

Síntese e caracterização de nanopartículas de NiFe₂O₄ utilizando o método de sol-gel/combustão e combustão homogênea

Synthesis and characterization of NiFe₂O₄ nanoparticles using the sol-gel/combustion and homogeneous combustion method

Daniele Gomes Carvalho¹, André Ben-Hur da Silva Figueiredo²

¹ Laboratório de RME – SE-4/IME, cep 22290-270, Rio de Janeiro, RJ.

e-mail: danielegomescarvalho@ymail.com

² Laboratório de Física e Laboratório de RME – SE-1/SE-4/IME, cep 22290-270, Rio de Janeiro, RJ.

e-mail: abenhur@ime.eb.br

RESUMO

O presente trabalho teve por finalidade a síntese de nanopartículas de NiFe₂O₄ utilizando o método de sol-gel/combustão e combustão homogênea. As nanopartículas foram caracterizadas por difração de raios X, ressonância magnética eletrônica (RME) e espectroscopia de infravermelho de transformada de Fourier (IV-FT). As medidas de raios X foram usadas para caracterizar e estimar o tamanho médio dos cristallitos. Nos espectros de infravermelho, são observadas a formação da fase ferrítica e a influência do tamanho médio de cristallitos em todas as amostras que apresentaram alto grau de cristalinidade, já que a banda de infravermelho na faixa de 600-550 cm⁻¹ é característica por sítios tetraédricos da ferrita. Os espectros de ressonância magnética eletrônica mostram que as partículas sintetizadas possuem dimensão nanométrica.

Palavras-chave: Nanopartículas magnéticas. sol-gel/combustão. combustão homogênea.

ABSTRACT

This work aimed at the synthesis of NiFe₂O₄ nanoparticles using the methods of sol-gel combustion and homogeneous combustion. The nanoparticles were characterized by X-ray diffraction (XRD), electron magnetic resonance (EMR) spectroscopy and Fourier transform infrared (FTIR).

The X-ray measurements were used to characterize and estimate the average size of crystallites.

In the infrared spectra the formation of ferrite phase and the influence of the average size of crystallites in all samples which exhibited a high degree of crystallinity are observed, since the infrared band in the range 550 - 600 cm⁻¹ is characteristic of tetrahedral sites of the ferrite.

The electron magnetic resonance spectra show that nanoscale particles were synthesized.

Keywords: Magnetic nanoparticles, Sol-gel/ combustion, Homogeneous combustion.

1. INTRODUÇÃO

Recentemente, o interesse por partículas de dimensões nanométricas tem sido crescente, devido principalmente a suas propriedades diferenciadas, já que, por possuírem dimensões reduzidas, suas características são diferentes dos mesmos compostos na forma macroscópica.

As ferritas são óxidos metálicos da forma MFe₂O₄ (na qual M é um metal divalente), que apresentam excelentes propriedades ópticas, elétricas, catalíticas e magnéticas, possuindo assim uma vasta aplicação como eletrodos em dispositivos de armazenamento de energia e catalisadores. São também muito utilizadas em áreas ambientais e médicas [1-3].

A ferrita de níquel, NiFe₂O₄, apresenta uma estrutura espinel invertida, o que eleva sua importância dentre as demais ferritas, pois os íons Fe³⁺ e Ni²⁺ estão dispostos nos sítios tetraédricos e octaédricos, respectivamente, favorecendo sua característica ferrimagnética, proveniente dos momentos magnéticos dos

spins antiparalelos entre os íons [4]. Devido a propriedades como dureza, alta coercividade e moderada magnetização de saturação, esta ferrita tem sido amplamente estudada. Porém, sabe-se que suas propriedades estão fortemente ligadas a sua composição química, microestrutura e tamanho dos cristalitos, os quais podem ser controlados por meio da forma de preparação [3].

No presente trabalho, foram utilizados dois métodos, sol-gel/combustão e combustão homogênea, para sintetizar as nanopartículas. O emprego destes métodos permite uma síntese rápida e barata, da qual são obtidas partículas pequenas, porém com larga distribuição de tamanhos.

