

ESTUDO DA INFLUÊNCIA DAS VARIÁVEIS DE SÍNTESE NA MORFOLOGIA E  
ESPESSURA DA CAMADA DE NANOFIOS DE NIOBATO DE SÓDIO SUPOSTADO  
EM NIÓBIO

Beatriz Rodrigues Canabarro

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Metalúrgica e de Materiais, COPPE, da Universidade Federal do Rio de Janeiro como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Mestre em Engenharia Metalúrgica e de Materiais

Orientadora: Paula Mendes Jardim

Rio de Janeiro  
Setembro de 2017

ESTUDO DA INFLUÊNCIA DAS VARIÁVEIS DE SÍNTESE NA MORFOLOGIA E  
ESPESSURA DA CAMADA DE NANOFIOS DE NIOBATO DE SÓDIO SUPOSTADO  
EM NIÓBIO

Beatriz Rodrigues Canabarro

DISSERTAÇÃO SUBMETIDA AO CORPO DOCENTE DO INSTITUTO ALBERTO  
LUIZ COIMBRA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA DE ENGENHARIA (COPPE)  
DA UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO COMO PARTE DOS  
REQUISITOS NECESSÁRIOS PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE MESTRE EM  
CIÊNCIAS EM ENGENHARIA METALÚRGICA E DE MATERIAIS.

Examinada por:

---

Prof.<sup>a</sup> Paula Mendes Jardim, D.Sc.

---

Prof.<sup>a</sup> Renata Antoun Simão, D.Sc.

---

Prof. Bojan Marinkovic, D.Sc.

RIO DE JANEIRO, RJ - BRASIL  
SETEMBRO DE 2017

Canabarro, Beatriz Rodrigues

Estudo da Influência das Variáveis de Síntese na Morfologia e Espessura da Camada de Nanofios de Niobato de Sódio Suportado em Nióbio/ Beatriz Rodrigues Canabarro. – Rio de Janeiro: UFRJ/COPPE, 2017.

XV, 98 p.: il.; 29,7 cm.

Orientadora: Paula Mendes Jardim

Dissertação (mestrado) – UFRJ/ COPPE/ Programa de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, 2017.

Referências Bibliográficas: p. 93-98.

1. Cerâmicas Avançadas. 2. Nanomateriais. I. Jardim, Paula Mendes. II. Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE, Programa de Engenharia Metalúrgica e de Materiais. III. Título.

“ A verdadeira dificuldade não está em aceitar ideias novas,  
mas em conseguir escapar das antigas”

(John M. Keynes)

# AGRADECIMENTOS

Gostaria de agradecer primeiramente a Deus e a minha família por sempre ter me apoiado nas minhas decisões, me dado suporte e me mostrado que o conhecimento é uma das maiores riquezas que se pode adquirir na vida.

Ao meu marido, que tem estado do meu lado nos últimos 12 anos, sempre me apoiando, incentivando, lembrando a minha trajetória e a minha capacidade de alcançar vãos maiores do que eu mesma posso imaginar, dando ideias para o meu trabalho, revisando meus textos, e sendo meu porto seguro após longos e cansativos dias de trabalho.

À minha orientadora, por ter me mostrado um mundo novo com a microscopia eletrônica e os cerâmicos nanométricos, sempre paciente, disposta a ajudar, lembrando os conceitos dados durante a graduação e a pós, e disposta a aprender coisas novas ao nosso lado.

À Márcia Sader, por ter me incentivado e orientado em momentos importantes desse trabalho, ter me ajudado a obter imagens lindas no MEV e ter fornecido a matéria-prima sem a qual esse trabalho não teria sido realizado.

À equipe do Núcleo Multiusuário de Microscopia – COPPE, em especial ao Manoel pela paciência e pela transmissão do seu conhecimento em microscopia eletrônica de varredura.

Aos amigos, Carol e Felipe pelos momentos de descontração dentro e fora da faculdade.

Aos amigos que fiz no Laboratório ATOMS pelos almoços, jantares, cafés, e momentos de descontração.

Aos integrantes do Laboratório de Síntese de Materiais Cerâmicos pela companhia e pelas discussões sobre o nosso trabalho.

À equipe do Laboratório de aulas práticas e metalografia pela ajuda na preparação das amostras.

Aos laboratórios de Caracterização de Superfícies, de Ensaio não Destrutivo e de Biopolímeros, do departamento do PEMM, e aos laboratórios de microscopia eletrônica do IME e do INT por terem cedido tempo dos seus equipamentos para que esse trabalho fosse realizado.

Resumo da Dissertação apresentada à COPPE/UFRJ como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Mestre em Ciências (M.Sc.)

ESTUDO DA INFLUÊNCIA DAS VARIÁVEIS DE SÍNTESE NA MORFOLOGIA E  
ESPESSURA DA CAMADA DE NANOFIOS DE NIOBATO DE SÓDIO SUPORTADO  
EM NIÓBIO

Beatriz Rodrigues Canabarro

Setembro/2017

Orientadora: Paula Mendes Jardim

Programa: Engenharia Metalúrgica e de Materiais

Esse estudo busca correlacionar algumas variáveis de síntese, da rota hidrotérmica alcalina, à morfologia e espessura da camada de nanofios de niobato de sódio suportado em placa de nióbio. Um planejamento de experimentos foi projetado para avaliar a influência da temperatura, da concentração de base e do tempo reacional no material produzido. Ele foi analisado por técnicas de caracterização, como microscopias eletrônicas de varredura e de transmissão, a fim de caracterizar sua morfologia, além de difração de raios X e de elétrons, para identificar suas fases cristalinas e direção de crescimento. A camada de niobato de sódio 1D foi cortada com feixe de íons focalizados e sua espessura foi quantificada, por imagens de microscopia eletrônica de varredura, para análise estatística da influência das variáveis de síntese, escolhidas para esse estudo. Pela análise estatística foi observado que todas as variáveis escolhidas apresentaram influência na espessura da camada de niobato de sódio e também foi observada uma mudança na morfologia do material suportado nas condições de síntese mais severas.

Abstract of Dissertation presented to COPPE/UFRJ as a partial fulfillment of the requirements for the degree of Master of Science (M.Sc.)

STUDY OF SYNTHESIS VARIABLES INFLUENCE ON MORPHOLOGY AND THICKNESS OF SODIUM NIOBATE NANOWIRES LAYER SUPPORTED ON NIOBIUM

Beatriz Rodrigues Canabarro

September/2017

Advisor: Paula Mendes Jardim

Department: Metallurgic and Materials Engineering

This study seeks to correlate few synthesis' variables, of alkali hydrothermal route, to morphology and thickness of sodium niobate nanowires layer supported on niobium platelets. An experimental design was planned to evaluate temperature, alkali concentration and reactional time influence on the produced material. It was analyzed by characterization techniques, such as scanning and transmission electron microscopies, to characterize its morphology, also by X ray diffraction and electron diffraction, to identify its crystalline phases and the nanowires' growing direction. The 1D sodium niobate layer was cut with a focused ion beam and its thickness was quantified by scanning electron microscopy images, to use for statistical analysis of the synthesis' variables influence, chosen for this study, on the thickness of sodium niobate layer. By statistical analysis, it was observed that all chosen variables showed influence on the thickness of sodium niobate layer, and it was also observed a morphology change in the supported material in more severe conditions.

# SUMÁRIO

Introdução.....	1
Fundamentação Teórica .....	3
2.1. Nióbio .....	3
2.2. Óxidos de Nióbio .....	4
2.3. Niobato de Sódio .....	6
2.4. Rota Hidrotérmica Alcalina .....	11
2.4.1. Histórico .....	11
2.4.2. Vantagens e Desvantagens.....	12
2.4.3. Cristalização.....	13
2.4.4. Síntese de niobato de sódio .....	15
2.5. Perovskitas.....	21
2.5.1. Semicondutividade .....	24
2.5.2. Fotoativação.....	28
2.5.3. Piezoeletricidade .....	33
2.6. Piezofototrônica.....	35
2.6.1. Definição .....	35
2.6.2. Aplicação.....	36
Objetivos.....	38
3.1. Objetivo Geral .....	38
3.2. Objetivos Específicos .....	38
Metodologia .....	39
4.1. Materiais Precursores.....	39
4.2. Síntese do Niobato de Sódio .....	39
4.2.1. Testes Preliminares.....	39
4.2.2. Planejamento Experimental .....	40
4.3. Caracterização .....	43
4.3.1. Difração de Raios X .....	43

4.3.2.	Microscopia Eletrônica de Varredura.....	43
4.3.3.	Microscopia Eletrônica de Transmissão .....	44
4.3.4.	Espectroscopia de Refletância Difusiva .....	45
4.3.5.	Análise Estatística .....	46
	Resultados.....	47
5.1.	Testes Preliminares .....	47
5.2.	Análise Macroscópica .....	50
5.3.	Identificação das Fases Cristalinas.....	52
5.4.	Análise Morfológica .....	57
5.5.	Análise da Direção de Crescimento .....	63
5.6.	Análise de Espessura da camada de Niobatos 1D Crescida Sobre a Placa de Nb .....	74
5.7.	Análise Estatística .....	78
5.8.	Análise de Falhas .....	82
5.9.	Análise da Banda Proibida.....	87
	Conclusão.....	90
	Sugestões para trabalhos futuros .....	92
	Referências Bibliográficas .....	93

# LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Diagrama de Fase T-E para o $\text{NaNbO}_3$ .....	8
Figura 2 - Modelo dos oito sítios para o cátion central na perovskita .....	10
Figura 3 - Estrutura cristalina do $\text{Na}_2\text{Nb}_2\text{O}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ evidenciando os átomos de O em vermelho, os átomos de Na em amarelo e os octaedros contendo Nb em verde.....	17
Figura 4 - Estrutura cristalina perovskita ortorrômbica do $\text{NaNbO}_3$ , de grupo espacial $P2_1ma$ , evidenciando os átomos de O em vermelho, os de Na em amarelo e os octaedros contendo Nb em azul.....	17
Figura 5 - Evolução da estrutura durante a rota hidrotérmica alcalina.....	18
Figura 6 - Estrutura cristalina perovskita ortorrômbica do $\text{NaNbO}_3$ , de grupo espacial $Pbma$ , evidenciando os átomos de O em vermelho, os de Na em amarelo e os octaedros contendo Nb em azul.....	19
Figura 7 - Distribuição dos elementos que compõem as perovskitas na tabela periódica (Adaptado de HUANG et al., 2015).....	22
Figura 8 - Estrutura de uma perovskita $\text{ABX}_3$ , mostrando os íons A em vermelho, os B em verde e os X em Amarelo.....	22
Figura 9 - Distorção da estrutura da perovskita de cúbica para ortorrômbica (Adaptado de LEVY (2005) .....	24
Figura 10 - Transformação dos níveis discretos dos átomos em bandas de energia em sólido .....	25
Figura 11 - Ilustração das bandas de energia dos diferentes tipos de sólido (Adaptado de CALLISTER (2007)).....	25
Figura 12 - Diagrama de potencial do niobato de sódio (Adaptado de GRABOWSKA (2016)).....	27
Figura 13 - Esquema da fotocatalise heterogênea (Adaptado de LINSEBIGLER et al. (1995)).....	28
Figura 14 – Direção das transferências de elétrons em reações fotocatalisadas.....	30
Figura 15 - Gráfico de cubo do planejamento fatorial $2^3$ , mostrando os níveis de cada um dos 3 fatores e os tratamentos analisados.....	41
Figura 16 - Estimativa do band gap pelo gráfico de Tauc .....	45
Figura 17 - Difratoograma do niobato de sódio produzido a partir do óxido de nióbio após o tratamento hidrotérmico por 2 horas.....	47
Figura 18 - Difratoograma do niobato de sódio produzido a partir do óxido de nióbio após o tratamento hidrotérmico por 3 horas.....	48

Figura 19 - Difratoograma do niobato de sódio produzido a partir do óxido de nióbio após o tratamento hidrotérmico por 2 horas, após tratamento térmico.....	48
Figura 20 – Imagens de MEV das amostras produzidas por síntese hidrotérmica, a partir do óxido de nióbio, por 2 horas (a), e 3 horas (b).....	49
Figura 21 - Imagem de MEV da amostra sintetizada por 2 horas, a partir do óxido de nióbio, após tratamento térmico.....	49
Figura 22 – Fotografias da placa de nióbio após lixamento (a), após síntese hidrotérmica (B), e após tratamento térmico (c). .....	50
Figura 23 – Fotografia das placas de nióbio submetidas a rota hidrotérmica alcalina a 40°C e 12h, com NaOH 0,25M (a) e 0,75M (b). .....	50
Figura 24 - Fotografia das placas de nióbio submetidas a rota hidrotérmica alcalina a 40°C e 36 h, com NaOH 0,25 M (a) e 0,75 M (b). .....	51
Figura 25 - Fotografia das placas de nióbio submetidas a rota hidrotérmica alcalina a 120°C e 12 h, com NaOH 0,25 M (a) e 0,7 5M (b). .....	51
Figura 26 - Fotografia das placas de nióbio submetidas a rota hidrotérmica alcalina a 120°C e 36 h, com NaOH 0,25 M (a) e 0,75 M (b). .....	52
Figura 27 - Fotografia das placas de nióbio submetidas a rota hidrotérmica alcalina a 80°C, 24 h, com NaOH 0,5M. ....	52
Figura 28 - Difratoogramas de raios x da placa de nióbio metálico após lixamento (a) e obtida na literatuta (CIF: 76011) (b) .....	53
Figura 29 - Difratoograma de raios x da placa de nióbio após ser submetida à rota hidrotérmica alcalina, a 40°C, 0,25 M de NaOH, por 36 horas.....	53
Figura 30 - Difratoograma de raios x da placa de nióbio após ser submetida à rota hidrotérmica alcalina, a 80°C, 0,5 M de NaOH por 24 horas. ....	54
Figura 31 - Sobreposição das simulações dos padrões de difração de raios X, das duas estruturas do niobato de sódio perovskita ortorrômbica, P21ma e Pbma .....	55
Figura 32 – Difractograma de raios x da amostra (sintetizada a 40°C, 0,25 M de NaOH, por 36 horas) após tratamento térmico a 500°C por 15 minutos .....	55
Figura 33 - Difractograma de raios x da amostra (sintetizada a 40°C, 0,75 M de NaOH por 12 horas) após tratamento térmico a 500°C por 15 minutos .....	56
Figura 34 - Difractograma de raios x da amostra (sintetizada a 80°C, 0,5 M de NaOH por 24 horas) após tratamento térmico a 500°C por 15 minutos .....	56
Figura 35 – Imagem de MEV da superfície do nióbio lixado até lixa 1200.....	57
Figura 36 - Imagem de MEV da superfície da amostra referente à síntese preliminar de niobato de sódio sobre placa de nióbio, produzida a 80°C, 0,5 M NaOH por 24h, antes do tratamento térmico .....	58

Figura 37 - Imagens de MEV da superfície das amostras referentes à síntese preliminar de niobato de sódio sobre placa de nióbio, produzida a 80°C, 0,5 M de NaOH por 24h, após tratamento térmico (a) em forno convencional e (b) em forno a vácuo.....	58
Figura 38 – Imagens de MEV da superfície das amostras, antes do tratamento térmico, referentes à síntese a 40°C, variando concentração de NaOH e tempo reacional (a) 0,25 M por 12 horas, (b) 0,25 M por 36 horas, (c) 0,75 M por 12 horas e (d) 0,75 M por 36 horas.....	59
Figura 39 - Imagens de MEV da superfície das réplicas das amostras, antes do tratamento térmico, referentes à síntese a 80°C, 0,5 M de NaOH por 24 horas.....	60
Figura 40 - Imagens de MEV da superfície das amostras, antes do tratamento térmico, referentes à síntese a 120°C, variando concentração de NaOH e tempo reacional (a) 0,25 M por 12 horas, (b) 0,25 M por 36 horas, (c) 0,75 M por 12 horas e (d) 0,75 M por 36 horas.....	60
Figura 41 – Imagens de MEV da superfície das amostras, após o tratamento térmico, referentes à síntese a 40°C, variando concentração de NaOH e tempo reacional (a) 0,25 M por 12 horas, (b) 0,25 M por 36 horas, (c) 0,75 M por 12 horas e (d) 0,75 M por 36 horas.....	61
Figura 42 - Imagens de MEV da superfície das amostras, após o tratamento térmico, referentes à síntese a 80°C, 0,5 M de NaOH por 24 horas .....	62
Figura 43 - Imagens de MEV da superfície das amostras, antes do tratamento térmico, referentes à síntese a 120°C, variando concentração de NaOH e tempo reacional (a) 0,25 M por 12 horas, (b) 0,25 M por 36 horas, (c) 0,75 M por 12 horas e (d) 0,75 M por 36 horas.....	62
Figura 44 - Imagem do padrão de difração de elétrons dos nanofios, produzidos a partir do óxido de nióbio após 2 horas de tratamento hidrotérmico, evidenciando o crescimento do fio monoclinico na direção [010] (a), e simulação do padrão de difração no eixo de zona <100> da fase monoclinica (G.S.: C2/c) correspondente ao analisado experimentalmente (b) .....	65
Figura 45 - Simulação dos padrões de difração de elétrons das duas possíveis estruturas perovskita ortorrômbica do $\text{NaNbO}_3$ , com grupamentos espaciais $P2_1ma$ (a) e $Pbma$ (b), no eixo de zona <010> .....	66
Figura 46 - Imagem do padrão de difração de elétrons dos nanofios, produzidos a partir do óxido de nióbio após 2 horas de tratamento hidrotérmico e tratamento térmico, evidenciando o crescimento do fio monoclinico na direção [001] (a), e simulação do padrão de difração no eixo de zona <010> da fase perovskita ortorrômbica (G.S.: $P2_1ma$ ) correspondente ao analisado experimentalmente (b) .....	68

Figura 47 - Imagem de MET dos nanofios crescidos sobre placa de nióbio, após tratamento térmico e raspagem da superfície da placa, formando aglomerados de fios de diversos diâmetros.....	69
Figura 48 - Imagem do padrão de difração de elétrons dos nanofios crescidos sobre placa de Nb, após o tratamento térmico, evidenciando o crescimento do fio ortorrômbico na direção [001] (a), e simulação do padrão de difração no eixo de zona <010> da fase perovskita ortorrômbica (G.S.: P21ma) correspondente ao analisado experimentalmente (b).....	70
Figura 49 - Imagem de MET mostrando a faceta formada na extremidade do nanofio de niobato de sódio de estrutura perovskita ortorrômbica.....	71
Figura 50 - Imagem de alta resolução de MET (a) e sua respectiva transformada de Fourier (b), mostrando os planos (100) (1), (101) (2) e (001) (3).....	72
Figura 51 - Identificação das distâncias interplanares dos planos cristalinos (identificados pela FFT), na imagem de alta resolução de MET, na extremidade dos nanofios de niobato de sódio de estrutura perovskita ortorrômbica.....	72
Figura 52 - Imagem de alta resolução de MET (a) e sua respectiva transformada de Fourier (b), mostrando os planos (100) (1), (101) (2) e (001) (3).....	73
Figura 53 - Identificação das distâncias interplanares dos planos cristalinos (identificados pela FFT), na imagem de alta resolução de MET, na superfície dos nanofios de niobato de sódio de estrutura perovskita ortorrômbica.....	73
Figura 54 – Imagens de MEV de seção transversal, produzidas por FIB, referentes à síntese a 40°C, variando concentração de NaOH e tempo reacional (a) 0,25 M por 12 horas, (b) 0,25 M por 36 horas, (c) 0,75 M por 12 horas e (d) 0,75 M por 36 horas ....	74
Figura 55 - Imagens de MEV de seção transversal das réplicas, produzidas por FIB, referentes à síntese a 80°C, 0,5 M de NaOH por 24 horas .....	75
Figura 56 - Imagens de MEV de seção transversal, produzidas por FIB, referentes à síntese a 120°C, variando concentração de NaOH e tempo reacional (a) 0,25 M por 12 horas, (b) 0,25 M por 36 horas, (c) 0,75 M por 12 horas e (d) 0,75 M por 36 horas ....	75
Figura 57 - Imagens de MEV de seção transversal, produzidas por FIB, referentes à síntese a 80°C, 0,5M de NaOH e 24 horas, mostrando o aumento do diâmetro do nanofios ao longo da espessura da camada de niobato de sódio .....	76
Figura 58 - Imagem de MEV do topo da amostra referentes à síntese a 120°C, com 0,75 M de NaOH por 36 horas, mostrando a formação de ilhas no recobrimento e o desprendimento da camada de niobato de sódio 1D .....	77
Figura 59 - Gráfico Normal dos efeitos padronizados (para um intervalo de confiança de 95%) .....	80

Figura 60 - Gráfico de Pareto dos efeitos padronizados (para um intervalo de confiança de 95%) .....	80
Figura 61 – Gráficos de Probabilidade normal dos resíduos .....	81
Figura 62 - Gráfico de resíduos versus valores ajustados.....	81
Figura 63 - gráfico de resíduos versus ordem.....	81
Figura 64 – Imagem de MEV mostrando a formação de ilhas na amostra produzida a 120°C, com 0,75 M de NaOH por 12 horas, analisada no modo de detecção de elétrons retroespalhados, a região mais clara representa o nióbio metálico e a mais escura, o niobato de sódio.....	83
Figura 65 - Mapeamento de EDS na região de trinca da amostra produzida a 120°C, com 0,75 M de NaOH por 12 horas, mostrando os átomos de Nb em amarelo, os de oxigênio em verde e os de sódio em vermelho .....	84
Figura 66 - Craqueamento do filme óxido provocado por estresse biaxial (Adaptado de BRACCINI; DUPEUX (2012)) .....	85
Figura 67 - Formação de falhas pontuais na amostra produzida a 40°C, 0,75 M de NaOH por 36 horas, após tratamento térmico, analisada no modo de detecção de elétrons retroespalhados .....	85
Figura 68 - EDS pontual da região coberta por nanofios de niobato de sódio (a) e da região da falha (b).....	86
Figura 69 - Espectro de reflectância do niobato de sódio na faixa do UV-visível.....	88
Figura 70 - Gráfico de Tauc obtido, considerando o niobato de sódio como um semicondutor de band gap direto.....	88
Figura 71 - Gráfico de Tauc obtido, considerando o niobato de sódio como um semicondutor de band gap indireto.....	89

# LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Espécies iônicas provenientes do Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> , de acordo com o pH da solução..	5
Tabela 2 - Fases cristalinas do Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> .....	6
Tabela 3 – Fases cristalinas do NaNbO <sub>3</sub> .....	7
Tabela 4- Potenciais de possíveis semi-reações .....	30
Tabela 5 - planejamento Fatorial 2 <sup>3</sup> .....	41
Tabela 6 - Codificação dos fatores do planejamento fatorial 2 <sup>3</sup> .....	42
Tabela 7 - Planejamento 2 <sup>3</sup> aleatorizado .....	42
Tabela 8 - Morfologia, diâmetro médio e desvio padrão para cada condição de síntese, antes do tratamento térmico .....	61
Tabela 9 - Morfologia, diâmetro médio e desvio padrão para cada condição de síntese, após tratamento térmico .....	63
Tabela 10 – Resultados da medição de espessura das amostras cortadas por FIB ...	78
Tabela 11 - Tabela anova .....	79

# CAPÍTULO 1

## INTRODUÇÃO

O Brasil detém mais de 98% das reservas de nióbio conhecidas no mundo, e cerca de 95% do nióbio produzido é exportado nas formas de ligas Fe-Nb, Ni-Nb, de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  e de nióbio metálico, segundo o Ministério de Minas e Energia do Brasil. Por isso, faz-se necessário o estudo de novas formas de utilização deste material a fim de aumentar o seu valor agregado, além de atrair mais investimentos e tecnologias para esse material (LOPES *et al.*, 2015).

O composto  $\text{NaNbO}_3$  tem sido produzido desde 1896 pela rota de síntese chamada reação no estado sólido (HOLMQUIST, 1896), na sua forma micrométrica. O advento da rota hidrotérmica alcalina permitiu a produção desse mesmo material na sua forma nanométrica 1D. Materiais 1D tem sido bastante pesquisados devido a sua grande área superficial, efeitos quânticos refinados e pelo grande número de sítios ativos disponíveis na sua superfície, intensificando sua atividade fotocatalítica (LIU *et al.*, 2017).

Por meio da rota hidrotérmica alcalina pode-se obter diferentes estruturas cristalinas, composições e morfologias do niobato de sódio, dependendo das condições de síntese utilizadas, como temperatura, concentração da base e tempo reacional (WU; ZHANG; CHEN, 2010). A influência dessas condições foi reportada para o niobato de sódio produzido a partir do pó de óxido (SANTOS *et al.*, 2002; ZHU *et al.*, 2006), mas como a síntese a partir da placa de nióbio concentrado apresenta condições muito diferentes para a obtenção dos nanofios (GODLEY; STAROSVETSKY; GOTMAN, 2004; WANG *et al.*, 2008), a literatura carece de dados sobre o estudo da influência das condições de síntese na morfologia desse material produzido a partir do nióbio metálico.

Apesar das estruturas cristalinas das fases monoclinica e ortorrômbica do niobato de sódio já terem sido descritas na literatura por diversos autores, pouco se sabe ainda sobre esses materiais com a morfologia de fio. A identificação da direção de crescimento dos fios, monoclinicos e ortorrômbicos, foi reportada apenas para os fios sintetizados a partir do pó de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  por JUNG *et al.* (2011) e KE *et al.* (2008), sendo necessário ainda identificar se a estrutura dos fios produzidos a partir da placa

de Nb são idênticos aos oriundos do óxido. Além disso, é necessário identificar os planos expostos nessa morfologia, como ocorre a formação desses fios a partir dos dois diferentes precursores de nióbio, se existe a necessidade da formação de uma camada de óxido de nióbio sobre a placa que anteceda a formação dos fios de niobato de sódio, e se essa camada existir, se ela permanece na estrutura após a formação dos fios e se encontra na interface entre o nióbio e o niobato de sódio.

WANG *et al.* (2008) e GODLEY, STAROSVETSKY, e GOTMAN (2004) reportaram a aplicação dos fios de niobato de sódio ortorrômbico, crescidos sobre a placa metálica, para fins biomédicos, mas não foi reportado na literatura se esse material é um potencial sonofotocatalisador e se ele apresenta atividade semelhante à da sua forma em pó disperso. A necessidade pela busca de novas aplicações tecnológicas para o nióbio aliada a todas as questões citadas acima despertou o interesse para o presente estudo

Este trabalho abordará a síntese pela rota hidrotérmica alcalina de semicondutores nanoestruturados compostos por niobato de sódio, immobilizados na superfície de placas de Nióbio, além do estudo da influência das condições de síntese na morfologia dos nanofios de da espessura da camada formada sobre a placa.

# CAPÍTULO 2

## FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

### 2.1. Nióbio

O nióbio foi descoberto na determinação da composição do minério denominado columbita, de composição química  $(\text{Fe,Mn})(\text{Nb,Ta})_2\text{O}_6$ , em 1801 por Charles Hatchett, mas foi oficialmente reconhecido como um elemento químico somente em 1949, pela União Internacional de Química Pura e Aplicada (IUPAC). Esse elemento químico apresenta número atômico 41 e massa atômica 92,9064u (LOPES *et al.*, 2015).

O Brasil detém o maior volume de Nióbio do mundo, correspondente à 98% das reservas conhecidas, contabilizando cerca de 842.460.000 toneladas no total, distribuídas nas jazidas de Minas Gerais (75%), Amazonas (21%) e Goiás (3%). Este é explorado principalmente pela Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração (CBMM), que segundo levantamento feito em 2012, era a empresa responsável pela comercialização de 80% da produção mundial, correspondente a cerca de 100.000 toneladas por ano (ALVARENGA, 2013).

O Ministério de Minas e Energia do Brasil apontou que as principais formas de comercialização do nióbio são o óxido de nióbio, o nióbio metálico e as ligas níquel – nióbio e ferro-nióbio. Faz-se necessário o estudo de novas formas de utilização deste material pelas indústrias metalúrgica, automobilística, aeronáutica, além de aplicações médicas e de tecnologias avançadas, a fim de aumentar o seu valor agregado, além de atrair mais investimentos e tecnologias para esse material (LOPES *et al.*, 2015).

No refino do nióbio metálico, ele é reduzido e depois purificado em fornos de fusão por feixe de elétrons, a vácuo. Seu alto ponto de fusão favorece a vaporização de possíveis impurezas que possam estar presentes, obtendo-se um material com 99,9% de pureza (MINERALS, 1991). Sua estrutura cristalina é cúbica de corpo centrado, cujos pontos de fusão e ebulição encontram-se a 2477°C e 4927°C,

respectivamente. Esse material é altamente resistente à corrosão, quando na presença da maioria dos meios ácidos, orgânicos e inorgânicos (exceto HF), sais fundidos, e vapores metálicos, contudo ele é atacado por bases concentradas (NICO; MONTEIRO; GRAÇA, 2016). Ele também é inerte à maioria dos gases abaixo de 100°C, porém ele se torna reativo à gases como hidrogênio, nitrogênio, cloro, dióxido e monóxido de carbono a temperaturas acima de 200°C (MICKOVA *et al.*, 2006; YAU; WEBSTER, 1992).

Por ser um elemento de transição presente no grupo VB da tabela periódica, ele é capaz de apresentar os estados de oxidação de -1 a +5, entretanto seu estado mais estável é no íon  $Nb^{5+}$ . Devido à essa característica, ele é capaz de se ligar a muitos outros elementos químicos, formando diversos compostos estáveis, dentre eles os óxidos, óxidos mistos, boretos, carbetos, nitretos, sulfetos, fosfatos e silicatos (LOPES *et al.*, 2015; NICO; MONTEIRO; GRAÇA, 2016).

Atualmente o nióbio é adicionado ao aço inoxidável para reduzir a quantidade de carbono no material, prevenindo a corrosão intergranular no material. Ele também é utilizado para retardar o crescimento do grão austenítico, promovendo um aumento na resistência da liga à tração e ductilidade. Essas propriedades permitem o uso desse material em tubulações para transporte de óleo e gás, em vigas de edifícios muito altos, além de em peças automotivas que requerem alta resistência ao calor. Sua adição em ligas de níquel também concede ao material alta resistência a abrasão e corrosão, ideal para aplicação aeronáutica, espacial e nuclear, além de indústrias de processamento químico e turbinas para geração de energia (NICO; MONTEIRO; GRAÇA, 2016).

Os compostos de nióbio também possuem grande aplicação na fabricação de catalisadores heterogêneos, de ferramentas de corte e de componentes eletrônicos. Além disso, seu caráter inerte aos fluidos corporais, também o torna um material promissor para a bioengenharia de implantes e materiais para suturas internas (NOWAK; ZIOLEK, 1999).

## 2.2. Óxidos de Nióbio

O nióbio oxida lentamente, quando comparado com outros metais refratários. Quando na presença de atmosfera contendo oxigênio, ele se oxida, formando uma camada de óxido fortemente aderida à sua superfície. Essa camada é conhecida como camada passivadora e é a principal responsável pela sua alta resistência à corrosão (YAU; WEBSTER, 1992). O óxido cresce até atingir uma espessura de equilíbrio, a

qual é constituída em sua maioria por pentóxido de nióbio, de espessura menor ou igual a 6 nm. Próximo à interface observa-se a presença de uma camada não homogênea, composta por outros óxidos, como NbO e Nb<sub>2</sub>O, cuja espessura pode ser igual ou inferior a 1 nm (GRUNDNER; HALBRITTER, 1984; MICKOVA *et al.*, 2006).

A inserção do Nióbio em meio aquoso, ou em H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, aumenta a taxa de formação da camada passivadora, enquanto que a redução da pressão parcial de oxigênio reduz a sua velocidade de formação. Em todos os casos, a camada tende a entrar em equilíbrio quando atinge a espessura de 6 nm (GRUNDNER; HALBRITTER, 1984).

O nióbio apresenta alta afinidade com o oxigênio, o que possibilita que este átomo se solubilize na matriz de nióbio, posicionando-se nos sítios intersticiais octaédricos. Essa solubilidade aumenta mais de 10 vezes com o aumento da temperatura de 500°C para 1915°C, passando de 0,8% para 9% (NICO; MONTEIRO; GRAÇA, 2016).

O Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> é o óxido mais estável, ele apresenta coloração branca quando na forma de pó disperso, e é transparente na forma de filme fino (NICO; MONTEIRO; GRAÇA, 2016). Além disso ele é estável no ar, insolúvel em água e altamente resistente quimicamente, sendo atacado apenas por HF e dissolvido em bases fundidas. Dependendo do pH da solução em que o óxido esteja presente, ele pode gerar diferentes espécies iônicas, que vão do próprio óxido hidratado em pH mais ácido, passando por óxidos iônicos, até hidróxidos em pH mais alcalinos (

Tabela 1) (NOWAK; ZIOLEK, 1999).

**Tabela 1 - Espécies iônicas provenientes do Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, de acordo com o pH da solução**

(Adaptado de Nowak & Ziolk (1999))

pH	Espécie Iônica
0,55	Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> .nH <sub>2</sub> O
3,65	Nb <sub>12</sub> O <sub>36</sub> <sup>12-</sup> , Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> .nH <sub>2</sub> O
11,5	H <sub>x</sub> Nb <sub>6</sub> O <sub>19</sub> <sup>(8-x)</sup>
14	Nb <sub>6</sub> O <sub>19</sub> <sup>8-</sup> , NbO <sub>2</sub> (OH) <sub>4</sub> <sup>3-</sup>

O pentóxido de nióbio pode ocorrer tanto nas formas amorfa e cristalina, a qual apresenta cerca de 15 formas polimórficas descritas na literatura. Sua forma amorfa cristaliza, ao ser tratada termicamente na presença de atmosfera oxidante, em diferentes fases dependendo da temperatura, como pode ser visto na

Tabela 2. Existem duas fases que se formam na mesma temperatura (500°C), e apresentam as estruturas pseudo-hexagonal e ortorrômbica. Apesar de seus picos de difração serem muito semelhantes, o que as diferencia é o fato de que a fase pseudo-hexagonal é estabilizada pela presença de impurezas, como íons Cl<sup>-</sup> no lugar de O<sup>-</sup>, ou de vacâncias na rede, e a fase ortorrômbica é mais pura (NOWAK; ZIOLEK, 1999; RANI *et al.*, 2014).

**Tabela 2 - Fases cristalinas do Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>**

(Adaptada de Rani, Zoofakar, O'Mullane, Austin, & Kalantar-Zadeh (2014))

Fase Cristalina	Grupo Espacial	a (Å)	b (Å)	c (Å)	Temperatura de Transição (°C)
Pseudo-hexagonal	P6/mmm	3,60	3,61	3,92	500
Ortorrômbica	Pbam	6,19	3,625	3,94	500
Tetragonal	I4/mmm	20,44	3,83	3,82	900
Monoclínica	P2/m1, P2, P2/m	21,14	3,82	19,45	>1000

## 2.3. Niobato de Sódio

A síntese do niobato de sódio foi reportada pela primeira vez pelo geólogo P.J. Holmquist, em 1896, que o sintetizou a partir da reação entre dois compostos fundidos, em condições estequiométricas a altas temperaturas. Para isso ele utilizou 5,3 g de Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> e 13,3 g de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, aquecidos por 1 hora a 1500°C em um cadinho de platina, sob corrente de NaF, gerada pela adição de 8,9 g desta substância. Após aquecido, foi resfriado por 7 horas, até atingir a temperatura 900°C. Com esse procedimento foram obtidas placas de NaNbO<sub>3</sub>, com dimensão de 3x3x1mm e coloração amarelada (HOLMQUIST, 1896).

Em 1951, Matthias e Remeika identificaram alterações no comportamento dielétrico do material com o aumento da temperatura, esse estudo foi complementado por Wood, que identificou as mudanças de fase correspondentes às alterações nesta propriedade, com dados de difração de raios X (MATTHIAS; REMEIKA, 1951). Wood descreveu que o composto era cristalino, cuja estrutura se mostrara ortorrômbica a temperatura ambiente. Quando o composto é aquecido a 370°C ocorre uma transformação de fase, que o leva a uma estrutura tetragonal. Ao ser aquecido até uma temperatura de 480°C, ocorre uma segunda transformação, modificando-a para uma estrutura cúbica (WOOD, 1951).

