

ESTUDO DAS PROPRIEDADES ESTRUTURAIS DE ALUMINATOS DE COBALTO NÃO ESTEQUIOMÉTRICOS DE ESTRUTURA TIPO ESPINÉLIO

P. G. P. Moraes*¹, M. A. L. Nobre¹, S. Lanfredi¹

¹Faculdade de Ciências e Tecnologia – FCT
Universidade Estadual Paulista
Departamento de Física, Química e Biologia – DFQB
Laboratório de Compósitos e Cerâmicas Funcionais – LaCCeF
R. Roberto Simonsen 305, C. P. 467, Presidente Prudente, SP 19060-080
* paulaglazielli@gmail.com

RESUMO

Neste trabalho foram investigadas a preparação e a caracterização estrutural de nanopós de aluminato de Cobalto com estequiometria $CoAl_{2-x}O_{4-\delta}$, onde $x = 0; 0,125; 0,250$ e $0,375$, de estrutura do tipo espinélio, obtidos por síntese química a partir do Método Poliol Modificado. Os pós obtidos foram caracterizados por espectroscopia vibracional de absorção na região do infravermelho e difratometria de raios X, sendo os parâmetros estruturais determinados a partir do refinamento estrutural pelo método de Rietveld empregando o programa FullProf. Os materiais sintetizados apresentaram uma única fase cristalina de simetria cúbica e grupo espacial $Fd3m$, correspondente à fase espinélio. O melhor grau de refinamento foi obtido com ambos os sítios octaedrais e tetraedrais ocupados por íons Co^{2+} e Al^{3+} , indicando certo grau de inversão da estrutura tipo espinélio. A variação dos parâmetros estruturais com a diminuição da concentração dos íons Al^{3+} na estrutura do $CoAl_2O_4$, foram discutidas.

Palavras-chaves: $CoAl_2O_4$; estrutura espinélio; método de Rietveld.

INTRODUÇÃO

Óxidos metálicos contendo íons de metais de transição são materiais versáteis, os quais têm sido amplamente estudados devido às suas inúmeras aplicações como sensores químicos, catalisadores heterogêneos, semicondutores, etc. Dentre esses materiais, aluminatos com estrutura tipo espinélio têm recebido bastante atenção, uma vez que os aluminatos nanocristalinos possuem importantes aplicações em

várias áreas tais como, catálise heterogênea, pigmentos, sensores, além de serem reportados como bons fotocatalisadores ⁽¹⁾.

Os espinélios são óxidos complexos com estrutura regular, que consiste de uma célula cúbica de face centrada de empacotamento denso e grupo espacial *Fd3m*. Os íons de oxigênio encontram-se densamente empacotados em planos paralelos às faces dos octaedros, onde, em geral, os cátions bivalentes (Co^{+2} , Mg^{+2} , Fe^{+2} , etc) estão coordenados por quatro íons oxigênio em disposição tetraédrica, enquanto os cátions trivalentes (Al^{+3} , Fe^{+3} , Cr^{+3} , etc) estão coordenados por seis íons de oxigênio nos vértices de um octaedro ⁽²⁾. No entanto, a fórmula do espinélio pode se desenvolver de ordem distinta. Dois tipos de espinélio podem ser formados, o normal e o inverso. No espinélio normal ($\text{A}[\text{B}_2]\text{O}_4$), os cátions bivalentes ocupam sítios tetraédricos e os trivalentes os sítios octaédricos. Enquanto que, no espinélio inverso ($\text{B}[\text{AB}]\text{O}_4$), os cátions bivalentes e metade dos cátions trivalentes estão nos sítios octaédricos e a outra metade dos cátions trivalentes nos sítios tetraédricos ⁽³⁾.

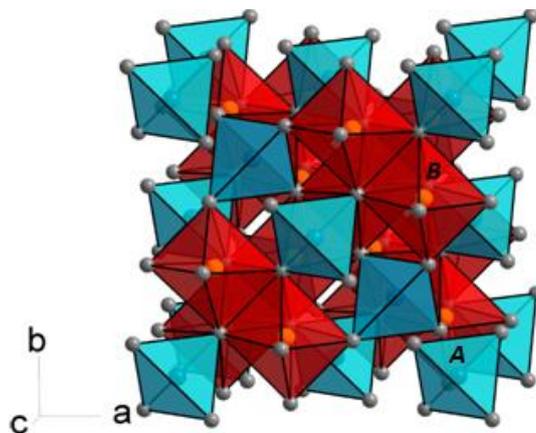


Figura 1 – Representação da estrutura do tipo espinélio normal (AB_2O_4) ilustrando a coordenação tetraédrica de íons A e a coordenação octaédrica de íons B.

