

Síntese de nanopartículas de ferrita de cobalto usando o método sol-gel

R. S. de Biasi*, A. B. S. Figueiredo**, A. A. R. Fernandes***
e C. Larica****

Resumo

Neste trabalho foram preparadas nanopartículas de ferrita de cobalto (CoFe_2O_4) pelo método sol-gel a partir de nitrato de ferro, $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, nitrato de cobalto, $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ e TEOS, $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$. Observou-se que o tamanho de partícula, determinado a partir de medidas de difração de raios X, variou de 13 a 30nm, dependendo da temperatura de calcinação. Medindo em várias temperaturas a intensidade relativa dos espectros de Mössbauer de partículas superparamagnéticas e ferrimagnéticas, foi possível determinar que a distribuição de tamanhos das nanopartículas em uma das amostras era log-normal, com um diâmetro mais provável $D_m = 16,6\text{nm}$ e uma largura a meia altura $\Delta D = 0,4\text{nm}$.

Introdução

O objetivo deste trabalho foi estudar as propriedades de nanopartículas de ferrita de cobalto (CoFe_2O_4) preparadas pela técnica sol-gel.¹ Verificou-se que a técnica produz uma distribuição estreita de tamanhos de partícula, uma característica que pode ser útil em várias aplicações potenciais, como a ressonância magnética e a hipertermia magnética.^{2,3}

Método experimental

Preparação das amostras

Nitrato de ferro, $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ e nitrato de cobalto, $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ foram dissolvidos em etanol, $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, e misturados com TEOS, $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$, e água para obter o gel precursor. A razão em peso $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{SiO}_2$, a razão molar TEOS:etanol:água e a razão molar Fe:Co foram 2:3, 1:4:11,67 e 2:1, respectivamente.

* Engenheiro Eletrônico (PUC/RJ), Mestre em Ciências em Engenharia Eletrônica (PUC/RJ) e Ph.D. em Engenharia Eletrônica (Universidade de Washington, Seattle, EUA). É Professor Titular do IME.

** Professor adjunto do Instituto Militar de Engenharia.

*** Físico (UFRJ), Mestre em Ciências em Ciência dos Materiais (IME) e Doutor em Ciências em Ciência dos Materiais (IME). É Professor Associado da UFES.

**** Físico (PUC/RJ), Mestre em Ciências em Física (CBPF) e Doutor em Físico (Imperial College Of Science And Technology, Inglaterra). É Professor Voluntário da UFES.

O gel foi tratado a 800, 900, 1.000 e 1.100°C por 2h na atmosfera ambiente para que houvesse a formação de nanopartículas de ferrita de cobalto.

Métodos de medida

Os espectros de difração de raios X foram obtidos em um difratômetro XPert Pro Panalitical com radiação K do Co ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$). O tamanho médio de partícula foi calculado a partir do alargamento do pico (311) usando a equação de Debye-Scherrer⁴

$$d = \frac{0.9 \lambda}{W \cos \theta} \quad (1)$$

onde d é o diâmetro das partículas e W é a largura a meia altura da linha de difração.

Os espectros Mössbauer foram obtidos em várias temperaturas entre 13K e temperatura ambiente usando uma fonte de ⁵⁷Co(Rh) com uma atividade de aproximadamente 50 mCi.

Resultados experimentais e análise

A tabela 1 mostra os tamanhos médios de partícula, calculados a partir de espectros de raios X como os da figura 1, para diferentes temperaturas de calcinação.

Tabela 1 – Tamanho médio de partícula em amostras de CoFe₂O₄ preparadas com diferentes temperaturas de calcinação.

