente no material e à degradação de compostos orgânicos (etanol ou outros compostos obtidos durante a síntese devido as condições do meio).

Na Figura 3 são mostrados difratogramas da análise de raio X (DRX) do óxido de nióbio (Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) sintetizado a 150 °C em função da temperatura de calcinação 600, 800 e 1000 °C.

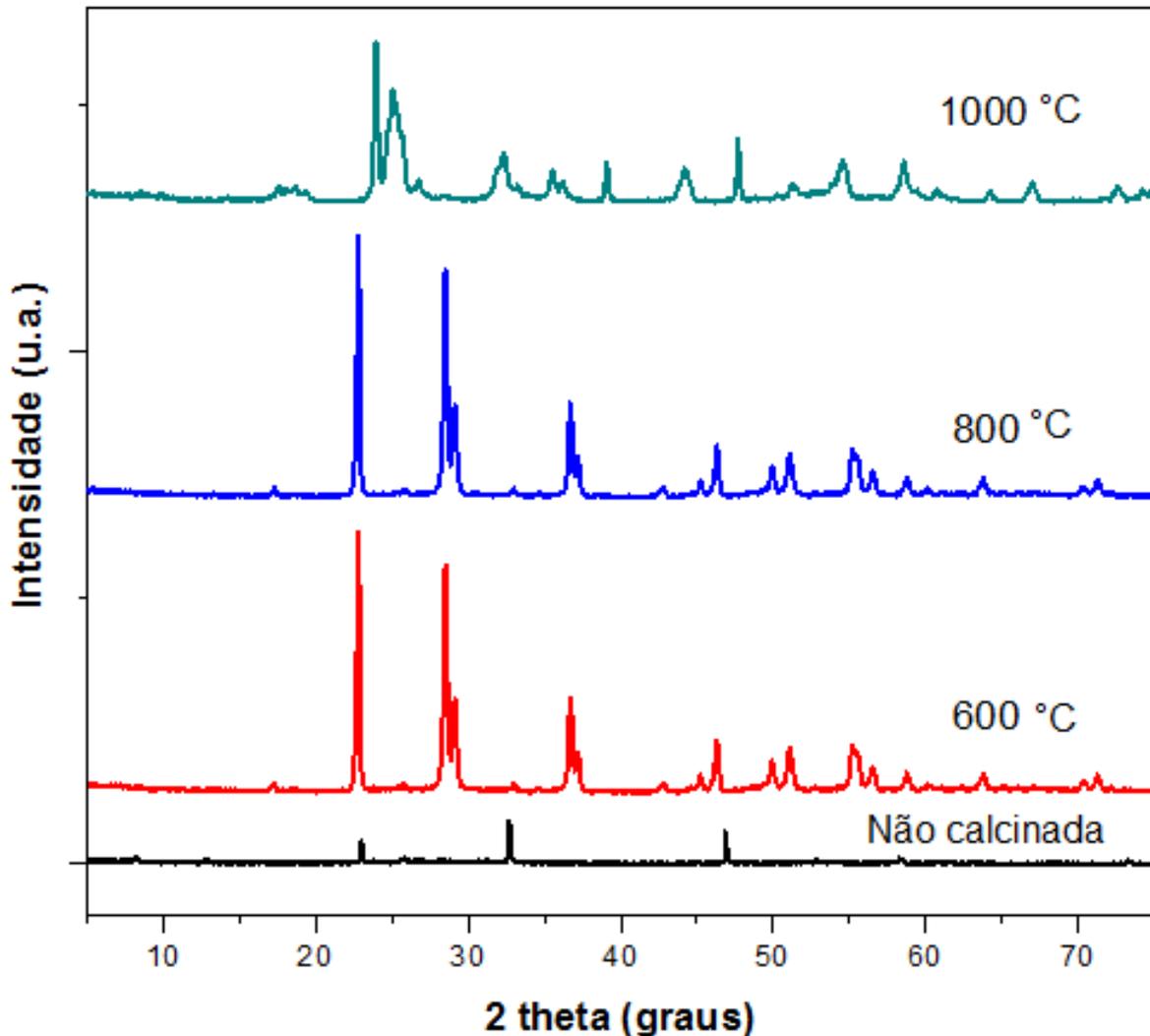


Figura 3. DRX de amostras de pós de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> sintetizado em função da temperatura de calcinação.

