

Avaliação estrutural e morfológica de pós de $Zn_{0,9}Co_{0,1}O$ sintetizado pelos métodos de reação de combustão e Pechini

D. A. Vieira¹; M. A. Ribeiro¹; A. C. F. M. Costa^{1*}; A. N. Simões¹; R. H. G. A. Kiminami²; L. Gama¹

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

²Departamento de Engenharia de Materiais, Universidade Federal de São Carlos, 13565-905 São Carlos - SP, Brasil

(Recebido em 10/10/2008; revisado em 08/11/2008; aceito em 02/12/2008)

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

Resumo:

Dentre os óxidos semicondutores, o ZnO possui grande número de aplicações tais como: sensores químicos, protetor solar, varistor, fotocatalise e quimissorção. Neste contexto, este trabalho propõe investigar as características estruturais e morfológicas de pós de $Zn_{0,9}Co_{0,1}O$ sintetizados pelos métodos Pechini e reação de combustão. Os pós resultantes foram caracterizados por DRX, MEV, e adsorção de nitrogênio (BET). Os dados de DRX mostram para ambos os métodos de síntese estudados a presença de picos primários bem definidos característicos da fase de ZnO e traços de óxido de cobalto (Co_2O_3) como fase secundária. A cristalinidade e área superficial encontrada para o pó sintetizado por reação de combustão apresentaram uma redução em torno de 10% e um aumento de 33%, respectivamente, quando comparado os valores obtidos para o pó sintetizado pelo método Pechini. Os pós preparados por ambos os métodos são constituídos por partículas nanométricas, e apresentam morfologia constituída por aglomerados moles e porosos.

Palavras-chave: Pechini; reação de combustão; óxido de zinco; semicondutores

Abstract:

Among the various semiconductor oxides, the ZnO has large number of applications such as chemical sensors, sunscreen, varistor, photocatalysis and quimisorption. In this context, this work suggests to investigate the structural and morphological characteristics of $Zn_{0,9}Co_{0,1}O$ powder synthesized by the Pechini and combustion reaction methods. The resulting powder were characterized by XRD, SEM, and BET. Data from XRD show that both studied methods of synthesis present a well-defined peaks characteristic of the ZnO phase and traces of oxide cobalt (Co_2O_3) as secondary phase. The crystallinity and surface area of the powder produced by the combustion reaction showed a reduction close to 10% and an increase of 33%, respectively, when compared with the values obtained from the powder prepared by Pechini. The powders prepared by both methods are composed by nanoparticles, and present a morphology with soft and porous agglomerates.

Keywords: Pechini; combustion reaction; zinc oxide; semiconductor

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

1. Introdução

O óxido de zinco é um sólido que se cristaliza com uma estrutura hexagonal do tipo da wurtzita (ZnS), também é conhecido como zincita, e possui grupo espacial P63mc. A estrutura do óxido de zinco consiste de tetraedros de ZnO_4 orientados em uma só direção, com camadas ocupadas por átomos de zinco que se alteram com camadas ocupadas por átomos de oxigênio [1]. A estrutura do óxido de zinco é relativamente aberta e, portanto, torna-se relativamente fácil incorporar impurezas, contaminantes ou dopantes em seu reticulado, o que acaba por gerar defeitos na rede.

Defeitos podem também ser formados por processos de migração de átomos do próprio composto de uma posição da rede para uma posição intersticial do reticulado cristalino, gerando assim vacâncias. São denominados de defeitos negativos [2, 3], quando as vacâncias formadas são catiônicas (falta de um íon positivo na rede). A presença de defeitos negativos na estrutura cristalina de óxido de zinco caracteriza-o como semicondutor não estequiométrico do tipo n com excesso de metal [4].

Devido a sua forma policristalina e sua propriedade elétrica, este material cerâmico tem sido aplicado em diversas áreas tais como: na forma de cosméticos (pó facial), transdutores de características piezoelétricas, varistores, filmes finos transparentes condutores, protetor solar, fotocatalisador, entre outras [5-8]. Estas aplicações tecnológicas importantes e têm levado os pesquisadores a avaliar a obtenção deste material por diferentes métodos de síntese química úmida [9, 10].