Amostra	T (°C)	Tamanho(nm)
1	800	13,2
2	900	16,7
3	1000	20,0
4	1100	29,9

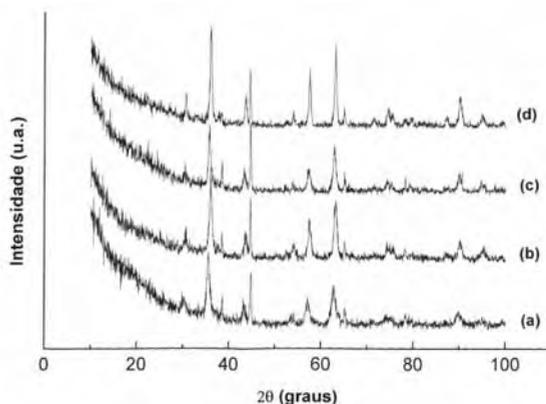


Figura 1 – Espectros de difração de raios X de amostras de CoFe₂O₄ preparadas com diferentes temperaturas de calcinação: (a) 800°C; (b) 900°C; (c) 1.000°C; (d) 1.100°C.

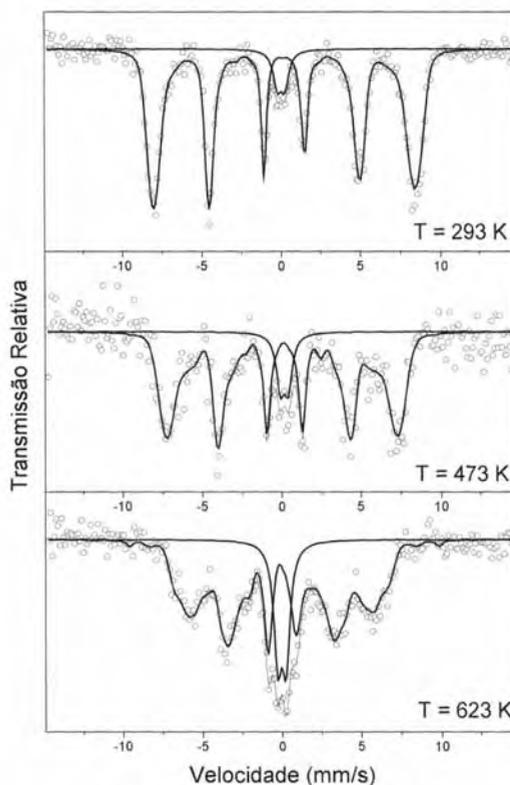


Figura 2 – Espectro de Mössbauer da amostra 2 em várias temperaturas.

Os espectros de Mössbauer da amostra 2 da tabela 1 aparecem na figura 2 para várias

diferentes temperaturas de medida. Enquanto na temperatura ambiente é observado um dubleto quadrupolar atribuído à relaxação paramagnética,⁵ em baixas temperaturas observa-se um duplo sexteto que é característico da ferrita de cobalto.⁶ Calculando a razão entre a área sob o dubleto e a área sob os sextetos, é possível estimar a fração volumétrica das partículas bloqueadas para cada temperatura de medida. O resultado é mostrado na figura 3, onde os pontos são resultados experimentais e a curva é um ajuste à função log-normal cumulativa

$$f(T) = 0.5 + 0.5 \operatorname{erf}\left(\frac{\ln T - \mu}{\delta \sqrt{2}}\right) \quad (2)$$

onde T é a temperatura absoluta, $\operatorname{erf}(T)$ é a função de erro e μ e δ são parâmetros ajustáveis. O melhor ajuste foi obtido para $\mu = 6,48$ e $\delta = 0,04$.

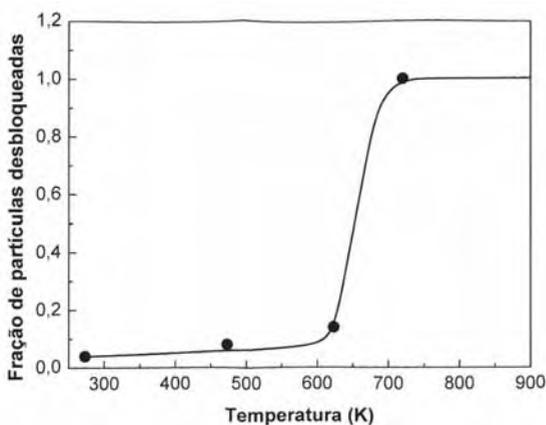


Figura 3 – Variação com a temperatura da fração volumétrica de partículas desbloqueadas na amostra 2, calculada a partir dos espectros de Mössbauer. Os pontos são resultados experimentais; a curva é um ajuste a uma função log-normal cumulativa (veja o texto).