VOUSDEN (1951) analisou o composto  $\text{NaNbO}_3$ , a temperatura ambiente, por difração de raios X. Ele confirmou a estrutura descrita por Wood, e identificou os parâmetros de rede da estrutura, sendo  $a = 5,5682 \text{ \AA}$ ,  $b = 15,5180 \text{ \AA}$  e  $c = 5,5052 \text{ \AA}$ . Além disso afirmou que sua célula unitária continha 40 átomos e que seu grupo espacial seria  $P22_12$ . Alguns anos mais tarde, MEGAW; WELLS (1958) refizeram esse estudo, utilizando um novo método para a época, em que eles variavam a intensidade das reflexões fracas de forma sistemática, possibilitando a identificação dos deslocamentos dos átomos das suas posições ideais, bem como mensurar esses deslocamentos. Com esse estudo, eles concordaram com os parâmetros de rede identificados por Vousden, porém definiram que o grupamento espacial da estrutura seria na verdade  $Pbma$ .

MEGAW (1974) conseguiu distinguir sete fases de  $\text{NaNbO}_3$ , pelo estudo da variação de sua estrutura cristalina com o aumento da temperatura (Tabela 3).

**Tabela 3 – Fases cristalinas do  $\text{NaNbO}_3$**   
(Adaptado de MEGAW (1974))

Fase	Temperatura de transição de fase (°C)	Estrutura Cristalina	Grupo Espacial	Parâmetros da célula unitária (Å)
N	-	Romboédrica	R3c	$a=5,480(3)$ $c=18,98(8)$
P	-100	Ortorrômbica	Pbma	$a=5,568(2)$ $b=15,518(0)$ $c=5,505(2)$
R	350	Ortorrômbica	Pmnm	$a=5,552(9)$ $b=5,558(9)$ $c=23,53(8)$
S	400	Ortorrômbica	Pnmm	$a=5,556(7)$ $b=5,562(6)$ $c=47,101(2)$
T(1)	520	Ortorrômbica	Cnmm	$a=7,878(3)$ $b=7,869(9)$ $c=7,861(9)$
T(2)	570	Tetragonal	P4/mbm	$a=5,569(6)$ $c=3,932(6)$
U	620	Cúbica	Pm3m	$a=3,938(6)$

Ainda em 1955, Cross e Nicholson notaram que ao aplicar um campo elétrico, juntamente com a mudança de temperatura provocava alteração no comportamento dielétrico dos cristais de  $\text{NaNbO}_3$ , evidenciando uma mudança de fase relacionada a um campo elétrico externo (CROSS; NICHOLSON, 1955). Essas transformações de fase foram posteriormente identificadas e esquematizadas por ULINZHEYEV; FESENKO; SMOTRAKOV (1990) num diagrama de fase T-E (Figura 1).

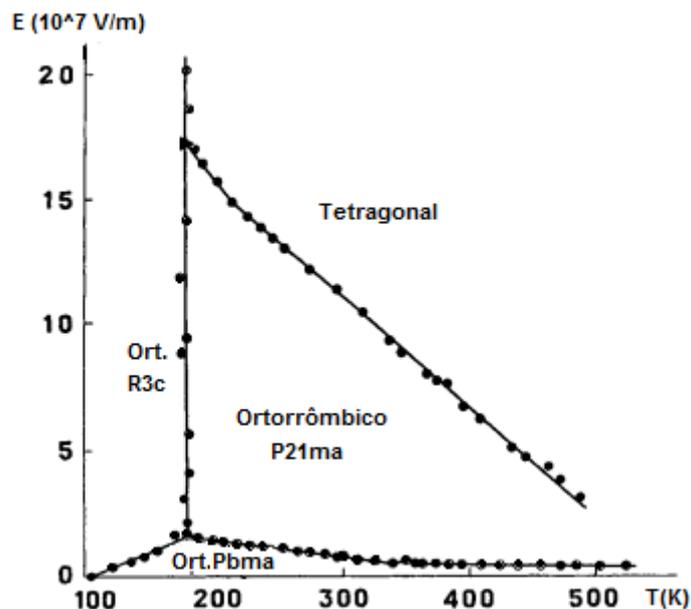


Figura 1 – Diagrama de Fase T-E para o  $\text{NaNbO}_3$

(Adaptado de ULINZHEYEV; FESENKO; SMOTRAKOV (1990))

É observado, a temperatura ambiente, duas estruturas de  $\text{NaNbO}_3$  de fase ortorrômbica, cujas estruturas cristalinas são bastante semelhantes, a ponto de dificultar a identificação delas apenas pelas técnicas de difração de raios X ou de elétrons. A primeira delas, e a mais conhecida, é a de grupo espacial  $Pbma$ , também conhecida como fase P. A segunda é a de grupo espacial  $P2_1ma$ , a qual pode ser obtida pela modificação química da fase P, pela troca de alguns cátions  $\text{Na}^+$  por  $\text{Li}^+$  ou  $\text{K}^+$ , ou pela aplicação de um campo elétrico baixo, como demonstrado na Figura 1. Essa nova fase, chamada de fase Q, quando sofre transformação pela aplicação do campo elétrico não retorna a fase P após a retirada desse campo, mas ela é tida como metaestável, enquanto a P seria a estável (GUO *et al.*, 2015). Seu parâmetro de rede b corresponde a aproximadamente metade do b da fase P, o que justifica a dificuldade de distinção das duas. Contudo, enquanto a fase P apresenta simetria antiferroelétrica, a fase Q apresenta simetria ferroelétrica, e uma das formas de distingui-las é pela

análise da curva de histerese decorrente da polarização da estrutura ao ser submetida a um campo elétrico (JUNG *et al.*, 2011).

Através de análise de espectroscopia Raman foi possível identificar que o principal fator responsável pelas mudanças de fase, e pela grande quantidade de fases polimorfas do niobato, é o deslocamento dos íons de  $\text{Nb}^{5+}$  e a inclinação dos octaedros  $\text{NbO}_6$ . Esses fenômenos estão diretamente relacionados a variáveis termodinâmicas como temperatura, pressão e indiretamente ao tamanho da partícula, que afeta a energia de superfície e a pressão interna do sólido (SHIRATORI *et al.*, 2005).

Alguns autores citam o modelo de oito sítios para a explicação da existência de tantas fases polimorfas para as perovskitas ferroelétricas. Essas estruturas apresentam mudanças de fase displacivas, e cada uma delas reflete na mudança dielétrica devido ao deslocamento do átomo central, localizado no centro geométrico do octaedro. Na literatura existe menção a esse modelo em casos como o  $\text{BaTiO}_3$  e  $\text{KNbO}_3$ . Esse modelo leva em consideração a energia potencial de superfície, de cada fase cristalina possível para as perovskitas (romboédrica, ortorrômbica, tetragonal e cúbica), e como isso afeta o posicionamento do cátion central no interior da célula unitária. Ele consiste na explicação que o cátion central da estrutura perovskita apresenta oito locais de energia potencial nos eixos pseudocúbicos da célula unitária, ou seja, oito sítios de igual probabilidade de ser encontrado dentro do octaedro. Esses sítios podem ser representados como os vértices de um cubo no interior do octaedro (Figura 2).

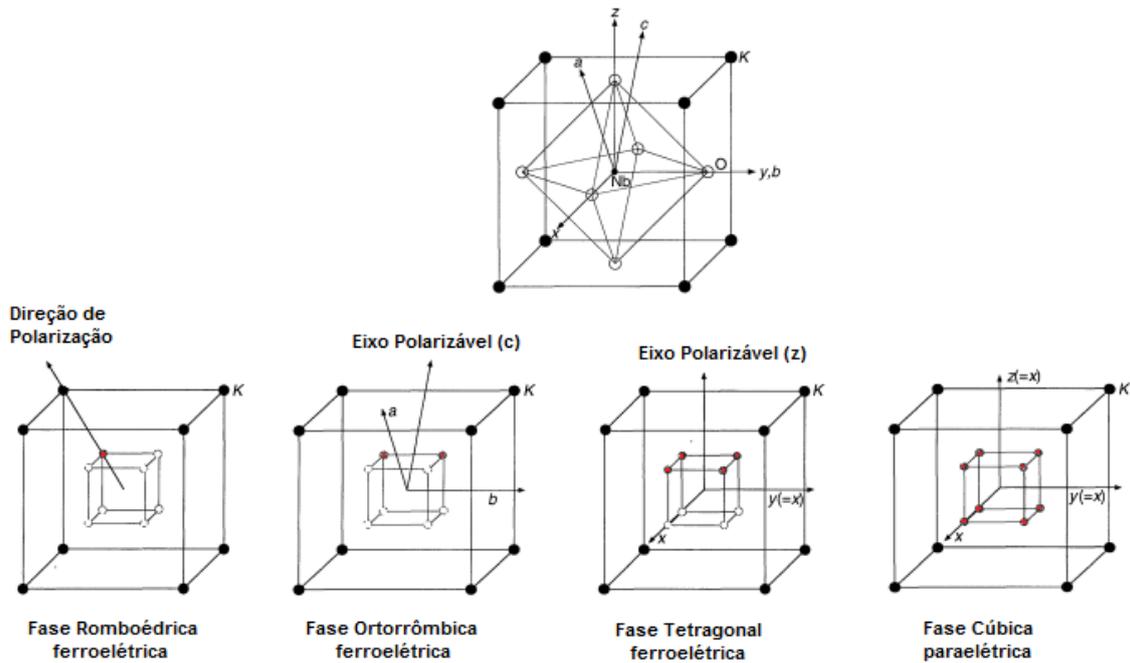


Figura 2 - Modelo dos oito sítios para o cátion central na perovskita

(Adaptado de DOUGHERTY *et al.* (1992))

A estrutura da perovskita e o deslocamento observado do  $\text{Nb}^{5+}$  são nada mais que o reflexo de qual sítio o cátion se encontra por mais tempo, em média. A altas temperaturas, o cubo formado pelos sítios reduz drasticamente de volume, sendo assim a distribuição de probabilidades de se encontrar o cátion nesses sítios é uniforme, ou seja, todos os sítios assumem igual probabilidade do cátion ser encontrado em qualquer um deles. Desta forma, ele se localiza exatamente no centro geométrico do octaedro, na fase cúbica (U). Na fase tetragonal (T2), obtida em menor temperatura, o íon está deslocado para cima (eixo z), uma vez que ele tem a mesma probabilidade de ser encontrado nos quatro sítios superiores, enquanto os quatro inferiores apresentam probabilidade nula. Analogamente, na fase ortorrômica (P), observa-se o cátion deslocado no eixo c, não havendo preferência entre os dois sítios do eixo c. Na estrutura romboédrica (N), obtida a menor temperatura, ele é observado deslocado no eixo a, onde ele é observado em apenas um sítio (DOUGHERTY *et al.*, 1992; LUSPIN; SERVOIN; GERVAIS, 1980; SHEN; WANG, 1998).

É possível sintetizar os niobatos de sódio por diversos métodos, dos quais pode-se citar a reação no estado sólido, os métodos sol-gel, hidrotérmico alcalino, assistido ou não por micro-ondas, ou ainda utilizando um template polimérico. Um dos que se destacam é a reação no estado sólido, por ser a técnica mais antiga, na qual os cristais de niobato crescem a partir da reação de dois precursores sólidos, como

$\text{Nb}_2\text{O}_5$  e  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , a temperaturas elevadas (acima de  $900^\circ\text{C}$ ). Outra técnica que vale ser mencionada é a síntese via rota hidrotérmica alcalina, na qual um precursor sólido contendo nióbio reage com uma solução básica (NaOH ou KOH, por exemplo) em uma autoclave, a temperaturas muito inferiores às requeridas pelo outro método citado (entre  $100$  e  $300^\circ\text{C}$ ). Essa técnica permite a síntese de cristais de dimensão nanométrica, diferente da outra cujos cristais costumam apresentar dimensão micrométrica (CHAKRABORTY *et al.*, 2016; SANTOS *et al.*, 2002). Por meio desta rota pode-se obter diferentes estruturas cristalinas, composições e morfologias do niobato, dependendo das condições de síntese utilizadas, como temperatura, concentração da base e tempo reacional (WU; ZHANG; CHEN, 2010). Por isso essa técnica foi escolhida para ser aplicada nesse trabalho e será descrita em detalhe na seção seguinte.

## 2.4. Rota Hidrotérmica Alcalina

### 2.4.1. HISTÓRICO

O termo hidrotérmico foi cunhado pelo geólogo Sir Roderick Murchinson, a fim de descrever as alterações que a água era capaz de fazer na crosta terrestre quando submetida a altas temperaturas e pressões, formando assim rochas e minerais (BYRAPPA; YOSHIMURA, 2013). O primeiro registro da obtenção de um pó fino de quartzo, utilizando-se essa técnica, foi feito por Schafthaul em 1845, que reportou a síntese realizada em um digestor Papin contendo ácido silícico (SCHAFTAUL, 1845). A rota hidrotérmica começou a ser utilizada na década de 1930 para a síntese de monocristais bulk, como o quartzo, e passou a ser aceita na década de 1960 para a obtenção de diversos compostos inorgânicos, como óxidos, silicatos, hidróxidos, nitratos, entre outros. Apenas na década de 1990 que ela começou a ser utilizada propositalmente para fabricação de monocristais nanométricos, os quais, antes disso, eram considerados erros de síntese, devido à falta de tecnologia capaz de caracterizá-los (BYRAPPA; ADSCHIRI, 2007; RUDOLPH, 2015).

Atualmente, esse método é utilizado industrialmente para a produção de diversos materiais cristalinos. Dentre eles destacam-se os monocristais com alto valor de mercado, como quartzo, esmeralda, água marinha, rubi, safira e alexandrita. Outros produtos, feitos por essa técnica industrialmente, são as zeólitas, muito utilizadas pela indústria petroquímica, e capacitores formados por cerâmicas multicamadas (CANU; BUSCAGLIA, 2017).

Byrappa e Yoshimura, definiram o termo hidrotérmico como sendo “qualquer reação química heterogênea na presença de um solvente, onde a temperatura deva estar acima da ambiente, enquanto que a pressão deva ser superior a 1 atm em um sistema fechado” (BYRAPPA; YOSHIMURA, 2013). Outra forma mais genérica de definição do termo hidrotérmico é dado por RUDOLPH (2015), que o descreveu como qualquer reação homogênea ou heterogênea que ocorra na presença de água, como solvente, acima da temperatura ambiente e da pressão de 1 atm, num sistema fechado.

GRANGE; DUTTO; RADENOVIC (2011) identificaram que os parâmetros que influenciam na síntese dos cristais, passíveis de otimização, são a temperatura, pressão, agitação, tempo de síntese, dimensões do precursor, concentração da base e a razão sólido-líquido.

## 2.4.2. VANTAGENS E DESVANTAGENS

Segundo Wu *et al.* (2010), as vantagens dessa rota de síntese são o alto grau de homogeneidade química, utilização de baixas temperaturas e pressões, necessidade apenas de uma etapa para obtenção de estruturas nanocristalinas, ou seja, eliminação de etapas como calcinação a altas temperaturas e moagem com bolas. Rudolph (2015) expõe outras vantagens desse método, que são a pureza dos cristais obtidos, a possibilidade de obtenção de fases metaestáveis, a sua reprodutibilidade, o baixo tempo de cristalização, a baixa demanda energética, além da simplicidade do equipamento e possibilidade de modificações polimórficas e obtenção de materiais de baixa solubilidade.

Ainda como vantagem desse tipo de processo está a possibilidade de utilização de diferentes matérias-primas como precursores, a eficiência de síntese independente da forma do precursor, e a possibilidade de escalonamento do processo. Ele também é considerado um processo ambientalmente amigável, por se tratar de um processo que necessita de água, não liberar poluentes como subprodutos de reação, possibilitar o reciclo e apresentar o menor consumo de energia, se comparado a outras rotas de síntese (BYRAPPA; YOSHIMURA, 2013; DIAS; CIMINELLI, 2003).

Contudo o longo tempo racional, necessário para a obtenção de cristais com grande dimensões, pode se mostrar como uma forte desvantagem na escolha dessa metodologia (JENKINS *et al.*, 2015).

### 2.4.3. CRISTALIZAÇÃO

A síntese via rota hidrotérmica alcalina, por sua vez, pode ser definida como um método de nucleação e crescimento de cristais, por meio de reações químicas que ocorrem em solução aquosa aquecida, em um sistema fechado (LOPES *et al.*, 2015). Essas reações químicas ocorrem entre espécies iônicas presentes na solução aquosa e a fase sólida (CANU; BUSCAGLIA, 2017). O aquecimento da solução favorece a síntese, uma vez que a viscosidade da solução diminui, aumentando assim a mobilidade das espécies. Além disso, a água torna-se menos polar, reduzindo a solubilidade de compostos polares e iônicos. Essa soma de fatores promove a rápida formação de núcleos homogêneos de óxidos densos e de cristais com dimensão nanométrica (BYRAPPA; YOSHIMURA, 2013; LOPES *et al.*, 2015).

A reação hidrotérmica, em geral, é realizada em autoclaves de aço, a temperaturas constantes ou não, no interior de um recipiente que não sofra corrosão, feito de Teflon ou vidro. O Teflon, além de ser anti-corrosivo também impede que ocorra nucleação heterogênea em sua superfície, possivelmente aumentando o rendimento do processo (CANU; BUSCAGLIA, 2017).

Existem três modelos distintos para a possível explicação da formação de sólidos pela rota hidrotérmica alcalina, que podem ocorrer de forma independente ou competir entre si. São eles a transformação *in situ*, a dissolução e precipitação, e a cristalização não clássica com formação de mesocristais (CANU; BUSCAGLIA, 2017).

O primeiro consiste em uma única etapa, na qual ocorre a reação de um íon em solução com o precursor sólido diretamente na superfície. Esse modelo é altamente dependente da difusão do íon até a superfície. O produto gerado forma uma camada porosa ou densa, mono ou policristalina sobre o precursor, e geralmente, mantém a morfologia do mesmo.

O segundo por sua vez, ocorre em diversas etapas. Primeiramente é necessário que o sólido sofra hidrólise, quebrando as ligações da superfície e liberando um complexo solúvel no meio. Esse complexo pode então reagir com um íon dissolvido ou um outro complexo formado por esse íon, nucleando de forma homogênea, e heterocoagulando sobre a superfície do precursor, e/ou nucleando de forma heterogênea sobre o próprio sólido ou outro substrato que esteja presente no meio. Quando a nucleação ocorre sobre o próprio sólido que originou o complexo, pode ocorrer a diminuição da dissolução do mesmo e até interrupção da reação (ECKERT *et al.*, 1996). Foi observado que as duas reações, mediadas pela interface sólido-líquido, podem ocorrer em regiões muito próximas uma da outra, cerca de nanômetros, em casos de síntese sem agitação mecânica. Além disso, observou-se

que dissolução geralmente ocorre em locais da superfície com relevo de baixo ângulo e a precipitação em locais de alto ângulo, o que modifica a superfície do material precursor.

A formação de produtos porosos em ambos os mecanismos citados acima auxilia na mobilidade das espécies dissolvidas no meio e na manutenção da reação. Esse processo também pode ocorrer em canais ou trincas e outros tipos de defeitos presentes na camada do produto formado, uma vez que a interface precursor-solução é mantida (CANU; BUSCAGLIA, 2017).

Difícilmente é possível distinguir quais desses dois modelos ocorre no meio reacional, ou se eles estão competindo entre si, se não houver grande mudança na morfologia do precursor comparado ao produto final, uma vez que seus produtos formados são bastante parecidos ao final da reação (ECKERT *et al.*, 1996).

Porém, o terceiro modelo difere dos dois primeiros, pois ele ocorre pela aglomeração de nanocristais, de forma ordenada. A nucleação homogênea de nanocristais monocristalinos pode ser favorecida pela formação de um gel no meio reacional, que permite a supersaturação local das espécies iônicas, mas dificulta a difusão dos nanocristais formados. Devido à proximidade dessas partículas formadas, elas acabam se reorientando, e se unem em degraus e quinas, de forma ordenada, segundo sua orientação cristalina, formando os chamados mesocristais. Em baixos aumentos pode parecer se tratar de um monocristal que sofreu crescimento, porém em alguns casos é possível identificar os defeitos formados pela junção desses cristais e a sua natureza policristalina com grandes aumentos.

Outro mecanismo que pode ser observado, durante a síntese via rota hidrotérmica alcalina, é o crescimento dos cristais formados por Oswald ripening, caso tenha ocorrido transformação completa do precursor em produto. Inclusive a mudança de morfologia dos cristais pode ocorrer, a fim de reduzir a energia interfacial (CANU; BUSCAGLIA, 2017).

A rota hidrotérmica é conhecida por possibilitar a síntese de nanofios, nanofitas, entre outros produtos com morfologia anisotrópica, principalmente formados por perovskitas, sem a necessidade de adição de outros compostos que inibam outros tipos de crescimento. Esse fato pode ser explicado pela teoria da cristalização heterogênea, na qual o crescimento epitaxial e a mono ou policristalinidade do produto formado é altamente dependente do grau de compatibilidade entre as fases cristalinas do precursor e do produto formado. Caso haja um alto grau de compatibilidade, ocorre uma redução da barreira energética de nucleação heterogênea. Esse fenômeno favorece a rápida formação de uma grande quantidade de núcleos na superfície do precursor consequente, há ou o crescimento epitaxial na forma de um monocristal ou

formação de um mesocristal. Contudo se esse grau de compatibilidade é baixo, ocorre então a formação de policristais, que não crescem de forma epitaxial (CANU; BUSCAGLIA, 2017).

O crescimento de cristais 1D (nanofios, nanofitas, entre outros) está relacionado a ligações anisotrópicas no interior da estrutura. Esses cristais costumam apresentar estrutura cristalina monoclínica ou hexagonal, e seu crescimento ocorre seguindo um determinado eixo cristalográfico. Esse eixo é definido por faces cristalinas de alta energia que crescem rapidamente, desaparecendo e deixando assim faces menos energéticas expostas (ZOU *et al.*, 2006).

A alteração em algumas condições de síntese, como tipo de precursor, temperatura, tempo de reação e solvente podem afetar diretamente a morfologia e o tamanho dos cristais produzidos a partir da síntese hidrotérmica alcalina (HUANG; YUAN; FENG, 2015). A escolha dessas variáveis deve ser feita a fim de se obter a morfologia e tamanho desejados (CANU; BUSCAGLIA, 2017).

Alguns autores reportaram a produção das nanoestruturas de niobato de sódio, adicionando-as em um suporte pelo método de “tape casting”, obtendo-se um recobrimento orientado. Eles observaram que esse método fornece um recobrimento com textura, porém não fornece necessariamente um direcionamento de materiais 1D, muito importante para alguns tipos de aplicação. PRIYA; NAHM (2013) afirmam que o crescimento orientado sobre o suporte é uma forma eficiente e barata de produzir cristais orientados, com melhora das propriedades. Por isso é interessante que se faça o crescimento dessa estrutura a partir do próprio substrato, de forma a favorecer seu crescimento orientado. (BAI *et al.*, 2014; CHANG *et al.*, 2009; ÖZEREN; MENSUR-ALKOY; ALKOY, 2014).

#### 2.4.4. SÍNTESE DE NIOBATO DE SÓDIO

Como destacado anteriormente, uma das vantagens da utilização desse método é a possibilidade de utilização de diferentes materiais precursores. Para a síntese do niobato de sódio, se faz necessária a reação da base NaOH com um precursor contendo nióbio, seja ele óxido de nióbio, nióbio metálico, entre outros.

Os primeiros a publicar a síntese de  $\text{NaNbO}_3$  pela rota hidrotérmica alcalina, a partir da reação de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  e NaOH, a  $200^\circ\text{C}$ , foram SANTOS *et al.* (2002). Eles se basearam nas informações já conhecidas da síntese de  $\text{KNbO}_3$  pela mesma rota de síntese, porém por ser um composto diferente, eles variaram a razão molar inicial dos reagentes NaOH:  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  entre 3 e 67, e o tempo reacional de 6 a 24 horas. Eles

notaram, pela análise de difração de raios X das amostras obtidas, que com razões molares abaixo ou igual a 9 e intervalos de tempo abaixo de 24 horas, ainda era observado a presença de óxido de nióbio, e amostras obtidas com razões molares acima de 9 e com tempo de síntese de 24 horas a reação se tornara completa, com formação de  $\text{NaNbO}_3$  ortorrômbico, de morfologia cúbica, semelhante ao produzido por reação no estado sólido.

GODLEY; STAROSVETSKY; GOTMAN (2004), por sua vez foram os primeiros a reportar a síntese de niobato de sódio suportado sobre uma placa de Nióbio metálico, pela rota hidrotérmica alcalina, como uma forma de “ativar a superfície” do metal para formação de uma estrutura semelhante ao osso. Eles utilizaram duas condições de síntese, variando temperatura reacional, a primeira condição foi feita a  $60^\circ\text{C}$  e a segunda a  $25^\circ\text{C}$ , ambas com 0,5M de NaOH e 24 horas. Eles reportaram que o surgimento de uma estrutura porosa formada por fios, que por analogia aos fios de titanato, eles consideraram serem fios de niobato de sódio.

XU *et al.* (2004) identificaram os fios como sendo o composto  $\text{Na}_2\text{Nb}_2\text{O}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ . Sua síntese foi realizada a partir da reação entre  $\text{Nb}_2(\text{OC}_2\text{H}_5)_{10}$  e NaOH, na proporção Na/Nb/ $\text{H}_2\text{O}$  de 12:1:159 a temperatura constante de  $175^\circ\text{C}$  por 4 horas. Após análises de difração de raios X e espectroscopia de ressonância magnética nuclear, eles chegaram à conclusão de que o produto consistia numa fase microporosa  $\text{Na}_2\text{Nb}_2\text{O}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (Figura 3), cuja estrutura cristalina é monoclinica com grupo espacial C2/c, e seus parâmetros de rede são  $a = 17.114 \text{ \AA}$ ,  $b = 5.0527 \text{ \AA}$ ,  $c = 16.5587 \text{ \AA}$ ,  $\beta = 113.947^\circ$ . Essa estrutura é composta por octaedros de  $[\text{NbO}_6]$ , contendo alguns átomos de oxigênio, provenientes das moléculas de água, e por octaedros de  $[\text{NaO}_6]$  que se conectam pelos vértices, formando uma cadeia dupla na direção [010] enquanto que os octaedros de  $[\text{NaO}_6]$  formam camadas paralelas ao plano (001). Os octaedros  $[\text{NbO}_6]$  e  $[\text{NaO}_6]$  se conectam pelos vértices de forma alternada em um eixo, formando uma rede tridimensional, sendo que também existem átomos de sódio situados em sítios entre os octaedros de  $[\text{NbO}_6]$ , coordenados com 4 átomos de oxigênio. Por análise térmica eles também chegaram à conclusão de que o aquecimento dessa substância levaria a uma transição endotérmica ( $46.2 \pm 3.6 \text{ kJ/mol}$ ), referente à sua desidratação a  $290^\circ\text{C}$ , e a uma exotérmica ( $-21.2 \pm 2.7 \text{ kJ/mol}$ ), referente à transformação de fase para  $\text{NaNbO}_3$  a  $482^\circ\text{C}$ , mostrando que essa transformação é termodinamicamente favorável. Essa constatação juntamente com a observação que a fase perovskita também se formava com tempos maiores de reação, levou o grupo a concluir que o  $\text{Na}_2\text{Nb}_2\text{O}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$  seria uma fase metaestável, passível de ser obtida apenas numa faixa estreita de tempo reacional.

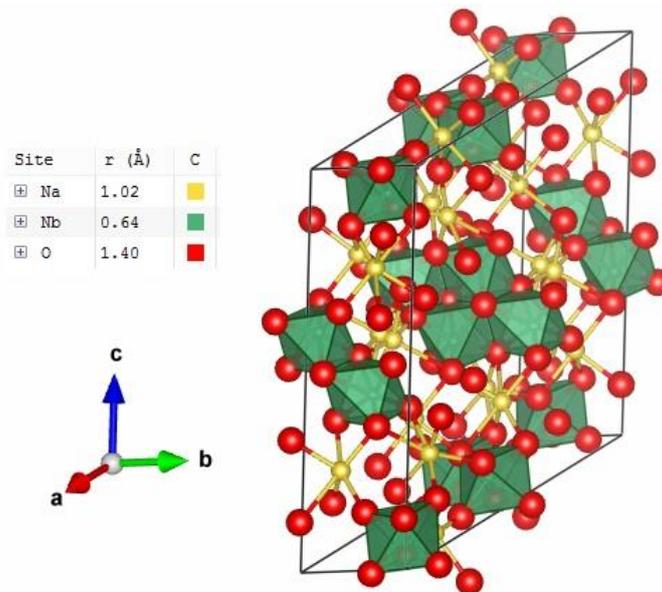


Figura 3 - Estrutura cristalina do  $\text{Na}_2\text{Nb}_2\text{O}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$  evidenciando os átomos de O em vermelho, os átomos de Na em amarelo e os octaedros contendo Nb em verde.

O material com morfologia 1D, obtido após o tratamento térmico ( $\text{NaNbO}_3$ ), se apresenta com estrutura ortorrômbica de grupo espacial  $P2_1ma$  e parâmetros de rede  $a = 5.567 \text{ \AA}$ ,  $b = 7.764 \text{ \AA}$ ,  $c = 5.515 \text{ \AA}$ . Essa estrutura é constituída por octaedros de  $\text{NbO}_6$  conectados pelos vértices e os íons  $\text{Na}^+$  que encontram-se nos poros, sendo que os íons  $\text{Nb}^{5+}$  encontram-se fora do centro do octaedro, deslocados nas direções  $\langle 001 \rangle$ , concedendo a propriedade piezoelétrica ao material (Figura 4) (JOHNSTON *et al.*, 2010; JUNG *et al.*, 2012).

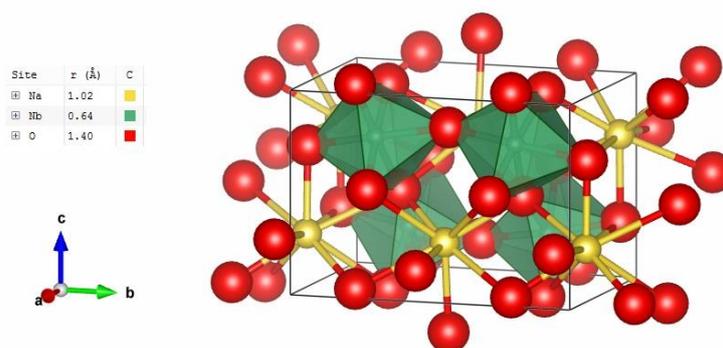


Figura 4 - Estrutura cristalina perovskita ortorrômbica do  $\text{NaNbO}_3$ , de grupo espacial  $P2_1ma$ , evidenciando os átomos de O em vermelho, os de Na em amarelo e os octaedros contendo Nb em azul.

ZHU *et al.* (2006) investigaram a evolução da morfologia do niobato de sódio com o aumento do tempo reacional durante a síntese hidrotérmica, a partir de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  e solução de  $\text{NaOH}$  10 M, mantendo a temperatura entre  $100 \text{ }^\circ\text{C}$  e  $180 \text{ }^\circ\text{C}$ . Eles obtiveram barras de baixa cristalinidade com tempos reacionais de 30, 60 e 80

minutos, atribuídas à possível formação de  $\text{Na}_{8-x}(\text{H}_3\text{O})_x\text{Nb}_6\text{O}_{19}\cdot n\text{H}_2\text{O}$ , fios com 100 e 120 minutos, atribuídos ao  $\text{Na}_2\text{Nb}_2\text{O}_6\cdot 2/3\text{H}_2\text{O}$  (monoclínico) e cubos com 140 e 180 minutos, atribuídos ao  $\text{NaNbO}_3$  (perovskita) (Figura 5).

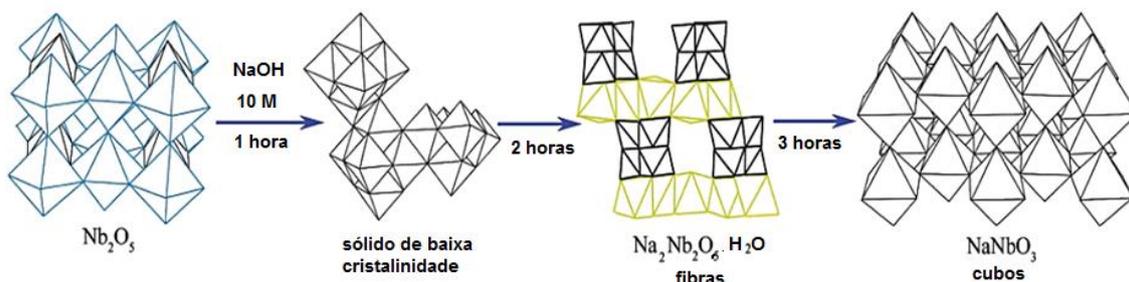
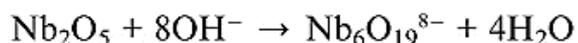


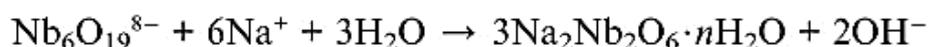
Figura 5 - Evolução da estrutura durante a rota hidrotérmica alcalina  
(Adaptado de ZHU *et al.* 2006)

WANG *et al.* (2008) por sua vez produziram niobato de sódio suportado em uma placa de Nióbio metálico pela rota hidrotérmica para avaliação de sua osteointegração devido à sua superfície rugosa e porosa. Sua síntese foi feita pela imersão de discos de Nb em solução de NaOH 0,5 M por 24 horas utilizando duas temperaturas diferentes, 60 e 80°C. Depois da síntese, as amostras foram levadas para um forno a vácuo para tratamento térmico a 600°C por 1 hora. Na amostra referente a 60°C foram observados fios de  $\text{NaNbO}_3$  com diâmetros entre 100-300 nm, enquanto que na amostra de 80°C formaram-se fios com diâmetros menores de 50-100 nm.

ZHU *et al.* (2012) propuseram um mecanismo de reação para a formação dessas fases via rota hidrotérmica alcalina. Primeiro ocorre a quebra da ligação entre os octaedros presentes na estrutura do óxido de nióbio, formando assim o íon de óxido de nióbio.



Em seguida ocorre a reação do íon presente na superfície do óxido com o cátion presente no meio aquoso, com formação de cristais de niobato hidratado, na forma de fio.



O  $\text{Na}_2\text{Nb}_2\text{O}_6 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  (monoclínico) (Figura 3) se forma com morfologia 1D. Para tempos de reação hidrotérmica maiores, ocorre a formação da fase mais estável termodinamicamente do  $\text{NaNbO}_3$ , na forma de cubos. O material com morfologia de cubos, obtido após longos períodos de reação hidrotérmica ( $\text{NaNbO}_3$ ), se apresenta com estrutura ortorrômbica de grupo espacial  $\text{Pbma}$ , como descrito por MEGAW (1974)(Figura 6).

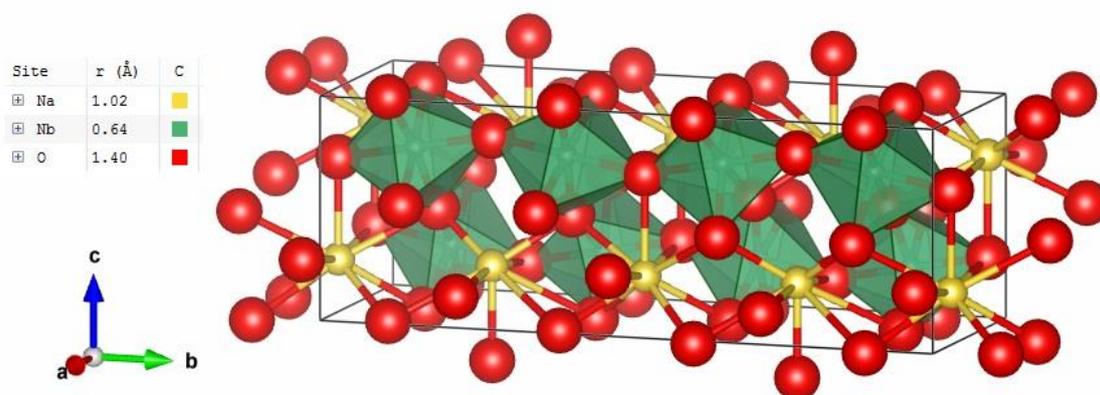
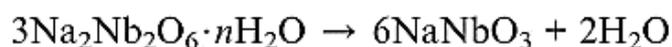


Figura 6 - Estrutura cristalina perovskita ortorrômbica do  $\text{NaNbO}_3$ , de grupo espacial  $\text{Pbma}$ , evidenciando os átomos de O em vermelho, os de Na em amarelo e os octaedros contendo Nb em azul.