Os métodos de sínteses químicas tem mostrado considerável importância na preparação de pós cerâmicos nanométricos, como a síntese sol-gel, que inclui a técnica do complexo polimérico, reação de combustão líquida, spray-drying, síntese hidrotérmica, etc [11, 6, 12, 13]. Dentre estas várias técnicas destacamos o método Pechini e a reação por combustão como técnicas promissoras para obtenção de vários sistemas cerâmicos, com formação de produtos cristalinos, monofásicos na maioria dos casos, e com partículas nanométricas.

O processo de síntese por reação de combustão é uma técnica de processamento por meio da qual uma reação exotérmica é usada para produzir a fase desejada do pó cerâmico de interesse. É uma técnica fácil, segura e rápida para produzir partículas nanométricas, com excelente controle da pureza, homogeneidade química, permitem a obtenção dos pós sem necessitar de etapas de calcinação

subseqüentes. A síntese por reação de combustão possibilita, ainda, a produção em escala piloto [14, 9, 10].

O método Pechini também possui vantagens de fornecer materiais com características bem definidas, pós nanométricos, filmes bastante homogêneos e controle da morfologia do produto final. Ambos os métodos possuem custo relativamente baixo, visto não necessitar de aparelhagem sofisticada para sua realização [11].

2. Procedimento Experimental

A síntese por reação de combustão para preparação dos pós de $Zn_{0,9}Co_{0,1}O$ envolveu uma mistura contendo íons metálicos, como reagentes oxidantes (nitratos), e um combustível (uréia), como agente redutor, preparada de acordo com a composição estequiométrica estabelecida de acordo com os conceitos da química dos propelentes [15]. Para esta mistura redox foram utilizados nitrato de zinco - $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ (Merck), nitrato de cobalto - $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ (Aldrich) e uréia - $CO(NH_2)_2$ (Synth). Os reagentes foram misturados em um cadinho de sílica vítrea e submetidos ao aquecimento direto em placa aquecedora, a temperatura aproximada de 480°C, em seguida introduzido em forno mufla a 500° C até a ocorrência da auto-ignição (combustão).

Para o método Pechini, o pó de $Zn_{0,9}Co_{0,1}O$ foi obtido da seguinte forma: o ácido cítrico foi adicionado à água a uma temperatura de 700C, em seguida se adicionou o nitrato de zinco $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ (Merck), depois o nitrato de cobalto $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ (Aldrich), e por último, o etileno glicol em uma proporção de 40/60%. A solução foi levada à temperatura final de 1200°C até a formação da resina. A resina foi pirolisada a uma temperatura de 4000°C/1h. Este tratamento foi realizado para a eliminação do material orgânico e obtenção da fase cerâmica desejada. Após a pirólise, o material obtido foi moído em um almofariz, peneirado em peneira malha 325 e calcinado na temperatura de 500°C/1h.

Os pós resultantes foram caracterizados por difração de raios X utilizando um difratômetro de raios X SHIMADZU modelo XRD 6000, radiação Cu K que opera com tubo de alvo de cobre a uma voltagem de 40 kV e 40 mA de corrente. Os dados de difração de raios X foram usados para identificação das fases e cálculo do tamanho médio de cristalito a partir da linha de alargamento de raios X (d_{311}) através da deconvolução da linha de difração secundária do silício policristalino,

(utilizado como padrão) utilizando-se a equação de Scherrer [9]. Área superficial específica foi determinada por adsorção de nitrogênio, utilizando a técnica desenvolvida por Brunauer, Emmett e Teller (BET) (Micromeritics, modelo Gemini – 2370) e a morfologia dos aglomerados de partículas foi avaliada por microscopia eletrônica de varredura (MEV) (Microscópio Philips, Modelo XL30 FEG).

3. Resultados e Discussão

A Figura 1, mostra os difratogramas de raios X dos pós de $Zn_{0,9}Co_{0,1}O$, obtidos por reação de combustão e método Pechini, espectros (a) e (b), respectivamente.

