

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE COBALTITA DE NIQUEL (NiCo_2O_4) OBTIDAS PELO MÉTODO DOS PRECURSORES POLIMÉRICOS

SILVA, R. N. R¹, Oliveira M. M.^{1,2}, Nogueira I. C.¹, Silva, J.² J. M. Rivas Mercury^{1,2}

¹ Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Materiais

² Departamento de Química

Instituto Federal do Maranhão – IFMA - Campus Monte Castelo
65030-001, São Luis, MA – Brasil

raimundo.nonatto@hotmail.com

RESUMO

A cobaltita de níquel NiCo_2O_4 de estrutura do tipo espinela e suas soluções sólidas ($\text{Ni}_x\text{Co}_{1-x}\text{O}_4$), tem sido amplamente utilizadas em materiais para armazenamento eletrônico de informação, catodo de baterias recargáveis de lítio, termistores, sensores de gás, eletrocatalise e supercapacitores, devido a sua elevada condutividade elétrica e propriedades antiferromagnéticas. Entretanto este material apresenta baixa estabilidade térmica em torno dos 400 °C que ocasiona a perda de NiO que afeta de maneira significativa as propriedades físicas e estruturais do material produzido, sendo quase inexistente na literatura procedimentos adequados para sua obtenção sem a presença de fases cristalinas secundárias. Neste trabalho a cobaltita de níquel (NiCo_2O_4), foi preparada pelo método dos precursores poliméricos numa razão mássica de 60/40 entre o agente quelante (ácido cítrico) e o polimerizante (etilenoglicol), o gel polimérico obtido foi calcinado a 350 °C para a eliminação do material orgânico e em seguida tratado termicamente às temperaturas de 450 °C, 550 °C e 750 °C. Os materiais obtidos foram caracterizados por Difração de raios X (DRX), Superfície específica pelo Método de BET, Espectroscopia Raman. Os resultados mostraram que é possível se obter NiCo_2O_4 monofásico de elevada superfície a temperaturas entre 450-550 °C.

Palavras chave: Cobaltita de Níquel, Spinela de Níquel, Pechini.

1. INTRODUÇÃO

Materiais a base de cobalto e níquel apresentam diversas aplicações como Capacitores⁽¹⁾, supercapacitores⁽²⁾, sensores químicos⁽³⁾, baterias de lítio, eletrocatalise⁽⁴⁾.

A Cobaltita de Níquel (NiCo_2O_4) é um material cerâmico que apresenta uma mistura de valências em uma estrutura cristalina do tipo espinélio (AB_2O_4) ou com uma estrutura espinélio invertida $\text{B}[\text{AB}]\text{O}_4$ ^(4,5). A maneira pela qual os íons de Níquel, Cobalto e seus estados de oxidação estão distribuídos é matéria de muitas controvérsias. Alguns modelos de distribuição têm sido propostos para explicar os diferentes estados de oxidação que apresentam o Co, e o Ni, nestes compostos: $\text{Co}^{3+}_{\text{hs}}[\text{Ni}^{2+}_{\text{hs}}\text{Co}^{3+}_{\text{ls}}]\text{O}_4$ ⁽⁶⁾; $\text{Co}^{2+}_{\text{hs}}[\text{Ni}^{3+}_{\text{ls}}\text{Co}^{3+}_{\text{ls}}]\text{O}_4$ ⁽⁷⁾; $\text{Co}^{2+}_{0,9}\text{Co}^{3+}_{0,1}[\text{Ni}^{2+}_{0,9}\text{Ni}^{3+}_{0,1}\text{Co}^{3+}]\text{O}^{2-}_{3,2}\text{O}^{-}_{0,8}$ ⁽⁸⁾.

Na literatura não existe um consenso em relação a qual temperatura a espinélio cobaltita de níquel (NiCo_2O_4) começa a decompor-se gerando óxido de níquel (NiO)⁽¹⁻⁵⁾, o que indica que existe uma faixa de temperatura na qual a estabilidade térmica da cobaltita de níquel estaria compreendida. Entretanto a estabilidade desse composto parece ser dependente da rota de processamento, da composição química e do tempo de tratamento térmico⁽⁹⁾.