YU *et al.* (2012) propuseram que ao submeter o  $\text{Na}_2\text{Nb}_2\text{O}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$  ao tratamento térmico sem a presença da fase aquosa, o composto liberaria moléculas de água na forma de vapor. Esse fenômeno libera espaço para que a estrutura dos nanofios se reorganizem, desta forma ela cristalizaria sem mudança morfológica de fio para cubo, como é visto na rota hidrotérmica alcalina. E o que ocorreria em fase aquosa seria o rearranjo da estrutura para a formação de cubos de  $\text{NaNbO}_3$ , uma vez que esta é termodinamicamente mais estável que os fios em fase aquosa. WU; LIU; CHEN (2010) observaram por imagens de alta resolução, obtidas por microscopia eletrônica de transmissão, que os planos cristalinos do niobato de sódio hidratado encontram-se paralelos à direção de crescimento do fio. Ao aquecê-los, os fios aparentam reduzir seu diâmetro devido à perda de água, e os planos cristalinos passam a estar perpendiculares à direção de crescimento do fio. Os pesquisadores afirmam se tratar de um fenômeno no qual os planos cristalinos sofrem um rearranjo orientado, na nanoescala, durante o tratamento térmico dos nanofios, obtidos pela rota hidrotérmica alcalina, sem a presença de fase aquosa.

JUNG *et al.* (2012) acompanharam a mudança de fase dos niobatos com o tratamento térmico, e estudaram a morfologia das fases  $\text{Na}_2\text{Nb}_2\text{O}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (monoclínico) e  $\text{NaNbO}_3$  (ortorrômbico). Inicialmente eles sintetizaram o  $\text{Na}_2\text{Nb}_2\text{O}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$  a partir de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  e  $\text{NaOH}$  12 M a  $150^\circ\text{C}$  por 4 horas. O produto obtido foi então levado para um forno com temperatura entre  $300$  e  $600^\circ\text{C}$  por 12 horas, a fim de obter o  $\text{NaNbO}_3$ . Eles observaram que o  $\text{Na}_2\text{Nb}_2\text{O}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$  crescia na forma de fios na direção  $[1-10]$  e apresentava estrutura monoclinica, e os fios  $\text{NaNbO}_3$  cresciam na direção  $[001]$  e apresentava estrutura ortorrômbica, com grupo espacial  $\text{P2}_1\text{ma}$ . Eles também observaram por análise térmica que a reação endotérmica, relacionada à desidratação, ocorria em torno de  $288^\circ\text{C}$ , e a exotérmica, relacionada à mudança de fase, ocorria em torno de  $474^\circ\text{C}$ .

YU *et al.* (2012) estudaram o efeito da concentração da base e da temperatura na síntese do niobato de sódio a partir do pó de nióbio metálico com tempo reacional de 10 horas. Eles usaram as concentrações de  $\text{NaOH}$  de 1 M, 2,5 M, 5 M, 10 M, e 15 M, e temperaturas de  $120^\circ\text{C}$ ,  $150^\circ\text{C}$  e  $180^\circ\text{C}$ . Inicialmente para investigar o efeito da base, a temperatura foi mantida constante em  $423\text{K}$ . Ao utilizar o  $\text{NaOH}$  1 M observou-se partículas de Nb irregulares de dezenas de microns e o surgimento de uma estrutura parecida com grama presa à superfície das partículas. Com a solução básica de 2,5 M ocorreu o aparecimento de nanofios saindo da superfície do Nb, os quais são observados em maior quantidade nas sínteses com concentrações maiores. A partir de 5 M também ocorre o aparecimento de cubos. Com 15 M há a formação de nanofios de cerca de 80 nm de diâmetro mais bem definidos que com as concentrações menores. Eles acreditam que houve a formação de um intermediário antes do surgimento dos fios, atribuídos ao  $\text{Na}_2\text{Nb}_2\text{O}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , e dos cubos, atribuídos ao  $\text{NaNbO}_3$ , mas que ainda não tem sua estrutura cristalina identificada. Já para a investigação da temperatura, a concentração de  $\text{NaOH}$  foi fixada em 15 M, onde eles descobriram que a  $120^\circ\text{C}$  havia apenas a formação do intermediário não identificado, com  $150^\circ\text{C}$  havia a presença de nanofios de  $\text{Na}_2\text{Nb}_2\text{O}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$  puro, e por fim a  $180^\circ\text{C}$  havia formado os cubos de  $\text{NaNbO}_3$  puro.

KE *et al.* (2008) produziram fios de  $\text{NaNbO}_3$  pela reação entre 1,0 g de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  e  $\text{NaOH}$  10 M a  $120^\circ\text{C}$  por 3 horas em autoclave, seguida de lavagem com água deionizada, secagem da amostra a  $100^\circ\text{C}$  e tratamento térmico a  $400^\circ\text{C}$ . Pelas imagens de alta resolução, obtidas por MET, eles observaram que os fios eram monocristalinos, tanto antes quanto depois do tratamento térmico. Os fios obtidos pela rota hidrotérmica alcalina de estrutura monoclinica apresentaram os pontos de difração de elétrons referentes aos planos (020), (112) e (204), com direção de crescimento  $[010]$ . Enquanto que os fios tratados termicamente apresentaram os

pontos de difração de elétrons referentes aos planos (040) e (220), com direção de crescimento [010].

ZHANG *et al.* (2014) produziram fitas de  $\text{NaNbO}_3$  pela reação entre 0,2 g de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  e  $\text{NaOH}$  10 M a  $160^\circ\text{C}$  por 6 horas em autoclave, seguida de lavagem com água deionizada, secagem da amostra a  $110^\circ\text{C}$  e tratamento térmico em diferentes temperaturas, variando entre  $300^\circ\text{C}$  e  $650^\circ\text{C}$  por 1 hora. Eles identificaram, por análise de difração de raios X, que as nanofitas sofreram transformação de fase de monoclínica para ortorrômbica perovskita de grupo espacial  $P2_1ma$ , após tratamento térmico na faixa  $450\text{-}650^\circ\text{C}$ . Eles observaram, pela análise da difração de elétrons, que as nanofitas, produzidas via rota hidrotérmica alcalina e submetidas a tratamento térmico a  $450^\circ\text{C}$ , apresentavam os planos cristalinos (010), (011) e (001), e direção de crescimento [001].

Os óxidos mistos alcalinos, conhecidos como niobatos, são de grande interesse científico e tecnológico por apresentarem ótimas propriedades piezo, piro, ferro e fotoelétricas, fotocatalíticas, condução e troca iônica seletiva, além de serem não-tóxicos (WU; LIU; CHEN, 2010). Por isso eles podem ser utilizados em diversas aplicações, como biomateriais, sensores, catalisadores para degradação de poluentes, entre outros.

## 2.5. Perovskitas

As perovskitas são estruturas cristalinas de fórmula geral,  $\text{ABX}_3$ , formadas por um ânion X ( $\text{O}^{2-}$ ,  $\text{F}^-$  ou  $\text{Cl}^-$ ), e dois cátions A e B, que juntos devem somar a carga  $6+$ , podendo ser combinados de algumas formas, como  $\text{A}^{1+}\text{B}^{5+}$ ,  $\text{A}^{2+}\text{B}^{4+}$  ou  $\text{A}^{3+}\text{B}^{3+}$ . O íon A é originado de um metal alcalino ou metal raro rodeado por 12 íons X, enquanto que o B é um metal de transição, rodeado por apenas 6 íons X (Figura 7) (HUANG; YUAN; FENG, 2015).



exemplo. Essas distorções ocorrem pela variação do tamanho dos íons que compõem a estrutura, provocando o deslocamento do octaedro e, conseqüentemente dos íons A.

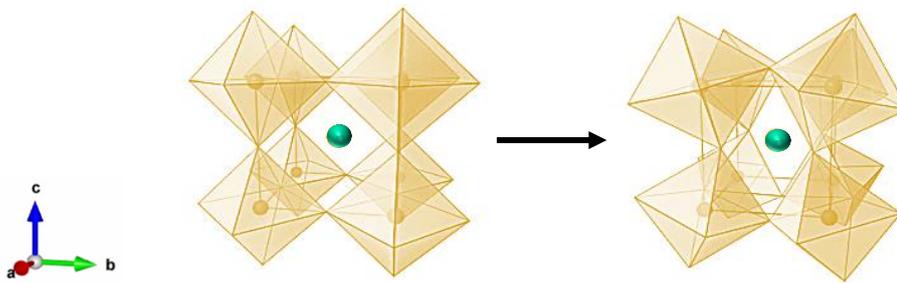
O grau de distorção da estrutura da perovskita pode ser calculado pelo fator de tolerância de Goldschmidt ( $t$ ), com base nos raios iônicos dos elementos que compõem a célula unitária. Essa equação pode ser implementada considerando que todas as ligações da estrutura são iônicas, ou que o sólido é formado majoritariamente por esse tipo de ligação química.

$$t = \frac{r_A + r_X}{\sqrt{2}(r_B + r_X)} \quad (1)$$

onde  $r_A$ ,  $r_B$  e  $r_X$  representam os raios iônicos dos cátions A e B e do ânion X, respectivamente. Geralmente, os valores obtidos variam entre 0,9 e 1,1. Numa perovskita ideal,  $t = 1$ , na qual os cátions A tem raio iônico próximo ao do ânion  $O^{2-}$ , como é o caso do  $SrTiO_3$ , cujos raios iônicos do  $Sr^{2+}$  e do  $O^{2-}$  são 1,44 Å e 1,40 Å, respectivamente. Quando o íon A é menor que o ideal, tem-se  $t < 1$ , fazendo com que a estrutura cúbica sofra uma distorção e transforme-se em uma célula unitária ortorrômbica, enquanto que para A maior que o ideal, tem-se  $t > 1$ , no qual a estrutura sofre distorção de cúbica para tetragonal (JOHNSON; LEMMENS, 2007; LI *et al.*, 2015).

Nas estruturas nas quais as células unitárias são cúbicas ou ortorrômbicas, os octaedros ocupados pelos cátions B, geralmente denominados por  $[BX_6]$ , se conectam pelos vértices.

No caso do  $NaNbO_3$ , os cátions A são representados pelos íons  $Na^+$ , os B pelo  $Nb^{5+}$ , somando assim a carga 6+, e os ânions são representados pelos íons  $O^{2-}$ . Seus raios iônicos são 1,02 Å, 0,48 Å e 1,40 Å, obtendo-se assim um fator de tolerância de 0,91, referente à estrutura ortorrômbica. Sua distorção ocorre pelo deslocamento do octaedro nos eixos b e c (Figura 9) (JOHNSON; LEMMENS, 2007).



**Figura 9 - Distorção da estrutura da perovskita de cúbica para ortorrômbica (Adaptado de LEVY (2005))**

As perovskitas de niobato de sódio são bastante estudadas pelas suas propriedades associadas ao seu interesse tecnológico, como sua piezoelectricidade, e capacidade fotocatalítica (HUANG; YUAN; FENG, 2015). Elas têm sido sintetizadas nas formas de 1D a fim de combinar as suas propriedades ao confinamento dimensional, além de sua anisotropia na nanoescala (GRANGE; DUTTO; RADENOVIC, 2011).

### 2.5.1. SEMICONDUTIVIDADE

Os sólidos podem ser classificados de diversas maneiras, uma delas é segundo sua capacidade de conduzir elétrons. Uma vez que os sólidos são formados pela aproximação de diversos átomos que constituem o material, os níveis eletrônicos discretos encontram-se acoplados no que são chamadas bandas de energia de estados permitidos (Figura 10). Cada banda apresenta uma grande quantidade de estados permitidos, e estas podem estar separadas entre si por uma faixa de energia proibida, sem estados permitidos.

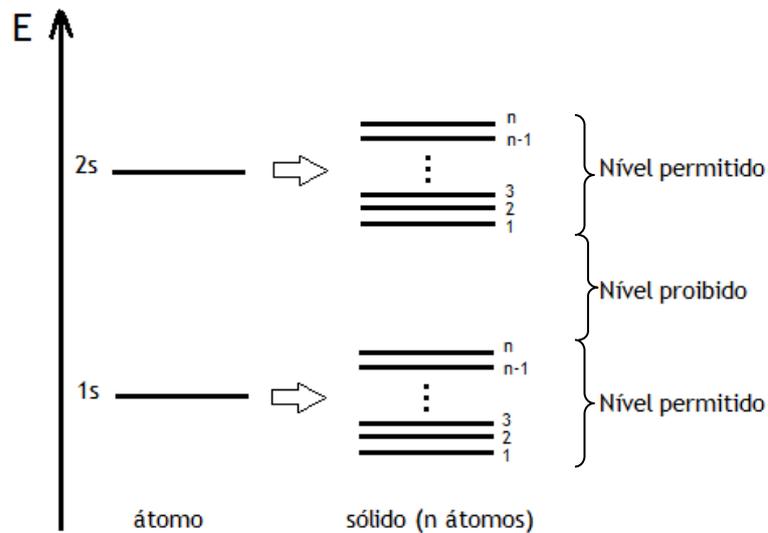


Figura 10 - Transformação dos níveis discretos dos átomos em bandas de energia em sólido

Os materiais ditos semicondutores são considerados uma classe especial dos materiais isolantes, uma vez que apresentam a banda de valência completamente preenchida e a de condução completamente vazia a 0 K, e são incapazes de conduzir eletricidade nessa temperatura. Sua barreira energética ( $E_g$ ), denominada “band gap” ou camada proibida, está na ordem de 0,5 – 3,0 eV, o que permite que ao elevar a temperatura, seja possível ceder energia para os elétrons presentes na banda de valência, além de permitir que eles sejam capazes de superar essa barreira ao fazer a transição entre os níveis permitidos da banda de valência para a de condução (Figura 11). Permitindo assim a condução elétrica pelo material tanto pela banda de condução quanto pela de valência (CALLISTER, 2007; MOURA, 2010).

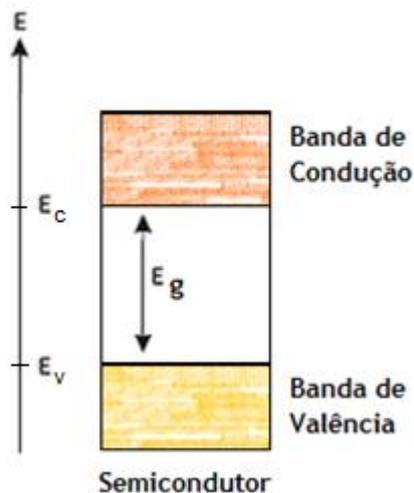


Figura 11 - Ilustração das bandas de energia dos diferentes tipos de sólido (Adaptado de CALLISTER (2007))

A condução elétrica pela estrutura desse tipo material se dá pela movimentação de elétrons pelos níveis permitidos. Esse processo pode ocorrer ou pela presença de elétrons na banda de condução, que a princípio encontra-se completamente vazia, ou pela presença de buracos na banda de valência, que se encontra completamente cheia. Então é necessário que os elétrons, que a princípio se encontram na banda de valência (menos energética) completamente cheia, sejam capazes de transpassar a faixa de energia proibida e atingir um nível permitido na banda de condução (mais energética). Esse processo se dá pela excitação de elétrons causada pela doação de energia para esse elétron, seja na forma de energia térmica ou radiação eletromagnética (MOURA, 2010; SWART, 2008).

A transição eletrônica da banda de valência para a de condução pode ocorrer de duas formas, dependendo do posicionamento dessas bandas entre si. Se as bandas de condução e de valência estão no mesmo momento do cristal, o elétron consegue fazer uma transição direta, ou seja, ele muda de banda e mantém o seu momento. Caso contrário, ele precisa mudar seu momento além de mudar de energia para fazer essa transição, a qual é dita indireta (KITTEL, 2006). Portanto a probabilidade da ocorrência de uma transições eletrônicas de forma direta é muito maior do que as de forma indireta, o que faz com que materiais que tenham esse tipo de comportamento sejam mais desejáveis para aplicações elétricas (HERNÁNDEZ-RAMÍREZ; MEDINA-RAMÍREZ, 2015).

Como o nível eletrônico mais alto da banda de valência é o último preenchido por elétrons, a energia necessária para arrancar um elétron dessa camada pode ser considerada como o potencial de ionização do material. Analogamente, a energia necessária para adicionar um elétron ao nível eletrônico mais baixo, da banda de condução, pode ser relacionada à afinidade desse material por elétrons. A maioria dos semicondutores óxidos de metais de transição apresentam o orbital 2p do oxigênio completamente preenchido, que por sua vez se apresenta como o nível mais alto da banda de valência, enquanto que o orbital d encontra-se vazio, sendo ele o nível mais baixo da banda de condução, sendo observado um grande band gap entre essas duas bandas (XU; SCHOONEN, 2000).

Foi reportado que o  $\text{NaNbO}_3$  pode apresentar a energia de band gap entre 3,0 e 3,5 eV, dependendo da sua estrutura cristalina (GRABOWSKA, 2016), uma vez que pode existir uma pequena diferença entre os band gaps de fases cristalinas distintas (SCANLON *et al.*, 2013). O metal de transição é apresentado como cátion principal, tendo- configuração eletrônica  $d^0$  ( $\text{Nb}^{5+}$ ), cujo orbital d vazio forma o nível vazio da banda de condução e o nível completo da banda de valência é formado pelo orbital O

2p, localizado abaixo de +3,0 eV, se comparado ao eletrodo normal de hidrogênio (NHE) (Figura 12) (ISMAIL; BAHNEMANN, 2014).

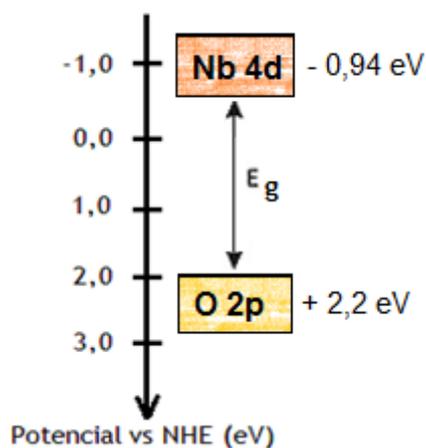


Figura 12 - Diagrama de potencial do niobato de sódio (Adaptado de GRABOWSKA (2016))

Pode existir uma pequena diferença entre os band gaps de fases cristalinas diferentes (SCANLON *et al.*, 2013). Pesquisadores tem buscado estruturas polimorfas dos materiais, procurado aumentar ou diminuir o band gap, a fim de encontrar semicondutores com o band gap ideal para a aplicação desejada, como por exemplo para utilização em fotocatalise (COLMENARES; XU, 2016).

SHI *et al.* (2011) compararam as estruturas de  $\text{NaNbO}_3$  produzidas pela rota hidrotérmica alcalina, uma na forma de fio e outra na de cubo. Ao analisar ambas por espectrofotometria de UV-Vis, observaram que as duas apresentavam band gap em torno de 3,4 eV, considerado que eles são semicondutores do tipo band gap indireto. Além disso, fizeram uma modelagem da estrutura, por teoria funcional da densidade (DFT), na qual observaram que na banda de valência, formada pelo orbital 2p do oxigênio, existia muito mais mobilidade para os elétrons que na camada de condução, formada pelo orbital 4d do Nióbio.

SINGH; KHARE (2017) por sua vez, produziram um filme com os nanofios de  $\text{NaNbO}_3$  sobre quartzo, e observaram que o band gap dessa morfologia era cerca de 3,36 eV, considerado que ele é um semicondutor do tipo band gap direto. Eles também realizaram uma análise de espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS), na qual concluíram que a banda de valência estaria posicionada em 2,56 eV e, conseqüentemente, a de condução estaria em -0,8 eV.

## 2.5.2. FOTOATIVAÇÃO

A fotoativação pode ser descrita como um modo de ativação de um semiconductor, que ocorre pela absorção de fótons. Quando um fóton atinge um semiconductor com energia igual ou superior à sua energia de band gap ( $E_g$ ), ele é absorvido, cedendo sua energia para um elétron ( $e^-$ ) na banda de valência (BV), esse por sua vez é promovido para a banda de condução (BC), deixando assim um buraco ( $h^+$ ) na banda de valência (1) (Figura 13). Tanto o elétron quanto o buraco podem se recombinar voltando ao estado basal (2), ou podem se difundir pelo material até que sejam recombinados com outros buracos e elétrons (3), ou ainda podem chegar à superfície do material e serem transferidos para espécies adsorvidas, receptoras (4) ou doadoras de elétrons (5), respectivamente (Figura 13)(HERRMANN; GUILLARD; PICHAT, 1993; HERRMANN, 1999; NOGUEIRA; JARDIM, 1998).

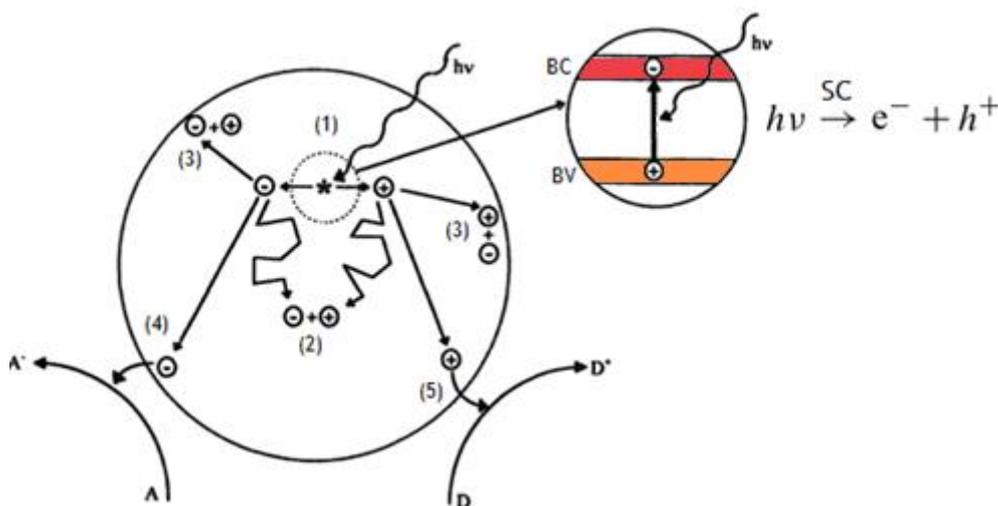


Figura 13 - Esquema da fotocatalise heterogenea (Adaptado de LINSEBIGLER *et al.* (1995))

A fotocatalise heterogenea foi descoberta em 1972, quando Fujishima e Honda observaram a oxidação da água, gerando oxigênio e hidrogênio na presença de partículas suspensas de  $TiO_2$ . Contudo, ela passou a ser pesquisada somente em 1983 por Pruden e Ollis, que utilizaram a suspensão de  $TiO_2$  para degradação de clorofórmio e tricloroetileno, resultando na decomposição dos mesmos em íons inorgânicos (NOGUEIRA; JARDIM, 1998).

De acordo com MILLS; LE HUNTE (1997), a fotocatalise é um processo no qual a luz age como um reagente a ser consumido na reação química, que por sua vez é acelerada por catalisadores. A fotocatalise heterogenea se diferencia das demais

catálises heterogêneas pelo seu modo de ativação, que é dada pela absorção de fótons e não por energia térmica.

Os processos de recombinação do par elétron-buraco e a combinação destes com espécies doadoras e receptoras de elétrons são concorrentes. A eficiência do fotocatalisador está relacionada à sua capacidade de combinar o máximo de elétrons com essas espécies, antes de haver a recombinação, e conseqüentemente a desativação do catalisador (NOGUEIRA; JARDIM, 1998). Foi descoberto que semicondutores que apresentam partículas de pequenas dimensões e alta cristalinidade reduzem a desativação por recombinação do par elétron-buraco gerados pela fotoexcitação (COLMENARES; XU, 2016).

Uma vez que a fotocatalise heterogênea é um processo que ocorre na superfície do semicondutor, dependendo de espécies adsorvidas na mesma (HERRMANN, 1999), é interessante que eles apresentem tanto o máximo de sítios de adsorção possíveis, específicos para as moléculas de interesse, quanto uma grande área superficial. Sólidos com dimensões nanométricas apresentam uma área superficial específica muito superior aos materiais bulk (MOURÃO *et al.*, 2009).

Quando o semicondutor sólido encontra-se em meio líquido ou gasoso, espécies provenientes dessas outras fases são adsorvidas na superfície do material e podem sofrer alterações devido à transferência do elétron ou buraco, gerados pela absorção do fóton. Ao serem modificadas elas podem se tornar íons ou radicais livres que são extremamente reativos. Um exemplo dessas espécies adsorvidas é a água, que quando recombinada com um buraco forma o íon  $H^+$  e o radical livre  $OH^\bullet$ . (MILLS; LE HUNTE, 1997). Segundo CHONG *et al.* (2010), estudos recentes mostram que outros tipos de radicais livres derivados de oxigênio (como  $O_2^\bullet$  e  $HO_2^\bullet$ ) também podem ser formados pela transferência de um elétron e podem ser responsáveis pela degradação de compostos orgânicos juntamente com o  $OH^\bullet$ .

As espécies adsorvidas podem participar de reações de oxidação ou redução, dependendo se doaram um elétron para o semicondutor, ou receberam um elétron do mesmo, respectivamente. Para que essa transferência de elétrons ocorra é necessário que o potencial de oxidação do nível mais baixo da banda de condução seja mais negativo que a energia necessária para a semi-reação de redução, e que o potencial de oxidação do nível do topo da banda de valência seja mais positivo que a energia da semi-reação de oxidação (Figura 14) (ISMAIL; BAHNEMANN, 2014).

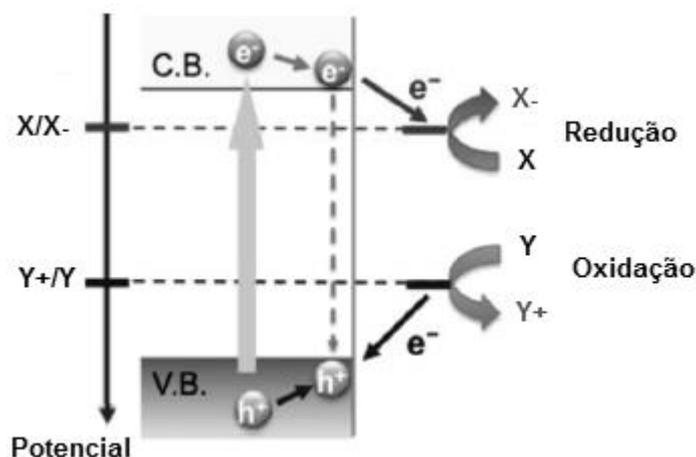


Figura 14 – Direção das transferências de elétrons em reações fotocatalisadas.

Pode-se dizer que as reações de oxidação e redução fazem parte dos processos de fotocatalise. Alguns exemplos dessas reações são a fotodecomposição de moléculas orgânicas e/ou inorgânicas, a fotólise da água nos gases  $H_2$  e  $O_2$ , a fotossíntese de compostos orgânicos a partir de  $CO_2$ , e a fotoredução de  $N_2$  em  $NH_3$  (XU; SCHOONEN, 2000).

Uma forma de identificar as reações que podem ocorrer no meio é investigar os potenciais de oxidação tanto das bandas, de valência e de condução do semiconductor em questão, quanto das semi-reações que envolvem as espécies presentes no meio reacional (Tabela 2) (GRABOWSKA, 2016; KANHERE; CHEN, 2014).

Tabela 4- Potenciais de possíveis semi-reações  
(Adaptado de KANHERE; CHEN (2014))

Semi-reação	Potencial vs NHE (eV)
$CO_2/CO_2^\bullet$	-1,48
$O_2/O_2^\bullet$	-0,26
$CO_2/HCO_2H$	-0,19
$H_2/H_2O$	0,00
$CH_3OH/H^+$	0,12
$CO_2/CH_4$	0,17
$O_2/H_2O$	1,23
$OH/OH^\bullet$	1,70

Levando em consideração as semi-reações da Tabela 4, é possível identificar que todas elas, exceto a formação do radical livre do gás carbônico, podem ocorrer na presença do niobato de sódio descrito por GRABOWSKA (2016). Uma vez que esses potenciais encontram-se acima do nível do Nb 4d e abaixo do O 2p, ou seja, tanto o elétron quanto o buraco foto gerados poderiam ser doados para que as semi-reações ocorressem. O que torna o material promissor para esse tipo de aplicação.

Além disso, vale frisar que os catalisadores baseados em nióbio vêm sendo estudados em seus inúmeros compostos e morfologias, por apresentarem alta estabilidade térmica e química, além de serem atóxicos

Os fotocatalisadores baseados em nióbio vêm sendo estudados desde a década de 70, na composição de diversos catalisadores, em compostos e morfologias variados. Isso se deve à sua alta estabilidade térmica e química, além de serem atóxicos (GUERRERO-PÉREZ; BAÑARES, 2009; LOPES *et al.*, 2015).

Foram encontradas na literatura as atividades fotocatalíticas do niobato de sódio em reações de fotólise de água e fotodegradação de compostos orgânicos. No primeiro caso, o potencial gerado na excitação fotoelétrica permite a geração dos gases O<sub>2</sub> e H<sub>2</sub> pela oxidação da água e pela redução do H<sup>+</sup>, respectivamente (REBER; MEIER, 1984). Já no segundo caso, o potencial gerado na excitação fotoelétrica permite a ocorrência de diversas reações químicas de oxi-redução que levam à cisão das moléculas. Os hidrocarbonetos, tanto lineares quanto aromáticos, formaram CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>O, as moléculas nitrogenadas, NH<sub>4</sub><sup>+</sup> ou NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, as organossulfuradas, íons sulfato, e as organofosforadas, íons fosfato (HERRMANN; GUILLARD; PICHAT, 1993).

SHI *et al.* (2009) testaram a atividade fotocatalítica do NaNbO<sub>3</sub> ortorrômbico com duas morfologias diferentes, o cubo de alguns micrômetros de comprimento e o fio, com cerca de 100 nm de diâmetro e algumas dezenas de micrômetros de comprimento. A atividade fotocatalítica foi analisada pela fotólise da água, medindo-se o desprendimento de H<sub>2</sub> de uma solução CH<sub>3</sub>OH/H<sub>2</sub>O com Platina como cocatalisador, na presença de uma lâmpada de mercúrio de alta pressão de 400W. Eles observaram que os nanofios apresentaram uma taxa de desprendimento de H<sub>2</sub> de 13,5 mmol/h enquanto que os cubos apresentaram apenas 0,9 mmol/h. Esse resultado foi atribuído à maior cristalinidade e maior razão área/volume do niobato de sódio nanométrico comparado ao micrométrico, apresentando maior quantidade de sítios ativos na superfície, além de uma recombinação elétron-buraco reduzida.

LI; LI; WANG (2013) também investigaram o efeito do tamanho do fotocatalisador baseado em NaNbO<sub>3</sub> na atividade fotocatalítica pela degradação do 2-propanol com desprendimento de CO<sub>2</sub>. Para isso foram utilizadas 3 amostras diferentes, os nanofios com diâmetros e 3 (a), 8 (b), 30 (c) e 50nm (d), além do cubo

com dimensões entre 1 e 3  $\mu\text{m}$  (e). Pôde-se observar que a redução do tamanho da partícula mostrou um aumento da atividade fotocatalítica até 30 nm, e tamanhos inferiores a esse mostraram uma piora na atividade, sugerindo que a reação testada é dependente da estrutura do fotocatalisador. O tamanho ótimo de 30 nm mostra ainda que existe uma competição entre os seguintes fatores: área superficial, mudanças na estrutura eletrônica, na densidade de defeitos e na concentração de sítios ativos.

LI *et al.* (2012) investigaram a anisotropia da atividade fotocatalítica no  $\text{NaNbO}_3$ , testando a atividade relativa a diferentes planos cristalinos. Isso foi possível devido à deposição do composto sobre os substratos de  $\text{LaAlO}_3$  (100), (110) e (111) pela técnica de deposição a laser pulsado (PLD). A atividade fotocatalítica foi testada pela degradação de Rodamina B em atmosfera não oxidante (Ar), analisando a concentração do composto orgânico em intervalos de 10 minutos por 1 hora. Eles denotaram a atividade catalítica dos filmes como sendo a razão da concentração medida pela concentração inicial, obtendo 0,48 para (100), 0,38 para (110) e 0,28 para (111). Isso demonstra que existe de fato uma anisotropia da atividade catalítica, e que o plano (111) se mostra como o mais ativo entre os planos testados, seguido pelo (110) e por fim o (100). Esse resultado foi atribuído à maior quantidade de radicais  $\text{OH}\cdot$  gerados pela interação com buracos ( $\text{h}^+$ ) no plano (111) comparado aos outros.

LIU *et al.* (2017) compararam a atividade fotocatalítica das duas morfologias de  $\text{NaNbO}_3$ , nas reações de fotólise da água e degradação de Rodamina B, ao serem irradiadas por uma lâmpada de xenônio de 300 W. Para a primeira reação eles utilizaram 100 mL de uma mistura de 80%<sub>v</sub> de água e 20%<sub>v</sub> de metanol, com 100 mg de fotocatalisador e mediram a quantidade liberada de  $\text{H}_2$ . Na segunda reação, eles utilizaram 100 mL de uma solução de Rodamina B com concentração de 10 mg/mL e 100 mg de fotocatalisador, e a concentração do corante foi analisada por espectrofotometria de UV-Vis. Na primeira reação os fios apresentaram uma liberação de  $\text{H}_2$  de 3,2  $\mu\text{mol/h}$ , enquanto os cubos de apenas 0,5  $\mu\text{mol/h}$ . Na segunda reação, foi calculada a taxa de reação de degradação do corante para as duas morfologias, que apresentaram os valores de 0,003/min, para os nanofios, e 0,00016/min para os nanocubos. Eles observaram que os nanofios apresentavam maior atividade fotocatalítica que os cubos em ambas as reações, e eles atribuem esse fato à melhor separação dos pares elétron-buraco na morfologia de nanofio.

De acordo com LOPES *et al.* (2015), o pó disperso pode formar uma suspensão coloidal estável em meio aquoso, dificultando a sua separação após o tratamento, e essa tem sido uma das complicações de se utilizar nanopartículas na purificação de água, devido à dificuldade de separação delas da água após o tratamento (CHONG *et al.*, 2010). Esse fato traz interesse à pesquisa de

semicondutores nanométricos imobilizados num suporte, a fim de facilitar sua recuperação no fim do processo e permitir sua reutilização (LOPES *et al.*, 2015).

### 2.5.3. PIEZOELETRICIDADE

A piezoeletricidade é uma propriedade de materiais anisotrópicos, que não apresentam centro de simetria. Ela é definida como sendo um acoplamento eletromecânico, o qual é evidenciado quando o material é submetido a uma tensão ou compressão e ele se polariza, ou quando ele é submetido a um campo elétrico aplicado e se deforma. Esses dois comportamentos são conhecidos como efeito direto e indireto, respectivamente. Eles são proporcionais aos seus estímulos e reversíveis, ou seja, o cristal volta ao seu formato inicial ou a sua carga nula ao interromper o campo elétrico ou a força que estava sendo aplicada no piezoelétrico (JAFFE; COOK JR.; JAFFE, 1971; JENKINS *et al.*, 2015; LI, *et al.*, 2015).

Ao se polarizar, as cargas positivas se deslocam em relação às negativas, gerando dipolos no interior do material e polarizando a rede cristalina enquanto o estímulo se mantiver (JENKINS *et al.* 2015; LI *et al.* 2015). Essa direção de polarização geralmente é definida para cada tipo de estrutura cristalina, não-simétrica. Alguns exemplos de direção relacionados à estrutura são a direção [100] para a estrutura tetragonal, [111] para a romboédrica e [110] para a ortorrômbica (LI *et al.*, 2015). Por outro lado, a direção em que ocorre a deformação da estrutura depende da direção em que o campo está sendo aplicado, mas a magnitude desse fenômeno vai depender apenas do material.

A magnitude da reação do piezoelétrico frente ao estímulo externo está relacionada a sua constante de proporcionalidade ( $d$ ), também conhecida como constante piezoelétrica (JAFFE; COOK JR.; JAFFE, 1971).

$$d = \frac{D}{T} = \frac{S}{E} \quad (1)$$

onde  $D$  é o deslocamento dielétrico (carga por unidade de área),  $T$  é a tensão,  $S$  é a deformação e  $E$  é o campo elétrico. Assim,  $d$  pode ser expresso por coulombs/Newton (C/N) ou metros/Volt (m/V), dependendo se está sendo considerado o efeito direto ou o indireto, respectivamente.

