

## SÍNTESE DE NANOFIOS DE NIOBATO DE SÓDIO ( $\text{NaNbO}_3$ ) PELO MÉTODO HIDROTÉRMICO ASSISTIDO POR MICRO-ONDAS

DAIANE FERNANDES<sup>1</sup>; SERGIO DA SILVA CAVA<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Universidade Federal de Pelotas – [daiane.fg.eng@outlook.com](mailto:daiane.fg.eng@outlook.com)

<sup>2</sup>Universidade Federal de Pelotas – [sergiocava@gmail.com](mailto:sergiocava@gmail.com)

### 1. INTRODUÇÃO

O  $\text{NaNbO}_3$ , que possui uma estrutura cristalina tipo Perovskita, está atraindo cada vez mais a atenção, pois apresenta propriedades ferroelétricas e piezoelétricas (KORUZA et. al., 2017), fotocatalíticas (LIU et. al., 2017; FAROOQ et. al., 2019) ópticas não lineares (POZDNYAKOVA et. al., 2004), de condução iônica (WANG et. al., 2017), piroelétricas (RAEVSKAYA et. al., 2019) e também apresentou uma aplicação promissora no campo da biomedicina (SARANAYA et. al., 2017). Ademais, dentre as Perovskitas, do ponto de vista estrutural, é o material que mais apresenta polimorfismo em função da variação de temperatura (YUZYUK et. al., 2005).

Entre as rotas citadas na literatura, foi frequentemente obtido com morfologia cúbica e poucas vezes na forma de nanofios e, neste caso, apenas em sínteses hidrotérmicas seguidas de calcinação. Isto porque, antes de obter o  $\text{NaNbO}_3$ , em condições hidrotérmicas, forma-se uma fase metaestável de nanofios de Hexaniobato de sódio ( $\text{Na}_2\text{Nb}_2\text{O}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ) e a medida que o processo de síntese avança ocorre o processo de nucleação dos cristais de  $\text{NaNbO}_3$  em forma de cubos sobre os fios, pois os cubos são termodinamicamente mais estáveis, ocorrendo assim a transformação de morfologia (KE et. al., 2008; YU et. al., 2012; TEIXEIRA et. al., 2015; LIU et. al., 2017). Para que seja mantida a forma de fios, a nucleação deve ocorrer em um espaço confinado, como ocorre na etapa de calcinação, com difusão de curto alcance, podendo assim manter a forma do fio, diferentemente de quando a nucleação ocorre em uma solução aquosa (ambiente livre) formando seus cristais cúbicos, que é o seu comportamento natural (LIU et. al., 2017).

Apesar de poucos estudos, foi relatado que os nanofios de  $\text{NaNbO}_3$  apresentam melhor atividade fotocatalítica (LIU et. al., 2017), demonstrando que essa mudança na morfologia abre a oportunidade para outras investigações, uma vez que esta Perovskita possui muitas outras propriedades, como mencionado anteriormente. Isto posto, otimizar o processo de obtenção dos nanofios de  $\text{NaNbO}_3$  colabora para que mais pesquisas sejam realizadas com o mesmo.

Portanto, no presente trabalho, apresentamos uma rota simples e rápida para obter nanofios de  $\text{NaNbO}_3$ , através da síntese hidrotérmica assistida por micro-ondas seguida de um processo de calcinação e aplicamos diferentes temperaturas no tratamento térmico, a fim de analisar a influência sobre a fase e forma. Este método de síntese é muito promissor, pois ao associar as micro-ondas como fonte de energia muitos benefícios podem ser alcançados como, por exemplo, economia de custos como resultado do rápido processo cinético (PAULA et. al., 2008) reações limpas, rendimentos mais altos e em menos tempo (ÜCKER et. al., 2019), nucleação e cristalização homogêneas (GULARTE et. al., 2020). A eficiência das micro-ondas associadas deve-se principalmente por promover um processo de aquecimento uniforme pois estas penetram na amostra, diferentemente do aquecimento convencional que se propaga da superfície para o núcleo por

condução ou convecção, fazendo com que a superfície da amostra permaneça em temperatura mais alta que a núcleo (BHATTACHARYA e BASAK, 2016).

