

UNIVERSIDADE ESTADUAL DO MARANHÃO
CAMPUS CAXIAS
CURSO DE FÍSICA LICENCIATURA

KARINY ALANDA TEIXEIRA COSTA

**CARACTERIZAÇÃO FÍSICA DE ÓXIDOS DE NIÓBIO POR DIFRAÇÃO DE
RAIOS X, ESPECTROSCOPIA RAMAN E UV-VIS**

Caxias – MA

2024

KARINY ALANDA TEIXEIRA COSTA

**CARACTERIZAÇÃO FÍSICA DE ÓXIDOS DE NIÓBIO POR DIFRAÇÃO DE
RAIOS X, ESPECTROSCOPIA RAMAN E UV-VIS**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado à direção do Curso de Física Licenciatura da Universidade Estadual do Maranhão (UEMA), Campus Caxias, como parte dos requisitos para a obtenção do título de Licenciado em Física.

Orientador: Prof. Dr. Ediomar Costa Serra

Caxias – MA

2024

C837c Costa, Kariny Alanda Teixeira

Caracterização física de óxidos de nióbio por difração de raios X, espectroscopia raman e uv-vis / Kariny Alanda Teixeira Costa. __Caxias: Campus Caxias, 2024.

57f.

Monografia (Graduação) – Universidade Estadual do Maranhão – Campus Caxias, Curso de Licenciatura em Física.

Orientador: Prof. Dr. Ediomar Costa Serra.

Título. 1. Nióbio - Óxidos. 2. Raios X - Difração. 3. Raman - UV-Vis. I.

CDU 53:620.3

KARINY ALANDA TEIXEIRA COSTA

**CARACTERIZAÇÃO FÍSICA DE ÓXIDOS DE NIÓBIO POR DIFRAÇÃO DE
RAIOS X, ESPECTROSCOPIA RAMAN E UV-VIS**

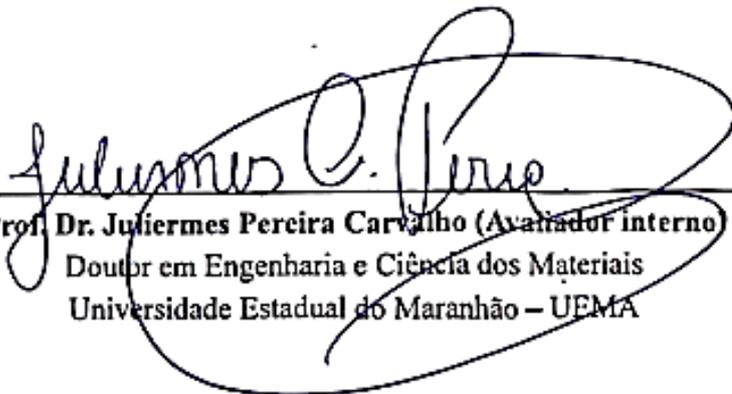
Trabalho de Conclusão de Curso apresentado à
direção do Curso de Física Licenciatura da
Universidade Estadual do Maranhão (UEMA),
Campus Caxias, como parte dos requisitos para
a obtenção do título de Licenciado em Física.

Aprovado em: 06 /09 /2024.

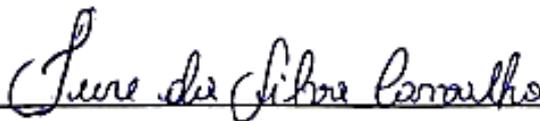
BANCA EXAMINADORA



Prof. Dr. Ediomar Costa Serra (Orientador)
Doutor em Engenharia e Ciência dos Materiais
Universidade Estadual do Maranhão – UEMA



Prof. Dr. Juliermes Pereira Carvalho (Avaliador interno)
Doutor em Engenharia e Ciência dos Materiais
Universidade Estadual do Maranhão – UEMA



Prof. Dr. Iure da Silva Carvalho (Avaliador interno)
Doutor em Física da Matéria Condensada
Universidade Estadual do Maranhão – UEMA

AGRADECIMENTOS

Agradeço, primeiramente, a Deus, pela minha vida e redenção, pelos dons com os quais me favoreceste, pelos Sacramentos que foram verdadeiros remédios ao longo desta trajetória, pelas graças com as quais inundou toda a minha existência; sem Ele, de fato, nada posso fazer. Parafraseando São Paulo ‘n’Ele sou, me movo e existo’ (At 17, 28).

À minha amada família, pelo apoio ilimitado, pelas palavras e atos, que me mantiveram firme nesta trajetória. Agradeço, de modo especialíssimo, à minha mãe, Noelia Antonia, mulher forte e resiliente, minha motivação e inspiração nesta terra, dona de todo o meu afeto; ao meu querido avô, Simião Vieira, que foi a peça-chave nas correrias do dia-a-dia; à minha avó, Ana Amélia, e aos meus irmãos, Iasmin, Francisco e Maria Cecília. Esses são aqueles que estão comigo nas trincheiras, e isso importa mais do que a própria guerra.

Ao meu orientador, Prof.º Ediomar Costa Serra. Ele, certamente, é mais do que um orientador no campo acadêmico. É um orientador no sentido amplo da vida e de suas relações. Sempre exercendo suas funções com competência, sabedoria e temperança. Jamais esquecerei a confiança que depositou em mim desde o começo, seus preciosos conselhos e sua paciência tendendo ao infinito. Muito obrigada!

Aos meus estimados professores, Giovane Souza, João Porto, Iure Carvalho, Juliermes Carvalho, Mateus Rêgo, por todas as aulas ministradas durante a graduação, pelas conversas e pelas contribuições diretas e indiretas a este trabalho.

Ao professor Paulo Afonso Amorim, pela sua valorosa dedicação ao curso de Física e aos alunos. Agradeço por nos ensinar, mais do que com palavras, com seu próprio exemplo, enquanto profissional.

Aos meus caros amigos e colegas de turma. Todos. Especialmente, Vanderson, Leonardo, Marcos Vinícius, Moisés, Emily e Pedro Henrique, pelas boas conversas, risadas, conselhos, cafés e afins, que trouxeram leveza em momentos apreensivos.

Aos meus queridos amigos de vida. Em especial, Nádia, Cleane, Tamara, Vanessa e Wilker. A amizade de vocês foi um verdadeiro tesouro que encontrei pelo caminho. Sempre lembrarei de todo o apoio, das palavras, das piadas internas e dos bons momentos que saboreamos juntos. Melhores que as minhas, são as palavras de C. S. Lewis: “A amizade não tem valor de sobrevivência; ela é, antes, uma das coisas que dão valor à sobrevivência”.

Aos bolsistas e colaboradores do FISMAT, Ricardo Gomes, Fandson Morais, Diogo Bandeira, Jailson Santos, Marcos Vinícius Maciel e Maria Fernanda, por auxiliarem nos resultados e por todo o apoio durante esta pesquisa.

Aos professores colaboradores desta pesquisa, Edvan Moreira, Cleânio Lima e Vicente Viana, pelo apoio e por toda a disponibilidade.

À secretária do departamento, Olívia Campelo, que sempre demonstrou eficiência e prontidão e, pacientemente, ajudou-me tantas vezes com as burocracias.

À equipe de limpeza do campus, por sua extrema competência em cuidar da instituição, mantendo os ambientes de pesquisa e estudo sempre limpos e organizados. Agradeço-os, em nome da dona Beth, pelas conversas e almoços.

Ao Laboratório de Física dos Materiais e Divulgação Científica (FISMAT), onde esta pesquisa foi desenvolvida. O FISMAT foi o local de muitos estudos, conversas e trocas de conhecimento e, durante um tempo, foi minha segunda casa.

E por fim, mas não menos importante, à Universidade Estadual do Maranhão, por todas as oportunidades que tive durante a graduação, pelas bolsas, projetos e eventos. De modo especial, à Coordenadoria de Pesquisa CP/PPG, pelo Programa Institucional de Iniciação Científica da UEMA/PIBIC, que contribuiu significativamente para minha formação.

Muito obrigada!

“Que a tua vida não seja uma vida estéril.

– Sê útil. – Deixa rastro”.

São Josemaria Escrivá

RESUMO

Nos últimos anos, os materiais que contêm nióbio têm sido amplamente investigados pela comunidade científica, em razão de suas propriedades físicas que permitem importantes aplicações nas indústrias de alta tecnologia, sobretudo nos setores aeroespaciais e de produtos eletroeletrônicos. Nesse cenário, os óxidos de nióbio agregam valor à nanociência e à nanotecnologia por se apresentarem em diferentes estequiometrias, tais como, o monóxido de nióbio (NbO), dióxido de nióbio (NbO₂), pentóxido de nióbio (Nb₂O₅). Sendo essa última, a fase mais estudada e usada em diversas aplicações, como em materiais eletrônicos, ópticos, em catalisadores, na indústria de vidro e cerâmica, entre outros. O presente trabalho tem como objetivo realizar a caracterização física dos óxidos de nióbio através das técnicas de difração de raios X, espectroscopia Raman e Ultravioleta-visível, realizadas numa amostra em pó do óxido. Para a difração de raios X, foram utilizados os seguintes parâmetros: tensão de 45 KV, varredura em 2θ de 6° a 90° e radiação Cu-Kα ($\lambda = 1,54 \text{ \AA}$). Os testes Raman foram feitos com uma linha de laser $\lambda = 532 \text{ nm}$, abrangendo a faixa espectral de 50 a 1100 cm^{-1} , com resolução de 2 cm^{-1} e uma potência de excitação de 1 mW. Para análises de UV-Vis da amostra, foi empregado um espectrofotômetro de Ultravioleta Visível UV-2600, com faixa de varredura de 200 a 800 nm e velocidade de escaneamento média. A partir dos resultados obtidos do DRX, Raman e UV-Vis, foi possível caracterizar os óxidos de nióbio e suas diferentes fases cristalinas identificadas, determinar as estruturas cristalinas, a orientação preferencial dos planos, medir os parâmetros de rede, analisar a simetria e os modos de vibração característicos, verificar a absorbância, transmitância, reflectância e o *band gap* do sistema estudado, caracterizando a fase correspondente aos espectros obtidos. Os resultados mostraram-se de acordo com os apresentados na literatura acerca das fases, sendo o Nb₂O₅ a fase predominante na amostra, confirmando as suas importantes propriedades ópticas e as bandas de vibrações características de sua estrutura.

Palavras-chave: óxidos de nióbio; difração de raios X; Raman; UV-Vis.

ABSTRACT

In recent years, materials containing niobium have been widely investigated by the scientific community due to their physical properties that allow important applications in high-tech industries, especially in the aerospace and electronics sectors. In this scenario, niobium oxides add value to nanoscience and nanotechnology because they are presented in different stoichiometries, such as niobium monoxide (NbO), niobium dioxide (NbO₂), and niobium pentoxide (Nb₂O₅). The latter is the most studied phase and is used in several applications, such as in electronic and optical materials, in studies, in the glass and ceramics industry, among others. The present work aims to perform the physical characterization of niobium oxides through X-ray diffraction, Raman and ultraviolet-visible spectroscopy techniques, performed on a powder sample of the oxide. For X-ray diffraction, the following parameters were used: voltage of 45 KV, 2 θ scanning from 6° to 90° and Cu-K α radiation ($\lambda = 1.54 \text{ \AA}$). Raman tests were performed with a laser line $\lambda = 532 \text{ nm}$, covering the spectral range from 50 to 1100 cm^{-1} , with a resolution of 2 cm^{-1} and an operating power of 1 mW. For UV-Vis analysis of the sample, a UV-2600 Ultraviolet Visible spectrophotometer was contracted, with a scanning range from 200 to 800 nm and medium scanning speed. From the results obtained from XRD, Raman and UV-Vis, it was possible to characterize the niobium oxides and their different identified crystalline phases, determine the crystalline structures, the preferred orientation of the planes, measure the lattice parameters, analyze the symmetry and specific vibration modes, verify the absorbance, transmittance, reflectance and band gap of the studied system, characterizing the phase corresponding to the spectra found. The results were shown to be in agreement with those presented in the literature on the phases, with Nb₂O₅ being a predominant phase in the sample, confirming its important optical properties and the characteristic vibration bands of its structure.

Keywords: niobium oxides; X-ray diffraction; Raman; UV-Vis.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Redes de Bravais agrupadas por sistemas cristalográficos	17
Figura 2 - Representação de planos cristalográficos com índices de Miller	18
Figura 3 - Estrutura cristalina CCC do Nb metálico	19
Figura 4 - Ilustração esquemática dos estados de oxidação do Nb	20
Figura 5 – Estrutura cúbica de face centrada do NbO	21
Figura 6 - Estruturas do NbO ₂ (a) tetragonal e (b) rutilo	22
Figura 7 - Alteração da estrutura cristalina do Nb ₂ O ₅ em função da temperatura	24
Figura 8 - Espectro eletromagnético	25
Figura 9 - O Fenômeno da difração de raios X em um cristal	30
Figura 10 - Mecanismos de espalhamento da luz. (a) Espalhamento Stokes; (b) espalhamento Rayleigh; (c) espalhamento anti-Stokes	32
Figura 11 – Fases dos óxidos de nióbio.....	38
Figura 12 – Refinamento Rietveld do óxido de nióbio utilizando o CIF da fase M-Nb ₂ O ₅	40
Figura 13 – DRX do M-Nb ₂ O ₅ com índices de Miller.....	41
Figura 14 – Estrutura tetragonal da fase M-Nb ₂ O ₅ (a) estrutura em esferas rígidas; (b) estrutura poliédrica.....	41
Figura 15 - Refinamento Rietveld do óxido de nióbio utilizando o CIF da fase H-Nb ₂ O ₅	42
Figura 16 - DRX do H-Nb ₂ O ₅ com índices de Miller	43
Figura 17 - Estrutura monoclínica da fase H-Nb ₂ O ₅ (a) estrutura em esferas rígidas; (b) estrutura poliédrica.....	44
Figura 18 - Espectro Raman do Nb ₂ O ₅	45
Figura 19 - Espectro UV-Vis da absorbância do Nb ₂ O ₅	47
Figura 20 - Diagrama de Tauc do Nb ₂ O ₅	49
Figura 21 - Espectro UV-Vis de reflectância do Nb ₂ O ₅	50
Figura 22 - Espectro UV-Vis da transmitância do Nb ₂ O ₅	51

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Sistemas cristalinos.....	16
Tabela 2 – Parâmetros de rede e ângulos das estruturas M-Nb ₂ O ₅ e H-Nb ₂ O ₅ obtidos por refinamento Ritveld	39
Tabela 3 - Frequências Raman observadas para óxidos de nióbio	45

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	13
2 REFERENCIAL TEÓRICO	15
2.1 Estrutura cristalina	15
2.2 Nióbio: histórico e aplicações	18
2.3 Óxidos de nióbio	20
2.3.1 Monóxido de nióbio (NbO).....	20
2.3.2 Dióxido de nióbio (NbO ₂).....	21
2.3.3 Pentóxido de nióbio (Nb ₂ O ₅)	23
2.4 Fundamentos da Espectroscopia	25
2.5 Difração de Raios X	29
2.6 Espectroscopia Raman	31
2.7 Espectroscopia Ultravioleta-Visível	33
2.7.1 <i>Band gap</i> óptico	34
3 METODOLOGIA	36
3.1 Caracterização dos óxidos de nióbio	36
3.1.1 Difração de Raios X	36
3.1.2 Espectroscopia Raman	37
3.1.3 Espectroscopia Ultravioleta-Visível.....	37
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	38
4.1 Difração de Raios X	38
4.2 Espectroscopia Raman	44
4.3 Espectroscopia Ultravioleta-Visível	46
4.3.1 Absorbância.....	47
4.4.2 <i>Band gap</i>	48
4.4.3 Reflectância e Transmitância	49
5 CONCLUSÃO	52
REFERÊNCIAS	54

1 INTRODUÇÃO

As investigações no campo da nanociência e da nanotecnologia vêm ganhando destaque nas últimas décadas. O estudo de materiais nanoestruturados tem atraído a atenção da comunidade científica e de engenheiros, em razão de suas fascinantes propriedades físicas e químicas, que corroboram fortemente o avanço tecnológico e o cenário mundial do comércio. Com o intuito de aprimorar suas aplicações tecnológicas, a caracterização de nanoestruturas emerge como uma área de destaque entre os cientistas, em razão das propriedades químicas e eletrônicas ajustáveis destes materiais (1). Esse contexto trouxe um crescente interesse em materiais que contêm nióbio, uma vez que podem ser aplicados em diversos campos (2).

O ano 1990 marcou o início da aplicação do nióbio metálico e de seus compostos, com ênfase nos óxidos, sulfetos, carbetos, fosfatos e nitretos, na indústria de tecnologia de ponta, principalmente nos serviços aeroespaciais e automobilísticos, nos ramos de informática e de eletrônicos, na área da catálise, em ligas especiais, equipamentos médicos, ferramentas de transmissão ótica, entre outros. Considerados quase insubstituíveis em campos estratégicos, esses materiais tornam o nióbio um elemento essencial para o avanço tecnológico e industrial nos próximos anos (2, 3).

O Brasil ganha destaque nesse cenário, já que detém mais de 90% das reservas mundiais exploráveis de nióbio, seguido pela Austrália e pelo Canadá, sendo também o maior produtor e exportador deste material. O nióbio do país é comercializado, predominantemente, nas formas de liga ferro-nióbio e óxido de nióbio. Assim, o estudo dos compostos de nióbio revela-se de importância fundamental para o Brasil (4).

Os óxidos de nióbio agregam valor pela sua notável complexidade, sobretudo, devido às suas múltiplas fases estequiométricas e não estequiométricas, tais como, o monóxido de nióbio (NbO), dióxido de nióbio (NbO₂), pentóxido de nióbio (Nb₂O₅) – além da série de óxidos ternários –, algumas das quais possuem diversos polimorfos, e com a dificuldade em sintetizar uma única fase. Estes óxidos, excepcionalmente, podem desenvolver diversas propriedades físicas interessantes com grande potencial em aplicações tecnológicas, como capacitores eletrolíticos, dispositivos fotocrômicos, óxidos condutores transparentes, células solares sensibilizadas por corantes e outros. As propriedades dos óxidos de nióbio tornam-no um produto muito versátil (5, 6).

