

ANÁLISE DISTRIBUIÇÃO DE TAMANHO DE POROS EM PÓS NANOMÉTRICOS DO ÓXIDO TIPO ESPINÉLIO INVERSO $\text{Zn}_7\text{Sb}_2\text{O}_{12}$ DOPADO COM METAIS DE TRANSIÇÃO Mn^{2+} , Co^{2+} e Cr^{3+} OBTIDA POR SÍNTESE QUÍMICA.

Paulo Augusto Raymundo Pereira, Marcos Augusto Lima Nobre, Cibely da Silva Martin, Paulo Henrique Vitro, Silvania Lanfredi. – Engenharia de Materiais e Metalurgia – Licenciatura em Química – Departamento de Física, Química e Biologia – Faculdade de Ciências e Tecnologia – Campus de Presidente Prudente.

Fases cerâmicas com estequiometria similar a $\text{Zn}_7\text{Sb}_2\text{O}_{12}$ desenvolvem-se em varistores à base de ZnO, os quais são dispositivos eletrocerâmicos multicomponentes. Tais dispositivos exibem como características, uma elevada não linearidade na sua curva tensão-corrente. O comportamento elétrico, com relação à característica tensão-corrente é dado pela equação:

$$I = KV^\alpha \quad (1)$$

onde I é corrente que flui através da amostra, K é uma constante, V o potencial aplicado e α o coeficiente de não linearidade. Tal comportamento elétrico permite a estes componentes, ampla utilização na indústria de equipamentos de proteção contra transientes e sobre cargas de tensão. São preparados por sinterização via líquido reativo, em temperaturas entre 1250 e 1300° C. Nestas cerâmicas, composições típicas contêm óxido de zinco como componente majoritário e outros óxidos aditivos, tais como Bi_2O_3 , Sb_2O_3 , CoO , Cr_2O_3 e MnO_2 , em proporções menores [1]. Diversas fases cristalinas formam-se durante o processo de sinterização destas cerâmicas [2-3]. Em alguns casos, como função da taxa de resfriamento detecta-se, à temperatura ambiente, uma fase tipo pirocloro com estequiometria próxima a $\text{Bi}_3\text{Zn}_2\text{Sb}_3\text{O}_{14}$ [4-5]. De modo geral, a fase pirocloro não compõe a microestrutura varistora, uma vez que após formar-se durante o aquecimento em temperaturas ao redor de 700° C, reage com o ZnO por volta de 1000° C, formando as fases tipo espinélio $\text{Zn}_7\text{Sb}_2\text{O}_{12}$ e Bi_2O_3 ; estas são constituintes tradicionais da microestrutura de varistores à base de ZnO [6-7]. Ambas exibem potencial tecnológico para aplicação no desenvolvimento de processos de sinterização e projeto de microestruturas funcionais em cerâmicas avançadas como materiais ferroelétricos. As fases tipo espinélio consistem em um empacotamento de átomos tendo ocupações tetraédricas e octaédricas. A fórmula geral dos espinélios tem a forma AB_2O_4 e a célula unitária contém oito unidades de fórmula, portanto 32 íons O^{2-} . A estrutura consiste em um empacotamento cúbico existindo, de acordo com o número de oxigênios, 64 sítios tetraédricos e 32 sítios octaédricos. Na estrutura tipo espinélio, apenas 8 dos sítios tetraédricos e 16 octaédricos são ocupados [8]. De acordo com a distribuição de cátions nos sítios A e B pode-se subdividi-los entre espinélios normais e inversos. Em um espinélio normal os cátions A ocupam os sítios tetraédricos e os cátions B os sítios octaédricos. Neste caso, como exemplo os cátions A (divalentes) podem ser Mg, Co, Cu, Fe, Ni e Zn e os cátions B (trivalentes) Al, Cr, Ti, Ge. De acordo com as valências dos íons A e B temos espinélios do tipo 25-3 (como acima), 4-2, 2-1, 5-1 e 2-5. Os espinélios do tipo inverso mostram uma ocupação variável com relação à posição dos cátions B [9-10]. De modo geral, metade dos cátions B ocupam posições tetraédricas, o restante dos cátions posições octaédricas. Uma outra distribuição ocorre configurando uma terceira classe chamada de aleatória, onde a ocupação de sítios octaédricos e tetraédricos é feita por cátions A e B. A classificação destes espinélios segundo a distribuição catiônica nos sítios de coordenação de número 4 e 6 pode ser avaliada através do grau de inversão, γ , neste caso γ sendo igual a 0; 1 e 0,67 designam os espinélios normal, inverso e aleatório, respectivamente [11]. Porém, diversos fatores influenciam o parâmetro γ com a preferência por sítios de coordenação em função do raio atômico e valência, efeitos da contribuição covalente da ligação e estabilização da energia do campo cristalino. Tais fatores, somados ao fato da estrutura ser uma estrutura classificada como aberta, em função da disponibilidade de ocupação de sítios, transformam os espinélios do tipo inverso como estruturas hospedeiras em potencial para à formação de soluções sólidas. A fase tipo espinélio inverso com fórmula $\text{Zn}_7\text{Sb}_2\text{O}_{12}$ [12-13] mostra grande potencial para formação de solução sólida. O espinélio exibe interessantes propriedades semicondutoras [14-15]. Também, soluções sólidas mostram boa capacidade de resistência à dissolução em líquidos eutéticos, como aqueles de óxido de bismuto e

