

UNIVERSIDADE FEDERAL DE PELOTAS
Centro de Desenvolvimento Tecnológico
Faculdade de Engenharia de Materiais
Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais

DISSERTAÇÃO



**DESENVOLVIMENTO DE MÉTODOS ASSISTIDOS POR RADIAÇÃO MICRO-
ONDAS PARA A SÍNTESE DIRETA E RÁPIDA DE NIOBATO DE LÍTIO (LiNbO_3)**

Vinicius Gonçalves Deon

Pelotas, 2015

Vinicius Gonçalves Deon

**DESENVOLVIMENTO DE MÉTODOS ASSISTIDOS POR RADIAÇÃO MICRO-
ONDAS PARA A SÍNTESE DIRETA E RÁPIDA DE NIOBATO DE LÍTIO (LiNbO₃)**

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Materiais (PPGCEM) da Universidade Federal de Pelotas, como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais.

Orientador: Prof. Dr. Neftali Lenin Villarreal Carreño

Pelotas, 2015

Universidade Federal de Pelotas / Sistema de Bibliotecas
Catalogação na Publicação

D418d Deon, Vinicius Gonçalves

Desenvolvimento de métodos assistidos por radiação micro-ondas para a síntese direta e rápida de niobato de lítio (LiNbO₃) / Vinicius Gonçalves Deon ; Neftali Lenin Villareal Carreño, orientador. — Pelotas, 2015.

62 f. : il.

Dissertação (Mestrado) — Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Centro de Desenvolvimento Tecnológico, Universidade Federal de Pelotas, 2015.

1. Hidrotérmico. 2. Combustão. 3. Micro-ondas. 4. Nanopartículas. 5. Niobato de lítio. I. Carreño, Neftali Lenin Villareal, orient. II. Título.

CDD : 620.11063

Vinicius Gonçalves Deon

**DESENVOLVIMENTO DE MÉTODOS ASSISTIDOS POR RADIAÇÃO MICRO-
ONDAS PARA A SÍNTESE DIRETA E RÁPIDA DE NIOBATO DE LÍTIO (LiNbO₃)**

Dissertação de Mestrado _____, como
requisito parcial, para obtenção do grau de Mestre
em Ciência e Tecnologia de Materiais, Programa
de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de
Materiais, Faculdade de Engenharia de Materiais,
Universidade Federal de Pelotas.

Data da defesa: 05/10/15

Banca examinadora:

Prof. Dr. Neftali Lenin Villarreal Carreño (Orientador)
Doutor em Química pela Universidade Federal de São Carlos

Prof. Dr. Fernando Machado
Doutor em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais pela Universidade Federal
do Rio Grande do Sul

Profa. Dra. Amanda Dantas de Oliveira
Doutora em Ciência e Engenharia de Materiais pela Universidade Federal de São
Carlos

Dedico este trabalho aos
meus pais e minha esposa.

Agradecimentos

À Vânia, minha esposa, por todo o apoio, incentivo e carinho.

Aos meus pais por todo o apoio e incentivo.

Ao Prof. Dr. Neftalí Lenin Vilarreal Carreño pela orientação e participação neste trabalho.

À todos os amigos e colegas da Engenharia de Materiais pela amizade e ajuda.

À Profa. Dra. Márcia Foster Mesko e seu grupo de pesquisa do LCCBio por toda a ajuda para a execução deste trabalho.

À FAPERGS pelo apoio financeiro e a bolsa de mestrado.

À CAPES e CNPq pelo apoio financeiro.

À Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração (CBMM) pelo fornecimento de materiais essenciais à realização deste trabalho.

RESUMO

Deon, Vinicius Gonçalves, **Desenvolvimento de métodos assistidos por radiação micro-ondas para a síntese direta e rápida de niobato de lítio (LiNbO_3)**, 2015, 62 f., Programa de Pós Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais. Universidade Federal de Pelotas.

O niobato de lítio (LiNbO_3) é um importante material ferroelétrico com aplicações em sensores, transdutores piezoelétricos, catalises e dispositivos ópticos. As suas propriedades e aplicabilidade são influenciadas pelo tamanho das partículas formadas e a composição química em relação ao conteúdo de lítio. Em altas temperaturas de síntese ou processamento ($> 600\text{ }^\circ\text{C}$), o lítio pode evaporar e favorecer a formação de fases secundárias. Para reduzir ou evitar este problema o desenvolvimento de métodos de síntese mais brandos deve ser considerado. Dentre estes métodos, o hidrotérmico e o de combustão tem se destacado. Ainda que ofereçam vantagens, uma síntese hidrotérmica bem sucedida pode levar até 4 dias para LiNbO_3 , enquanto que uma combustão poderá requerer etapas adicionais de tratamento térmico. Ambos os métodos podem ser aprimorados pelo uso de radiação micro-ondas, resultando em economia de tempo e energia e síntese direta do material desejado, com partículas ou estruturas em escala nanométrica e uniformidade. Entretanto, o uso de micro-ondas para tais métodos na síntese de LiNbO_3 ainda não são descritos ou carecem de estudos. Assim, métodos hidrotérmico e por combustão assistidos por radiação micro-ondas foram desenvolvidos. O método hidrotérmico desenvolvido permitiu a síntese direta de nanopartículas romboédricas e cúbicas de LiNbO_3 com tamanho médio de 41 nm e 52 nm com apenas 2 h ou 3 h de reação, respectivamente, à $260\text{ }^\circ\text{C}$. Comparadas ao material obtido por métodos hidrotérmicos convencionais descritos e Pechini, oferece melhor uniformidade em forma e tamanho e com preparo relativamente simples. O método de combustão desenvolvido é oferece simplicidade tanto em termos de etapas de preparo quanto precursores utilizados, permitindo a síntese direta de LiNbO_3 entre 20 - 60 s. Em geral, ambos os métodos permitem a síntese direta de LiNbO_3 sem fases secundárias e tempos muito curtos em relação aos respectivos processos convencionais dos quais derivam.

Palavras chaves: hidrotérmico; combustão; micro-ondas; nanopartículas; niobato de lítio.

ABSTRACT

Deon, Vinicius Gonçalves, **Development of microwave-assisted methods to the direct and fast synthesis of lithium niobate (LiNbO₃)**, 2015, 62 f., Programa de Pós Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais. Universidade Federal de Pelotas.

Lithium niobate (LiNbO₃) is an important ferroelectric material applied in sensorics, piezoelectric transducers, catalysis and optical devices. Its properties and applicability are influenced by the particle size and chemical composition and lithium content. At high synthesis or process temperatures (> 600 °C), lithium can evaporate and favor the formation of secondary phases. To reduce or minimize this problem the development of mild synthesis methods must be considered. Among these methods, the hydrothermal and combustion have been featured. Even if offering advantages, a successful hydrothermal synthesis can take up to 4 days for LiNbO₃, while the combustion method can need additional heating processing steps. Both methods can be enhanced through the use of microwaves radiation, which result in time and energy savings and the direct synthesis of the desired material in particles or structures of nanometric scale with good uniformity. However, the use of microwaves applied on this methods for LiNbO₃ are either not described or understudied. Thus, microwave-assisted hydrothermal and combustion methods were developed. The hydrothermal method developed allowed the direct synthesis of rhomboedric and cubic nanoparticles of LiNbO₃ with average size of 41 nm and 52 nm in only 2 h and 3 h at 260 °C. Compared to the previous studied conventional hydrothermal synthesis and the Pechini methods, it offers better morphology and size homogeneity and is relatively easier to prepare. The combustion method developed offers simplicity, requiring less steps for preparation and use of simpler precursor reactants, resulting in the direct synthesis of LiNbO₃ within 20-60 s. In general, both methods allow the direct synthesis of LiNbO₃ with no presence of secondary phases and within very short times compared to the respective conventional methods which they derive.

Keywords: hydrothermal; combustion; lithium niobate; microwaves; nanoparticles.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Desenho esquemático da estrutura cristalina ideal do LiNbO_3 . As posições relativas dos átomos de oxigênio, nióbio e lítio são esquematicamente descritas: as linhas horizontais e as esferas claras mostram os planos e posições dos átomos de oxigênio; as esferas pretas grandes representam os átomos de nióbio enquanto as pequenas representam os átomos de lítio.	14
Figura 2. Gradientes de temperatura de uma solução disposta em tubos após 60 s de aquecimento convencional em banho (a) e por micro-ondas (b).	19
Figura 3. Autoclaves com várias capacidades volumétricas tipicamente utilizadas para sínteses hidrotérmicas com fontes de aquecimento convencionais.	19
Figura 4. Forno micro-ondas Multiwave 3000 da Anton Paar (a), rotor de suporte dos reatores (autoclaves) (b) e detalhe construtivo do reator (c).....	20

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Condições e método de preparo das amostras para síntese via combustão induzida por micro-ondas.	25
--	----

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

°C	Graus celsius
2θ	Ângulo de difração (graus)
a	Parâmetro de rede cristalina a
Å	Angstrom
BET	Brunauer, Emmett e Taller
b	Parâmetro de rede cristalina b
CBMM	Companhia Brasileira de Metalúrgica e Mineração
Dhkl	Tamanho de cristalito
DRX	Difração de raios X
FEG	Field emission electron gun
FTIR	Espectroscopia da região do infravermelho com transformada de Fourier
g	Grama
h	Horas
H ₂ O ₂	Peróxido de hidrogênio
HF	Ácido fluorídrico
HRTEM	High resolution transmission electron microscopy
KNbO ₃	Niobato de potássio
λ	Comprimento de onda
Li ₂ CO ₃	Carbonato de lítio
LiNbO ₃	Niobato de lítio
LiOH.H ₂ O	Hidróxido de lítio monohidratado
M	Molaridade
MET	Microscopia eletrônica de transmissão
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
min	Minutos
ml	Mililitros
MPa	Megapascal
N ₂	Nitrogênio
NaNbO ₃	Niobato de sódio
Nb ₂ O ₅	Pentóxido de nióbio
Nb ₂ O ₅ .nH ₂ O	Pentóxido de nióbio hidratado
NH ₄ OH	Nitrato de amônio

nm	Nanômetro
PA	padrão analítico
s	Segundos
SCIM	Síntese por combustão induzida por micro-ondas
SEM	Scanning electron microscopy
SHM	Síntese hidrotérmica assistida por radiação micro-ondas
TEM	Transmission electron microscopy
UV-Vis	Ultravioleta visível
V	Volume da célula cristalina
ZnO	Óxido de zinco

SUMÁRIO

1.	INTRODUÇÃO.....	14
1.1.	O NIOBATO DE LÍTIO.....	14
1.1.1	Aplicações.....	15
1.1.2	Síntese de LiNbO_3	17
2.	PROJETO DE PESQUISA.....	22
2.1	TÍTULO.....	22
2.2	OBJETIVOS.....	22
2.2.1	Objetivo geral.....	22
2.2.2	Objetivos específicos.....	22
2.3	METODOLOGIA.....	22
2.3.1	Materiais.....	22
2.3.2	Métodos.....	23
2.3.2.1	Preparo de pentóxido de nióbio hidratado ($\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$).....	23
2.3.2.2	Experimento I - Síntese hidrotérmica assistida por radiação micro-ondas de LiNbO_3	23
2.3.2.3	Experimento II - Síntese de LiNbO_3 pelo método Pechini.....	24
2.3.2.4	Experimento III - Síntese de LiNbO_3 por método de combustão induzida por radiação micro-ondas.....	24
2.3.2.5	Caracterizações para os experimentos I e II.....	25
2.3.2.5.1	Microscopia eletrônica de varredura de alta resolução.....	25
2.3.2.5.2	Microscopia eletrônica de transmissão.....	26
2.3.2.5.3	Tamanho médio das partículas.....	26
2.3.2.5.4	Estimativa da área superficial.....	26
2.3.2.5.5	Difração de raios-X (DRX).....	27
2.3.2.5.6	Espectroscopia Raman.....	27
2.3.2.5.7	Band Gap.....	27
2.3.2.6	Caracterizações para o experimento III.....	28
2.3.2.6.1	Difração de raios-X (DRX).....	28
3.	ARTIGO 1.....	29
4.	ARTIGO 2.....	45
5.	CONSIDERAÇÕES FINAIS E TRABALHOS FUTUROS.....	55
6.	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	56

1. INTRODUÇÃO

1.1. O NIOBATO DE LÍTIO

O niobato de lítio (LiNbO_3) é um material ferroelétrico, não disponível naturalmente no ambiente, sendo obtido por meio de métodos de síntese diversos. Devido às suas excelentes propriedades piezoelétricas e ópticas têm sido extensivamente estudado para várias aplicações industriais e acadêmicas (CAI et al., 2014; FAN; LEI; SUN, 2014; KAMALI; FRAY, 2014; MOHANTY et al., 2012; WANG; XU; GU, 2015a, 2015b).

Estruturalmente faz parte do grupo espacial $R3c$ e do sistema cristalino trigonal, podendo ser caracterizado como hexagonal ou romboédrico. Quimicamente é um óxido que se apresenta na forma ABO_3 , onde A e B são os átomos de lítio e nióbio, respectivamente (MEGAW, 1968; WEIS; GAYLORD, 1985). A Figura 1 ilustra a estrutura cristalina ideal do LiNbO_3 .