## 2. METODOLOGIA

Primeiro, o NaOH (Merck, 99%) foi solubilizado em água destilada, por meio de agitação magnética lenta a temperatura ambiente por 30 min. Em seguida, o NbCl<sub>5</sub> (CBMM, 99%) foi adicionado a solução previamente obtida e agitado por mais 30 min, nas mesmas condições, gerando uma solução com concentrações de NaOH e NbCl<sub>5</sub> de 10M e 1M, respectivamente. Em seguida, essa solução final foi inserida em uma célula reacional fabricada em Teflon e levada ao micro-ondas (Panasonic, 800W, 2,45GHz). Foi utilizada uma taxa de aquecimento de 4°C/min até atingir uma temperatura de 150°C, a qual foi mantida por 60 min. O precipitado obtido foi lavado e centrifugado com água destilada até o pH ser neutralizado e depois seco em estufa a 95°C por 24 h. O produto final foi submetido a calcinação por 2 h, com taxa de aquecimento de 10°C/min, em forno tubular horizontal.

As análises térmicas foram executadas com 5 mg da amostra como preparada, utilizando um equipamento de análise termogravimétrica TG209 F1 NETZSCH, com taxa de aquecimento de 10°C/min e atmosfera controlada por Nitrogênio. A análise da estrutura cristalina foi determinada, com as amostras na forma de pó, por difração de raios-X, em um equipamento D8 Advance, BRUKER, velocidade de varredura de 2°/min e com radiação Cu-K $\alpha$  ( $\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$ ) a 40 kV e 40 mA. A morfologia foi analisada por microscopia eletrônica de varredura, com as amostras na forma de pó, utilizando um microscópio eletrônico JSM-6610LV, JEOL, operando a 15kV.

## 3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

As curvas TGA-DTA obtidas são mostradas na Figura 1. Através da curva DTA é possível observar um pico endotérmico na faixa de temperatura entre 200°C e 250°C, correspondendo a maior perda de massa da curva TGA, sendo esta atividade atribuída a desidratação do Na<sub>2</sub>Nb<sub>2</sub>O<sub>6</sub>·H<sub>2</sub>O e a perda de massa anterior a essa atividade é atribuída a perda de água adsorvida superficialmente pelos nanofios (KE et. al., 2008; YU et. al., 2012; TEIXEIRA et. al., 2015; LIU et. al., 2017). Após o pico endotérmico, também é possível observar um pico exotérmico na curva DTA, entre 300°C e 350°C, indicando a temperatura que ocorre a formação da fase do NaNbO<sub>3</sub>.

A Figura 2 mostra os padrões de DRX das amostras. De acordo com os espectros é possível observar a formação do NaNbO<sub>3</sub> entre as temperaturas de 300°C e 350°C, faixa de temperatura compatível com a obtida na curva DTA. Os picos encontrados a partir de 350°C permaneceram semelhantes até 800°C, podendo ser indexados na fase cristalina identificada como ortorrômbica, grupo espacial Pbm<sub>n</sub>, com os seguintes parâmetros celulares: a=5,5679 Å, b=15,5156 Å, c=5,5029 Å (JCPDS 89-8957). Os picos observados na amostra como preparada e a 300°C sugerem a estrutura relatada como Na<sub>2</sub>Nb<sub>2</sub>O<sub>6</sub>·H<sub>2</sub>O (KE et. al., 2008; YU et. al., 2012; TEIXEIRA et. al., 2015; LIU et. al., 2017).

As micrografias são mostradas na Figura 3. É possível observar que as amostras obtidas antes da cristalização do NaNbO<sub>3</sub> têm a forma de nanofios, compatíveis com a morfologia relatada do Na<sub>2</sub>Nb<sub>2</sub>O<sub>6</sub>·H<sub>2</sub>O (KE et. al., 2008; YU et.

al., 2012; TEIXEIRA et. al., 2015; LIU et. al., 2017). Após o processo de calcinação, nas diferentes temperaturas, a morfologia dos nanofios é preservada.