É possível verificar, a partir da observação da Figura 3 que o pó sintetizado e não calcinado é amorfo, enquanto a 600 °C ocorre a formação de uma fase T, com estrutura ortorrômbica (JCPDS nº 00-027-1313). Para as amostras calcinadas a 800 °C, percebe-se uma estrutura cristalina que pode estar relacionada a fase B-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> e que apresenta uma estrutura monoclinica (JCPDS nº 00-015-0166) com alguns traços de outras estruturas (ortorrômbica e tetragonal) tipicamente formadas a temperaturas mais elevadas. Já a fase H do Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> com estrutura cristalina monoclinica (JCPDS nº 01-072-1121), é a fase termodinamicamente mais estável do Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, sendo formada em amostras calcinadas a 1000 °C.

A Figura 4 ilustra as micrografias por MEV das amostras de pentóxido de nióbio ( $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ) sintetizadas a 150 °C por 130 min e calcinadas a 600, 800 e 1000 °C por 1 hora.

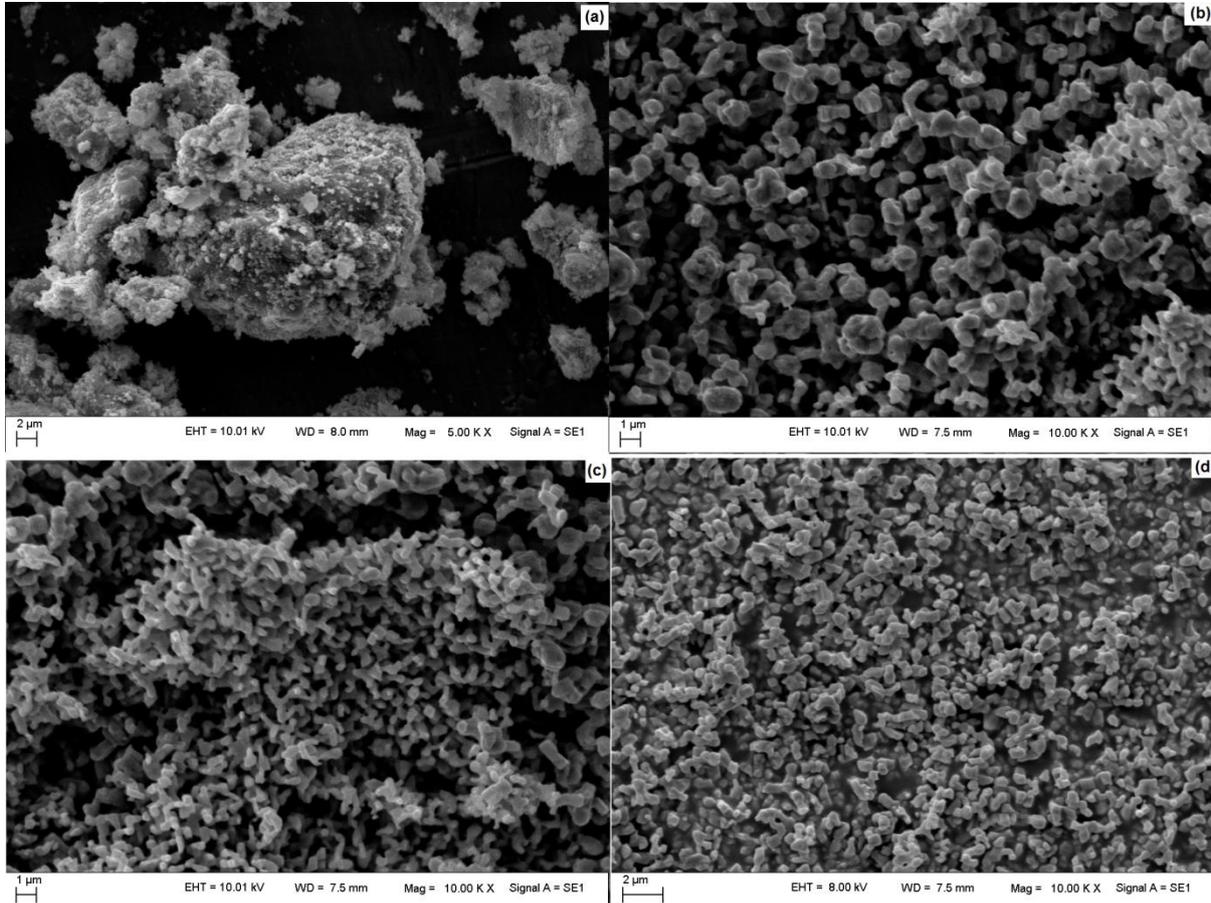


Figura 4. Microestrutura por MEV das amostras de pentóxido de nióbio sintetizadas a 150 °C, em (a) não calcinada e as demais foram calcinadas a (b) 600 °C, (c) 800 °C e (d) 1000 °C, todas durante 1 hora (magnetização 10 kX).