Embora as potencialidades dos materiais que contêm óxidos de nióbio sejam conhecidas, a compreensão dos sistemas nióbio-oxigênio ainda é visivelmente insuficiente, já que são sistemas complexos que apresentam muitas fases e polimorfos. Isso é visto com

evidência neste material, quando caracterizado por diversas técnicas, principalmente quando extraído da natureza, mesmo quando sintetizado e deixado em forma de pó. Assim, existe a necessidade de ampliar pesquisas acerca dos óxidos de nióbio no país, a fim de conhecê-lo melhor cientificamente e economicamente. As pesquisas sobre as propriedades destes materiais possibilitam aprimorar suas aplicações em diversas áreas. Neste cenário, a caracterização física de óxidos de nióbio é de grande interesse de pesquisadores, setores industriais e tecnológicos (7, 8).

O presente estudo, objetiva realizar a caracterização física dos óxidos de nióbio por meio das técnicas de difração de raios X, espectroscopia Raman e Ultravioleta-Visível. A partir destas técnicas, visa-se identificar as fases presentes na amostra em pó dos óxidos de nióbio; caracterizar fisicamente as fases identificadas; determinar a estrutura cristalina, orientação preferencial dos planos e parâmetros de rede das fases pertinentes; analisar os modos de vibração característicos das fases predominantes.

Este trabalho visa ampliar o conhecimento científico dos óxidos de nióbio e as possibilidades de aplicações tecnológicas. Esta pesquisa, portanto, pode proporcionar um arcabouço de informações sobre as relações atômicas estruturais que determinam as propriedades de interesse, possibilitando assim novas perspectivas e ideias para a exploração e aplicação desse material em diferentes campos da nanociência e nanotecnologia.

2 REFERENCIAL TEÓRICO

2.1 Estrutura cristalina

Os sólidos podem ser classificados de acordo com a regularidade dos arranjos dos seus átomos ou íons. Um material cristalino é caracterizado pelo arranjo periódico ou repetitivo de seus átomos ao longo de grandes distâncias atômicas; isto é, na solidificação, os átomos se posicionam em um padrão tridimensional periódico, há uma ordem de longo alcance. Os materiais que não apresentam esse padrão tridimensional de longo alcance, são denominados amorfos ou não cristalinos (9).

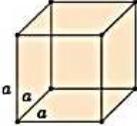
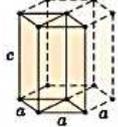
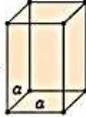
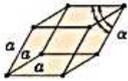
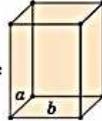
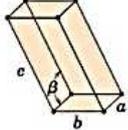
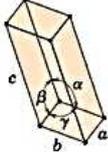
A estrutura cristalina do material, que é a forma com a qual os átomos, íons e moléculas estão arranjos no espaço, determina algumas importantes propriedades dos sólidos cristalinos. As estruturas cristalinas podem ser definidas pela combinação de uma base e de uma rede cristalina. A rede cristalina consiste em uma descrição geométrica, enquanto a base descreve como os átomos são dispostos em volta dos pontos da rede geométrica. A rede é descrita pelos vetores \vec{a} , \vec{b} e \vec{c} , como pode ser visto na equação (01):

$$r' = r + u \cdot \vec{a} + v \cdot \vec{b} + w \cdot \vec{c}, \quad (01)$$

em que u , v e w são inteiros. Assim, de acordo com a equação (01), os pontos r e r' tem os mesmos arranjos de átomos ao seu redor (9, 10).

Uma rede também pode ser descrita pela célula unitária, que gera toda a rede cristalográfica quando transladada n vezes nas direções x , y e z , e pela célula primitiva, que é a menor célula unitária que gera toda a rede se transladada n vezes nas três direções. As redes cristalinas são agrupadas em sete sistemas: cúbico, triclinico, tetragonal, monoclinico, ortorrômbico, hexagonal e trigonal (11). As características destes sistemas estão descritas na Tabela 1.

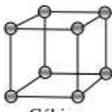
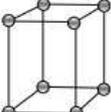
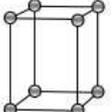
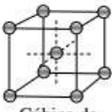
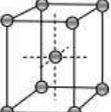
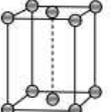
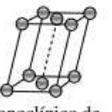
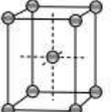
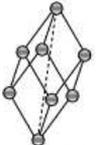
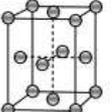
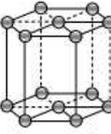
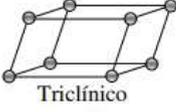
Tabela 1 - Sistemas cristalinos

<i>Sistema cristalino</i>	<i>Relações axiais</i>	<i>Ângulos entre os eixos</i>	<i>Geometria da célula unitária</i>
Cúbico	$a = b = c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	
Hexagonal	$a = b \neq c$	$\alpha = \beta = 90^\circ, \gamma = 120^\circ$	
Tetragonal	$a = b \neq c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	
Romboédrico (Trigonal)	$a = b = c$	$\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$	
Ortorrômbico	$a \neq b \neq c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	
Monoclínico	$a \neq b \neq c$	$\alpha = \gamma = 90^\circ \neq \beta$	
Triclínico	$a \neq b \neq c$	$\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$	

Fonte: Adaptado de Callister, 2013 (9).

Existe um total de quatorze arranjos cristalinos distintos entre estes sete sistemas, nos quais ocorre os arranjos dos pontos da rede cristalina. Esses arranjos são denominados redes de Bravais, ilustrados na Figura 1.

Figura 1 – Redes de Bravais agrupadas por sistemas cristalográficos

SISTEMAS			
CÚBICO	TETRAGONAL	ORTORRÔMBICO	MONOCLÍNICO
 Cúbico simples	 Tetragonal simples	 Ortorrômbico simples	 Monoclinico simples
 Cúbico de corpo centrado	 Tetragonal de corpo centrado	 Ortorrômbico de base centrada	 Monoclinico de base centrada
	ROMBOÉDRICO	 Ortorrômbico de corpo centrado	
	 Romboédrico		
	HEXAGONAL	 Ortorrômbico de face centrada	
	 Hexagonal		
		TRICLÍNICO	 Triclínico

Fonte: Lopes, 2003 (12).

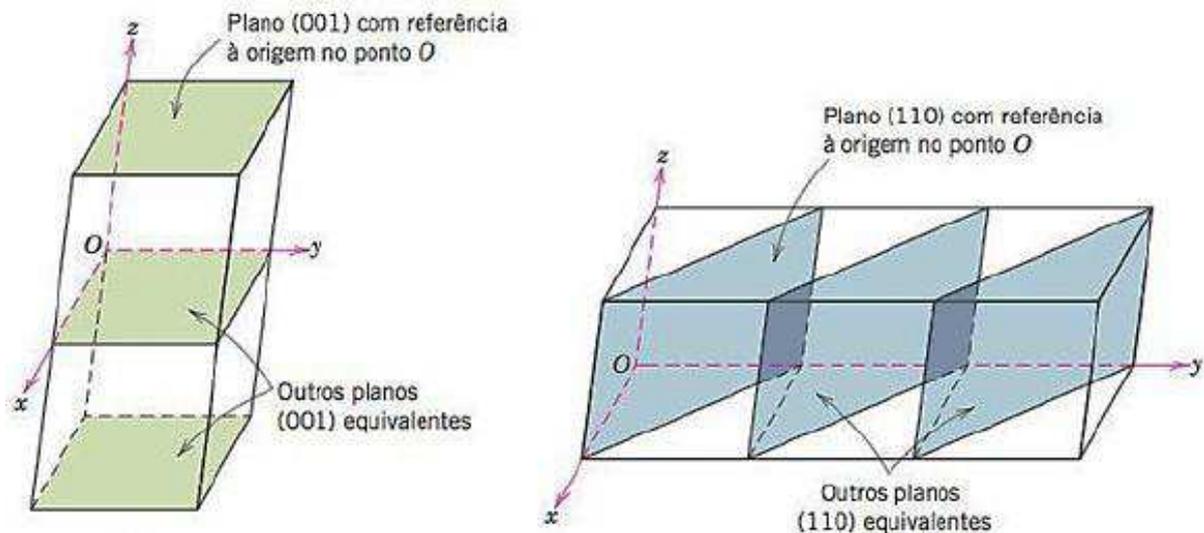
As células unitárias possuem eixos que definem um sistema de coordenadas, com origem em um de seus vértices. Com isso, é fornecido um conjunto de coordenadas que permitem determinar a posição de cada átomo na célula (12).

Os elementos metálicos, majoritariamente, solidificam assumindo as estruturas cúbica de corpo centrado (CCC), cúbica de face centrada (CFC) ou hexagonal compacta (HC). Porém, também podem assumir outras estruturas cristalinas, menos frequentes (9).

As posições dos átomos nas células unitárias são determinadas por meio das distâncias unitárias ao longo dos eixos x , y e z . Em estruturas cristalinas, é interessante conhecer os planos de átomos, a orientação cristalográfica do plano ou até o conjunto de planos de uma rede. As orientações de planos cristalográficos, em todos os sistemas cristalinos, exceto o hexagonal, são

expressas por três índices de Miller, na forma (hkl) , como representado na Figura 2. Os índices de Miller de um plano são os inversos das interseções fracionárias que o plano faz com os eixos x , y e z (9,11).

Figura 2 - Representação de planos cristalográficos com índices de Miller



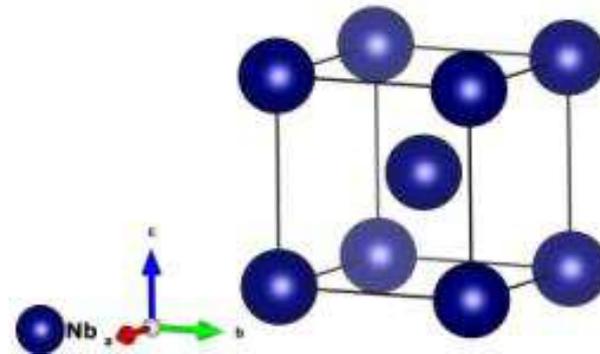
Fonte: Adaptado de Callister, 2013 (9).

2.2 Nióbio: histórico e aplicações

O nióbio (Nb), nomeado em homenagem a Niobe, uma filha de Tantalus, foi descoberto por Charles Hatchett¹ em 1801, em Massachusetts, em um minério (columbita), e depois foi enviado para a Inglaterra. O nome do elemento nióbio foi oficializado pela IUPAC em 1950 (13). O nióbio, de número atômico 41 e massa atômica relativa de 92,9064, é um metal refratário e de cor prateada, que cristaliza em uma estrutura cúbica de corpo centrado (CCC), como ilustra a Figura 3, e pertence à classe dos metais de transição da família 5A da tabela periódica. Quando puro, é um elemento comparativamente macio e dúctil, porém a presença de impurezas aumenta sua dureza. O Brasil possui em torno de 98% da reserva mundial explorável do nióbio, sendo sua maior parte concentrada no estado de Minas Gerais (75,08%), tornando a pesquisa sobre suas aplicações ainda mais interessante e estratégica (6).

¹ Charles Hatchett (1765-1847) foi um químico inglês e descobridor do nióbio, que ele chamou pela primeira vez de colúmbio.

Figura 3 - Estrutura cristalina CCC do Nb metálico



Fonte: Nico *et al.*, 2016 (5).

Os materiais à base de nióbio ganharam destaque em razão de suas importantes aplicações nas indústrias de alta tecnologia, sobretudo nos setores aeroespaciais, com as superligas metálicas, e de produtos eletroeletrônicos, sendo amplamente usados como microcapacitores (2). O nióbio ocupa uma posição fundamental no setor de mobilidade urbana, nas inovações tecnológicas, no desenvolvimento de produtos inteligentes e mais resistentes. Na engenharia, o nióbio possibilita resolver desafios complexos que melhoram a economia e a eficiência de diversos materiais, além de corroborar a produção de energia limpa e melhores baterias. A partir do nióbio, pode-se produzir: as ligas de grau vácuo, utilizadas em turbinas de geração de energia e em motores de foguetes e aviões; o ferro-nióbio, em viadutos, pontes, gasodutos, carrocerias de navios e automóveis; o nióbio metálico, em aparelhos de tomografia, ressonância magnética e em aceleradores de partículas; e o óxido de nióbio (14).

Os compostos de nióbio, por sua vez, são usados em diversos setores, sendo aplicados em capacitores eletrolíticos sólidos, dispositivos fotocromáticos, óxidos condutores transparentes, células solares sensíveis a corantes, em ligas metálicas, entre outros. Os materiais que contêm nióbio são também utilizados na catálise heterogênea, em processos de oxidação, hidrólise, fotoquímica, esterificação, condensação, isomerização e em algumas reações, como desidratação de açúcares e álcoois (15).

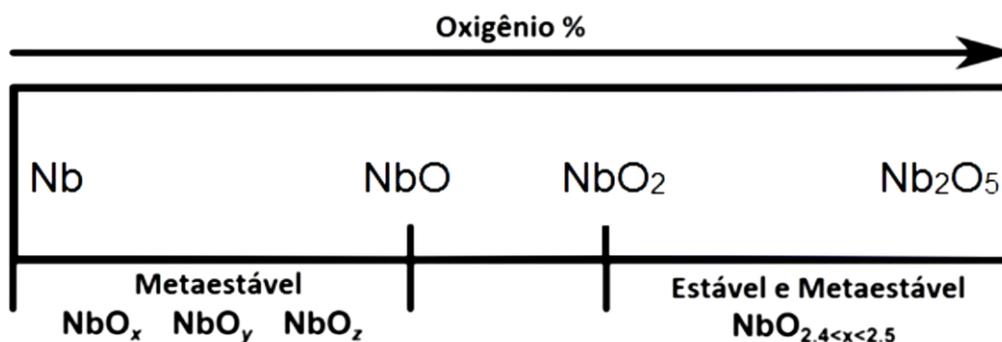
Uma das características mais destacáveis do nióbio é sua alta afinidade e energia de ligação ao oxigênio. O oxigênio ocupa espaços intersticiais octaédricos na matriz de nióbio e sua solubilidade aumenta com a temperatura. Em solução sólida, o oxigênio promove um aumento do parâmetro de rede do nióbio metálico e reduz a ductilidade do metal, atuando como um endurecedor. Além disso, a presença de oxigênio também afeta as propriedades elétricas com o aumento a resistividade do nióbio (5).

2.3 Óxidos de nióbio

Mesmo após décadas de seu descobrimento, a química do nióbio e de seus compostos não é vastamente conhecida. Somente em 1941, Brauer (16) realizou os primeiros estudos sobre os óxidos de nióbio. Os óxidos de nióbio são utilizados, principalmente, na produção de baterias de carros elétricos, de telescópios, catalisadores e lentes de câmeras de segurança (14).

Os estudos acerca das propriedades físicas desses compostos têm crescido quase exponencialmente ao longo dos últimos anos, uma vez que estes óxidos agregam valor à nanociência e à nanotecnologia por sua especial complexidade. Essa complexidade do sistema dos óxidos de nióbio está relacionada com a existência de múltiplas fases estequiométricas e não estequiométricas (Figura 4), a saber, o monóxido de nióbio (NbO), dióxido de nióbio (NbO₂), pentóxido de nióbio (Nb₂O₅), além de uma série de óxidos ternários como KNbO₃, NaNbO₃ e LiNbO₃. Estas fases estão associadas a quatro diferentes estados de carga do nióbio: 0, 2+, 4+ e 5+ (2, 17).

Figura 4 - Ilustração esquemática dos estados de oxidação do Nb

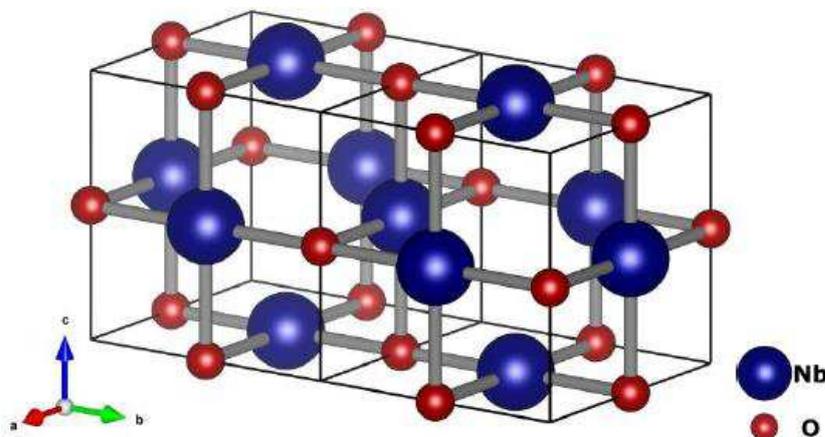


Fonte: Adaptado de Nico *et al*, 2016 (5).

2.3.1 Monóxido de nióbio (NbO)

O NbO se apresenta como um sólido cinza com uma estrutura cristalina cúbica de face centrada (CFC), onde cada átomo de Nb é coordenado por quatro átomos de oxigênio em uma matriz planar quadrada, como mostrado na Figura 5. O monóxido de nióbio manifesta um comportamento metálico típico com propriedades elétricas excepcionais, como alta condução elétrica (5).

Figura 5 – Estrutura cúbica de face centrada do NbO



Fonte: Adaptada de Nico *et al*, 2016 (5).

A formação da fase NbO ocorre a partir do dióxido de nióbio (NbO_2), sua densidade é de $7,3 \text{ g/cm}^3$ e tem um ponto de fusão de $T_m = 1940 \text{ }^\circ\text{C}$. O NbO exibe um comportamento eletrônico com as características de um condutor, o que o difere dos demais óxidos de nióbio, que possuem características de semicondutores (18). O NbO se comporta como um supercondutor quando submetido a temperaturas menores que a temperatura crítica $T_c \approx -271,77^\circ\text{C}$. Verifica-se, nesta fase, que um aumento da proporção de oxigênio (em direção ao NbO_2) promove um acentuado aumento da resistividade, e um aumento da razão de nióbio (em direção ao Nb metálico) induz a supercondutividade, pelo aumento da temperatura crítica (5).