Na maior parte das vezes, os espinélios são formados pela associação de um óxido trivalente (de caráter ácido), com um óxido bivalente (de caráter básico). Estes são denominados espinélios 2-3 por causa das disposições dos íons bivalentes nos sítios tetraedrais e os trivalentes nos sítios octaedrais ⁽⁴⁾. O aluminato de cobalto (CoAl_2O_4) é um óxido com estrutura de espinélio normal, na qual os íons Co^{+2} ocupam um oitavo dos sítios tetraédricos intersticiais e os íons Al^{+3} ocupam metade dos sítios octaédricos. Este óxido tem recebido atenção, devido, principalmente, à sua característica particular de alta atividade catalítica e às suas várias aplicações

tecnológicas. Este composto pode ser utilizado como sensor de umidade, pigmento luminescente, material elétrico e magnético, bem como na preparação de filmes finos ^(1, 5).

Arean e colaboradores ⁽⁶⁾ estudaram os espinélios CoAl_2O_4 e $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CoAl}_2\text{O}_4$ preparados pelo método sol-gel e observaram que a distribuição dos cátions entre os sítios tetraedrais e octaedrais, nesses espinélios, pode ser modificada por meio de mudanças adequadas da composição química e, ainda, que muitas propriedades físicas e químicas desses materiais são função da distribuição dos cátions. Contudo, o conhecimento da estrutura do material é de crucial importância para a previsão e determinação de propriedades ou efeitos correlatos no cristal. As determinações dos parâmetros estruturais fornecem informações a respeito da simetria do cristal, bem como a localização dos átomos nos sítios da rede cristalina, sendo possível relacionar as propriedades cristalográficas do material com suas propriedades físicas e químicas.

Nesse contexto, este trabalho tem como objetivo a síntese e a caracterização de nanopós monofásicos de aluminato de cobalto com estequiometria $\text{CoAl}_{2-x}\text{O}_{4-\delta}$, onde $x = 0; 0,125; 0,250$ e $0,375$ de estrutura do tipo espinélio normal, utilizando o Método Poliol Modificado, bem como investigar a influência da retirada de cátions de Al^{+3} na estrutura do CoAl_2O_4 .

MATERIAIS E MÉTODOS

As nanopartículas de aluminato de cobalto, com diferentes estequiometrias, foram preparadas pelo Método Poliol Modificado. Tal método apresenta como vantagens a presença de reduzida fração orgânica e a possibilidade de preparação de quantidades razoáveis de material em uma batelada, além de insumos de baixo custo e possibilidade de preparação de nanopós nanocristalinos ⁽⁷⁾.

Os reagentes de partida para a síntese dos precursores dos aluminatos de cobalto utilizando o método poliol modificado foram: ácido nítrico (HNO_3), nitrato de alumínio nonahidratado ($\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$), óxido de cobalto (Co_3O_4) e etilenoglicol ($\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$). Os pós precursores foram calcinados a $600\text{ }^\circ\text{C}$ por 4 horas em atmosfera de ar estático. Após tratamento térmico os pós obtidos foram caracterizados por espectroscopia vibracional de absorção na região do infravermelho, utilizando um espectrômetro da marca Digilab modelo Excalibur FTS 3100 HE série FTIR com

periférico de reflectância difusa. O intervalo espectral de medida foi de 4000 – 400 cm^{-1} . A análise dos parâmetros estruturais foi realizada por difratometria de raios X, utilizando um difratômetro SHIMADZU (modelo XRD-6000) com radiação Cu K α ($\lambda= 1,54060 \text{ \AA}$) e um monocristal de grafite no intervalo de $20^\circ \leq 2\theta \leq 100^\circ$. Os parâmetros estruturais foram determinados a partir do refinamento estrutural pelo método de Rietveld empregando o programa FullProf. A partir dos dados cristalográficos obtidos foi possível construir a estrutura dos materiais sintetizados, utilizando o programa Diamond[®].

