

## SÍNTESE HIDROTÉRMICA DE NIOBATO DE LÍTIO ( $\text{LiNbO}_3$ ) ASSITIDA POR RADIAÇÃO MICRO-ONDAS

VINICIUS GONÇALVES DEON<sup>1</sup>; MÁRCIA FOSTER MESKO<sup>2</sup>; CARLA DE ANDRADE HARTWIG<sup>2</sup>; VANIZE CALDEIRA DA COSTA<sup>2</sup>; ANDERSON THESING<sup>2</sup>, RICARDO MARQUES<sup>2</sup>, NEFTALI LENIN VILLARREAL CARREÑO<sup>3</sup>

<sup>1</sup> Universidade Federal de Pelotas – Engenharia de Materiais  
vini\_deon@yahoo.com.br

<sup>2</sup> Universidade Federal de Pelotas – Centro de Ciências Químicas, Farmacêuticas e de Alimentos  
marciamesko@yahoo.com.br

<sup>2</sup> Universidade Federal de Pelotas – Centro de Ciências Químicas, Farmacêuticas e de Alimentos  
carlahartwig@yahoo.com.br

<sup>2</sup> Universidade Federal de Pelotas – Centro de Ciências Químicas, Farmacêuticas e de Alimentos  
vanizecaldeira@gmail.com

<sup>2</sup> Universidade Federal de Pelotas – Engenharia de Materiais  
adnthesing@gmail.com

<sup>2</sup> Universidade Federal de Pelotas – Engenharia de Materiais  
ricardomarqueseng@globomail.com

<sup>3</sup> Universidade Federal de Pelotas – Engenharia de Materiais  
neftali@ufpel.edu.br

### 1. INTRODUÇÃO

Um dos materiais mais versáteis para aplicações ópticas e eletrônicas e, também, um dos materiais dielétricos cristalinos mais utilizados nos dias atuais é o niobato de lítio ( $\text{LiNbO}_3$ ). A sua versatilidade e utilização se devem a combinação de propriedades deste material, as quais são a não-linearidade óptica, a eletro-óptica, a acústico-óptica, a ferroeletricidade, a piezoeletricidade e a fotorefratividade, que se apresentam simultaneamente (ARIZMENDI, 2004; GRANGE et al., 2009).

Para a síntese do  $\text{LiNbO}_3$ , uma das rotas utilizadas é a hidrotérmica, onde o processo ocorre em meio aquoso, em temperaturas inferiores à  $300^\circ\text{C}$ . Este método apresenta grande potencial, pois permite uma melhor mistura dos constituintes elementares promovendo, desta maneira, uma melhor reatividade da mistura. Isso propicia a obtenção de materiais mais puros e homogêneos, com controle adequado da cristalinidade, do tamanho dos cristais e até mesmo da morfologia, com possibilidade de eliminação da necessidade de tratamentos térmicos posteriores (LIU; XUE; LI, 2008; ORTIZ-LANDEROS et al., 2012; YU; LIU, 2007; ZHAN et al., 2011).

Para a síntese hidrotérmica uma solução aquosa contendo os precursores é colocada em um recipiente de politetrafluoretileno (PTFE), sendo este acondicionado em um reator, em aço, selado e então aquecido em forno à temperatura e tempo necessários. São reportados na literatura tempos de síntese relativamente elevados, variando entre 24 e 72 h para um processo com bons resultados (LIU; XUE; LI, 2008; YU; LIU, 2007; ZHAN et al., 2011). Considerando que o fluxo de calor externo deve ser conduzido pelo reator de aço e o recipiente de PTFE para a solução aquosa contendo os precursores, acredita-se que uma parte significativa do tempo total do processo de síntese é gasto apenas para o aquecimento das massas e equilíbrio das temperaturas dos referidos componentes e da solução aquosa.

Uma variação do processo hidrotérmico é a utilização da radiação micro-ondas para acelerar o aquecimento e as reações necessárias para a cristalização do material desejado. A síntese hidrotérmica assistida por radiação micro-ondas (SHM) tem sido utilizada para a cristalização de diferentes materiais cerâmicos, tais como o niobato de potássio ( $\text{KNbO}_3$ ) (PAULA et al., 2008; QIN et al., 2011). PAULA et al. (2008) reportaram que a cristalização deste material utilizando SHM, obtendo uma fase pura de  $\text{KNbO}_3$ , foi realizada com apenas 01 h de reação de síntese.