óxido de zinco. Tais líquidos tem potencial como agentes de sinterização em cerâmicas ferroelétricas, como a cerâmica com estrutura tetragonal tungstênio bronze (TTB) $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$ [16]. Neste sentido, se por um lado o líquido tipo eutético (Bi_2O_3 - ZnO) pode privilegiar elevados níveis de densificação, por outro permite crescimento exagerado de grãos. Uma alternativa preventiva ao crescimento exagerado de grão é a introdução da fase tipo espinélio como agente de controle para o crescimento de grão, mecanismo de impedimento da mobilidade do contorno de grão. Neste trabalho, a preparação e a distribuição de tamanho de poros da solução sólida $\text{Zn}_5\text{CoCrSb}_2\text{O}_{12}$ é investigado.

Os pós das fases espinélio dopado $\text{Zn}_6\text{CoSb}_2\text{O}_{12}$, $\text{Zn}_6\text{CrSb}_2\text{O}_{12}$, $\text{Zn}_6\text{MnSb}_2\text{O}_{12}$, $\text{Zn}_5\text{CoCrSb}_2\text{O}_{12}$ e $\text{Zn}_4\text{CoCrMnSb}_2\text{O}_{12}$ foram obtidos através de síntese química, utilizando como precursores: ácido cítrico (Reagen 99,5%), etileno glicol (Synth 98,0%), acetato de zinco (Reagen 99,0%) e nitratos de cromo, cobalto e manganês (Riedel 98,0%), óxido de antimônio (Reagen 97%); baseando-se no método Pechini [17]. Este processo de síntese mostra amplas aplicações na obtenção de óxidos a partir de polímeros organometálicos, onde várias espécies catiônicas estão randomicamente distribuídas pelo polímero. O método Pechini baseia-se na formação de quelato entre cátions com um ácido hidrocarboxílico (ácido cítrico). O ácido cítrico em solução é misturado com um álcool hidroxílico (dietilenoglicol) sob agitação com aquecimento a 80 °C. Após a solubilização dos cátions elevou-se a temperatura a 120 °C ocorrendo à formação do polímero. O polímero foi degradado (400 °C), obtendo-se os pós precursores. Após calcinação a 1020 °C dos precursores obteve-se as fases $\text{Zn}_6\text{CoSb}_2\text{O}_{12}$, $\text{Zn}_6\text{CrSb}_2\text{O}_{12}$, $\text{Zn}_6\text{MnSb}_2\text{O}_{12}$, $\text{Zn}_5\text{CoCrSb}_2\text{O}_{12}$ e $\text{Zn}_4\text{CoCrMnSb}_2\text{O}_{12}$. A caracterização dos pós foram realizadas utilizando as medidas de área de superfície, curva de histerese, distribuição de poros, volume total de poros e difração de raios-X. A área de superfície específica foi medida através do método de adsorção de gases. A teoria BET é utilizada na análise dos resultados. A partir de isotermas de adsorção e desorção de gases sobre pós ou materiais cerâmicos obteve-se características da textura do mesmo. O tamanho de partícula ou diâmetro esférico equivalente foi calculado através da equação:

$$S_{\text{esp}} = \frac{6}{\rho D} \quad (2)$$

onde S_{esp} é a superfície específica, ρ a densidade teórica e D o diâmetro esférico equivalente.

