

Análise estrutural e morfológica de ferrita NiFe_2O_4 dopada com cromo

A. C. F. M. Costa^{1*}, K. M. S. Viana², E. J. Miola³;

S. G. Antônio³, C. O. Paiva-Santos⁴, R. H. G. A. Kiminami⁵

¹Unidade Acadêmica de Engenharia de Materiais – Universidade Federal de Campina Grande,
Av. Aprígio Veloso, 882, 58109-970, Campina Grande – PB, Brasil.

²Escola de Ciências e Tecnologia – Universidade Federal do Rio Grande do Norte,
Campus Universitário Lagoa Nova, Caixa Postal 1524, CEP 59072-970, Natal – RN, Brasil.

³Departamento de Física – Universidade Federal de São Carlos, 13565-905, São Carlos – SP, Brasil.

⁴Departamento de Físico-Química/ Instituto de Química – Universidade Estadual Paulista, 14800-900, Araraquara – SP, Brasil.

⁵Departamento de Engenharia de Materiais – Universidade Federal de São Carlos, 13565-905, São Carlos – SP, Brasil

(Recebido em 16/08/2010; revisado em 21/09/2010; aceito em 09/12/2010)

(Todas as informações contidas neste artigo são de responsabilidade dos autores)

Resumo:

Este trabalho tem como objetivo avaliar o efeito da substituição de íons Fe^{3+} por íons Cr^{3+} na rede espinélio de pós de ferrita de níquel preparados por reação de combustão. Ferrita de níquel com composição nominal $\text{NiFe}_{2-x}\text{Cr}_x\text{O}_4$ ($x = 0,0; 0,5; 1,0$ e $1,5$ mol de cromo) foram sintetizadas por reação de combustão usando uréia como combustível. Os pós resultantes foram caracterizados por difração de raios-X (DRX), adsorção de nitrogênio (BET), microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia de Mossbauer (^{57}Fe Mossbauer spectra). Os resultados mostram que a substituição de Fe^{3+} por Cr^{3+} , aumentou o grau de cristalinidade da fase e reduziu a área superficial, conseqüentemente aumentou o tamanho da partícula. Os espectros Mossbauer das amostras também confirmam a distribuição do tamanho de partículas através das propriedades magnéticas. A análise dos espectros dá uma estimativa das partículas superparamagnéticas e ferromagnéticas em cada amostra para várias concentrações de cromo.

Palavras-chave: Ferrita de níquel, reação de combustão, partículas nanométricas.

Abstract:

This paper reports on the effect of the substitution of Fe^{3+} for Cr^{3+} ions in the spinel lattice of the powders was investigated. Nickel ferrite powders with a $\text{NiFe}_{2-x}\text{Cr}_x\text{O}_4$ nominal composition ($x = 0.0; 0.5; 1.0$ and 1.5 mol of the chromium) were synthesized by combustion reaction using urea as fuel. The powders resulting were characterized by XRD, nitrogen adsorption by BET, SEM and Mössbauer spectroscopy (^{57}Fe Mössbauer spectra). The results show that the substitution of the Fe^{3+} for Cr^{3+} ions increased the crystalline degree of the phase, reduced the superficial area and consequently increased the particle size. The Mössbauer spectra of the samples also confirm the distribution of the particles size by the magnetic properties. Analyze of the spectra Mössbauer gives an estimate of the superparamagnetic and ferromagnetic particles behavior in each sample for several chromium concentrations.

Keywords: Nickel ferrite; combustion reaction; particle nanosized.

1. Introdução

As ferritas de níquel são materiais cerâmicos ferromagnéticos com estrutura cristalina cúbica do tipo espinélio inverso, pertencente ao grupo espacial $\text{Fd}\bar{3}m$, cuja composição química é formada por uma solução sólida dos óxidos de NiO e Fe_2O_3 [1]

As propriedades elétricas e magnéticas específicas desejáveis nestes materiais dependem, em grande parte, das

características originais dos pós utilizados (morfologia, tamanho médio e distribuição do tamanho das partículas, grau de desaglomeração, etc.), as quais influenciam a densificação (retração máxima do corpo-de-prova devido a eliminação da porosidade) e microestrutura do produto final. E essas propriedades dependem também do estado de oxidação e distribuição dos cátions nos sítios tetraédricos (A) e octaédricos (B) na rede cristalina [2,3].

