

CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL E MORFOLÓGICA DE LiNbO₃ NANOESTRUTURADO E OBTIDO A PARTIR DA SÍNTESE POR COMBUSTÃO EM SOLUÇÃO

GABRIELA ESCOBAR HOCHMULLER DA SILVA¹; SILVANA KIMURA NUNES²;
SILVANA DA DALT³; CARLOS PÉREZ BERGMANN⁴; ANTONIO SHIGUEAKI
TAKIMI⁵

¹UFPEL – gabrielahochmuller@gmail.com

¹UFPEL- silvanakn@gmail.com

³UFPEL - silvana.da.dalt@ufrgs.br

⁴UFRGS - bergmann@ufrgs.br

⁵UFRGS – antonio.takimi@gmail.com

1. INTRODUÇÃO

O niobato de lítio (LiNbO₃) é um material ferroelétrico funcionalmente importante, principalmente por causa da sua aplicação relevante em dispositivos ópticos (KATO et al. 2015) principalmente como guias de onda; microeletrônica (DÍAZ et al. 2014); piezoelétrico (MATSUNAMI et al. 2008), fotocatalítico (INOUE et al. 1986), e como biomaterial (CAI et al. 2014), pois é biocompatível e não-tóxico. O niobato de lítio pode ser obtido como cristal único, picristalino, filme fino, pó ou granulado (TUMULURIA, JAMES, Raju, K.C. 2014), e ainda sob forma nanoestruturada, o que lhe confere propriedades mecânicas, químicas e térmicas adicionais.

Existem várias maneiras de se preparar pós de LiNbO₃, incluindo métodos convencionais como a reação de estado sólido, e não convencionais como sol-gel (SATAPATHY et al. 2012), hidrotérmico (YU et al. 2007), síntese por combustão, entre outras (KUO et al. 2012).

A síntese por reação de combustão em solução (SCS) é uma técnica eficiente na obtenção de pós com partículas manométricas. Também conhecido como síntese auto-propagante, esse método se diferencia dos demais métodos químicos por ser auto-sustentável, pois o calor para que ocorra a reação é proveniente da própria reação. Além disso, outra vantagem apresentada é a obtenção da fase de LiNbO₃ romboédrico a temperaturas relativamente baixas quando comparado com outros métodos (Kuo et al. 2012).

Este trabalho tem como objetivo produzir via reação por combustão em solução niobato de lítio nanoestruturado, utilizando como combustíveis ácido oxálico, anidrido maleico, glicina e sacarose e posteriormente caracterizá-lo quanto à sua estrutura e morfologia.

2. METODOLOGIA

Neste trabalho, o niobato de lítio (LiNbO₃) foi sintetizado a partir da mistura de comburentes (nitrato de lítio (LiNO₃, Synth Química Fina), oxalato amoniacal de nióbio hidratado (CBMM) e combustíveis (ácido oxálico, anidrido maléico, glicina e sacarose, todos fornecidos pela Vetec Química). Os precursores foram empregados na proporção estequiométrica 1:1 entre combustíveis e comburentes, misturados em um béquer de vidro com pequena quantidade de água deionizada. As reações de combustão ocorreram em forno elétrico tipo mufla à 600°C (Quimis Aparelhos Científicos), e após a síntese os produtos da combustão foram

cominuídos até se tornarem passantes em uma peneira com abertura de 43µm. As amostras sintetizadas foram caracterizadas por análise termogravimétrica (TGA), por difração de raios X (XRD) em um difratômetro Philips, modelo X'Pert MPD equipado com monocromador de grafite e ânodo fixo operado a 40 kV e 40 mA. Os tamanhos de cristalito das amostras foram determinados através do método single-line usando o software WinFit 1.2, e a microscopia eletrônica de varredura realizada em um microscópio Jeol modelo 6060.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Como podemos observar pelos difratogramas (figura 1), quando o combustível empregado foi a glicina (LiGI) e o ácido oxálico (LiAO), a única fase presente detectável pelo difratograma foi o LiNbO₃ romboédrico. Entretanto, ao utilizar anidrido maléico (LIAM) e sacarose (LiSa), uma fase secundária (não identificada) é formada durante a reação, presente em pequena quantidade.