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Análises de espectroscopia de absorção na região do infravermelho foram realizadas para identificar as ligações químicas dos pós de espinélio preparados. Os espectros vibracionais do aluminato de cobalto com diferentes estequiometrias, obtido pelo método poliol modificado, são apresentados na figura 2.

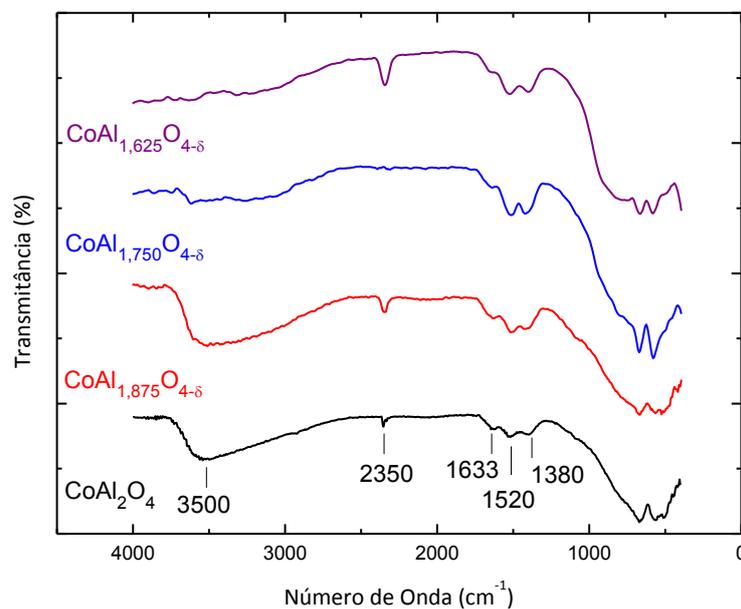


Figura 2- Espectros vibracionais na região do infravermelho das amostras de aluminato de cobalto, com diferentes estequiometrias, obtidas pelo método poliol modificado.

As amostras apresentam, essencialmente, uma banda larga em torno de 3500 cm^{-1} e uma banda mais estreita em torno de 1630 cm^{-1} , ambas relacionadas com os modos de estiramento $\nu(OH)$ e deformação $\delta(OHO)$, que podem ser atribuídas à moléculas de água adsorvidas na superfície dos materiais. Além de um conjunto de

bandas em torno de 2350 cm^{-1} , associadas ao estiramento simétrico do dióxido de carbono $\nu_s(\text{C}=\text{O})$, presente na atmosfera de medida. As bandas referentes às ligações $\nu_s(\text{C}-\text{C})$, $\nu_s(\text{C}-\text{O})$ e $\nu_s(\text{C}=\text{O})$, no intervalo de 1300 cm^{-1} a 1530 cm^{-1} , podem ser relacionadas aos reagentes precursores, o que indica presença de uma pequena fração de matéria orgânica não decomposta. Ainda, os espectros mostram bandas abaixo de 800 cm^{-1} , características de CoAl_2O_4 com estrutura tipo espinélio. A região entre 900 cm^{-1} e 400 cm^{-1} , a qual compreende os modos vibracionais das ligações Al–O e Co–O, foi ampliada e é apresentada na figura 3, para melhor visualização.

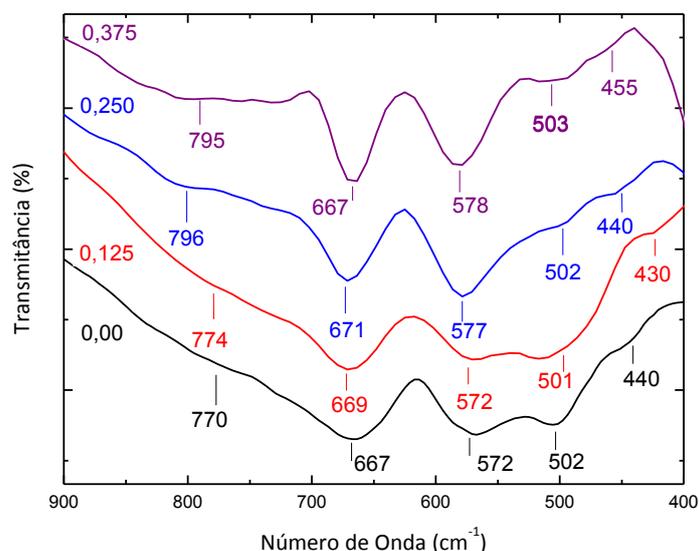


Figura 3- Espectros vibracionais na região do infravermelho de aluminatos com estequiometria $\text{CoAl}_{2-x}\text{O}_{4-\delta}$, onde $x = 0,00; 0,125; 0,250$ e $0,375$.