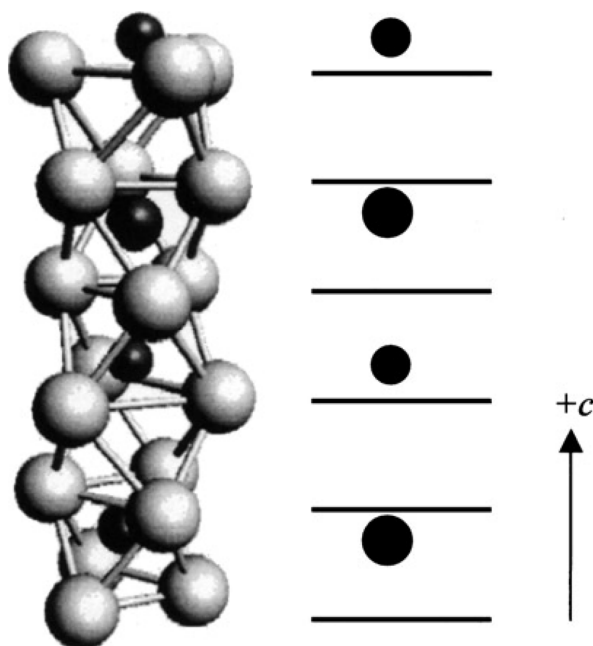


Figura 1. Desenho esquemático da estrutura cristalina ideal do LiNbO_3 . As posições relativas dos átomos de oxigênio, nióbio e lítio são esquematicamente descritas: as linhas horizontais e as esferas claras mostram os planos e posições dos átomos de oxigênio; as esferas pretas grandes representam os átomos de nióbio enquanto as pequenas representam os átomos de lítio.

Fonte: Xue e Kitamura (2003)

1.1.1 Aplicações

O niobato de lítio é um material que pode ser empregado em um vasto número de aplicações tais como transdutores piezoelétricos, sensores para alta voltagem, sensores para nível glicose e anodo de baterias de íons de lítio.

Fan; Lei; Sun (2014) descrevem o uso de nanoestruturas porosas de LiNbO_3 como um material com grande potencial para anodos em baterias de íons de lítio, apresentando como principais vantagens a alta capacidade de reversibilidade e ciclos de recarga estáveis (baterias recarregáveis).

Devido ao forte efeito piezoelétrico associado ao niobato de lítio, diversas aplicações tem sido descritas usufruindo desta característica. Wang; Xu; Gu, (2015b) descrevem o desenvolvimento de um novo transdutor ultrassônico de alta potência para melhorar a extração e recuperação de petróleo. A aplicação do ultrassom de alta potência com o referido transdutor permitiu a redução da viscosidade de óleos pesados. A alta intensidade das ondas ultrassônicas utilizadas resultou em forte efeito de cavitação e por consequência, na quebra de moléculas grandes do óleo em hidrocarbonetos leves.

O desempenho deste transdutor de LiNbO_3 também foi comparado com um transdutor a base de titanato zirconato de chumbo (PZT), material altamente utilizado devido as suas excelentes propriedades piezoelétricas. Os mesmos autores descrevem como principais vantagens do LiNbO_3 sobre o PZT, o fato deste não possuir chumbo em sua composição e apresentar melhores propriedades mecânicas e de estabilidade química. Eles também afirmam que para esta aplicação os transdutores de LiNbO_3 possuem grande potencial para substituição daqueles feitos com PZT.

Wang; Xu; Gu (2015a) também desenvolveram um dispositivo baseado no efeito piezoelétrico do LiNbO_3 . Os autores descrevem um novo transdutor ultrassônico leve para aplicação no descongelamento do bordo de ataque em asas de aviões. De maneira geral, o uso do LiNbO_3 em aplicações para transdutores piezoelétricos ainda é pouco estudada, apesar de possuir excelentes propriedades que atendem os requisitos desta aplicação (WANG; XU; GU, 2015b).

Para o monitoramento preciso de tensões em redes elétricas, Patel et al. (2014) desenvolveram um dispositivo compacto com base no LiNbO_3 . O dispositivo tem com base o monitoramento de ondas acústicas propagadas em LiNbO_3 submetido as altas tensões. Este sensor também se utiliza do efeito piezoelétrico, pois ao se aplicar uma

determinada tensão no material este é polarizado e deforma-se proporcionalmente, tendo a propagação de ondas afetada permitindo a medição das tensões aplicadas.

O LiNbO_3 também é um material de grande importância para a área de fotônica por possuir uma combinação de propriedades e características que permitem sua utilização na produção de diversos dispositivos. Dentre estas propriedades e características pode-se citar a resistência a distorção óptica, os efeitos acusto-óptico, fotovoltaico, e eletro-óptico, não linearidade óptica de segunda ordem e o efeito fotorefrativo. Dentre os dispositivos fabricados podem ser citados os elementos ópticos guia (lentes e polarizadores lineares), acusto-ópticos (filtros ópticos e módulos de processadores multicanais), os eletro-ópticos (moduladores de fase e interferômetros), os não lineares (guias de ondas, osciladores ópticos paramétricos) (ARIZMENDI, 2004).

Estudos também foram conduzidos por Zielińska; Borowiak-Palen e Kalenzuk (2008) envolvendo o desempenho fotocatalítico do LiNbO_3 para geração de hidrogênio. Os autores descrevem uma produção de hidrogênio relativamente alta, considerando-se que o material empregado não possuía nenhum tratamento ou modificação química para melhora das propriedades fotocatalíticas, tais como a dopagem. Entretanto, os melhores resultados foram obtidos para LiNbO_3 com presença da fase secundária LiNb_3O_8 .

O monitoramento de glicose é uma das aplicações mais importantes das tecnologias de detecção em análises clínicas e para a indústria de alimentos. Estas indústrias são responsáveis por 85% do mercado de biosensores. Os biosensores de glicose eletroquímicos com base em enzimas fornecem alta seletividade e sensibilidade a atuação da enzima glicose oxidase (GOx). Entretanto o desenvolvimento de novos biosensores apresenta como maior desafio a manutenção da estabilidade e atividade da enzima desta enzima (CAI et al., 2014). Ao encontro desta necessidade, Cai et al. (2014) desenvolveram um eletrodo enzimático utilizando nanotubos de LiNbO_3 mesoporosos como suporte para a enzima glicose oxidase. Os autores descrevem como resultados a alta sensibilidade, a resposta rápida e a excelente seletividade para a glicose, destacando a potencial implementação do LiNbO_3 como uma plataforma sensória na detecção eletroquímica de reagentes biológicos.

1.1.2 Síntese de LiNbO_3

Uma grande variedade de métodos é descrita na literatura para a síntese do LiNbO_3 , oferecendo diferentes produtos finais em termos de morfologias, tamanho de partículas e composições. Dentre esses métodos pode-se citar o sol-gel (LIU; XUE; LI, 2008), Pechini (SIMÕES et al., 2003; SOUZA et al., 2002), sais fundidos (AFANASIEV, 1998; KAMALI; FRAY, 2014; SANTULLI et al., 2010), mecano-química (KHALAMEIDA et al., 2014), moagem de alta energia (KAR et al., 2013), calcinação (CAMARGO; KAKIHANA, 2002; SAMUEL et al., 2007; YAO et al., 2009), combustão induzida por micro-ondas (FAN; LEI; SUN, 2014), combustão (AGUAS; PARKIN, 2001; KUO et al., 2012; LIU; XUE; LUO, 2006; LIU; XUE, 2007), co-precipitação (PRAKASH; BUDDHUDU, 2012), hidrotérmico e variações (GRANGE et al., 2009; LIU; XUE; LI, 2008; MOHANTY et al., 2012; NIEDERBERGER et al., 2004; YU; LIU, 2007).

Sabe-se que as propriedades do LiNbO_3 são afetadas pela composição química do produto final e que métodos de síntese que utilizem altas temperaturas podem levar a perdas de lítio por evaporação, resultando em um material com deficiência deste elemento (ZENG; TUNG, 1996; ZHAN et al., 2011). Desta maneira, métodos que empreguem temperaturas mais baixas e menores tempos podem ser empregados para evitar este problema. Destes métodos, o hidrotérmico e a combustão podem ser destacados.

O método hidrotérmico consiste em reações na presença de solventes aquosos sob temperaturas maiores que a ambiente e pressões maiores que 1 atm para cristalizar os materiais desejados diretamente da solução. As sínteses são geralmente conduzidas sob pressões autógenas, ou seja, em pressões correspondentes a pressão de vapor saturado da solução na temperatura empregada. A síntese hidrotérmica pode ser dividida em dois estágios, sendo o primeiro deles a dissolução dos precursores pela temperatura e pressão, formando compostos intermediários na solução que reagem de maneira facilitada para cristalizar o produto desejado. No segundo estágio, o de cristalização, há o crescimento das partículas a partir dos compostos formados no primeiro estágio (ORTIZ-LANDEROS et al., 2012; SUCHANEK; RIMAN, 2006; YOSHIMURA; BYRAPPA, 2008).

Este método oferece vantagens em relação aos métodos convencionais de síntese, tais como, a possibilidade de obter uma ampla variedade de materiais em diferentes formas (pós, fibras, revestimentos sobre substratos), uniformidade

morfológica e de tamanho das partículas, utilização de baixas temperaturas de síntese (menos de 350 °C) e redução da presença de agregados. Também permite a cristalização do material na fase desejada diretamente a partir da solução de síntese, que é líquida e homogênea. Desta maneira, também reduz ou elimina etapas de preparo e de processamento térmico que consumiriam tempo e energia, como a moagem e a calcinação. Apesar das qualidades, apresenta como principal desvantagem o tempo de síntese elevado quando comparado com outros métodos, que podem ser entre 24 h e 96 h para o LiNbO_3 . Para melhorar a performance do processo convencional, algumas técnicas podem ser utilizadas durante as sínteses, tais como, o uso de ultrassom e aquecimento utilizando radiação micro-ondas. Estas variações do método convencional podem promover a redução dos tempos de reação e economia de energia, além de influenciar as características do produto final (ORTIZ-LANDEROS et al., 2012; SUCHANEK; RIMAN, 2006; YOSHIMURA; BYRAPPA, 2008).

A modificação do processo hidrotérmico pela utilização de micro-ondas tem como base o aquecimento eficiente promovido por este tipo de radiação, o qual melhora de maneira significativa a preparação de pós-ultrafinos (ORTIZ-LANDEROS et al., 2012). O uso de radiação micro-ondas oferece como benefícios um aquecimento direto, volumétrico e instantâneo. O aquecimento direto significa que a solução contendo os precursores é aquecida diretamente pelas micro-ondas, desde que o material da autoclave seja transparente às micro-ondas. O aquecimento volumétrico significa que o mesmo ocorre simultaneamente em todo o volume da solução, ou seja, é homogêneo e sem gradientes térmicos. A conversão rápida da energia micro-ondas em calor também propicia altas taxas de aquecimento, desempenho que não é obtido utilizando-se fontes convencionais de aquecimento (KITCHEN et al., 2014; ORTIZ-LANDEROS et al., 2012; SUCHANEK; RIMAN, 2006; YOSHIMURA; BYRAPPA, 2008).

Outro detalhe sobre a utilização de micro-ondas é o fato de que ao cessar a irradiação o aquecimento para imediatamente, o que combinado com resfriamento rápido pode ser de interesse para a produção de materiais com fases metaestáveis (KITCHEN et al., 2014; ORTIZ-LANDEROS et al., 2012; ZHU; CHEN, 2014). A Figura 2 ilustra de maneira esquemática a diferença de aquecimento utilizando meios convencionais (a) e por micro-ondas (b). No esquema nota-se o gradiente de temperaturas promovido pelo aquecimento convencional (a) e a uniformidade do aquecimento promovido pelas micro-ondas (b).

A Figura 3 ilustra a autoclave para aquecimento hidrotérmico em forno convencional (a), enquanto que a Figura 4 ilustra um sistema utilizado para síntese hidrotérmica e combustão assistidas por micro-ondas.

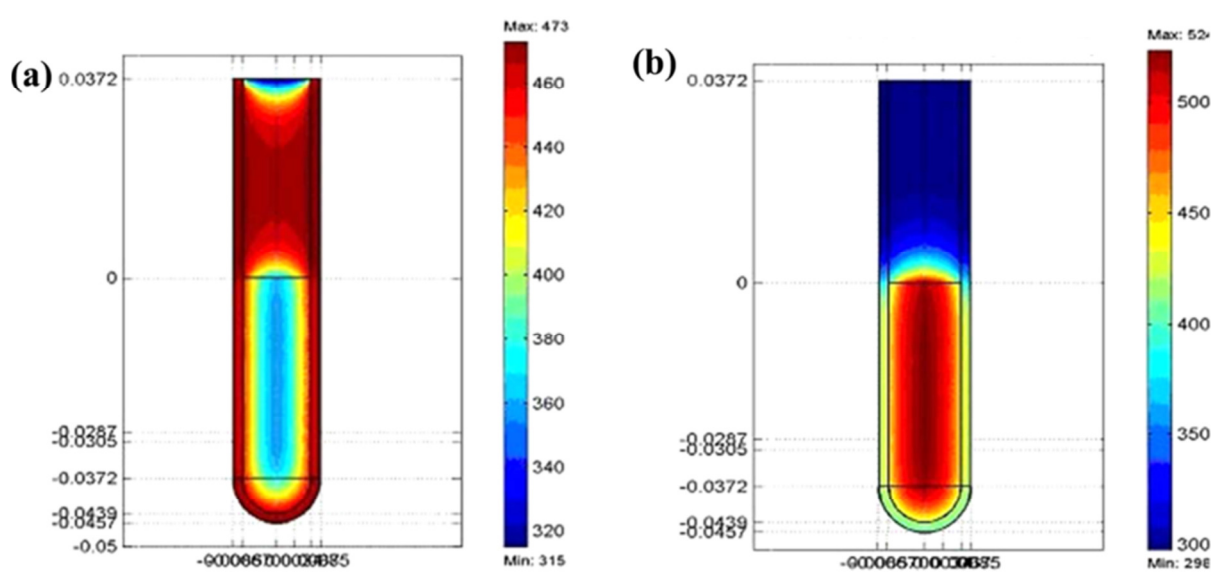


Figura 2. Gradientes de temperatura de uma solução disposta em tubos após 60 s de aquecimento convencional em banho (a) e por micro-ondas (b).

Fonte: Kitchen et al. (2014)



Figura 3. Autoclaves com várias capacidades volumétricas tipicamente utilizadas para sínteses hidrotérmicas com fontes de aquecimento convencionais.

Fonte: Google Imagens



Figura 4. Forno micro-ondas Multiwave 3000 da Anton Paar (a), rotor de suporte dos reatores (autoclaves) (b) e detalhe construtivo do reator (c).