1.1 Objetivos

Nanopartículas de NiFe_2O_4 foram sintetizadas por sol-gel/combustão e combustão homogênea, e caracterizadas por difração de raios X (DRX), espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (IV-FT) e ressonância magnética eletrônica (RME). Em particular, foram comparados os dois métodos e foi estudada a influência da razão nitrato/glicina, utilizada na técnica de combustão homogênea, sobre o tamanho médio e a anisotropia magnetocristalina das partículas.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

Foram sintetizadas e caracterizadas cinco amostras, sendo uma pela técnica de sol-gel/combustão, rotulada como SG, e quatro por combustão homogênea, rotuladas como CH 0,2, CH 0,5, CH 1,0 e CH 1,5, nas quais CH significa combustão homogênea e 0,2, 0,5, 1,0 e 1,5 correspondem às taxas glicina/nitratos.

2.1 Materiais utilizados

A preparação das amostras se deu através da utilização dos nitratos de níquel $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ e de ferro $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$. No método de sol-gel/combustão, o comburente utilizado foi o ácido cítrico $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$. Já para a combustão homogênea, utilizou-se a glicina $\text{C}_2\text{H}_5\text{NO}$. Todos os reagentes possuem 98% de pureza.

2.2 Preparação das amostras

No método de sol-gel/combustão, os nitratos de níquel, de ferro e o ácido cítrico foram diluídos em água deionizada, nas respectivas concentrações estequiométricas de 0,25, 0,5 e 0,75 M, para a formação de uma solução precursora. Esta solução foi submetida ao processo de sol-gel/combustão para a obtenção das nanopartículas, seguindo o método proposto por HUANG *et al.* [4].

Tal método consiste no aquecimento da solução precursora a 60 °C por 4h, aumentando a temperatura para 80 °C até a formação completa do gel. Em seguida, a temperatura da placa quente é elevada a 200 °C para que haja a queima e a formação do material desejado.

No método de combustão homogênea proposto por YAN *et al.* [5], a solução precursora formada pelos nitratos de níquel, de ferro e glicina, diluídos em água deionizada, nas razões nitrato/glicina (G/N) de 0,2, 0,5, 1,0 e 1,5 [6], foi aquecida a 100 °C até sua ignição.

2.3 Caracterizações

O tamanho médio de cristalito foi determinado a partir dos espectros obtidos em um difratômetro expert Pro Panalitical com radiação $\text{Cu K}\alpha$ (1,5418 Å), do Setor de Cristalografia e Raios X do Departamento de Física Aplicada do CBPF. Foi empregado, para análise, o software TOPAS, que tem como base o método Rietveld e utiliza os Parâmetros Fundamentais de Perfil.

O cálculo do tamanho de cristalito neste software leva em consideração a equação de Debye-Scherrer (1), em que D é tamanho médio de cristalito, β é a largura a meia altura do pico mais intenso da fase, λ é o comprimento de onda da fonte de raios X e θ é o ângulo do pico mais intenso.

$$D = \frac{0,9\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (1)$$

Para a análise dos picos, foi utilizada a ficha ICDD PDF: 00-033-0664 para a fase ferrita; e ICDD PDF: 00-044-1485 para a fase hematita. Posteriormente, estes difratogramas foram analisados com o auxílio do software TOPAS, utilizando-se as fichas ICSD – 40040 e ICSD – 201101 para a quantificação das fases ferrita e hematita, respectivamente.

Os espectros de IV-FT foram obtidos em um espectrômetro de infravermelho da Seção de Química do Instituto Militar de Engenharia, da marca Perkin Elmer Spectrum, modelo BX, trabalhando na faixa de 4000

cm^{-1} a 400 cm^{-1} . As amostras foram misturadas com KBr em pó na razão de 1 mg para 100 mg.

Os espectros de RME foram obtidos em um espectrômetro Varian, modelo E-12, que opera na banda X, da Seção de Engenharia Mecânica e de Materiais SE/4 do Instituto Militar de Engenharia, usando uma frequência de modulação de 100 kHz.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Figura 1 apresenta os difratogramas das amostras SG, CH 0,2, CH 0,5, CH 1,0 e CH 1,5. Nesta Figura, é possível observar que as amostras SG, CH 1,0 e CH 1,5 apresentam alto grau de cristalinidade.

Foi possível quantificar as fases apresentadas pelas amostras supracitadas. Em SG, formaram-se 72,09% de ferrita e 27,91% de hematita. Já a amostra CH 1,0 apresentou a formação de 96,62% de ferrita e 3,38% de hematita. Por fim, a amostra CH 1,5 revelou a formação de 100% da fase ferrita.