Com base no exposto, neste trabalho objetivou-se a síntese do  $\text{LiNbO}_3$  por rota hidrotérmica utilizando aquecimento com radiação micro-ondas para acelerar o processo de síntese deste material.

## 2. METODOLOGIA

Para a síntese hidrotérmica assistida por radiação micro-ondas do  $\text{LiNbO}_3$ , foram utilizados como precursores pentóxido de nióbio ( $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ) grau óptico (CBMM, Brasil), hidróxido de lítio monohidratado P.A. ( $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ ) (Vetec, Brasil) e água ultrapura (Megapurity, Billerica, USA). Foram realizados dois tratamentos, ambos com 0,2098 g de  $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$  e 0,6645 g de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  e volumes de 10 e 20ml de água em forno micro-ondas (Anton Paar, Multiwave 3000, Áustria). Após a pesagem dos precursores, estes foram acondicionados nos recipientes de PTFE e então adicionados os volumes previamente definidos de água. As reações foram conduzidas separadamente, ambas com temperatura de 260 °C e tempo de 1 h. Após o procedimento, as amostras foram secas em estufa, a 50 °C por 16 h.

A formação da fase  $\text{LiNbO}_3$  foi verificada através da Difração de Raios X (DRX) (Shimadzu, XRD-6000, Japão), com ângulo de difração  $2\theta$  entre 20° e 70°, velocidade de  $1^\circ\cdot\text{min}^{-1}$  e radiação de  $\text{CuK}\alpha$ . Os padrões de DRX obtidos foram comparados com outros resultados da literatura para identificação da formação da fase  $\text{LiNbO}_3$  e também de subprodutos com fase cristalina.

## 3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Com base na Figura 01, pode-se verificar a formação da fase  $\text{LiNbO}_3$  nos dois tratamentos térmicos avaliados, e estes resultados estão de acordo com os resultados reportados por LIU; XUE; LI (2008), YU; LIU (2007) e ZHAN et al. (2011). Os autores obtiveram  $\text{LiNbO}_3$  através de sínteses hidrotérmicas, contudo os tempos de reação foram entre 24 e 72 h, utilizando um forno com aquecimento por convecção em temperaturas entre 230 e 260 °C.

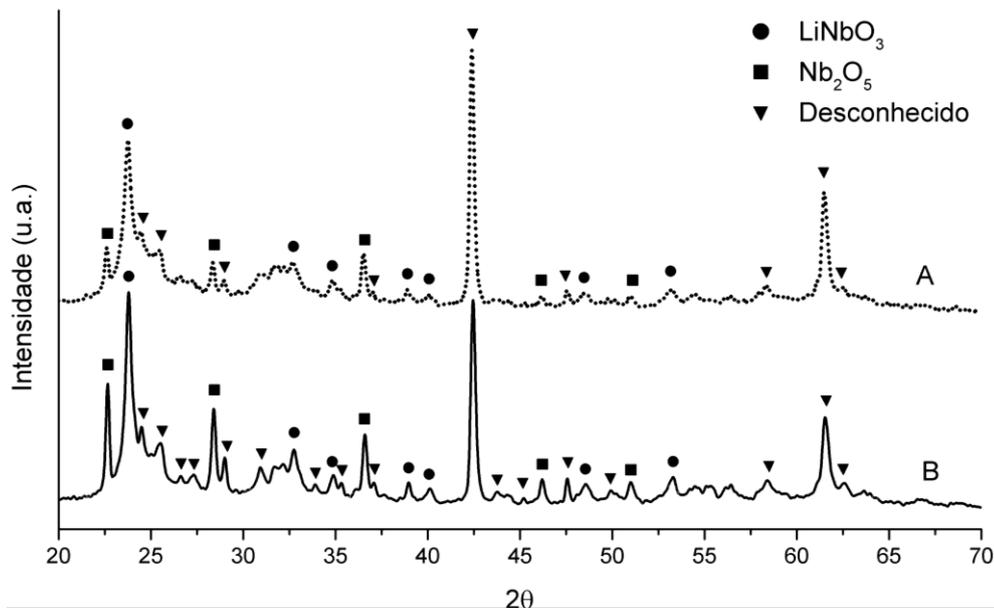


Figura 1. Difratogramas de Raios X para as amostras sintetizadas por SHM: (A) 10ml e (B) 20ml de água.