Fonte: Google Imagens

O método de síntese por combustão também tem atraído considerável atenção por permitir a produção de LiNbO_3 com composição química homogênea em tempos relativamente curtos (até 3 horas) utilizando precursores simples como Li_2CO_3 , LiOH e Nb_2O_5 . Este método consiste na ignição de uma mistura contendo sais metálicos e/ou óxidos com um combustível de origem orgânica. Também pode ser realizada utilizando precursores a partir do método de sol-gel. Alguns métodos descrevem a obtenção direta de LiNbO_3 , enquanto outras necessitam de uma etapa posterior de tratamento térmico para obtenção do material. Em geral este método permite a utilização de temperaturas mais amenas, entre 400 °C e 600 °C (AGUAS; PARKIN, 2001; KUO et al., 2012; LIU; XUE; LUO, 2006; LIU; XUE, 2007).

O método de síntese por combustão também pode ser modificado através da utilização de radiação micro-ondas. Métodos de combustão induzidos por micro-ondas são descritos para a síntese de materiais como de ZnO (KOOTI; SEDEH, 2012), óxido de ítrio (MANGALARAJA et al., 2009), titânio-aluminídeos (JOKISAARI; BHADURI; BHADURI, 2005) e Mo_2C (HOSEINPUR et al., 2015), obtendo materiais com dimensões manométricas e boa uniformidade em minutos.

Recentemente Fan; Lei e Sun (2014) descreveram um novo método de síntese por combustão assistida por micro-ondas, o qual permitiu a síntese de nanoestruturas porosas de LiNbO_3 em minutos para aplicação como anodo em baterias de íons de lítio. Neste processo o precursor contendo nióbio e lítio foi obtido por meio de sol-gel, sendo este submetido a combustão induzida por micro-ondas utilizando como combustível o ácido cítrico.

2. PROJETO DE PESQUISA

2.1 TÍTULO

Desenvolvimento de métodos assistidos por radiação micro-ondas para a síntese direta e rápida de niobato de lítio (LiNbO_3).

2.2 OBJETIVOS

2.2.1 Objetivo geral

Desenvolver métodos de síntese assistidos por radiação micro-ondas para a produção de LiNbO_3 e caracterizar os materiais obtidos pelos mesmos.

2.2.2 Objetivos específicos

- Desenvolver um método de síntese hidrotérmica assistida por radiação micro-ondas (SHM) para obtenção de nanopartículas de LiNbO_3 .
- Caracterizar as nanopartículas de LiNbO_3 obtidos pelo método SHM desenvolvido.
- Sintetizar LiNbO_3 pelo método de Pechini.
- Comparar o material obtido via método SHM com o material obtido pelo método Pechini.
- Desenvolver um método simples e rápido de síntese induzida por radiação micro-ondas para LiNbO_3 .

2.3 METODOLOGIA

2.3.1 Materiais

O pentóxido de nióbio grau ótico (Nb_2O_5) foi obtido por doação da Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração (CBMM). O ácido crítico anidro, álcool etílico absoluto, carbonato de lítio (Li_2CO_3), celulose microcristalina, etilenoglicol, hidróxido de lítio ($\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$), hidróxido de amônia (NH_4OH , 27%), peróxido de hidrogênio (H_2O_2 ,

35%) todos da marca Synth e o ácido fluorídrico (HF 48%) marca Vetec, eram de grau analítico (PA) ou superior.

2.3.2 Métodos

O trabalho foi dividido em 3 experimentos, os quais são descritos a seguir. Os experimentos foram conduzidos no curso de Engenharia de Materiais do Centro de Desenvolvimento Tecnológico e Laboratório de Controle de Contaminantes em Biomateriais (LCCBio) do Centro de Ciências Químicas, Farmacêuticas e de Alimentos (CCQFA) ambos da Universidade Federal de Pelotas (UFPeI).

2.3.2.1 Preparo de pentóxido de nióbio hidratado ($\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$)

O preparo de pentóxido de nióbio hidratado ($\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$) foi realizado através da dissolução de Nb_2O_5 em HF e sua precipitação na forma hidratada. Desta maneira, o Nb_2O_5 foi dissolvido em HF na proporção $\text{Nb}_2\text{O}_5:\text{HF}$ de 0.2120 g.ml⁻¹ sob agitação até a completa dissolução do óxido (solução tornando-se transparente em aproximadamente 96 h). O pH desta solução foi lentamente ajustado para 9 com NH_4OH para precipitação do $\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$. Este precipitado foi coletado e lavado 5 vezes com água destilada, seco em estufa (A5SE, DeLeo, Brasil) à 50 °C por 24 h e armazenado para uso nas sínteses.

2.3.2.2 Experimento I - Síntese hidrotérmica assistida por radiação micro-ondas de LiNbO_3

A SHM de LiNbO_3 iniciou-se pela dissolução do $\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ em uma solução 0.2 mol.l⁻¹ de ácido cítrico na proporção de 0,0225 g.ml⁻¹. Essa solução foi disposta em banho ultrassônico à 45 °C até completa dissolução do óxido (solução tornando-se transparente após aproximadamente 2 h). Em seguida, uma solução de $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 0,2 mol.l⁻¹ foi adicionada lentamente para ajustar o pH para 9. Desta solução final, 160 ml foram dispostos igualmente divididos em 4 reatores (XF100, Anton Paar, Áustria) e aquecidos à 260 °C (26 °C.min⁻¹) pelos tempos de 1, 2 e 3 h em um forno micro-ondas (Multiwave 3000, Anton Paar, Austria) sob pressão autógena de aproximadamente 6

MPa. O produto final foi lavado 3 vezes em álcool etílico absoluto e seco em estufa à 50 °C por 12 h, sendo após armazenado para as caracterizações posteriores.

2.3.2.3 Experimento II - Síntese de LiNbO_3 pelo método Pechini

Para a síntese de LiNbO_3 pelo método de Pechini, 11 g de Li_2CO_3 , 20 g de $\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ e 5 ml de H_2O_2 foram inicialmente misturados sob agitação em 100 ml de água destilada e à temperatura ambiente por 1 h. A temperatura desta mistura inicial foi elevada para 90 °C e adicionados 27 g de ácido cítrico, sendo agitada por mais 1 h mantendo-se a temperatura em 90 °C. Adicionou-se 20 ml de etilenoglicol e novamente agitado por mais 2 h à 90 °C. A solução resultante foi disposta em um cadinho e aquecida em um forno tipo mufla (FL-1300, Fornos Inti, Brazil) à 150 °C (5 °C.min⁻¹) por 2 h para polimerizar a resina. Na sequência, a temperatura foi elevada para 250 °C e 400 °C por 2 e 4 h, respectivamente (ambos à 5 °C.min⁻¹) para eliminação de matéria orgânica. O material obtido foi moído com auxílio de grau e pistilo e peneirado em peneira de 48 mesh. O pó resultante foi tratado à 1000 °C (5 °C.min⁻¹) por 2 h para formação do LiNbO_3 , sendo este armazenado para as caracterizações posteriores.

2.3.2.4 Experimento III - Síntese de LiNbO_3 por método de combustão induzida por radiação micro-ondas

Para a síntese de LiNbO_3 via método SCIM 800 mg de cada amostra foram envoltos em filmes de polietileno (PE, 8 x 8 cm) e selados por calor. As amostras foram acondicionadas em suportes de quartzo para combustão sobre pequenos pedaços de papel filtro contendo 50 µl de uma solução 6 mol.L⁻¹ de NH_4NO_3 . Os suportes foram transferidos para o interior de vasos de quartzo (XQ80, Anton Paar, Austria), sendo após fechados e pressurizados com 2 MPa (20 bar) de oxigênio e transferidos para o forno micro-ondas (Multiwave 3000, Anton Paar, Austria). As amostras foram irradiadas por aproximadamente 5-10 s à 1400 W para iniciar a combustão, a qual se tornou autossustentável após o fim da irradiação. Finalizada a combustão, os vasos foram resfriados por 10 min e a pressão interna remanescente aliviada, sendo então as amostras coletadas e armazenadas para posteriores caracterizações. As sínteses por combustão

induzida por radiação micro-ondas foram realizadas conforme configurações descritas na Tabela 1.

Tabela 1. Condições e método de preparo das amostras para síntese via combustão induzida por micro-ondas.

Amostra	Fonte Li	Fonte Nb	Li:Nb (mols)	Combustível	(Li:Nb):combustível (peso/peso)	Método de preparo
1	Li ₂ CO ₃	Nb ₂ O ₅	4:1	celulose (50%) parafina (50%)	1:1	Nb ₂ O ₅ + Li ₂ CO ₃ : 30 min (moinho de bolas) (Nb ₂ O ₅ + Li ₂ CO ₃) + celulose: 15 min (moinho de bolas) (Nb ₂ O ₅ + Li ₂ CO ₃ + celulose) + parafina: 15 min (grau e pistilo)
2	Li ₂ CO ₃	Nb ₂ O ₅	2:1	celulose (50%) parafina (50%)	1:1	Nb ₂ O ₅ + Li ₂ CO ₃ : 30 min (moinho de bolas) (Nb ₂ O ₅ + Li ₂ CO ₃) + celulose: 15 min (moinho de bolas) (Nb ₂ O ₅ + Li ₂ CO ₃ + celulose) + parafina: 15 min (grau e pistilo)
3	Li ₂ CO ₃	Nb ₂ O ₅	1:1	celulose (50%) parafina (50%)	1:1	Nb ₂ O ₅ + Li ₂ CO ₃ : 30 min (moinho de bolas) (Nb ₂ O ₅ + Li ₂ CO ₃) + celulose: 15 min (moinho de bolas) (Nb ₂ O ₅ + Li ₂ CO ₃ + celulose) + parafina: 15 min (grau e pistilo)
4	LiOH.H ₂ O	Nb ₂ O ₅	2:1	celulose (50%) parafina (50%)	1:1	Nb ₂ O ₅ + Li ₂ CO ₃ : 30 min (moinho de bolas) (Nb ₂ O ₅ + Li ₂ CO ₃) + celulose: 15 min (moinho de bolas) (Nb ₂ O ₅ + Li ₂ CO ₃ + celulose) + parafina: 15 min (grau e pistilo)
5	LiOH.H ₂ O	Nb ₂ O ₅	1:1	celulose (50%) parafina (50%)	1:1	Nb ₂ O ₅ + Li ₂ CO ₃ : 30 min (moinho de bolas) (Nb ₂ O ₅ + Li ₂ CO ₃) + celulose: 15 min (moinho de bolas) (Nb ₂ O ₅ + Li ₂ CO ₃ + celulose) + parafina: 15 min (grau e pistilo)
6	Li ₂ CO ₃	Nb ₂ O ₅	1:1	celulose (100%)	1:1	Nb ₂ O ₅ + Li ₂ CO ₃ : 1 h (moinho de bolas) (Nb ₂ O ₅ + Li ₂ CO ₃) + combustível: 30 min (moinho de bolas) Peneiramento (peneira 35 mesh)
7	Li ₂ CO ₃	Nb ₂ O ₅	1:1	celulose (70%) parafina (25%)	1:1	Nb ₂ O ₅ + Li ₂ CO ₃ : 1 h (moinho de bolas) (Nb ₂ O ₅ + Li ₂ CO ₃) + combustível: 30 min (moinho de bolas) Peneiramento (peneira 35 mesh)
8	LiOH.H ₂ O	Nb ₂ O ₅	1:1	celulose (100%)	1:1	Nb ₂ O ₅ + Li ₂ CO ₃ : 1 h (moinho de bolas) (Nb ₂ O ₅ + Li ₂ CO ₃) + combustível: 30 min (moinho de bolas) Peneiramento (peneira 35 mesh)
9	LiOH.H ₂ O	Nb ₂ O ₅	1:1	celulose (70%) parafina (25%)	1:1	Nb ₂ O ₅ + Li ₂ CO ₃ : 1 h (moinho de bolas) (Nb ₂ O ₅ + Li ₂ CO ₃) + combustível: 30 min (moinho de bolas) Peneiramento (peneira 35 mesh)

2.3.2.5 Caracterizações para os experimentos I e II

2.3.2.5.1 Microscopia eletrônica de varredura de alta resolução

A caracterização da morfologia das partículas foi realizada através da técnica de microscopia eletrônica de varredura de alta resolução (FEG-MEV). O equipamento utilizado será o JEOL modelo 7500F (Japão) do Instituto de Química da Universidade Estadual Paulista (UNESP). Para as análises, as amostras foram dispersas em álcool

etílico absoluto em ultrassom e depositadas sobre fitas condutoras de carbono dispostas sobre os suportes (stubs) para posterior análise.

2.3.2.5.2 Microscopia eletrônica de transmissão

A morfologia também foi estudada através da técnica de microscopia eletrônica de transmissão (MET). Como análise complementar a difração de raios-X (DRX) foram obtidas imagens com maior aumento para identificação de planos cristalinos, bem como o emprego da técnica de difração de elétrons com a mesma finalidade. O equipamento utilizado foi um microscópio Philips modelo CM200 (EUA). As amostras foram preparadas através da dispersão das mesmas em álcool etílico absoluto. Destas suspensões, duas gotas de cada foram depositadas em suportes (*grids*) de cobre recobertos com carbono de 400 mesh (Ted Pella, EUA).

2.3.2.5.3 Tamanho médio das partículas

As dimensões médias das partículas de cada amostra e respectivas distribuições de tamanho foram obtidas através da análise das imagens obtidas por FEG-MEV. Foram avaliadas no mínimo 200 partículas por amostra com auxílio do software ImageJ para a construção dos histogramas de distribuição de tamanho de partículas.