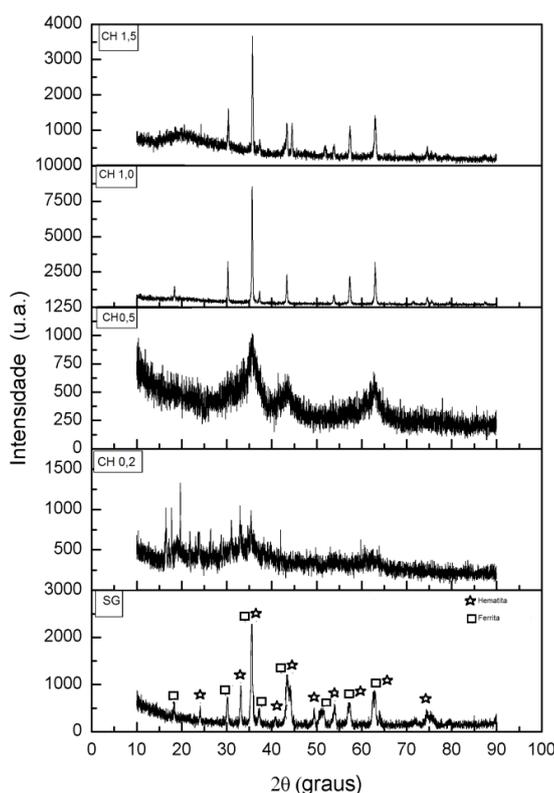


Figura 1: Difratogramas de raios X para as amostras (a) SG, (b) CH 0,2, (c) CH 0,5, (d) CH 1,0 e (e) CH 1,5, onde a estrela indica a fase hematita e o retângulo indica a fase ferrita.

Ao observar a Figura 1, nota-se que as amostras CH 0,2 e 0,5 apresentam baixo grau de cristalinidade. Esse fato pode ser entendido pela escolha da razão nitrato/glicina, que levou a uma baixa quantidade de comburente na solução precursora, dificultando a síntese do material.

O tamanho médio de cristalito (D) encontra-se entre 20 e 65 nm. Como pode ser observado na Tabela 1, esses valores estão próximos aos encontrados na literatura [1, 3, 7]. É possível notar que a amostra SG possui menor (D) quando comparada à CH 1,0 e 1,5, o que demonstra que esse parâmetro depende consideravelmente do método de síntese.

Na Tabela 1, também é possível observar o valor encontrado para a massa específica da fase ferrita, que permanece inalterada para todas as amostras.

Nos espectros de IV-FT das amostras SG, CH 1,5, CH 1,0, CH 0,5 e CH 0,2, Figura 2, observa-se a formação da fase ferrítica, já que a banda de infravermelho na faixa de $600\text{-}550 \text{ cm}^{-1}$ indica a vibração dos átomos em sítios tetraédricos. Nota-se que o pico de máxima absorção próximo a 600 cm^{-1} sofre um desvio para um menor número de onda com a redução do tamanho médio de cristalito, o que pode ser associado à combinação Ni-O e Fe-O [8].

Tabela 1: Parâmetros obtidos a partir do raioX e RME para a fase ferrita: tamanho de cristalito (D) e a massa específica (d), fator g e largura de linha (ΔH).

AMOSTRA	D (NM)	d (g/cm ³)	g	ΔH (T)
SG	28	5,3 ± 0,1	2	0,08
CH 0,2	-----	-----	2	0,09
CH 0,5	-----	-----	2	0,07
CH 1,0	65	5,3 ± 0,1	2	0,08
CH 1,5	57	5,3 ± 0,1	2	0,20

É possível observar também o baixo grau de cristalinidade apresentado nas amostras CH 0,2 e CH 0,5, pois na faixa de 800-400 cm⁻¹ há um aumento gradativo de absorção vibracional.