A Figura 1 mostra os difratogramas dos pós de **a** até **e** obtidos por calcinação do precursor a 1020 °C por 1 hora, respectivamente. Todas as substâncias mostraram elevado grau de cristalinidade. Em todos os materiais sintetizados observou-se a formação de solução sólida entre espinélio e aditivos. De acordo com o número de planos cristalográficos definidos e intensidade relativa dos picos de difração, segue a seguinte ordem (com relação a presença de aditivos): $\text{CrCoMn} > \text{CrCO} > \text{Cr} > \text{Mn} \geq \text{Co}$.

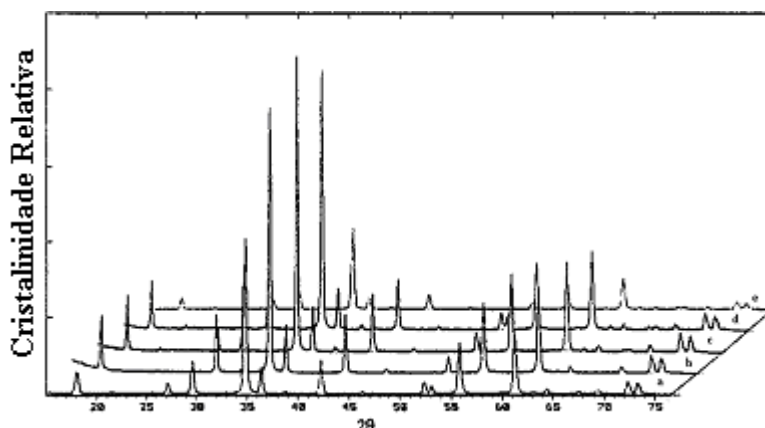


Figura 1: Difratogramas de raios-X dos pós precursores das fases: a) $\text{Zn}_6\text{CoSb}_2\text{O}_{12}$, b) $\text{Zn}_6\text{CrSb}_2\text{O}_{12}$, c) $\text{Zn}_6\text{MnSb}_2\text{O}_{12}$, d) $\text{Zn}_5\text{CoCrSb}_2\text{O}_{12}$ e e) $\text{Zn}_4\text{CoCrMnSb}_2\text{O}_{12}$.

A Figura 2 mostra a curva de distribuição do tamanho médio de poros do precursor do pó de $\text{Zn}_5\text{CoCrSb}_2\text{O}_{12}$ calcinado a 520, 720, 920 e 1020° C.

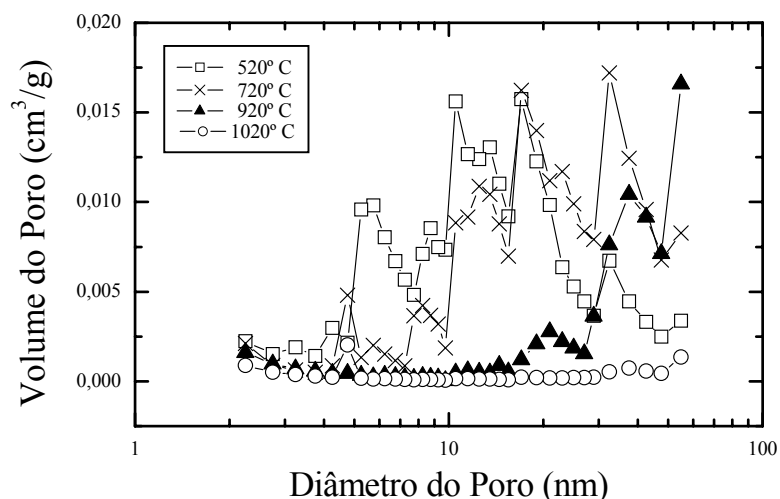


Figura 2: Curva de distribuição do tamanho médio de poros do precursor do pó de $\text{Zn}_5\text{CoCrSb}_2\text{O}_{12}$ calcinado a 520, 720, 920 e 1020 °C.