O NbO pode ser aplicado como eletrodo de porta em transistores de efeito de campo de metal-óxido-semicondutor de canal N (NMOSFET)² e pode-se empregar uma junção NbO/ NbO_2 em dispositivos de comutação de alta velocidade e alta corrente (19). Além disso, esse composto tem sido utilizado como resistor em circuitos supercondutores e em capacitores eletrolíticos sólidos, devido ao fato de o NbO ter melhores propriedades quanto à difusão do oxigênio, se comparado ao Nb (5, 20).

2.3.2 Dióxido de nióbio (NbO_2)

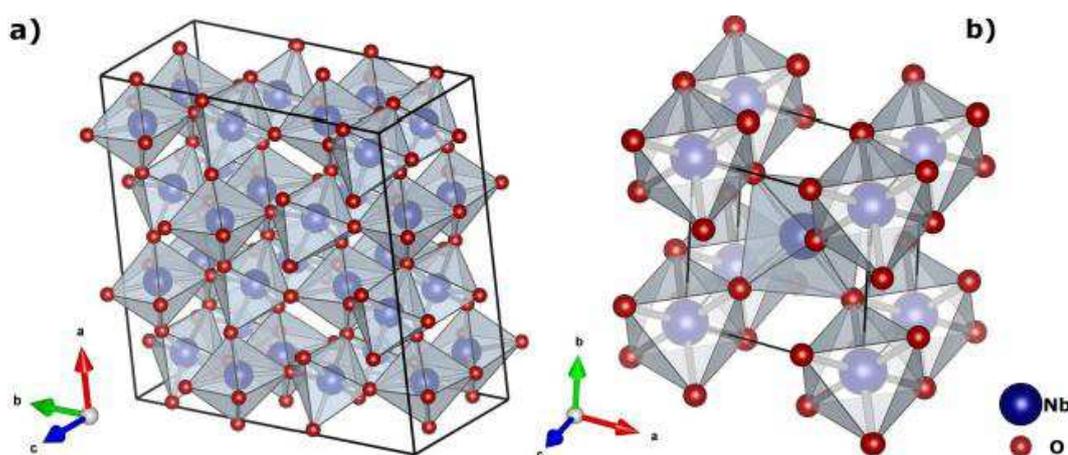
O dióxido de nióbio (NbO_2) apresenta uma estequiometria entre NbO e Nb_2O_5 e seu ponto de fusão de aproximadamente $1.901 \text{ }^\circ\text{C}$. O NbO_2 é tipicamente caracterizado por um

² Transistor MOSFET Canal N é um tipo de transistor que permite comutar cargas elétricas de até 49 A, controlado por uma baixa tensão de 5V em seus pinos *gate* e *source*. É amplamente usado em circuitos de potência que exijam uma alta velocidade de comutação (www.ccs.unicamp.br).

material de cor azul, e pode ser produzido pela oxidação controlada do Nb ou NbO, ou redução de Nb₂O₅. Esta redução pode ser revertida. A estrutura do NbO₂ só ocorre quando a proporção de oxigênio permanece próxima a dois. Há resultados que indicam uma forma alternativa de se obter o NbO₂ a partir da redução de Nb₂O₅ com H₂ em uma faixa de temperatura de 800 °C a 1400 °C ou com reações químicas com pó de Nb em torno de 1100 °C (6, 17, 18).

À temperatura ambiente, o dióxido de nióbio se cristaliza em uma estrutura tetragonal distorcida, que pode ser descrita como tetragonal de corpo centrado, Figura 6(a), pertencente ao grupo espacial C_{4h}⁶ e que possui uma densidade de 5,9 g/cm³. Entre as temperaturas médias 797° e 808 °C, o NbO₂ sofre mudança da sua estrutura cristalina em um reticulado rutilo regular, Figura 6(b). A literatura também apresenta a forma monoclinica do NbO₂, com parâmetros de rede $a = 12.03 \text{ \AA}$, $b = 14.37 \text{ \AA}$, $c = 10.36 \text{ \AA}$ e $\alpha = \gamma = 90^\circ$, $\beta = 121.17^\circ$ (5, 20).

Figura 6 - Estruturas do NbO₂ (a) tetragonal e (b) rutilo



Fonte: Nico *et al.*, 2016 (5).

Embora as propriedades físicas, sobretudo ópticas e elétricas, do dióxido de nióbio não tenham sido amplamente exploradas, o NbO₂ é geralmente classificado como sendo um semicondutor do tipo “n” com um *band gap* pequeno, entre 0,5 e 1,2 eV, e mostra-se com uma resistividade elétrica da ordem de 10⁴ Ω.cm. Esse composto é insolúvel em água e é um forte agente redutor. É semicondutor, mas em torno de 800 °C sofre uma transição reversível semicondutor-metal. Essa característica permite que seja usado para comutação elétrica e dispositivos de memória. O NbO₂ também apresenta potencial para atuar como catalisador nas reações de redução de oxigênio e CO₂ (20).

2.3.3 Pentóxido de nióbio (Nb₂O₅)

Sendo amplamente estudada na literatura, a fase Nb₂O₅ é o estado mais estável, termodinamicamente, do sistema nióbio-oxigênio e ganha destaque em virtude de sua estrutura interna complexa, que possibilita inúmeras aplicações, principalmente na área da catálise, fotocatálise e sensores. O Nb₂O₅, com um estado de carga de 5+, possui a estrutura eletrônica do átomo de Nb [Kr] 4d⁴ 5s¹, e isso indica que todos os elétrons 4d são ligados à banda 2p, o que explica o fato de que o pentóxido de nióbio tenha uma condutividade elétrica muito menor em comparação aos demais óxidos de nióbio (8, 21).

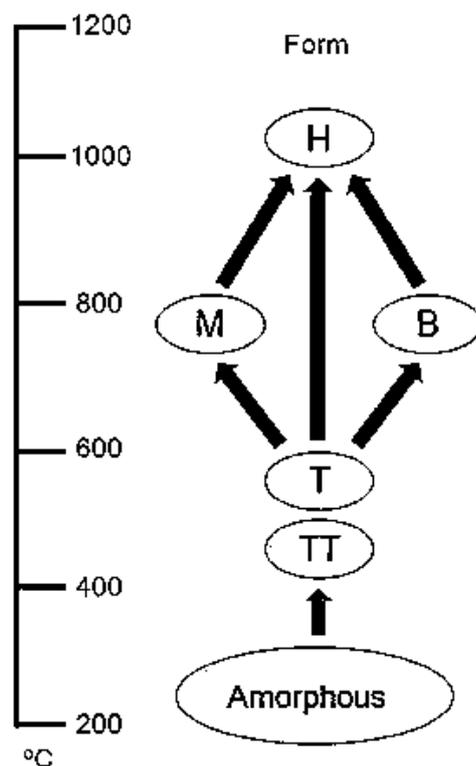
A nanoestrutura Nb₂O₅ é um semicondutor do tipo “n” com uma ampla energia de *band gap*, de 3,1 a 5,3 eV. O pentóxido de nióbio pode ocorrer no estado amorfo ou em um dos diferentes estados polimorfos cristalinos. Os polimorfos do Nb₂O₅ têm uma cor branca (sob a forma de pó) ou transparente (sob a forma de monocristais). Geralmente, apresenta-se como um material sólido transparente, devido ao seu grande intervalo de banda. É quimicamente estável ao ar e insolúvel em água, sua estrutura é relativamente complexa e exibe um polimorfismo extenso, que depende da pressão e da temperatura a que é submetido. Em geral, essas fases são baseadas em grupos octaédricos de NbO₆, podendo ser distorcidas em graus diferentes, resultando em diferentes estruturas cristalinas a curto e longo alcance. Algumas fases também podem mostrar diferentes estruturas de coordenação, como a hepta-coordenada (NbO₇) e octa-coordenada (NbO₈) (5, 21, 22).

A estrutura polimórfica do pentóxido pode formar várias modificações cristalográficas, três delas foram observadas por Brauer (16), em 1941, usando um tratamento térmico feito com intervalos bem definidos. Estas três fases observadas recebem a nomenclatura T (T ≤ 900°C), M (900°C < T ≤ 1100°C) e H (T > 900°C), onde a transição de fase pela mudança das bandas de temperatura afetam sua estrutura e cristalinidade (16, 17).

Outros estudos (5) mostram que existem cerca de 15 formas polimórficas de Nb₂O₅ relatadas, porém não amplamente estudadas. As fases cristalinas mais comumente observadas são a TT-Nb₂O₅ (pseudo-hexagonal), T-Nb₂O₅ (ortorrômbica), B-Nb₂O₅ (monoclínica), M-Nb₂O₅ (tetragonal) e H-Nb₂O₅ (monoclínica), de acordo com a nomenclatura relatada por Brauer (16) e Schäfer *et al* e a mais comumente usada por muitos autores (5, 16, 24). O Nb₂O₅ se cristaliza a 500 °C em fases TT ou T, em temperatura média de 800 °C transforma-se em fase M, e quando aquecida a temperaturas acima de 1000 °C produz a fase H. A fase H-Nb₂O₅ constitui-se como a fase mais termodinamicamente estável do Nb₂O₅, enquanto a fase TT-Nb₂O₅ é a menos estável. Com a aplicação de tratamento térmico adequado, pode-se

transformar facilmente a fase TT em H. De 600 a 800°C, a fase TT-Nb₂O₅ transforma-se de forma quase contínua em T-Nb₂O₅. Quando aquecidos no ar a temperaturas próximas de 1.100°C, o H-Nb₂O₅ pode surgir de quaisquer outros polimorfos ou óxido estequiométrico inferior (como NbO, NbO₂ e até o Nb), como está ilustrado na Figura 7 (5, 23, 24).

Figura 7 - Alteração da estrutura cristalina do Nb₂O₅ em função da temperatura



Fonte: Rani, *et al* (2014), com adaptações.

As estruturas TT-Nb₂O₅ e T-Nb₂O₅ se diferenciam principalmente pelo fato de que a TT possui alguns átomos de oxigênio substituídos por vacâncias ou espécies monovalentes, que a torna uma forma menos cristalina que a fase T. As fases B-Nb₂O₅ e M-Nb₂O₅ apresentam estruturas cristalinas semelhantes, haja visto que são formadas quando são calcinadas a, aproximadamente, 800°C. Embora essas fases tenham semelhanças em suas estruturas, a fase B é estabilizada em temperaturas mais baixas, enquanto a M configura-se como uma fase intermediária da fase H, que é formada em altas temperaturas (24, 25).

Os materiais que contêm Nb₂O₅ são largamente utilizados como aparato eletrocromático catódico, devido às boas propriedades eletrocromáticas que manifestam. Por apresentar alta constante dielétrica, o pentóxido de nióbio tem aplicações em materiais ópticos e capacitores e os filmes de Nb₂O₅ podem ser explorados como um dielétrico em dispositivos semicondutores

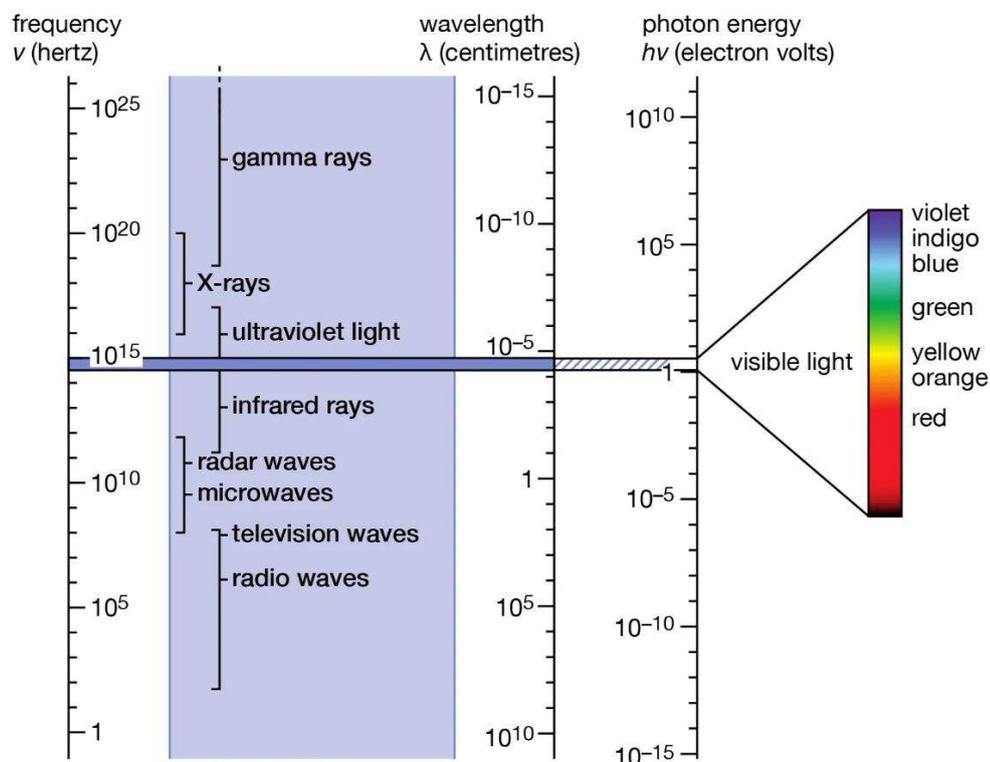
de óxidos metálicos complementares. A maior parte das propriedades físicas de Nb_2O_5 depende de seu extenso polimorfismo e dos parâmetros de síntese e técnicas utilizadas (7, 8).

2.4 Fundamentos da Espectroscopia

O físico escocês, James Clerk Maxwell, desenvolveu a teoria clássica da radiação eletromagnética, na qual a eletricidade, o magnetismo e a óptica foram descritos como manifestações diferentes do mesmo fenômeno. No século XIX, Maxwell mostrou que um raio luminoso é uma onda eletromagnética, isto é, a propagação de campos elétricos e magnéticos no espaço, mutuamente perpendiculares (26).

O espectro de ondas eletromagnéticas, ilustrado na Figura 8, apresenta frequências (ν) e comprimentos de onda (λ) variáveis, que conferem características diferentes para cada região. O recíproco do comprimento de onda é nomeado número de onda ($\bar{\nu}$). As equações (02) e (03) relacionam frequência, comprimento de onda e número de onda com a velocidade da luz no vácuo c ($c = 3 \times 10^8$ m/s) (26).

Figura 8 - Espectro eletromagnético



Fonte: Melba; Hellmut, 2024 (27).

$$\bar{\nu} = \frac{1}{\lambda} , \quad (02)$$

$$\nu = \frac{c}{\lambda} . \quad (03)$$

Ao interagir com átomos e moléculas, a radiação eletromagnética exibe uma infinidade de fenômenos, que dependem da frequência. A radiação sustenta todas as técnicas espectroscópicas, variando dos raios gama, de alta energia, passando pelos raios X, ultravioleta, visível, infravermelho, micro-ondas e as ondas de rádio, pouco energéticas. O comportamento de onda e partícula determinam a natureza da radiação e a interação da radiação com a matéria (28).

Na teoria quântica moderna, a radiação eletromagnética é definida como o fluxo de fótons no espaço. Os fótons são pacotes de energia que se movem com a velocidade da luz. A energia (E) do fóton está relacionada à frequência da radiação pelas equações (04) e (05):

$$E = h\nu , \quad (04)$$

$$E = \frac{hc}{\lambda} . \quad (05)$$

em que h é a constante de Planck, $h = 6,6261 \times 10^{-34}$ J.s (27, 28).

A radiação eletromagnética pode interagir com a matéria em diferentes processos: absorção, emissão, espalhamento, fluorescência/fosforescência (absorção e reemissão) e reação fotoquímica (absorvência e quebra de ligação) (29).

A espectroscopia é o estudo da interação entre a radiação eletromagnética e a matéria, sendo alguns dos seus principais objetivos a determinação da quantidade de radiação emitida e/ou absorvida e a determinação dos níveis de energia de moléculas ou átomos. As informações contidas nos espectros se referem às transições (diferença de energia entre os níveis) que permitem determinar as posições relativas dos níveis de energia. Em moléculas, estas transições são observadas em cada região do espectro que dependem dos níveis envolvidos: eletrônicos, vibracionais ou rotacionais. De modo geral, as transições eletrônicas estão associadas à região do ultravioleta ou visível, as transições vibracionais situam-se na região do infravermelho e as rotacionais na região de micro-ondas ou infravermelho distante, em moléculas com átomos leves. Assim, cada tipo de espectroscopia possui uma tecnologia própria, já que as diferentes

faixas do espectro exigem espectrômetros com elementos dispersivos e detectores apropriados (30).

A energia total de excitação de uma molécula é expressa como a soma das energias de excitações parciais dos níveis eletrônico, vibracional e rotacional mencionadas acima. A energia total de uma molécula equivale, então, a soma das energias eletrônica, vibracional e rotacional, descrita pela equação (06), não incluindo a energia devida aos movimentos translacionais.

$$E_T = E_{ele} + E_{vib} + E_{rot}. \quad (06)$$

Sendo a energia eletrônica muito maior do que a vibracional, e esta é muito maior do que a energia rotacional (30, 31).