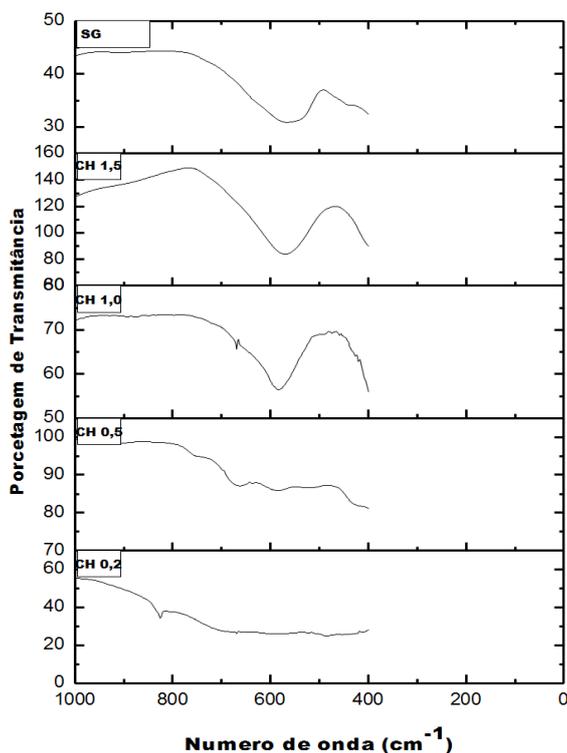


Figura 2: Espectro de infravermelho de transformada de Fourier (IV-FT), para as amostras SG, CH 0,2, CH 0,5, CH 1,0 e CH 1,5.

A Figura 3 apresenta os espectros de RME para as amostras SG, CH 0,2, CH 0,5, CH 1,0 e CH 1,5. A largura pico a pico (ΔH) em Tesla (T) e o fator g (fator de desdobramento espectroscópico), que é dado pela Equação 2, em que μ é o momento magnético, I é o momento angular e μ_B é o magneto de Bohr, são exibidos na Tabela 1.

$$\mu = g\mu_B I \tag{2}$$

A pequena variação da largura pico a pico (ΔH) para as amostras SG, CH 0,2, CH 0,5 e CH 1,0 sugere que o valor negativo da anisotropia magnetocristalina se mantém inalterado. No entanto, o mesmo não se verifica com a amostra CH 1,5. As curvas exibidas na Figura 3 mostram o típico espectro para a ferrita de níquel [1].