Assim, distintas propriedades físico-químicas podem

*Email: anacristina@dema.ufcg.edu.br (A. C. F. M. Costa)

surgir, o que possibilita a um grande conjunto de aplicações tecnológicas, tais como: catalisadores heterogêneos em processos químicos para reação de deslocamento de vapor de água e oxidação seletiva de CO [4,5], absorvedores de radiação eletromagnética (MARE) para diferentes faixas de frequência [6,7], pigmentos [8], ferrofluidos [9] e marcadores magnéticos [10].

A ferrita de NiFe_2O_4 , assim como a maioria dos materiais cerâmicos é obtida industrialmente pelo método convencional de preparação de pós cerâmicos por meio de reação no estado sólido de óxidos e carbonatos. Porém, nas últimas décadas um grande número de pesquisadores, nas áreas da física, química e ciência dos materiais vêm utilizando técnica de processamento por síntese química via úmida visando à melhoria das propriedades eletromagnéticas das ferritas. Muitos são os processos de sínteses utilizados, e entre os vários podemos citar a co-precipitação [11], síntese hidrotérmica [12], sol-gel [13], e reação de combustão [14, 15]. Entre os vários métodos a síntese por reação de combustão destaca-se como um método alternativo e bastante promissor para a preparação de pós nanométricos, monofásicos, cristalinos e com possibilidade de produção em grande escala, ou seja, 100g por batelada [16].

Neste contexto, este trabalho tem como objetivo a sintetização por reação de combustão de ferritas de níquel dopada com íons cromo ($\text{NiFe}_{2-x}\text{Cr}_x\text{O}_4$), bem como avaliar o efeito da substituição dos íons de Fe^{3+} por íons de Cr^{3+} na morfologia e estrutura das amostras sintetizadas.

2. Materiais e Métodos

Os materiais utilizados para a obtenção dos pós por reação de combustão, da fase espinélio $\text{NiFe}_{2-x}\text{Cr}_x\text{O}_4$ onde $x = 0,0; 0,5; 1,0$ e $1,5$ mol de cromo, foram: uréia - $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ (Synth); nitrato de níquel - $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Aldrich); nitrato de cromo - $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (Aldrich); e nitrato de ferro - $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (Merck), todos de alta pureza.

O processo de síntese por reação de combustão envolveu a combustão de uma mistura contendo íons metálicos Ni^{2+} , Fe^{3+} e Cr^{3+} , como reagentes oxidantes (nitratos) e uréia como agente redutor (combustível). Para as sínteses utilizou-se um becker do tipo pirex como recipiente.

A composição estequiométrica para cada sistema contendo nitratos e uréia foi determinada baseada nas valências dos elementos reativos de modo a favorecer a relação entre as quantidades de oxidante e de combustível, com base na estequiometria preestabelecida dos íons metálicos para formar a fase de interesse, usando-se os conceitos da química dos propelentes [17]. Carbono, hidrogênio, ferro, níquel e cromo foram considerados como elementos redutores com as correspondentes valências de 4^+ , 1^+ , 3^+ , 2^+ e 3^+ , respectivamente. O oxigênio foi considerado como elemento oxidante com valência de 2^- , enquanto o nitrogênio foi considerado como inerte, sendo sua valência considerada zero (0). Foram estudados cinco sistemas designados por C1 (NiFe_2O_4); C2 ($\text{NiFe}_{1,5}\text{Cr}_{0,5}\text{O}_4$); C3 ($\text{NiFe}_{1,0}\text{Cr}_{1,0}\text{O}_4$) e C4 ($\text{NiFe}_{0,5}\text{Cr}_{1,5}\text{O}_4$) de acordo com a

concentração de cromo de 0,0; 0,5; 1,0 e 1,5 mol, respectivamente.