A distribuição de temperaturas de desbloqueio do sistema é dada por^{7,8}

$$P(T) = C \left(\frac{1}{T}\right)^{1/3} \frac{df(T)}{dT} \quad (3)$$

onde C é uma constante de normalização.

A variação com a temperatura da equação 3 pode ser convertida em uma variação com o tamanho de partícula (fornecendo assim a distribuição de tamanhos de partícula) usando a relação^{7,8}

$$D(T) = \langle D \rangle \left(\frac{T}{\langle T_c \rangle}\right)^{1/3}$$

onde D é o tamanho das partículas, $\langle D \rangle$ é o diâmetro médio das partículas e $\langle T_c \rangle$ é a temperatura média de bloqueio, dada por

$$\langle T_c \rangle = \frac{\int_0^\infty TP(T)dT}{\int_0^\infty P(T)dT}$$

O resultado é mostrado na figura 4, que é uma distribuição log-normal⁸ com um diâmetro mais provável $D_m = 16,6\text{nm}$ e um desvio padrão $\sigma = 0,56$. A largura a meia altura é $\Delta D = 0,4\text{nm}$.

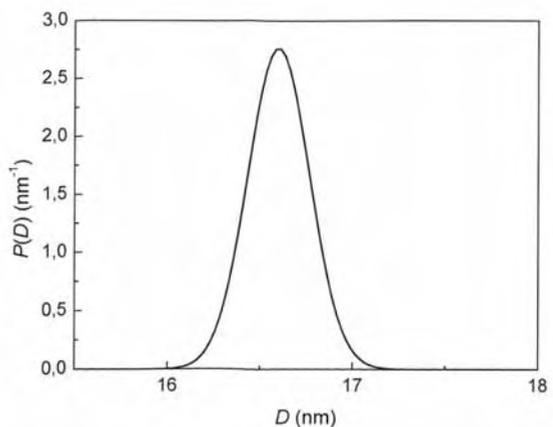


Figura 4 – Distribuição de tamanhos de partícula na amostra 2. O diâmetro mais provável é $D_m = 16,6\text{nm}$ e a largura a meia altura é $\Delta D = 0,4\text{nm}$.

Conclusões

A técnica de sol-gel foi usada para preparar nanopartículas de CoFe_2O_4 . Os espectros de difração de raios X mostram picos alargados nas posições correspondentes à estrutura cristalina da ferrita de cobalto. O tamanho médio de partícula, calculado a partir dos espectros de raios X, varia com a temperatura de calcinação; menores

temperaturas de calcinação resultam em menores tamanhos de partícula. Os espectros de Mössbauer exibem um comportamento superparamagnético, confirmando que as partículas possuem dimensões nanométricas. A análise da variação com a temperatura do espectro de Mössbauer para uma das amostras revelou uma estreita distribuição log-normal de tamanhos de partícula. 

Referências

- 1 L.A. García-Cerda, V.A. Torres-García, J.A. Matutes-Aquino, O.E. Ayala-Valenzuela, J. Alloys Comp. 369, 148 (2004).
- 2 P.D. Thang, G. Rijnders, D. H. A. Blank, J.Magn.Magn.Mat. 295, 215 (2005).
- 3 M. Sincai, D. Ganga, D. Bica, L. Vekas, J.Magn.Magn.Mat. 225, 235 (2001).
- 4 B.D. Cullity, *Elements of X-Ray Diffraction, Second Edition*, Addison-Wesley, Massachusetts (1978), p. 284.
- 5 Y.I. Kim, D. Kim, C.S. Lee, Physica B 337, 42 (2003).
- 6 X. Li, C. Kutal, J. Alloys Comp. 349, 264 (2003).
- 7 R.S. de Biasi, W.S.D. Folly, Physica B 321, 117 (2002).
- 8 R.S. de Biasi, E.C. Gondim, Solid State Commun. 138, 271 (2006).

“A lei é o muro divisório entre o querer e o poder.”

E. Talarico

“A liberdade é o direito de fazer tudo aquilo que não prejudique a liberdade dos outros.”

Turgot