2.3.2.5.4 Estimativa da área superficial

As áreas superficiais das amostras foram estimadas através da técnica de adsorção-dessorção de N_2 utilizando o modelo de Brunauer-Emmett-Teller (BET) como suporte aos resultados de tamanho de partícula. Foi utilizado o analisador de área superficial BELJapan modelo BELSORP-mini (Japão) do Departamento de Engenharia de Materiais (DEMat) da Universidade Federal do Rio Grande do Norte (UFRN). A adsorção-dessorção de nitrogênio (N_2) foi realizada a temperatura de -196°C em amostras que foram previamente secas por 2 h a 120°C sob fluxo de N_2 .

2.3.2.5.5 Difração de raios-X (DRX)

As amostras foram caracterizadas quanto a estrutura cristalina empregando-se difração de raios-X utilizando difratômetro de raios-X. O equipamento utilizado foi o difratômetro de raios-X Shimadzu modelo XRD-6000 (Japão), disponível no curso de Engenharia de Materiais da UFPel. A fonte de radiação foi $\text{CuK}\alpha$ com comprimento de onda de 1.5418 Å. A varredura foi realizada entre os ângulos 2θ de 20° e 80° com velocidade de 2°.min⁻¹ utilizando $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1.5418$ Å) como fonte de radiação. Os difratogramas obtidos foram comparados com o ficha cristalográfica JCPDS #85-2456 para LiNbO_3 . Os parâmetros da rede cristalina foram calculados através do refinamento dos difratogramas utilizando o software de análise cristalográfica FullProf. O tamanho médio dos domínios cristalográficos foram estimados utilizando a equação de Scherrer (Equação 1) conforme descrito por Kamali; Fray, (2014).

$$D_{hkl} = \frac{0,9 \times 1,54}{\beta \cos \theta} \quad \text{Equação (1)}$$

2.3.2.5.6 Espectroscopia Raman

As amostras foram caracterizadas quanto as ligações químicas por espectroscopia de espalhamento Raman. O espectrômetro Raman utilizado foi o Renishaw modelo in-Via T64000I (Reino Unido) do Departamento de Materiais (DEMAT) da Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS). A região de varredura foi entre 100 e 1000 cm⁻¹ e a fonte de excitação foi um laser de argônio com comprimento de onda de 532 nm. As amostras foram analisadas na forma de pó.

2.3.2.5.7 Band Gap

Os band gaps foram estimados através do método de Tauc (extrapolação da região linear das curvas de reflectância difusa transformadas), conforme descrito por Bhatt et al. 2012 e Fakhri et al., 2015. O equipamento utilizado para a determinação dos espectros de reflectância difusa das amostras em pó foi o espectrofotômetro UV-Vis Cary 100 (Agilent, EUA), com escaneamento na região de 800-200 nm.

2.3.2.6 Caracterizações para o experimento III

2.3.2.6.1 Difração de raios-X (DRX)

As amostras serão caracterizadas quanto a estrutura cristalina para verificação se o produto final será LiNbO_3 empregando-se difração de raios-X utilizando difratômetro de raios-X. O equipamento utilizado será o difratômetro de raios-X Shimadzu modelo XRD-6000 (Japão), disponível no curso de Engenharia de Materiais da UFPel. A fonte de radiação será $\text{CuK}\alpha$ com comprimento de onda de $1.5418 \text{ \AA}$. A varredura será realizada entre os ângulos 2θ de 10° e 80° com velocidade de $2^\circ.\text{min}^{-1}$ utilizando $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$) como fonte de radiação. Os difratogramas obtidos serão comparados com o ficha cristalográfica JCPDS #85-2456 para LiNbO_3 .

3. ARTIGO 1

Artigo formatado segundo as normas do periódico *Dalton Transactions*, disponível em <http://www.rsc.org/journals-books-databases/journal-authors-reviewers/prepare-your-article/> (23/11/2015).

A Direct Microwave-Assisted Hydrothermal Route to Nanocrystalline LiNbO₃

*V.G. Deon^a, R. M. Silva^a, V. C. da Costa^b, J.C.G. Barreto^c, A. G. Osorio^a, M. F. Mesko^b, M. O. Orlandi^c, N. L. V. Carreño^a

^a. Engenharia de Materiais, CDTec, UFPel - Universidade Federal de Pelotas, 96010-000, Pelotas, RS, Brazil. *Email: vinicius.deon@yahoo.com.br

^b. Centro de Ciências Químicas, Farmaceuticas e de Alimentos, UFPel - Universidade Federal de Pelotas, 96010-610, Pelotas, RS, Brazil.

^c. Instituto de Química, Depto de Fisico-Química, UNESP – Universidade Estadual Paulista, 14800-900, Araraquara, SP, Brazil.

Lithium niobate (LiNbO₃) is an important ferroelectric material with a wide-range of applications. The use of microwave radiation to improve the hydrothermal synthesis of pure nanocrystalline LiNbO₃ was proposed for the first time in this work. The X-Ray and Raman studies showed that nanoparticles of a pure ferroelectric phase were synthesized. The shapes were predominantly rhombohedral and cubic with an average size of 41 nm for 2 h and 52 nm for 3h of synthesis. The optical band gaps were close to the well known value of 3.7 eV for LiNbO₃. These results represent that a LiNbO₃ of excellent quality can be obtained through the use of microwave radiation in the hydrothermal synthesis of pure LiNbO₃. Compared to the conventional hydrothermal related methods the times of synthesis are tremendously shorter, resulting in great time and energy savings.

1 Introduction

Lithium niobate (LiNbO₃) is a versatile and famous ferroelectric material with excellent piezoelectric and non-linear optical properties (FAN; LEI; SUN, 2014; MOHANTY et al., 2012). Its versatility allows a wide-range of applications such as ultrasonic transducers and sensors (WANG; XU; GU, 2015b), high voltage sensors (PATEL et al., 2014), electro-optics and photonic devices (OESTERLING et al., 2015) and lithium ion batteries (FAN; LEI; SUN, 2014). In order to obtain this material, several methods including sol-gel (PITCHER; HE; BIANCONI, 2005), polymeric precursors (SIMÕES et al., 2003), mechanomechanical

synthesis (KHALAMEIDA et al., 2014), reactive molten salt (KAMALI; FRAY, 2014), high energy ball milling (KAR et al., 2013), co-precipitation (PRAKASH; BUDDHUDU, 2012), microwave induced auto-combustion (FAN; LEI; SUN, 2014), and hydrothermal synthesis and its variations (CAMARGO; KAKIHANA, 2002; GRANGE et al., 2009; LIU; XUE; LI, 2008; LIU; XUE, 2005; MOHANTY et al., 2012; YU; LIU, 2007; ZHAN et al., 2011) can be used. As the physical properties of the LiNbO_3 are dependent of its chemical composition (ZHAN et al., 2011), high temperature methods can lead to lithium evaporation or out-diffusion during the material processing (ZENG; TUNG, 1996). Thus, in order to avoid these problems, soft-chemistry routes have been developed, where the hydrothermal related methods have attracted a great attention. By these methods, solutions or suspensions containing the precursors are placed in autoclave vessels and treated under autogenous pressures. This combination of temperature and pressure promotes the dissolution of the precursors in species, or phases, which can react easier to obtain the desirable product (ORTIZ-LANDEROS et al., 2012). In addition, it allows the use of lower temperatures and a better mixture of the reactants, resulting in high purity materials with homogenous morphology and size (LI; HAKUTA; HAYASHI, 2005).

In order to improve the performance and characteristics of the conventional hydrothermal synthesis and promote reduction of reaction times and energy savings, microwave radiation can be used. The heating assisted by microwaves is direct and volumetric (KITCHEN et al., 2014), i.e., with rapid temperature raises and uniform heating throughout the solutions, which eliminate the occurrence of a thermal gradient usually observed in the traditional hydrothermal methods. The hydrothermal synthesis assisted by microwave radiation results in

a ultrafine product due to the homogeneous process of nucleation and growth, enhancing the purity and affordability of the synthesized product (ORTIZ-LANDEROS et al., 2012). The microwave-assisted hydrothermal (MAH) method had been successfully used for the synthesis of other niobates, such as sodium and potassium niobates (NaNbO_3 and KNbO_3) (PAULA et al., 2008a; QIN et al., 2011b; TEIXEIRA et al., 2015), where these materials were obtained in about 1 h with great improvement in the product quality, size and overall morphology.

However, to the best of our knowledge, the use of microwaves to improve the hydrothermal synthesis of LiNbO_3 has not been reported to date. In the current work the authors developed a MAH route to directly synthesize LiNbO_3 powder. This material was also synthesized using a Pechini method for comparison purposes. The as-synthesized products were characterized by X-ray diffraction (XRD), field emission scanning electron microscopy (FESEM), transmission electron microscopy (TEM), Raman spectroscopy, Brunauer-Emmett-Teller (BET) analysis, and UV-Vis diffuse reflectance spectroscopy.

2 Materials and Methods

2.1 Materials

Optical grade niobium oxide (Nb_2O_5) was generously donated by the Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração (CBMM). Lithium hydroxide monohydrated ($\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$), Lithium carbonate (Li_2CO_3), hydrogen peroxide (H_2O_2) citric acid ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$), ammonium hydroxide (NH_4OH 27%), absolute ethanol, and ethileneglicol were purchased from Synth. Hydrofluoric acid (HF 48%) was purchased from Vetec. All reactants were ACS grade and were used without further purification.

2.2 Preparation of hydrated niobium pentoxide

The first step was to prepare hydrated niobium pentoxide ($\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$). The Nb_2O_5 was dissolved in HF using an $\text{Nb}_2\text{O}_5\text{:HF}$ ratio of 0.2120 g.ml^{-1} under stirring until the complete oxide dissolution (solution turned completely transparent in around 96 h), followed by a slow pH adjustment to 9 using NH_4OH to precipitate the $\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$. The resulting material was washed 5 times with distilled water, dried in an oven (A5SE, DeLeo, Brazil) at 50°C for 24 h, and stored for use in the following syntheses.

2.3 Microwave-assisted hydrothermal synthesis of LiNbO_3

The LiNbO_3 synthesis via the MAH method started with the dissolution of the $\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ in a 0.2 mol.l^{-1} citric acid aqueous solution in a ratio of 0.0225 g.ml^{-1} . This solution was sonicated in an ultrasonic bath (USC-1400A, Unique, Brazil) at 45°C until it turned transparent (around 2 h). Afterwards, a 0.2 mol.l^{-1} $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ aqueous solution was added drop-wise under stirring to adjust the pH to 9. Subsequently, 160 ml of this final solution was placed equally in 4 vessels (XF100, Anton Paar, Austria) and heated to 260°C ($26^\circ\text{C.min}^{-1}$) for 1, 2, and 3 h in a microwave oven (Multiwave 3000, Anton Paar, Austria) under about 6 MPa of internal pressure. The final products were washed 3 times with absolute ethanol, dried in an oven (A5SE, DeLeo, Brazil) at 50°C for 12 h, and stored for posterior characterizations.

2.4 Pechini synthesis of LiNbO_3

For the synthesis of LiNbO_3 using the Pechini method, 11 g of Li_2CO_3 , 20 g of the $\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, and 5 ml of H_2O_2 were stirred in 100 ml of distilled water at

room temperature for 1 h. The temperature was then raised to 90 °C, and 27 g of citric acid were added and stirred for 1 h, followed by the addition of 20 ml of ethileneglicol and, again, stirring for another 2 h keeping the temperature at 90 °C. The resulting solution was placed in a platinum crucible and heated in a muffle furnace (FL-1300, Fornos Inti, Brazil) at 150 °C (5 °C.min⁻¹) for 2 h to polymerize the resin. Subsequently, the temperature was raised to 250 °C for 2 h and 400 °C (both 5 °C.min⁻¹) for 4 h to eliminate organic matter. The material obtained was ground with a mortar and pestle and sieved with a 48 mesh sieve. The powder obtained was treated at 1000 °C (5 °C.min⁻¹) for 2 h resulting in a final powder compound of LiNbO₃, stored for posterior characterizations.

2.5 Characterizations

The X-ray diffraction (XRD) patterns of the samples were obtained using a X-ray powder diffractometer (XRD-6000, Shimadzu, Japan) using CuK α radiation ($\lambda=1.5418$ Å) with 2θ angles scanned from 20° to 80°. The patterns were compared with the JCPDS file #85-2456. The refined lattice parameters were obtained using the FullProf software (version June 2015); and the crystallite sizes were calculated using the Scherrer's equation (KAMALI; FRAY, 2014). The Raman spectra were obtained at room temperature from 100 cm⁻¹ to 1000 cm⁻¹ using a Raman spectrometer (inVia T64000I, Renishaw, USA), while using an argon laser with a wavelength of 532 nm as the excitation source. The morphology of the particles was studied using a field emission scanning electron microscope (FESEM, JSM-7500F, JEOL, Japan), operated at 2.0 kV. A transmission electron microscope (TEM, CM200, Philips, USA) was also employed to characterize the morphology and structure of the samples. The TEM

was operated at 200kV and the samples were prepared by dropping two droplets of the sample suspension on a carbon coated copper grid (400 mesh Cu, Ted Pella, USA). The particle size distribution was obtained from the FESEM images, using the software-assisted method (PYRZ; BUTTREY, 2008), counting a minimum of 200 particles. The determination of the specific surface area of the particles was performed using the Brunauer-Emmett-Teller (BET) method in a surface area analyser (BELSORP-mini, BELJapan, Japan) with N₂ adsorption-desorption at -196 °C. The samples were dried at 120 °C under N₂ stream for 2 h. The optical band gaps were estimated using Tauc plots (BHATT et al., 2012; FAKHRI et al., 2015) by extrapolating the linear region of the curves. The Tauc plots were based on diffuse reflectance spectra obtained in a UV-vis spectrophotometer (Cary 100, Agilent, USA) scanning in the range of 800-200 nm.