Vários pesquisadores têm proposto que esta faixa encontra-se entre 300-500 °C^(9,10,11), sendo que a temperaturas maiores, a cobaltita de níquel começa a se decompor primeiramente em uma possível família de soluções sólidas do tipo $\text{Ni}_x\text{Co}_{1-x}\text{O}$, dando como produto final os óxidos de níquel (NiO) e cobalto (Co_3O_4 , CoO)¹².

Vários métodos de síntese têm sido utilizados para a obtenção deste material monofásico, homogêneo e de pequeno tamanho de partículas (incluindo a escala nanométrica) entre os quais se destacam co-precipitação⁽⁹⁾, hidrotermal⁽¹³⁾, sol-gel⁽¹⁴⁾, deposição térmica de nitratos⁽¹⁵⁾, nanocasting⁽¹¹⁾ e combustão⁽¹⁰⁾.

Neste trabalho foi estudada a evolução das fases com a temperatura (350°C, 450 °C, 550 °C e 750 °C) da cobaltita de níquel (NiCo_2O_4) obtida pelo método dos precursores poliméricos. Mostrando que é possível obter NiCo_2O_4 monofásica a 400 °C e que a temperaturas superiores ocorre a decomposição térmica deste óxido formando misturas de $\text{Ni}_x\text{Co}_{2-x}\text{O}_4$ e NiO .

2. MATERIAIS E MÉTODOS

2.1. Síntese dos compostos $Ni_xCo_{1-x}O_4$

A cobaltita de níquel $Ni_xCo_{1-x}O_4$ ($x = 1$) foi sintetizada através do método dos precursores poliméricos. O precursor foi preparado a partir dos seguintes reagentes: $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ (VETEC), $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ (VETEC), ácido cítrico (VETEC) e Etileno Glicol (Synth), todos com alto grau de pureza. A relação utilizada na preparação da solução foi 60:40 de ácido cítrico e etileno glicol. A resina polimérica obtida foi calcinada a $350^\circ C$ por 4 horas para decomposição térmica do polímero. Após a desaglomeração em almofariz de ágata, o material obtido foi calcinado nas seguintes temperaturas $450^\circ C$, $550^\circ C$ e $650^\circ C$ por 4h. A figura 1 mostra o esquema dos procedimentos adotados para a obtenção da cobaltita de níquel.

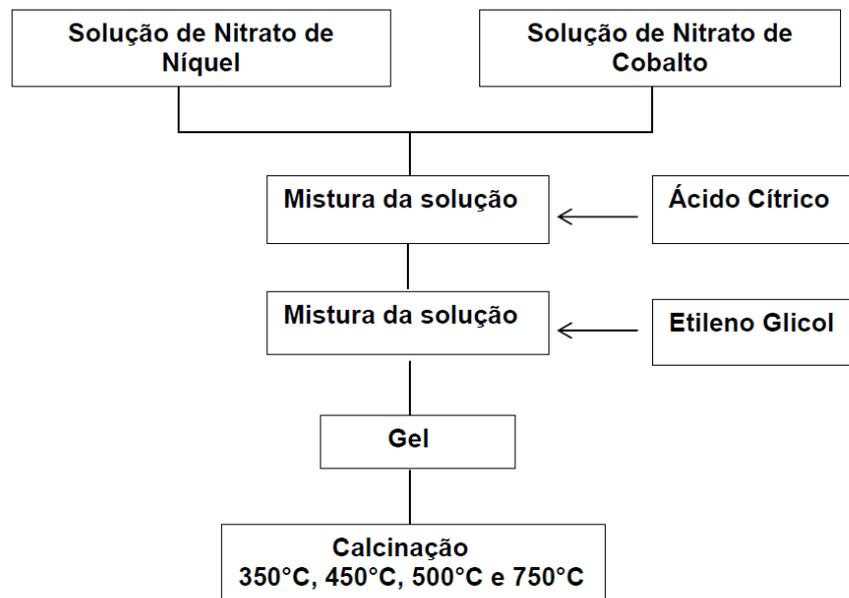
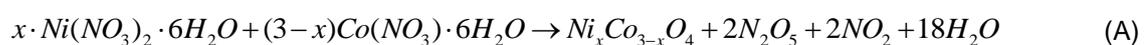


Figura 1: Fluxograma do processamento da Cobaltita de Níquel, através da rota dos precursores poliméricos.