Em comum, a todas as amostras, observam-se bandas na região em torno de 670 cm^{-1} , 578 cm^{-1} , 502 cm^{-1} e 450 cm^{-1} , onde a presença desta última é devido ao modo de deformação da ligação Al–O. As bandas em torno de 670 cm^{-1} e 577 cm^{-1} estão relacionadas aos modos de estiramento da ligação Al–O em poliedros, onde o íon Al^{+3} ocupa um sítio octaédrico (AlO_6)^(8, 9). As bandas observadas entre $501\text{--}503\text{ cm}^{-1}$ são atribuídas à vibração de alongamento da ligação Co–O dos tetraedros de CoO_4 ⁽⁹⁾. Ainda, pode-se observar um ombro na região entre 700 cm^{-1} e 850 cm^{-1} , o qual pode ser relacionado aos íons Al^{+3} em coordenação tetraédrica. Estas bandas, de baixa intensidade, sugere um pequeno grau de inversão na estrutura espinélio^(8, 10). Além disso, nota-se uma sobreposição de bandas menos definidas na região que compreende as ligações Al–O e Co–O, à medida que a concentração de cátions

Al^{+3} na estrutura do CoAl_2O_4 diminui. Este fato pode estar relacionado com a diminuição da simetria dos poliedros dos metais na estrutura em função da retirada dos cátions Al^{+3} .

De acordo com a caracterização estrutural, por difratometria de raios X, os pós de aluminato de cobalto, com estequiometria $\text{CoAl}_{2-x}\text{O}_4$, onde $x = 0; 0,125; 0,250$ e $0,375$, sintetizados pelo método poliol modificado e calcinados a 600 °C por 4 horas, apresentam-se monofásicos. Os difratogramas obtidos são mostrados na figura 4 e indicam a presença de uma única fase cristalina de simetria cúbica, identificada pela ficha JCPDS: 44-0160 ⁽¹¹⁾, correspondente à fase espinélio. A obtenção de nanopós monofásicos de CoAl_2O_4 em temperaturas relativamente baixa, quando comparada às de métodos convencionais de obtenção do CoAl_2O_4 , mostra que a escolha pelo método poliol modificado foi adequada. Observa-se ainda, que a retirada de cátions Al^{+3} da estrutura do CoAl_2O_4 , aumenta o grau de cristalinidade do material, observado pela diminuição da largura dos picos de difração e um aumento da intensidade relativa. Essa diminuição do caráter amorfo, em geral, ocorre em função de variações no tamanho de cristalito, bem como diminuição no grau de desordem.

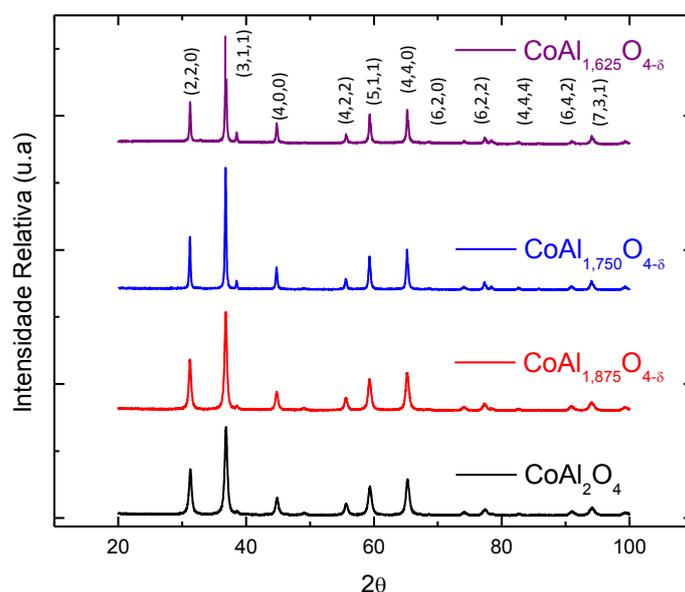


Figura 4- Difratogramas de raios X das amostras de aluminato de cobalto, com diferentes estequiometrias, obtidas pelo método poliol modificado.