3. Results and discussion

3.1 X-ray powder diffraction

The diffraction peaks (Fig. 1) of the MAH LiNbO₃ synthesized by 2 h and 3 h, were indexed to the phase LiNbO₃ (JCPDS file #85-2456), with the presence of no other crystalline phases such as Li₃NbO₄ (LIU; XUE; LI, 2008; LIU; XUE, 2005; ZHAN et al., 2011), LiNb₃O₈ (LIU; XUE; LI, 2008; LIU; XUE, 2005; ZHAN et al., 2011) or remaining reactants. For 1 h, the pattern was not assigned as LiNbO₃, nor as well to any starting materials, which can indicate that precursor species or phases could still be in formation for this time (ORTIZ-LANDEROS et al., 2012). The refined unit cell parameters were $a=5.1397\text{\AA}$, $c=13.8818\text{\AA}$, $V=317.5838\text{\AA}^3$ for 2 h and $a=5.1402\text{\AA}$, $c=13.8808\text{\AA}$, $V=317.6193\text{\AA}^3$ for 3 h, which

are in agreement with the unit cell parameters of the JCPDS file #85-2456 ($a=5.1485$ Å, $c=13.8581$ Å, $V=318.1199$ Å³), despite the volumes of the unit cells slightly smaller. They were also in good agreement with previous works that used conventional hydrothermal (GRANGE et al., 2009; LIU; XUE; LI, 2008; LIU; XUE, 2005; YU; LIU, 2007; ZHAN et al., 2011) and solvothermal (MOHANTY et al., 2012) methods. These results also showed that the unit cell parameters appeared to be independent of the synthesis time.

The average crystallite sizes were 26 nm for 2 h and 32 nm for 3 h, indicating that the crystallite growth was affected by the synthesis time, decreasing the amount of internal defects or increasing the average grain size.

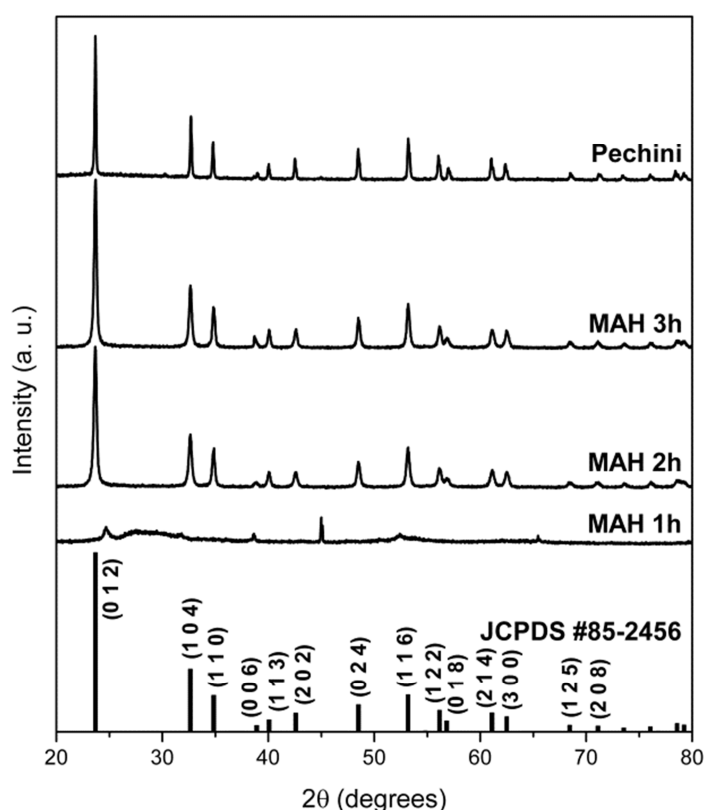


Fig. 1 X-Ray powder diffraction patterns of the LiNbO_3 synthesized via MAH (1, 2, and 3 h) and Pechini methods. The main Miller index are indicated in the JCPDS #85-2456 pattern.

The XRD results were also comparable to the material prepared via the Pechini method, where the same crystalline phase and similar unit cell parameters ($a=5.1488$ Å, $c=13.8428$ Å, and $V= 317.8036$ Å³) were observed. However, the average crystallite size was about two times larger for this material (62 nm). This could be explained by the thermally promoted crystallite growth, as the temperature used for this method is 1000°C.

3.2 Raman spectroscopy

The Raman spectra for LiNbO₃ prepared via the MAH and Pechini methods are shown in the Fig. 2. The peaks for 2 and 3 hours of the MAH and the Pechini spectra can be assigned as Raman modes for LiNbO₃ (BARTASYTE et al., 2013; REPELIN et al., 1999).

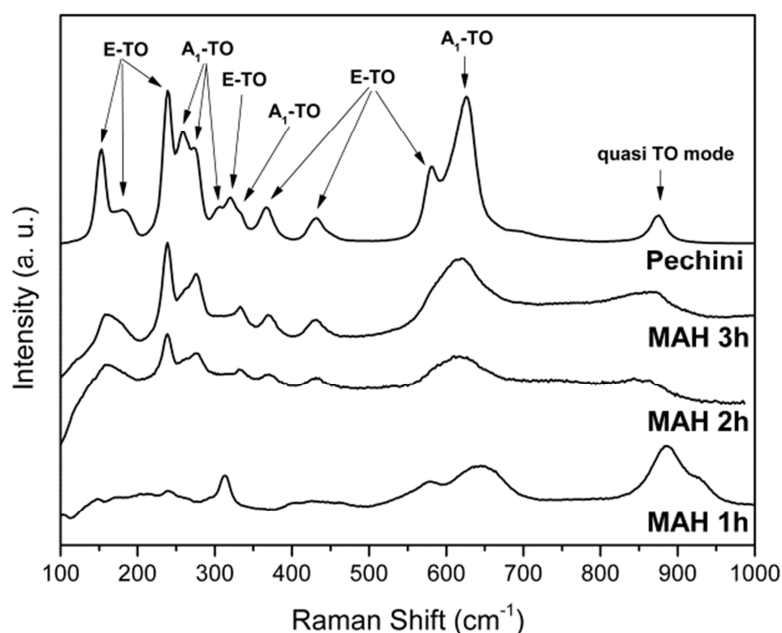


Fig. 2 Raman spectroscopy of the LiNbO₃ synthesized via MAH (1, 2, and 3 h) and Pechini methods. The Raman modes are indicated in the Pechini LiNbO₃ as a reference.

The Raman spectra for 1 h of MAH synthesis is not consistent with LiNbO_3 , which agrees with the XRD result for the non-formation of LiNbO_3 . Considering both synthesis methods, the peaks at 153, 182, 239, 319, 366, 431, and 580 cm^{-1} can be assigned to the E transversal optical (TO) modes of LiNbO_3 (REPELIN et al., 1999; SANTULLI et al., 2010). The peaks at 259, 275, 305, 333, and 625 cm^{-1} can be assigned to the A_1 -TO modes (REPELIN et al., 1999; SANTULLI et al., 2010) and the peak at 857 cm^{-1} refers to the quasi TO mode (SANTULLI et al., 2010).

The modes at 153 cm^{-1} and 239 cm^{-1} are related to the deformation of the Nb-O framework (REPELIN et al., 1999). The Li-O stretching and O-Li-O bending modes (REPELIN et al., 1999) are shown by the peak at 275 cm^{-1} . The modes at 259 cm^{-1} and 333 cm^{-1} are related to the deformation in the Nb-O framework due to oxygen and Li atoms shifts (REPELIN et al., 1999). At 431 cm^{-1} , the O-Nb-O bending modes arise and are strongly coupled with the Li-O stretching and O-Li-O modes (REPELIN et al., 1999). The peak at 580 cm^{-1} can be assigned to the Nb-O stretching modes involving essentially oxygen atom shifts (REPELIN et al., 1999). The Nb-O antisymmetric stretching mode of the NbO_6 octahedra (REPELIN et al., 1999) can be assigned by the peak at 625 cm^{-1} . The peaks at 153, 239, 275, 366, 431, and 625 cm^{-1} are consistent with the ferroelectric phase (MOHANTY et al., 2012), which agrees with the XRD results. Also in agreement with the XRD, no peaks referent to other phases such as LiNb_3O_8 ($50\text{--}140\text{ cm}^{-1}$, $200\text{--}220\text{ cm}^{-1}$, $480\text{--}550\text{ cm}^{-1}$, $700\text{--}830\text{ cm}^{-1}$ and $890\text{--}900\text{ cm}^{-1}$) (BARTASYTE et al., 2013) or Li_3NbO_4 (470 , 520 , 748 and 824 cm^{-1}) (BARTASYTE et al., 2013) were found for 2 and 3 h of the MAH or the Pechini synthesis.

3.3 FESEM, TEM and BET analysis

The FESEM images and particle size distributions are shown in the Fig. 3. The images show that nanoparticles can be obtained via the MAH method for both 2 h (Fig. 3a and b) and 3 h (Fig. 3c and d) of synthesis.

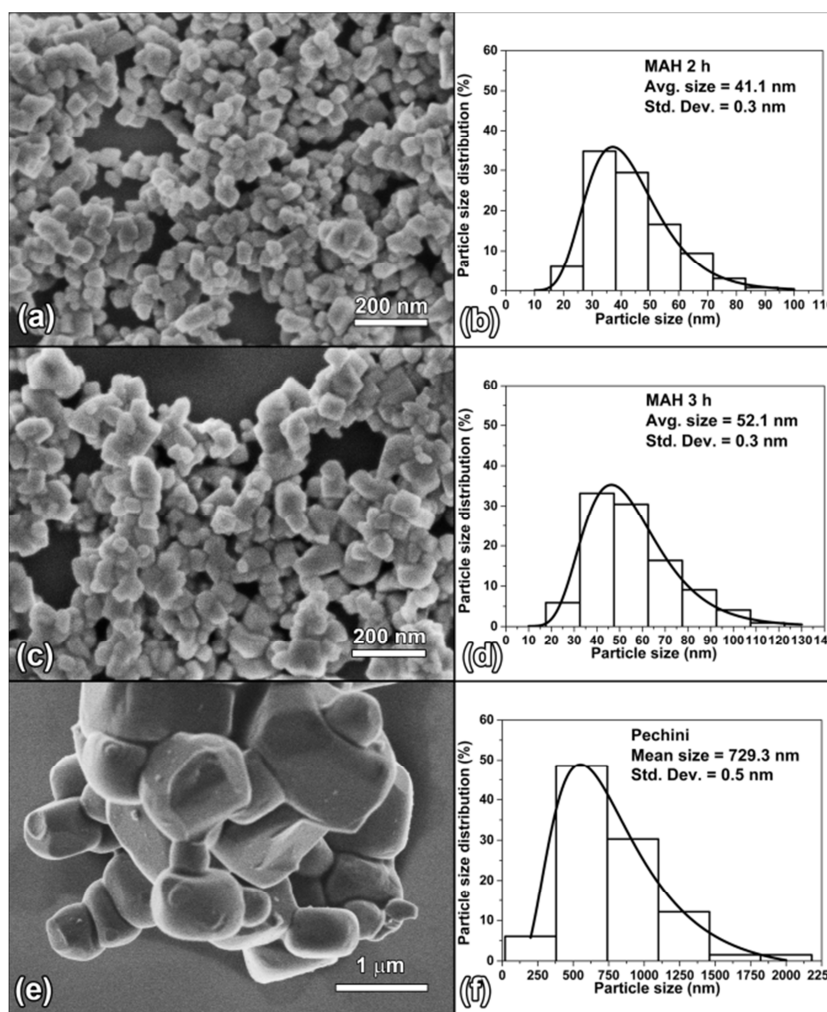


Fig. 3 FESEM images and particle size distribution histograms of the MAH LiNbO_3 synthesized for 2 h (a-b) and 3 h (c-d) and the Pechini LiNbO_3 (e-f).

The nanoparticles are, in general, cubic or rhombohedral like, although some rounded particles can also be observed, which are similar to the results described by other authors using the conventional hydrothermal (ZHAN et al., 2011) and solvothermal (LIU; XUE, 2005; MOHANTY et al., 2012) methods. By FESEM images it seems there is good uniformity in the particle size for the systems

obtained by MAH, and this result can be confirmed by the average particle size histogram presented in the Figs. 3b and d. This result is related to the direct and volumetric heating created by the microwaves in the synthesis media, that lead to a homogeneous process of nucleation and growth (ORTIZ-LANDEROS et al., 2012). The average particle size of the MAH sample synthesized for 2h is 41 nm, while for the sample synthesized for 3 h, this value is 52 nm. These values are in accordance with XRD results, showing that increasing the synthesis time can increase the crystallite and the average particle sizes. The difference between the values of the crystallite size and the average grain size is related to the technique principles, and some internal defects can influence the crystallite size and will not affect the particle size. What is important to mention is that the synthesis for 3h provided particles 20% larger than for 2 h. Comparing the described average sizes with some previous works that used the conventional hydrothermal (LIU; XUE; LI, 2008; LIU; XUE, 2005; ZHAN et al., 2011) method, the nanoparticles obtained through the MAH method are greatly smaller. Other previous results showed that nanoparticles of similar shape and size as reported here can be obtained via the conventional (MOHANTY et al., 2012; NIEDERBERGER et al., 2004) methods, but only after 3 and 4 days of synthesis. This means that the MAH method can produce LiNbO_3 nanoparticles with tremendous time and energy savings when compared to the conventional hydrothermal methods.

For the LiNbO_3 synthesized via the Pechini method (Fig. 2e and f), it was possible to observe particles with similar shapes as the MAH materials, although much larger in size. The histogram of this sample is presented on Fig. 2f and the average particle size obtained was 729 nm. Besides, the particles synthesized by

Pechini method are more aggregated than the particles synthesized by the MAH method, and low aggregation is desired for many practical applications.