A reação química para a obtenção de óxido a partir dos nitratos pode ser representada¹⁶:



2.3. Caracterização dos materiais sintetizados

A DRX das amostras calcinadas em diferentes temperaturas foi realizado em um difratômetro modelo DMax 2500PC (Rigaku, Japão). O equipamento foi operado nas condições de 40 kV e 150 mA. A radiação utilizada para as medidas $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$) e a taxa de varredura empregada foi de $0.02^\circ/\text{s}$ para um intervalo de 2θ entre 5° e 75° .

Para o cálculo dos parâmetros de rede e quantificação das fases cristalinas foi utilizado o método de refinamento de Rietveld com o auxílio do programa GSAS (General Structure Analysis System) com interface gráfica EXPGUI^(17,18). As fases presentes, o tamanho de cristalito e os parâmetros de rede foram determinados com o auxílio deste software para a reflexão (200).

A superfície específica foi medida utilizando as isotermas de Brunauer, Emmett e Teller (BET) num equipamento modelo NOVA 2000e da Quantachrome.

As caracterizações por espectroscopia Raman foram realizadas a temperatura ambiente em um espectrômetro modelo Cary 5G (Varian, Estados Unidos), programado em modo de refletância difusa. Os espectros foram obtidos na faixa de 200 a 800 nm. A calibração do equipamento foi ajustada com o uso das esferas integradoras, onde o padrão branco (SRS-99-010) tem aproximadamente 99% de refletância, e o padrão preto (SRS-02-010) apresenta apenas 0,2%.

3- RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Figura 1 mostra o padrão de DRX das quatro amostras obtidas a partir da calcinação do precursor em diferentes temperaturas. É possível identificar em todas as amostras que as fases espinélio NiCo_2O_4 (JCPDS N° 73-1702) e NiO (78-0429) estão presentes independente da temperatura do tratamento térmico empregado indicando a formação de uma espinélio deficiente em níquel⁽¹¹⁾. A presença da fase NiO pode ser associada a uma família de soluções sólidas da cobaltita de níquel ($\text{Ni}_x\text{Co}_{1-x}\text{O}_4$)⁽¹⁴⁾.