O material piezoelétrico mais utilizado atualmente em sensores e outros dispositivos eletrônicos é o titanato zirconato de chumbo (PZT), porém esses

dispositivos apresentam mais de 60% em peso de chumbo, que por sua vez é altamente tóxico. Por isso, existe um grande esforço para substituí-lo por outros materiais que além de não tóxicos sejam ambientalmente amigáveis (SAITO *et al.*, 2004).

O niobato de sódio apresenta duas estruturas ortorrômbicas estáveis a temperatura ambiente, que se diferenciam tanto pelo grupo espacial quanto pela propriedade piezoelétrica. O material cujo grupo espacial é  $P2_1ma$  não possui centro de simetria, sendo reportado a presença de piezoelectricidade, enquanto que o  $Pbma$  não (JAFFE; COOK JR.; JAFFE, 1971; JI *et al.*, 2014; JUNG *et al.*, 2011; SINGH; KHARE, 2017).

A fase de grupo espacial  $Pbma$  é dita antiferroelétrica, pois sua célula unitária apresenta dimensão correspondente a um múltiplo de uma subcélula polarizável. Essas subcélulas polarizáveis adjacentes se polarizam em direções contrárias, fazendo com que o material como um todo tenha centro de simetria, e conseqüentemente, polarização nula da rede. No caso específico que está sendo tratado, a subcélula tem a dimensão da célula unitária da perovskita cúbica, referente a fase U, de  $a = 3,95 \text{ \AA}$ , e a célula unitária da fase P, em questão, corresponde a  $\sqrt{2}a \times \sqrt{2}a \times 4a$  (JABAROV *et al.*, 2012).

Alguns autores sugerem que o  $\text{NaNbO}_3$  micrométrico apresenta o grupo espacial  $Pbma$ , porém sua forma submicrométrica apresenta o grupo espacial  $P2_1ma$  e portanto é piezoelétrica (JI *et al.* 2014; JUNG *et al.* 2011; SINGH; KHARE 2017).

KE *et al.* (2008) dispersaram nanofios de  $\text{NaNbO}_3$  (produzidos via rota hidrotérmica alcalina a partir de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  e tratados termicamente a  $400^\circ\text{C}$ ) em um filme de ouro e os analisaram em Microscópio de Piezoresposta. Eles analisaram dois nanofios individualmente, um de 100 nm de diâmetro e 120 nm de extensão e outro de 200 nm e 80 nm de extensão, obtendo os coeficientes de piezoelectricidade (d) de 0,95 pm/V para o nanofio de maior diâmetro e de 4,26 pm/V para o de menor diâmetro. Eles acreditam que os valores foram baixos por terem aplicado o campo elétrico em uma direção não favorável dos nanofios, podendo atingir valores maiores aplicando o campo elétrico em direções mais favoráveis. Para explicar a diferença de coeficiente entre os nanofios testados, eles supõem que nanofios com maior razão de aspecto tendem a vibrar com mais facilidade quando expostos a um campo elétrico.

JUNG *et al.* (2011) produziram um compósito de matriz polimérica de PDMS com carga de nanofios de  $\text{NaNbO}_3$  com diâmetros de cerca de 200 nm (produzidos

via rota hidrotérmica alcalina a partir de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  e tratados termicamente a  $600^\circ\text{C}$ ), na proporção 100:1. O compósito foi recoberto por filmes de Au/Cr em cima e embaixo, sendo utilizados como eletrodos de contato, adicionando posteriormente uma camada de poliestireno para auxiliar na compressão do sistema ao ser dobrado. Eles conseguiram medir a voltagem produzida quando o sistema era dobrado, que atingiu 3,2V, para uma compressão de 0,23%.

Ji *et al.* (2014) fizeram a análise de microscopia por piezoresposta (PFM) aplicando uma rampa de voltagem, de -10 V a 10 V, entre a ponta de prova e a amostra. Eles notaram que os nanofios de  $\text{NaNbO}_3$ , produzidos pelo tratamento térmico dos nanofios de  $\text{Na}_2\text{Nb}_2\text{O}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , apresentavam curvas de amplitude e de fase características de materiais ferroelétricos, enquanto que os cubos micrométricos, produzidos pelo tempo mais prolongado da rota hidrotérmica alcalina, não apresentaram as mesmas características. Evidenciando assim as diferentes fases cristalinas dessas duas morfologias do niobato de sódio.

BESSAGUET *et al.* (2017) produziram um compósito de PEEK como matriz polimérica e cubos de  $\text{NaNbO}_3$  (produzidos por rota hidrotérmica alcalina a partir de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  e tratados termicamente a  $600^\circ\text{C}$ ) com frações volumétricas de 3 a 30%. As amostras foram previamente submetidas a um campo elétrico de 12 kV/mm por 15 minutos, a  $180^\circ\text{C}$ . O coeficiente  $d$  das amostras foi medido com um piezômetro com uma frequência de 110 Hz e força de 0,25N, 24 horas após a polarização. O maior  $d$  obtido foi de 0,5 pC/N para o compósito de 30% de fração volumétrica de carga.

SINGH; KHARE (2017) produziram um filme formado por nanoestruturas de  $\text{NaNbO}_3$ , sobre substrato de ITO/PET. Eles determinaram o coeficiente piezoelétrico ( $d_{33}$ ) desse material pela técnica de microscopia de piezoresposta, aplicando uma rampa de voltagem de -8 V a 8 V, encontrando o valor de cerca de 52,5 pm/V.

## 2.6. Piezofototrônica

### 2.6.1. DEFINIÇÃO

A piezofototrônica é uma nova área de pesquisa, que foi iniciada por Wang em 2010. Ela se baseia no acoplamento de três propriedades, piezoelectricidade, semicondutividade e fotoativação, presentes em materiais cristalinos sem centro de simetria. A combinação dessas três propriedades permite o controle da geração de

pares elétron-buraco, o transporte deles para a superfície e a diminuição da sua recombinação no interior do material. Isso ocorre uma vez que ao aplicar algum tipo de força sobre o material, como um ultrassom, ele será polarizado pelo acoplamento eletromecânico, deixando sua rede cristalina e sua superfície carregada positiva e negativamente. Ao incidir luz com energia igual ou superior ao band gap do material, necessária para que haja a excitação do elétron da banda de valência para a de condução, tem-se a formação do par elétron-buraco, que vai tender a se mover para a superfície do material, devido à polarização da estrutura, impedindo a sua recombinação.

Esse fenômeno denominado efeito piezofototrônico apresenta grande potencial para o desenvolvimento de novos dispositivos, como células solares, fotodetectores, além de fotocatalisadores (HU; PAN; WANG, 2017; WANG, 2010).

Dispositivos formados por um único nanofio concede bastante sensibilidade, contudo dispositivos formados por muitos nanofios ordenados concede robustez e estabilidade ao dispositivo, devido à redundância de muitos fios

## 2.6.2. APLICAÇÃO

O material que tem sido mais estudado para esse fim são os nanofios de ZnO, pois apresentam baixo custo de síntese. Porém esse material não apresenta boa estabilidade química em meios ácidos ou básicos, o que favorece novas oportunidades de pesquisa para outros materiais mais estáveis quimicamente, como é o caso dos nanofios de  $\text{NaNbO}_3$ .

Os nanofios de  $\text{NaNbO}_3$  foram avaliados quanto ao seu efeito piezofototrônico, pela análise da sua atividade fotocatalítica acoplada a sua capacidade piezoelétrica. Para isso foram feitos dois tipos de experimentos sob diferentes condições, variando a radiação incidida, com e sem radiação UV (intensidade de  $100 \text{ mW/cm}^2$ ), e variando o estímulo mecânico, com agitação mecânica ou ultrassom ( $100\text{W}, 40 \text{ kHz}$ ).

O primeiro experimento foi a fotodegradação de um corante orgânico. Os autores utilizaram  $250 \text{ mL}$  de azul de metileno  $10^{-5} \text{ M}$  e  $100 \text{ mg}$  de nanofios, avaliando a degradação do composto orgânico por espectrofotometria de UV-Vis com um tempo de ensaio de 3 horas, o resultado obtido foi expresso pela razão da concentração final/inicial ( $C/C_0$ ). Eles observaram que os valores obtidos foram de aproximadamente 0,95 para o experimento sem luz e com agitação mecânica, 0,8 para experimento sem

luz com ultrassom, 0,5 com luz e agitação mecânica, e 0,25 com luz e ultrassom, mostrando assim um aumento da atividade fotocatalítica de cerca de 115% devido ao efeito piezofototrónico.

O segundo experimento foi de fotólise da água, onde foi feito um filme com os nanofios dispersos em etanol, pela técnica de spray coating, recobrando um substrato formado por óxido de índio dopado com estanho (ITO), sobre politereftalado de etileno (PET). Esse material foi usado como um eletrodo de trabalho, enquanto que um fio de platina e um eletrodo de Ag/AgCl foram usados como contra-eletrodo e eletrodo de referência, respectivamente, além de utilizarem uma solução de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  como eletrólito. A atividade fotoeletroquímica foi medida pela corrente gerada para cada condição de análise, numa taxa de varredura de 10 mV/s e com uma faixa de frequência de 0,1 a 10 Hz. Foi observado então que as fotocorrentes geradas aumentaram de 0,78 mA/cm<sup>2</sup> para 1,02 mA/cm<sup>2</sup> com a aplicação do ultrassom no sistema.

Ambos os experimentos mostraram aumento da atividade com incidência de radiação e ultrassom, proporcionada pela separação de carreadores de carga promovida pela polarização gerada pelo piezopotencial. Esses experimentos demonstram que os nanofios de  $\text{NaNbO}_3$  são um material promissor para aplicações que necessitem do efeito piezofototrónico (SINGH; KHARE, 2017).

# CAPÍTULO 3

## OBJETIVOS

### 3.1. Objetivo Geral

Correlacionar as condições de síntese, via rota hidrotérmica alcalina, e a microestrutura do niobato de sódio 1D, crescido sobre placas de nióbio.

### 3.2. Objetivos Específicos

- Sintetizar nanofios de niobato de sódio, pela rota hidrotérmica alcalina, a partir de placas de nióbio metálico;
- Analisar a influência das condições de síntese no produto formado;
- Caracterizar a estrutura cristalina por difração de raios X e difração de elétrons;
- Caracterizar a morfologia por microscopias eletrônicas de varredura e de transmissão;
- Analisar o crescimento dos fios a partir da placa de Nb;
- Analisar a interface entre a placa de nióbio metálico e os fios formados na sua superfície.

# CAPÍTULO 4

## METODOLOGIA

### 4.1. Materiais Precursores

O óxido de nióbio foi cedido pela CBMM na sua forma amorfa. O nióbio metálico foi cedido pela CBMM com grau de pureza de 99,9%. Ele foi submetido à laminação à frio até atingir a espessura de cerca de 3 mm. Depois de laminado, ele foi cortado em placas quadradas com dimensões de 1,0 cm x 1,0 cm e lixadas com a sequência crescente de lixas d'água de granulometrias 220, 400, 600, 1200, com o auxílio de uma lixadeira. Por fim, as placas foram lavadas com água destilada em ultrassom por 30 minutos e secas ao ar.

### 4.2. Síntese do Niobato de Sódio

#### 4.2.1. TESTES PRELIMINARES

Inicialmente foram sintetizados niobatos por via hidrotérmica usando dois tipos de precursores, o pó de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  e placas de nióbio metálico. O niobato de sódio produzido a partir do óxido é mais conhecido na literatura e foi utilizado para comparação com o material crescido sobre placa de nióbio. Os testes preliminares do material crescido sobre a placa foram feitos para possibilitar a determinar as condições de síntese utilizadas no planejamento estatístico.

No primeiro caso, 3,0g de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  foram colocados num recipiente de teflon próprio para a autoclave, juntamente com 180 mL de NaOH 10 M, o qual foi inserido na autoclave BR 500 – Berghof, programada para manter o sistema a 180°C, sob agitação de 300 rpm. Foram testados dois tempos reacionais para a síntese do niobato de sódio em forma de pó a partir do óxido de nióbio, 2 e 3 horas, a fim de adequar o sistema do laboratório para a obtenção dos fios de estrutura monoclinica e não os cubos de estrutura ortorrômbica, como descrito por ZHU *et al.* (2006). Após a síntese, a amostra foi submetida a tratamento térmico em forno convencional (AN1509 – Analogica Instrumentação e Controle) a 600°C por 4 horas.

Além da síntese dos niobatos a partir do pó de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  também foram realizados testes preliminares da síntese do niobato de sódio sobre a placa, via rota hidrotérmica alcalina, foram feitos utilizando-se as condições descritas por WANG *et al.* (2008), onde foram adicionadas 4 placas de Nb com dimensões 1,0 x 1,0 x 0,03 cm, previamente lixadas, no fundo do recipiente de teflon juntamente com 180 mL de NaOH 0,5 M, o qual foi inserido na autoclave programada para manter o sistema a 80°C por 24 horas, sem agitação. Após o término do tempo de reação, as amostras foram lavadas 4 vezes com água destilada, descartando o sobrenadante. Em seguida foram secas em estufa Luferco sobre um vidro de relógio a 100 °C por cerca de 3 horas. O tratamento térmico das amostras foi feito em forno convencional a 600°C por 4 horas.

#### 4.2.2. PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL

Foi criado um planejamento de experimentos para a identificação do efeito das variáveis de síntese na formação das camadas de niobato a partir da placa de nióbio metálico, via rota hidrotérmica alcalina. Para isso, foi feito o planejamento fatorial completo  $2^3$ , composto por 3 fatores com dois níveis cada, totalizando 8 corridas. Esse tipo de planejamento de experimentos permite a análise da influência dos fatores e da combinação deles no resultado do experimento. O planejamento fatorial completo  $2^3$  pode ser visualizado na forma geométrica, como um cubo (Figura 15) ou na forma de tabela, com a notação geométrica para os dois níveis de cada fator (

Tabela 5). Os tratamentos analisados referem-se aos efeitos principais relacionados aos fatores escolhidos individualmente (a, b e c), e aos efeitos de interação entre dois ou mais fatores (ab, ac, bc e abc).

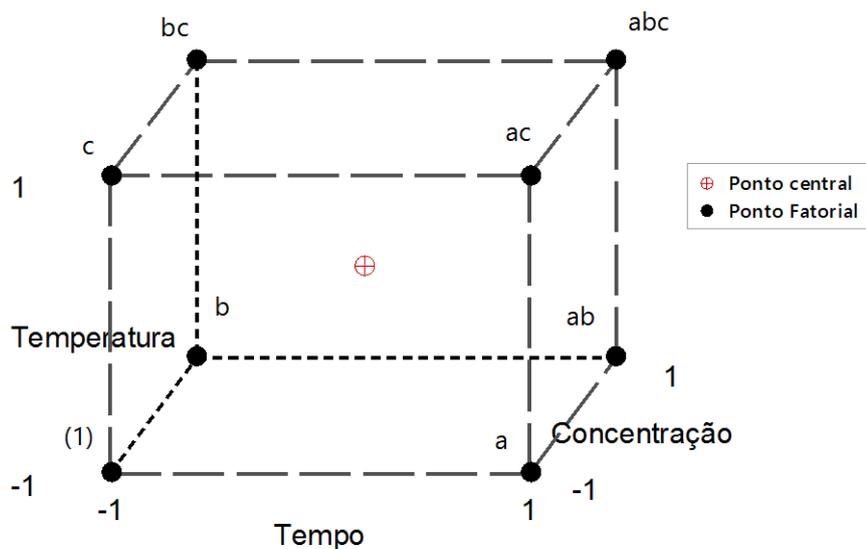


Figura 15 - Gráfico de cubo do planejamento fatorial  $2^3$ , mostrando os níveis de cada um dos 3 fatores e os tratamentos analisados

Tabela 5 - planejamento Fatorial  $2^3$

Corrida	Fator			Tratamento
	A	B	C	
1	-	-	-	(1)
2	+	-	-	a
3	-	+	-	b
4	+	+	-	ab
5	-	-	+	c
6	+	-	+	ac
7	-	+	+	bc
8	+	+	+	abc

Os fatores foram escolhidos de acordo com GRANGE *et al.* (2011), de forma que fosse possível definir os níveis máximo e mínimo para cada um deles. Eles foram tempo de síntese, temperatura e concentração da base ([NaOH]) (Tabela 6), cujos níveis máximo e mínimo escolhidos foram 36 e 12 horas para o tempo de síntese, 120°C e 40°C, para a temperatura, e 0,75 M e 0,25 M, para a concentração de NaOH. Também foram adicionados três pontos centrais no planejamento, sendo eles definidos pelas condições 24 horas, 80°C e 0,5 M. Os níveis máximo e mínimo foram codificados como + e -, respectivamente, e o central como sendo 0.

**Tabela 6 - Codificação dos fatores do planejamento fatorial 2<sup>3</sup>**

Fator	Nome	Níveis		
		Inferior (-)	Central (0)	Superior (+)
A	Tempo (h)	12	24	36
B	Temperatura (°C)	40	80	120
C	Concentração (M)	0,25	0,50	0,75

O planejamento utilizado foi balanceado, ou seja, foram feitas o mesmo número de réplicas para cada condição. Além disso, as corridas foram aleatorizadas a fim de impedir o surgimento de erros que não estivessem relacionados às variáveis escolhidas (Tabela 7). Não foram utilizadas réplicas, porém foram feitos 3 pontos centrais e obtidos 5 pontos de cada uma das corridas, consideradas como réplicas para a análise do planejamento fatorial, a fim de permitir o estudo estatístico dos resultados obtidos. A espessura da camada de niobato de sódio foi considerada como variável resposta quantitativa.

**Tabela 7 - Planejamento 2<sup>3</sup> aleatorizado**

Ensaio	Ordem	A	B	C
1	4	-	-	-
2	7	+	-	-
3	5	-	+	-
4	3	+	+	-
5	1	-	-	+
6	8	+	-	+
7	6	-	+	+
8	11	+	+	+
9	2	0	0	0
10	9	0	0	0
11	10	0	0	0

As amostras provenientes do planejamento experimental seguiram o protocolo de pós-síntese dos testes preliminares, sendo lavadas 4 vezes em água destilada, seca em estufa a 100°C por 1 hora e tratadas termicamente. Como o tratamento dos testes preliminares levou à ocorrência do craquelamento da camada de niobato de sódio formada e desprendimento da mesma, o tratamento térmico foi feito em forno à

vácuo VITA VACUMAT 40T a 500°C por 15 minutos. Essa escolha foi feita com base no estudo de Jung *et al.* (2012) que mostrou que a mudança de fase do niobato de sódio monoclinico para o ortorrômbico ocorre completamente a 500°C em 12 minutos.

As amostras foram caracterizadas pelas técnicas descritas a seguir.

## 4.3. Caracterização

### 4.3.1. Difração de Raios X

A fim de identificar as fases cristalinas das amostras, as análises de difração foram feitas em equipamento D8 Discover-Bruker (Laboratório Multiusuário) com fonte de cobre ( $\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$ ), no modo 2Theta, com ângulo da fonte fixo em 6°. O ângulo do detector variou de 6 – 90 °, com incremento de 0,05 ° e tempo de contagem de 1 segundo para cada passo. Todas as análises foram feitas com a inserção de um aparato, denominado *faca*, no equipamento, para impedir a detecção dos raios X espalhados pelo ar, observados em baixos ângulos. Para a identificação das fases presentes nas amostras, os difratogramas experimentais foram comparados com as simulações dos difratogramas obtidos com os arquivos .cif, dos possíveis compostos químicos que podem ser encontrados nas amostras. As simulações dos difratogramas teóricos foram obtidas na base de dados “Inorganic Crystal Structure Database” (ICSD), onde podem ser encontradas pelo seu código de identificação, denominado “ICSD Collection Code” ou pelas fichas PDF das estruturas. Os códigos de identificação do ICSD que foram utilizados foram 76011 para o Nb, 55415 para o  $\text{Na}_2\text{Nb}_2\text{O}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , 39624 para  $\text{NaNbO}_3$ . Para o  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  foi utilizada ficha JCPDS com código de identificação 28 – 0317, uma vez que sua estrutura não foi encontrada no banco de dados ICSD.

### 4.3.2. Microscopia Eletrônica de Varredura

A fim de caracterizar a topografia das amostras, a microscopia eletrônica de varredura (MEV) foi realizada nos equipamentos Versa 3D Dual Beam - FEI e VEGA 3 TESCAN (Núcleo de Microscopia Eletrônica da COPPE) com voltagem de 10 kV, spotsize 4.0 e alto vácuo. Não foi feita deposição de ouro nas amostras, a fim de permitir a análise de espectroscopia de energia dispersiva (EDS) quando necessário, uma vez que os picos de Nb e Au encontram-se na mesma região.

A superfície das amostras, produzidas por rota hidrotérmica alcalina, foram analisadas no microscópio eletrônico de varredura, no modo de detecção de elétrons secundários, a fim de observar a formação dos fios de niobato de sódio sobre as placas. Foram avaliadas também, as seções transversais das amostras obtidas, a fim de se medir a espessura da camada de niobato de sódio formada, em cada condição de síntese, e para avaliar se após o crescimento dos fios de niobato, a camada de óxido de nióbio sobre a placa permaneceria. Para garantir melhor resolução das imagens de seção transversal, foram feitas eletromicrografias utilizando-se o detector de elétrons secundários, e para obter um contraste de fase entre a placa de nióbio metálico e as camadas de óxido de nióbio e de niobato de sódio, foram feitas eletromicrografias utilizando-se o detector de elétrons retroespalhados,

As seções transversais das amostras foram feitas com feixe de íons focalizados (FIB) no microscópio Versa 3D Dual Beam - FEI, utilizando-se feixe de íons de gálio, com voltagem de 30 kV. Os cortes nas amostras foram feitos em duas etapas, a primeira foi feita pelo modo “Regular Cross Section”, onde foram definidas as dimensões de corte de 10 x 20  $\mu\text{m}$  com 3  $\mu\text{m}$  de profundidade, utilizando-se 3 nA de corrente, a segunda foi feita no modo “Cleanning Cross Section”, onde as dimensões de corte foram definidas por 10 x 1,5  $\mu\text{m}$  com 4  $\mu\text{m}$  de profundidade, utilizando-se 0,5 nA de corrente.

### 4.3.3. Microscopia Eletrônica de Transmissão

A fim de analisar a morfologia das amostras com maior detalhamento e identificar a direção cristalográfica de crescimento dos nanofios, as amostras foram preparadas pela dispersão das mesmas em um béquer de 50 mL contendo etanol P.A., submetido a ultrassom por 30 minutos, e gotejadas sobre a grade de cobre com recobrimento de carbono, com o auxílio de uma micropipeta volumétrica. As amostras, nas quais as nanoestruturas foram crescidas sobre a placa de nióbio, foram raspadas da superfície com o auxílio de um bisturi.

A análise de microscopia eletrônica de transmissão (MET) foi executada nos equipamentos Titan G2 80-200 - FEI (Núcleo de Microscopia Eletrônica da COPPE) e JEM 2010 – JEOL (Laboratório de Microscopia Eletrônica de Varredura e Transmissão do IME) com 200 kV no modo TEM para obtenção de imagens dos nanofios, medição de seu diâmetro e obtenção da difração de elétrons para identificação da direção de crescimento dos fios. As micrografias foram analisadas nos softwares TIA e Digital

Micrograph. Para auxiliar a indexação das figuras de difração de elétrons foram utilizados os softwares CrystalMaker e SingleCrystal Software Ltd, para a simulação dos padrões de difração das amostras, a partir dos mesmos arquivos .cif obtidos na base de dados ICSD.

#### 4.3.4. Espectroscopia de Refletância Difusiva

A fim de definir os band gaps das amostras, a espectroscopia de refletância difusiva foi feita em equipamento Evolution 300 UV-Vis - Thermo (Laboratório de Caracterização de Superfícies - METALMAT/COPPE). A análise foi feita com lâmpada de Xenônio, com varredura de comprimento de onda entre 200 e 800 nm, no modo reflectância. Com os dados obtidos, aplicou-se a função de Kubelka - Munk (2) (LÓPEZ E GÓMEZ, 2012).

$$F(R) = \frac{(1 - R^2)}{2R} \quad (2)$$

onde R corresponde à refletância difusa.

Para traçar o gráfico de Tauc (Figura 16), multiplicou-se a função de Kubelka - Munk pela constante de planck (h) e pela frequência da luz ( $\nu$ ), elevando tudo por n. O valor de n está relacionado ao tipo de semicondutor, sendo  $\frac{1}{2}$  para semicondutor de band gap indireto e 2 para direto.

Por fim, o valor do band gap pode ser estimado pela interceptação entre o prolongamento da reta, tangente à curva, e o eixo x.

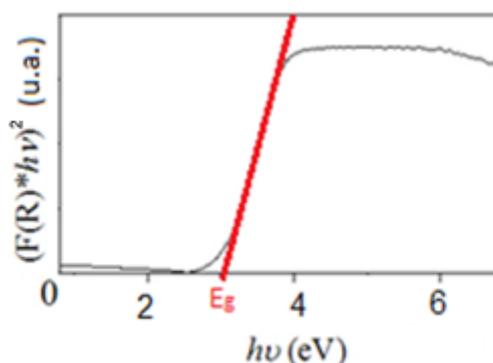


Figura 16 - Estimativa do band gap pelo gráfico de Tauc

### 4.3.5. Análise Estatística

As amostras provenientes de cada ensaio foram cortadas com feixe de íons focalizado, no Microscópio Dual Beam, e suas micrografias foram obtidas com feixe de elétrons com 10 keV, e aumentos de 20000x. Foram feitas cinco medidas de espessura da camada de niobato de sódio de cada uma das amostras, utilizando-se o software ImageJ, e estas foram utilizadas como réplicas de cada condição do planejamento fatorial. A análise do planejamento foi realizada no software Minitab® 18.

# CAPÍTULO 5

## RESULTADOS

### 5.1. Testes Preliminares

As amostras provenientes da reação do pó de óxido de Nióbio foram submetidas a difração de raios-X no modo  $\theta$ - $2\theta$ . Pela comparação dos difratogramas obtidos utilizando os arquivos .cif obtidos no ICDS, foi possível identificar que a amostra de 2 horas corresponde à estrutura monoclinica, com parâmetros de rede  $a = 17,114 \text{ \AA}$ ,  $b = 5,0527 \text{ \AA}$ ,  $c = 16,5587 \text{ \AA}$ ,  $\beta = 113,947^\circ$ , grupo espacial C2/c (CIF: 55415) característicos do composto  $\text{Na}_2\text{Nb}_2\text{O}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (Figura 17).

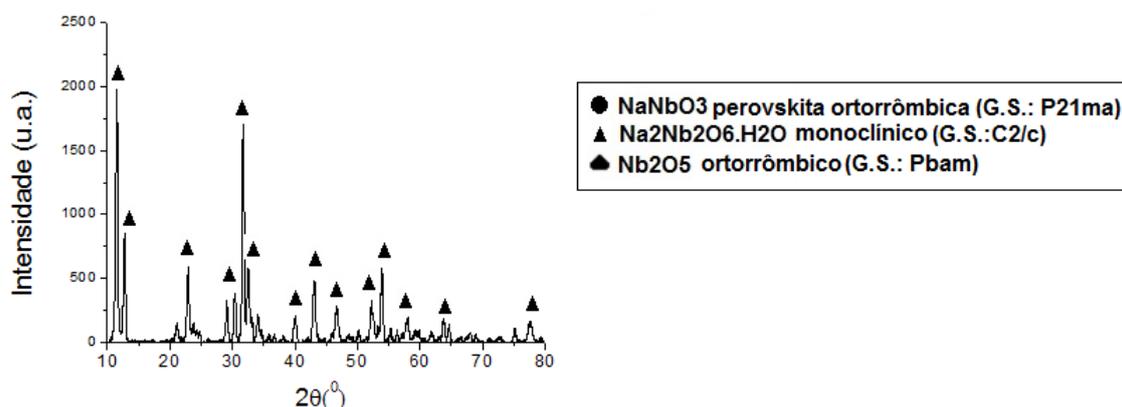


Figura 17 - Difratograma do niobato de sódio produzido a partir do óxido de nióbio após o tratamento hidrotérmico por 2 horas

A amostra de 3 horas por sua vez, apresentou uma mistura entre a estrutura monoclinica descrita acima e a ortorrômbica, com parâmetros de rede  $a = 5,5682 \text{ \AA}$ ,  $b = 15,5180 \text{ \AA}$  e  $c = 5,5052 \text{ \AA}$ , de grupo espacial Pbam (CIF: 39624), característico do composto  $\text{NaNbO}_3$  com morfologia cúbica (Figura 18). Portanto, foi definido que o tempo reacional de 2 horas seria o ideal para obtenção dos fios monoclinicos apenas.

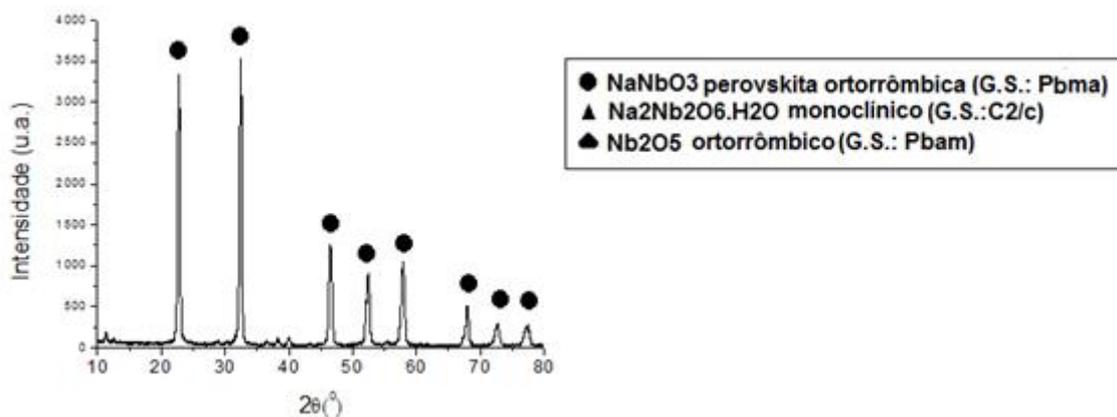


Figura 18 - Difratoograma do niobato de sódio produzido a partir do óxido de nióbio após o tratamento hidrotérmico por 3 horas

A amostra de 2 horas após o tratamento térmico apresentou um padrão de difração correspondente à estrutura ortorrômbica apenas (Figura 19), mostrando assim que a mudança de fase pode ocorrer tanto com o aumento do tempo reacional quanto por tratamento térmico posterior.

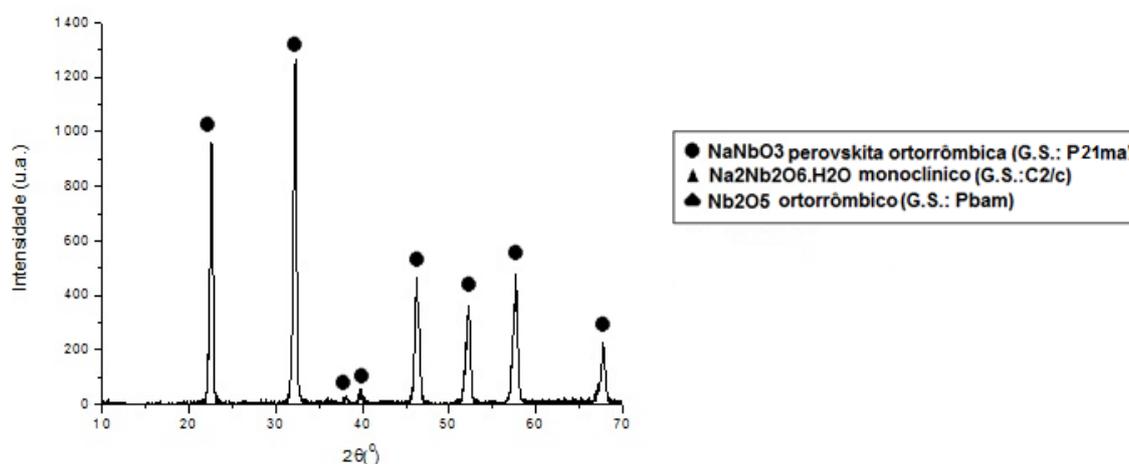


Figura 19 - Difratoograma do niobato de sódio produzido a partir do óxido de nióbio após o tratamento hidrotérmico por 2 horas, após tratamento térmico

As imagens da amostra de pó sintetizada em 2 horas mostraram a morfologia de fio com diâmetros variando em torno de 100 nm (Figura 20 (a)), como era o esperado para a estrutura monoclinica. A amostra de pó sintetizada em 3 horas apresentou um resquício dos fios monoclinicos, mas predominantemente a morfologia cúbica com dimensões micrométricas, confirmando o resultado da difração de raios X que mostrava uma mistura entre as fases monoclinica e ortorrômbica (Figura 20 (b)). Ambas as morfologias encontradas estão de acordo com o que foi reportado pelos autores (JUNG, *et al.*, 2012; XU *et al.*, 2004; YU *et al.*, 2012; ZHU *et al.*, 2006).

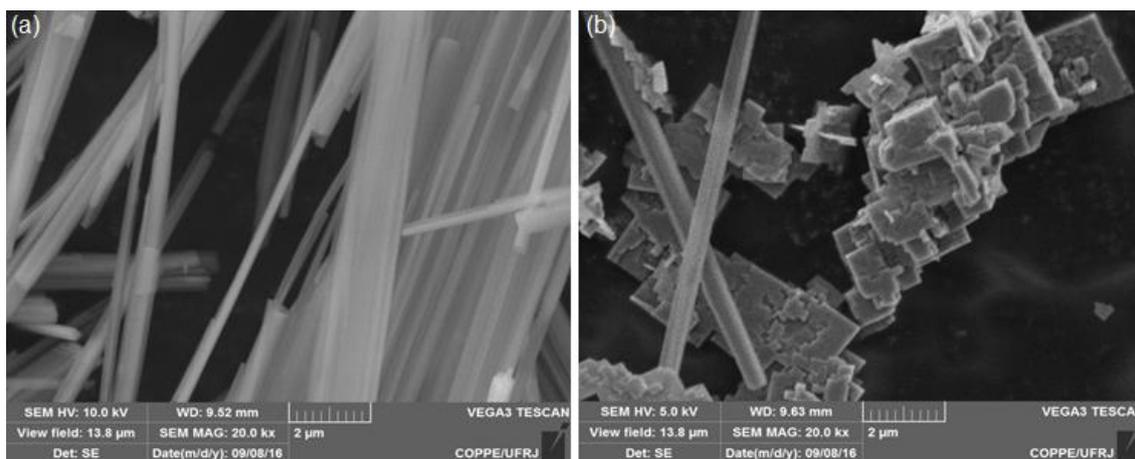


Figura 20 – Imagens de MEV das amostras produzidas por síntese hidrotérmica, a partir do óxido de nióbio, por 2 horas (a), e 3 horas (b)

A amostra de pó sintetizada em 2 horas após ser tratada termicamente apesar de ter mudado de estrutura cristalina, manteve a morfologia de fio (Figura 21), como descrito por YU *et al.* (2012).