A Figura 3 mostra as isotermas de adsorção/desorção do precursor do pó de $\text{Zn}_5\text{CoCrSb}_2\text{O}_{12}$ calcinado a 520, 720, 920 e 1020 °C. Em todas as fases analisadas as curvas de histerese de adsorção-desorção indicam a presença de mesoporos, bem como a diminuição dos mesmos com o aumento da temperatura de calcinação. As variações na temperatura de calcinação mostram um forte efeito sobre seu volume máximo adsorvido de N_2 ($P/P_0=1$) diminuindo com o aumento da temperatura de calcinação. Ainda, uma acentuada variação de volume adsorvido ocorre na região entre 600 e 700 °C. A 920 °C, pouca porosidade é apresentada, estes poros devem ser oriundos das regiões entre aglomerados, constituindo-se em interporos. Assim, o volume adsorvido do pó é menor a 1020 °C, devido ao decréscimo do volume do poro, conseqüente, diminuição a área de superfície.

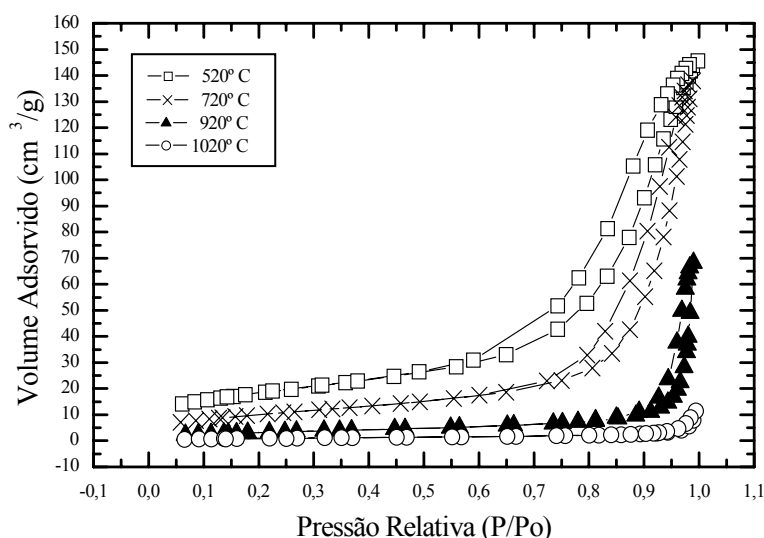


Figura 3: Isotermas de adsorção/desorção do precursor do pó de $\text{Zn}_5\text{CoCrSb}_2\text{O}_{12}$ calcinado a 520, 720, 920 e 1020 °C.

Em função do aumento da temperatura de preparação, as partículas mostram forte tendência a formar policristais. Evento compatível com a diminuição do volume de gás adsorvido e diminuição do volume de poros, Figuras 3 e 2. Estas partículas policristalinas formam-se a partir de grãos primários. O material preparado a 520, 720, 920 °C exibe um tamanho médio de partícula da ordem de 15,06; 26,31; 80,32 nm, respectivamente. A evolução da temperatura de calcinação resulta em crescimento de partículas. O material preparado a 1020 °C exibe um tamanho médio de partícula da ordem de 268,82 nm. Em temperatura de 520 °C ocorre a formação de aglomerados distintos com distintos diâmetros, o que é compatível com distintos tamanhos de poros, de acordo com a Figura 2.

Entre 720 °C e 920 °C ocorre uma modificação do tamanho médio aglomerados, o que é compatível com a eliminação de alguns tamanhos de poros abaixo de 10 nm, ver Figura 2. Tamanhos de poros da ordem de 20-30 nm permanecem até 920 °C. Em 1020 °C, o diâmetro de poros está acima do limite de detecção do equipamento. Pode-se observar apenas uma pequena fração de poros com diâmetro ao redor de 40 nm. Este comportamento sugere que os aglomerados crescem devido a um mecanismo de crescimento do tipo coalescência de partículas em temperaturas até 720 °C. Em temperaturas como 920 °C, um drástico crescimento de partícula é observado. Tal evento é compatível com a ativação de um mecanismo eficiente de transporte de massa. Isto sugere que um processo de sinterização de aglomerados tem início entre 720 e 920 °C. A diminuição de área de superfície, de cerca de 10 vezes em um intervalo de temperatura de 300 °C (720-1020 °C) sugere intenso transporte de massa.