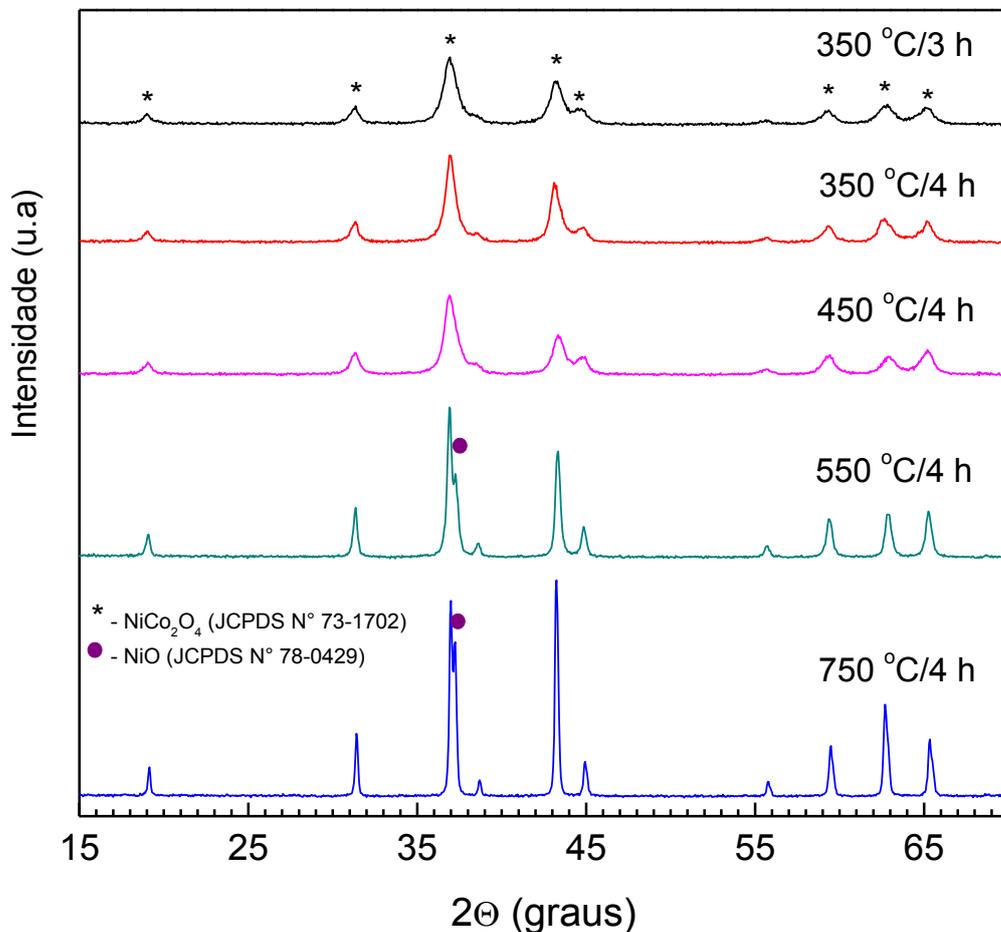


Figura 1. Padrão das amostras calcinadas em diferentes temperaturas.

A superfície específica dos pós-obtidos a estas temperaturas foram 33,73, 30,15, 22,35, 19,42 m^2/g respectivamente indicando tratar-se de pós de pequeno tamanho de partícula.

A Figura 2(a-d) ilustra o resultado do refinamento pelo Método de Rietveld para cálculo dos parâmetros de rede e as porcentagem das fases cristalinas presentes nos pós de $\text{NiCo}_2\text{O}_4/\text{Ni}_x\text{Co}_{1-x}\text{O}_4$ sintetizados, usando os padrões ICSD N°. 181262 para NiCo_2O_4 ⁽¹⁹⁾ e ICSD N°. 9866 para $\text{Ni}_x\text{Co}_{1-x}\text{O}$ ⁽²⁰⁾.