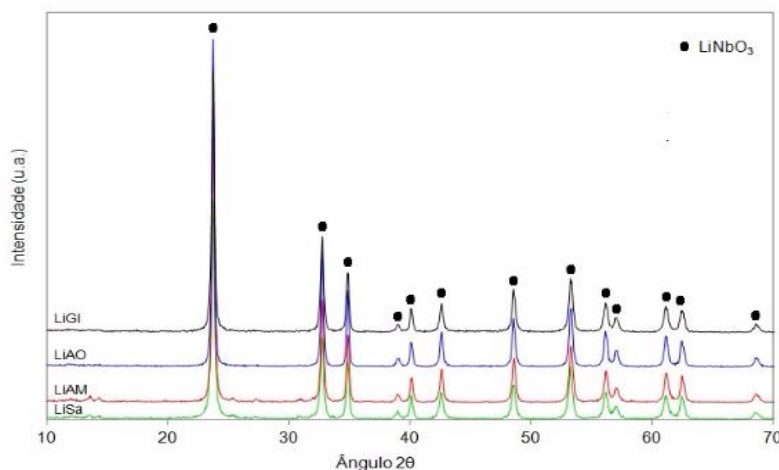


Figura 1: Difratogramas das amostras de LiNbO₃

A análise térmica dos produtos formados nas reações (Figura 2) mostra um comportamento similar em todas as amostras. Se observa uma pequena perda de massa (~2%) até 500°C, que pode ser atribuída a oxidação do carbono gerado como resíduo da reação de síntese. A segunda perda de massa (~1%), que se inicia em 650°C pode ser atribuída ao carbonato de lítio Li₂CO₃, que pode se formar pela carbonatação do nitrato de lítio durante o procedimento de preparação das soluções. Para testar esta hipótese, foi realizada a análise térmica de uma amostra de Li₂CO₃ pura, onde pode se observar uma grande perda de massa iniciando a aproximadamente 650°C, mesma temperatura onde há perda de massa na amostra de LiNbO₃.

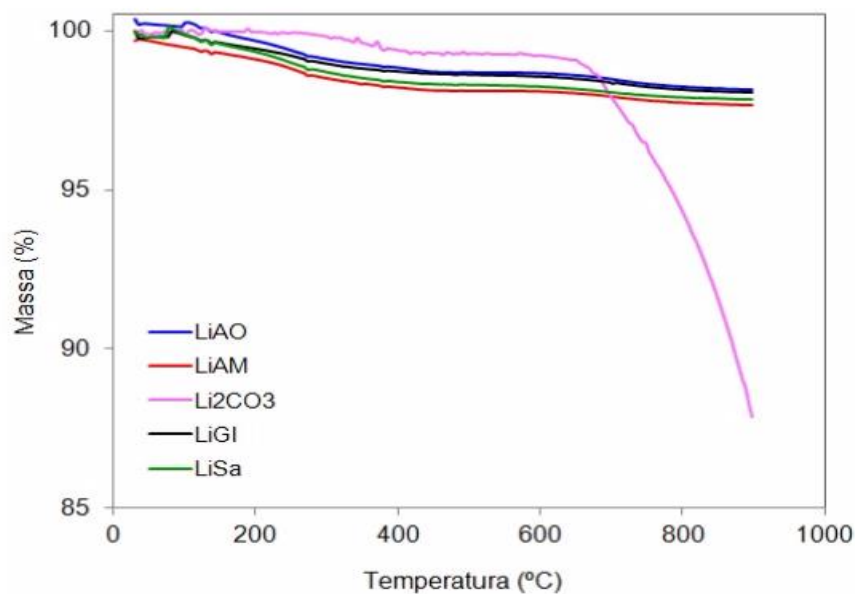


Figura 2: análise TGA das amostras de LiNbO_3 e de Li_2CO_3

O aspecto poroso das amostras de LiNbO_3 obtidas na microscopia eletrônica de varredura (MEV), pode ser observado na Figura 3, esse fator se deve as elevadas temperaturas originadas pela reação exotérmica de combustão que dá origem as nanopartículas, levando a sua sinterização e formando os agregados.