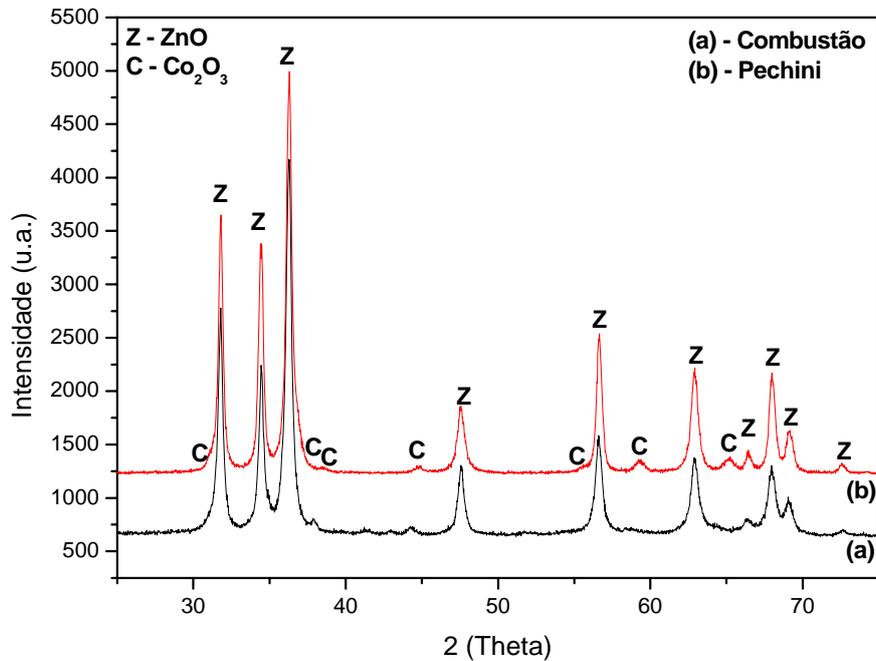


Figura 1: Difratogramas de raios X dos pós de $Zn_{0,9}Co_{0,1}O$ obtidos por reação de combustão e método Pechini.

Por meio dos difratogramas da Figura 1, podemos constatar que, para ambos os métodos de síntese realizadas, a presença de picos primários bem definidos característicos da fase de ZnO de estrutura hexagonal estão presentes (fichas JCPDF – 36-1451). Porém, verificou-se também a

existência de picos adicionais de segunda fase de óxido de cobalto (Co_2O_3), sistema cristalino cúbico (fichas JCPDF – 09-0418).

A Tabela 1 mostra os resultados de tamanho de cristalito, cristalinidade e parâmetro de rede para os pós sintetizados por meio dos dois métodos síntese.

Tabela 1: Cristalinidade, tamanho de cristalito a parâmetros de rede a, b e c para os pós de $Zn_{0,9}Co_{0,1}O$ obtidos por reação de combustão e por Pechini.

| Método | Cristalinidade (%) | Tamanho de cristalito (D_{DRX})** (nm) | Parâmetros de Rede* (Å) | | |
|---------------------|--------------------|--|-------------------------|-------|-------|
| | | | A | B | c |
| Reação de Combustão | 57 | 23 | 3,250 | 3,250 | 5,205 |
| Pechini | 66 | 24 | 3,249 | 3,249 | 5,207 |

*parâmetro de rede teórico $a = b = c = 8,382$ (JCPDF-36-1451) [15].

**calculado por meio da equação de Scherrer [16].

Avaliando os resultados de cristalinidade, verificamos que o método Pechini favoreceu a uma

melhor cristalinidade do que para os pós obtidos por reação de combustão, sendo 14% superior comparando esses os dois métodos. O tamanho de

crystalino obtido não mostrou diferença significativa entre os dois métodos de obtenção dos pós. Os dados de parâmetro de rede mostram que tanto para os pós obtidos por reação de combustão como para os pós obtidos por Pechini tiveram valores praticamente iguais. Os valores dos parâmetros $a = b$ foram de 3,250 e 3,249 e c 5,205 e 5,207, para reação de combustão e por Pechini, respectivamente. Comparados estes valores aos

valores de parâmetro de rede teórico observa-se que não ocorreu variação entre esses valores obtidos por ambos os métodos

A Tabela 2 mostra as características dos pós (área superficial, tamanho de partícula calculado a partir do BET e $(T_p(\text{BET})/T_c(\text{DRX}))$) obtidos por reação de combustão e método Pechini.