O tamanho médio de cristalito dos pós de $\text{CoAl}_{2-x}\text{O}_{4-\delta}$, onde $x = 0; 0,125; 0,250$ e $0,375$, calcinados a 600 °C por 4 horas, foi calculado pela equação de Scherrer (equação A), utilizando o programa Jade 8 Plus.

$$D = \frac{k\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (A)$$

Onde D é o tamanho médio de cristalito, k é a constante de proporcionalidade, que depende da forma das partículas (k = 0,89), λ é o comprimento de onda da radiação do Cu (1,5406 Å), β é a largura a meia altura do pico corrigida e θ o ângulo correspondente à difração.

A determinação da microdeformação da rede cristalina dos compostos investigados foi realizada pela equação de Williamson-Hall (equação B).

$$\beta \frac{\cos\theta}{\lambda} = 2\varepsilon \left(\frac{2\sin\theta}{\lambda} \right) + \frac{k}{D} \quad (B)$$

onde β é a largura a meia altura do pico corrigida, θ o ângulo correspondente à difração, λ é o comprimento de onda da radiação do Cu (1,5406 Å), k é a constante de proporcionalidade, que depende da forma das partículas (k = 0,89), D é o tamanho médio de cristalito e ε é a microdeformação da rede, que pode ser encontrada pelo coeficiente angular da reta, do gráfico de $\beta \cos\theta / \lambda$ vs. $2\sin\theta / \lambda$.

Foram selecionados os planos cristalográficos referentes a todos os picos de difração entre o intervalo de $20^\circ \leq 2\theta \leq 100^\circ$, como mostrado na Figura 4.

Na Figura 5 pode-se observar a evolução da microdeformação da rede e do tamanho médio de cristalito dos pós de aluminato de cobalto com a diminuição da concentração de cátions Al^{+3} na estrutura hospedeira do $CoAl_2O_4$.

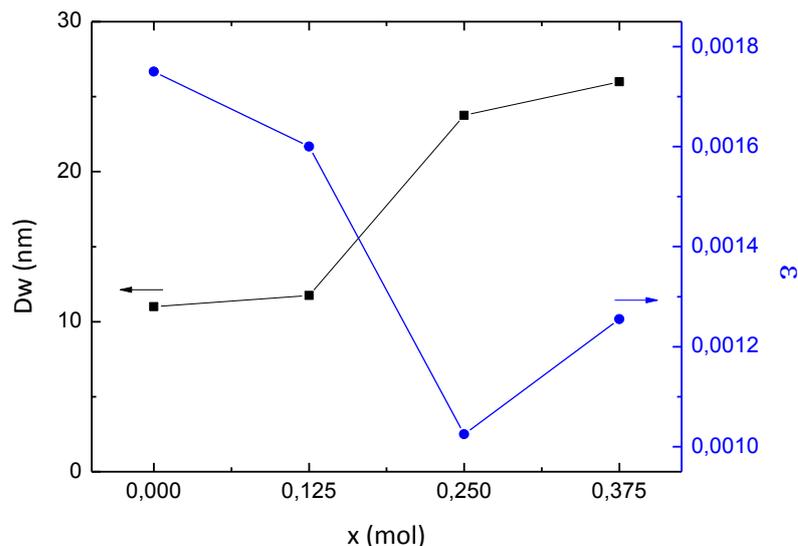


Figura 5- Evolução da microdeformação da rede e tamanho médio de cristalito do $CoAl_{2-x}O_{4-\delta}$, onde x = 0; 0,125; 0,250 e 0,375.

De acordo com o gráfico apresentado na Figura 5, o valor do tamanho médio de cristalito aumenta com a diminuição da concentração de cátions Al^{+3} na estrutura hospedeira do CoAl_2O_4 , enquanto que a microdeformação da rede diminui até $x = 0,250$, o que pode indicar um aumento da cristalinidade do material, relacionado à diminuição do grau de desordem. No entanto, para $x = 0,375$ há um aumento do tamanho médio de cristalito acompanhado por um aumento da microdeformação da rede. Além disso, um valor mais positivo de microdeformação da rede foi obtido para o pó de CoAl_2O_4 . Esse fenômeno pode ser relacionado a uma expansão da rede cristalina ⁽¹²⁾.