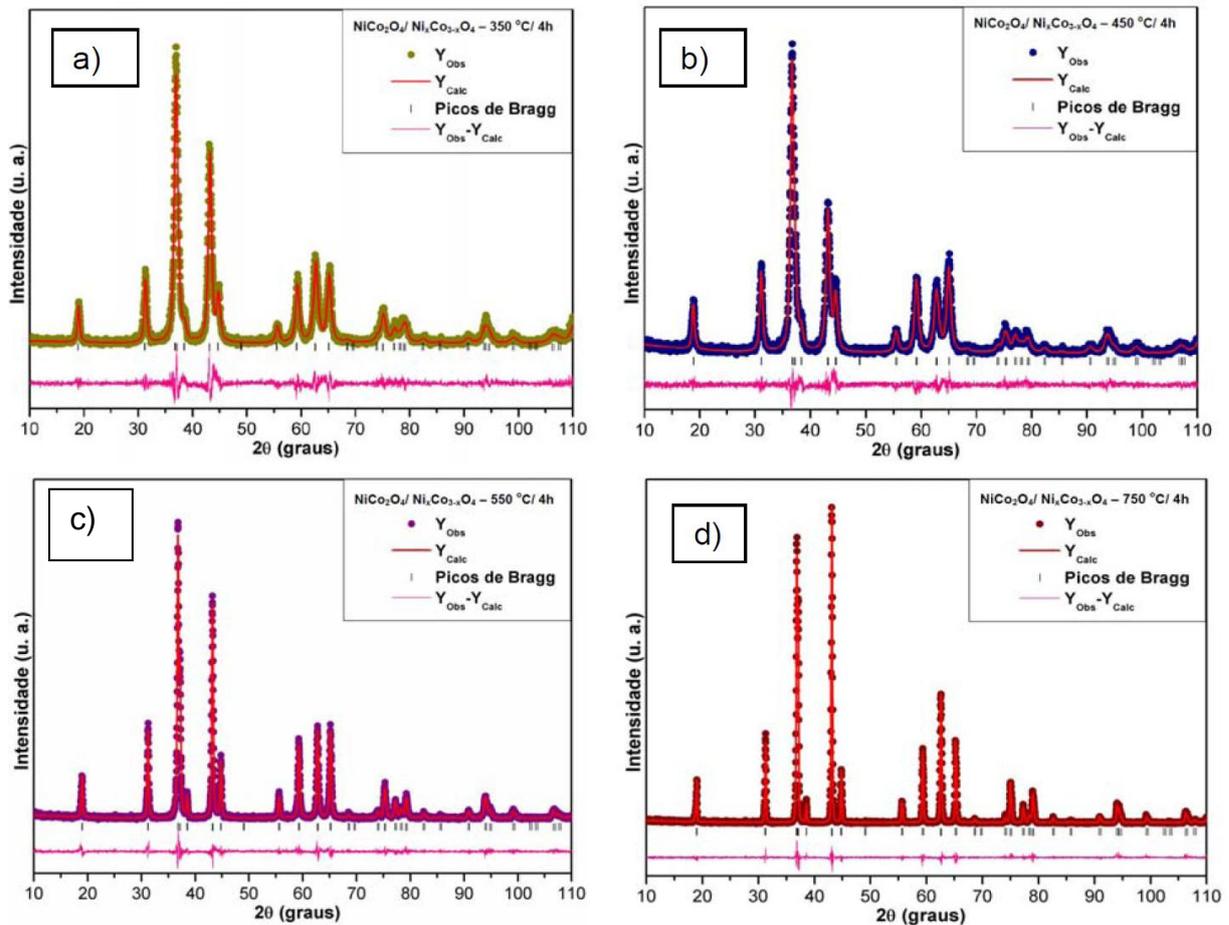


Figura 2: Refinamento de Rietveld dos pós de $\text{NiCo}_2\text{O}_4/\text{NiO}$: a) 350 C/4 h; b) obtidos a diferentes temperaturas de tratamentos térmicos.

Pode-se observar na Figura 2 (a-d) que a curva de diferença entre os perfis dos padrões de DRX observados e os calculados é muito pequena na escala de intensidade, como ilustrado pela linha ($Y_{\text{Obs}} - Y_{\text{Calc}}$), indicando uma boa correlação dos dados no refinamento. A tabela 1 mostra os índices de qualidade dos refinamentos onde se observa facilmente que os modelos estruturais adotados são adequados (R_{Bragg}) ⁽¹⁴⁾.

Tabela 1. Índices de qualidade do refinamento de Rietveld dos pós de NiCo₂O₄ sintetizados.

| Amostra | R_p (%) | R_{wp} (%) | χ^2 (%) | R_{Bragg} (%) |
|-------------|-----------|--------------|--------------|-----------------|
| 350 °C / 4h | 11,90 | 16,10 | 1,35 | 6,97 |
| 450 °C / 4h | 10,28 | 14,28 | 1,21 | 6,44 |
| 550 °C / 4h | 10,03 | 14,81 | 1,26 | 5,58 |
| 750 °C / 4h | 0,24 | 14,40 | 1,17 | 6,89 |

A Tabela 2 mostra os valores dos parâmetros de rede e porcentagem das fases presentes para os pós de NiCo₂O₄ / Ni_xCo_{1-x}O obtidos pelo MPP.

Tabela 2. Parâmetros de rede e porcentagem das fases presentes nos materiais sintetizados a diferentes temperaturas de tratamentos térmicos

| T (°C) | Fases presentes (%) | | Parâmetro de rede (Å) | | T _k (nm)* |
|--------|----------------------------------|--|----------------------------------|--|----------------------|
| | NiCo ₂ O ₄ | Ni _x Co _{1-x} O ₄ | NiCo ₂ O ₄ | Ni _x Co _{1-x} O ₄ | |
| 350/4h | 51,7 | 48,3 | 8,1116 | 4,1986 | 11,24 |
| 450/4h | 62,1 | 37,9 | 8,1138 | 4,1849 | 12,30 |
| 550/4h | 56,8 | 43,1 | 8,0986 | 4,1869 | 27,42 |
| 750/4h | 47,2 | 52,8 | 8,0914 | 4,1978 | 36,89 |

* - T_k – Tamanho de cristalitos – reflexão (200)

Pode-se observar nesta tabela, que o parâmetro de rede de 8,1116 Å da fase NiCo₂O₄ para a temperatura de 350 °C/4h esta de acordo com os valores reportados por outros autores na literatura ⁽¹⁴⁾. Com o aumento da temperatura acima de dos 350 °C, se observa uma diminuição progressiva deste parâmetro, o que indica provavelmente ⁽¹¹⁾ substituição de Ni por Co na rede da espinela, o que se confirma com o aumento da porcentagem Ni_xCo_{1-x}O₄ observado. É importante observar aqui que as porcentagens calculadas das fases correspondem somente às fases cristalinas presentes no pó, não se levando em conta os valores do amorfo.