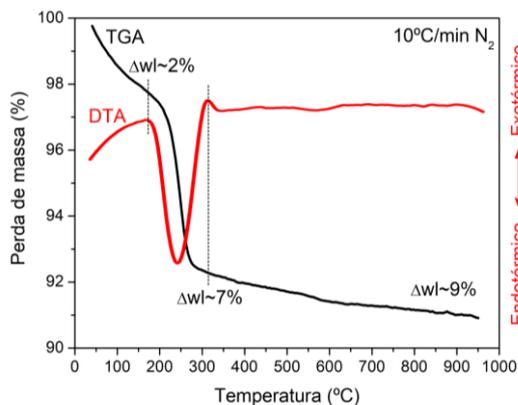


Figura 1 - Curvas TGA-DTA da amostra como preparada.  
Fonte: Elaborado pela autora, 2020.

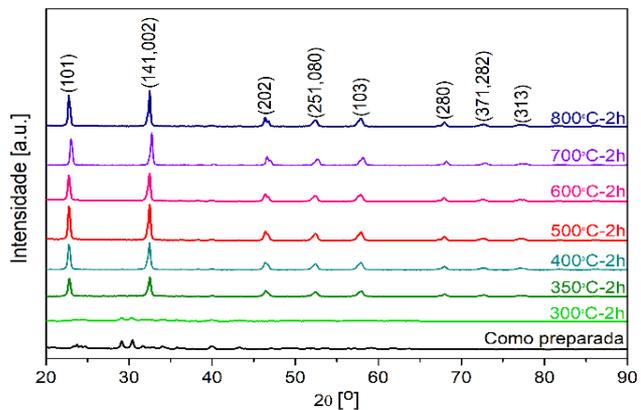


Figura 2 - Padrões de DRX das amostras.  
Fonte: Elaborado pela autora, 2020.

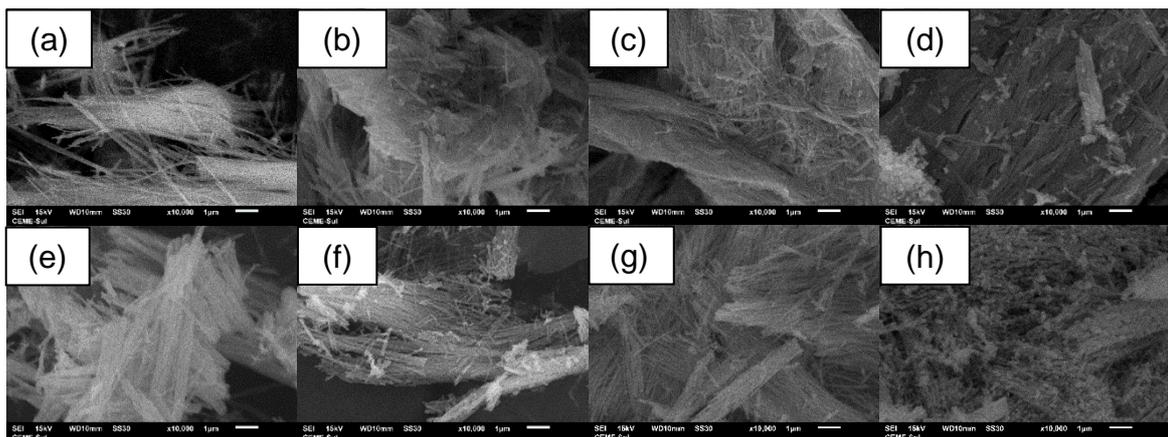


Figura 3 - Micrografias das amostras com ampliação de x10000: (a) como preparada, (b) 300°C, (c) 350°C, (d) 400°C, (e) 500°C, (f) 600°C, (g) 700°C e (h) 800°C.