As soluções preparadas de acordo com a composição estequiométrica foram misturadas em um becker pirex e submetidas ao aquecimento diretamente em uma placa quente à temperatura aproximada de 480°C até a auto-ignição ocorrer. As amostras resultantes na estrutura de flocos porosos e de coloração variando do verde claro ao marrom escuro foram peneiradas em malha 200 ($74\ \mu\text{m}$) e submetidas à caracterização por meio das seguintes medidas: determinação das fases formadas, tamanho de cristalito e parâmetro de rede por um difratômetro de raios-X (DRX), (Rotate Anode Rigaku RINT2000, com radiação monocromatizada de cobre por meio de um cristal de grafita curvado).

O método de Rietveld [18] foi aplicado para obter os parâmetros de rede refinados. O programa *dbws9807c* foi usado para os cálculos para determinação do tamanho de cristalito e microdeformação de acordo com o modelo descrito por Paiva-Santos et al. [19]. A função Thompson-Cox-Hastings modificada foi usada para o fitting do perfil [20] e o óxido de cério foi usado como material padrão para fornecer o alargamento instrumental. A área superficial específica foi determinada por adsorção de nitrogênio usando a técnica proposta de BET em um equipamento modelo GEMINI – 2370 Micromeritics. A morfologia e tamanho das partículas foram analisados por meio de um microscópio eletrônico de varredura (MEV) modelo Philips FEG XL20.

Os espectros de Mössbauer do ^{57}Fe foram obtidos a temperatura ambiente usando um modelo de espectrômetro Mössbauer de transmissão com aceleração constante da EG&G. A fonte utilizada foi a de ^{57}Co em matriz de Rh, com atividade nominal de 15 mCi. O desvio isomérico relativo foi medido de uma folha de $\alpha\text{-Fe}$ a temperatura ambiente. Os espectros Mössbauer foram ajustados por um programa de mínimos quadrados.

3. Resultados e Discussão

A Figura 1 ilustra os difratogramas de raios-X das amostras C1, C2, C3 e C4 obtidos por reação de combustão, correspondentes ao sistema $\text{NiFe}_{2-x}\text{Cr}_x\text{O}_4$ com $x = 0,0; 0,5; 1,0$ e $1,5$ mol de cromo, respectivamente.

Pode-se observar também que, as linhas de raios-x para as amostras mostraram considerável redução no alargamento dos picos das reflexões basais e um aumento de 24% no tamanho de cristalito comparando as amostras sem e com dopagem de 1,5 mol de Cr. O tamanho de cristalito calculado a partir do alargamento do pico da reflexão basal de raios-X (d_{311}) por meio da deconvolução do pico de difração secundário do silício policristalino (utilizado como padrão), usando-se a equação de Scherrer [21], foi 6; 23; 23 e 25 nm para os pós das composições C1, C2, C3 e C4, respectivamente.

A Tabela 1 apresenta as características das amostras (área superficial específica (BET), tamanho de partícula calculado a partir da área superficial, tamanho de cristalito e a relação entre $D_{\text{BET}}/D_{\text{DRX}}$) preparados por reação de combustão.

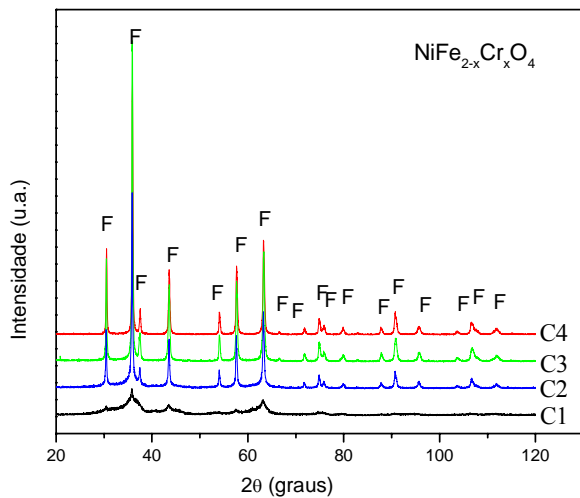


Figura 1: Difratomogramas de raios-X das amostras sintetizadas por reação de combustão

Observa-se que a elevação da concentração de íons Cr^{3+} no sistema $\text{NiFe}_{2-x}\text{Cr}_x\text{O}_4$ causou uma acentuada redução da área superficial específica e conseqüentemente aumentou o tamanho da partícula. Isto pode ser atribuído ao aumento da

temperatura da chama de combustão que provavelmente foi maior com o aumento da concentração de cromo.