Tabela 2 - Características dos pós obtidos pelos métodos de reação de combustão e Pechini.

| Método | Área Superficial (m ² /g) | Tamanho de Partícula (BET) (nm) | $T_{p(\text{BET})}/T_{c(\text{DRX})}$ |
|---------------------|--------------------------------------|---------------------------------|---------------------------------------|
| Reação de Combustão | 11,66 | 91 | 3,9 |
| Pechini | 17,17 | 61 | 2,6 |

Densidade teórica do óxido de zinco de 5,71g/cm³ (ficha JCPDF – 36-1451).

Por meio da Tabela 2 podemos observar que para ambos os métodos de síntese, os pós resultaram em partículas nanométricas. Os pós obtidos por reação de combustão apresentaram tamanho de partícula 33% superior ao tamanho de partícula dos pós obtidos pelo método Pechini. Isto mostra que provavelmente isso se deve a

temperatura da chama de combustão alcançada durante a síntese por combustão que geralmente é muito alta, bem superior a temperatura de calcinação (500°C/1h) utilizada no método Pechini.

A Figura 2 apresenta as micrografias dos pós obtidos por reação de combustão e método Pechini.

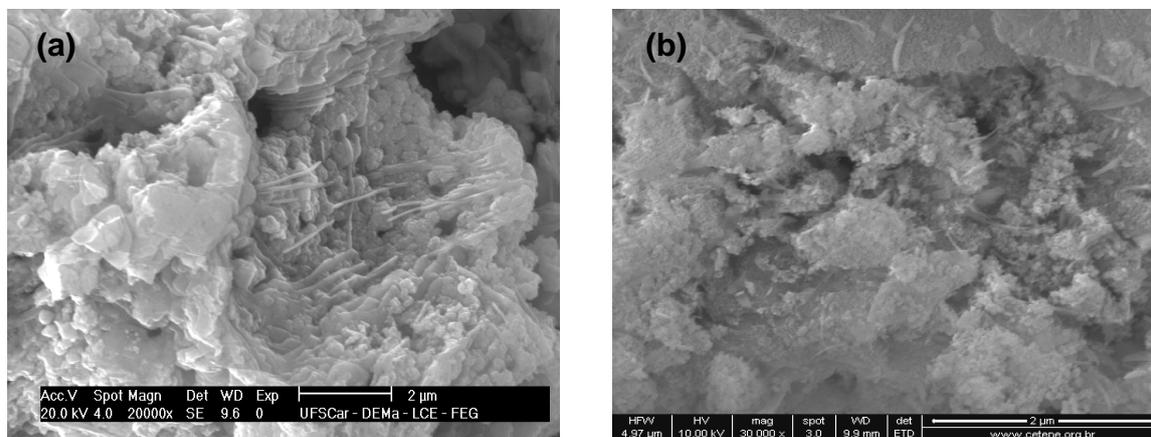


Figura 2. Micrografia dos pós de $\text{Zn}_{0,9}\text{Co}_{0,1}\text{O}$, obtidos por: (a) reação de combustão x 5K, (b) reação de combustão x 20K, (c) método de Pechini x 5K e (d) método de Pechini x 30K

Podemos observar por meio da micrografia da Figura 2a, que o pó sintetizado por reação de combustão resultou na formação de aglomerados irregulares de tamanho variados. Um grande aglomerado de aspecto poroso e não denso (constituído por partículas fracamente ligadas) também é observado. Para os pós sintetizados pelo método Pechini (Figura 2b), observamos que também houve a formação de poucos aglomerados

na forma de placas e a formação de partículas muito finas, de tamanho inferior as partículas observadas por reação de combustão.