Foi possível observar também (Figura 01) a presença da fase cristalina do precursor  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ , em ambos os tratamentos, indicando que o processo de síntese não foi completo após 1 h de reação. Outras fases cristalinas não identificadas também foram observadas, o que indica a formação de subprodutos cristalinos ou fases cristalinas intermediárias, as quais podem ser apenas o resultado do processo de síntese incompleto. YU; LIU (2007) avaliaram diferentes tempos (6-24 h) e temperaturas (150-260 °C) na síntese do  $\text{LiNbO}_3$ , com método hidrotérmico convencional. Os autores verificaram a presença de subprodutos cristalinos não identificados e  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  para tempos de reação menores que 24 h. Os autores também concluíram que, a condição ótima estudada foi 260 °C e 24 h, para uma boa formação da fase pura do  $\text{LiNbO}_3$ , com ausência de subprodutos cristalinos ou resíduo de precursores.

Além disso, foi possível observar que (Figura 1) os picos de cristalinidade, para um volume de água de 20 ml (B), apresentam valores de intensidade maiores para a fase de interesse e menores para alguns subprodutos cristalinos, indicando assim que maiores estudos devem ser feitos em relação aos volumes de água utilizados e o tempo de reação.

#### 4. CONCLUSÕES

Com base nos resultados obtidos até o momento, pode-se concluir que a obtenção do pó de  $\text{LiNbO}_3$  através da síntese hidrotérmica assistida por radiação micro-ondas foi possível e pode trazer como benefício uma redução considerável no tempo de reação para obtenção deste material. Também fica evidente que mais experimentos devem ser realizados com o objetivo de otimizar a obtenção de uma fase pura do material de interesse, variando o tempo de síntese, a proporção estequiométrica dos reagentes de partida e o volume de água utilizado na reação.

## 5. AGRADECIMENTOS

À Fundação de Amparo a Pesquisa do Rio Grande do Sul (FAPERGS) pela bolsa de estudos, à Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES), ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) e à Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração (CBMM) pelo fornecimento do pentóxido de nióbio.

## 6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ARIZMENDI, L. Photonic applications of lithium niobate crystals. **Physica Status Solidi (a)**, v. 201, n. 2, p. 253–283, jan. 2004.

GRANGE, R. et al. Lithium niobate nanowires synthesis, optical properties, and manipulation. **Applied Physics Letters**, v. 95, n. 14, p. 143105, out. 2009.

KUO, C.-L. et al. Thermal behavior of the nonstoichiometric lithium niobate powders synthesized via a combustion method. **Ceramics International**, v. 38, n. 5, p. 3729–3733, jul. 2012.

LIU, M.; XUE, D.; LI, K. Soft-chemistry synthesis of LiNbO<sub>3</sub> crystallites. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 449, n. 1-2, p. 28–31, jan. 2008.

ORTIZ-LANDEROS, J. et al. Synthesis of advanced ceramics by hydrothermal crystallization and modified related methods. **Journal of Advanced Ceramics**, v. 1, n. 3, p. 204–220, 11 dez. 2012.

PAULA, A. J. et al. Synthesis of KNbO<sub>3</sub> nanostructures by a microwave assisted hydrothermal method. **Materials Letters**, v. 62, n. 17-18, p. 2581–2584, jun. 2008.

QIN, B. et al. Study on Microwave-assisted Hydrothermal Synthesis and the Properties of KNbO<sub>3</sub> Powders. **Journal of Inorganic Materials**, v. 26, n. 8, p. 892–896, 15 set. 2011.

YU, J.; LIU, X. Hydrothermal synthesis and characterization of LiNbO<sub>3</sub> crystal. **Materials Letters**, v. 61, n. 2, p. 355–358, jan. 2007.

ZHAN, J. et al. Synthesis and characterization of high crystallinity, well-defined morphology stoichiometric lithium niobate nanocrystalline. **Journal of Crystal Growth**, v. 318, n. 1, p. 1121–1124, mar. 2011.