Pode-se ainda observar que a relação entre $D_{\text{BET}}/D_{\text{DRX}}$ foi superior a unidade para todas as amostras estudadas. Isto é um indicativo que as partículas são policristalinas, e que a elevação da concentração de cromo no sistema aumenta o número de cristais por partícula.

A Figura 2 ilustra a morfologia das amostras obtida por microscopia eletrônica de varredura (MEV). Pode-se observar que as amostras sem e com 0,5 mol de Cr são formadas por aglomerados na forma de novelos, constituídos por partículas finas ligadas por forças fracas. O aumento da concentração de íons Cr^{3+} para 1,0 e 1,5 mol levou a formação de aglomerados mais densos na forma blocos.

A Figura 3 apresenta os espectros Mössbauer das amostras C1, C3, C2 e C4, respectivamente, a temperatura ambiente, sem aplicação de nenhum campo magnético externo.

Os pontos nos espectros Mössbauer são os dados coletados, as linhas contínuas são os ajustes utilizando sextetos e dubletos. Os sextetos podem ser atribuídos aos íons de Fe^{3+} nos sítios tetraédricos (A) como octaédricos (B) de acordo com os valores de campo hiperfino magnético, enquanto o dubleto representa o comportamento paramagnético

Tabela 1: Área específica e tamanho de partículas do sistema $\text{NiFe}_{2-x}\text{Cr}_x\text{O}_4$, preparados por reação de combustão

Amostras	Área superficial (BET) [m^2/g]	Tamanho de partícula*[nm]	Tamanho de cristalito** [nm]	$D_{\text{BET}}/D_{\text{DRX}}$
C1 – NiFe_2O_4	73,15	15	6	2,5
C2 – $\text{NiFe}_{1,5}\text{Cr}_{0,5}\text{O}_4$	43,29	26	23	1,1
C3 – $\text{NiFe}_{1,0}\text{Cr}_{1,0}\text{O}_4$	21,39	54	23	2,3
C4 – $\text{NiFe}_{0,5}\text{Cr}_{1,5}\text{O}_4$	7,11	161	25	6,4

*Calculado a partir do BET, ** Calculado a partir do refinamento de Rietveld, Densidade teórica = $5,232 \text{ g/cm}^3$.

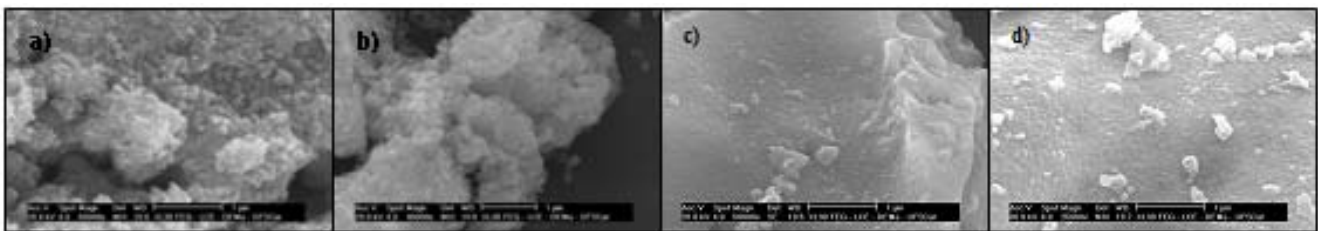


Figura 2: Micrografias obtidas por MEV para as amostras preparadas por reação de combustão: (a) C1 (NiFe_2O_4); (b) C2 ($\text{NiFe}_{1,5}\text{Cr}_{0,5}\text{O}_4$); (c) C3 ($\text{NiFe}_{1,0}\text{Cr}_{1,0}\text{O}_4$) e (d) C4 ($\text{NiFe}_{0,5}\text{Cr}_{1,5}\text{O}_4$)

Correspondentemente, os parâmetros característicos do espectro Mössbauer incluindo os valores de campo hiperfino (H), desvio isomérico (IS), espalhamento quadrupolo (QS) e a área relativa dos subespectros são listados na Tabela 2.