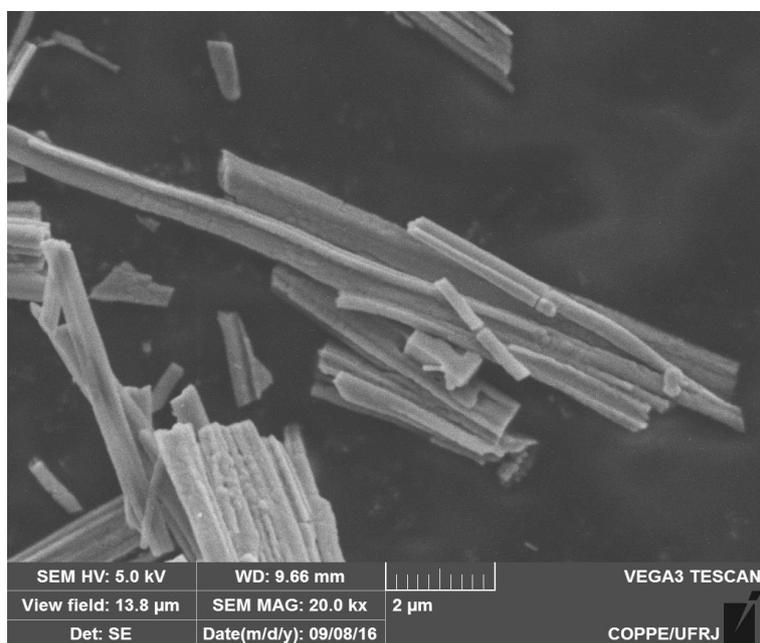


Figura 21 - Imagem de MEV da amostra sintetizada por 2 horas, a partir do óxido de nióbio, após tratamento térmico

As placas de Nb apresentaram a superfície prateada e brilhante (Figura 22 (a)) após o lixamento. Após o tratamento hidrotérmico, lavagem e secagem, a superfície se

tornou mais fosca e esbranquiçada ao ser comparada às placas apenas lixadas (Figura 22 (b)). Depois do tratamento térmico a 600°C por 4 horas, em forno convencional, observou-se que a camada de niobato de sódio se tornou amarronzada e iniciou o processo de desprendimento da superfície da placa (Figura 22 (c)). Para evitar que esse fenômeno ocorresse, foram feitas as sínteses referentes ao planejamento experimental, seguidas de tratamento térmico em forno a vácuo, a 400°C por 30 minutos.



Figura 22 – Fotografias da placa de nióbio após lixamento (a), após síntese hidrotérmica (B), e após tratamento térmico (c).

## 5.2. Análise Macroscópica

As amostras obtidas nas condições mais brandas de temperatura e tempo de síntese, referentes a temperatura de 40°C e tempo de 12 horas apresentaram superfícies metálicas, semelhantes à placa lixada, mesmo após a síntese, secagem e tratamento térmico (Figura 23). Porém ao diminuir a concentração de NaOH de 0,75 M (Figura 23 (b)) para 0,25 M (Figura 23 (a)), notou-se uma mudança de coloração da superfície de prata para azul metálico.

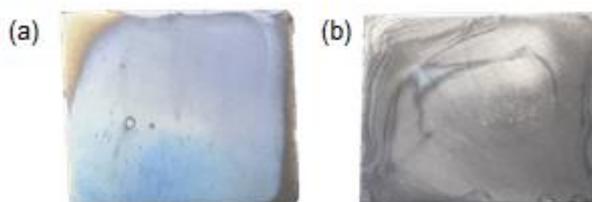
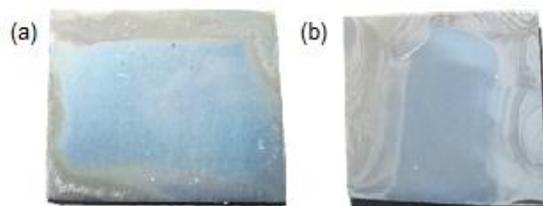


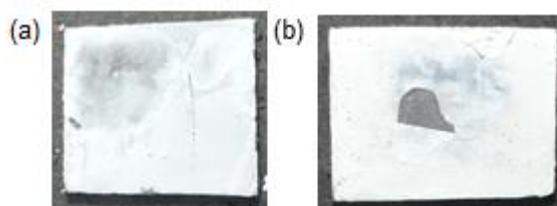
Figura 23 – Fotografia das placas de nióbio submetidas a rota hidrotérmica alcalina a 40°C e 12h, com NaOH 0,25M (a) e 0,75M (b).

As amostras obtidas a 40°C com o maior tempo, de 36 horas também apresentaram a superfície azulada, porém um pouco mais esbranquiçada que a obtida em 12 horas (Figura 24).



**Figura 24 - Fotografia das placas de nióbio submetidas a rota hidrotérmica alcalina a 40°C e 36 h, com NaOH 0,25 M (a) e 0,75 M (b).**

As amostras sintetizadas com maior temperatura, 120°C, e menor tempo, 12 horas, apresentaram superfícies esbranquiçadas (Figura 25), sendo que as amostras referentes a concentração de 0,75M de NaOH sofreram desprendimento de partes da camada crescida sobre a placa.



**Figura 25 - Fotografia das placas de nióbio submetidas a rota hidrotérmica alcalina a 120°C e 12 h, com NaOH 0,25 M (a) e 0,7 5M (b).**

As placas submetidas às condições mais extremas da RHA, de 120°C e 36 horas, apresentaram superfícies também esbranquiçadas (Figura 26), como as amostras de 120°C e 12 horas, porém as camadas crescidas sobre as placas se mostraram ainda mais frágeis e quebradiças, mostrando desprendimento da mesma de forma mais acentuada na amostra referente a concentração de NaOH de 0,75M (Figura 26 (b)).

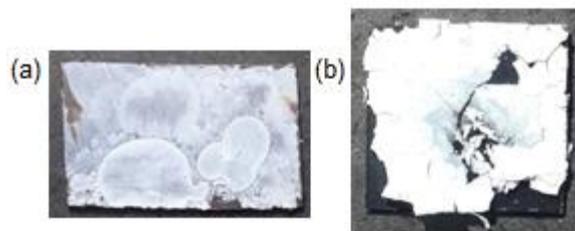


Figura 26 - Fotografia das placas de nióbio submetidas a rota hidrotérmica alcalina a 120°C e 36 h, com NaOH 0,25 M (a) e 0,75 M (b).

As amostras produzidas como pontos centrais do planejamento experimental, nas condições médias de temperatura, tempo e concentração de NaOH (80°C, 24 horas e 0,5 M) apresentaram superfícies também esbranquiçadas como as amostras obtidas a 120°C, porém mais íntegras (Figura 27). Elas não sofreram desprendimentos grandes, visíveis a olho nu, durante a lavagem, secagem e tratamento térmico, como foi observado nas amostras obtidas em temperatura superior.



Figura 27 - Fotografia das placas de nióbio submetidas a rota hidrotérmica alcalina a 80°C, 24 h, com NaOH 0,5M.

### 5.3. Identificação das Fases Cristalinas

Inicialmente a matéria-prima foi caracterizada, o nióbio metálico apresentou picos bastante característicos do nióbio (Figura 28), se comparado ao arquivo (CIF:76011) obtido no ICDS. Porém este apresentou textura, ou seja, a intensidade dos picos era diferente do encontrado na literatura. Este fato era esperado, uma vez que as placas metálicas foram submetidas à laminação.

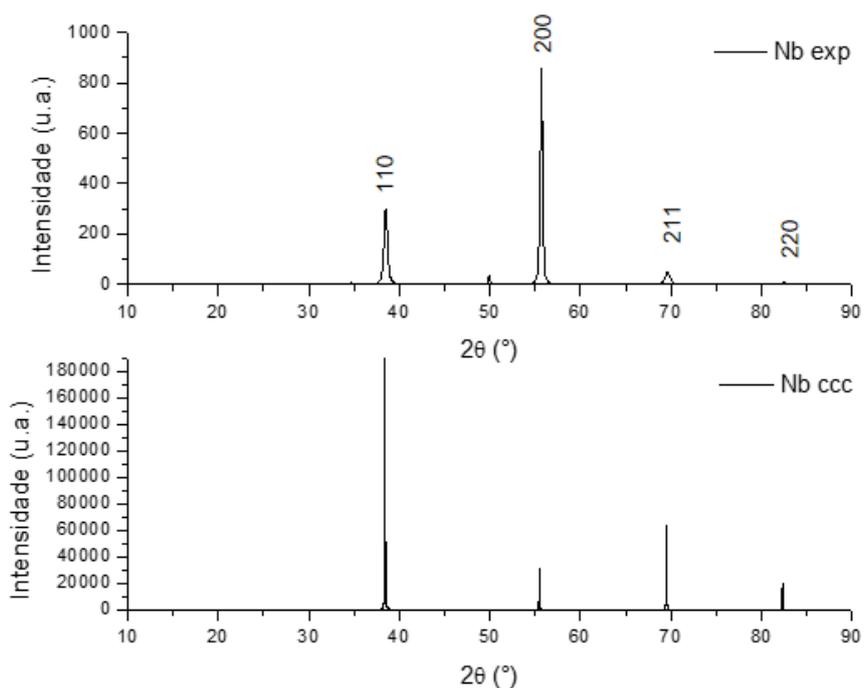


Figura 28 - Difratogramas de raios x da placa de nióbio metálico após lixamento (a) e obtida na literatura (CIF: 76011) (b)

As amostras submetidas às condições mais brandas de síntese, 40°C e 0,25 M de NaOH, apresentaram apenas os picos de difração característicos da estrutura do nióbio, semelhante à placa lixada (Figura 29). Essa observação sugere que não houve a formação do niobato de sódio nessas condições, ou que essa fase está presente em pequena quantidade, não sendo identificada por essa técnica de caracterização.

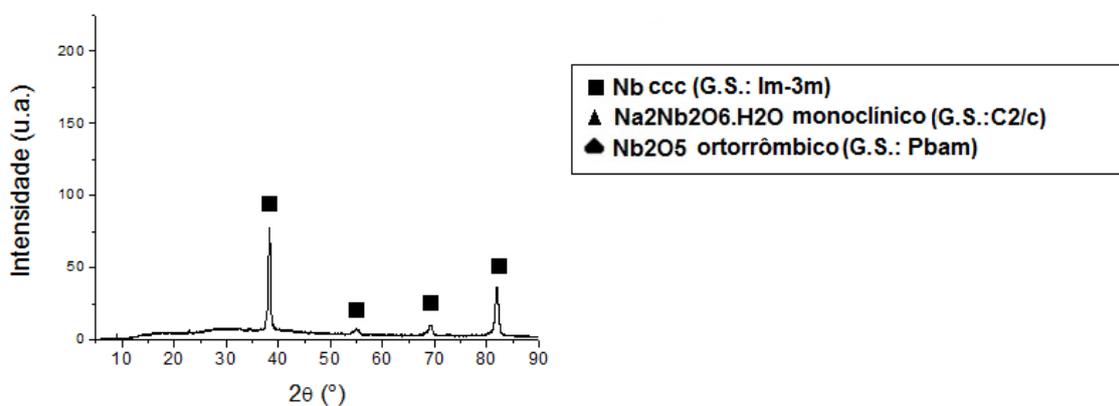


Figura 29 - Difratograma de raios x da placa de nióbio após ser submetida à rota hidrotérmica alcalina, a 40°C, 0,25 M de NaOH, por 36 horas

As amostras sintetizadas a 40°C com maior concentração de NaOH, e as produzidas com as temperaturas 80°C e 120°C apresentaram picos em baixos ângulos de difração, característicos da estrutura do niobato de sódio monoclinico (Figura 30) (CIF: 55415).

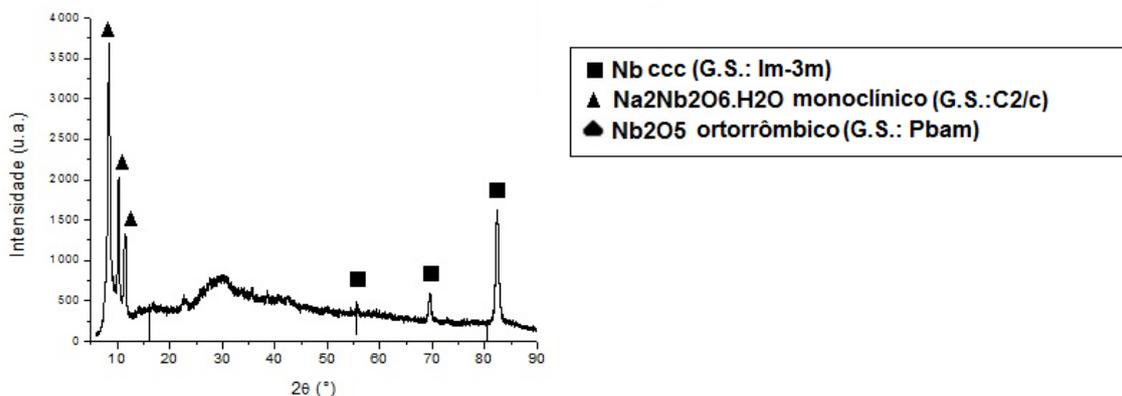


Figura 30 - Difratograma de raios x da placa de nióbio após ser submetida à rota hidrotérmica alcalina, a 80°C, 0,5 M de NaOH por 24 horas.

Em nenhuma das amostras, analisadas após a síntese hidrotérmica, há a ocorrência dos picos referentes à estrutura cristalina do óxido de nióbio, apenas uma banda amorfa na região em torno de 30°. Isso sugere que se esse composto estiver presente na interface da placa de nióbio e o niobato de sódio, ela está na sua forma amorfa.

Após o tratamento térmico houve a transformação de fase do niobato de sódio monoclinico para o ortorrômbico. Contudo, o niobato de sódio ortorrômbico produzido pela rota hidrotérmica e tratamento térmico foi reportada na literatura como a estrutura com os grupamentos espaciais P21ma ou Pbam. Através da sobreposição das simulações, dos padrões de difração de raios X das duas estruturas, evidencia-se a dificuldade de diferenciá-las pela técnica de difração de raios X (Figura 31). Isso ocorre, pois dois dos parâmetros de rede (a e c) das duas estruturas são semelhantes, enquanto que o b é diferente, mas o b da estrutura de grupo espacial Pbam é o dobro da P21ma, fazendo com que os planos apresentem padrões de difração de raios X parecidos. Portanto, foi escolhida uma das estruturas para a identificação dos picos das amostras após o tratamento térmico.

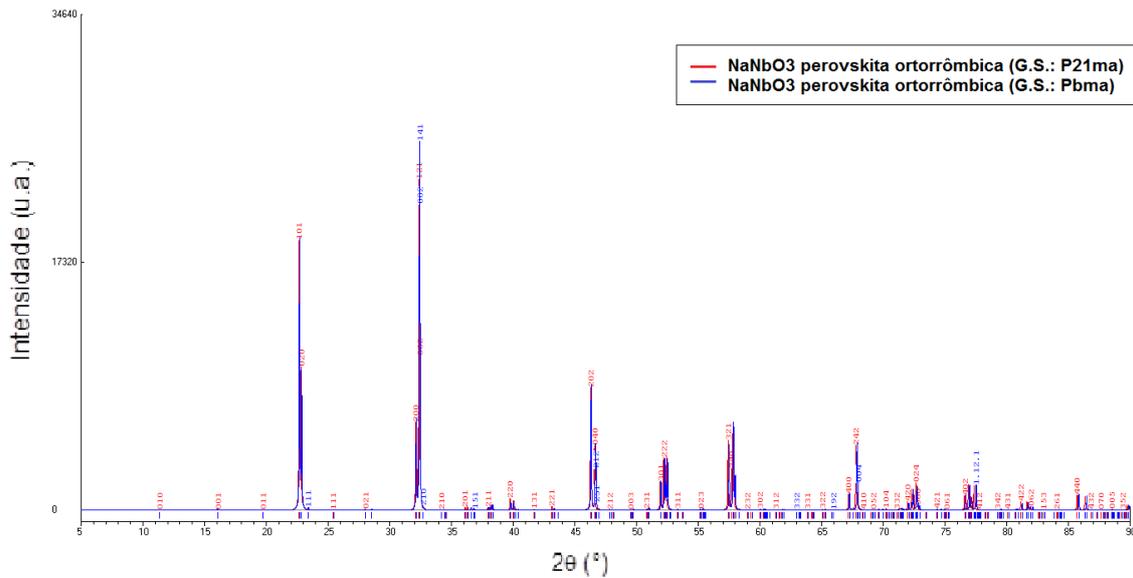


Figura 31 - Sobreposição das simulações dos padrões de difração de raios X, das duas estruturas do niobato de sódio perovskita ortorrômbica, P21ma e Pbam

Após o tratamento térmico, a análise de difração de raios X foi refeita para garantir a transformação de fase do niobato de sódio monoclinico para o ortorrômbico. As amostras que não apresentaram os picos do niobato de sódio monoclinico, continuaram sem apresentar os picos do niobato de sódio ortorrômbico (Figura 32 Figura 33). Mais uma vez sugerindo que não houve a formação do niobato de sódio nessas condições, ou que sua presença é escassa.

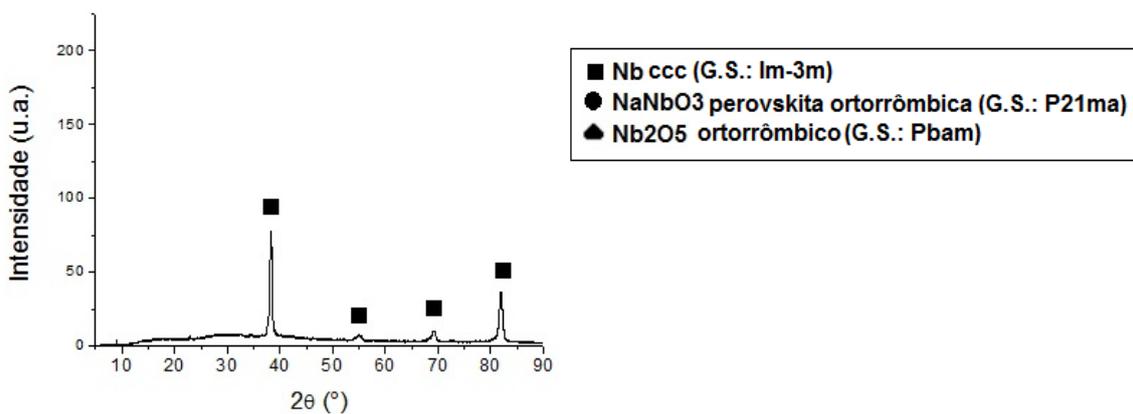


Figura 32 – Difractograma de raios x da amostra (sintetizada a 40°C, 0,25 M de NaOH, por 36 horas) após tratamento térmico a 500°C por 15 minutos

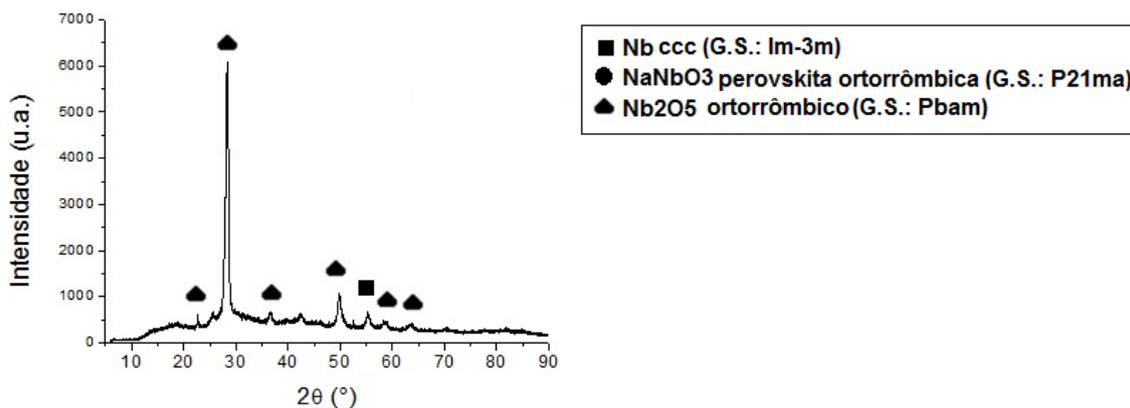


Figura 33 - Difratograma de raios x da amostra (sintetizada a 40°C, 0,75 M de NaOH por 12 horas) após tratamento térmico a 500°C por 15 minutos

Como houve o aparecimento dos picos característicos do óxido de nióbio cristalino na amostra tratada hidrotêrmicamente com 0,75 M de NaOH, pode-se ter uma influência da concentração de base na formação de óxido de nióbio (Figura 33).

As amostras que apresentavam os picos do niobato de sódio monoclinico, passaram a apresentar os picos referentes à fase ortorrômbica do composto, além dos picos de óxido de nióbio, após serem submetidas ao tratamento térmico (Figura 34).

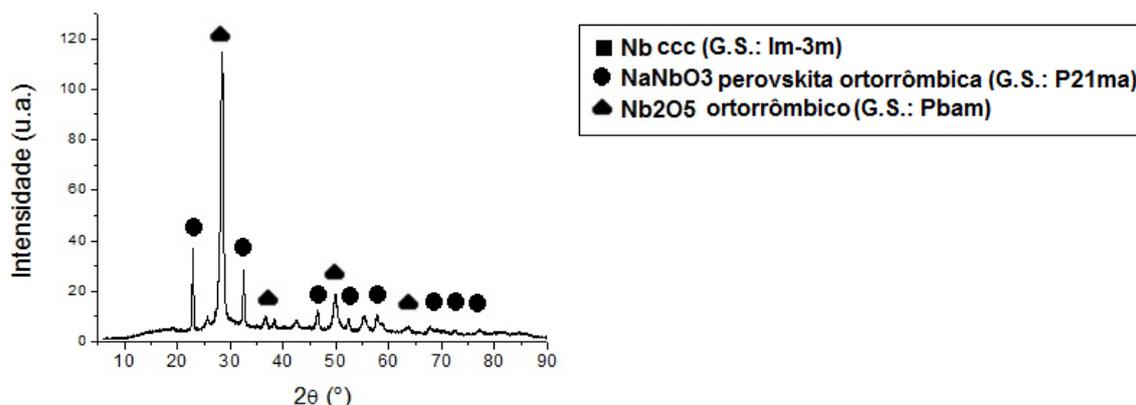


Figura 34 - Difratograma de raios x da amostra (sintetizada a 80°C, 0,5 M de NaOH por 24 horas) após tratamento térmico a 500°C por 15 minutos

Por outro lado, houve o surgimento de picos de óxido de nióbio após o tratamento térmico (Figura 33 - Figura 34) em algumas amostras, sugerindo assim que houve oxidação da placa de nióbio durante essa etapa, além de cristalização desse óxido. Esse fato também sugere que a camada de niobato de sódio, nessas amostras,

apresenta espessura inferior à penetração dos raios X com ângulo de 6°. Vale ressaltar que o óxido de nióbio só foi detectado em amostras produzidas a 40°C com concentração de NaOH de 0,75 M, e a temperaturas superiores, exceto a amostra produzida a 120°C, 0,75 M de NaOH por 36 horas. Esse fato, provavelmente está relacionado à espessura de niobato de sódio superar a espessura de penetração dos raios X.

## 5.4. Análise Morfológica

A superfície da placa de nióbio, após lixamento, foi estudada a fim de permitir a comparação desta com as condições de síntese utilizadas nesse estudo. Essa superfície apresentou ranhuras na direção do lixamento (Figura 35).

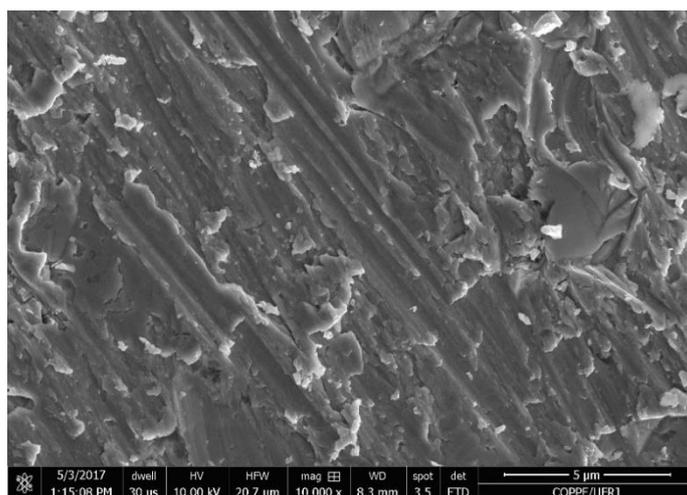
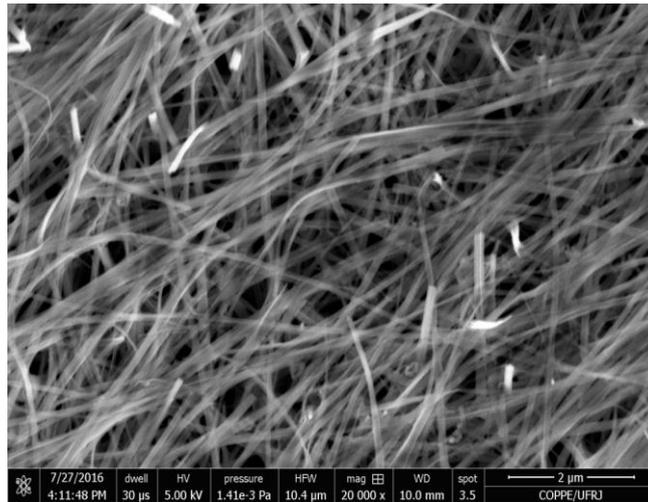


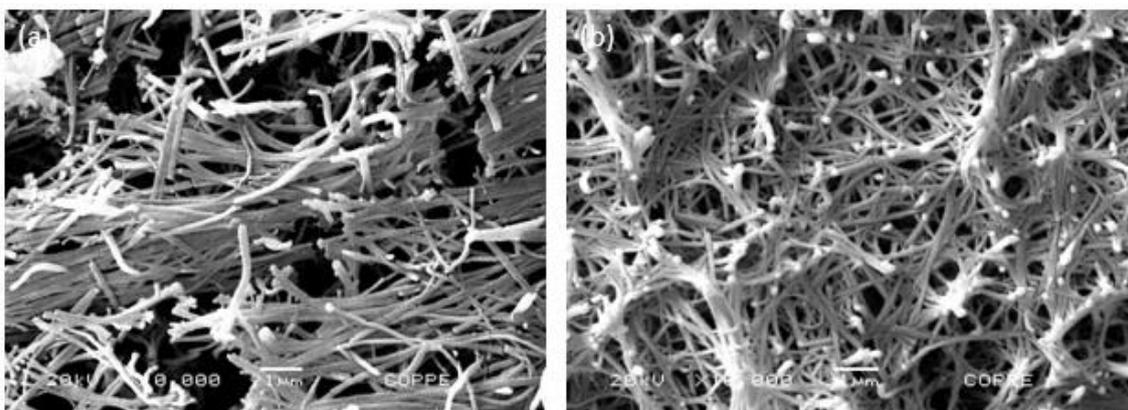
Figura 35 – Imagem de MEV da superfície do nióbio lixado até lixa 1200

Foi possível observar pelas fotomicrografias que as amostras submetidas à síntese preliminar apresentaram uma cobertura de fios emaranhados com poros micrométricos (Figura 36), de morfologia semelhante à da fase monoclinica do niobato de sódio, produzida a partir do pó de óxido de nióbio.



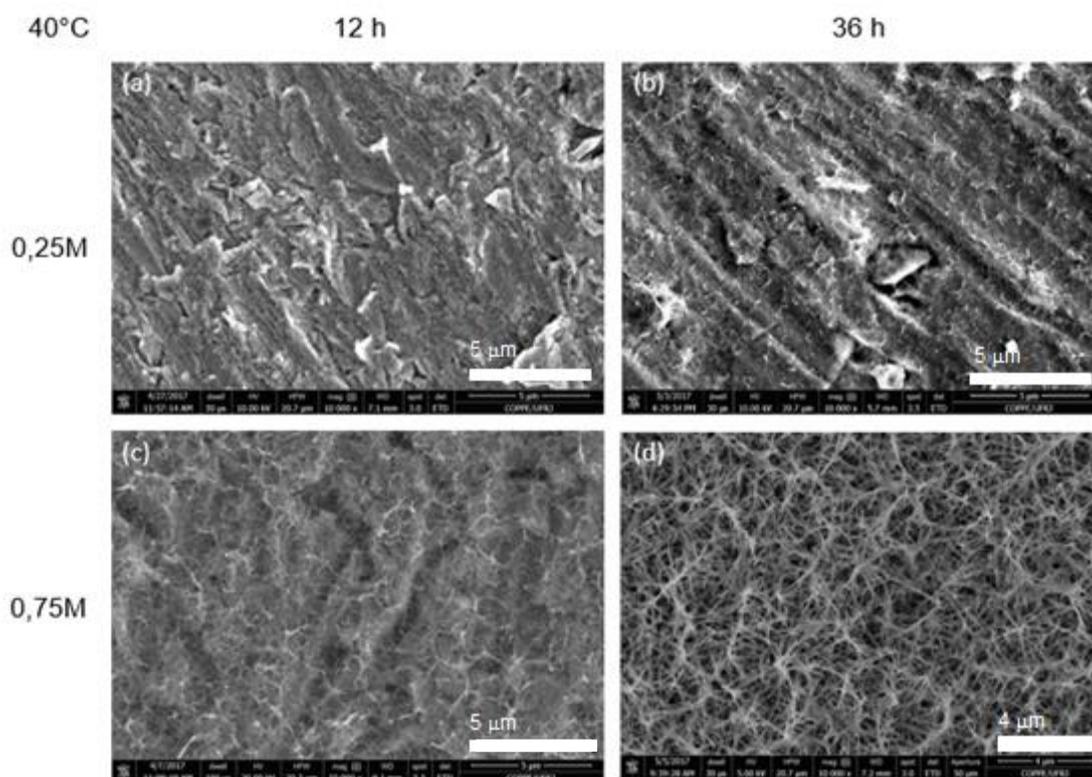
**Figura 36 - Imagem de MEV da superfície da amostra referente à síntese preliminar de niobato de sódio sobre placa de nióbio, produzida a 80°C, 0,5 M NaOH por 24h, antes do tratamento térmico**

A morfologia dos fios, presentes nas placas submetidas ao tratamento térmico a 500°C, foi mantida (Figura 37), de acordo com o que foi reportado por (WANG, X. J. *et al.*, 2008). Contudo, as amostras tratadas em forno convencional apresentaram trincas (Figura 37 (a)), evidenciando a possível oxidação da placa, embaixo da camada de fios, provocada pelo aquecimento da placa sob atmosfera oxidante. Essa é a possível causa para o desprendimento do material observada pela análise macroscópica. A amostra tratada em forno a vácuo, por outro lado, manteve a morfologia sem a formação de trincas (Figura 37 (b)).



**Figura 37 - Imagens de MEV da superfície das amostras referentes à síntese preliminar de niobato de sódio sobre placa de nióbio, produzida a 80°C, 0,5 M de NaOH por 24h, após tratamento térmico (a) em forno convencional e (b) em forno a vácuo**

Todas as amostras produzidas a 40°C apresentaram a morfologia de fios na superfície. Nas condições mais brandas eles são praticamente imperceptíveis, no aumento de 10000x, sendo possível observá-las apenas em aumentos de 30000x ou mais (Figura 38 (a)). Com o aumento do tempo de síntese (Figura 38 (b)), é possível observar sua presença com a magnificação de 10000x, porém ainda é bastante aparente a topografia da placa de nióbio precursora dos fios. Com o aumento da concentração de base, a topografia da placa de Nb se torna menos aparente, dando lugar a topografia formada pelos fios (Figura 38 (c)). Por fim, na condição de 36 horas e 0,75 M de NaOH, os fios estão presente em grande quantidade, e não é mais possível visualizar a superfície da placa de nióbio abaixo da camada dos nanofios (Figura 38 (d)).



**Figura 38 –** Imagens de MEV da superfície das amostras, antes do tratamento térmico, referentes à síntese a 40°C, variando concentração de NaOH e tempo reacional (a) 0,25 M por 12 horas, (b) 0,25 M por 36 horas, (c) 0,75 M por 12 horas e (d) 0,75 M por 36 horas

As amostras sintetizadas a 80°C, 0,5M de NaOH por 24 horas também mostraram a morfologia de fios, sendo que essas apresentaram fios com diâmetros maiores que os produzidos com menor temperatura (Figura 39).

80°C

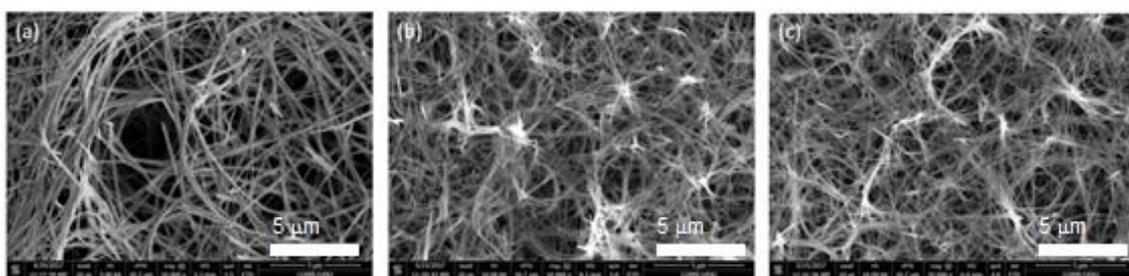


Figura 39 - Imagens de MEV da superfície das réplicas das amostras, antes do tratamento térmico, referentes à síntese a 80°C, 0,5 M de NaOH por 24 horas

Na amostra sintetizada a 120°C, 0,25 M de NaOH por 12 horas, a morfologia dos fios deixa de ser tão evidente quanto nas outras condições, com a presença de alguns fios bem finos e outros bem mais grossos (Figura 40 (a)). Com o aumento do tempo reacional, o nanomaterial se torna mais homogêneo, e aparentemente os fios dão lugar a fitas (Figura 40 (b)). Essa morfologia de nanofitas se mostra de forma mais evidente na amostras produzidas com 0,75 M de NaOH e 120°C (Figura 40 (c) e (d)). As nanofitas apresentaram largura média maior que os diâmetros dos fios, obtidos a temperaturas menores (Tabela 8).