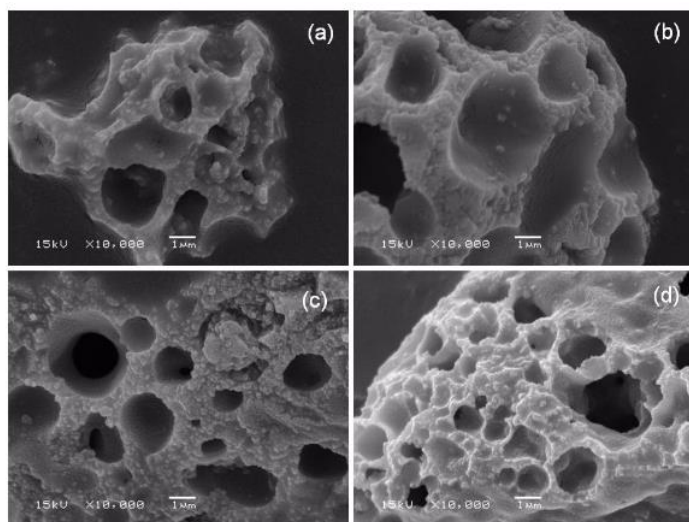


Figura 3: MEV das amostras de LiNbO_3 obtido por SCS a partir de ácido oxálico (a), anidrido maleico (b), glicina (c) e sacarose (d)

4. CONCLUSÕES

Pode-se concluir que é possível obter o niobato de lítio nanoestruturado a partir da síntese por combustão em solução utilizando ácido oxálico, anidrido maleico, glicina e sacarose, como combustíveis. Os difratogramas de raios X das amostras obtidas apresentaram cristalinidade com fase única do LiNbO_3 . A morfologia do pó sintetizado é composta de aglomerados e macroporos, características compatíveis da síntese por combustão. Estes resultados indicam mínimas variações estruturais entre os combustíveis empregados. Desta forma a caracterização morfológica e estrutural condiciona o material obtido para diversas aplicações tecnológicas.

5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Kato, S., Kurimura, S., Lim, H.H., Mio, N. Induced heating by nonlinear absorption in LiNbO_3 -type crystals under continuous-wave laser irradiation. **Optical Materials**, v.40, p.10–13, 2015.
- Díaz-Moreno, C.A., Farías-Mancilla, R., Matutes-Aquino, J.A., Elizalde-Galindo, J., Espinosa-Magaña, F., González-Hernández, J., Hurtado-Macías A. Magnetic behavior in LiNbO_3 nanocrystallites caused by oxygen vacancies **Journal of Magnetism and Magnetic Materials** v. 356, p.82–86, 2014.
- Matsunami, G., Kawamata, A., Hosaka, H., Morita, T. Multilayered LiNbO_3 actuator for XY-stage using a shear piezoelectric effect. **Sensors and Actuators A** v.144, p.337–340, 2008.
- Inoue, Y., Sato, K., Sato K. A device type photocatalyst using oppositely polarized ferroelectric substrates. v. 129. n. 1 **Chemical Physics Letters**. p.79-81.
- Cai, B., Zhao, M., Ma, Y., Ye, Z., Huang, J. Bio-inspired Formation of Mesoporous LiNbO_3 Nanotubes and Application for Glucose Biosensor. **Electrochimica Acta** v.147, p.176–182, 2014.
- Tumuluria, A., James Raju, K.C. Luminescence of LiNbO_3 polycrystalline ceramics: Effect of Sc_2O_3 and Lu_2O_3 doping. **Ceramics International** v.40, p.3371–3377, 2014.
- Satapathy, S., Mukherjee, C., Shaktawat, T., Gupta, P.K., Sathe, V.G. Blue shift of optical band-gap in LiNbO_3 thin films deposited by sol–gel technique. **Thin Solid Films** v.520, p. 6510–6514, 2012.
- Yu, J., Liu, X. Hydrothermal synthesis and characterisation of LiNbO_3 crystal, **Materials Letters** v.61, p. 355–358, 2007.
- Kuo, C.L., Chen, G.J., Chang, Y.S., Fu J.X., Chang, Y.H., Hwang, W.S. Thermal behavior of the nonstoichiometric lithium niobate powders synthesized via a combustion method. **Ceramics International** v.38, p.3729–3733, 2012.