Referências Bibliográficas:

- [1] MATSUOKA, M. Nonohmic Properties of Zinc Oxide Ceramics. **Japanese Journal of Applied Physics**, v. 10, n. 06, p. 736-746, 1971.
- [2] INADA, M. Crystal Phases of Nonohmic Zinc Oxide Ceramics. **Japanese Journal of Applied Physics**, v. 17, n. 01, p. 1-10, 1978.
- [3] INADA, M. Effects of Heat-Treatment on Crystal Phases, Microstructure and Electrical Properties of Nonohmic Zinc Oxide Ceramics. **Japanese Journal of Applied Physics**, v. 18, n. 8, p. 1439-1446, 1979.
- [4] OLSSON, E.; DUNLOP, G.L.; ÖSTERLUND, R. Development of Functional Microstructure during Sintering of ZnO Varistor Material. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 76, p. 65-71, 1993.
- [5] Kim, J.; KIMURA, T.; YAMAGUCHI, T. Sintering of Zinc Oxide Doped with Antimony Oxide and Bismuth Oxide. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 72, p. 1390-1395, 1989a.
- [6] LEITE E. R.; NOBRE, M. A. L.; LONGO, E., VARELA, J. A. Microstructure Development of ZnO Varistor during Reactive Liquid Phase Sintering. **Journal of Material Science**, v. 31, p. 5391-5398, 1996c.
- [7] NOBRE, M. A. L.; DIAS, A. N. C.; BALAN, A. M. O. A.; LANFREDI, S. Microstructure Engineering in the ZnO based Varistor: Evidence of Homogeneity and Correlation with Chemical Reactions, **Cerâmica**, v. 51, p. 13-18, 2005.
- [8] ALCOCK, N. W. **BONDING AND STRUCTURE: structure principles in inorganic and organic chemistry**, ELLIS HORWOOD SERIES IN INORGANIC CHEMISTRY, 1ed. ELLIS HORWOOD, 1990, p. 261.
- [9] NAVROTSKY, A.; KLEPPA, O. J. The Thermodynamics of Cation Distributions in Simple Spinel. **Journal of the Inorganic and Nuclear Chemistry**, v. 29, p. 2701-2714, 1967.
- [10] COOLEY, R. F.; REED, J. S. Equilibrium Cation Distribution in NiAl_2O_4 , $\text{Cu Al}_2\text{O}_4$ and ZnAl_2O_4 Spinel, **Journal of the American Ceramic Society**, v. 55, p. 395-398, 1972.
- [11] MÜLLER, U. **Inorganic Structural Chemistry**, 3 ed., JOHN WILEY & SONS, p. 204, 1993.
- [12] LINARES, R. C.; MILLS, A. D. Growth of $7\text{ZnO} \cdot \text{Sb}_2\text{O}_5$, **Acta Crystallographic**, v. 15, 1962.
- [13] SAALFELD, H. Einige Strukturdaten Zum Spinell $7\text{ZnO} \cdot \text{Sb}_2\text{O}_5$, **Acta Crystallographic**, v. 16, 1963.
- [14] NOBRE, M. A. L.; LANFREDI, S. Thermistor Ceramic with Negative Temperature Coefficient based on $\text{Zn}_7\text{Sb}_2\text{O}_{12}$: An Inverse Spinel-Type Phase, **Applied Physics Letters**, v. 81, n. 03, 2002.
- [15] NOBRE, M. A. L.; LANFREDI, S. Grain boundary Electric Characterization of $\text{Zn}_7\text{Sb}_2\text{O}_{12}$ Semiconducting Ceramic: A Negative Temperature Coefficient Thermistor, **Journal of Applied Physics** v. 93, n. 09, 2003.
- [16] LANFREDI, S.; CARDOSO, C. X.; NOBRE, M. A. L. Crystallographic Properties of $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$, **Materials Science and Engineering**, v. 112, p. 139-143, 2004.
- [17] PECHINI, M.P. – US Patent 3.330.697, 11 July 1967.