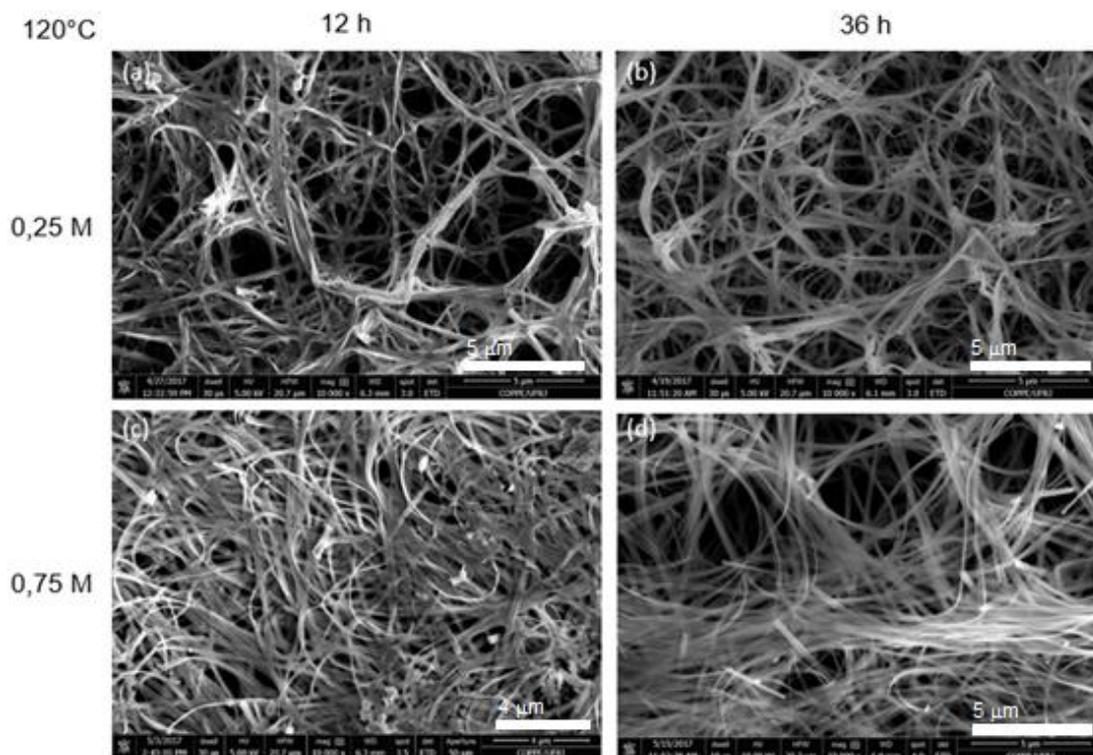
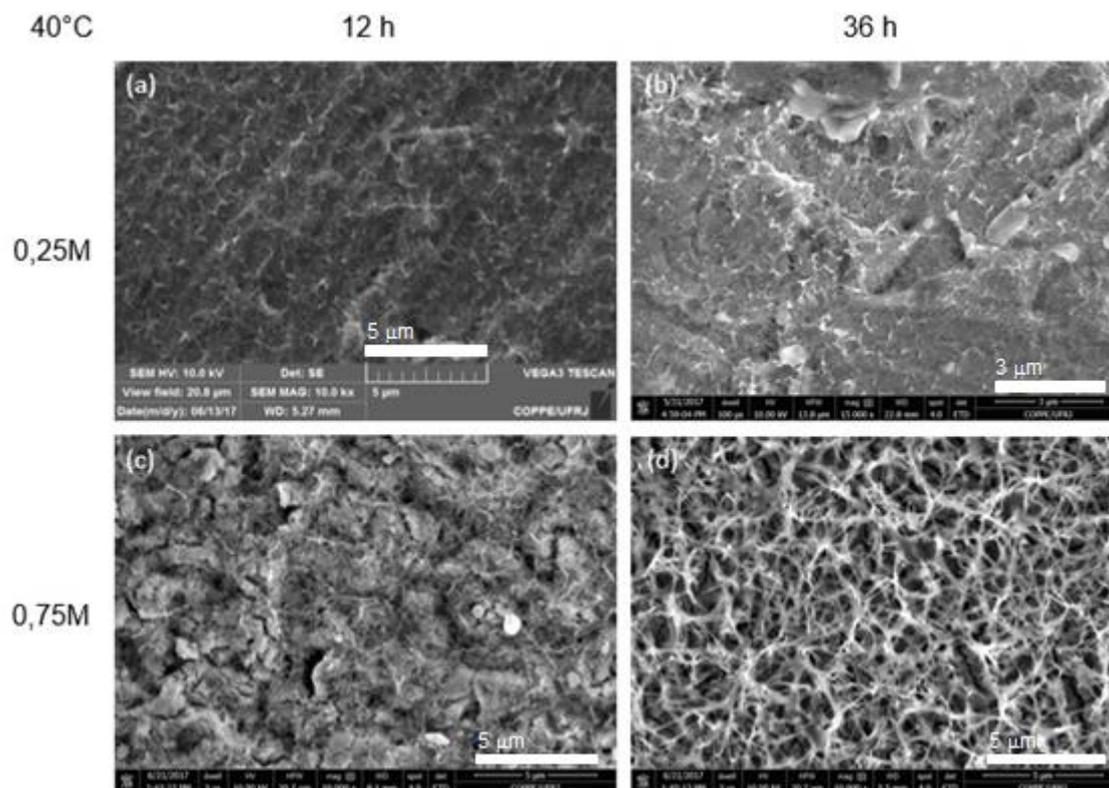


Figura 40 - Imagens de MEV da superfície das amostras, antes do tratamento térmico, referentes à síntese a 120°C, variando concentração de NaOH e tempo reacional (a) 0,25 M por 12 horas, (b) 0,25 M por 36 horas, (c) 0,75 M por 12 horas e (d) 0,75 M por 36 horas

**Tabela 8 - Morfologia, diâmetro médio e desvio padrão para cada condição de síntese, antes do tratamento térmico**

Ensaio	Temperatura (°C)	Concentração de NaOH (M)	Tempo (h)	Morfologia	Diâmetro médio (nm)	Desvio Padrão (nm)
1	40	0,25	12	Fio	20	8
2	40	0,25	36	Fio	58	16
3	40	0,75	12	Fio	47	15
4	40	0,75	36	Fio	68	19
5	80	0,50	24	Fio	165	40
6	80	0,50	24	Fio	90	28
7	80	0,50	24	Fio	114	36
8	120	0,25	12	Fio/Fita	206	81
9	120	0,25	36	Fio/Fita	260	68
10	120	0,75	12	Fita	198	56
11	120	0,75	36	Fita	245	52

Após o tratamento térmico das amostras obtidas, não foi observada a mudança de morfologia de nenhuma condição, sendo assim, os fios permaneceram na forma de fios e as fitas na forma de fitas (Figura 41 -Figura 43). Assim como foi observado nos niobatos de sódio sintetizados a partir do pó de óxido de nióbio.



**Figura 41 – Imagens de MEV da superfície das amostras, após o tratamento térmico, referentes à síntese a 40°C, variando concentração de NaOH e tempo reacional (a) 0,25 M por 12 horas, (b) 0,25 M por 36 horas, (c) 0,75 M por 12 horas e (d) 0,75 M por 36 horas**

80°C

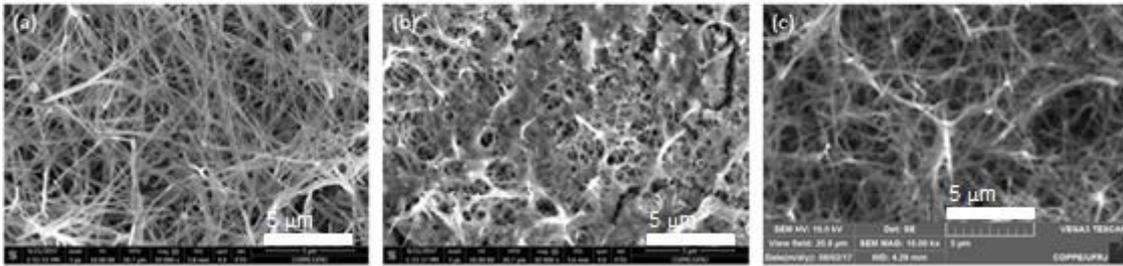


Figura 42 - Imagens de MEV da superfície das amostras, após o tratamento térmico, referentes à síntese a 80°C, 0,5 M de NaOH por 24 horas

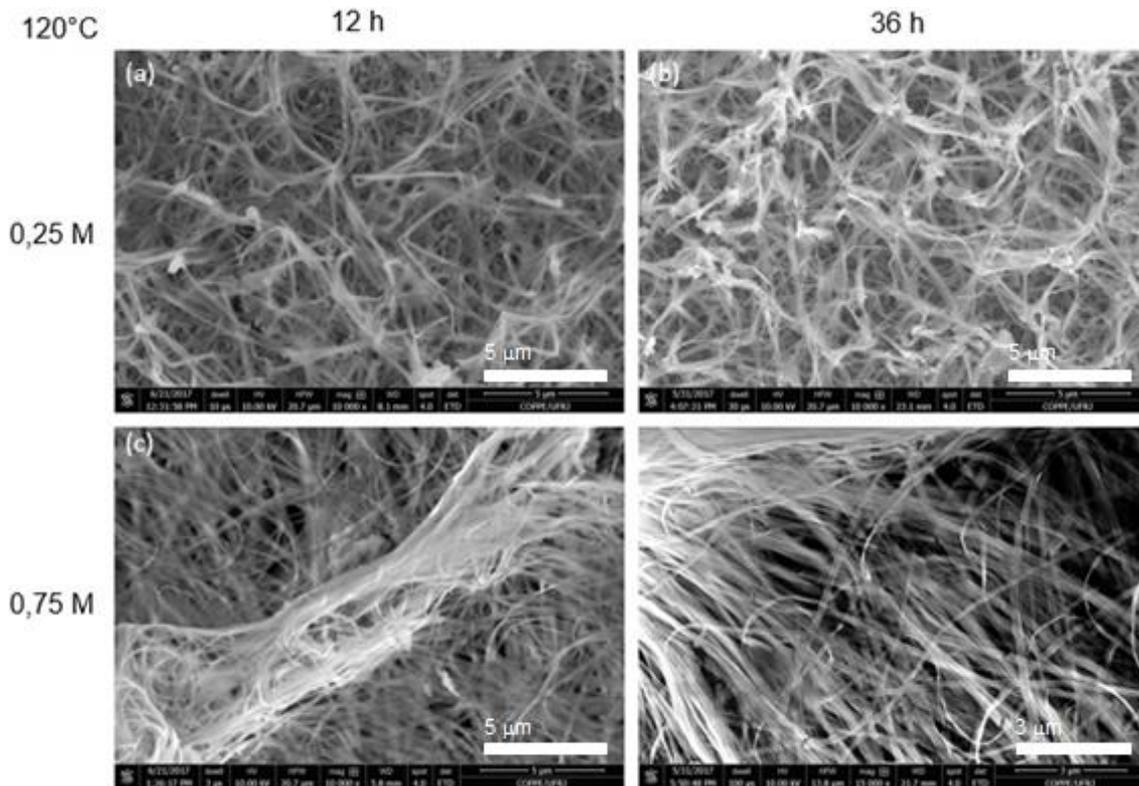


Figura 43 - Imagens de MEV da superfície das amostras, antes do tratamento térmico, referentes à síntese a 120°C, variando concentração de NaOH e tempo reacional (a) 0,25 M por 12 horas, (b) 0,25 M por 36 horas, (c) 0,75 M por 12 horas e (d) 0,75 M por 36 horas

A amostra referente ao ensaio 3, sintetizada a 40°C, com NaOH 0,75 M por 12 horas, apresentou uma mudança na sua superfície após o tratamento térmico, que será discutida posteriormente na seção 5.6.

Uma das réplicas do ponto central também apresentou uma mudança na sua superfície após o tratamento térmico, semelhante a uma aglomeração dos nanofios da superfície, o que acarretou na dificuldade de medir o diâmetro dos nanofios. Isso explica o motivo desses nanofios ser menor que o encontrado nas outras réplicas de ponto central após o tratamento térmico. Contudo, não se sabe o motivo desse fenômeno ter ocorrido em apenas uma das amostras referentes ao ponto central.

Apesar de alguns fios terem apresentado uma diminuição do diâmetro médio, após o tratamento térmico, como reportado por Yu *et al.* (2012) , isso não foi observado para todas as condições de síntese utilizadas (Tabela 9). Assim, não é possível afirmar que a perda de água, presente na estrutura monoclinica, leva a uma diminuição do diâmetro dos fios, ou da largura das fitas.

**Tabela 9 - Morfologia, diâmetro médio e desvio padrão para cada condição de síntese, após tratamento térmico**

Ensaio	Diâmetro médio antes t.t. (nm)	Desvio padrão antes t.t (nm)	Diâmetro médio depois t.t. (nm)	Desvio padrão depois t.t. (nm)
1	20	8	54	13
2	58	16	68	15
3	47	15	29	9
4	68	19	68	15
5	165	40	110	38
6	90	28	69	23
7	114	36	136	28
8	206	81	168	64
9	260	68	242	76
10	198	56	308	81
11	245	52	204	80

## 5.5. Análise da Direção de Crescimento

A análise da direção de crescimento dos nanofios foi feita, através de MET, tanto para as amostras produzidos a partir do óxido de nióbio quanto sobre a placa de nióbio, a fim de comparar esses dois materiais. A amostra produzida a partir do pó de óxido de nióbio foi analisada após a síntese hidrotérmica (fase monoclinica) e após tratamento térmico (fase ortorrômbica perovskita). Desta forma foi possível avaliar a relação de orientação entre as duas fases, já que a morfologia das partículas foi mantida. No caso dos fios crescidos sobre a placa, foi feita a análise apenas de uma das réplicas do ponto central do planejamento experimental, por ser uma amostra representativa da morfologia de nanofio, e apresentar uma espessura maior, que

facilitaria o processo de raspagem da superfície da placa de nióbio para a preparação da amostra.

Observou-se pelos padrões de difração de elétrons de todas as amostras que os fios são monocristalinos, independente da etapa de tratamento e do precursor.

Na amostra produzida a partir do óxido de nióbio, após o tratamento hidrotérmico (Figura 44), foram identificados, no padrão de difração de elétrons, os planos (001) de distância interplanar de 15,04 Å, (021) de 2,57 Å e (020) de 2.52 Å, presentes no eixo de zona <100>, considerando a estrutura monoclinica observada no DRX dessa amostra (Figura 17). A análise conjunta da imagem de MET da amostra produzida em 2 horas, a partir do óxido, do seu padrão de difração de elétrons e da simulação do padrão de difração de elétrons da estrutura, identificada pelo DRX, permitiu definir que os fios apresentaram crescimento na direção [010]. Essa direção de crescimento está de acordo com o reportado por Ke *et al.* (2008).

Pela análise dos padrões de difração de elétrons das amostras dos nanofios de niobato de sódio, após o tratamento térmico, observou-se a correspondência com o eixo de zona <010>, tanto para as produzidas a partir do óxido de nióbio quanto do nióbio metálico. Diferentemente de outros eixos de zona, como por exemplo o <100>, o <010> apresenta o mesmo padrão para as duas estruturas, de perovskita ortorrômbica, possíveis para o niobato de sódio,  $P2_1ma$  e  $Pbma$  (Figura 45). Esse fato ocorre, uma vez que o único parâmetro de rede que as diferencia é o b, e esse não aparece nesse eixo de zona. Contudo, a estrutura de grupo espacial  $P2_1ma$  foi utilizada para a indexação dos nanofios crescidos sobre a placa de nióbio, a fim de estar de acordo com a literatura.

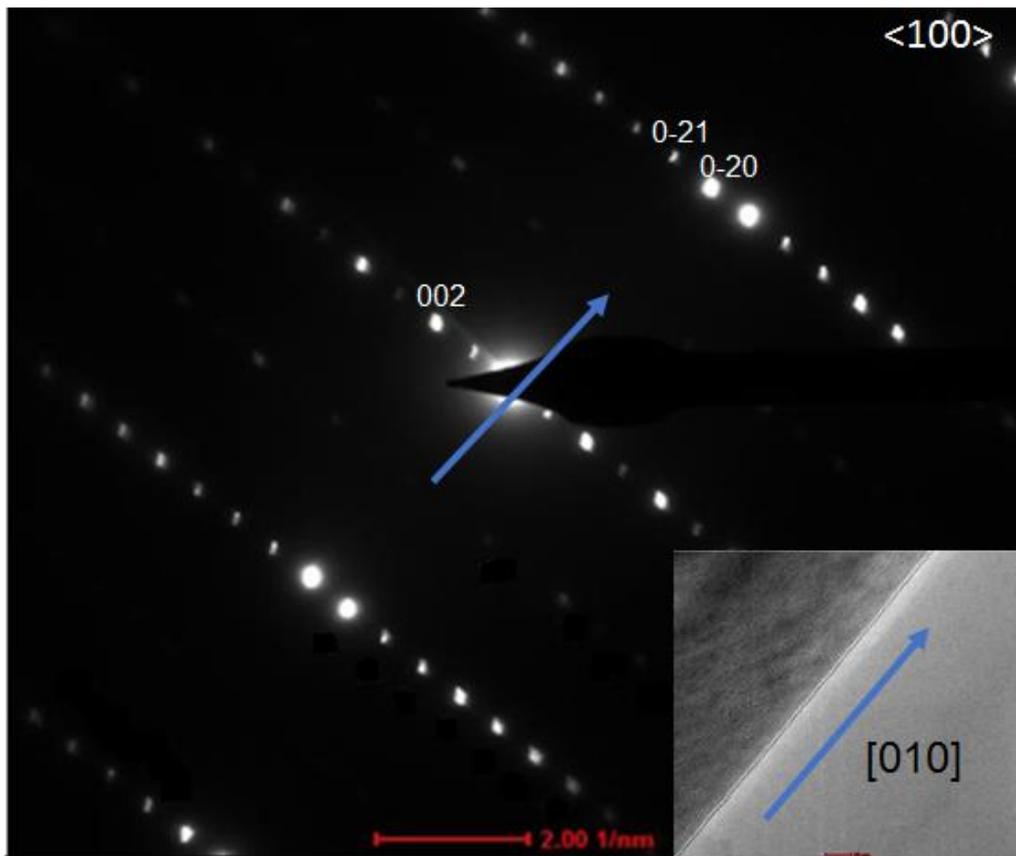


Figura 44 - Imagem do padrão de difração de elétrons dos nanofios, produzidos a partir do óxido de nióbio após 2 horas de tratamento hidrotérmico, evidenciando o crescimento do fio monoclinico na direção [010] (a), e simulação do padrão de difração no eixo de zona  $\langle 100 \rangle$  da fase monoclinica (G.S.: C2/c) correspondente ao analisado experimentalmente (b)

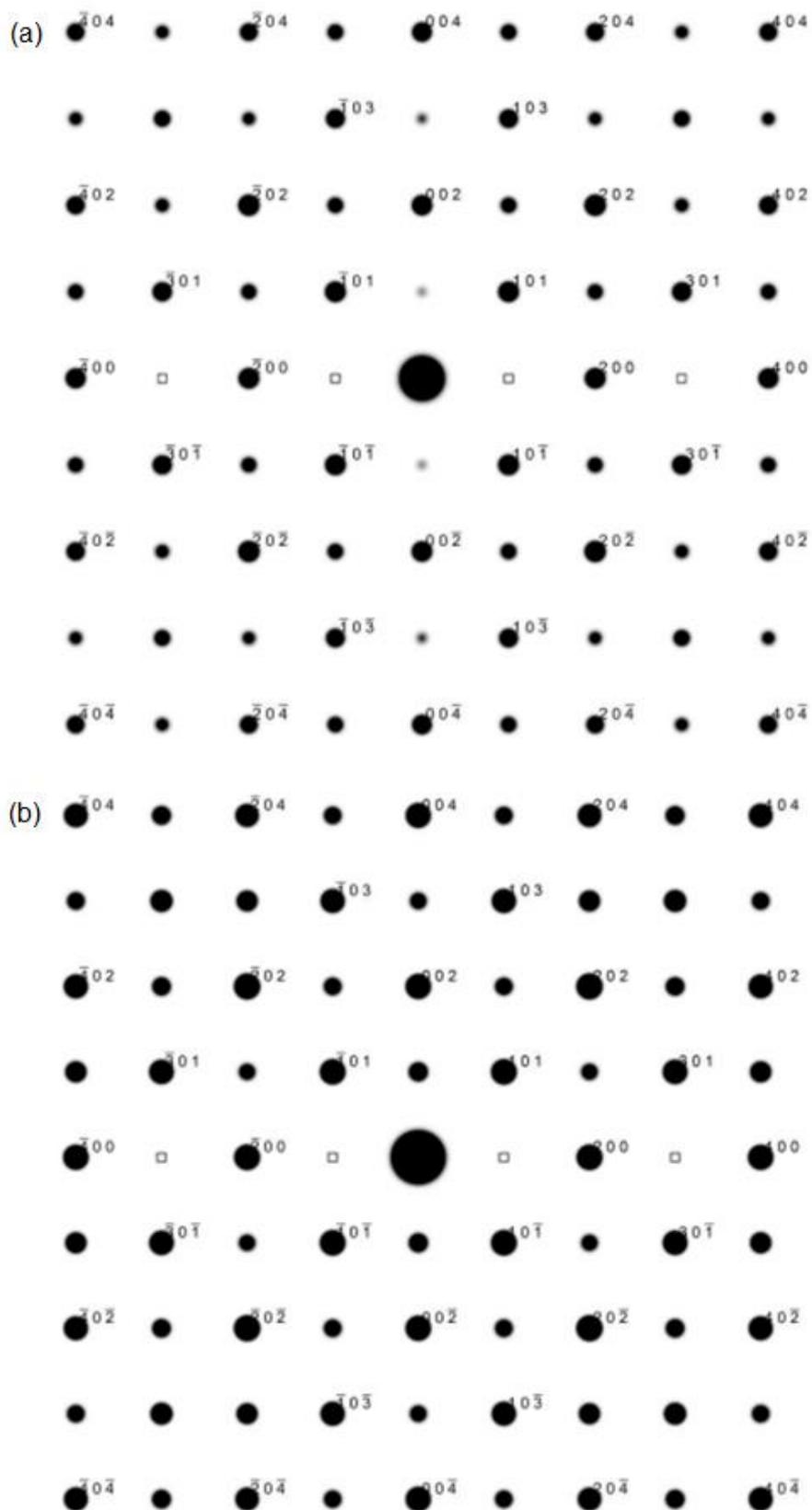


Figura 45 - Simulação dos padrões de difração de elétrons das duas possíveis estruturas perovskita ortorrômbica do  $\text{NaNbO}_3$ , com grupamentos espaciais  $P2_1ma$  (a) e  $Pbcm$  (b), no eixo de zona  $\langle 010 \rangle$

Observou-se pela análise dos padrões de difração de elétrons, da amostra proveniente do pó de óxido de nióbio após o tratamento térmico (Figura 46), que o niobato de sódio manteve a morfologia de fios monocristalinos mesmo após a transformação de fase, e foram identificados os planos cristalinos (001) de distância interplanar de 5,56 Å, (001) de 5,20 Å e (101) de 3,8 Å, presentes no eixo de zona <010>, considerando a estrutura ortorrômbica obtida no DRX dessa amostra (Figura 19). Pela análise das imagens da amostra após o tratamento térmico em conjunto com o padrão de difração de elétrons e a simulação da difração observou-se que os nanofios apresentam crescimento na direção [001] (Figura 46). Essa direção coincide com as direções reportadas na literatura (JUNG *et al.*, 2011; ZHANG *et al.*, 2014).

Apesar de os pontos referentes aos planos (100) estarem ausentes no padrão de difração de elétrons simulados, esses pontos apareceram nas difrações obtidas experimentalmente. Esse fato pode ser explicado pelo fenômeno denominado “double diffraction”, que pode ocorrer em amostras espessas. Esse fenômeno ocorre devido à redifração do feixe difratado em camadas subsequentes do próprio cristal, gerando assim uma nova difração, que não seria observada se a amostra fosse mais fina (WILLIAMS; CARTER, 2009).

De acordo com os resultados das direções de crescimento, podemos concluir que existe uma relação de orientação entre a fase monoclínica e a ortorrômbica: a direção [010] da fase monoclínica é paralela à direção [001] da fase ortorrômbica. Portanto, essa relação de orientação deve favorecer energeticamente a nucleação e crescimento da fase ortorrômbica durante o tratamento térmico da fase monoclínica.

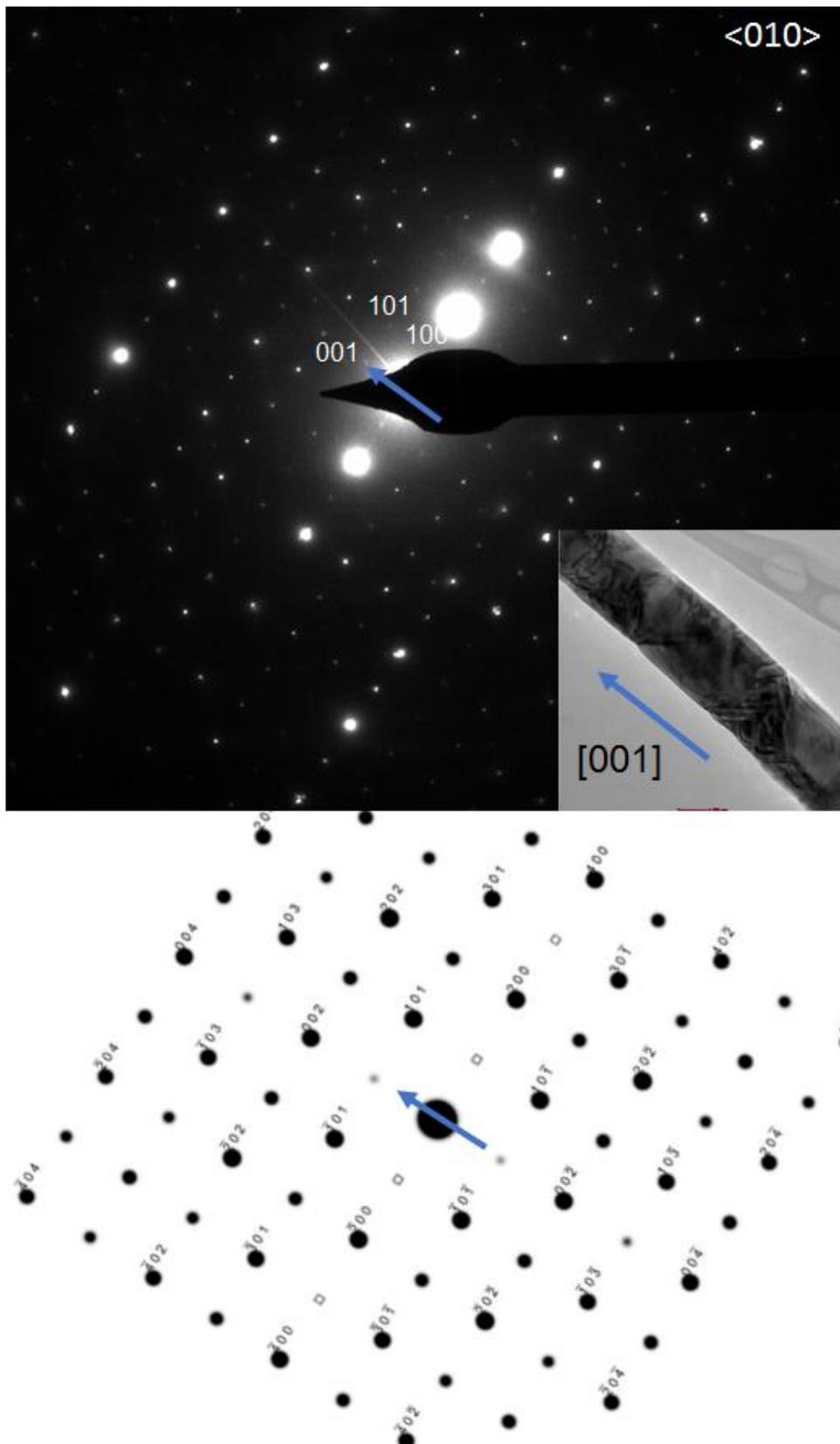
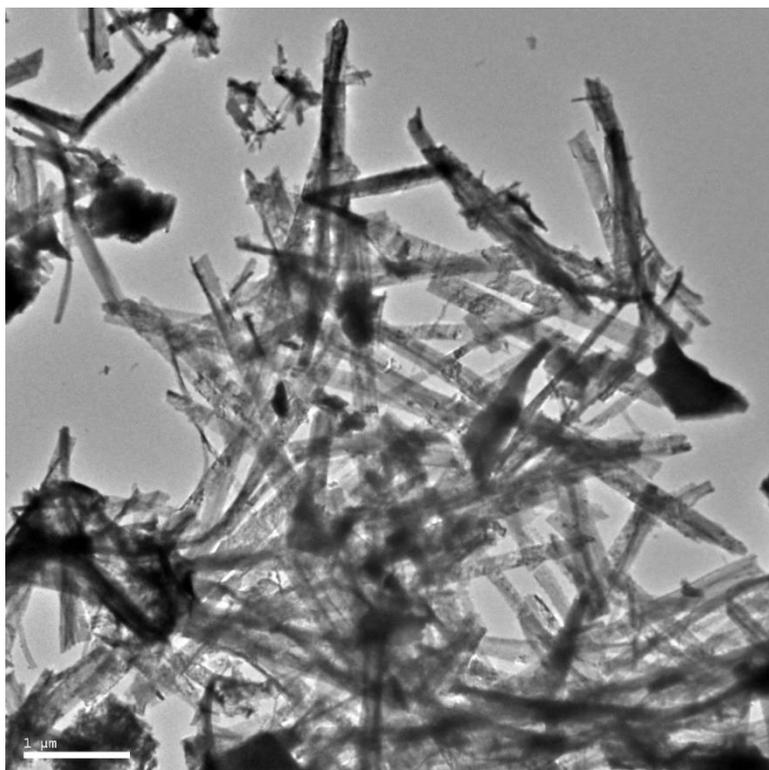


Figura 46 - Imagem do padrão de difração de elétrons dos nanofios, produzidos a partir do óxido de nióbio após 2 horas de tratamento hidrotérmico e tratamento térmico, evidenciando o crescimento do fio monoclinico na direção [001] (a), e simulação do padrão de difração no eixo de zona <010> da fase perovskita ortorrômbica (G.S.:  $P2_1ma$ ) correspondente ao analisado experimentalmente (b)

As amostras provenientes da raspagem dos nanofios crescidos sobre placa de nióbio apresentaram alguns aglomerados contendo nanofios de diâmetros distintos, além de alguns nanofios sozinhos (Figura 47). Os nanofios sozinhos que foram utilizados para a análise da difração de elétrons, a fim de facilitar a indexação dos seus planos cristalinos, e identificação da direção de crescimento.



**Figura 47 - Imagem de MET dos nanofios crescidos sobre placa de nióbio, após tratamento térmico e raspagem da superfície da placa, formando aglomerados de fios de diversos diâmetros**

Observou-se pela análise dos padrões de difração de elétrons, da amostra crescida sobre placa de nióbio após o tratamento térmico (Figura 48), que o niobato de sódio apresentou a morfologia de fios monocristalinos, e foram identificados os planos cristalinos (001) de distância interplanar de 5,7 Å, (001) de 5,6 Å e (101) de 4,0 Å, presentes no eixo de zona  $\langle 010 \rangle$ , considerando a estrutura ortorrômbica obtida no DRX dessa amostra. Pela análise das imagens da amostra após o tratamento térmico em conjunto com o padrão de difração de elétrons e a simulação da difração observou-se que os nanofios apresentam crescimento na direção [001] (Figura 48). Essa direção coincide com as direções reportadas na literatura (JUNG *et al.*, 2011; ZHANG *et al.*, 2014) e com a observada nos nanofios produzidos a partir do pó de óxido de nióbio, o que leva a crer que ambos os precursores dão origem a mesma

estrutura de nanofios de niobato de sódio via rota hidrotérmica alcalina seguida de tratamento térmico.

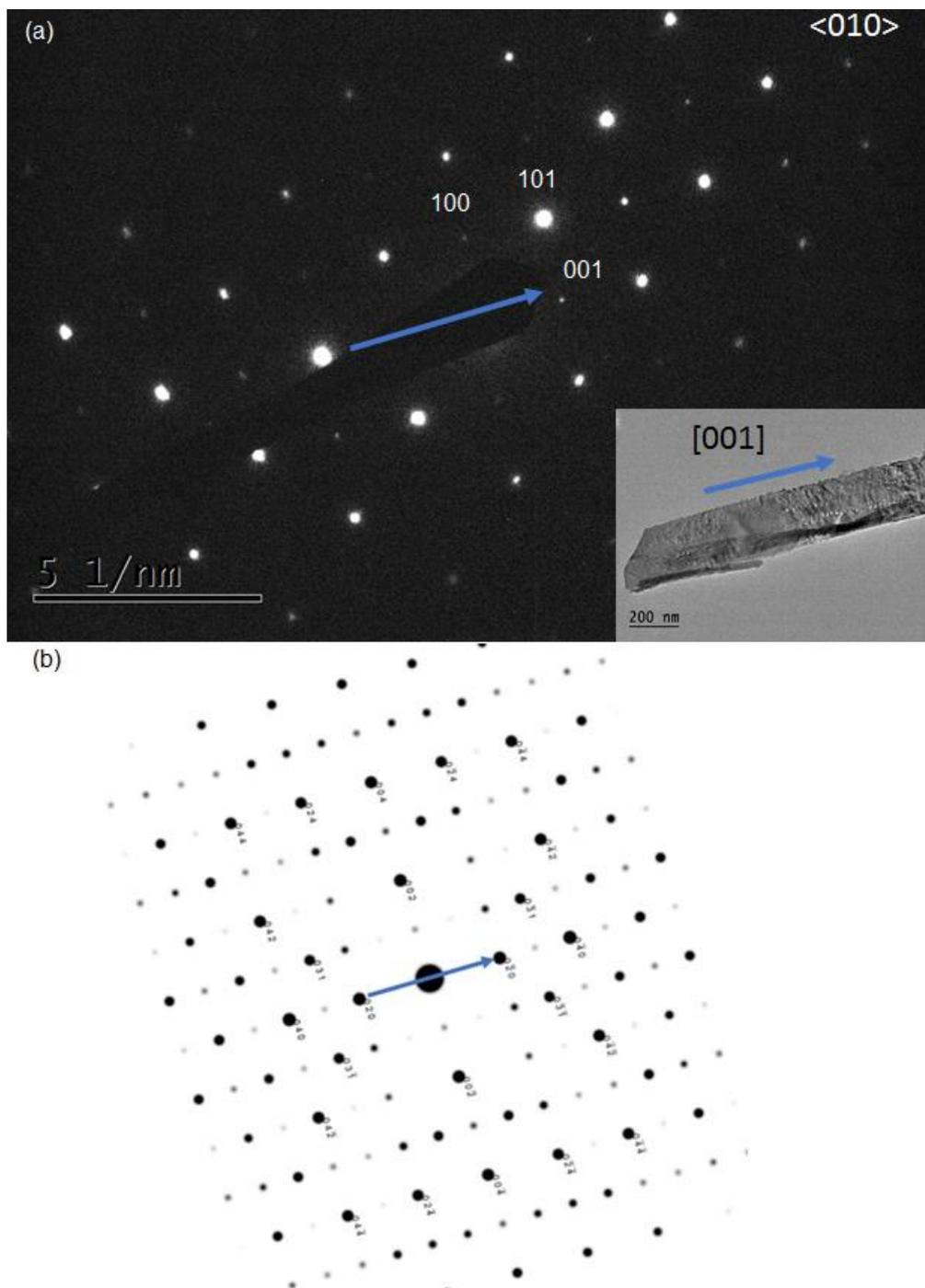
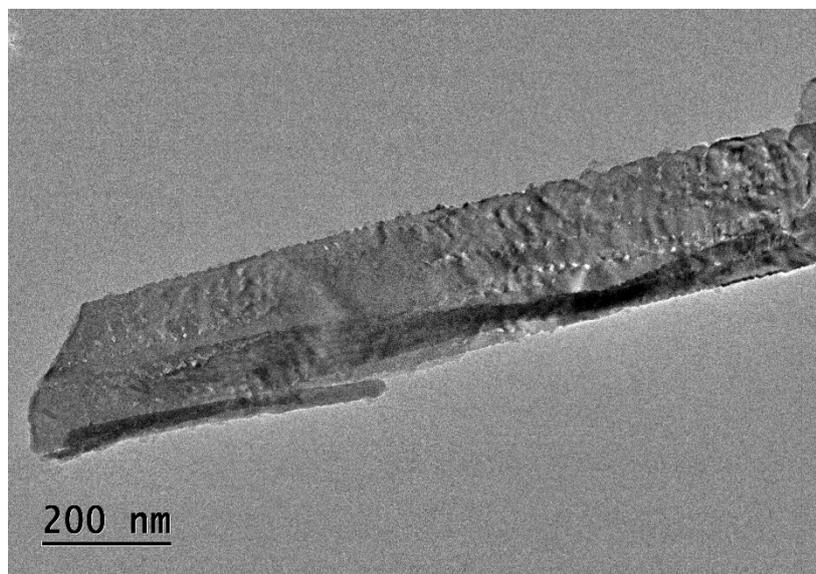


Figura 48 - Imagem do padrão de difração de elétrons dos nanofios crescidos sobre placa de Nb, após o tratamento térmico, evidenciando o crescimento do fio ortorrômbico na direção [001] (a), e simulação do padrão de difração no eixo de zona  $\langle 010 \rangle$  da fase perovskita ortorrômbica (G.S.: P21ma) correspondente ao analisado experimentalmente (b)

A análise de imagens de alta resolução obtidas no MET, dos nanofios crescidos sobre a placa de nióbio, permitiu a observação de facetas tanto na extremidade dos nanofios quanto na superfície dos mesmos (Figura 49). Pela transformada de Fourier (FFT) foi possível identificar os planos mostrados na imagem de alta resolução, como sendo os planos (100), (101) e (001), com distâncias interplanares de 5,7 Å, 4,0 Å e 5,6 Å, respectivamente (Figura 50, Figura 52). Foi observado que os planos expostos nas facetas, tanto na extremidade dos nanofios, quanto na sua superfície, correspondem aos planos (101) (Figura 51, Figura 53). Aparentemente a formação dessas facetas seria uma forma de minimizar a energia de superfície do fio após a transformação de fase da estrutura monoclínica para a perovskita ortorrômbica.