Em moléculas poliatômicas, os ângulos entre as ligações tornam a solução de problemas envolvendo a energia, dependente da geometria da molécula. No entanto, com certas aproximações próprias da dinâmica molecular e o uso de propriedades de simetria, podem-se obter resultados satisfatórios. A resolução de problemas envolvendo energia, em espectroscopia, baseia-se na solução para equação de Schrödinger de autoestados e autovalores (31):

$$\hat{H}|\psi\rangle = E|\psi\rangle. \quad (07)$$

O operador hamiltoniano para um sistema molecular pode ser expresso como,

$$\hat{H} = \hat{T}_N + \hat{T}_e + \hat{V}_{NN}(\vec{R}) + \hat{V}_{eN}(\vec{r}\vec{R}) + \hat{V}_{ee}(\vec{r}). \quad (08)$$

Os termos do hamiltoniano são (31):

- \hat{T}_N - energia cinética nuclear;
- \hat{T}_e - energia cinética eletrônica;
- $\hat{V}_{NN}(\vec{R})$ - energia potencial coulombiana de repulsão núcleo-núcleo;
- $\hat{V}_{eN}(\vec{r}\vec{R})$ - energia potencial coulombiana de atração elétron-núcleo;
- $\hat{V}_{ee}(\vec{r})$ - energia potencial coulombiana de repulsão elétron-elétron.

Em tese, a solução dessa equação resolve todos os problemas em espectroscopia, com o emprego de aproximações para se obter uma solução próxima da exata. Em problemas moleculares, a aproximação de Born-Oppenheimer, que simplifica o hamiltoniano, mostra-se

eficaz. A aproximação de Born-Oppenheimer é a separação entre os movimentos dos núcleos e dos elétrons, considerando o fato de o núcleo atômico ser muito mais massivo em comparação ao elétron. Assim, a posição dos núcleos é fixada durante a transição eletrônica (30, 31).

Desse modo, no estudo de certas propriedades elétricas, os átomos podem ser tomados como um ponto de concentração de massa. Os átomos podem configurar-se com polarização resultante permanente ou podem sofrer polarização pela ação de campos elétricos externos. Os espectros vibracionais originam-se dos movimentos relativos entre núcleos, já que, de acordo com a aproximação de Born-Oppenheimer, os elétrons respondem instantaneamente aos movimentos nucleares ao interagirem com os fótons incidentes (30, 31).

As moléculas apresentam movimentos vibracionais definidos, que são as vibrações normais. A espectroscopia vibracional estuda as transições das vibrações normais moleculares. Os modos normais de vibração referem-se às vibrações normais calculadas, matematicamente, considerando-se as coordenadas normais. A estrutura tridimensional de átomos de moléculas apresenta uma determinada simetria com distâncias e ângulos de ligações químicas definidas. As distintas propriedades moleculares são determinadas pela estrutura molecular dos materiais. Os tipos de vibrações que podem ocorrer são: estiramento de ligação, deformação angular e torção. A vibração normal de estiramento pode ser dos tipos: simétrico, anti-simétrico, degenerado, em fase, fora de fase e pulsação ou respiração de anel. E a vibração normal de deformação angular pode ser dos tipos: simétrico, deformação de anel, “twisting”, “wagging”, “rocking”, degenerado, no plano, fora do plano e torção (29).

As vibrações moleculares podem ser tratadas tanto pelo método clássico como quântico, para a determinação de algumas propriedades físicas. O método clássico, desenvolvido principalmente por Wilson para moléculas poliatômicas, é uma forma prática de resolver o problema vibracional. Classicamente, usa-se as propriedades de simetria molecular e teoria de grupos para tratar moléculas poliatômicas (30).

Cada átomo possui três graus de liberdade, que são movimentos ao longo dos eixos ortogonais x , y e z . Uma molécula constituída de N átomos possuirá $3N$ graus de liberdade. No estudo de movimentos vibracionais, desconsidera-se três graus de liberdade translacional, em razão dos movimentos translacionais do centro de massa da molécula; e elimina-se três graus de liberdade de movimentos rotacionais, para moléculas não lineares. Assim, uma molécula de N átomos possuirá $3N-6$ vibrações normais (o número 6 refere-se a soma de três rotações e três translações nas direções de x , y e z), se a estrutura molecular for não linear; e apresentará $3N-5$ vibrações normais, se sua estrutura for linear, não ocorrendo a rotação ao longo do eixo da molécula. A atividade destas vibrações normais determina o número de bandas vibracionais a

serem observadas nos espectros. Essas vibrações dependem da estrutura e do grupo pontual (simetria) à qual pertence a molécula. O número de onda das bandas vibracionais fundamentais, geralmente, aparece na região espectral abaixo de 4000 cm^{-1} (29, 30).

A interação do movimento vibracional com a radiação eletromagnética resulta em espectro vibracional de absorção no infravermelho ou o espalhamento Raman (30). No processo de absorção de energia, átomos ou moléculas passam de um estado de mais baixa energia (estado fundamental) para um estado de mais alta energia (estado excitado). A radiação eletromagnética absorvida apresenta energia igual à diferença de energia entre os estados fundamental e excitado. Na espectroscopia ultravioleta-visível, a absorção de radiação eletromagnética nessas regiões do espectro é resultada de transições entre níveis de energia eletrônicos (32).

As pesquisas espectroscópicas têm o objetivo de realizar o estudo estrutural e de propriedades físicas da matéria, de modo particular, seus arranjos atômicos, a partir da interação da luz com os átomos, íons e moléculas constituintes do material. Elas estão fundamentadas na propriedade que átomos e moléculas possuem de absorver ou emitir energia em uma dada região do espectro eletromagnético, o que permite adquirir informações sobre a composição química e a estrutura cristalina do material. Para cada técnica há uma forma de transferência de energia à molécula e detecção do comportamento molecular (33).

2.5 Difração de Raios X

A descoberta dos raios X, em 1895, por Wilhelm Conrad Roentgen, possibilitou o avanço de investigações mais profundas da matéria e aplicações médicas, o que promoveu um desenvolvimento significativo na área científica. Historicamente, grande parte do entendimento que se tem sobre os arranjos atômicos e moleculares em materiais sólidos se deu a partir de estudos e investigações do fenômeno da difração dos raios X (DRX ou XRD, *X-Ray Diffraction*). Esse fenômeno foi explicado pelo físico australiano W. L. Bragg e foi investigado mais profundamente em cristais por Von Laue, em 1912 (9, 34).

A difração de raios X (DRX), ilustrada na Figura 9, é uma técnica de caracterização e identificação que possibilita descrever a composição e as características físicas de diferentes nanoestruturas de materiais cristalinos. A técnica fundamenta-se na interferência construtiva entre os raios X monocromáticos e uma amostra cristalina. Esses raios X são produzidos por um tubo de raios catódicos, passando por filtros para gerar uma radiação monocromática e

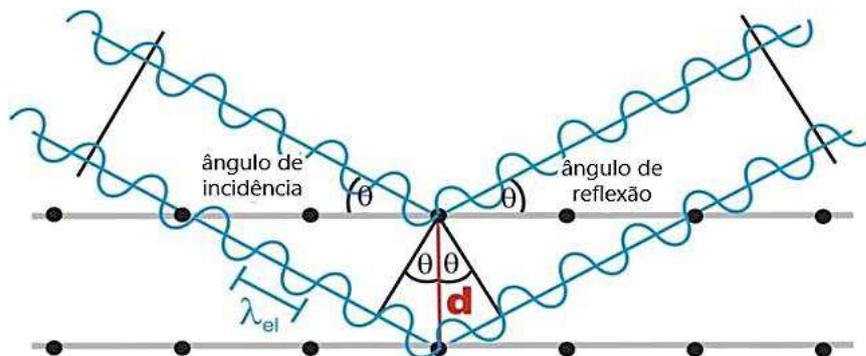
direcionados para uma determinada amostra, seguindo a medição e análise da radiação difratada pela rede cristalina do material em estudo (9, 34).

Os feixes dispersados se formam nas direções em que as reflexões dos planos paralelos dos átomos produzem interferência construtiva entre as ondas. Isso acontece em virtude de o comprimento de onda dos raios X serem da mesma ordem de grandeza da distância entre os pontos centrais de espalhamento. Na difração, os raios X utilizados possuem comprimentos entre 0,05 e 0,25 nm. Assim, se um feixe de raios X incidir em um sólido cristalino, podem produzir-se picos reforçados de radiação, de intensidades variadas (9, 35, 11).

Quando uma estrutura cristalina organizada em planos paralelos de átomos, cuja distância interplanar é d , é irradiada por feixes de raios X com um comprimento de onda λ formando um ângulo de incidência θ em relação aos planos, pode-se observar a interferência construtiva entre os feixes de raios X elasticamente espalhados a ângulos específicos 2θ (Figura 9), se a diferença de distâncias percorridas for um número inteiro de comprimentos de onda, $n\lambda$. Dessa forma, a condição de difração é dada pela lei de Bragg, equação (09), que estabelece a condição para que ocorra interferência construtiva (35, 36).

$$2d \sin \theta = n\lambda . \quad (09)$$

Figura 9 - O Fenômeno da difração de raios X em um cristal



Fonte: Silva, 2020 (34).

Em uma estrutura cristalina, na qual os átomos encontram-se em arranjos espaciais periódicos, a difração de raios X ocorre nas direções de espalhamento nas quais a lei de Bragg é satisfeita (11). A lei proposta por Bragg é uma condição necessária para a difração de raios X, entretanto não suficiente, já que as condições que possibilitam o fenômeno da difração são

influenciadas pela posição dos átomos na rede cristalina. Assim, é necessário que cada sistema cristalino forneça condições de contorno extras para a ocorrência do fenômeno (36).

Cada material apresenta um padrão de difração único, de acordo com seus picos e os respectivos ângulos 2θ , que indicam sua estrutura cristalina e os parâmetros de rede. Assim, a utilização dessa técnica se torna interessante, já que a difração de raios X torna possível a identificação das fases cristalinas, análise da estrutura cristalina, determinação da orientação preferencial dos planos, tensão residual de filmes finos, tamanho do cristalito estudado, medição dos parâmetros de rede, entre outros (35, 36).

2.6 Espectroscopia Raman

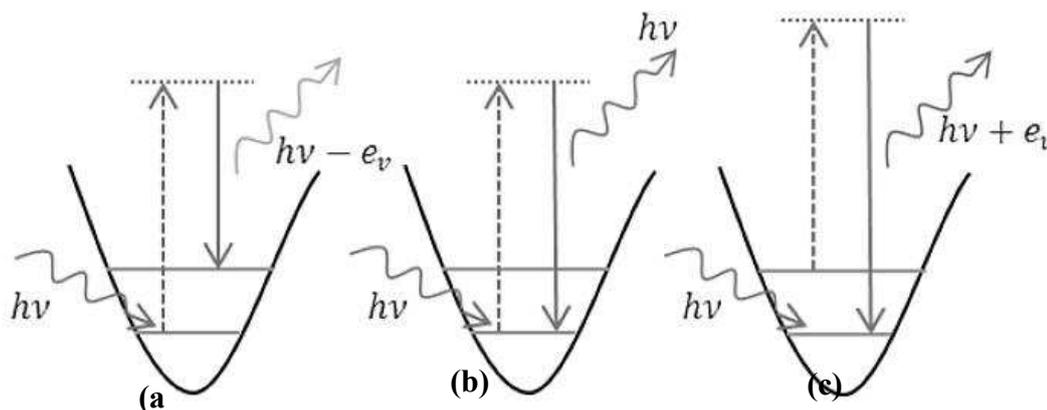
O efeito Raman foi previsto teoricamente em 1923 por Adolph Smekal e sua observação e interpretação correta foram feitas experimentalmente pelo físico indiano Chandrasekhara Venkata Raman, em 1928. O efeito despertou interesse entre os físicos, que buscavam explicar seu funcionamento. Em 1934, G. Placzek publicou seu trabalho fundamental sobre a teoria do efeito Raman. Nessa época, as pesquisas se resumiam à obtenção e comparação de espectros e, em algumas situações, à atribuição das frequências aos modos de vibração. A partir de 1940, os químicos passaram a usar a espectroscopia Raman para obter informações sobre as ligações químicas e a simetria molecular (30).

A espectroscopia Raman é constantemente utilizada na identificação, caracterização e elucidação de estruturas de compostos, moléculas e no monitoramento e controle de reações químicas (33). Na espectroscopia vibracional Raman, a molécula recebe energia a fim de alterar seu modo de vibração. A detecção das mudanças na molécula é realizada pela detecção de radiação eletromagnética (na região do visível, luz, ou infravermelho próximo) espalhada pela molécula (31).

No efeito Raman, o processo de emissão (espalhamento) de energia por radiações é realizado através de fótons, com a ocorrência de transições entre níveis vibracionais, como ilustrado na Figura 10. Se os fótons emitidos tiverem a mesma energia dos fótons absorvidos, ocorre o processo de espalhamento elástico de luz, se apresentarem energia diferente, denomina-se espalhamento inelástico de luz. A espectroscopia Raman está relacionada ao espalhamento inelástico de um feixe de luz monocromática que incide sobre as moléculas de um material. As moléculas passam para o chamado estado virtual (E_v), que resulta da excitação promovida pelos fótons interagindo com a molécula, levando-a a um estado de energia (E_v) maior que seu modo normal de vibração (E_1) e seu estado fundamental (E_0). Quando a molécula

decai rapidamente para um desses estados energéticos, parte da luz recebida é retransmitida na forma de raios de luz espalhada, em que uma pequena parte dessa luz é composta de frequências diferentes da luz incidente (31, 35).

Figura 10 - Mecanismos de espalhamento da luz. (a) Espalhamento Stokes; (b) espalhamento Rayleigh; (c) espalhamento anti-Stokes



Fonte: Adaptada de Sala, 2008 (30).

A Figura 10 mostra os mecanismos de espalhamento da luz. Quando o espalhamento ocorre elasticamente, a chamada dispersão Rayleigh (b), aplica-se o princípio da conservação de energia, já que o comprimento de onda do fóton espalhado não sofre alteração – a energia do fóton antes e depois da sua interação com a matéria permanece a mesma. A ocorrência de espalhamento inelástico (efeito Raman) acontece quando, ao retornar do estado virtual ao estado fundamental, a molécula alcança um nível de energia mais alto ou mais baixo em relação ao seu nível inicial. Quando a molécula recebe energia por meio da sua interação com o fóton incidente ($E = h\nu_0$), o fóton espalhado ($E = h(\nu_0 - \nu_1)$), perde a mesma quantidade de energia adquirida pela molécula; então, o fóton espalhado terá energia menor que a do fóton incidente. Esse é o espalhamento Raman Stokes (a). Entretanto, um número finito de moléculas pode já estar excitado vibracionalmente e, ao interagir com a radiação, elas perdem energia. Neste caso, o fóton espalhado ($E = h(\nu_0 + \nu_1)$) adquire a energia dissipada pelas moléculas, o que caracteriza como espalhamento Raman anti-Stokes (c) (31, 33).

A atividade no efeito Raman está relacionada à variação do momento de dipolo induzido na molécula pelo campo elétrico da radiação incidente (30). A facilidade com a qual

o momento de dipolo³ da molécula pode ser variado por um campo elétrico externo consiste na chamada polarizabilidade, $\vec{\alpha}$. A polarizabilidade relaciona o campo elétrico incidente ao vetor do momento de dipolo induzido, \vec{P} , pela equação (10):

$$\vec{P} = \vec{\alpha} \vec{E} . \quad (10)$$

Para que uma vibração molecular seja ativa no Raman, ela deve ser acompanhada de uma variação na polarizabilidade durante a interação entre a radiação eletromagnética e a molécula (30).

No espalhamento Raman, a radiação incidente e a radiação espalhada pela amostra possuem energias ligeiramente diferentes. Essa diferença de energia representa os níveis vibracionais da estrutura cristalina. Dessa forma, é possível fazer a análise das vibrações que acontecem no material estudado por meio dessa técnica experimental. A técnica de espectroscopia Raman permite o estudo diversos tipos de materiais além de cristais, como cerâmicas, vidros, amorfos e até líquidos podem ser investigados (31).

2.7 Espectroscopia Ultravioleta-Visível

A espectroscopia de absorção Ultravioleta-Visível (UV-Vis) configura-se como uma técnica analítica de grande importância, uma vez que possibilita o estudo da interação da matéria com a radiação eletromagnética nas regiões visível e ultravioleta do espectro eletromagnético. Quando a radiação interage com a matéria, uma série de processos podem ocorrer. Os espectros de UV-visível fornecem medidas de absorção, reflexão e transmissão (37).

A região de luz visível no espectro eletromagnético (v. Figura 8) corresponde a frequências da ordem de 10^{14} Hertz, e varia de 400 nm a 800 nm em escala de comprimentos de onda. Como a energia do fóton é inversamente proporcional ao comprimento de onda, conforme a equação (5), a energia da faixa de luz visível varia de 1,8 eV a 3,1 eV. A região Ultravioleta corresponde a energias maiores que 3 eV, com comprimentos de onda menores que 400 nm e acima de 100 nm (38).

O processo de absorção de radiação eletromagnética da região do ultravioleta (UV) (100-400 nm) e visível (Vis) (400-800 nm) por parte de átomos, moléculas ou íons geralmente

³O momento de dipolo mede a polaridade de um sistema de cargas elétricas. É uma grandeza vetorial com módulo igual ao produto da carga elétrica pela distância que separa as cargas.

está associada a transições eletrônicas. As transições acontecem quando um elétron é promovido de um estado eletrônico de baixa energia para outro de energia mais elevada, devido à interação da radiação eletromagnética com a matéria. A região de energia UV-vis para o espectro eletromagnético cobre 1,5 - 6,2 eV. A quantidade de radiação absorvida pelo material varia de acordo com a concentração, o coeficiente de absorção molar da espécie e com o percurso óptico da radiação (39).

A Lei Beer-Lambert é o princípio por trás da espectroscopia de absorvância, que permite relacionar a radiação absorvida e transmitida pela amostra por meio das equações (11), (12) e (13):

$$I = I_0 \cdot 10^{-\varepsilon(\lambda)cb} , \quad (11)$$

$$T = \frac{I}{I_0} , \quad (12)$$

$$A = -\log_{10} T , \quad (13)$$

em que I é a intensidade do feixe transmitido, I₀ é a intensidade do feixe incidente, c é a concentração da espécie absorvente, ε o coeficiente de absorção molar, b é o percurso óptico da radiação no meio e T é a transmitância (38).