The Fig. 4 shows TEM images of the MAH samples synthesized for 2 and 3 hours. Most of the nanoparticles synthesized for 2 h have cubic and rhombohedral morphology, although some spherical nanoparticles can also be observed. The electron diffraction (SAD) inset of the Fig. 4a indicates that all nanoparticles are in the LiNbO_3 phase, which is in agreement with the XRD and Raman results. The numbers on the inset are the Miller index of the JCPDS file #85-2456 card. The Fig. 4b illustrates a high resolution image (HRTEM) of a typical faceted particle presenting an interplanar distance of 3.8 Å, which is related to the (0 1 2) plane of LiNbO_3 structure. The Fig. 4c presents the low magnification and SAD images of nanoparticles obtained after the MAH synthesis for 3 h. It is possible to observe that this sample has more faceted particles than the sample synthesized for 2 h, most of them in a rhombohedral shape (the right inset of the Fig. 4c shows a typical rhombohedral nanoparticle). This result indicates that increasing the synthesis time influences the overall morphology, and that the particles can grow up and become more faceted. No SAD difference was observed between the samples synthesized via the MAH method, and only the phase of the LiNbO_3 was necessary to fully index the rings in the insets of the Figs. 4a and c. The HRTEM image of a rhombohedral particle (Fig. 4d) shows the interplanar distance of 3.8 Å, also related to the (0 1 2) planes of LiNbO_3 . The material synthesized by the Pechini method was not studied using TEM analysis because the larger particles of this system are not transparent to electrons.

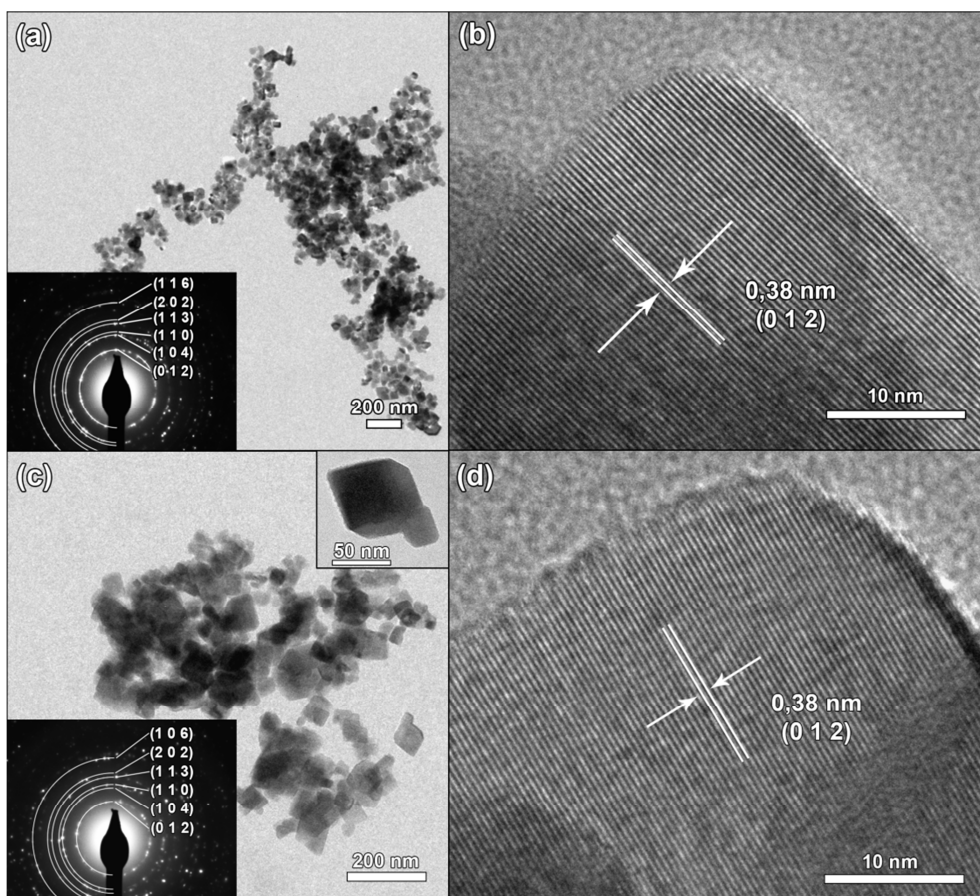


Fig. 4 TEM images of nanostructures obtained via the MAH method for 2h (a-b) and 3h (c-d). The left insets in (a) and (c) are the electron diffraction (SAD) results. The right inset in (c) is a nanoparticle showing a typical rhombohedral shape.

The surface areas (BET) for the LiNbO_3 nanoparticles obtained by the MAH method are $25.76 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ for 2 h and $20.65 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ for 3 h. For the Pechini material the surface area is $1.85 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$. These results are consistent with the average particle size results, confirming that the MAH method yields nanoparticles with surface areas several times larger, and consequently smaller sizes, than the material synthesized using the Pechini method.

3.4 Optical band gaps

The estimated optical band gaps for the LiNbO_3 synthesized via the MAH method were 3.8 eV for 2 h (Fig. 4a) and 3.7 for 3 h (Fig. 4b).

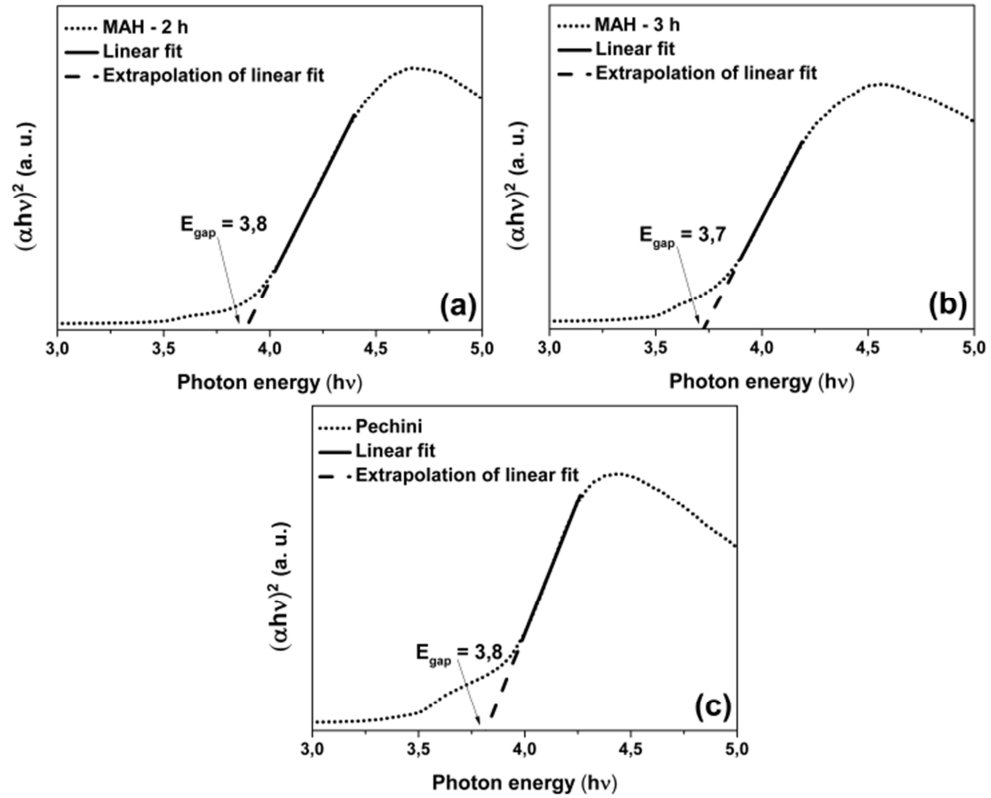


Fig. 5 Optical band gaps determined by the Tauc plots for the LiNbO_3 synthesized via the MAH method for 2 h (a) and 3 h (b) and the Pechini (c) method.

For the LiNbO_3 synthesized using the Pechini method the band gap was estimated at 3.8 eV (Fig. 4c). The values are consistent with the well know band gap of 3.7 eV estimated from optical measurements for the ferroelectric phase (DHAR; MANSINGH, 1990; THIERFELDER et al., 2010). The results are also in good agreement with the results described by Fakhri et al. (2015), which estimated band gaps between 3.65-3.97 eV for nanophotonic LiNbO_3 .

Conclusions

Pure LiNbO_3 phase nanoparticles were successfully and efficiently synthesized using the proposed microwave-hydrothermal method under a mild temperature ($260\text{ }^\circ\text{C}$) and very short times (2 h and 3 h). This method can promote tremendous time and energy saving when compared to the conventional hydrothermal synthesis methods for pure LiNbO_3 . The XRD, Raman and morphology studies confirm that nanoparticles of ferroelectric phase can be obtained by the MAH method with uniform shapes and sizes in just 2 h. Comparing both MAH and Pechini methods, the crystalline structure and optical properties are similar, although the MAH nanoparticles are greatly smaller and more uniform in shape and size. It is important to mention that currently there are ongoing works to study the use of these nanoparticles with photocatalysis and lead-free piezoelectric sensors, since the nanostructures synthesized via the proposed method are reproducible and can be obtained with less effort in comparison to conventional hydrothermal and Pechini methods.

Acknowledgements

The authors gratefully acknowledge the financial support of CNPq, process 482251/2013-1, CAPES, and FAPERGS, process PQG 2013 002049-2551/13-2-1, and the Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração (CBMM) for the donation of Nb_2O_5 .

4. ARTIGO 2

Artigo formatado segundo as normas do periódico *Dalton Transactions*, disponível em <http://www.rsc.org/journals-books-databases/journal-authors-reviewers/prepare-your-article/> (23/11/2015).

A Fast and Simple Microwave-Induced Combustion Route to LiNbO₃

V.G. Deon^a, M. F. Mesko^b, N. L. V. Carreño^a

^{d.} *Engenharia de Materiais, CDTec, UFPel - Universidade Federal de Pelotas, 96010-000, Pelotas, RS, Brazil.*

^{e.} *Centro de Ciências Químicas, Farmaceuticas e de Alimentos, UFPel - Universidade Federal de Pelotas, 96010-610, Pelotas, RS, Brazil.*

Lithium niobate (LiNbO₃) is an important ferroelectric material with a wide-range of applications. A simple and fast microwave induced combustion method for the direct synthesis of LiNbO₃ was proposed in this work. The X-Ray powder diffraction studies showed that pure Li-Nb-O phases such as LiNbO₃ and Li₃NbO₄, or mixtures of both, can be successfully synthesized. Compared to the conventional combustion methods the times of synthesis are tremendously shorter, resulting in great time and energy savings. In relation to the previous work using an similar method, is possible to

1 Introduction

Lithium niobate (LiNbO₃) is a ferroelectric material with excellent piezoelectric and non-linear optical properties (FAN; LEI; SUN, 2014; MOHANTY et al., 2012). Its versatility allows a wide-range of applications such as ultrasonic transducers and sensors (WANG; XU; GU, 2015b), high voltage sensors (PATEL et al., 2014), electro-optics and photonic devices (OESTERLING et al., 2015), bio-inspired glucose sensors (CAI et al., 2014) and lithium ion batteries (FAN; LEI; SUN, 2014). In order to obtain this material, several methods including sol-gel (PITCHER; HE; BIANCONI, 2005), polymeric precursors (SIMÕES et al., 2003), mechanochemical synthesis (KHALAMEIDA et al., 2014), reactive molten salt (KAMALI; FRAY, 2014), high energy ball milling (KAR et al., 2013), co-precipitation (PRAKASH; BUDDHUDU, 2012), hydrothermal (MOHANTY et al., 2012), combustion (AGUAS; PARKIN, 2001; KUO et al., 2012; LIU; XUE; LUO,

2006; LIU; XUE, 2007), and microwave-induced combustion (FAN; LEI; SUN, 2014) can be used. The combustion methods have been developed for the synthesis of LiNbO_3 with appropriate chemical composition and homogeneity (KUO et al., 2012; LIU; XUE, 2007). A combustion synthesis consists of igniting a mixture of desired metal salts and an organic fuel, resulting in a self-sustained and rapid reaction that can reach temperatures as high as 1500 °C allowing the use of lower temperatures during the calcination steps (LIU; XUE; LUO, 2006) and relatively short synthesis times (LIU; XUE, 2007).

The performance and characteristics of the conventional combustion methods can be improved by the employment of microwave radiation. Several works have been reported the synthesis of nanomaterials using a combustion induced by microwaves such as ZnO (KOOTI; SEDEH, 2012), calcium phosphate nanowhiskers (JALOTA; TAS; BHADURI, 2004), nanocrystalline yttria (MANGALARAJA et al., 2009), and titanium alumides (JOKISAARI; BHADURI; BHADURI, 2005). These methods described as used fuels urea, citric acid and glycine. Recently, Fan, Lei and Sun (FAN; LEI; SUN, 2014) developed a microwave-induced combustion synthesis (MICS) for the direct production of LiNbO_3 , which resulted in nano-composites with porous structure in few minutes for application in lithium-ion batteries. However, despite the advantages in time and overall quality of the material obtained, the Li-Nb-O precursor used for the combustion was prepared by a sol-gel method, which required a number of time consuming steps. In addition, this method uses reactants with relatively high costs.

In the current work the authors developed a simple and fast microwave induced combustion method to directly synthesize LiNbO_3 powder. This method

employs simple reactants and requires only a few simple steps for the precursor preparation. The synthesized products were characterized by X-ray diffraction (XRD) to identify the obtained materials.

2. Materials and Methods

Optical grade niobium oxide (Nb_2O_5) was generously donated by the Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração (CBMM). Lithium hydroxide monohydrated ($\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$), lithium carbonate (Li_2CO_3), microcrystalline cellulose, and granulated paraffin were purchased from Synth. The microcrystalline cellulose and paraffin were used as fuel either pure or in combination. The paraffin granules were reduced to a fine powder through grinding in liquid nitrogen using a mortar and pestle. Ammonium nitrate (NH_4NO_3) solution ($6 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$), which was used as a combustion igniter was prepared by dissolving the solid reagent in water. All reactants were ACS grade or superior and were used without any further purification.

The samples (precursors for the syntheses) were prepared as indicated in the Table 1. The mixing steps were performed in a low energy ball mill using about 50 g of Al_2O_3 spheres with average diameter of 5 mm.