De acordo com resultados, a fase NiFe_2O_4 exibe um estado paramagnético a temperatura ambiente, e a substituição nas fases $\text{NiFe}_{2-x}\text{Cr}_x\text{O}_4$ ($x = 0,5$ e $1,0$) exibem uma estrutura

ferromagnética caracterizada por uma significativa redução no QS ou pelo ordenamento magnético. A substituição da fase $\text{NiFe}_{2-x}\text{Cr}_x\text{O}_4$ ($x = 1,5$) exibe um colapso das seis linhas do espectro ferromagnético.

A amostra de NiFe_2O_4 possui partículas da ordem de 15 nm, constituídas de aproximadamente cristalito de tamanho da ordem de 6 nm. Nestas dimensões, o resultado Mössbauer

é consistente com os artigos reportados na literatura [22] cujos autores reportam que, os materiais constituídos por cristalitos de tamanho inferior a 15 nm têm suas propriedades magnéticas drasticamente alteradas, devido à alta área de superfície, constituindo de domínio magnético de pequeno volume de spins orientados, resultando em tensão na rede.

A presença dos dubletos na amostra NiFe_{2-x}Cr_xO₄ (x = 1,5), com valores (QS) de 0,52 e 1,56 mm/s estão de acordo com os resultados visto na Tabela 2. O tamanho de partícula aumenta com a concentração de Cr, este acréscimo provoca uma desordem magnética, ou seja, o aumento do valor QS comparada ao dubleto na amostra de NiFe₂O₄

4. Conclusões

De acordo com os resultados obtidos podemos concluir que para todas as amostras estudadas houve a formação direta da fase única cristalina cúbica espinélio NiFe_{2-x}Cr_xO₄. O aumento da concentração de cromo favoreceu a uma diminuição da área superficial e conseqüentemente um aumento acentuado no tamanho de partícula calculado a partir da área superficial. A relação DBET/DDRX mostrou que para todos os sistemas as partículas são policristalinas. A partir das micrografias observamos a formação de aglomerados com morfologia irregular e um aspecto poroso, constituído de partículas bastante finas tornando-se mais denso à medida que se eleva a concentração de íons Cr³⁺ na ferrita de níquel (NiFe₂O₄). O aumento da concentração de cromo no sistema causou a redução do espalhamento quadrupolo e um aumento do ordenamento magnético com o campo hiperfino pela substituição do Fe pelo Cr. O campo hiperfino nos dois sítios A (tetraédrico) e B (octaédrico) também foram afetados pelo tamanho de partículas.

Agradecimentos

Os autores agradecem as instituições CAPES e RENAMI-CNPq pelo apoio financeiro.