O uso da técnica UV-vis em materiais sólidos em pó é de grande importância na química e na ciência dos materiais. Sua relevância se evidencia no fato de que, geralmente, a energia de *band gap* está na região UV-visível (40).

2.7.1 *Band gap* óptico

Conforme o modelo proposto por Felix Bloch (1905-1983) em 1928, os sólidos possuem duas bandas de energia, a banda de valência (BV) e a banda de condução (BC). Entre o topo da banda de valência e o fundo da banda de condução existe uma região de energia proibida, em que não existem níveis de energia possíveis de serem preenchidos pelos elétrons. Essa região é denominada *band gap* (E_g), ou *gap* de energia. O *band gap* determina a energia mínima para excitar os elétrons de uma banda para outra, podendo apresentar energias na faixa do UV-Visível-NIR (41). De acordo com Kittel (11), esse gap de energia depende somente da interação entre os átomos.

O *gap* óptico é determinado pela extrapolação da porção linear da curva até a absorvância zero. Se o *gap* de energia for menor que a energia do fóton, a absorção aumenta linearmente com o aumento da energia do fóton. Para o *gap* de energia maior que a energia do fóton, a curva de absorvância torna-se diferente da linearidade. Entre os parâmetros que podem afetar o *gap* de energia, pode-se mencionar os defeitos no grau de cristalinidade, a eletronegatividade dos íons de metais de transição, a conectividade dos poliedros, a estrutura, o tamanho do cristalito, a presença de impurezas e a morfologia do material (42).

Para estudar a interação de fótons com a matéria por meio da absorvância α da fase do óxido que está sendo investigado, pode-se aplicar a Equação (14), na qual t' é a espessura da amostra e A é a absorvância (42):

$$\alpha = 2,303 \frac{A}{t'} . \quad (14)$$

A espessura t' pode não ser bem definida, pois a profundidade de penetração do feixe depende de vários fatores, como tamanho de partícula, quantidade de material absorvente na amostra e densidade de empacotamento. A energia de *band gap* (E_{gap}) de uma nanoestrutura pode ser calculada pela relação proposta por Tauc (1972) (43), descrita pela equação 15:

$$(\alpha h\nu)^n = A(h\nu - E_g), \quad (15)$$

em que α representa o coeficiente de absorção, h é a constante de Planck, ν é a frequência, A é constante, E_g é o *bandgap* óptico, n é constante ($n = 2$ para *bandgap* direto, $n = 1/2$ para *bandgap* indireto) (42).

3 METODOLOGIA

Este trabalho trata de uma pesquisa científica de caráter experimental, com abordagem qualitativa, e foi desenvolvido no Laboratório de Física dos Materiais e Divulgação Científica (FISMAT), da UEMA Campus Caxias, em parceria com outras instituições. Para tanto, foi utilizada uma amostra em pó de óxidos de nióbio, que foi fornecida pela empresa mineira Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração – CBMM.

3.1 Caracterização dos óxidos de nióbio

As análises para a caracterização do material foram realizadas na Universidade Federal do Piauí (UFPI), na Universidade Estadual do Piauí (UESPI) e no Instituto Federal do Piauí (IFPI), conforme especificado em cada análise. A caracterização física do material estudado por meio destas técnicas foi realizada comparando os resultados experimentais obtidos com os bancos de dados especializados na área (em artigos, dissertações e teses).

3.1.1 Difração de Raios X

A identificação das fases presentes nos óxidos de nióbio foi realizada por difração de raios X (DRX), através de análise qualitativa. As análises por DRX foram feitas em um equipamento Malvern Panalytical (XRD), localizado no IFPI. Para a realização da análise, foram utilizados os seguintes parâmetros: tensão de 45 KV, varredura em 2θ de 6° a 90° e radiação Cu-K α ($\lambda = 1,54 \text{ \AA}$). A difração de raios X permite a identificação das fases cristalinas, a análise da estrutura cristalina, determinação da orientação preferencial dos planos e medida de parâmetros de rede.

Os programas utilizados na análise foram: X'Pert HighScore Plus, ReX, Vesta e Origin 8.0. Esses programas são muito utilizados para a realização de estudos acerca das estruturas e propriedades de materiais. O computador utilizado foi do laboratório FISMAT da UEMA Campus Caxias.

O X'Pert HighScore é um programa de análise cristalográfica que possibilita identificar as fases presentes no material estudado, comparando os picos do difratograma obtido experimentalmente com o banco de dados de arquivos PFD-2 da Panalytical.

O programa ReX (*Powder diffraction*) foi utilizado para fazer o refinamento *Rietveld* das fases pertinentes. Este método é amplamente usado para caracterização estrutural de

compostos cristalinos. O método *Rietveld* consiste no ajuste de uma curva teórica à difração de raios X experimental, aplicando o método dos mínimos quadrados. A curva teórica possui parâmetros estruturais, como dimensões da célula unitária e posições atômicas, de tal forma que o procedimento de ajuste resulta no refinamento dos parâmetros iniciais. Para isso, foi necessário importar o arquivo cif (Arquivo de Informação Cristalográfica) padrão das fases, retirado do repositório Aflow (<http://www.aflowlib.org/>), com códigos de verificação ICSD# 17027 e 71317, das fases tetragonal e monoclinica do Nb₂O₅, respectivamente. Desse modo, pelo refinamento, foi possível alterar os parâmetros de rede desses CIFs, usando os dados experimentais da difração de raios X do pó dos óxidos de nióbio.

O Vesta é um programa que apresenta de forma detalhada os parâmetros estruturais da célula unitária. Com este programa foi possível visualizar a estrutura e a célula unitária das fases tetragonal e monoclinica do Nb₂O₅ presentes na amostra. Ademais, o programa Origin 8.0 foi utilizado para a plotagem e renderização dos gráficos a partir dos dados da análise.

3.1.2 Espectroscopia Raman

A espectroscopia Raman foi realizada para complementar os resultados obtidos da DRX, já que permite verificar as fases identificadas por DRX, identificando a fase predominante no material, e também identificar os modos de vibração molecular característicos dessa fase. As análises por Raman foram efetuadas na UFPI.

Os testes de Raman foram realizados em um espectrômetro Senterra da Bruker, com microscópio ótico acoplado. Para a análise, foram empregados os seguintes parâmetros: feixe de laser de 785 nm, potência de 10 mW, resolução espectral de 3 a 5 cm⁻¹, lente de aumento de 50x e tempo de 20 minutos.

3.1.3 Espectroscopia Ultravioleta-Visível

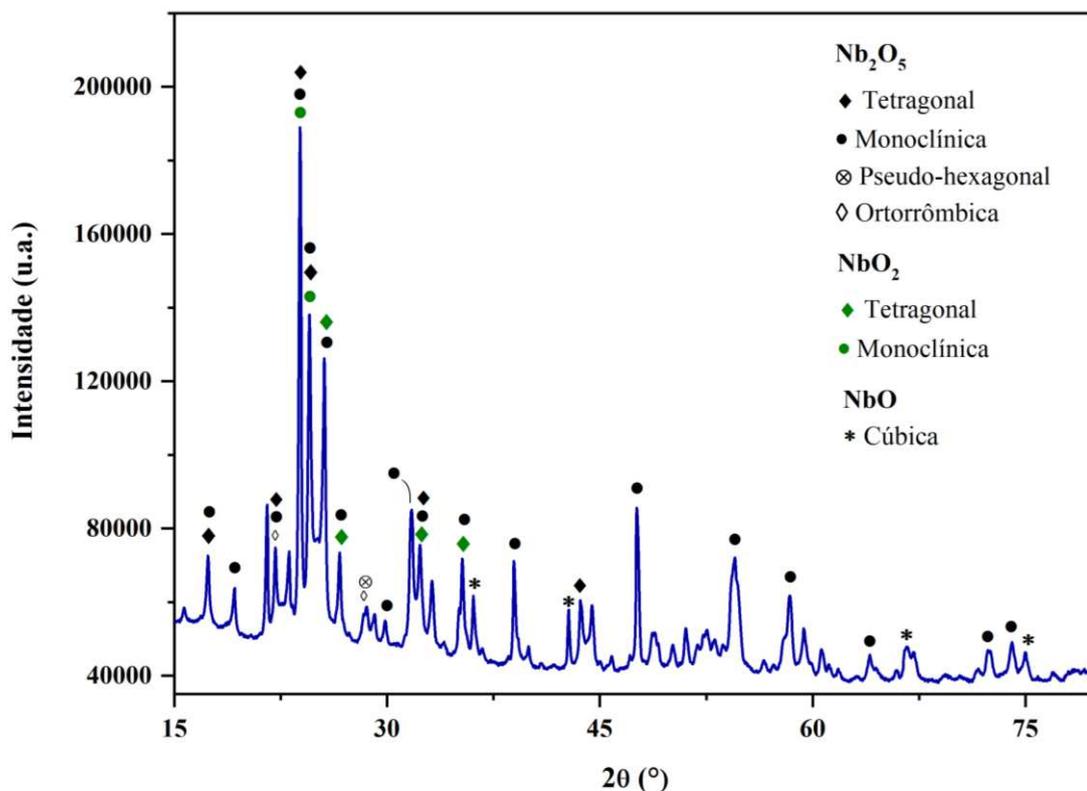
Com a espectroscopia UV-Vis aplicada em sólidos, foi possível auferir os espectros de transmitância, absorvância e reflectância, além do *band gap* óptico a partir dos resultados da absorção. Os testes foram feitos por meio de um espectrofotômetro de Ultravioleta Visível UV-2600, da marca Shimadzu. A faixa de varredura foi de 200 a 800 nm, com velocidade de escaneamento média. As análises por UV-vis ocorreram no Laboratório de Geração de Novas Tecnologias - GERATEC/Química - da UESPI, campus Torquato Neto.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Difração de Raios X

A Figura 11 mostra o perfil da difração de raios X da amostra de óxidos de nióbio. Percebe-se claramente o caráter cristalino do material estudado, com picos bem definidos no difratograma.

Figura 11 – Fases dos óxidos de nióbio



Fonte: Próprio autor, 2023.

No estudo de materiais cristalinos e policristalinos por meio da difração de raios X em amostras de pó, cada partícula do pó se comporta como um cristal minúsculo, orientado aleatoriamente em relação ao feixe incidente de raios X. Essa técnica fornece gráficos com a ocorrência de sobreposições de reflexões dos diferentes componentes do material. Assim, as informações que são fornecidas pelas intensidades dos picos são misturadas, o que torna difícil a análise de um material que contém uma vasta quantidade de substâncias cristalinas (44). Como mostra a Figura 11, a amostra de óxido de nióbio analisada é constituída por diversas fases. Estas possuem composição química e características físicas similares, então pode-se

observar a sobreposição de picos difratados. Por isso, em alguns casos verifica-se que diferentes fases coincidem no mesmo pico de intensidade.

Na análise experimental da amostra por DRX (Figura 11), verifica-se a estrutura cúbica do NbO, as estruturas monoclinica e tetragonal do NbO₂, as formas tetragonal (M), monoclinica (H), ortorrômbica (T) e pseudo-hexagonal (TT) do Nb₂O₅. Os picos identificados mostram que as fases H-Nb₂O₅ e M-Nb₂O₅ são as fases predominantes no material estudado.

O NbO possui uma típica estrutura cúbica de face centrada (CFC). É mostrado por alguns autores (5, 14) a estrutura cúbica do NbO com parâmetros de rede $a = b = c = 0,42101$ nm, os ângulos $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ e pertencente ao grupo espacial Pm3m.

O NbO₂, à temperatura ambiente, se cristaliza em uma estrutura tetragonal de corpo centrado, pertencente ao grupo espacial C_{4h}⁶. Entre as temperaturas médias 797° e 808 °C, o NbO₂ sofre mudança da sua estrutura cristalina em um reticulado rutilo regular. Sua forma monoclinica é apresentada com parâmetros de rede $a = 12.03 \text{ \AA}$, $b = 14.37 \text{ \AA}$, $c = 10.36 \text{ \AA}$ e ângulos $\alpha = \gamma = 90^\circ$, $\beta = 121.17^\circ$ (5, 45).

As estruturas pseudo-hexagonal e ortorrômbica de Nb₂O₅ apresentam padrões de difração de raios-X semelhantes, sendo o TT-Nb₂O₅ uma forma menos cristalina da forma T-Nb₂O₅, que é estabilizada por impurezas como Cl, OH ou vacâncias de oxigênio (20).

De acordo com dados da literatura (5, 46), a estrutura monoclinica H-Nb₂O₅ pertence ao grupo espacial C_{2h}¹ com parâmetros de rede $a = 21,153 \text{ \AA}$, $b = 3,8233 \text{ \AA}$ e $c = 19,356 \text{ \AA}$; o grupo espacial da estrutura ortorrômbica é D_{2h}⁹ e possui como parâmetros de rede $a = 6,175 \text{ \AA}$, $b = 29,175 \text{ \AA}$ e $c = 3,930 \text{ \AA}$; e a estrutura tetragonal pertence ao grupo espacial D_{4h}¹⁷ com parâmetros de rede $a = 20,44 \text{ \AA}$, $b = 20,44 \text{ \AA}$ e $c = 3,832 \text{ \AA}$, com ângulos $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$.

A Tabela 2 apresenta os parâmetros de rede para a estrutura cristalina do M-Nb₂O₅ e H-Nb₂O₅, que foram obtidos com o refinamento Rietveld, feito a partir dos dados experimentais da difração de raios X.

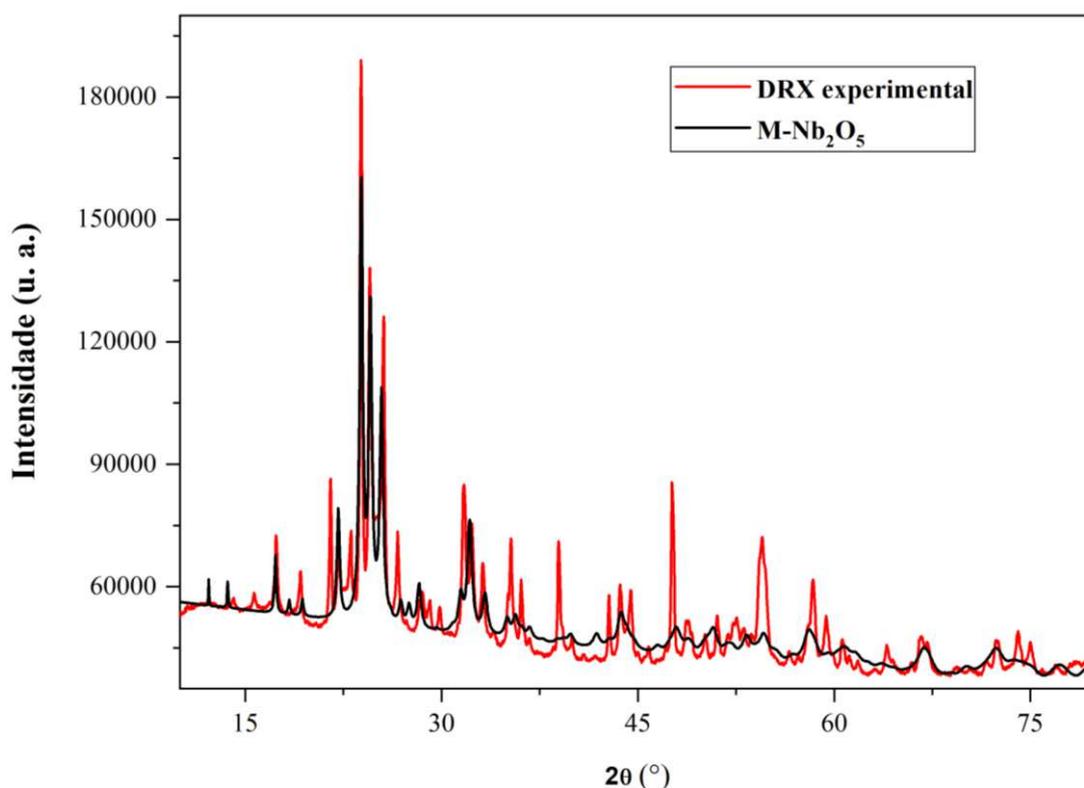
Tabela 2 – Parâmetros de rede e ângulos das estruturas M-Nb₂O₅ e H-Nb₂O₅ obtidos por refinamento Rietveld.

Estrutura	Parâmetros de rede (Å)			Ângulos
	a	b	c	
M-Nb ₂ O ₅	20,50805	20,50805	3,79383	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
H-Nb ₂ O ₅	21,17114	3,82227	19,36165	$\alpha = \gamma = 90^\circ$ e $\beta = 119,8075^\circ$

Os parâmetros descritos por meio do refinamento Rietveld são semelhantes aos valores descritos na literatura (5, 46). O número de átomos da célula unitária da fase M-Nb₂O₅ é 288 e da fase H-Nb₂O₅ é 229 átomos, de acordo com os dados do refinamento.

A Figura 12 mostra a curva do CIF (*Crystallographic Information File*) da estrutura tetragonal do Nb₂O₅, obtida após o refinamento Rietveld, sobreposta ao difratograma de raios X dos óxidos de nióbio, obtido experimentalmente. Pode-se verificar que uma parte significativa dos picos de maior intensidade da difração de raios X da amostra do óxido corresponde à fase M-Nb₂O₅.