O maior índice de correlação linear foi obtido para a estrutura hospedeira do CoAl_2O_4 , a partir da análise dos gráficos de Williamson-Hall. Isto sugere uma menor dispersão do tamanho médio de cristalito e da microdeformação da rede, indicando uma distribuição de partículas mais homogêneas em relação aos aluminatos não estequiométricos ⁽¹²⁾.

Os parâmetros microestruturais dos compostos sintetizados foram determinados pelo método de Rietveld, utilizando a plataforma *WinPlotr* da Suite FullProff. O refinamento estrutural foi realizado considerando o grupo espacial *Fd3m* (nº 227). A figura 6 mostra o Gráfico de Rietveld, observado, calculado e suas diferenças, obtido após refinamento estrutural do precursor do CoAl_2O_4 calcinado a 600 °C por 4 horas.

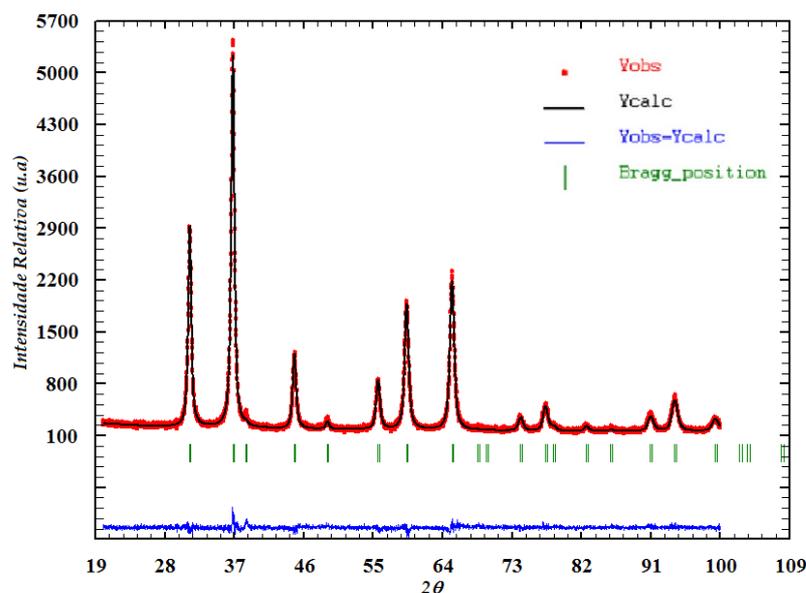


Figura 6- Gráfico de Rietveld do pó precursor do CoAl_2O_4 , calcinado a 600 °C por 4 horas.

Uma boa correlação do ajuste do perfil, entre a curva teórica e experimental, foi obtida para o pó precursor de CoAl_2O_4 calcinado a $600\text{ }^\circ\text{C}$ por 4 horas. A pequena variação ao longo do ângulo de difração confirma a obtenção do pó de CoAl_2O_4 monofásico e cristalino. Os parâmetros de cela obtidos para o CoAl_2O_4 são próximos aos encontrados na literatura para esse material ⁽¹³⁾. Os dados cristalográficos e os índices R_{Bragg} , R_{F} , cR_{p} e cR_{wp} e χ^2 , obtidos a partir do refinamento para os aluminatos sintetizados, são mostrados na Tabela 1. Todos os indicadores estatísticos de qualidade do refinamento estrutural encontrados para os materiais estudados apresentam valores satisfatórios, indicando que o modelo estrutural adotado é adequado. Nota-se também que a retirada de cátions Al^{+3} da estrutura hospedeira do CoAl_2O_4 leva a uma diminuição dos parâmetros de rede, o que pode estar associado a distorções causadas pela não estequiometria das fase.

Tabela 1- Dados estruturais e índices de refinamento dos pós precursores de aluminato de cobalto com diferentes estequiometrias, obtidos pelo método poliol modificado e calcinados a $600\text{ }^\circ\text{C}$ por 4 horas.