E a Figura 5 ilustra as micrografias por MEV das amostras de pentóxido de nióbio ( $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ) sintetizadas a 200 °C por 130 min e calcinadas a 600, 800 e 1000 °C por 1 hora.

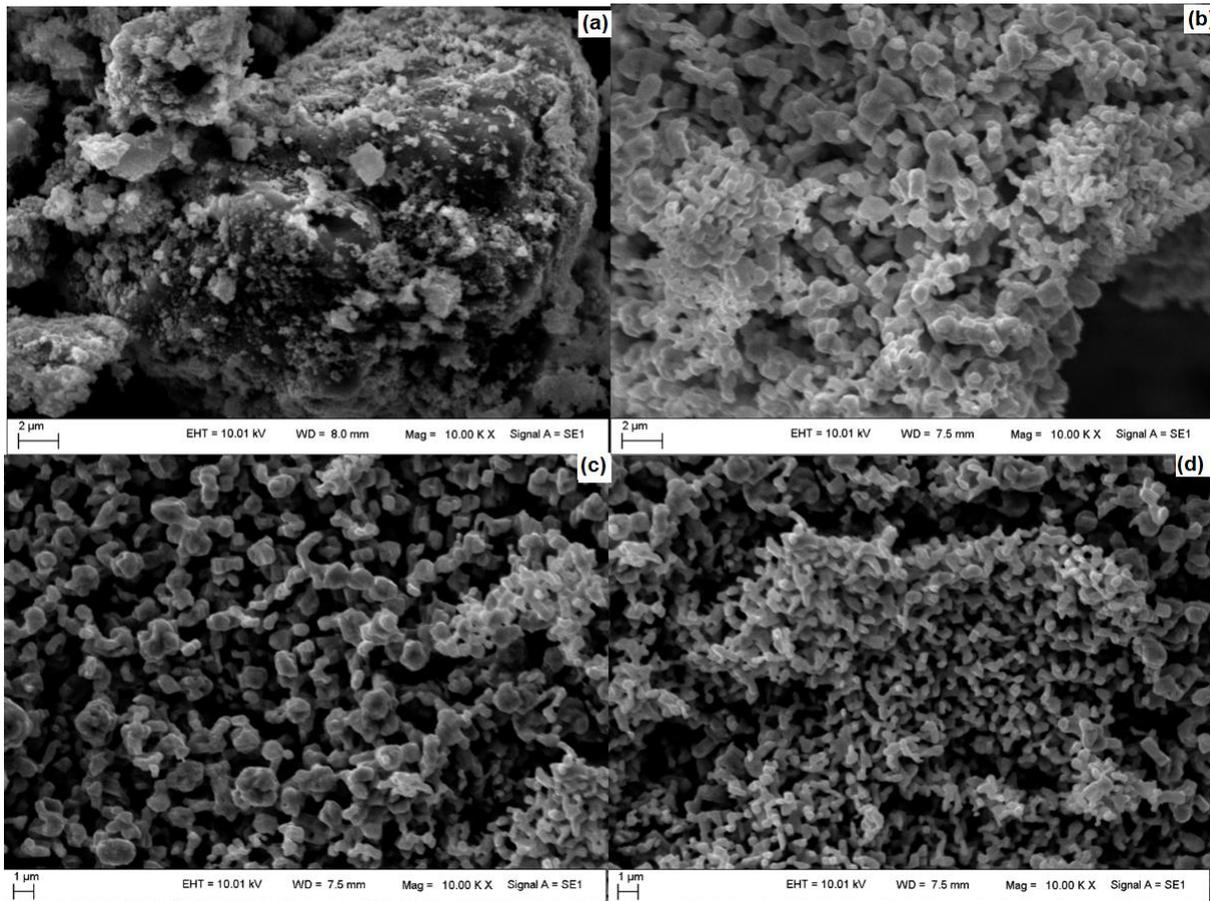


Figura 5. Microestrutura por MEV das amostras de pentóxido de nióbio sintetizadas a 200 °C, em (a) não calcinada e as demais foram calcinadas a (b) 600 °C, (c) 800 °C e (d) 1000 °C, todas durante 1 hora (magnetização 10 kX).

A partir das micrografias por MEV observadas na Figura 4 e 5, verificou-se que o óxido de nióbio formou fases intergranulares apresentando alto grau de aglomeração, conforme se pode observar nas amostras sintetizadas a 150 ou 200 °C não calcinadas. A condição de aglomeração dos pós é retratada pela literatura, como uma condição extremamente prejudicial para a sinterização em etapas, assim foram realizadas calcinações com temperaturas de 600, 800 e 1000 °C para que se pudesse observar o comportamento morfológico do óxido de nióbio produzido.