The LiNbO_3 synthesis via the MICS method started by placing 800mg of each sample on polyethylene (PE) films ($8 \times 8 \text{ cm}$), which were wrapped as small packets and sealed by heating. The packets were placed in quartz holders for combustion over small pieces of paper filter with 50 μL of the $6 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ NH_4NO_3 solution. These holders were transferred to the interior of quartz vessels (XQ80, Anton Paar, Austria). After closed, the vessels were pressurized with oxygen (2 MPa – 20 bar) and placed in a microwave oven (Multiwave 3000, Anton Paar,

Austria). The samples were irradiated for about 5-10 s at 1400 W only to ignite the combustions. After stop the irradiation, the combustions were self-sustained. The internal pressure was relieved after a cooling step of 10 min. The samples were collected and stored for characterization.

Table 1 The conditions and preparation for the MIAC synthesis samples

Sample	Li source	Nb source	Li:Nb ratio (mols)	Fuel	(Li:Nb):fuel ratio (w/w)	Mixing method
1	Li ₂ CO ₃	Nb ₂ O ₅	4:1	cellulose (50%) paraffin (50%)	1:1	Nb ₂ O ₅ + Li ₂ CO ₃ : 30 min (ball milling) (Nb ₂ O ₅ + Li ₂ CO ₃) + cellulose: 15 min (ball milling) (Nb ₂ O ₅ + Li ₂ CO ₃ + cellulose) + paraffin: 15 min (mortar and pestle)
2	Li ₂ CO ₃	Nb ₂ O ₅	2:1	cellulose (50%) paraffin (50%)	1:1	Nb ₂ O ₅ + Li ₂ CO ₃ : 30 min (ball milling) (Nb ₂ O ₅ + Li ₂ CO ₃) + cellulose: 15 min (ball milling) (Nb ₂ O ₅ + Li ₂ CO ₃ + cellulose) + paraffin: 15 min (mortar and pestle)
3	Li ₂ CO ₃	Nb ₂ O ₅	1:1	cellulose (50%) paraffin (50%)	1:1	Nb ₂ O ₅ + Li ₂ CO ₃ : 30 min (ball milling) (Nb ₂ O ₅ + Li ₂ CO ₃) + cellulose: 15 min (ball milling) (Nb ₂ O ₅ + Li ₂ CO ₃ + cellulose) + paraffin: 15 min (mortar and pestle)
4	LiOH.H ₂ O	Nb ₂ O ₅	2:1	cellulose (50%) paraffin (50%)	1:1	Nb ₂ O ₅ + Li ₂ CO ₃ : 30 min (ball milling) (Nb ₂ O ₅ + Li ₂ CO ₃) + cellulose: 15 min (ball milling) (Nb ₂ O ₅ + Li ₂ CO ₃ + cellulose) + paraffin: 15 min (mortar and pestle)
5	LiOH.H ₂ O	Nb ₂ O ₅	1:1	cellulose (50%) paraffin (50%)	1:1	Nb ₂ O ₅ + Li ₂ CO ₃ : 30 min (ball milling) (Nb ₂ O ₅ + Li ₂ CO ₃) + cellulose: 15 min (ball milling) (Nb ₂ O ₅ + Li ₂ CO ₃ + cellulose) + paraffin: 15 min (mortar and pestle)
6	Li ₂ CO ₃	Nb ₂ O ₅	1:1	cellulose (100%)	1:1	Nb ₂ O ₅ + Li ₂ CO ₃ : 1 h (ball milling) (Nb ₂ O ₅ + Li ₂ CO ₃) + Fuel: 30 min (ball milling) Sieving (35 mesh sieve)
7	Li ₂ CO ₃	Nb ₂ O ₅	1:1	cellulose (70%) paraffin (25%)	1:1	Nb ₂ O ₅ + Li ₂ CO ₃ : 1 h (ball milling) (Nb ₂ O ₅ + Li ₂ CO ₃) + Fuel: 30 min (ball milling) Sieving (35 mesh sieve)
8	LiOH.H ₂ O	Nb ₂ O ₅	1:1	cellulose (100%)	1:1	Nb ₂ O ₅ + Li ₂ CO ₃ : 1 h (ball milling) (Nb ₂ O ₅ + Li ₂ CO ₃) + Fuel: 30 min (ball milling) Sieving (35 mesh sieve)
9	LiOH.H ₂ O	Nb ₂ O ₅	1:1	cellulose (70%) paraffin (25%)	1:1	Nb ₂ O ₅ + Li ₂ CO ₃ : 1 h (ball milling) (Nb ₂ O ₅ + Li ₂ CO ₃) + Fuel: 30 min (ball milling) Sieving (35 mesh sieve)

The as-synthesized materials were visually inspected and photographed (Fig. 1) to observe the overall appearance and evaluate the quality of the combustions.

The X-ray diffraction (XRD) patterns of the samples were obtained using a X-ray powder diffractometer (XRD-6000, Shimadzu, Japan) using $\text{CuK}\alpha$ radiation ($\lambda=1.5418 \text{ \AA}$) with 2θ angles scanned from 10° to 80° . The patterns were compared with the files JCPDS #85-2456 for LiNbO_3 , JCPDS #75-0902 for Li_3NbO_4 , and JCPDS #75-2154 for LiNb_3O_8 . The average crystallite sizes were calculated using the Scherrer's equation (KAMALI; FRAY, 2014).

3. Results and discussion

From the experiments, it was observed good combustion for all the samples analysed, although some of them (1 to 5) had poor combustion and were repeated. This poor performance was attributed to a high agglomeration after the addition of paraffin to the precursor mixture, which probably reduced the surface areas affecting the combustion. The samples 6 to 9, which maintained a very good powder character, resulted in good and intense combustions. It was also observed that the good combustions promoted a great reduction of volume on the final materials. These samples also resulted in hard and agglomerated structures with glossy aspect, as showed in the Fig. 1. The combustion times for the samples 1 to 5 were between 40 s to 1 min. The samples 6 to 9, prepared with no, or reduce, amounts of paraffin showed more intense and faster combustions. The combustion times for these samples were around 20s.

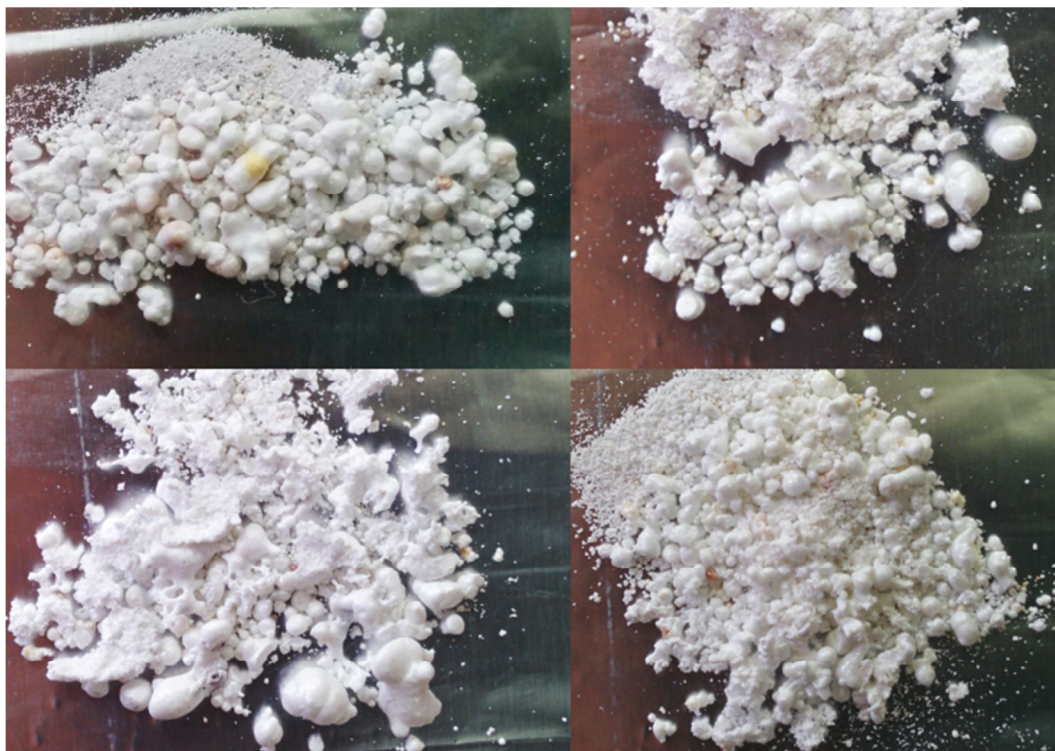


Fig. 2 Photographs of the as-synthesized samples 6 to 9.

The diffraction peaks of the samples synthesized by the MICS method are shown in the Fig. 2. All the patterns can be assigned to Li-Nb-O phases with no presence of starting materials (niobium and lithium sources). As can be observed, only the samples 6 and 7 can be assigned as a LiNbO_3 (JCPDS #85-2456) phase, which is the rhombohedral ferroelectric phase. The other samples are assigned to mixtures of Li-Nb-O phases, which are LiNbO_3 , Li_3NbO_4 (JCPDS #75-0902), and LiNb_3O_8 (JCPDS #75-2154). The LiNbO_3 phase in the samples 3, 5, 6, 7, 8, and 9 can be also assigned as the rhombohedral ferroelectric. The samples 1, 2 and 4 were mainly assigned to the Li_3NbO_4 phase with traces of LiNbO_3 and LiNb_3O_8 . These results agree with Kuo et al. (2012), which described that excess of lithium leads to the crystallization of a lithium-rich phase (Li_3NbO_4). This is also supported by the results of the samples 3, 6, and 7 (LiNbO_3), which were prepared using stoichiometric amounts of Li and Nb (Li:Nb ratio 1:1)

showing significant lower presence of the Li_3NbO_4 than the other with higher ratios. The presence of LiNb_3O_8 is also observed in the previous work of microwave-induced combustion synthesis of LiNbO_3 .

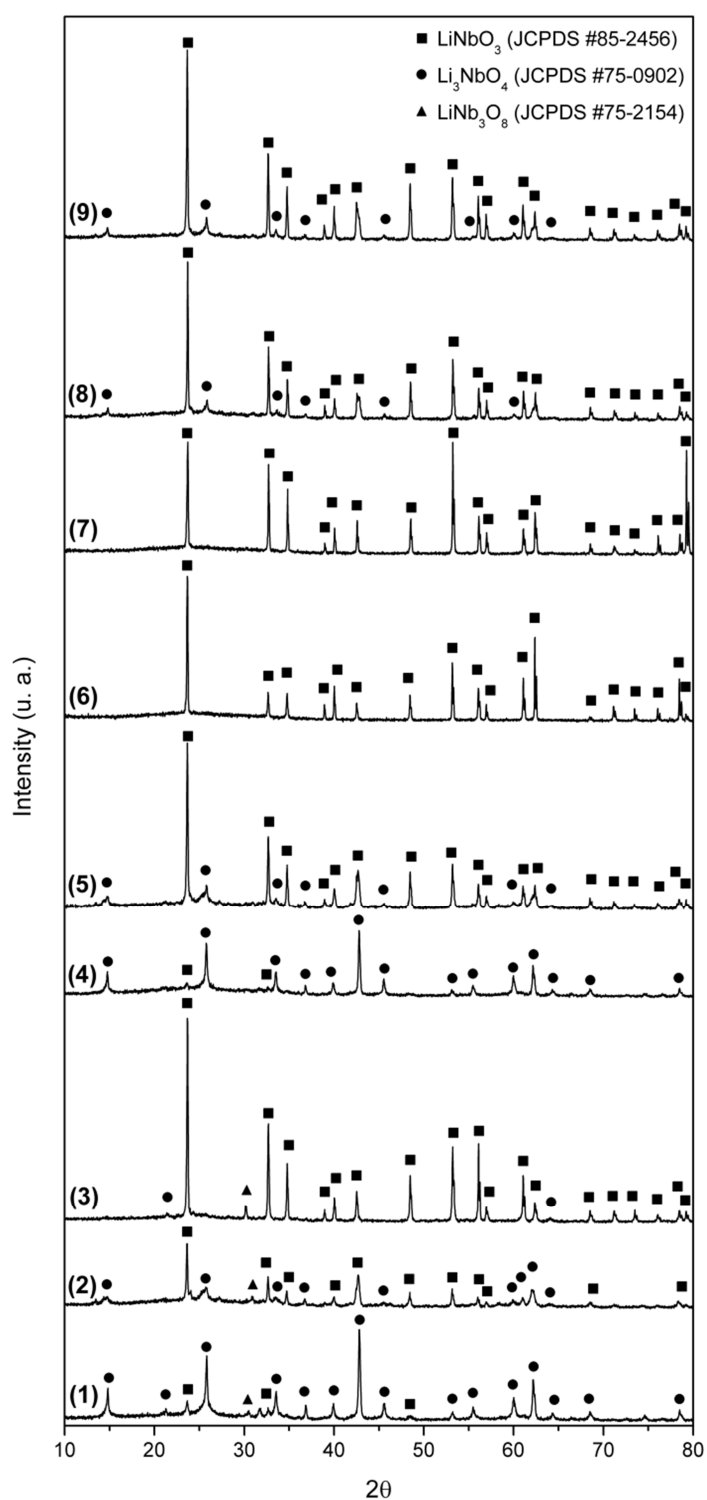


Fig. 3 X-Ray powder diffraction patterns of the samples synthesized via MICS.

Comparing the sources of lithium, it was possible to observe that the samples prepared with $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ had a greater inclination to yield Li_3NbO_4 than the materials synthesized using Li_2CO_3 as lithium source. Kuo et al. (Kuo et al., 2012) also described that the lithium content required to stabilize a pure LiNbO_3 phase is in the range of 40-43 %, determined from conventional combustion syntheses. This may indicate that $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ is a source that offers better reactivity and higher Li availability than the Li_2CO_3 source, although leading to the formation of secondary phase. To avoid the formation of secondary phases, an optimized amount of $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ below the stoichiometric and between 40-43% could be used.

The average crystallite sizes of the LiNbO_3 were estimated for the samples 3, 5, 6, 7, 8, and 9, which showed good crystallization for this phase, despite the presence of secondary phases in some of them. The average crystallites were 55 nm, 49 nm, 54 nm, 49 nm, 61 nm, and 53 nm, respectively, which can be assumed as uniform. In this sense, it appears that the method.