Dados Cristalográficos				
Estequiometria	CoAl_2O_4	$\text{CoAl}_{1,875}\text{O}_{4-\delta}$	$\text{CoAl}_{1,750}\text{O}_{4-\delta}$	$\text{CoAl}_{1,625}\text{O}_{4-\delta}$
Sistema Cristalino	Cúbico	Cúbico	Cúbico	Cúbico
Grupo Espacial	$Fd3m$ (n°227)	$Fd3m$ (n°227)	$Fd3m$ (n°227)	$Fd3m$ (n°227)
$a = b = c$ [Å]	8,0882	8,0877	8,0850	8,0828
V [Å ³]	529,121	529,037	528,497	528,067
Índices do Refinamento				
Programa	FullProf	FullProf	FullProf	FullProf
Função para nível de fundo	Polinomial ordem 5	Polinomial ordem 5	Polinomial ordem 5	Polinomial ordem 5
Função para formato de pico	Pseudo-Voigt	Pseudo-Voigt	Pseudo-Voigt	Pseudo-Voigt
R_{Bragg} (%)	1,98	2,45	7,39	12,3
R_{F} (%)	1,91	2,07	5,90	11,4
cR_{p} (%)	10,0	10,2	14,8	21,0
cR_{wp} (%)	9,23	11,1	14,4	18,4
χ^2	1,46	1,52	2,40	2,82

A partir dos parâmetros cristalográficos, obtidos do refinamento estrutural pelo método de Rietveld (parâmetros de cela, grupo espacial, coordenadas atômicas, ocupação relativa), foi possível construir a estrutura cristalográfica dos compostos investigados utilizando o programa Diamond 3.2[®]. A representação da cela unitária

do pó precursor de CoAl_2O_4 tratado termicamente a $600\text{ }^\circ\text{C}$ por 4 horas é mostrada na Figura 7.

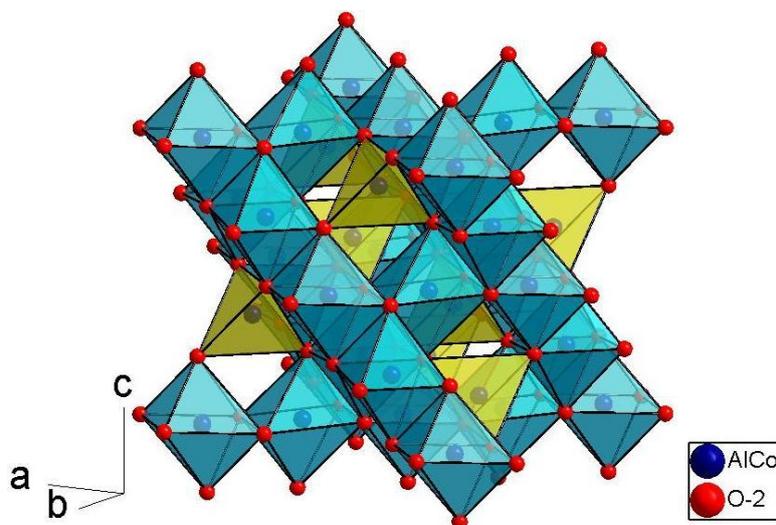


Figura 7- Representação da cela unitária do precursor do CoAl_2O_4 tratado termicamente a $600\text{ }^\circ\text{C}$ por 4 horas.

A caracterização estrutural dos materiais investigados mostrou que o melhor grau de refinamento foi obtido com ambos os sítios octaedrais e tetraedrais ocupados por íons Co^{2+} e Al^{3+} , indicando que há certo grau de inversão da estrutura tipo espinélio, como foi constatado nas análises de espectroscopia de absorção na região do infravermelho.

CONCLUSÕES

A partir do método Poliol Modificado foi possível obter pós nanométricos e monofásicos de aluminato de cobalto, nas diferentes estequiometrias, empregando menor temperatura de tratamento térmico, quando comparado com outros métodos de síntese reportados na literatura para este material. Os difratogramas obtidos indicam a presença de uma única fase cristalina de simetria cúbica, correspondente à fase espinélio. Análises de espectroscopia de absorção na região do infravermelho e os resultados do refinamento estrutural pelo método de Rietveld sugerem que há certo grau de inversão da estrutura espinélio. A retirada de íons Al^{3+} resultou em um aumento no tamanho médio de cristalito e uma diminuição da microdeformação da rede, bem como uma diminuição dos parâmetros de rede.