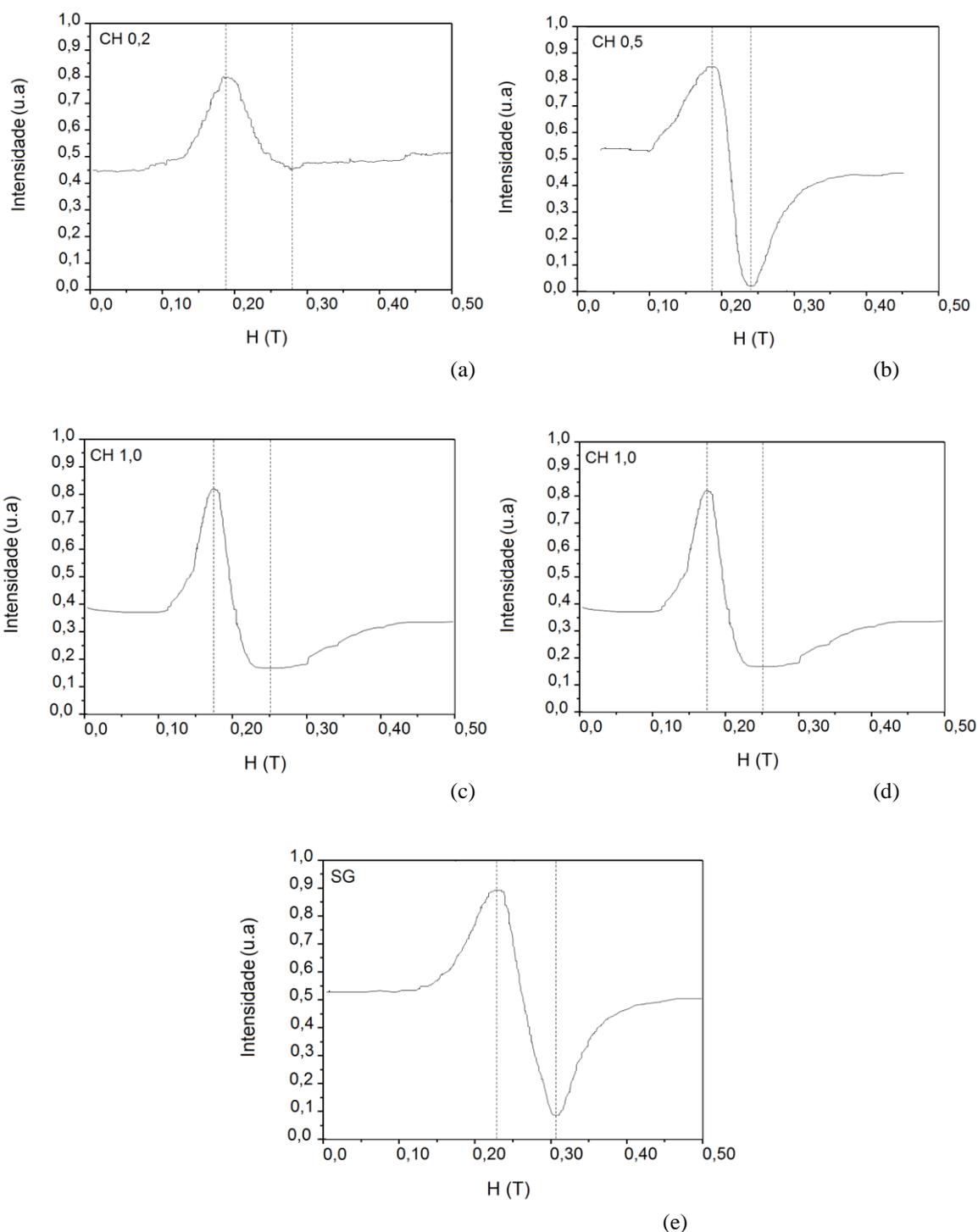


Figura 3: Espectros de RME para as amostras: (a) CH 0,2; (b) CH 0,5; (c) CH 1,0; (d) CH 1,5; e (e) SG

4. CONCLUSÕES

Os resultados sugerem que tanto o método sol-gel/combustão como o método de combustão homogênea são eficazes para a produção de partículas nanométricas.

A razão nitrato/glicina tem influência direta no tamanho médio dos cristalitos, de tal modo que quanto menor a razão G/N, menor o tamanho de partículas encontradas.

Os resultados de RME também mostram que quanto maior a razão G/N, maior será a anisotropia magnetocristalina e, conseqüentemente, a largura pico a pico.

Nos espectros de infravermelho de transformada de Fourier (IV-FT), é observada a formação da fase ferrítica em todas as amostras, já que a banda de infravermelho na faixa de 600-500 cm^{-1} indica a vibração dos átomos em sítios tetraédricos.

5. AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao Prof. Dr. José Brant de Campos, pelas análises dos difratogramas de raios X; à equipe do laboratório de raios X do CBPF, que obteve os difratogramas; ao Prof. Dr. Ronaldo Sergio de Biasi, pela revisão do trabalho e total apoio durante sua elaboração; e à FAPERJ e à CAPES, pelo suporte financeiro.

6. BIBLIOGRAFIA

- [1] KANVAS, H., KASPOĞLU, N., BAYKAL, A., KÖSEOĞLU, Y., “Characterization of NiFe_2O_4 nanoparticles synthesized by various methods”, *Chemical Papers*, v. 63, n. 4, pp. 450 – 455, 2009.
- [2] AHN, Y., CHOI, E.J., KIM, S., OK, H.N., “Magnetization and Mössbauer study of cobalt ferrite particles from nanophase cobalt iron carbonate”, *Materials Letters*, v. 50, pp. 47 – 52, August 2001.
- [3] NASERI, M.G., SAION, E.B., AHANGAR, H.A., *et al.*, “Simple preparation and characterization of nickel ferrite nanocrystals by a thermal treatment method”, *Powder Technology*, v. 212, pp. 80 – 88, May 2011.
- [4] HUANG, Y., TANG, Y., WANG, J., *et al.*, “Synthesis of MgFe_2O_4 nanocrystallites under mild conditions”, *Materials Chemistry and Physics*, v. 97, pp. 394 - 397, June 2006.
- [5] DE BIASI, R.S., FIGUEIREDO, A.B.S., FERNANDES, A.A.R., *et al.*, “Synthesis of cobalt ferrite nanoparticles using combustion waves”, *Solid State Communications*, v.144, n. 144, pp. 15 – 17, 2007.
- [6] YAN, H.C., XU, G.Z., CHENG, X.F., *et al.*, “Nanophased CoFe_2O_4 prepared by combustion method”, *Solid State Communications*, v. 111, pp. 287 – 291, July 1999.
- [7] SIVAKUMAR, P., RAMESH, R., RAMANAND, A., *et al.*, “Synthesis and characterization of nickel ferrite magnetic nanoparticles”, *Materials Research Bulletin*, v. 46, pp. 2208–2211, 2011.
- [8] WALDRON, R.D., “Infrared spectra of ferrites, *Physical Review*, v. 99. pp. 1727 – 1735, 1955.