#### 4. CONCLUSÕES

No respectivo trabalho, demonstramos que foi possível obter nanofios de  $\text{NaNbO}_3$ , utilizando o método hidrotérmico assistido por micro-ondas seguido de tratamento térmico, de uma forma simples, com baixas temperaturas e em menor tempo do que relatado na literatura. Também foi demonstrado que, na medida que se eleva a temperatura do tratamento térmico, não ocorre transformação de fase, sendo mantida a fase ortorrômbica, bem como a forma de nanofios é preservada.

#### 5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

BHATTACHARYA, M.; BASAK, T. A review on the susceptor assisted microwave processing of materials. **Energy**, v. 97, n. 15, p. 306-338, 2016.

FAROOQ, U. et. al. Electrocatalytic and enhanced photocatalytic applications of sodium niobate nanoparticles developed by citrate precursor route. **Scientific Reports**, v. 9, n. 1, p. 1-17, 2019.

GULARTE, L. T. et. al. In situ microwave-assisted deposition of CoS counter electrode for dye sensitized solar cells. **Solar Energy**, vol. 198, n. 1, p. 658-664, 2020.

KE, T.-Y. et. al. Sodium niobate nanowire and its piezoelectricity. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 112, n. 24, p. 8827-8831, 2008.

KORUZA, J. et. al. Grain-size-induced ferroelectricity in  $\text{NaNbO}_3$ . **Acta Materialia**, v. 126, p. 77-85, 2017.

LIU, Q. et. al. Facile fabrication and mechanism of single-crystal sodium niobate photocatalyst: insight into the structure features influence on photocatalytic performance for  $\text{H}_2$  evolution. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 121, p. 25898-25907, 2017.

PAULA, A. J, et. al. Microwave-assisted hydrothermal synthesis of structurally and morphologically controlled sodium niobates by using niobic acid as a precursor. **European Journal of Inorganic Chemistry**, v. 2008, n. 8, p. 1300-1308, 2008.

POZDNYAKOVA, I. et. al. Thermodynamic and structural properties of sodium lithium niobate solid solutions. **Journal of Materials Science**, v. 85, n. 2, p. 379-384, 2004.

RAEVSKAYA, S. et. al. Dielectric and pyroelectric properties of sodium niobate ceramics containing inclusions of ferroelectric Q phase. **Physica Status Solidi**, v. 216, n. 22, p. 18009721-18009725, 2019.

SARANAYA, K, et. al. Fabrication of nanoporous sodium niobate coating on 316LSS for orthopaedics. **Ceramics International**, v. 43, n. 15, p. 11569-11579, 2017.

TEIXEIRA, G. et. al. Perovskite-Based Mesostructures and Related Composites- Influence Exerted by Morphology and Interface. In: PELÁIZ-BARRANCO, A. **Ferroelectric Materials-Synthesis and Characterization**. Cuba: IntechOpen, 2015, Cap. 3, p 59-83.

ÜCKER, C. L. et. al. Investigation of the properties of niobium pentoxide for use in dye-sensitized solar cells. **Journal of the American Ceramic Society**, vol. 102, n. 4, p. 1884-1892, 2019.

WANG, Q. et. al. Ionic transport and dielectric properties in  $\text{NaNbO}_3$  under high pressure. **Applied Physics Letters**, v. 111, p. 1529031-1529034, 2017.

YU, A. et. al. Surface sprouting growth of  $\text{Na}_2\text{Nb}_2\text{O}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$  nanowires and fabrication of  $\text{NaNbO}_3$  nanostructures with controlled morphologies. **Applied Surface Science**, v. 258, n. 8, p. 3490-3496, 2012.

YUZYUK, Y. I. et. al. Modulated phases in  $\text{NaNbO}_3$ : Raman scattering, synchrotron x-ray diffraction, and dielectric investigations. **Journal of Physics: Condensed Matter**, v. 17, p. 4977-4990, 2005.