4. Conclusões

Podemos concluir através dos dados apresentados que:

Os pós obtidos por ambos os métodos, apresentaram as fases ZnO como fase majoritária e Co_2O_3 como fase secundária. O método Pechini levou a formação de pós com maior cristalinidade e tamanho de cristalito equivalente aos dos pós obtidos por reação de combustão. Os pós obtidos por reação de combustão apresentou tamanho de partícula 33% superior ao tamanho de partícula dos pós obtidos pelo método Pechini. Para ambos os métodos de síntese, os pós obtidos apresentaram partículas de tamanhos nanométricos, com formação de aglomerados de característica moles e de aspectos poroso. Ambos os métodos são viáveis na obtenção de pós de ZnO, visto que as características dos pós obtidos se mostraram semelhantes.

Agradecimentos

Os autores agradecem a o CNPq e a RENAMI pelo apoio financeiro.

Referências

- [1] Van de Pol, F. C. M. Thin-film ZnO—properties and applications, *American Ceramic Society Bulletin*. 69 (12) (1990), pp. 1959–1965.
- [2] Gupta, T. K. Application of zinc oxide varistors. *Journal of the American Ceramic Society*, v. 73, n. 7, p. 1817-1840, 1990.
- [3] Silva, R. F., “Filmes de Óxido de Zinco dopado com alumínio ou európio: Preparação e Caracterização” Tese Doutorado, 2001.126 p. Universidade de São Paulo (Faculdade de Filosofia, ciências e letras de Ribeirão Preto)
- [4] Look, D. C.; Reynolds, D. C.; Jones, R. L., Litton, C. W., Cantwell, G., Eason, D. B. Characterization of homoepitaxial p-type ZnO grown by molecular beam epitaxy, *Applied Physics Letters*, v. 81, No. 10, p.1830-1832, 2002.
- [5] Furdyna, J. K.; Kossut, J. “Diluted magnetic semiconductors”. New York: Academic Press, v.25. 1988. 470 p.
- [6] Sousa, V. C., Combustion synthesized ZnO powders for varistor ceramics. *International Journal of Inorganic Materials*, v. 1, p. 235-241, 1999
- [7] Kemell, M.; Dartigues, F.; Ritala, M.; Leskelä, M. Electrochemical preparation of In and Al doped ZnO thin films for CuInSe_2 solar cells. *Thin Solid Films*, v. 434, 2003, p. 20-23.
- [8] Hariharan, C. Photocatalytic degradation of organic contaminants in water by ZnO nanoparticles: Revisited. *Applied Catalysis A: General*. v. 304, 2006, p. 55-61.
- [9] Mahata, T.; Das, G.; Mishra, R. K.; Sharma, B. P. Combustion synthesis of gadolinia doped ceria powder. *Journal of Alloys and Compounds* v. 391, p. 129–135, 2005.
- [10] Costa, A. C. F. M.; Tortella, E.; Morelli, M. R.; Kiminami, R. H. G. A.. Synthesis, microstructure and magnetic properties of Ni–Zn ferrites. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. v. 256, p. 174–182, 2003.
- [11] Gama, L., “Estudo e Caracterização da Síntese do Espinélio $\text{Zn}_7\text{Sb}_2\text{O}_{12}$ com Níquel Pelo Método Pechini”, São Carlos, Programa de pós-Graduação em Química – UFSCar, 2000. Tese de Doutorado.
- [12] Machado, F.; Costa, A. C. F. M.; Kiminami, R. H. G. A. Cinética de sinterização de ZnO preparado pelo método de freeze-dried. In: 46° Congresso Brasileiro de Cerâmica, 2002, São Paulo. Anais do 46° Congresso Brasileiro de Cerâmica. São Paulo – SP: Associação Brasileira de Cerâmica, 2002. v.CD ROM, p. 1352-1362.
- [13] Wang, J.; Gao, L. Hydrothermal synthesis and photoluminescence properties of ZnO nanowires. *Solid State Communications*, 132, p. 269-271, 2004.
- [14] Jain, S. R.; Adiga, K. C.; Pai Verneker, V. Combustion. *Flame*, vol.40, pp. 71-79, 1981.
- [15] Louer, D.; Roisnel, T. Dicvo191 For Windows, Laboratoire de Cristallographie, Université de Rennes I, Campus de Beaulieu, France, 1993
- [16] Klung, H.; Alexander, L. X-ray diffraction procedures. New York: Wiley, 1962.