Na mesma tabela se observa também que o parâmetro de rede da segunda fase apresenta uma variação compreendida entre 4,1849 e 4,1986 Å estando de

acordo com valores encontrados na literatura ⁽¹⁴⁾. Entretanto estes valores são diferentes aos Co_3O_4 (8,084 Å – JCPDS 43-1004) e NiO (4,1771 Å – JCPDS 78-0429), o que permite considerar a possibilidade desta fase, ser uma família de soluções sólidas do tipo $\text{Ni}_x\text{Co}_{1-x}\text{O}$. Entretanto, é difícil de ser confirmar esta afirmação uma vez que estas fases apresentam padrões de difração muito semelhantes o que dificulta a identificação das fases ^(10,11).

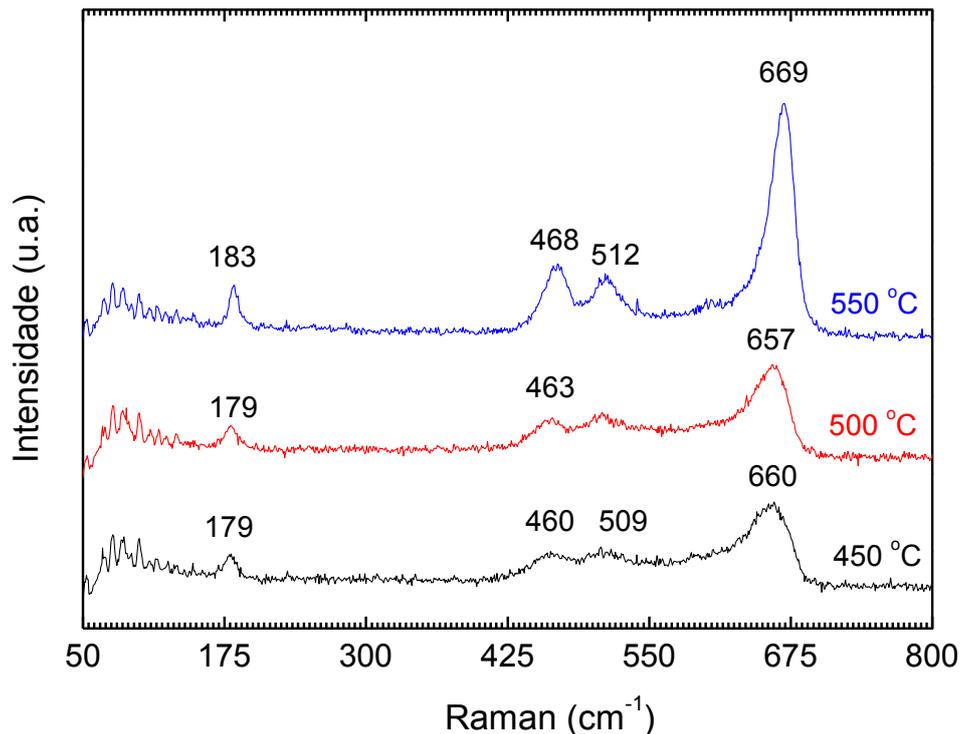


Figura 3. Espectro Raman para as amostras tratadas termicamente a: a) 450 °C/4h ; b) 500 °C/4h e c) 550 °C/4h.

O espectro Raman de óxidos do tipo espinélio tem sido caracterizado por apresentarem cinco picos. Os três picos dominantes na figura 3 podem ser creditado ao Co_3O_4 . Pode-se observar que com o incremento da temperatura a intensidade dos picos fica mais intensa. O que pode ser explicado devido à substituição de níquel pelo cobalto o que leva ao o aumento da fase espinélio. O pico de alta frequência 669 cm^{-1} pode ser atribuído a uma vibração largamente determinada pelos íons de oxigênio coordenados octaédricamente com o íon de Co^{+3} ^(21,22). O que

confirma que a diminuição do parâmetro de rede do NiCo_2O_4 se deve a deficiência de níquel na rede espinélio o que provavelmente leva ao o aumento de uma solução sólida do tipo $\text{Ni}_x\text{Co}_{1-x}\text{O}_4$.