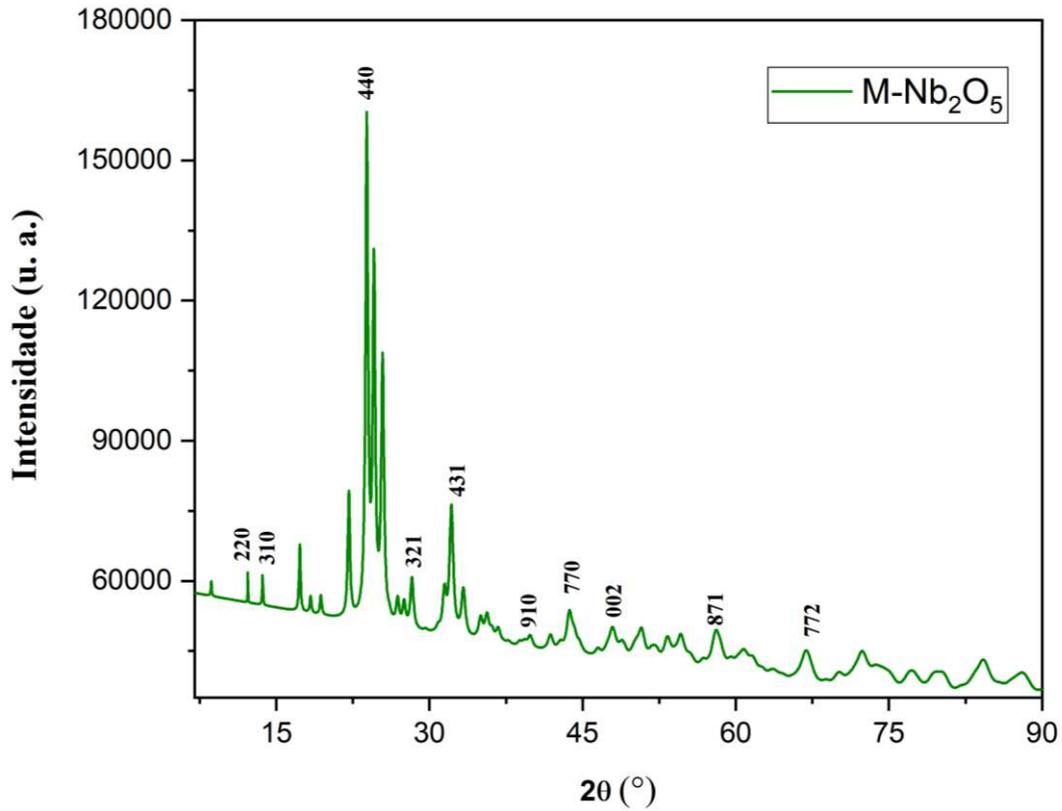
Figura 12 – Refinamento Rietveld do óxido de nióbio utilizando o CIF da fase M-Nb₂O₅



Fonte: Próprio autor, 2023.

As representações dos índices de Miller (hkl), mostrados na Figura 13, para a estrutura M-Nb₂O₅, obtidos a partir dos dados experimentais da difração, expressam vetorialmente a orientação de planos atômicos no retículo cristalino. Observa-se a orientação preferencial na direção do plano (440). Analisando visualmente o padrão de difração, verifica-se que as reflexões também são evidentes em ângulos maiores, porém percebe-se maior protuberância nos picos dos intervalos angulares menores, tais como os planos (310), (321) e (431).

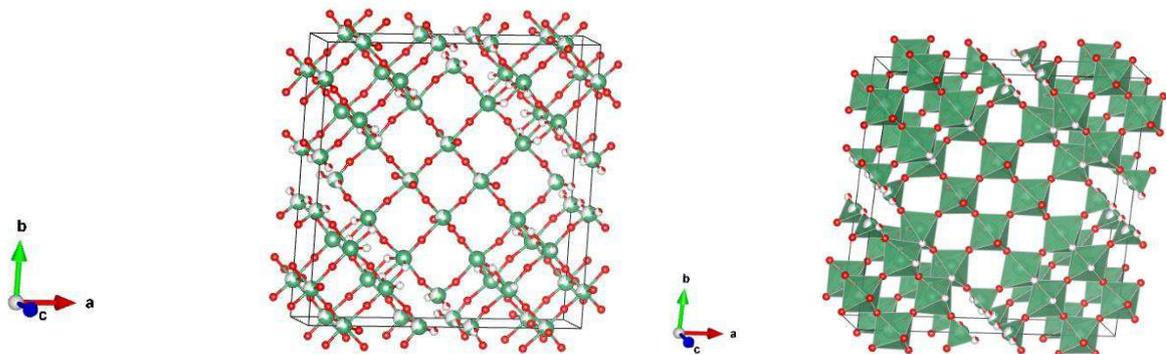
Figura 13 – DRX do M-Nb₂O₅ com índices de Miller



Fonte: Próprio autor, 2024.

Na Figura 14, está ilustrada a estrutura tetragonal do M-Nb₂O₅ obtida a partir do refinamento, que está presente na amostra analisada. A estrutura é descrita por blocos 4×4 de octaedros de cantos compartilhados, com blocos vizinhos ligados por arestas de octaedros. A célula unitária contém 16 unidades de fórmula (47).

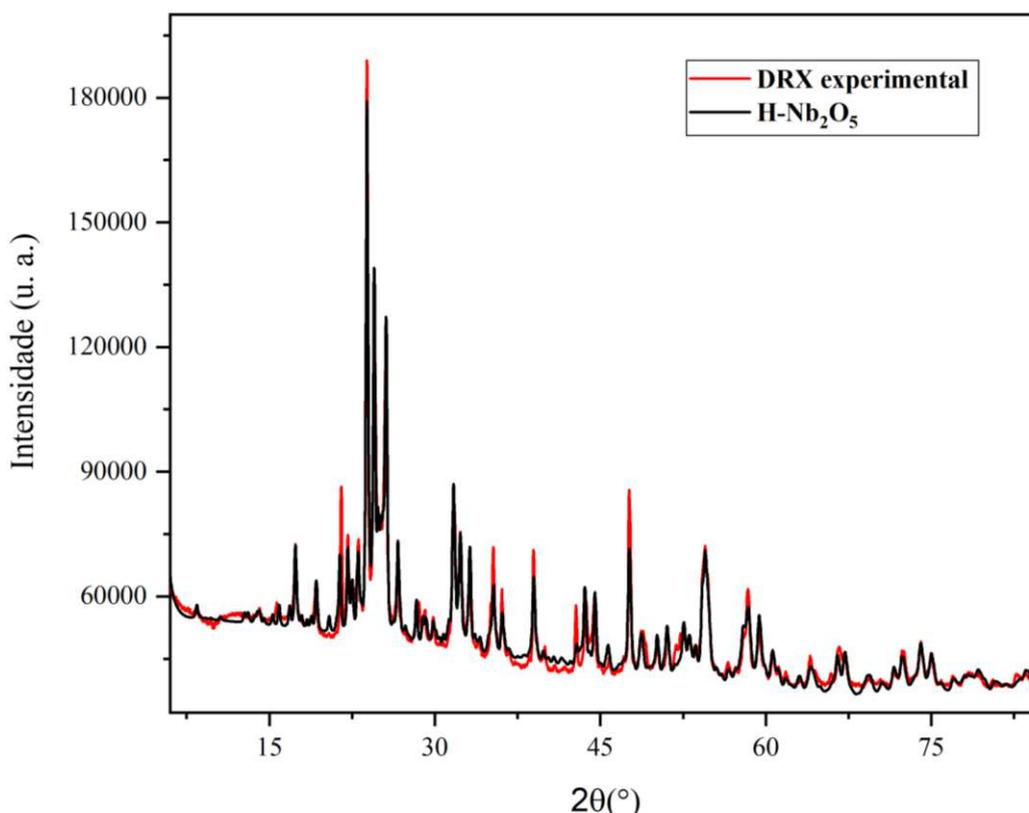
Figura 14 – Estrutura tetragonal da fase M-Nb₂O₅ (a) estrutura em esferas rígidas; (b) estrutura poliédrica



Fonte: Próprio autor, 2023.

A Figura 15 apresenta a curva do CIF da estrutura monoclinica do $\text{H-Nb}_2\text{O}_5$, obtida após o refinamento Rietveld, sobreposta ao DRX dos óxidos obtido experimentalmente. É possível verificar claramente que a maior parte dos picos da difração de raios X da amostra do óxido corresponde à fase $\text{H-Nb}_2\text{O}_5$. Assim, infere-se, que esta estrutura se encontra em maior quantidade na amostra.

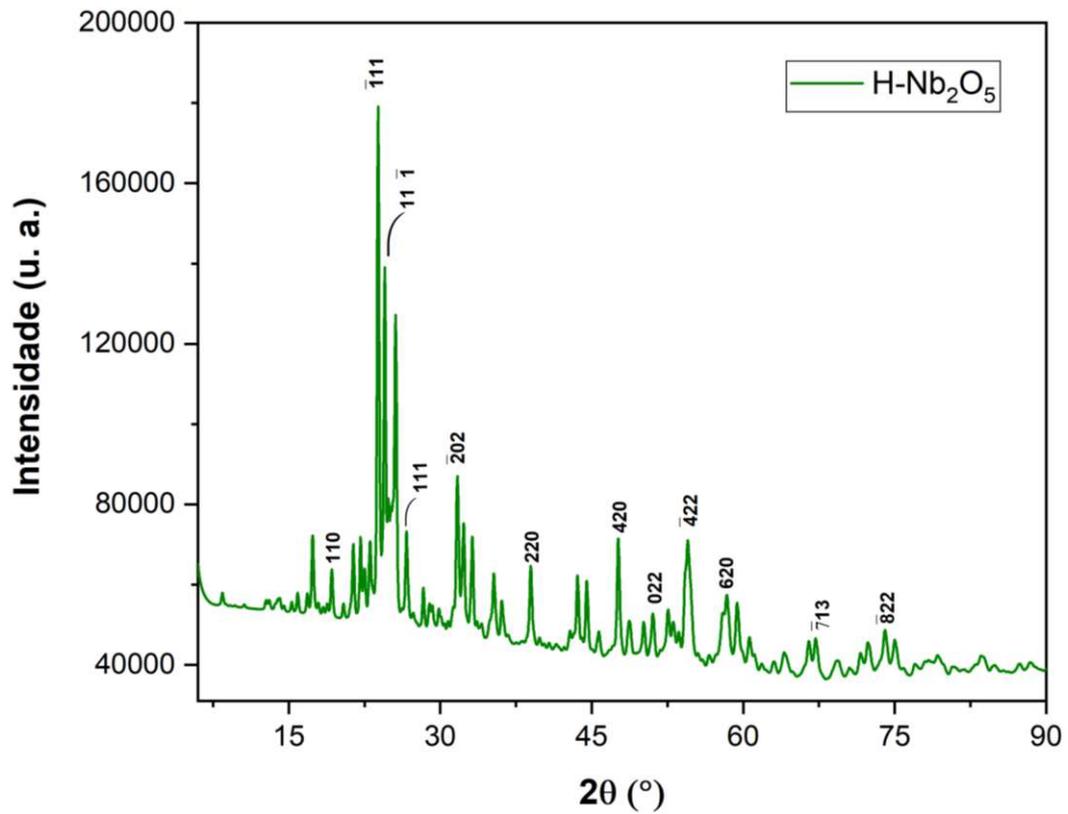
Figura 15 - Refinamento Rietveld do óxido de nióbio utilizando o CIF da fase $\text{H-Nb}_2\text{O}_5$



Fonte: Próprio autor, 2024.

Na Figura 16, é possível observar que a fase $\text{H-Nb}_2\text{O}_5$ apresenta picos de difração correspondentes aos planos cristalinos (110) , $(\bar{1}11)$, $(11\bar{1})$, (111) , (202) , (220) , (420) , (022) , $(\bar{4}22)$, (620) , $(\bar{7}13)$ e $(\bar{8}22)$, característicos de sua fase cristalina monoclinica, com orientação preferencial na direção $(\bar{1}11)$. Analisando visualmente o padrão de difração, verifica-se que as reflexões também são evidentes em ângulos maiores, porém percebe-se maior protuberância nos picos dos intervalos angulares menores.

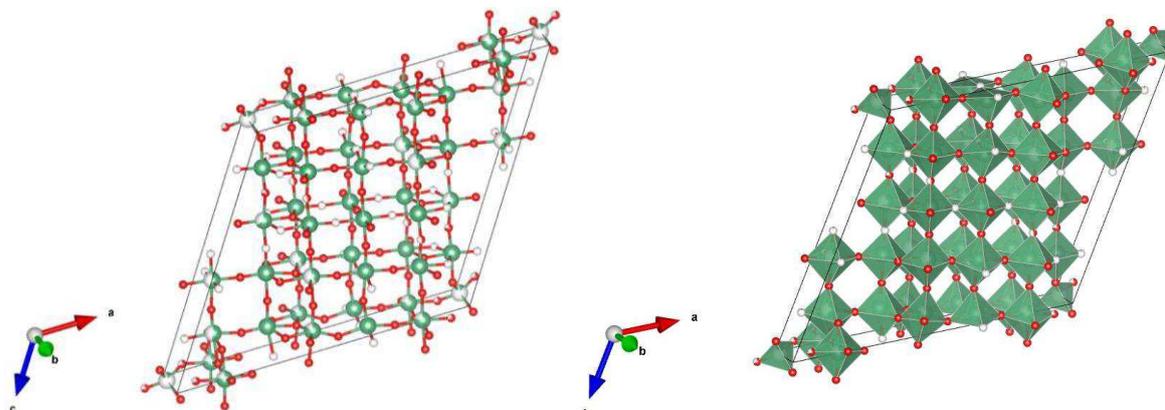
Figura 16 - DRX do H-Nb₂O₅ com índices de Miller



Fonte: Próprio autor, 2024.

Na Figura 17, pode-se visualizar a estrutura monoclinica do H-Nb₂O₅, que contém 14 unidades de fórmula por célula unitária. Esta estrutura é constituída por blocos 3×4 e 3×5 em camadas de octaedros de compartilhamento de canto. Sendo esses blocos conectados por octaedros de borda compartilhada, com um sítio tetraédrico parcial e sistemático, formado por um átomo de nióbio por célula unitária (47).

Figura 17 - Estrutura monoclínica da fase H-Nb₂O₅ (a) estrutura em esferas rígidas; (b) estrutura poliédrica



Fonte: Próprio autor, 2024.

O Nb₂O₅ apresenta uma grande complexidade na sua estrutura em consequência do seu polimorfismo característico, que varia de acordo com o método e as variáveis de síntese, a temperatura e o tempo de processamento. As propriedades físicas do pentóxido de nióbio também podem variar dependendo do polimorfo analisado (21).

4.2 Espectroscopia Raman

Para complementar os resultados obtidos por difração de raios X (v. Figura 11), foram realizadas análises de espectroscopia Raman, com o intuito de confirmar a estrutura predominante da amostra estudada e investigar as propriedades vibratórias do óxido em questão. A Figura 18 apresenta os espectros Raman experimental dos óxidos de nióbio, na região espectral de 80 a 1100 cm⁻¹.

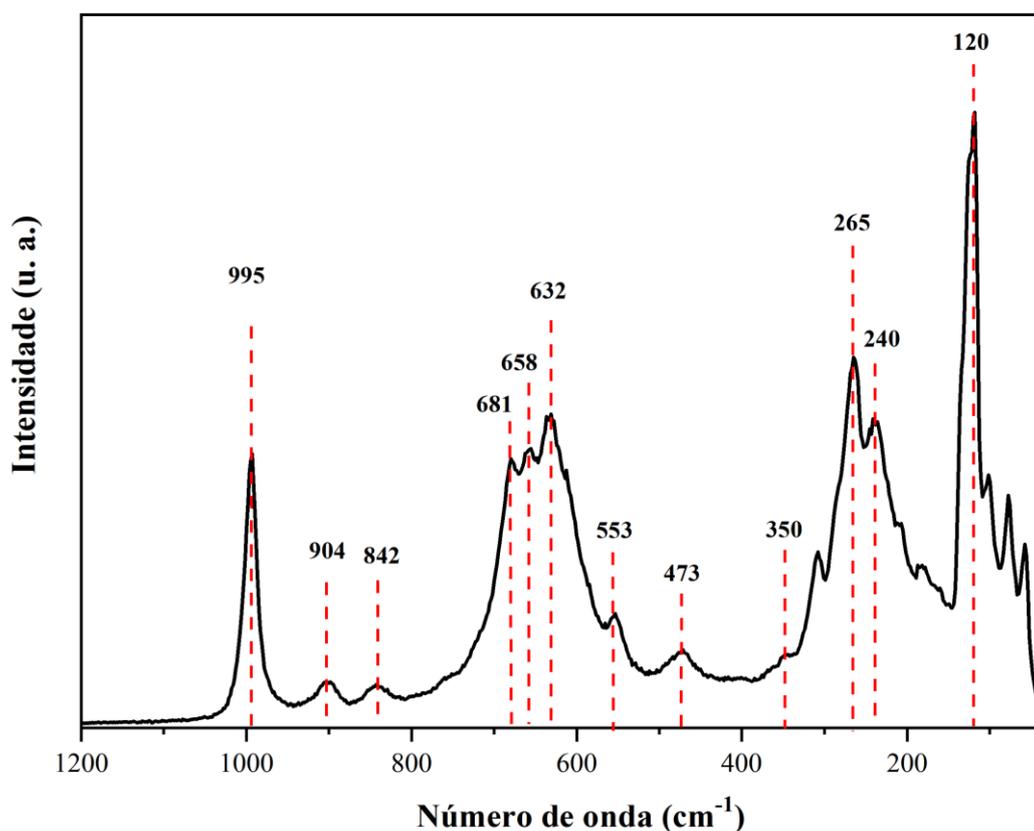
No espectro Raman obtido, as bandas indicam que somente aos modos vibracionais do Nb₂O₅ podem ser vistos, ou aparecem com mais evidência. Esses modos de vibração estão de acordo com os resultados relatados por vários autores (18, 48-52) para o Nb₂O₅, em particular à sua fase H-Nb₂O₅.

Na Tabela 3, é dada uma comparação das frequências Raman observadas para a amostra de óxido de nióbio usada neste estudo com aquelas relatadas na literatura (49, 50). Pode-se notar, claramente, que o espectro Raman obtido no presente estudo corresponde essencialmente à fase H-Nb₂O₅, que tem uma estrutura de bloco octaédrica.