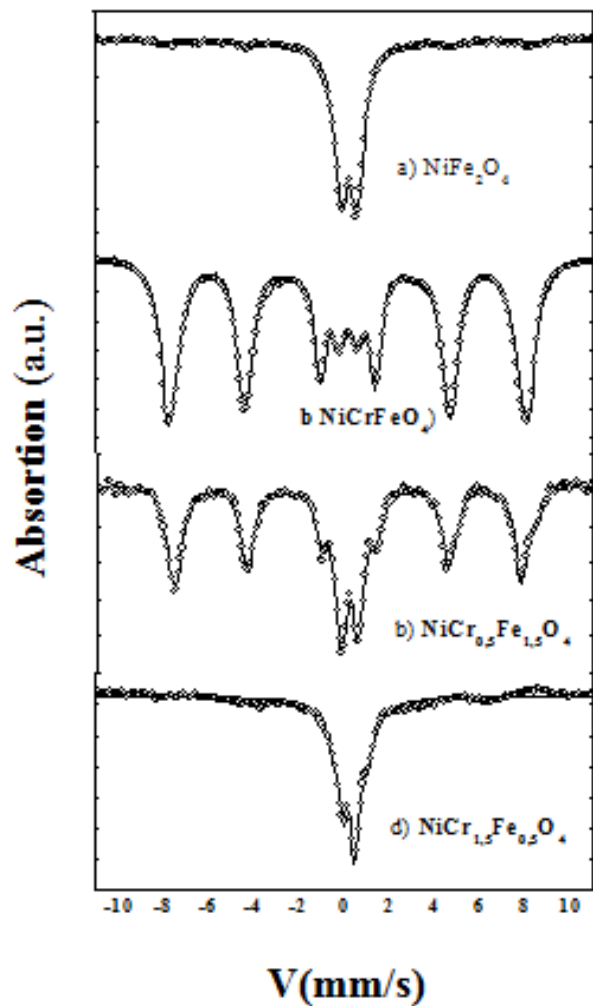


Figura 3: Espectro de Mössbauer a temperature ambiente; (a) NiFe₂O₄, (b) NiCrFeO₄, (c) NiFe_{1,5}Cr_{0,5}O₄ e (d) NiCr_{0,5}Fe_{1,5}O₄.

Tabela 2: Resultados do espectro de Mössbauer ⁵⁷Fe das amostras de NiFe₂O₄ dopada com cromo.

Amostras	IS	QS	H _f (KOe)	%	Fases
NiFe ₂ O ₄	0,22	0,71	-	100	Superparamágnetico Fe ⁺³
NiFe _{1,0} Cr _{1,0} O ₄	0,22	-	279	3	Tetraédrico Superparamágnetico Fe ⁺³
	0,15	-	431	44	
	0,15	-	453	37	
	0,20	0,70	-	10	
	0,17	2,26	-	6	
NiFe _{1,5} Cr _{0,5} O ₄	0,28	-	515	6	Octaédrico
	0,16	-	475	58	Tetraédrico
	0,22	0,73	-	34	Superparamágnetico Fe ⁺³
	0,30	-	501	2	Espinélio NiFe ₂ O ₄
NiFe _{0,5} Cr _{1,5} O ₄	0,19	0,52	-	56	Fe ⁺³
	0,28	1,56	-	44	Fe ⁺²