Observando a morfologia das amostras calcinadas, percebe-se que, quanto maior o aumento da temperatura de calcinação, menores foram os grãos produzidos, fato que ocorre para as amostras produzidas a 150 e 200 °C. É bastante perceptível, também, que com a diminuição da aglomeração ocorre um processo de homogeneização na morfologia dos pós calcinados.

## CONCLUSÕES

Neste trabalho foram realizadas caracterizações do óxido de nióbio a fim de analisar seu comportamento morfológico. Inicialmente foi realizado a análise termogravimétrica (TGA) para analisar a mudança de fase e, com isso, a temperatura de calcinação. Por meio de análises de difração de raios X observou-se que o pó obtido é amorfo quando não calcinado e após a calcinação de 600, 800 e 1000 °C foram obtidas as fases cristalinas TT, T, B e H, respectivamente.

Verificou-se, por MEV, uma elevada aglomeração na microestrutura das amostras estudadas, que prejudicou as propriedades finais dos materiais obtidos, porém mesmo com pós altamente aglomerados, foi possível obter materiais que com maior temperatura de calcinação apresentaram-se menos aglomerados e um produto ainda mais homogêneo. Estão sendo realizadas para compreender a morfologia caracterizações como espectroscopia Raman e Microscopia eletrônica de transmissão (MET).

## REFERÊNCIAS

- [1] SREETHAWONG, T.; NGAMSINLAPASATHIAN, S.; YOSHIKAWA, S. Crystalline mesoporous Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> nanoparticles synthesized via a surfactant-modified sol-gel process. *Materials Letter*, v. 78, p. 135-138, 2012.
- [2] CHEN, Y.; ZHANG, H.; ZHANG, J.; MA, J.; WANG, L.; YE, H.; QIAN, G.; YE, Y. Facile synthesis, characterization and photocatalytic activity of niobium carbide. *Advanced Powder Technology*, v. 24, p. 207-211. 2013.
- [3] ZHAO, Y; ZHOU, X; YE, L; TSANG, S.C.E. Nanostructured Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> catalysts. *Nano Reviews*, v. 3, p. 1-11, 2012.
- [4] KINSEL, G.M.E.; BALKUS, K.J. Pulsed laser deposition of mesoporous niobium oxide thin films and application as chemical sensors. *Microporous Mesoporous Mater*, n-28, p. 113-123, 1999.
- [5] BALVÍN, C.V.; WALTON, S.P.; DALPIAN, G.M.; GUILLÉN, J.M.O. First-principles equation of state and phase stability of niobium pentoxide. *Computational Materials Science*, v. 81, p. 133–140, 2014.
- [6] LOPES, O.F.; PARIS, E.C.; RIBEIRO, C. Synthesis of Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> nanoparticles through the oxidant peroxide method applied to organic pollutant photodegradation: A mechanistic study. *Applied Catalysis B: Environmental*, v.144, p. 800-808, 2014.

- [7] NICO C.; MONTEIRO T.; GRAÇA M.P.F. Niobium oxides and niobates physical properties: Review and prospects. *Progress in Materials Science*, v.80, p.1-37, 2016.
- [8] Sreethawong T.; Ngamsinlapasathian S.; Yoshikawa S. Crystalline mesoporous Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> nanoparticles synthesized via a surfactant-modified sol-gel process. *Materials Letters*, v. 78, p. 135-138, 2012.
- [9] BOUKRIBA M.; SEDIRI F. Hydrothermal synthesis and characterization of poly(paraphenylenediamine)/Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> core-shell composite. *Ceramics International*, v. 40, p. 8499-8505, 2014.

### **ABSTRACT**

*Currently, Niobium pentoxide (Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) has been studied due to physical properties and their use in obtaining electronic ceramics, optical lenses, pH sensors, special filters for TV receivers, among other applications. This study investigated the morphology of the niobium pentoxide obtained by hydrothermal synthesis from the precursor pentachloride niobium (NbCl<sub>5</sub>), where the synthesis was carried out at a temperature of 150 and 200 °C for 130 min and the product obtained was calcined at temperatures 600, 800 and 1000 °C for 60 min. The following characterizations were performed for analysis of the material, among them, X-ray diffraction (XRD) for analysis of the crystal structure, thermal gravimetric analysis (TGA) for detecting the existing functional groups and scanning electron microscopy (SEM) for morphology of material. As a result, different morphologies were obtained and consequently different niobium pentoxide properties studied.*

*Key-words: Niobium pentoxide, morphology, hydrothermal synthesis*