Tabela 3 - Frequências Raman observadas para óxidos de nióbio

	Bandas Raman (cm^{-1})	Ref.
H-Nb ₂ O ₅	995, 883, 670, 625, 550, 470, 350, 260, 232, 204	(49)
H-Nb ₂ O ₅	996, 904, 848, 664, 632, 552, 472, 350, 308, 264, 240	(50)
Amostra	995, 904, 842, 681, 658, 632, 553, 473, 350, 265, 240, 120	Este trabalho

Fonte: Próprio autor, 2024.

Figura 18 - Espectro Raman do Nb₂O₅

Fonte: Próprio autor, 2024.

A célula primitiva do H-Nb₂O₅ contém 229 átomos. Logo, são previstos para esta estrutura 681 modos vibracionais. No espectro são observados experimentalmente 18 modos Raman. Esse número de modos no espectro está em concordância com a literatura (18, 48, 49). Verifica-se que há menos modos ativos do que previsto. Isso ocorre, principalmente, devido à proximidade entre os números de onda de modos Raman que, em um espectro não polarizado, não são observados, além da degenerescência acidental dos modos.

As bandas Raman de alta frequência de óxidos de nióbio, que são verificadas na faixa entre 900 e 1200 cm^{-1} , surgem do modo de alongamento terminal Nb=O. As bandas em

aproximadamente 904 cm^{-1} e 995 cm^{-1} são atribuídos aos modos de estiramento simétrico e antissimétrico das ligações Nb=O. O modo vibracional experimental localizado em $\sim 842\text{ cm}^{-1}$ está atribuído a ligações colineares Nb–O–Nb. Entre 500 e 800 cm^{-1} , percebe-se bandas característica dos modos de estiramento de estruturas de NbO₆ ligeiramente distorcidas. O sinal localizado em torno de 990 cm^{-1} é atribuído aos modos de vibração do NbO₆ octaédrico presente no Nb₂O₅ (52, 48). Uma ordem de ligação nióbio-oxigênio mais alta, que se refere a um comprimento de ligação mais curto, desloca a banda Raman para uma frequência mais alta. As bandas entre 600 e 700 cm^{-1} correspondem a modos de flexão do Nb-O (18, 53).

Os sinais que surgem entre 200 e 300 cm^{-1} são típicos dos modos de flexão das ligações Nb–O–Nb. Segundo a descrição de Mickova (2010) os sinais presentes na faixa entre 400 - 800 cm^{-1} também são atribuídos ao alongamento simétrico e antissimétrico da ligação Nb-O-Nb. A banda por volta de 470 cm^{-1} é um forte indicativo de vacâncias de oxigênio (53).

A estrutura da fase H é altamente ordenada, com blocos octaedros NbO₆ interligados por vértices de octaedros de seu próprio bloco e com octaedros de outros blocos. Na fase H, os octaedros compartilham arestas e vértices com outros octaedros. Os octaedros que compartilham arestas exibem mudanças consideráveis nas ligações nióbio-oxigênio, provocando distorções significativas em sua estrutura geométrica. Os octaedros que compartilham vértices, por sua vez, não apresentam grandes distorções. Além desses, a fase H também apresenta tetraedros (NbO₄). Os picos em $\sim 473\text{ cm}^{-1}$ e $\sim 553\text{ cm}^{-1}$ indicam os modos característicos de estruturas de bloco. O pico em 995 cm^{-1} corresponde ao estiramento simétrico de octaedros que compartilham arestas e vértices na estrutura H-Nb₂O₅ (49).

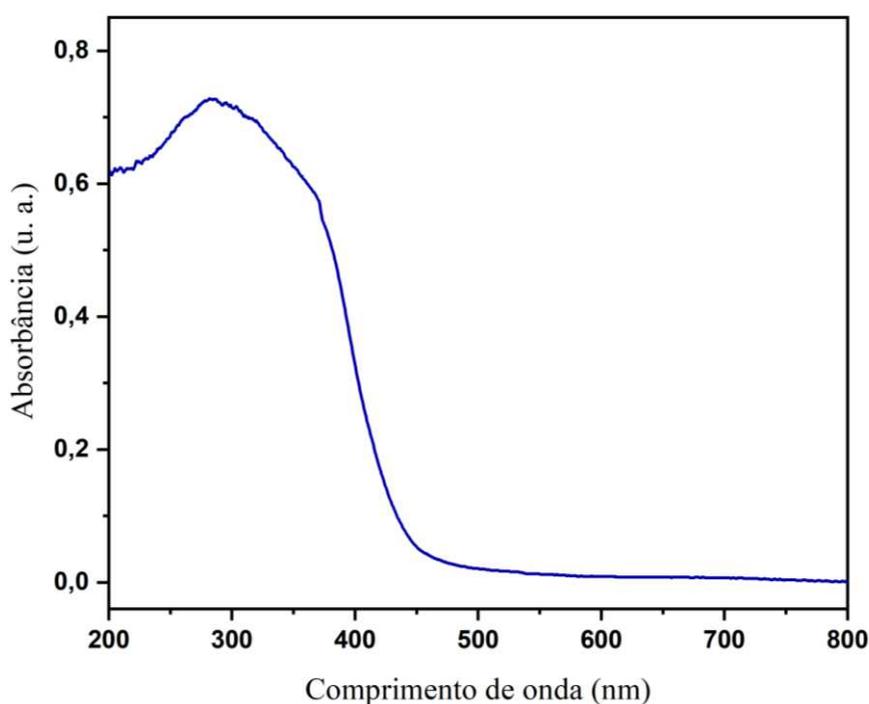
4.3 Espectroscopia Ultravioleta-Visível

A partir das análises de UV-Vis, foram obtidos os espectros de absorbância, transmitância e reflectância da amostra de óxidos de nióbio. Como mostram os resultados da DRX (v. Figura 11), a amostra em estudo contém diversas fases dos óxidos de nióbio, com algumas delas apresentando diferentes modificações cristalinas. Entretanto, no sistema estudado, o Nb₂O₅ mostra-se como a fase predominante, nas suas formas tetragonal (M-Nb₂O₅) e monoclínica (H-Nb₂O₅), com maior evidência da fase monoclínica. Vale enfatizar, que o pentóxido de nióbio é o estado termodinâmico mais estável do sistema nióbio-oxigênio (5), fato que contribui para confirmar os resultados. Assim, comparando os resultados experimentais com os apresentados na literatura, verificou-se que os espectros correspondem aproximadamente à fase H-Nb₂O₅.

4.3.1 Absorbância

A partir da curva de absorbância apresentada, foi possível investigar a radiação absorvida em função do número de onda, conforme o espectro da Figura 19. A absorção da radiação por átomos e moléculas está relacionada com a frequência da radiação ou seu comprimento de onda, descrita na equação (05), já que as transições relacionadas à absorção da radiação têm relação com as excitações eletrônicas (37). De acordo com autores (54-57), o espectro UV-vis de absorbância, mostrado na Figura 19, corresponde à fase Nb_2O_5 , e outros trabalhos (58, 59), demonstram que o espectro corresponde à estrutura $\text{H-Nb}_2\text{O}_5$.

Figura 19 - Espectro UV-Vis da absorbância do Nb_2O_5



Fonte: Próprio autor, 2024.

O espectro mostra uma curva de absorção simples, em que existe uma absorbância desprezível na região da luz visível, na faixa de 800 nm à 480 nm. Em torno de 450 nm, nota-se o início de uma absorbância acentuada que aumenta à medida que o comprimento de onda diminui até atingir a absorção máxima em 282 nm; depois ocorre uma leve diminuição da absorção nos comprimentos de onda menores que 282 nm. Dentre os óxidos de nióbio, o Nb_2O_5 é o que apresenta mais baixa condutividade e, portanto, seu intervalo de banda é relativamente amplo, isso faz com que ele responda somente à luz ultravioleta (5).

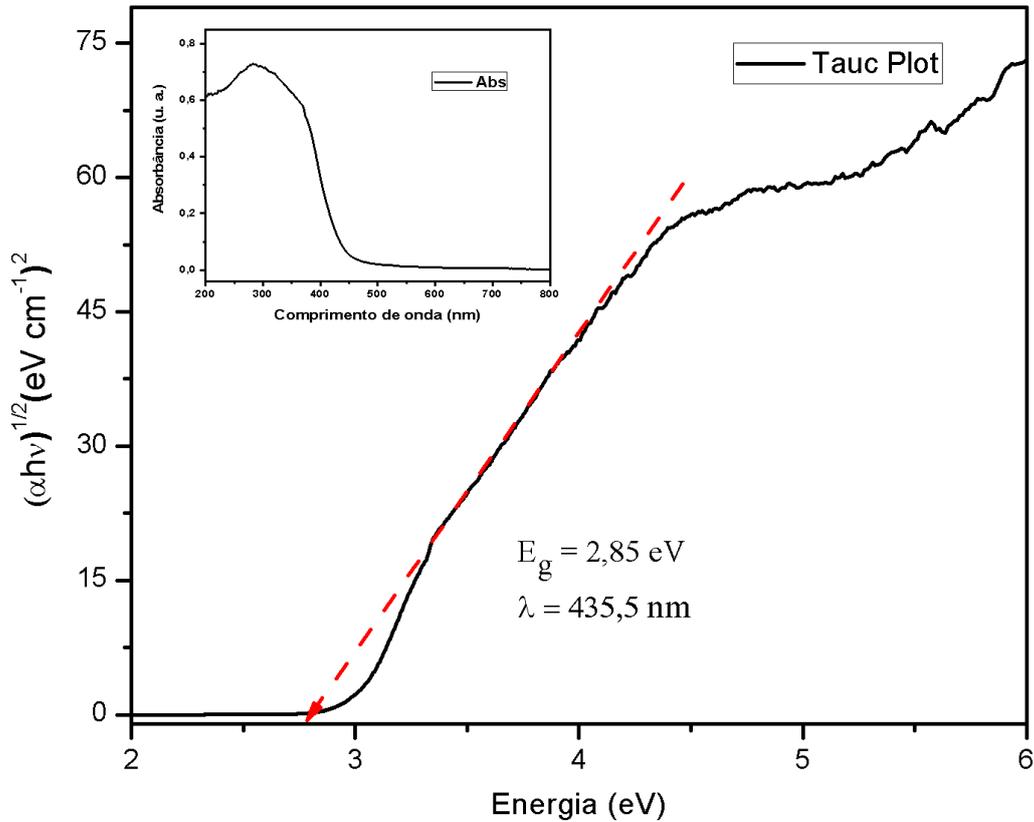
De acordo com os espectros de UV-Vis para a amostra, o pentóxido de nióbio apresenta uma banda de absorção intensa em torno de 250 nm, devido à sua alta energia de ligação, com um início de absorção acentuada por volta de 450 nm. O ponto a partir do qual se inicia a absorção acentuada é denominado de comprimento de onda de borda. De acordo com o resultado da absorbância, o valor aproximado do comprimento de onda da borda é 435,5 nm.

O espectro da absorbância demonstra que o Nb_2O_5 é sensível à luz visível, indicando uma possível fotoatividade sob irradiação de luz visível; o que reflete nas suas propriedades ópticas (8). Por apresentar grande absorção de energia na região do ultravioleta, o Nb_2O_5 pode ser utilizado na proteção de materiais sensíveis a esta radiação (5). O fato de a estrutura não absorver energia de modo significativo na região do visível, revela que não há transições eletrônicas significativas ou estados vibracionais que possam ser excitados pela luz visível. Essa característica é típica de materiais que não apresentam bandas de absorção na faixa do visível, como alguns materiais dielétricos ou gases. Assim, a baixa absorção na região do visível pode estar relacionada à alta constante dielétrica do Nb_2O_5 (7) e ao seu amplo *band gap*.

4.4.2 *Band gap*

A Figura 20, o Diagrama de Tauc, mostra a dependência funcional de $(\alpha h\nu)^2$ em relação à energia do fóton absorvido. Ao estudar a interação de fótons com a matéria por meio da absorbância, o *gap* de energia (E_{gap}) da nanoestrutura foi calculado pela relação de Tauc, expressa na equação (15).

Figura 20 - Diagrama de Tauc do Nb₂O₅



Fonte: Próprio autor, 2024.

A determinação do *band gap* óptico do Nb₂O₅ foi realizada a partir dos dados da absorvância, extrapolando a porção inclinada das curvas $(\alpha h\nu)^{1/2}$ para o valor nulo de absorvância. Um valor de n igual a $1/2$ foi empregado, já que o Nb₂O₅ possui *band gap* indireto (21). O valor aproximado encontrado para o *gap* de energia foi de 2,85 eV, resultado que se aproxima do valor apresentado na literatura, que varia de 3,0 a 5,6 eV, para os polimorfos do Nb₂O₅. Sob a forma de monocristal, sua fase monoclinica apresenta *gap* de energia igual a 3,0 eV, é o valor que mais se aproxima do resultado expresso na Figura 20. Particularmente, este resultado confirma que os espectros, de fato, são do Nb₂O₅, já que o NbO₂ possui um *band gap* indireto de cerca de 0,7 eV e o NbO é um condutor (5, 21).

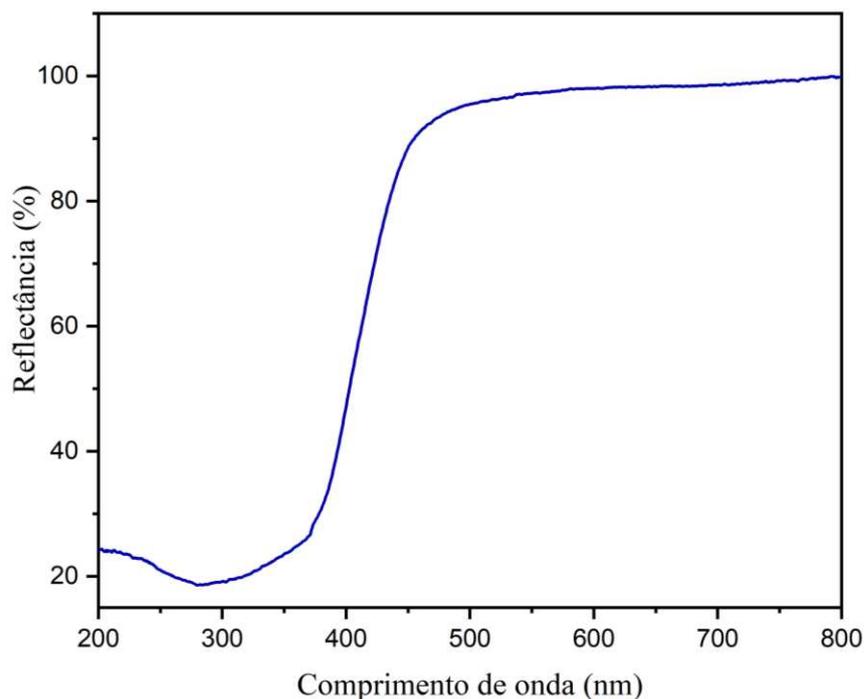
4.4.3 Reflectância e Transmitância

Quando a radiação interage com um sólido cristalino, parte da radiação é absorvida (A) pelo material, uma fração é transmitida (T) através do ambiente e outra parte é refletida (R) na interface da estrutura, de acordo com a relação fundamental: $T + A + R = 1$. Dessa forma, os

materiais com boa refletividade permitem com que seja percebida sua cor, por exemplo, que é determinada pela distribuição de comprimento de onda da radiação refletida (17).

O espectro de UV-Vis de reflectância (Figura 21) indica que o Nb_2O_5 apresenta uma alta absorbância na região do ultravioleta (aproximadamente de 200 nm a 400 nm) e alta refletância na região do visível (de cerca de 400 nm a 800 nm), resultados semelhantes são mostrados em outros trabalhos (18, 60). Isso pode indicar uma superfície altamente refletiva da amostra metálica. Materiais que absorvem significativamente na região visível sempre possuem coloração, uma vez que a cor resulta da absorção de uma banda de frequência de luz branca. Em geral, todos os polimorfos do Nb_2O_5 apresentam cor branca (sob a forma de pó) ou transparente (sob a forma de monocristais) (5), logo, é caracterizado por cerca de 90% de refletividade na região do visível, tal como é apresentado pelo espectro na Figura 21.

Figura 21 - Espectro UV-Vis de reflectância do Nb_2O_5

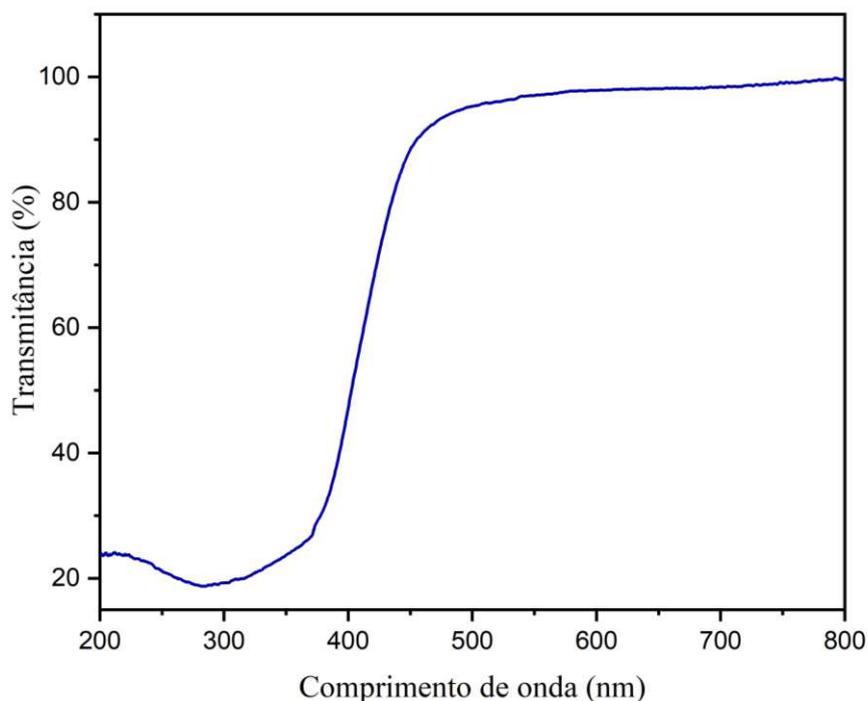


Fonte: Próprio autor, 2024.