**Figura 49 - Imagem de MET mostrando a faceta formada na extremidade do nanofio de niobato de sódio de estrutura perovskita ortorrômbica**

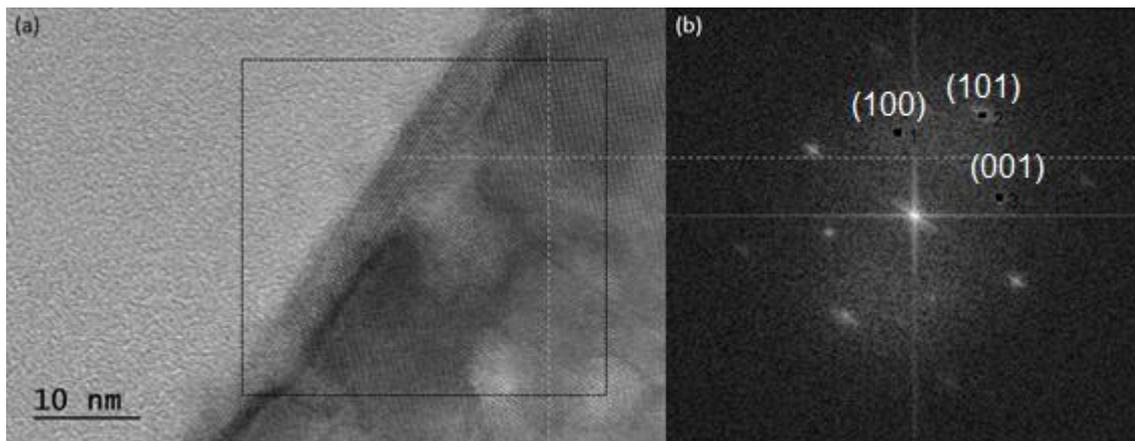


Figura 50 - Imagem de alta resolução de MET (a) e sua respectiva transformada de Fourier (b), mostrando os planos (100) (1), (101) (2) e (001) (3)

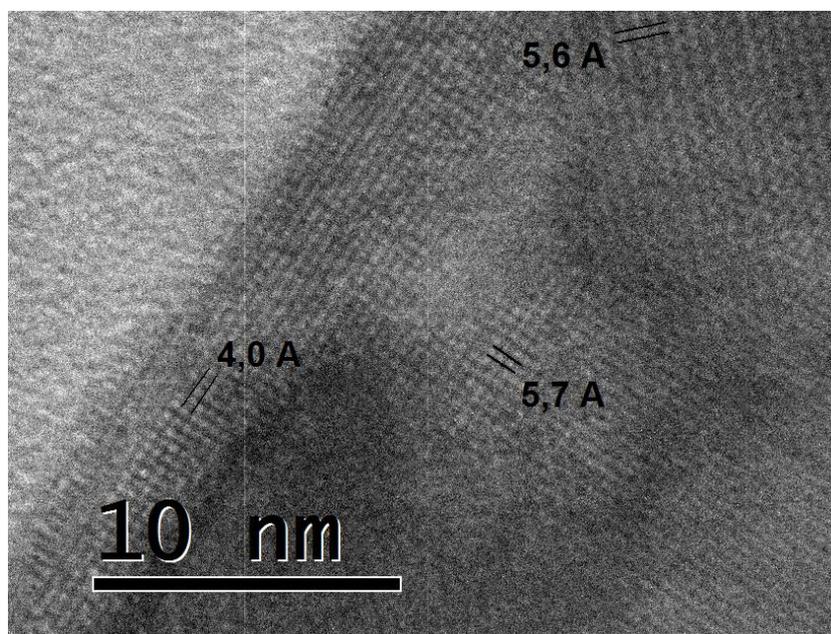


Figura 51 - Identificação das distâncias interplanares dos planos cristalinos (identificados pela FFT), na imagem de alta resolução de MET, na extremidade dos nanofios de niobato de sódio de estrutura perovskita ortorrômbica

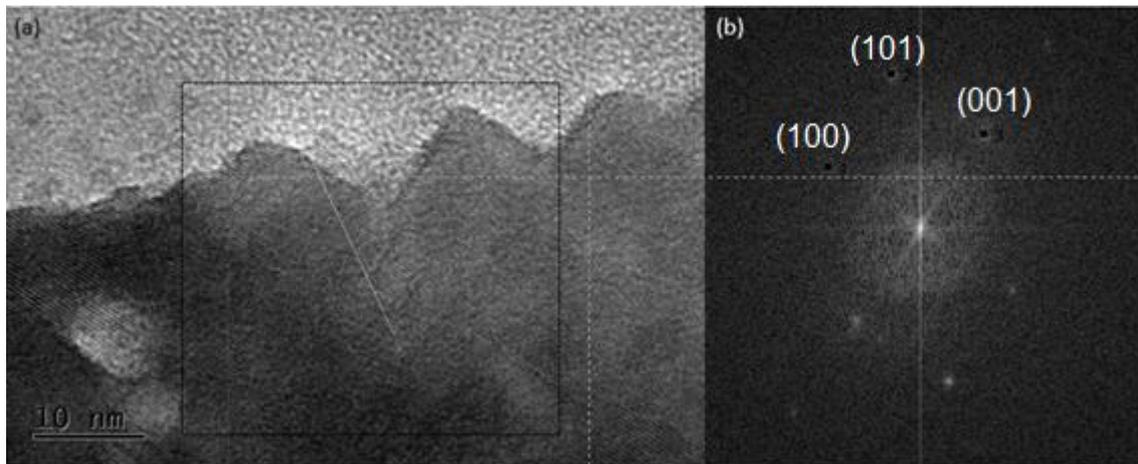


Figura 52 - Imagem de alta resolução de MET (a) e sua respectiva transformada de Fourier (b), mostrando os planos (100) (1), (101) (2) e (001) (3)

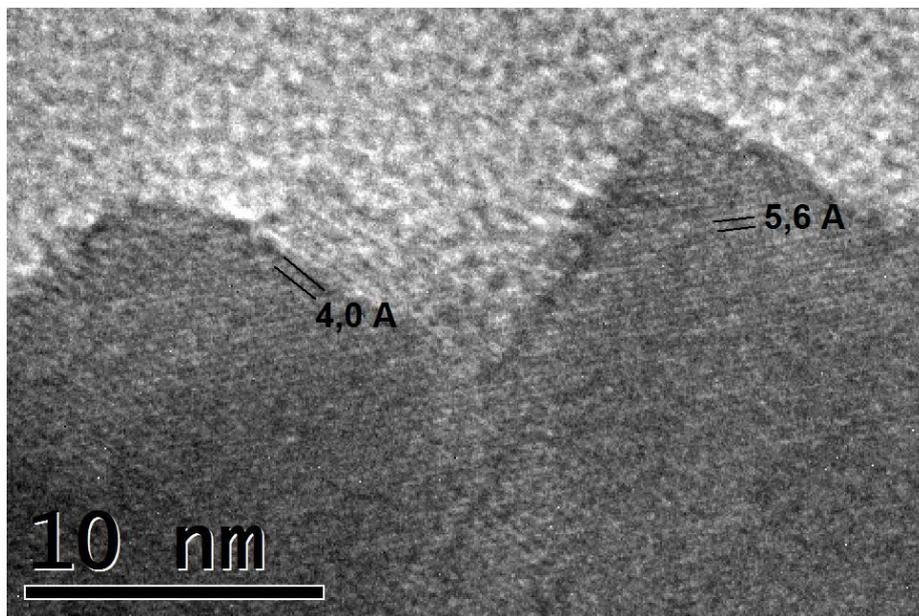


Figura 53 - Identificação das distâncias interplanares dos planos cristalinos (identificados pela FFT), na imagem de alta resolução de MET, na superfície dos nanofios de niobato de sódio de estrutura perovskita ortorrômbica

## 5.6. Análise de Espessura da camada de Niobatos 1D Crescida Sobre a Placa de Nb

Após o tratamento térmico, as amostras foram submetidas a um corte transversal por feixe de íons focalizado, a fim de medir a espessura da camada de niobato de sódio crescida sobre a placa e Nb.

Pela análise das seções transversais das amostras sintetizadas a 40°C, com 0,25 M de NaOH, por 12 e 36 horas e 0,75 M por 12 horas, não é possível observar com clareza a formação dos nanofios sobre a superfície (Figura 54 (a - c)). Nas amostras sintetizadas a 40°C, com 0,75 M por 36 horas, e nas condições mais severas é possível identificar a formação dos nanofios e nanofitas (Figura 54 Figura 56).

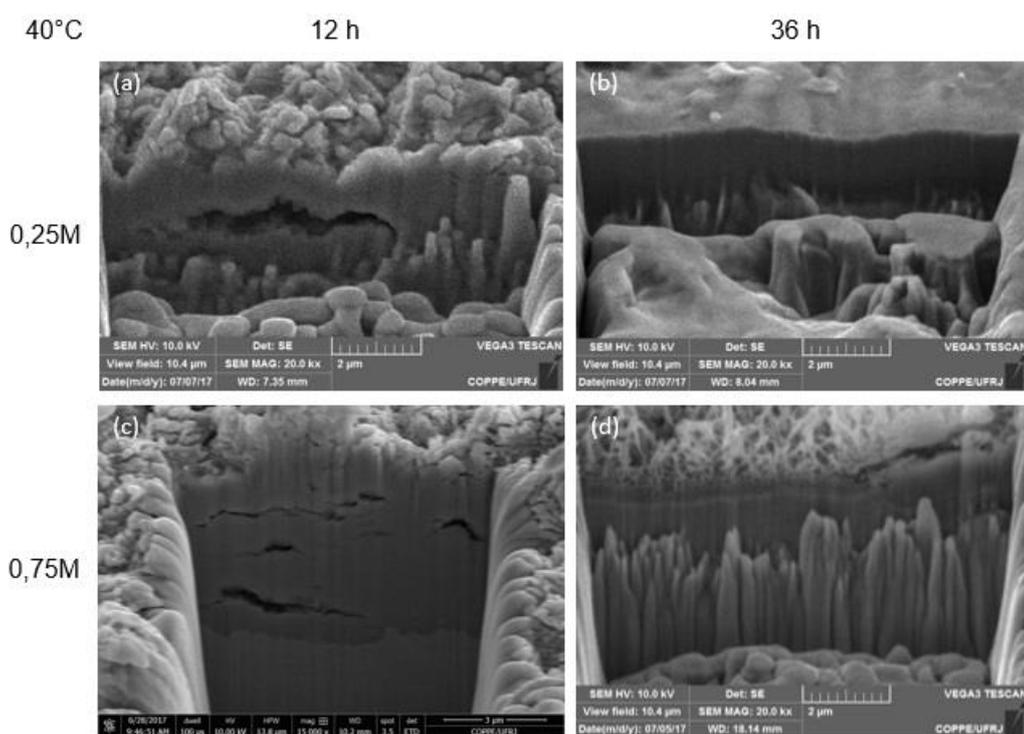


Figura 54 – Imagens de MEV de seção transversal, produzidas por FIB, referentes à síntese a 40°C, variando concentração de NaOH e tempo reacional (a) 0,25 M por 12 horas, (b) 0,25 M por 36 horas, (c) 0,75 M por 12 horas e (d) 0,75 M por 36 horas

80°C

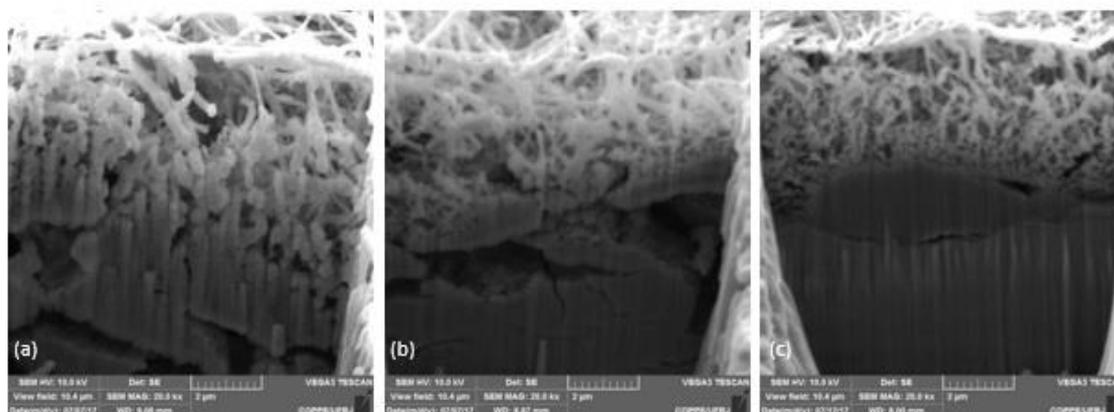


Figura 55 - Imagens de MEV de seção transversal das réplicas, produzidas por FIB, referentes à síntese a 80°C, 0,5 M de NaOH por 24 horas

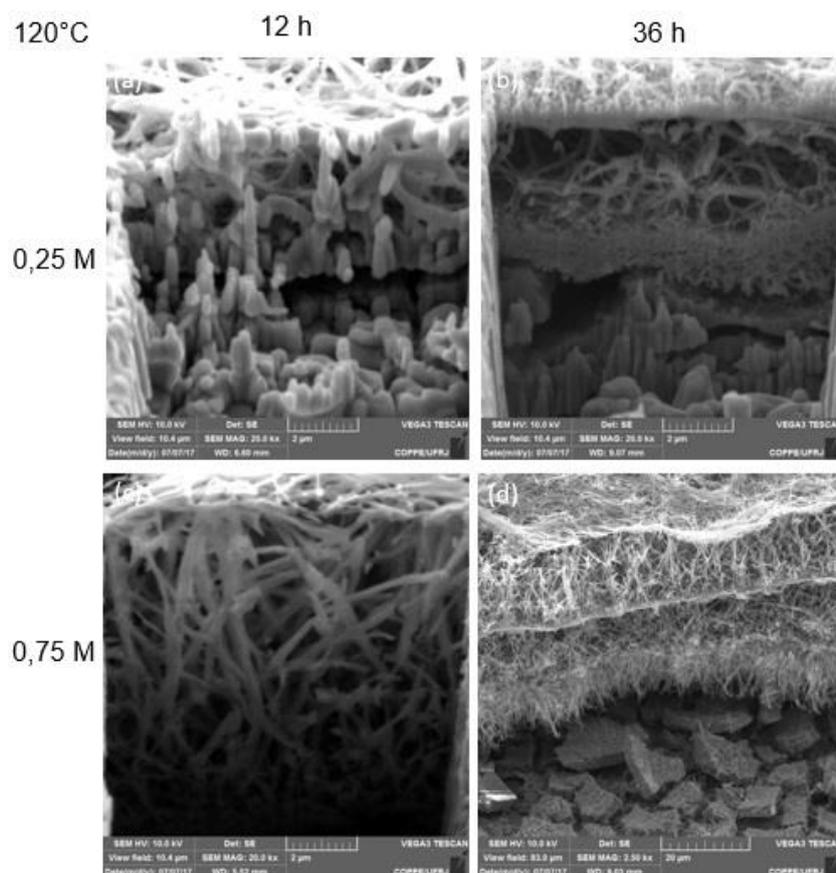
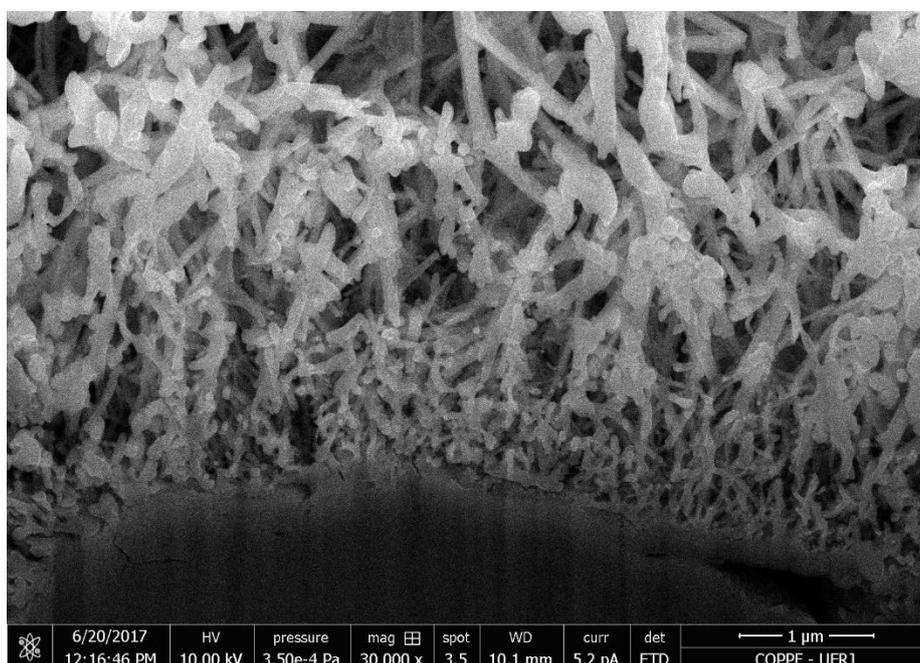


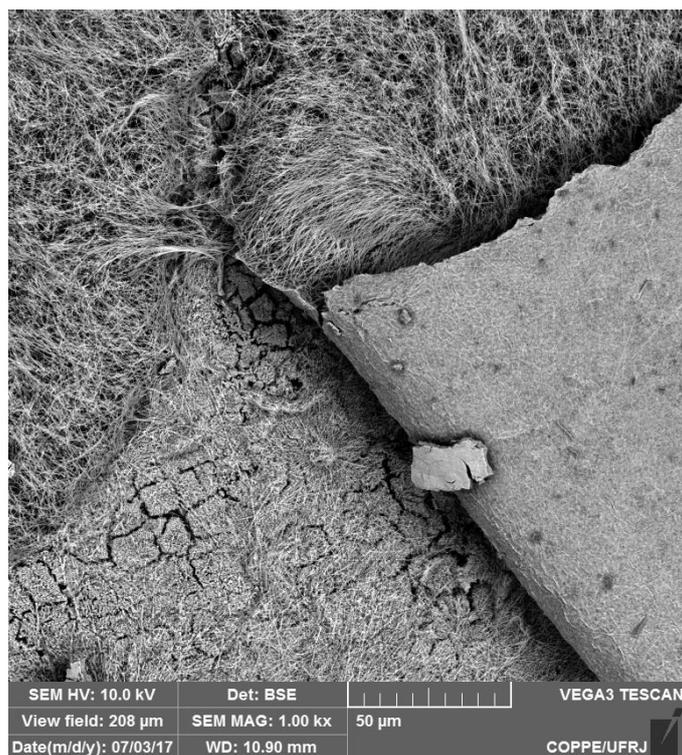
Figura 56 - Imagens de MEV de seção transversal, produzidas por FIB, referentes à síntese a 120°C, variando concentração de NaOH e tempo reacional (a) 0,25 M por 12 horas, (b) 0,25 M por 36 horas, (c) 0,75 M por 12 horas e (d) 0,75 M por 36 horas

Também é possível observar uma variação das dimensões dos fios ao longo da espessura da camada de niobato de sódio (Figura 57). Próximo à superfície do substrato, há uma grande quantidade de fios ou fitas que apresentam diâmetros muito inferiores aos observados pelas análises morfológicas feitas anteriormente do topo da camada. Isso demonstra que ocorre a formação de muitos núcleos na superfície da placa, simultaneamente, seguida do crescimento epitaxial dessas nanoestruturas, possibilitando a formação dessas morfologias com pequenos diâmetros próximo à superfície. Também parece ser observada a junção desses pequenos nanofios em estruturas com diâmetros maiores, que são os observados na análise morfológica citada anteriormente.



**Figura 57 - Imagens de MEV de seção transversal, produzidas por FIB, referentes à síntese a 80°C, 0,5M de NaOH e 24 horas, mostrando o aumento do diâmetro do nanofios ao longo da espessura da camada de niobato de sódio**

Na imagem de MEV da amostra referente à síntese a 120°C, com solução de NaOH 0,75 M por 36 horas, observou-se a formação de trincas, além de ilhas no material próximo ao substrato e desprendimento da camada de niobato de sódio (Figura 58). A análise desse fenômeno será discutida na seção 5.8.



**Figura 58 - Imagem de MEV do topo da amostra referentes à síntese a 120°C, com 0,75 M de NaOH por 36 horas, mostrando a formação de ilhas no recobrimento e o desprendimento da camada de niobato de sódio 1D**

Foi observado que as amostras produzidas a 40°C apresentam espessura, da camada de niobatos 1D formada sobre a placa de Nb, inferior a 2  $\mu\text{m}$ , enquanto que a 80°C e 120°C, com 0,25 M de NaOH, apresentam espessura entre 4 e 6  $\mu\text{m}$ . O aumento da temperatura e da concentração de NaOH, para 120°C e 0,75 M, resultaram em um grande aumento da espessura, atingindo 10,44  $\mu\text{m}$  e 39,38  $\mu\text{m}$ , respectivamente, para as sínteses de 12 e 36 horas (Tabela 10).

**Tabela 10 – Resultados da medição de espessura das amostras cortadas por FIB**

Ensaio	Espessura ( $\mu\text{m}$ )	Desvio Padrão ( $\mu\text{m}$ )
1	0,52	0,12
2	0,11	0,02
3	1,73	0,69
4	0,91	0,19
5	5,74	1,44
6	4,17	1,18
7	4,27	0,40
8	4,59	0,71
9	4,81	0,34
10	10,44	1,44
11	39,28	3,11

Devido à formação de falhas nas superfícies da amostra 3 após o tratamento térmico, ela apresentou espessura maior que a esperada, se comparadas com as amostras produzidas em condições próximas a essas (1, 2 e 4), e conseqüentemente um aumento do desvio padrão dessas medições.

Esse estudo mostra existe alguma influência das condições de síntese na espessura do material. Essa análise foi aprofundada na análise estatística.

## 5.7. Análise Estatística

A análise do planejamento foi feita no software Minitab® 18, no qual foi possível obter a tabela ANOVA, os gráficos dos resíduos, os gráficos de efeito de interação, e a função que descreve o efeito dos fatores escolhidos na variável resposta, espessura da camada de niobato de sódio.

Pela tabela ANOVA (Tabela 11 - Tabela anova), juntamente com os gráficos de distribuição normal dos efeitos (Figura 59) e de Pareto (Figura 60), é possível identificar que todos os fatores considerados no planejamento experimental se mostraram estatisticamente significativos para um intervalo de confiança de 95%.

Além de demonstrarem significância individualmente, os efeitos de interação entre dois e três fatores também se mostraram significativos. Com o auxílio do gráfico de Pareto, é possível avaliar a ordem de influência dos fatores na espessura da camada de niobato de sódio formada pela síntese hidrotérmica alcalina. Sendo assim, dentre os fatores escolhidos para o estudo, o que apresentou maior efeito sobre a espessura foi a temperatura, seguida pela concentração da base, e pelos efeitos de interação temperatura x concentração, tempo x temperatura e tempo x temperatura x concentração. Os menores efeitos foram os de interação tempo x concentração e do tempo individualmente.

**Tabela 11 - Tabela anova**

Fonte	GL	SQ (Aj.)	QM (Aj.)	Valor F	Valor-P
Modelo	8	6167,54	770,94	535,29	0,000
Linear	3	3562,65	1187,55	824,55	0,000
Tempo (h)	1	489,88	489,88	340,14	0,000
Temperatura (°C)	1	1961,53	1961,53	1361,95	0,000
Concentração (M)	1	1111,24	1111,24	771,57	0,000
Interações de 2 fatores	3	1980,01	660,00	458,26	0,000
Tempo (h)*Temperatura (°C)	1	579,66	579,66	402,48	0,000
Tempo (h)*Concentração (M)	1	490,93	490,93	340,87	0,000
Temperatura (°C)*Concentração (M)	1	909,42	909,42	631,44	0,000
Interações de 3 fatores	1	520,43	520,43	361,35	0,000
Tempo (h)*Temperatura (°C)*Concentração (M)	1	520,43	520,43	361,35	0,000
Curvatura	1	104,45	104,45	72,52	0,000
Erro	46	66,25	1,44		
Total	54	6233,79			

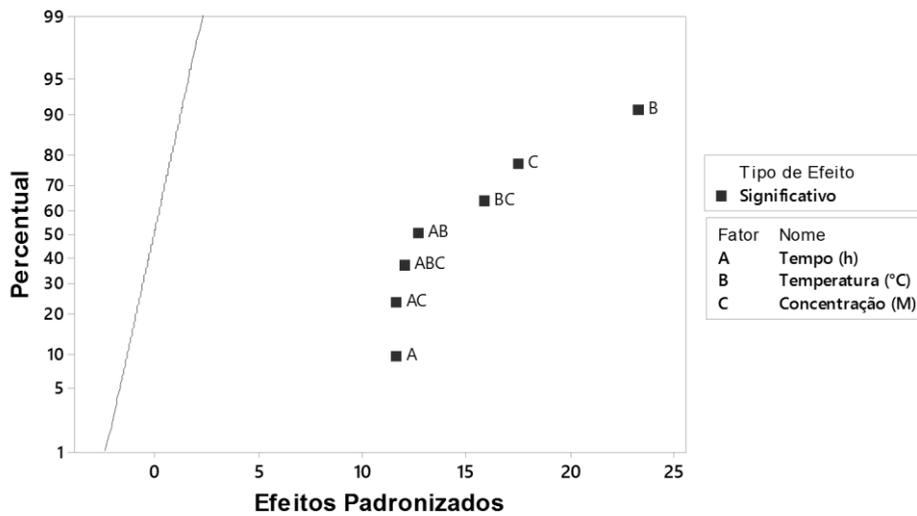


Figura 59 - Gráfico Normal dos efeitos padronizados (para um intervalo de confiança de 95%)

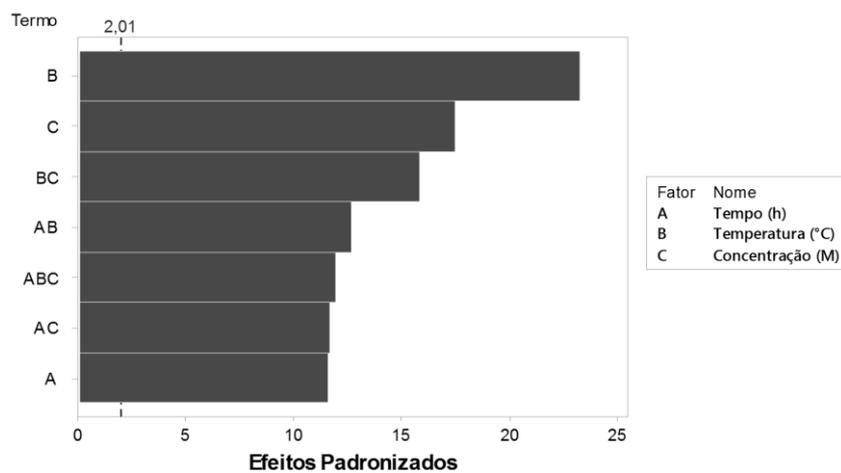


Figura 60 - Gráfico de Pareto dos efeitos padronizados (para um intervalo de confiança de 95%)

A fim de se avaliar a adequação do modelo para o experimento, deve-se levar em consideração os gráficos de resíduos gerados (Figura 61 Figura 63). Esses gráficos mostram que os resíduos seguem uma distribuição normal, e são dependentes exclusivamente dos parâmetros definidos para a análise estatística, sem uma dependência temporal definida.

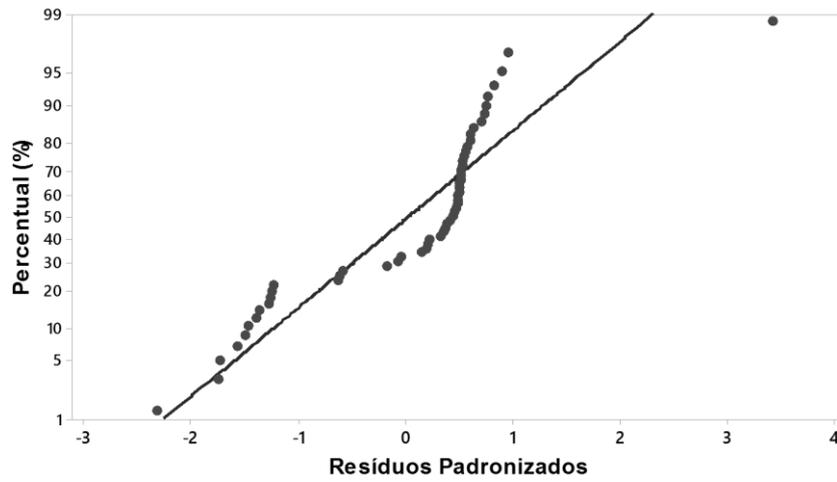


Figura 61 – Gráficos de Probabilidade normal dos resíduos

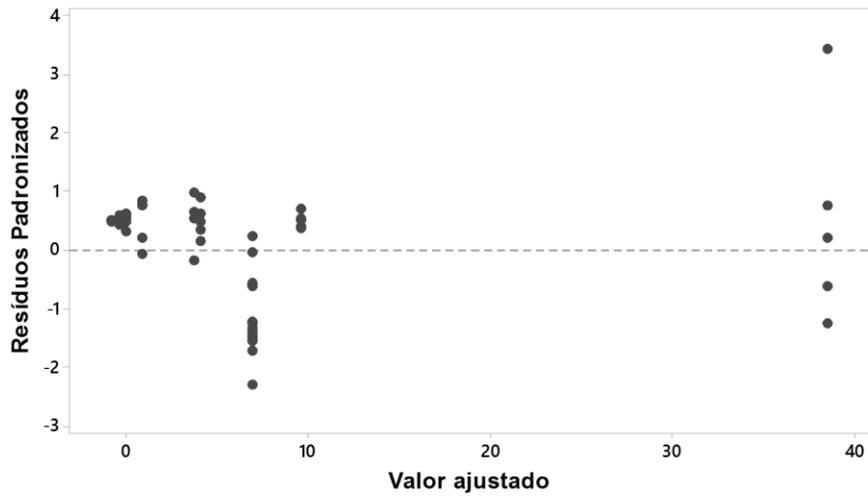


Figura 62 - Gráfico de resíduos versus valores ajustados

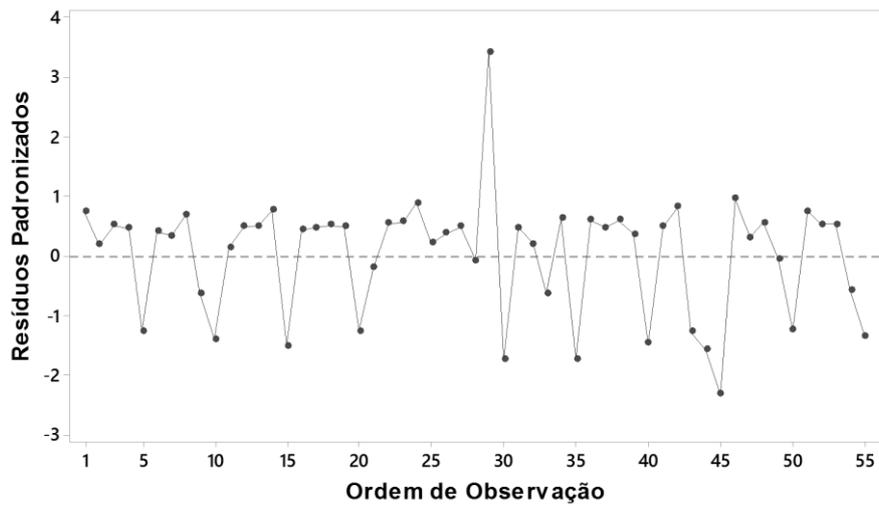


Figura 63 - gráfico de resíduos versus ordem

A equação de regressão linear encontrada no planejamento fatorial completo com resposta quantitativa, definida como a espessura da camada de niobato de sódio formada é descrita na Equação (3) e apresentou R<sup>2</sup> de 97,26%.

$$E = -5,11 + 0,276t + 0,1070T + 12,62C - 0,00710t \times T \quad (3) \\ - 1,237t \times C - 0,2446T \times C + 0,03006t \times T \times C$$

onde E representa a espessura da camada de niobato de sódio formada em micrômetro, t é o tempo da síntese em horas, T é a temperatura em graus Celsius, e C é a concentração de NaOH em molar.

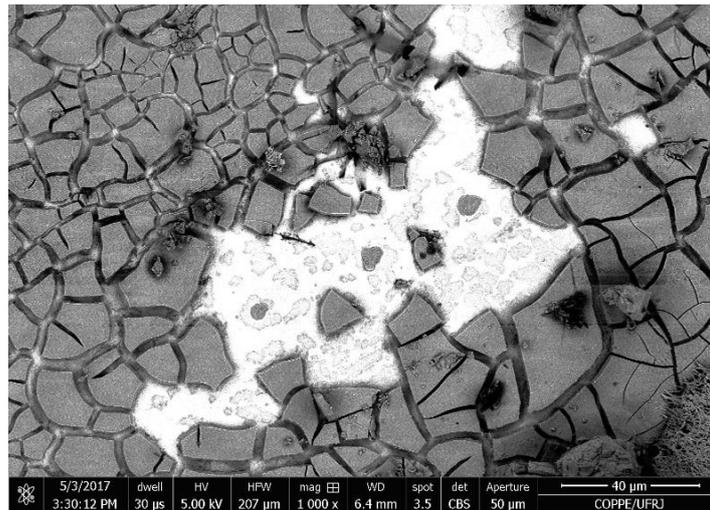
A análise do experimento mostrou que os fatores escolhidos para o planejamento influenciam significativamente na espessura da camada de niobato de sódio, sendo a temperatura a mais significativa de todas.

O planejamento 2<sup>k</sup> é feito assumindo que o experimento segue um modelo linear. Apesar de apresentar um R<sup>2</sup> alto, não descreve bem o experimento, pois ele apresenta um valor de curvatura significativo. Para descrever melhor, poderia ser feito um planejamento cubo-estrela, a fim de se identificar a função quadrática do experimento, e assim ser capaz de prever a espessura da camada de niobato de sódio com mais exatidão, ao se definir os níveis dos fatores escolhidos para esse estudo. Contudo, não é interessante refazer os experimentos na direção de maior ascendente, que seria em torno do ponto máximo encontrado, uma vez que se observou grande desprendimento da camada formada em tais condições, inviabilizando assim os testes com condições ainda mais severas.

## 5.8. Análise de Falhas

Foram encontrados dois tipos de falha nos recobrimentos formados pelo niobato de sódio. O primeiro deles, foi observado nas amostras produzidas a 120°C e 0,75 M, logo após a sua retirada da autoclave. Ele pode ser caracterizado pela formação de fraturas e formação de ilhas, com posterior desprendimento das mesmas. Pela análise da amostra, produzida a 120°C, com 0,75 M de NaOH por 12 horas, no modo de detecção de elétrons retroespalhados, é possível identificar uma diferença de

composição pelo contraste observado na região da trinca (Figura 64). Pela análise de EDS dessa mesma amostra (Figura 65), em outra área de trinca, é possível observar regiões de exposição do nióbio metálico, devido ao desprendimento de porções da camada de niobato de sódio. Na figura é possível observar o niobato de sódio, pela presença dos elementos químicos Na, Nb e O, e na região exposta do substrato há a presença apenas do Nb.