Conclusions

Pure LiNbO_3 phase were successfully and efficiently synthesized using the proposed microwave-induced combustion method under very short times (20 s to 1 min). This method is promising and can promote tremendous time and energy savings when compared to the conventional combustion methods and previous work on microwave-induced combustion synthesis of LiNbO_3 . The XRD results confirm that the rhombohedral ferroelectric phase can be obtained by this simple and fast method.

Acknowledgements

The authors gratefully acknowledge the financial support of CNPq, process 482251/2013-1, CAPES, and FAPERGS, process PQG 2013 002049-2551/13-2-1, and the Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração (CBMM) for the donation of Nb₂O₅.

5. CONSIDERAÇÕES FINAIS E TRABALHOS FUTUROS

Métodos de síntese hidrotérmica e por combustão assistidos por radiação micro-ondas foram eficientemente desenvolvidos para a produção de LiNbO_3 .

O método SHM promoveu a formação de nanopartículas de LiNbO_3 com tamanho médio de 41 nm e morfologia uniforme em apenas 2 h de reação, o que significa grande redução de tempo e consumo energético em relação aos métodos hidrotérmicos convencionais descritos até o momento. Além disso, representa grande simplicidade e superioridade quando comparado ao tradicional método de Pechini na produção de material uniforme e nanométrico.

O método SCIM proposto demonstrou-se mais simples e rápido que o previamente descrito para LiNbO_3 , resultando na formação deste material em tempos extremamente curtos situados entre 20 s e 30 s.

Por fim, é importante destacar que aplicação do processo SHM para a síntese direta de LiNbO_3 sobre substrato de fibra de carbono para aplicações piezoelétricas e fotocatalíticas esta em fase de desenvolvimento. Além disso, o material obtido pelo método SCIM está em fase de aprimoramento e caracterização.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AFANASIEV, P. Synthesis of microcrystalline LiNbO_3 in molten nitrate. **Materials Letters**, v. 34, n. March, p. 253–256, 1998.

AGUAS, M. D.; PARKIN, I. P. Combined combustion sol-gel synthesis of LiNbO_3 , LiTaO_3 , NaNbO_3 . **Journal of Materials Science Letters**, v. 20, p. 57 – 58, 2001.

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

BARTASYTE, A. et al. Identification of LiNbO_3 , LiNbO_3O and LiNbO_3 phases in thin films synthesized with different deposition techniques by means of XRD and Raman spectroscopy. **Journal of physics: Condensed matter**, v. 25, n. 20, p. 205901, 2013.

BHATT, R. et al. Urbach tail and bandgap analysis in near stoichiometric LiNbO_3 crystals. **Physica Status Solidi (A) Applications and Materials Science**, v. 209, n. 1, p. 176–180, 2012.

CAI, B. et al. Bio-inspired Formation of Mesoporous LiNbO_3 Nanotubes and Application for Glucose Biosensor. **Electrochimica Acta**, v. 147, p. 176–182, 2014.

CAMARGO, E. R.; KAKIHANA, M. Low temperature synthesis of lithium niobate powders based on water-soluble niobium malato complexes. **Solid State Ionics**, v. 151, n. 1-4, p. 413–418, 2002.

DHAR, A.; MANSINGH, A. Optical properties of reduced lithium niobate single crystals. **Journal of Applied Physics**, v. 68, n. 11, p. 5804–5809, 1990.

FAKHRI, M. A. et al. Optical investigation of nanophotonic lithium niobate-based optical waveguide. **Applied Physics B**, 2015.

FAN, Q.; LEI, L.; SUN, Y. Facile synthesis of a 3D-porous LiNbO_3 nanocomposite as a novel electrode material for lithium ion batteries. **Nanoscale**, v. 6, n. 13, p. 7188–7192, 2014.

FLORES, É. M. M. et al. Sample preparation techniques based on combustion reactions

in closed vessels — A brief overview and recent applications. **Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy**, v. 62, n. 9, p. 1051–1064, 2007.

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

HOSEINPUR, A. et al. On the formation of Mo₂C nanocrystals by a novel system through microwave assisted combustion synthesis. **Materials Characterization**, v. 108, p. 79–84, 2015.

JALOTA, S.; TAS, A. C.; BHADURI, S. B. Microwave-assisted synthesis of calcium phosphate nanowhiskers. **Journal of Materials Research**, v. 19, n. 06, p. 1876–1881, 2004.

JCPDS. **#85-2456**, [s.d.].

JCPDS. **#75-0902**, [s.d.].

JCPDS. **#75-2154**, [s.d.].

JOKISAARI, J. R.; BHADURI, S.; BHADURI, S. B. Microwave activated combustion synthesis of titanium aluminides. **Materials Science and Engineering A**, v. 394, n. 1-2, p. 385–392, 2005.

KAMALI, A. R.; FRAY, D. J. Preparation of lithium niobate particles via reactive molten salt synthesis method. **Ceramics International**, v. 40, n. 1, p. 1835–1841, 2014.

KAR, S. et al. Preparation of Lithium Niobate Nanoparticles by High Energy Ball Milling and their Characterization. **Universal Journal of Materials Science**, v. 1, n. 2, p. 18–24, 2013.

KHALAMEIDA, S. et al. Preparation of nano-dispersed lithium niobate by mechanochemical route. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 115, n. 1, p. 579–586, 2014.

KITCHEN, H. J. et al. Modern microwave methods in solid-state inorganic materials chemistry: From fundamentals to manufacturing. **Chemical Reviews**, v. 114, n. 2, p. 1170–1206, 2014.

KOOTI, M.; SEDEH, A. N. Microwave-assisted combustion synthesis of ZnO nanoparticles. **Journal of Chemistry**, v. 2013, 2012.

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, 2012.

LI, B.; HAKUTA, Y.; HAYASHI, H. Hydrothermal synthesis of KNbO₃ powders in supercritical water and its nonlinear optical properties. **Journal of Supercritical Fluids**, v. 35, n. 3, p. 254–259, 2005.

LIANG, S. et al. A novel solution-phase approach to nanocrystalline niobates: selective syntheses of Sr_{0.4}H_{1.2}Nb₂O₆·H₂O nanopolyhedrons and SrNb₂O₆ nanorods photocatalysts. **Chemical communications (Cambridge, England)**, v. 46, n. 9, p. 1446–1448, 2010.

LIU, M.; XUE, D. A solvothermal route to crystalline lithium niobate. **Materials Letters**, v. 59, n. 23, p. 2908–2910, 2005.

LIU, M.; XUE, D. An efficient approach for the direct synthesis of lithium niobate powders. **Solid State Ionics**, v. 177, p. 275–280, 2006.

LIU, M.; XUE, D. Effect of heating rate on the crystal composition of ferroelectric lithium niobate crystallites. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 427, n. 1-2, p. 256–259, 2007.

LIU, M.; XUE, D.; LI, K. Soft-chemistry synthesis of LiNbO₃ crystallites. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 449, n. 1-2, p. 28–31, 2008.

LIU, M.; XUE, D.; LUO, C. Facile synthesis of lithium niobate squares by a combustion route. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 89, n. 200322, p. 1551–1556, 2006.

MANGALARAJA, R. V. et al. Microwave assisted combustion synthesis of nanocrystalline yttria and its powder characteristics. **Powder Technology**, v. 191, n. 3, p. 309–314, 2009.

MEGAW, H. D. A note on the structure of lithium niobate, LiNbO₃. **Acta**

Crystallographica Section A: Crystal Physics, Diffraction, Theoretical and General Crystallography, v. 24, p. 583–588, 1968.

MELLO, P. A. et al. Plasma-based determination of inorganic contaminants in waste of electric and electronic equipment after microwave-induced combustion. **Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy**, v. 105, p. 95–102, 2015.

MESKO, M. F. et al. Digestion of biological materials using the microwave-assisted sample combustion technique. **Microchemical Journal**, v. 82, n. 2, p. 183–188, 2006.

MOHANTY, D. et al. Synthesis and piezoelectric response of cubic and spherical LiNbO₃ nanocrystals. **RSC Advances**, v. 2, n. 5, p. 1913–1916, 2012.

NIEDERBERGER, M. et al. A general soft-chemistry route to perovskites and related materials: Synthesis of BaTiO₃, BaZrO₃, and LiNbO₃ nanoparticles. **Angewandte Chemie**, v. 43, n. 17, p. 2270–2273, 2004.

OESTERLING, L. et al. Development of photon pair sources using periodically poled lithium niobate waveguide technology and fiber optic components. **Journal of Modern Optics**, p. 1–10, 2015.

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, 2012.

PATEL, N. et al. Acoustically determined linear piezoelectric response of lithium niobate up to 1100 V. **Applied Physics Letters**, v. 104, n. 16, p. 163509, 2014.

PAULA, A. J. et al. Synthesis of KNbO₃ nanostructures by a microwave assisted hydrothermal method. **Materials Letters**, v. 62, n. 17-18, p. 2581–2584, 2008a.

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

PEREIRA, L. S. F. et al. Evaluation of nitrates as igniters for microwave-induced combustion: understanding the mechanism of ignition. **RSC Adv.**, v. 5, n. 13, p. 9532–9538, 2014.

PITCHER, M. W.; HE, Y.; BIANCONI, P. A. Facile in situ synthesis of oriented LiNbO₃ single crystals in a polymer matrix. **Materials Chemistry and Physics**, v. 90, n. 1, p. 57–61, 2005.

PRAKASH, B. J.; BUDDHUDU, S. Synthesis and analysis of LiNbO₃ ceramic powders by co-precipitation method. **Indian Journal of Pure & Applied Physics**, v. 50, p. 320–324, 2012.

PYRZ, W. D.; BUTTREY, D. J. Particle size determination using TEM: A discussion of image acquisition and analysis for the novice microscopist. **Langmuir**, v. 24, n. 20, p. 11350–11360, 2008.

QIN, B. et al. Study on Microwave-assisted Hydrothermal Synthesis and the Properties of KNbO₃ Powders. **Journal of Inorganic Materials**, v. 26, n. 8, p. 892–896, 2011a.

QIN, B. et al. Study on Microwave-assisted Hydrothermal Synthesis and the Properties of KNbO₃ Powders. **Journal of Inorganic Materials**, v. 26, n. 8, p. 892–896, set. 2011b.

REPELIN, Y. et al. Raman spectroscopy of lithium niobate and lithium tantalate . Force field calculations. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, v. 60, n. 6, p. 819–825, 1999.

SAMUEL, V. et al. A novel technique to prepare LiNbO₃ at low temperature. **Materials Letters**, v. 61, p. 765–766, 2007.

SANTULLI, A. C. et al. Synthesis of single-crystalline one-dimensional LiNbO₃ nanowires. **CrystEngComm**, v. 12, p. 2675–2678, 2010.

SIMÕES, A. Z. et al. LiNbO₃ thin films prepared through polymeric precursor method. **Materials Letters**, v. 57, n. 15, p. 2333–2339, 2003.

SOUZA, L. A. et al. Artigo. **Quimica Nova**, v. 25, n. 6B, p. 1067–1073, 2002.

SUCHANEK, W. L.; RIMAN, R. E. Hydrothermal Synthesis of Advanced Ceramic Powders. **Advances in Science and Technology**, v. 45, p. 184–193, 2006.

TEIXEIRA, G. F. et al. Photoluminescence in NaNbO_3 particles and films. **Materials Letters**, v. 139, p. 443–446, 2015.

THIERFELDER, C. et al. Do we know the band gap of lithium niobate? **Physica Status Solidi (C)**, v. 7, n. 2, p. 362–365, 2010.

WANG, Z.; XU, Y.; GU, Y. Lithium niobate ultrasonic transducer design for Enhanced Oil Recovery. **Ultrasonics Sonochemistry**, v. 27, p. 171–177, 2015a.

WANG, Z.; XU, Y.; GU, Y. A light lithium niobate transducer design and ultrasonic de-icing research for aircraft wing. **Energy**, v. 87, p. 173–181, 2015b.

WEIS, R.; GAYLORD, T. Lithium Niobate: Summary of Physical Properties and Crystal Structure R. **Applied Physics A: Materials Science & Processing**, v. 37, p. 191–203, 1985.

WU, W. et al. A new approach to the preparation of microcrystalline ZnNb_2O_6 photocatalysts via a water-soluble niobium-citrate-peroxo compound. **Solid State Sciences**, v. 13, n. 11, p. 2019–2023, 2011.

XUE, D.; KITAMURA, K. Crystal Structure and Ferroelectricity of Lithium Niobate Crystals. **Ferroelectrics**, v. 297, n. 1, p. 19–27, 2003.

YAO, S. et al. Synthesis of stoichiometric LiNbO_3 nanopowder through a wet chemical method. **Crystal Research and Technology**, v. 44, n. 11, p. 1235–1240, 2009.

YOSHIMURA, M.; BYRAPPA, K. Hydrothermal processing of materials: Past, present and future. **Journal of Materials Science**, v. 43, n. 7, p. 2085–2103, 2008.

YU, J.; LIU, X. Hydrothermal synthesis and characterization of LiNbO_3 crystal. **Materials Letters**, v. 61, n. 2, p. 355–358, 2007.

ZENG, H. C.; TUNG, S. K. Synthesis of Lithium Niobate Gels Using a Metal Alkoxide-Metal Nitrate Precursor. **Chemistry of Materials**, v. 8, n. 11, p. 2667–2672, jun. 1996.

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, 2011.

ZHU, Y. J.; CHEN, F. Microwave-assisted preparation of inorganic nanostructures in liquid phase. **Chemical Reviews**, v. 114, n. 12, p. 6462–6555, 2014.

ZIELIŃSKA, B.; BOROWIAK-PALEN, E.; KALENZUK, R. J. Preparation and characterization of lithium niobate as a novel photocatalyst in hydrogen generation. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, v. 69, n. 1, p. 236–242, 2008.