4- CONCLUSÃO

Demonstramos que é possível obter materiais homogêneos nanocristalinos de estrutura espinélio do tipo cobaltita níquel no intervalo de temperaturas de 350°C e 450°C, e que com o incremento da temperatura a quantidade de $\text{Ni}_x\text{Co}_{1-x}\text{O}_4$ aumenta devido a decomposição térmica do NiCo_2O_4 . E que a diminuição dos valores do parâmetro de rede da cobaltita de níquel deve-se a deficiência de níquel da estrutura ideal. O que pode ser justificado com o aumento da intensidade dos picos da espectroscopia de Raman.

5-REFERENCIA

- 1- Wu, Ye Q., Chen, X. Y., Ji ,P.T., Zhou ,Q. Q. **Electrochimica Acta.56. (2011) 7517– 7522.**
- 2- Salunhe, R.R., Jang, K., Yu, H., Yu,S., Ganesh, T., Han, S.H., Ahn,H. **Journal of Alloys and Compounds. 509. 2011. 6677-6682.**
- 3- C.F.J. Windisch, G.J. Exarhos, S.K.Sharma, **J. Appl. Phys.92.(2002).5572.**
- 4- Roginskaya,Yu. E.,Morozova O. V., Lubnin, E. N., Ulitina ,Yu. E.,Lopukhova ,G. V., Trasatti ,**S. Langmuir.1997, 13, 4621-4627.**
- 5- Nydegger,M.W., Couderc,G., Langell,M. A. **Appl. Surf. Sci. 147,58 (1999).**
- 6-Knop, O.; Reid, K. I. G.; Sutarno; Nakagawa, Y. **Can. J. Chem.1968, 46, 3463.**
- 7-Blasse, G. **Philips Res. Rep. 1963, 18, 383.**
- 8- King, W. J., Tseung, A. C. C. **Electrochim. Acta. 1974, 19, 439.**
- 9- Wanga,C.,Zhanga, X., Zhanga, D.,Yaoa, C., Maa, Y. **Electrochimica Acta 63 (2012) 220– 227.**
- 10- Verma, S., Joshi, H. M., Jagadale, T., Chawla, A., Chandra, R., Ogale, S. **J. Phys. Chem. C 2008, 112, 15106–15112.**
- 11- Cabo, M., Pellicer, E., Rossinyol, E., Castell, O., Suriñach, S., Baró, M.D. **Crystal Growth e Design.2009, v9, 4814-4821.**
- 12- Koumoto, K.; Yanagida, H. **Jpn. J. Appl. Phys. 1981, 20, 445.**
- 13- P. Boldrin, A.K. Hebb, A.A. Chaudhry, L. Otley, B. Thiebaut, P. Bishop, J.A. Darr, **Ind. Eng. Chem. Res. 46 (2007) 4830.**

14- Peres, A.P.S., Lima, A.C., Barros, B.S., Melo, D.M.A. **Materials Letters** **89** (2012) **36–39**.

15- D.P. Lspham, A.C.C. Tseung, J. Mater. Sci. 39 (2004) 251.(nova 14).

16- Guene, M., Diagne, A. Z., Fall, M., Dieng, M.M., Poillerat, G. **Ann. Chim. Sci. Mat.**, **2006**, **31(1)**, pp. **49-59**.

17- Larson, A.C. & Von Dreele, R.B. **General Structure Analysis System (GSAS)**. Los Alamos National Laboratory Report LAUR 86-748 (1994). Disponível em: <<http://www.ccp14.ac.uk/solution/gsas/>>. Acesso em: 15 abr. 2010.

18- Toby, B. H. EXPGUI, A graphical user interface for GSAS, **J. Appl. Cryst.** (2001) **34**, 210-213.

19- JIE, G. Y. et al. Structural characterization of layered $\text{Li Ni}_{0.85-x}\text{Mn}_x\text{Co}_{0.15}\text{O}_2$ with $x = 0, 0.1, 0.2$ and 0.4 oxide electrodes for Li batteries. **J Alloys and Comp.** (2011) **509**, 7915-7921.

20- Sasaki, S. et al. X-ray determination of electron-density distributions in oxides, MgO, MnO, CoO, and NiO, and atomic scattering factors of their constituent atoms. **Proceedings of the Japan Academy.** (1979) **55**, 43-48.

21- C.F.J. Windisch, Kim F. Ferris, and Gregory J. Exarhos. **Journal of Vacuum Science & Technology A.** **19**, 1647(2011).

22- C.F.J. Windisch, Gregory J. Exarhos and Robert R. Owings. **Journal of Applied Physics** **95**, 5435 (2004).