REFERÊNCIAS

- (1) UMMARTYOTIN, S. *et al.* Cobalt Aluminate (CoAl_2O_4) Derived from Co-Al-TEA Complex and Its Dielectric Behaviors. ***Journal of Sustainable Energy and Environment***. Vol. 1, p. 31 (2009).
- (2) ZASSO, C. F.; A Influência da Granulometria de Corantes e Esmaltes no Desenvolvimento das Cores, ***Cerâmica Industrial***. Vol. 2, p. 41 (1997).
- (3) SHRIVER, D. F.; ATKINS, P. W.; ***Inorganic Chemistry***. Oxford: Oxford University Press. (1994).
- (4) MARIN, S. J.; O'KEEFFE, M., PARTIN, D. E.; Structures and Crystal Chemistry of Ordered Spinel: LiFe_5O_8 , LiZnNbO_4 , and Zn_2TiO_4 , ***Journal of Solid State Chemistry***. vol. 113, p. 413 (1994).
- (5) GOMES, K. Q.; Caracterização Estrutural e Elétrica de Óxidos Semicondutores do Tipo Espinélio. (2003), 153p. Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais)- Universidade Federal de São Carlos, UFSCar- São Paulo.
- (6) AREAN, C. O; *et al.* Sol-Gel Method for Preparing High Surface Area CoAl_2O_4 and $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CoAl}_2\text{O}_4$. ***Materials Letters***. Vol.39, p. 22 (1999).
- (7) LANFREDI, S.; BRITO, I. A. O.; POLINI, C.; NOBRE, M. A. L.; Deriving The Magnitude Of Niobium Off-Center Displacement in Ferroelectric Niobates From Infrared Spectroscopy. ***Journal of Applied Spectroscopy***, vol. 79, p.254, (2012).
- (8) SILVA, A. A.; Estudo das Propriedades Ópticas e Estruturais de Espinélios do Tipo ZnAl_2O_4 contendo Eu^{+3} ou Tb^{+3} . (2008), 82p. Dissertação (Mestrado em Química). Universidade Estadual Paulista, UNESP- São Paulo.
- (9) LEE, G. Y. *et al.* The preparation of blue CoAl_2O_4 powders by the malonate method: The effect of the amount of malonic acid used, the formation pathway of CoAl_2O_4 crystallites and the characteristics of the prepared powders, ***Bulletin of the Korean Chemical Society***. Vol. 30, p. 373 (2009).
- (10) MAZZA, D.; VALLINO, D. M.; BUSCA, G.; Mullite-type structures in the systems $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Me}_2\text{O}$ (Me= Na, K) and $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$, ***Journal of the American Ceramic Society***. vol. 75, p. 1929 (1992).
- (11) JCPDS – International Centre for Diffraction Data. **PCPDFWIN v. 2.1** Copyright© JCPDS-ICDD. 2000.
- (12) GONÇALVES, N. S.; *et al.* Size-Strain Study of NiO nanoparticles by X-Ray powder diffraction line broadening. ***Material Letters***, vol. 72, p. 36, (2012).
- (13) CASADO, P. G.; The series of spinels $\text{Co}_{3-s}\text{Al}_s\text{O}_4$ ($0 < s < 2$): Study of Co_2AlO_4 , ***Journal of Solid State Chemistry***, vol. 52, p. 187 (1984).

STUDY OF STRUCTURAL PROPERTIES OF COBALT ALUMINATES NON-STOICHIOMETRIC OF SPINEL TYPE STRUCTURE

ABSTRACT

In this work were investigated the preparation and structural characterization of cobalt aluminate nanopowders with stoichiometry $\text{CoAl}_{2-x}\text{O}_{4-\delta}$, where $x = 0, 0.125, 0.250$ and 0.375 , with normal spinel type structure obtained by chemical synthesis from Modified Polyol Method. The powders were characterized by infrared spectroscopy and X-ray diffraction. The structural parameters were determined from structural refinement by the Rietveld method using the FullProf program. The materials synthesized showed a single crystalline phase of cubic symmetry and space group $Fd3m$, corresponding to the spinel phase. The best refinement degree was obtained with both octahedral and tetrahedral sites occupied by Co^{2+} and Al^{3+} ions, indicating an inversion degree of the spinel type structure. The changes of structural parameters with concentration decreasing of Al^{3+} ions in the CoAl_2O_4 host structure were discussed.

KEYWORDS: CoAl_2O_4 ; Spinel structure; Rietveld method.