No espectro da transmitância, mostrado na Figura 22, é possível verificar que o material possui elevada transmitância óptica na região do visível, sendo maior que 90%. O espectro sugere a alta transparência do material, permitindo que a luz passe através dele com absorção mínima. Isso se mostra de acordo com a literatura, em que o Nb_2O_5 , em suas várias estruturas polimórficas, é apresentado como branco ou transparente. Normalmente, a

transparência óptica do Nb_2O_5 é relatada em torno de 90% na faixa do visível, diminuindo fortemente para comprimentos de onda menores que 400 nm (8, 39).

Figura 22 - Espectro UV-Vis da transmitância do Nb_2O_5



Fonte: Próprio autor, 2024.

O Nb_2O_5 é comumente relatado por suas propriedades eletrocromáticas, em que é possível alterar de forma reversível suas propriedades ópticas aplicando um potencial elétrico. Isto permite seu uso como fotoeletrodo para células solares sensibilizadas por corante, podendo ser usado em conjunto com TiO_2 ou substituí-lo. A implementação de Nb_2O_5 em diferentes sistemas de vidro tem sido explorada essencialmente por suas propriedades ópticas não lineares. O pentóxido de nióbio também encontra aplicações em revestimentos para vidros ópticos e lentes, devido a sua baixa absorção óptica, alto índice de refração, estabilidade química e térmica e resistência mecânica (5, 61).

5 CONCLUSÃO

Os resultados obtidos permitiram a análise dos óxidos de nióbio em pó. Foi possível observar diversas fases, a saber, NbO, NbO₂ e Nb₂O₅. No entanto, o Nb₂O₅ é a fase que se mostra predominante na amostra, de acordo com os resultados das análises. Assim, comparando os resultados experimentais com os apresentados na literatura, verificou-se que os espectros correspondem ao Nb₂O₅, de modo particular à fase H-Nb₂O₅.

O difratograma obtido por difração de raios X, permitiu a identificação das fases presentes no material estudado, bem como a determinação das estruturas cristalinas, dos parâmetros de rede e da orientação preferencial dos planos das fases predominantes no material. Os resultados obtidos por DRX mostram as fases presentes na amostra e suas formas cristalinas, a saber, NbO (cúbica), NbO₂ (tetragonal e monoclinica) e Nb₂O₅ (tetragonal, monoclinica e ortorrômbica), as quais possuem características físicas e composição semelhantes. Esta última, Nb₂O₅, em particular a estrutura monoclinica, se mostra como o estado termodinâmico mais estável do sistema nióbio-oxigênio.

Com a técnica de espectroscopia Raman, foi possível complementar os resultados da DRX, identificando os modos de vibração molecular característicos do Nb₂O₅, possivelmente correspondentes à estrutura H-Nb₂O₅, que também foi verificada no difratograma de raios X. As fases cristalinas do Nb₂O₅ apresentam geometrias distorcidas, resultando em um abaixamento da simetria dos grupos, o que leva ao alargamento do perfil das bandas espectrais e a um maior número de modos vibracionais. A fase H-Nb₂O₅ é altamente ordenada, com blocos octaedros NbO₆ de arestas compartilhadas, que provocam distorções significativas em sua geometria, e octaedros de vértices compartilhados, que não apresentam grandes distorções. As bandas observadas indicam os modos característicos de estruturas de bloco e os estiramentos de octaedros que compartilham arestas e vértices na estrutura H-Nb₂O₅.

Os espectros de UV-Vis de absorvância, transmitância e reflectância e *band gap* óptico do Nb₂O₅ também foram estudados. Os resultados apresentados revelam suas propriedades ópticas de grande importância para aplicações na indústria de componentes ópticos e eletrônicos. De modo geral, todos os polimorfos do Nb₂O₅ são descritos como brancos ou transparentes, o que é demonstrado nos resultados experimentais, nos quais os valores de reflectância e transmitância mostram-se acima de 90%. O valor do *gap* de energia obtido a partir da absorvância, foi 2,85 eV, que é um valor aproximado do apresentado na literatura (entre 3,0 a 5,6 eV) para este semicondutor. Embora a espectroscopia UV-Vis seja mais comumente

aplicada em soluções ou líquidos, os espectros encontrados revelam-se satisfatórios e permitiram caracterizar o pentóxido de nióbio em forma de pó.

REFERÊNCIAS

- ¹AMEEN, S.; AKHTAR S.; SHIN, H. S. **Introductory Chapter: Prospects of Nanostructured Materials in Nanostructures**. Ed. Rijeka: IntechOpen, 2020.
- ²LOPES, Osmando F. *et al.* Niobium oxides: an overview of the synthesis of Nb₂O₅ and its application in heterogeneous photocatalysis. **Química Nova**, [S.L.], v. 38, p. 106-117, 2014. GN1 Genesis Network.
- ³ZIOLEK, M., Niobium-containing catalysts: the state of the art. **Catalysis Today**, v. 78, p. 47-64. 2003
- ⁴SEER, H. J.; MORAES, L. C. **Recursos minerais de Minas Gerais – Nióbio**. 2018.
- ⁵NICO, C., MONTEIRO, T., GRAÇA, M.P.F. Niobium Oxides and Niobates physical properties: review and prospects. **Progress in Materials Science**. 2016.
- ⁶NOWAK, Izabela; ZIOLEK, Maria. Niobium Compounds: preparation, characterization, and application in heterogeneous catalysis. **Chemical Reviews**, [S.L.], v. 99, n. 12, p. 3603-3624, 13 nov. 1999. American Chemical Society (ACS).
- ⁷WEIBIN, Zhang *et al.* The investigation of NbO₂ and Nb₂O₅ electronic structure by XPS, UPS and first principles methods. **Surface And Interface Analysis**, [S.L.], v. 45, n. 8, p. 1206-1210, 28 fev. 2013.
- ⁸ROMERO, R. P. P. *et al.* **Estudo da morfologia do pentóxido de nióbio**. In: Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, 22., Natal. [S.I.]: [s.n.], 2016. p. 2113-2122.
- ⁹CALLISTER, Willian D. **Ciência e engenharia dos materiais: uma introdução**. 5. ed. Rio de Janeiro: Ltc Editora, 2000.
- ¹⁰SWART, Jacobus W. **Semicondutores: Fundamentos, técnicas e aplicações: Estrutura da Matéria – Cristais**. 1 ed. cap. 04, p. 59-68, Campinas - SP. Editora da Unicamp, 2008.
- ¹¹KITTEL, Charles. **Introdução à física do estado sólido**. 8. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2006.
- ¹²LOPES, Jorge Teófilo. Estrutura e Propriedades dos Materiais: Estrutura Cristalina. UFPA, ITEC, FEM, 2003. Disponível em: <https://jorgeteofilo.wordpress.com/wp-content/uploads/2011/08/epm-apostila-capitulo031.pdf>. Acesso em 23 de fev. de 2024.
- ¹³GRIFFITH, W. P.; MORRIS, P. J. T. **Chemist and Discoverer of Niobium**. Notes Rec. R. Soc. J. Hist. Sci. 2003, 57 (3), 299–316.
- ¹⁴www.cbmm.com.br (consultado em 14 de fevereiro de 2024).
- ¹⁵STURT, Natalia Rodrigues Marques. **Catalisadores baseados em óxido de nióbio e suas aplicações em reações da cadeia de combustíveis**. Tese de Doutorado, UFMG, Belo Horizonte-MG, 2019.

- ¹⁶BRAUER, Georg. Die Oxyde des Niobs. **Zeitschrift Für Anorganische Und Allgemeine Chemie**. [S.L.], v. 248, n. 1, p. 1-31, 12 set. 1941.
- ¹⁷CARVALHO, R.C. *et al.* Optoelectronic and thermodynamic properties, infrared and Raman spectra of NbO₂ and Nb₂O₅ from DFT formalism. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**. [S.I.], v. 163, p. 110549-110560, abr. 2022.
- ¹⁸ROMERO, R. P. P. **Obtenção de óxido de nióbio nanoestruturado por método hidrotermal assistido por micro-ondas e sua caracterização quanto à morfologia, cristalinidade e às propriedades ópticas**. Dissertação de M.Sc. UFRGS, Porto Alegre (RS), 2017.
- ¹⁹JACOB, K T.; SHEKHAR, Chander; VINAY, M . Thermodynamic Properties of Niobium Oxides. **Journal of Chemical & Engineering Data**, v. 55, n. 11, p. 4854-4863, 2010.
- ²⁰FRIDRIKSSON, E. G. *et al.* Growth of NbO, NbO₂ and Nb₂O₅ thin films by reactive magnetron sputtering and post-annealing. **Vacuum**, v. 202, p. 111179, 2022.
- ²¹ODY, K. S. **Estudo das propriedades do óxido de nióbio a partir de uma perspectiva computacional**. Tese D.Sc., UTFPR, Londrina, PR, Brasil, 2018.
- ²²PARK, H.; LEE, D.; SONG, T. High capacity monoclinic Nb₂O₅ and semiconducting NbO₂ composite as high-power anode material for Li-Ion batteries. **Journal Of Power Sources**, [S.L.], v. 414, p. 377-382, fev. 2019. Elsevier BV.
- ²³WANG, Gao-Min *et al.* Theoretical study on structural, excitonic and electronic properties of Nb₂O₅ with five crystal structures. **Materials Science In Semiconductor Processing**, [S.L.], v. 130, p. 105831, ago. 2021. Elsevier BV.
- ²⁴ZHAO, Y; ZHOU, X; YE, L; TSANG, S.C.E. Nanostructured Nb₂O₅ catalysts. **Nano Reviews**, v. 3, p. 1-11, 2012.
- ²⁵FALK G.S. *et al.* **Síntese e caracterização de Nb₂O₅ por rota coloidal**. In: Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, 21., Cuiabá. [S.I.]: [s.n.], 2014. p. 199-205.
- ²⁶HALLIDAY, D.; RESNICK, R. **Física 4 – Óptica e . 4ª ed.** LTC. 1988.
- ²⁷MELBA, Phillips; HELLMUT, Fritzsche. **Electromagnetic Radiation**. *Encyclopedia Britannica*, 2024. Disponível em: <<https://www.britannica.com/science/electromagnetic-radiation>>. Acesso em 22 de julho de 2024.
- ²⁸ANDREWS, David L. **Electromagnetic Radiation**. University of East Anglia, Norwich, UK. Elsevier Ltd, v. 1, p. 397–401, 1999.
- ²⁹CANEVAROLO JR. Sebastião V (Coordenação). **Técnicas de Caracterização de Polímeros**. São Paulo - SP, Artliber Editora, 2003.
- ³⁰SALA, Oswaldo. **Fundamentos da Espectroscopia Raman e no Infravermelho**. 2ª ed. Unesp. 2008.

- ³¹SANTOS, Renato Bertoni Lardosa. **Introdução à Espectroscopia Vibracional Raman**. Universidade Federal do Pará, Belém, 2011.
- ³²PAVIA, Donald L. *et al.* **Introdução à Espectroscopia**. Universidade Western Washington, Bellingham, Washington, p. 365-398.
- ³³SANTOS, A. R. *et al.* Aplicação da espectroscopia Raman na caracterização de minerais pertencentes a uma geocoleção. **Revista Química Nova**, vol. 42, n. 5, 489-496. São Paulo, 2019.
- ³⁴SILVA, Renato F. A Difração de Raios X: uma Técnica de Investigação da Estrutura Cristalina de Materiais. Universidade Federal do ABC, Atibaia - SP, Brasil. **Revista Processos Químicos**, v. 6, p. 73-82, 2020.
- ³⁵SERRA, E. C. **Influência da temperatura e do teor de WS_x no comportamento tribológico e de oxidação em filmes finos de TIN+WSX depositados por magnetron sputtering reativo**. Tese de D.Sc., UFS, São Cristóvão-SE, Brasil, 2019.
- ³⁶PECHARSKY, V. K.; ZAVALIJ, P. Y. **Fundamentals of Powder Diffraction and Structural Characterization of Materials**. New York, Springer, 2005.
- ³⁷OWEN, Tony. **Fundamentals of modern UV-visible spectroscopy**. 1 ed. Agilent Technologies, [s. l.], 2000.
- ³⁸SILVA, Thiago Gomes da. **Introdução as Espectroscopias - Luminescência e Absorção Óptica**. Minicurso de Verão Departamento de Física. Universidade Federal do Paraná, Curitiba-PR, 2014.
- ³⁹MARTINHO, J. M. G. **Espectroscopia de Absorção no Ultravioleta e Visível**. Centro de Química-Física Molecular, Instituto Superior Técnico, Lisboa, Portugal, 1994.
- ⁴⁰RAJA, P. M. V.; BARRON, A. R. **Physical Methods in Chemistry and Nano Science - Spectroscopic Characterization of Nanoparticles**. Libre Texts. Rice University, California, EUA.
- ⁴¹BARROS, Heitor Wilker Silva. **Crescimento de subóxidos de Ti por *Grid-assisted Magnetron Sputtering* reativo: modificações das propriedades elétricas e ópticas através da inserção de oxigênio**. Dissertação de mestrado. Universidade do Estado de Santa Catarina – UDESC. Joinville, 2018.
- ⁴²DANTAS, Suylan Lourdes de Araújo. **Síntese e caracterização de carbetos de molibdênio puro e dopado com cobalto e com níquel para degradação fotocatalítica e adsorção do corante Maxilon Blue GRL 300**. Tese de Doutorado. Universidade Federal do Rio Grande do Norte. Natal-RN, 2018.
- ⁴³SALEH, W. R. *et al.* **Advances in Materials Physics and Chemistry**, 2012, p. 11–16.
- ⁴⁴GOBBO, L. A. **Aplicação da Difração de Raios X e Método Rietveld no estudo de Cimento Portland**. Tese de doutorado. Instituto de Geociências, USP, São Paulo, 2009.

- ⁴⁵TERAO, N. Structures des Oxydes de Niobium. **Jpn J Appl Phys**, 2, p. 74-156. 1963.
- ⁴⁶WANG, Gao-Min *et al.* Theoretical study on structural, excitonic and electronic properties of Nb₂O₅ with five crystal structures. **Materials Science In Semiconductor Processing**, [S.L.], v. 130, p. 105831, ago. 2021.
- ⁴⁷VALENCIA-BALVÍN, C. *et al.* First-principles equation of state and phase stability of niobium pentoxide. **Comput Mater Sci**, 81, 133–40, 2014.
- ⁴⁸JEHNG, J.M., Wachs I.E. Structural Chemistry and Raman Spectra of Niobium Oxides. **Chemical Material**, n. 3, p. 100-107. Pensilvânia, 1991.
- ⁴⁹MCCONNELL, A.A. ANDERSON, J.S. Raman Spectra of Niobium oxides Rao. **Spectrochim. Acta**, vol. 32, p. 1067-1076. Pergamon Pnws, 1976.
- ⁵⁰HUANG, B. X. *et al.* Characterization of oxides on niobium by raman and infrared spectroscopy. **Electrochimica Acta**. n. 44, p. 2571-2577. Memphis, 1999.
- ⁵¹CAO, C. *et al.* **Detection of surface carbon and hydrocarbons in hot spot regions of niobium SRF cavities by Raman spectroscopy**. University of California. Irvine, California-USA, 2013.
- ⁵²VARGHESE, B.; HAUR, S. C.; LIM, C. T. Nb₂O₅ Nanowires as Efficient Electron Field Emitters. **The Journal of Physical Chemistry**, v. 112, p. 10008–10012, 2008.
- ⁵³MARTINS, T. V. S. **Síntese e caracterização de óxidos mistos a base de estanho e nióbio para conversão da frutose em insumos químicos**. Tese de doutorado. Universidade Federal de Alagoas, Maceió-AL, 2022.
- ⁵⁴WOLSKI, L.; WALKOWIAK, A.; ZIOLEK, M. Photo-assisted activation of H₂O₂ over Nb₂O₅ – The role of active oxygen species on niobia surface in photocatalytic discoloration of Rhodamine B. **Materials Research Bulletin**, v. 118, n. 110530, 2019.
- ⁵⁵BRAYNER, Roberta; BOZON-VERDURAZ, François. **Niobium pentoxide prepared by soft chemical routes: morphology, structure, defects and quantum size effect**. The Owner Societies. Phys. Chem., 5, p. 1457–1466. University of Utah, 2003.
- ⁵⁶YAN, Junqing; WU, Guangjun; GUAN, Naijia; LI, Landong. Nb₂O₅/TiO₂ heterojunctions: synthesis strategy and photocatalytic activity. **Applied Catalysis B: Environmental**, [S.L.], v. 152-153, p. 280-288, jun. 2014. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.apcatb.2014.01.049>
- ⁵⁷VIANA, Mariana Diniz. **Desenvolvimento de novos materiais baseados em Nióbia modificada com cobre para remoção de azul de metileno em meio aquoso**. Monografia. Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais. Belo Horizonte – MG, 2013.
- ⁵⁸PARK, Hyunjung; LEEB, Dongsoo; SONG, Taeseup. High capacity monoclinic Nb₂O₅ and semiconducting NbO₂ composite as high-power anode material for Li-Ion batteries. **Journal of Power Sources**, 414, p. 377–382, 2019.

⁵⁹YAN, C.; XUE, D. Formation of Nb₂O₅ Nanotube Arrays Through Phase Transformation. **Advanced Materials**, v. 20, n. 5, p. 1055-1058, 2008.

⁶⁰RABA, Angela M.; BAUTISTA-RUÍZ, Jorge; JOYA, Miryam R.. Synthesis and Structural Properties of Niobium Pentoxide Powders: a comparative study of the growth process. **Materials Research**, v. 19, n. 6, p. 1381-1387, 2016.

⁶¹RANI, Rozina A. *et al.* Thin films and nanostructures of niobium pentoxide: fundamental properties, synthesis methods and applications. **Journal of Materials Chemistry A**, v. 2, n. 38, p. 15683-15703, 2014.