**Figura 64 – Imagem de MEV mostrando a formação de ilhas na amostra produzida a 120°C, com 0,75 M de NaOH por 12 horas, analisada no modo de detecção de elétrons retroespalhados, a região mais clara representa o nióbio metálico e a mais escura, o niobato de sódio**

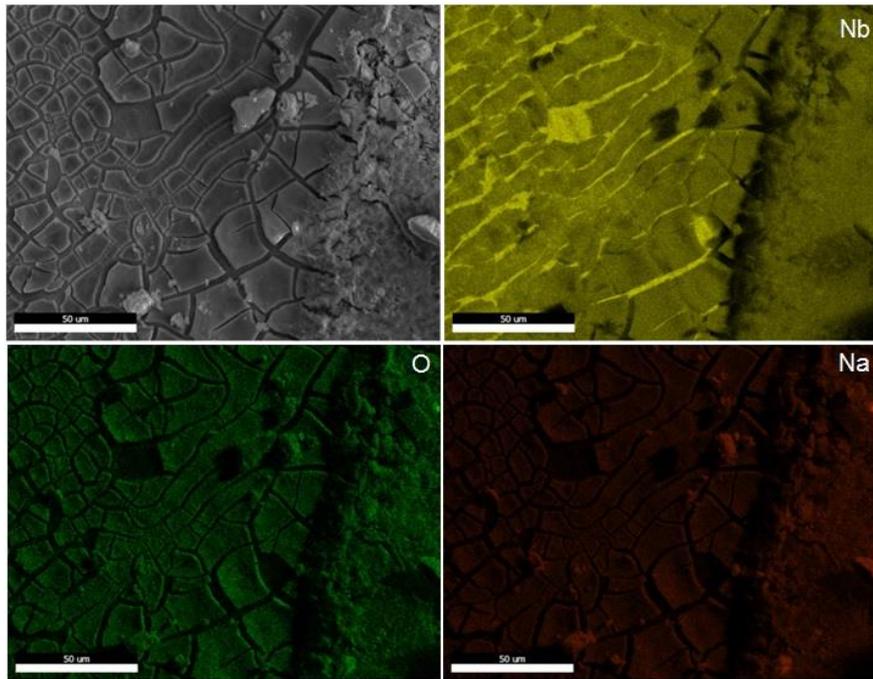
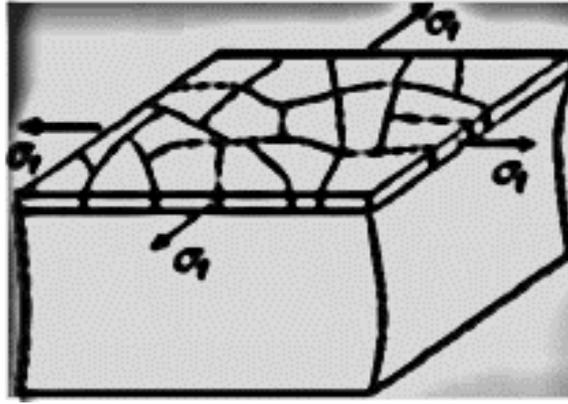


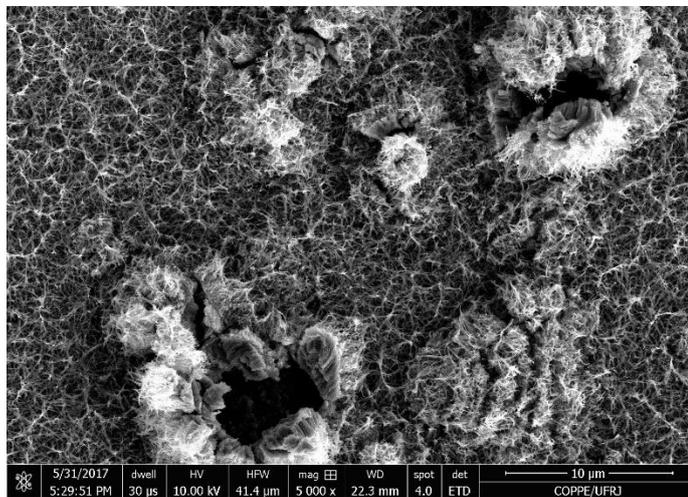
Figura 65 - Mapeamento de EDS na região de trinca da amostra produzida a 120°C, com 0,75 M de NaOH por 12 horas, mostrando os átomos de Nb em amarelo, os de oxigênio em verde e os de sódio em vermelho

Os óxidos são considerados materiais frágeis de acordo com suas propriedades mecânicas. Durante a sua síntese sobre a placa de nióbio, na forma de niobato de sódio hidratado, e o subsequente tratamento térmico, para transformação de fase, ocorre o armazenamento de estresse na estrutura do filme (EVANS; CRUMLEY; DEMARAY, 1983). Esse tipo de estresse gerado costuma se apresentar de forma biaxial, quando o mesmo supera a resistência do filme, ocorre a formação de fraturas em várias direções que são interrompidas ao se encontrarem formando ilhas no filme, semelhante ao aspecto do solo de regiões semiáridas (Figura 66) (THOULESS, 1991). Esse tipo de fratura é comum quando existe uma interface metal-cerâmico, devido à diferença de coeficiente de expansão dos dois materiais (XIA; HUTCHINSON, 2000).

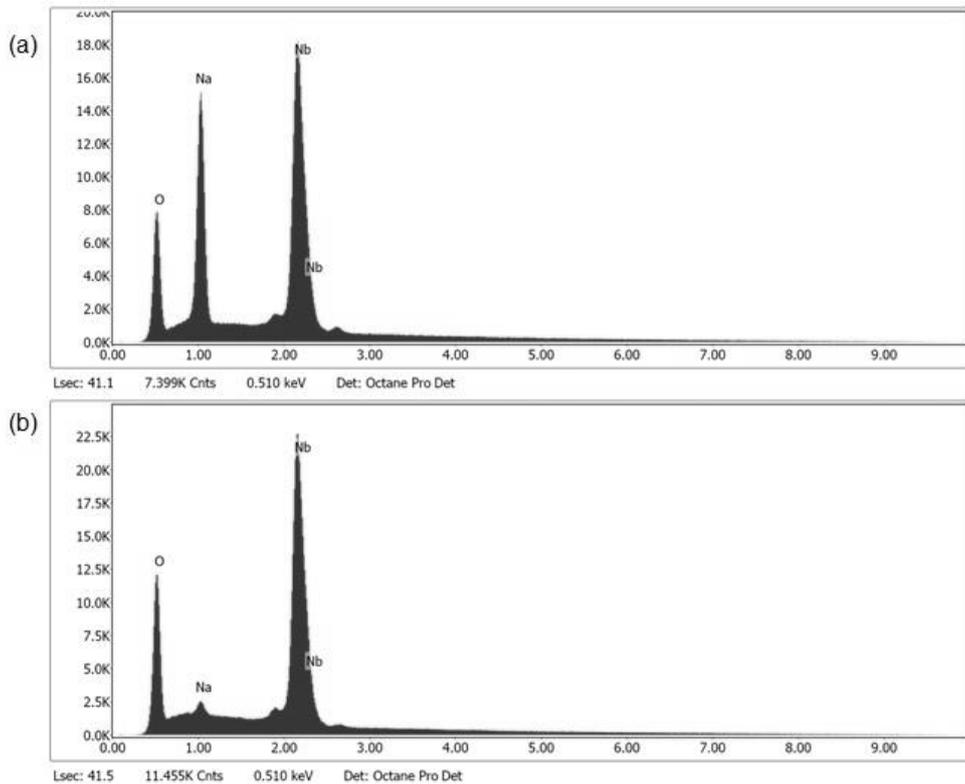


**Figura 66 - Craqueamento do filme óxido provocado por estresse biaxial (Adaptado de BRACCINI; DUPEUX (2012))**

O segundo, por sua vez, foi observado em algumas amostras após o tratamento térmico. Ele pode ser caracterizado pelo rompimento do recobrimento, em regiões pontuais (Figura 67). Pela análise de EDS pontual na região da fratura é possível ver a diminuição do pico de sódio, em relação à região coberta pelos fios de niobato de sódio (Figura 68). Esse resultado, leva a crer que o óxido de sódio se cristalizou entre as camadas de niobato de sódio e de nióbio metálico, gerando um estresse nessa região.



**Figura 67 - Formação de falhas pontuais na amostra produzida a 40°C, 0,75 M de NaOH por 36 horas, após tratamento térmico, analisada no modo de detecção de elétrons retroespalhados**



**Figura 68 - EDS pontual da região coberta por nanofios de niobato de sódio (a) e da região da falha (b)**

Existem diversas causas para o surgimento de estresse na rede que devem ser evitadas a fim de garantir a integridade do recobrimento. Elas podem ser classificadas como intrínsecas, extrínsecas e termoplásticas. As intrínsecas consistem na competição entre os mecanismos de nucleação e crescimento dos grãos, nos fluxos de substâncias químicas entrando e saindo da superfície, na mobilidade dos átomos adsorvidos na superfície e dos incorporados no filme, no aumento do volume ocupado pelos átomos na rede do óxido se comparado à estrutura do metal durante o processo de síntese. As extrínsecas, por sua vez, são representadas pela absorção e dessorção de átomos e moléculas durante todo o processo de síntese e tratamento térmico, como água e gases, pela relaxação da estrutura a fim de reduzir o estresse residual na mesma, e pelas possíveis transformações de fase e cristalizações entre o filme e o substrato, principalmente durante o tratamento térmico, modificando o volume e as propriedades mecânicas do material. E por fim as termoplásticas que são descritas como mudança de volume causada pela expansão ou contração diferentes do filme e do substrato, que podem causar estresse na interface desses dois materiais (BRACCINI; DUPEUX, 2012).

Para o material em questão, acredita-se que a causa da falha pode ser classificada como sendo do tipo termoplástica, decorrida da diferença de coeficiente de expansão dos dois materiais, metal e cerâmico, na interface ou da cristalização do óxido de nióbio, entre a camada de niobato de sódio e o nióbio metálico, que pode ocorrer durante o tratamento térmico.

A fim de se evitar esse tipo de problema, é necessário evitar a mudança de temperatura brusca, tanto na retirada da amostra da autoclave quanto do forno, e não submeter as amostras ainda quentes à um ambiente oxidante.

Contudo, é reportado na literatura que o aumento da espessura da camada de óxido resulta no aumento do estresse interno na estrutura, podendo levar ao processo de fratura nas condições de síntese mais extremas de síntese (STARIKOV *et al.*, 2007). Sendo assim, as amostras produzidas em condições inferiores à 120°C e 0,75 M de NaOH apresentam menor chance de apresentarem trinca e craqueamento, se forem seguidas as instruções acima.

## 5.9. Análise da Banda Proibida

Foi escolhida a amostra referente ao ponto central, do planejamento estatístico, para a extrapolação do seu band gap. Essa escolha foi feita com base na produção de fios nessa condição, e não de fitas. Essa análise foi realizada a fim de identificar se os fios crescidos sobre a placa de Nb apresentam a banda proibida de dimensão semelhante à dos fios produzidos a partir do óxido de nióbio, encontrados na literatura.

A amostra submetida à radiação com comprimentos de onda na faixa de 200 a 800 nm, pela técnica de Espectroscopia de Reflectância Difusiva, forneceu um espectro de reflectância (%) (Figura 69).

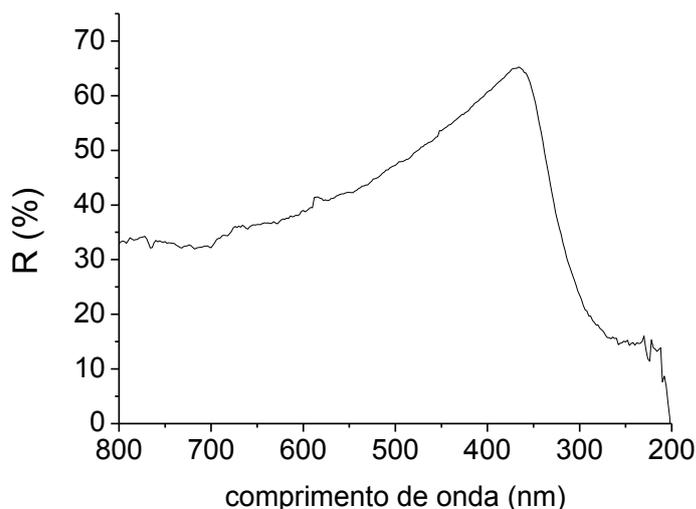


Figura 69 - Espectro de reflectância do niobato de sódio na faixa do UV-visível

Os dados obtidos por essa análise foram utilizados para o cálculo da função de Kubelba – Munk, e plotados no gráfico de Tauc. Considerando que o niobato de sódio é um semiconductor de band gap direto ( $n=2$ ), extrapola-se o seu band gap em 3,93 eV (Figura 70). Porém, ao se considerar que ele é um semiconductor de band gap indireto ( $n=0,5$ ), seu band gap é extrapolado para o valor 3,34 eV (Figura 71).

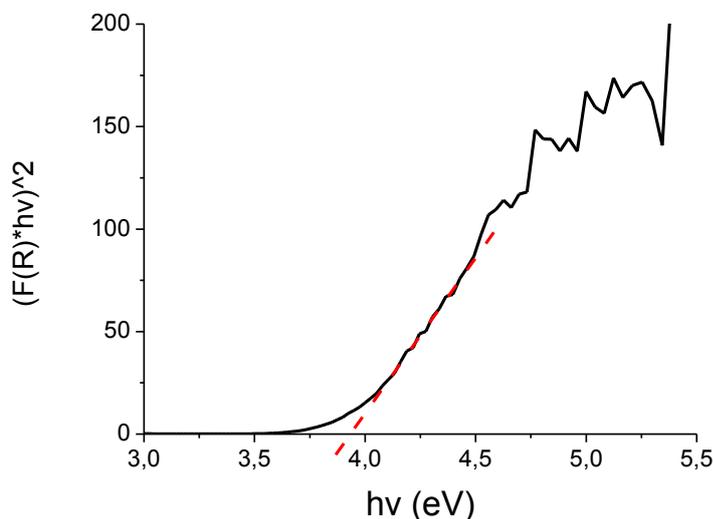
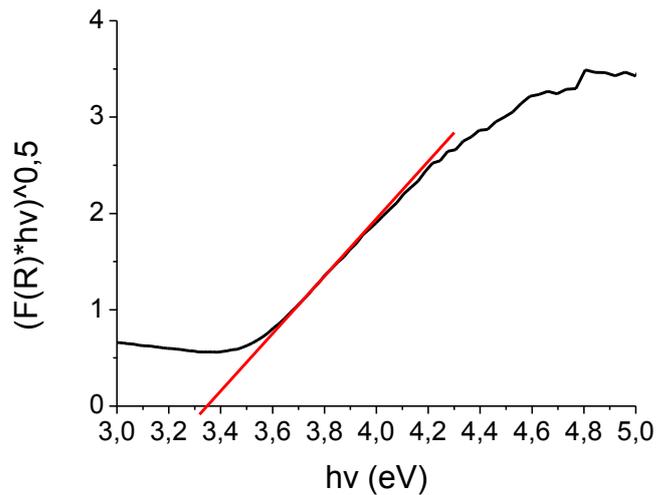


Figura 70 - Gráfico de Tauc obtido, considerando o niobato de sódio como um semiconductor de band gap direto



**Figura 71 - Gráfico de Tauc obtido, considerando o niobato de sódio como um semicondutor de band gap indireto**

Apesar de ser citado por SINGH; KHARE (2017) que os nanofios ortorrômbicos de niobato de sódio são um semicondutor de band gap direto, o valor do seu band gap extrapolado pelo gráfico de Tauc, que leva essa informação em consideração, é superior ao reportado. Por outro lado, o valor de band gap extrapolado pelo gráfico de Tauc construído, considerando o composto como sendo um semicondutor de band gap indireto, está dentro da faixa de valores reportados na literatura, e de acordo com o que foi reportado por SHI *et al.* (2011).

# CAPÍTULO 6

## CONCLUSÃO

Esse estudo mostrou que de fato as condições de síntese apresentam grande influência sobre as características dos produtos formados, pela rota hidrotérmica alcalina. A alteração dos fatores utilizados, temperatura, concentração de NaOH e tempo reacional, mostraram afetar a morfologia do  $\text{NaNbO}_3$ , entre fios e fitas, a dimensão deles, e a espessura da camada de niobato de sódio.

Para as condições de síntese mais brandas, o niobato de sódio apresenta diâmetro de poucas dezenas de nanômetros, enquanto que para as condições mais severas, o diâmetro chega a 260 nm, em média. Depois do tratamento térmico, não foi observada uma redução nos diâmetros, de uma forma geral, descartando essa hipótese levantada na literatura.

Os nanofios após a síntese hidrotérmica (fase monoclinica) apresentam direção de crescimento [010] que é paralela à direção de crescimento [001] observada nos nanofios após o tratamento térmico (fase ortorrômbica perovskita), independente do seu material precursor. Foram observadas facetas formadas pelos planos (101) na superfície dos fios após o tratamento térmico, como uma forma de minimização da energia de superfície após a transformação de fase, sem a mudança da morfologia de fio.

Em relação à espessura das camadas de niobato de sódio, elas atingem décimos de micrômetros para as condições mais brandas, a dezenas de micrômetros para as condições mais severas de síntese.

Dos fatores de síntese estudados, pela análise estatística, a concentração de base e a temperatura mostraram um efeito maior sobre a espessura da camada de niobato de sódio que o tempo de reação, mas este também se mostrou estatisticamente significativo. Além disso, os efeitos combinados desses fatores também se mostraram estatisticamente significativos.

A análise das seções transversais das amostras, feitas por feixes de íons focalizados, permitiu observar que ocorre o crescimento dos fios sobre a placa com diâmetros muito pequenos e esses vão aumentando o seu diâmetro ao longo da

espessura da camada de niobato de sódio formada. Isso nos leva a crer que ocorre uma rápida nucleação, com formação de muitos núcleos, seguida de crescimento epitaxial dos fios com estrutura monoclinica, que depois do tratamento térmico se transformam em ortorrômbica.

Foi possível notar que o óxido de nióbio se mantém presente na interface nióbio – niobato de sódio, mesmo após a síntese, e que ele se cristaliza a 500°C se estiver na presença de atmosfera oxidante, sendo necessário reduzir bastante a temperatura das amostras após o tratamento térmico no forno a vácuo, antes de expô-las a atmosfera ambiente.

Além disso, foi possível notar que a mudança brusca de temperatura e o aumento da espessura da camada de niobato de sódio sobre a placa aumenta as tensões internas armazenadas na estrutura e podem gerar fraturas no material.

# CAPÍTULO 7

## SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Utilizar o FIB para cortar uma lamela contendo as camadas dos nanofios e do nióbio a fim de estudar a interface entre os dois materiais em microscópio eletrônico de transmissão;
- Determinar o coeficiente de piezoelectricidade dos nanofios produzidos a partir da placa, identificar a direção de polarização deles, e identificar se o diâmetro do niobato de sódio influencia no valor do seu coeficiente de piezoelectricidade;
- Identificar se o diâmetro do niobato de sódio influencia no valor do seu band gap;
- Estudar a transferência de elétrons na interface  $\text{NaNbO}_3 - \text{Nb}$ ;
- Estudar a atividade fotocatalítica dos nanofios de niobato de sódio suportados na placa de Nb, e identificar se o diâmetro do niobato de sódio influencia na sua atividade fotocatalítica;
- Estudar o acoplamento das propriedades do niobato de sódio (piezoelectricidade, semicondutividade e fotoativação) num sistema piezofototrônico;

# REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ALVARENGA, D. “Monopólio” brasileiro do nióbio gera cobiça mundial, controvérsia e mitos - notícias em Negócios. **G1 - Economia**, São Paulo, 9 abr. 2013. Disponível em: <<http://g1.globo.com/economia/negocios/noticia/2013/04/monopolio-brasileiro-do-niobio-gera-cobica-mundial-controversia-e-mitos.html>>. Acesso em: 24 jul. 2017.
- BAI, S. *et al.* Properties of NaNbO<sub>3</sub> powders and ceramics prepared by hydrothermal reaction. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, 2014. v. 4, n. 3, p. 753–759.
- BESSAGUET, C. *et al.* Piezoelectric and mechanical behavior of NaNbO<sub>3</sub>/PEKK lead-free nanocomposites. **Journal of Non-Crystalline Solids**, 2017. v. 459, p. 83–87.
- BRACCINI, M.; DUPEUX, M. **Mechanics of Solid Interfaces**. [S.l.]: Wiley, 2012.
- BYRAPPA, K.; ADSCHIRI, T. Hydrothermal technology for nanotechnology. **Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials**, 2007. v. 53, n. 2, p. 117–166.
- CALLISTER, W. D. **Materials science and engineering: an introduction**. 7. ed. [S.l.]: John Wiley & Sons, 2007.
- CANU, G.; BUSCAGLIA, V. Hydrothermal synthesis of strontium titanate: thermodynamic considerations, morphology control and crystallisation mechanisms. **CrystEngComm**, 2017. v. 19, n. 28, p. 3867–3891.
- CHAKRABORTY, S. *et al.* Optimization of Synthesis Conditions of Monoclinic Potassium Niobate (KNbO<sub>3</sub>) and its Effect on Morphology. **International Journal of Applied Ceramic Technology**, 2016. v. 13, n. 4, p. 743–752.
- CHANG, Y. *et al.* Phase structure, morphology, and Raman characteristics of NaNbO<sub>3</sub> particles synthesized by different methods. **Materials Research Bulletin**, 2009. v. 44, n. 3, p. 538–542.
- CHONG, M. N. *et al.* Recent developments in photocatalytic water treatment technology: A review. **Water Research**, 2010. v. 44, n. 10, p. 2997–3027.
- COLMENARES, J. C.; XU, Y.-J. (Org.). **Heterogeneous Photocatalysis From Fundamentals to Green Applications**. [S.l.]: Springer, 2016.
- CROSS, L. E.; NICHOLSON, B. J. LV. The optical and electrical properties of single crystals of sodium niobate. **Philosophical Magazine Series 7**, 1955. v. 46, n. 376, p. 453–466.
- DIAS, A.; CIMINELLI, V. S. T. Electroceramic materials of tailored phase and morphology by hydrothermal technology. **Chemistry of Materials**, 2003. v. 15, n. 6, p. 1344–1352.
- DOUGHERTY, T. P. *et al.* Femtosecond resolution of soft mode dynamics in structural phase transitions. **Science**, 1992. v. 258, n. 5083, p. 770–774.

ECKERT, J. O. *et al.* Kinetics and Mechanisms of Hydrothermal Synthesis of Barium Titanate. **Journal of the American Ceramic Society**, 1996. v. 79, n. 11, p. 2929–2939.

EVANS, A. G.; CRUMLEY, G. B.; DEMARAY, R. E. On the mechanical behavior of brittle coatings and layers. **Oxidation of Metals**, 1983. v. 20, n. 5–6, p. 193–216.

GODLEY, R.; STAROSVETSKY, D.; GOTMAN, I. Bonelike apatite formation on niobium metal treated in aqueous NaOH. **Journal of Materials Science: Materials in Medicine**, 2004. v. 15, n. 10, p. 1073–1077.

GRABOWSKA, E. Selected perovskite oxides: Characterization, preparation and photocatalytic properties-A review. **Applied Catalysis B: Environmental**, 2016. v. 186, p. 97–126.

GRANGE, R.; DUTTO, F.; RADENOVIC, A. Niobates Nanowires: Synthesis, Characterization and Applications. **Nanowires - Implementations and Applications**. [S.l.]: InTech, 2011.

GRUNDNER, M.; HALBRITTER, J. On the natural Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> growth on Nb at room temperature. **Surface Science**, 1984. v. 136, n. 1, p. 144–154.

GUERRERO-PÉREZ, M. O.; BAÑARES, M. A. Niobium as promoting agent for selective oxidation reactions. **Catalysis Today**, 2009. v. 142, n. 3–4, p. 245–251.

GUO, H. *et al.* Domain configuration changes under electric field-induced antiferroelectric-ferroelectric phase transitions in NaNbO<sub>3</sub>-based ceramics. **Journal of Applied Physics**, 2015. v. 118, n. 5, p. 1–8.

HERNÁNDEZ-RAMÍREZ, A.; MEDINA-RAMÍREZ, I. **Photocatalytic Semiconductors**. 1. ed. [S.l.]: Springer, 2015.

HERRMANN, J. Heterogeneous photocatalysis: fundamentals and applications to the removal of various types of aqueous pollutants. **Catalysis Today**, 1999. v. 53, n. 1, p. 115–129.

HERRMANN, J.-M.; GUILLARD, C.; PICHAT, P. Heterogeneous photocatalysis: an emerging technology for water treatment. **Catalysis Today Elsevier Science Publishers B.V**, 1993. v. 17, p. 7–20.

HOLMQUIST, P. J. Synthetische Studien über die Perowskit- und Pyrochlormineralien. **Bulletin of the Geological Institute Uppsala**, 1896. v. 3, p. 181–266.

HU, Y.; PAN, C.; WANG, Z. L. Recent progress in piezo-phototronics with extended materials, application areas and understanding. **Semiconductor Science and Technology**, 2017. v. 32, n. 5, p. 53002.

HUANG, K.; YUAN, L.; FENG, S. Crystal Facet Tailoring Art in Perovskite Oxides. **Inorg. Chem. Front.**, 2015. v. 2, n. 11, p. 965–981.

ISMAIL, A. A.; BAHNEMANN, D. W. Photochemical splitting of water for hydrogen

production by photocatalysis: A review. **Solar Energy Materials and Solar Cells**, set. 2014. v. 128, p. 85–101.

JABAROV, S. G. *et al.* Structural studies of the P-T phase diagram of sodium niobate. **Journal of Surface Investigation. X-ray, Synchrotron and Neutron Techniques**, 2012. v. 6, n. 3, p. 546–551.

JAFFE, B.; R. COOK JR., W.; JAFFE, H. **Piezoelectric Ceramics**. [S.I.]: [s.n.], 1971. V. 3.

JENKINS, K. *et al.* Piezotronic effect: An emerging mechanism for sensing applications. **Sensors (Switzerland)**, 2015. v. 15, n. 9, p. 22914–22940.

Jl, S. *et al.* Synthesis, structure, and piezoelectric properties of ferroelectric and antiferroelectric NaNbO<sub>3</sub> nanostructures. **CrystEngComm**, 2014. v. 16, n. 32, p. 7598.

JOHNSSON, M.; LEMMENS, P. Crystallography and Chemistry of Perovskites. **John Wiley & Sons, Ltd., New York**, 2007. p. 11.

JOHNSTON, K. E. *et al.* The polar phase of NaNbO<sub>3</sub>: A combined study by powder diffraction, solid-state NMR, and first-principles calculations. **Journal of the American Chemical Society**, 2010. v. 132, n. 25, p. 8732–8746.

JUNG, J. H. *et al.* Lead-free NaNbO<sub>3</sub> nanowires for a high output piezoelectric nanogenerator. **ACS Nano**, 2011. v. 5, n. 12, p. 10041–10046.

JUNG, J. H. *et al.* In situ observation of dehydration-induced phase transformation from Na<sub>2</sub>Nb<sub>2</sub>O<sub>6</sub>·H<sub>2</sub>O to NaNbO<sub>3</sub>. **Journal of Physical Chemistry C**, 2012. v. 116, n. 42.

KANHERE, P.; CHEN, Z. A Review on Visible Light Active Perovskite-Based Photocatalysts. **Molecules**, 1 dez. 2014. v. 19, n. 12, p. 19995–20022.

KE, T. *et al.* Sodium Niobate Nanowire and Its Piezoelectricity Sodium Niobate Nanowire and Its Piezoelectricity. 2008. p. 8827–8831.

KITTEL, C. **Introdução à física do estado sólido**. 8. ed. [S.I.]: John Wiley & Sons, 2006.

LEVY, M. R. **Crystal Structure and Defect Properties in Ceramic Materials**. [S.I.]: Imperial College of Science, Technology and Medicine, 2005.

LI, F. *et al.* Piezoelectric activity in perovskite ferroelectric crystals. **IEEE Transactions on Ultrasonics, Ferroelectrics, and Frequency Control**, 2015. v. 62, n. 1, p. 18–32.

LI, G. *et al.* Anisotropy in photocatalytic oxidization activity of NaNbO<sub>3</sub> photocatalyst. **Dalton Transactions**, 2012. v. 41, n. 110, p. 10194.

LI, X.; LI, Q.; WANG, L. The effects of NaNbO<sub>3</sub> particle size on the photocatalytic activity for 2-propanol photodegradation. **Physical chemistry chemical physics: PCCP**, 2013. v. 15, p. 14282–9.

LINSEBIGLER, A. L. *et al.* Photocatalysis on TiO<sub>2</sub> Surfaces: Principles, Mechanisms, and Selected Results. **Chemical Reviews**, 1995. v. 95, n. 3, p. 735–758.

LIU, Q. *et al.* Highly efficient Pt/NaNbO<sub>3</sub> nanowire photocatalyst: Its morphology effect and application in water purification and H<sub>2</sub> production. **Applied Catalysis B: Environmental**, 2017. v. 205, p. 505–513.

LOPES, O. F. *et al.* Óxidos de nióbio: Uma visão sobre a síntese do Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> e sua aplicação em fotocatalise heterogênea. **Química Nova**, 2015. v. 38, n. 1, p. 106–117.

LUSPIN, Y.; SERVOIN, J. . L.; GERVAIS, F. Soft mode spectroscopy in barium titanate. **Journal of Physics C: Solid State Physics**, 1980. v. 13, p. 3761–3773.

MEGAW, H. D. The seven phases of sodium niobate. **Ferroelectrics**, jan. 1974. v. 7, n. 1, p. 87–89.

MEGAW, H. D.; WELLS, M. The space group of NaNbO<sub>3</sub> and (Na<sub>0.995</sub> K<sub>0.005</sub>)NbO<sub>3</sub>. **Acta Crystallographica**, 1958. v. 11, n. 12, p. 858–862.

MICKOVA, I. *et al.* Electrochemical passivation of niobium in KOH solutions. **Croatica chemica acta**, 2006. v. 79, n. 4, p. 527–532.

MILLS, A.; HUNTE, S. LE. An overview of semiconductor photocatalysis. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, 1997. v. 108, n. 1, p. 1–35.

MINERALS, M. And M. S. F. M. (1989: I. *et al.* **High temperature niobium alloys : proceedings of a symposium held at the Fall Meeting of the Minerals, Metals, and Materials Society in Indianapolis, Indiana, October 1-5, 1989.** [S.l.]: The Society, 1991.

MOURA, N. D. (Org.). Materiais Semicondutores. **Apostila de Materiais Elétricos.** Foz do Iguaçu: [s.n.], 2010.

MOURÃO, H. A. J. L. *et al.* Nanoestruturas em fotocatalise: uma revisão sobre estratégias de síntese de fotocatalisadores em escala nanométrica. **Química Nova**, 2009. v. 32, n. 8, p. 2181–2190.

NICO, C.; MONTEIRO, T.; GRAÇA, M. P. F. Niobium oxides and niobates physical properties: Review and prospects. **Progress in Materials Science**, 2016. v. 80, p. 1–37.

NOGUEIRA, R. F. P.; JARDIM, W. F. A FOTOCATÁLISE HETEROGÊNEA E SUA APLICAÇÃO AMBIENTAL Raquel F. P. Nogueira e Wilson F. Jardim. **Química Nova**, 1998. v. 2, n. 1, p. 69–72.

NOWAK, I.; ZIOLEK, M. Niobium Compounds: Preparation, Characterization, and Application in Heterogeneous Catalysis. **Chemical reviews**, 1999. v. 99, n. 12, p. 3603–3624.

ÖZEREN, Y.; MENSUR-ALKOY, E.; ALKOY, S. Sodium niobate particles with controlled morphology synthesized by hydrothermal method and their use as templates in KNN fibers. **Advanced Powder Technology**, 2014. v. 25, n. 6, p. 1825–1833.

PRIYA, S.; NAHM, S. **Lead-free piezoelectrics.** [S.l.]: Springer, 2013.

RANI, R. A. *et al.* Thin films and nanostructures of niobium pentoxide: fundamental properties, synthesis methods and applications. **Journal of Materials Chemistry A**, 2014. v. 2, p. 15683–15703.

REBER, J. F.; MEIER, K. Photochemical production of hydrogen with zinc sulfide suspensions. **The Journal of Physical Chemistry**, nov. 1984. v. 88, n. 24, p. 5903–5913.

RUDOLPH, P. **Handbook of crystal growth. Vol. II, Bulk crystal growth**. 2. ed. [S.l.]: Elsevier, 2015.

SAITO, Y. *et al.* Lead-free piezoceramics. **Letters to nature**, 2004. v. 432, n. November, p. 1–4.

SANTOS, I. C. M. S. *et al.* Studies on the hydrothermal synthesis of niobium oxides. **Polyhedron**, 2002. v. 21, n. 20, p. 2009–2015.

SCANLON, D. O. *et al.* Band alignment of rutile and anatase TiO<sub>2</sub>. **Nature Materials**, 2013. v. 12, n. 9, p. 798–801.

SCHAFTAUL, K. F. E. Gelehrte Anzeigen Bayer. **Akademii**, 1845. v. 20, p. 557–592.

SHEN, Z.; WANG, X. Raman scattering investigations of the antiferroelectric–ferroelectric phase transition of NaNbO<sub>3</sub>. **Journal of Raman**, 1998. v. 29, p. 379–384.

SHI, H. *et al.* NaNbO<sub>3</sub> nanostructures: Facile synthesis, characterization, and their photocatalytic properties. **Catalysis Letters**, 2009. v. 132, n. 1–2, p. 205–212.

\_\_\_\_\_ *et al.* Photoreduction of carbon dioxide over NaNbO<sub>3</sub> nanostructured photocatalysts. **Catalysis Letters**, 2011. v. 141, n. 4, p. 525–530.

SHIRATORI, Y. *et al.* Polymorphism in micro-, submicro-, and nanocrystalline NaNbO<sub>3</sub>. **Journal of Physical Chemistry B**, 2005. v. 109, n. 43, p. 20122–20130.

SINGH, S.; KHARE, N. Coupling of piezoelectric, semiconducting and photoexcitation properties in NaNbO<sub>3</sub> nanostructures for controlling electrical transport: Realizing an efficient piezo-photoanode and piezo-photocatalyst. **Nano Energy**, 2017. v. 38, n. February, p. 335–341.

STARIKOV, V. V. *et al.* The application of niobium and tantalum oxides for implant surface passivation. 2007. v. 7, n. 4, p. 141–145.

SWART, J. W. **Semicondutores - Fundamentos, técnicas e aplicações**. 1. ed. [S.l.]: UNICAMP, 2008.

THOULESS, M. D. Cracking and delamination of coatings. **Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films**, 1991. v. 9, n. 4, p. 2510.

ULINZHEYEV, A. V.; FESENKO, O. E.; SMOTRAKOV, V. G. Super-high field-induced phase transitions in NaNbO<sub>3</sub> crystals. **Ferroelectrics Letters Section**, 1990. v. 12, n. 1, p. 17–21.

VOUSDEN, P. The structure of ferroelectric sodium niobate at room temperature. **Acta**

**Crystallographica**, 1951. v. 4, n. 6, p. 545–551.

WANG, X. J. *et al.* In vitro bioactivity evaluation of titanium and niobium metals with different surface morphologies. **Acta Biomaterialia**, 2008. v. 4, n. 5, p. 1530–1535.

WANG, Z. L. Piezopotential gated nanowire devices: Piezotronics and piezophotonics. **Nano Today**, 2010. v. 5, n. 6, p. 540–552.

WILLIAMS, D. B. (David B.); CARTER, C. B. **Transmission electron microscopy: a textbook for materials science**. [S.I.]: Springer, 2009.

WOOD, E. A. Polymorphism in Potassium Niobate, Sodium Niobate, and other ABO<sub>3</sub> Compounds. **Acta Crystallographica**, 1951. v. 4, p. 353–362.

WU, S. Y.; LIU, X. Q.; CHEN, X. M. Hydrothermal synthesis of NaNbO<sub>3</sub> with low NaOH concentration. **Ceramics International**, 2010. v. 36, n. 3, p. 871–877.

WU, S. Y.; ZHANG, W.; CHEN, X. M. Formation mechanism of NaNbO<sub>3</sub> powders during hydrothermal synthesis. **Journal of Materials Science: Materials in Electronics**, 2010. v. 21, n. 5, p. 450–455.

XIA, Z. C.; HUTCHINSON, J. W. Crack patterns in thin films. **Journal of the Mechanics and Physics of Solids**, 2000. v. 48, n. 6, p. 1107–1131.

XU, H. *et al.* Prototype Sandia Octahedral Molecular Sieve ( SOMS ) NaNb<sub>2</sub>O<sub>6</sub>·H<sub>2</sub>O : Synthesis , Structure and Thermodynamic Stability. 2004. p. 2034–2040.

XU, Y.; SCHOONEN, M. A. A. The Absolute Energy Positions of Conduction and Valence Bands of Selected Semiconducting Minerals. **American Mineralogist**, 2000. v. 85, p. 543–556.

YAU, T. L.; WEBSTER, R. T. Corrosion of Niobium and Niobium Alloys. **ASM Handbook**. [S.I.]: [s.n.], 1992, p. 3455.

YOSHIMURA, M. **Handbook of hydrothermal technology**. [S.I.]: William Andrew, 2013.

YU, A. *et al.* Surface sprouting growth of Na<sub>2</sub>Nb<sub>2</sub>O<sub>6</sub>·H<sub>2</sub>O nanowires and fabrication of NaNbO<sub>3</sub> nanostructures with controlled morphologies. **Applied Surface Science**, 2012. v. 258, n. 8, p. 3490–3496.

ZHANG, D. *et al.* Preparation and characterization of orthorhombic NaNbO<sub>3</sub> Long Bar. **Ceramics International**, 2014. v. 40, p. 14279–14285.

ZHU, H. *et al.* Structural Evolution in a Hydrothermal Reaction between Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> and NaOH Solution : From Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> Grains to. **Jacs**, 2006. n. 8, p. 2373–2384.

ZHU, K. *et al.* Hydrothermal synthesis of sodium niobate with controllable shape and structure. **CrystEngComm**, 2012. v. 14, n. 210016, p. 411.

ZOU, G. *et al.* Solvothermal/hydrothermal route to semiconductor nanowires. **Nanotechnology**, 2006. v. 17, n. 11, p. S313–S320.