Referências

- [1] Rane, K. S.; Verenkar, V. M. S.; Sawant, P. Y. Hydrazine method of synthesis of Fe_2O_3 useful in ferrites preparation; *Journal of Materials Science Materials Electronics*, v. 10, 1999, p. 133-140.
- [2] Zhiyuan, L.; Maoren, X.; Qingqiu, Z. Effects of iron deficiency on magnetic properties of $(\text{Ni}_{0.76}\text{Zn}_{0.24})\text{O}(\text{Fe}_2\text{O}_3)_{0.575}$ ferrite. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, v. 219, 2000, p. 9-14.
- [3] Bhise, B. V.; Dongare, M. B.; Patil, S. A.; Sawant, S. R. *Journal Materials Science Letter*, 10, p. 922-924, 1991.
- [4] Santos, P. T. A.; Costa, A. C. F. M.; Kiminami, R. H. G. A.; Mascarenhas, A. J. S.; Andrade, H. M. C.; Gama, L. Synthesis of a NiFe_2O_4 Catalyst for the Preferential Oxidation of Carbon Monoxide (PROX). *Journal of Alloys and Compounds*, v. 483, p. 399-401, 2009.
- [5] Santos, P. T. A.; Lira, H. L.; Gama, L.; Argolo, F.; Andrade, H. M. C.; Costa, A. C. F. M. Evaluation of NiFe_2O_4 Spinel, Synthesized by Combustion Reaction, as a Catalyst for Selective CO Oxidation. *Materials Science Forum Vols. 660-661*, p. 771-776, 2010.
- [6] Bezerra, D. C.; Gouveia, T. R.; Araújo, E. M.; Paz, R. A.; Costa, A. C. F. M. Development of Polyamide6/Ferrite Composites for Absorbers of Electromagnetic Radiation. *Materials Science Forum Vols. 660-661*, p. 922-927, 2010.
- [7] Bezerra, D. C.; La Martini, J. P.; Gouveia, T. R.; Costa, A. C. F. M.; Araújo, E. M. Compósitos de PA 6/ferrita NiFe_2O_4 . Parte 1 – Caracterização estrutural e morfológica. *Revista Eletrônica de Materiais e Processos*, v.4, p. 01-11, 2009.
- [8] Costa, A. C. F. M.; Leite, A. M. D.; Ferreira, H. S.; Kiminami, R. H. G. A.; Cava, S.; Gama, L. Brown pigment of the nanopowder spinel ferrite prepared by combustion reaction. *Journal of the European Ceramic Society*, v. 28, p. 2033-2037, 2008.
- [9] Schettino Junior, M. A. Obtenção e caracterização de nanopartículas magnéticas inseridas em materiais carbonosos porosos a partir da decomposição do pentacarbonil ferro. Universidade Federal do Espírito Santo, Centro de Ciências Exatas, Programa de Pós-Graduação em Física. Vitória 2009.
- [10] Roca, A. G. Preparación de nanopartículas magnéticas uniformes y de alta cristalinidad para biomedicina. Instituto de Ciencia de Materiales de Madrid, CSIC - Departamento de Materiales Particulados Universidad Complutense de Madrid Departamento de Química Física I Madrid, febrero 2009
- [11] Cesteros, Y.; Salagre, P.; Medina, F.; and Sueiras, J. E. Preparation and characterization of several high-area NiAl_2O_4 spinels: study of their reproducibility. *Journal Chemistry Master*, 2000, 12, 331-335.
- [12] Upadhyay C.; Mishra D.; Verma H.C.; Anand S.; Das R.P. Effect of preparation conditions on formation of nanophase Ni–Zn ferrites through hydrothermal technique. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, v. 260, 2003, p. 188–194.
- [13] Areal, C. O.; Mentrui, M. P.; Lopez, A. J. L.; Parra, J. B. High surface area nickel aluminate spinels prepared by a sol-gel method” *Colloids & Surfaces A-Physicochemical & Engineering Aspects*, v. 180 [3], 2001, p. 253 -258.
- [14] Mimani, T. Instant synthesis of nanoscale spinel aluminates. *Journal of Alloys and Compounds*, v. 315, 2001, p.123-128.
- [15] Costa, A. C. F. M.; Sarubo-Junior, P.; Vieira, D. A.; Silva, V. J.; Barros, T. S.; Cornejo, D. R.; Kiminami, R. H. G. A. Síntese, por reação de combustão em forno de microondas, de nanoferritas de níquel dopadas com cromo. *Cerâmica* 55 (2009) 78-83
- [16] Costa, A. C. F. M.; Kiminami, R. H. G. A.; Morelli, M. R. Combustion Synthesis Processing of Nanoceramics. In: Tseung-Yuen; Hari Singh Nalwa - In: *Journal of Nanoscience and Nanotechnology. (Org.).. (Org.)*. 'Handbook of Nanoceramics and Their Based Nanodevices'. California: Americam Scientific Publishers, 2008, v. 5, p. 80-98.
- [17] Jain, S. R.; Adiga, K. C.; Pai-Verneker, V. A new approach to thermochemical calculations of condensed fuel – oxidier mixture. *Combustion Flame*, v. 40, 1981, p. 71 – 79.
- [18] Rietvelt, H. M. A profile refinement method for nuclear and magnetic structures. *Journal of Applied Crystallography*, v. 2, 1969, p. 65-71.
- [19] Paiva-Santos, C. O.; Gouveia, H.; Las, W. C.; Varela, J. A. “Gauss-Lorentz size-strain broadening and cell parameters analysis of Mn doped SnO_2 prepared by organic route”. *Materials Structure*, v. 6, 1999, p. 111–114.
- [20] Young, R. A.; Larson, A. C.; Paiva-Santos, C. O. Rietveld analysis of X-ray and neutron powder diffraction patterns. Atlanta, GA, EUA: Georgia Institute of Technology, Copyright by R. A. Young, p. 73, 1998.
- [21] Kungl, H.; Alexander, L. X-ray diffraction procedures. Wiley, New York, EUA, p. 495, 1962.
- [22] Gleiter, H. Materials with ultrafine microstructures: Retrospective and Perspectives. *Nanostructured Materials*, v. 1 [5], 1992, p. 01-19.