

## **Avaliação da estrutura e morfologia dos sistemas $Zn_{0,9}Mn_{0,1}O$ e $Zn_{0,9}Ni_{0,1}O$ sintetizados por reação de combustão**

**R. Torquato, ramont4@yahoo.com.br<sup>1</sup>**  
**M. A. Ribeiro, m\_aparecidaribeiro@yahoo.com.br<sup>1</sup>**  
**R. H. A. Kiminami, ruth@power.ufscar.br<sup>2</sup>**  
**L. Gama, luciannagama@gmail.com<sup>1</sup>**  
**A. C. F. M. Costa, c\_r\_i\_s\_2005@yahoo.com.br<sup>1</sup>**

<sup>1</sup>Universidade Federal de Campina Grande, Departamento de Engenharia de Materiais, Av. Aprígio Veloso 882,58.109-970, Campina Grande-PB;

<sup>2</sup>Universidade Federal de São Carlos, Departamento de Engenharia de Materiais, 13565-905 São Carlos SP, Brasil.

**Resumo:** *O óxido de zinco devido sua característica piezelétrica e eletro-óptico possibilita seu uso em aplicações como sensor químico, varistor, filmes finos transparentes condutores e DMS. Assim, este trabalho se propõe em avaliar as características estruturais e morfológicas dos sistemas  $Zn_{0,9}Mn_{0,1}O$  e  $Zn_{0,9}Ni_{0,1}O$  sintetizados por síntese de reação de combustão. Durante a síntese foi feita a medição da temperatura e tempo de chama de combustão. Os pós obtidos foram caracterizados por DRX, MEV, distribuição granulométrica e adsorção de nitrogênio (BET). A temperatura máxima e tempo de chama de combustão foram de 512°C e 366°C, e 150 e 75 segundos para os sistemas estudados, respectivamente. Os dados de DRX mostraram para ambos os sistemas a presença da fase ZnO. Para o sistema dopado com 0,1 mol de Ni foi observado também traços da segunda fase NiO. O tamanho de cristalito e a área superficial foram 20 nm e 42 nm, e 59 e 8,8 m<sup>2</sup>/g para os sistemas dopados com Mn e Ni, respectivamente.*

**Palavras-Chaves:** *ZnO, reação de combustão, nanopartículas, dopantes, caracterização.*

## 1. INTRODUÇÃO

O óxido de zinco é um importante material devido suas propriedades ópticas e elétricas, com uma larga banda de gap, grande faixa de energia excitação e condutividade elétrica controlável, etc. Estas características têm feito do ZnO um importante material para diversas aplicações tais como: células solares [Lee et al,(1996) ], sensores de gás [Arya et al (1988)], sensores de pressão [Wen et al (1987)], revestimento anti-reflexo [Major; Chopra,(1988)] transdutores, materiais luminescentes [Pan et al (1989)], condutores transparentes [Chopra et al, (1983)], semicondutores magnéticos diluídos (DMS) [Ohno, 1998] e etc.

Os DMS foram estudados inicialmente em semicondutores do grupo II-VI, temos como exemplo o óxido de zinco (ZnO), o qual é por natureza não-magnético, mas com dopagem de metais de transição e concentrações controladas pode ser transformado em um material semicondutor com comportamento ferromagnético [Ohno 1998]. Este novo campo de semicondutores eletrônicos explora o grau de liberdade dos spins dos elétrons em lugar da carga dos elétrons para várias aplicações. Muitos pesquisadores têm tradicionalmente diluído semicondutores convencionais compostos com metais de transição 3d (TM) para obter DMS. A presença de íons TM (metal de transição) nestes materiais leva a uma forte interação de troca entre os elétrons da banda-sp ou buracos e elétrons-d dos spins localizados nos íon magnético, resultando na formação de um campo magnético versátil. Mais para que isto aconteça, íons magnéticos, tais como:  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{V}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Cr}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ , etc, deverá substituí átomos metálicos na rede dos semicondutores e assim produzir um semicondutor que é ferromagnético com uma temperatura Curie (TC) acima da temperatura ambiente.

Dentre os principais métodos existentes para obtenção de pós de DMS a base de ZnO, podemos citar: coprecipitação [Smith, 1995], reação de combustão [Patil et al (2003)], sol-gel [Dholam et al (2008)], spray-drying [Machado et al (2002)], síntese hidrotérmica [(Wang; Gao; 2004)] e o método Pechini [Gama, 2000]. Destes métodos à síntese por reação de combustão destaca-se por ser simples (não necessitando de aparelhagem sofisticada), produz pós com partículas nanométricas, elevada homogeneidade química, alta pureza, os aglomerados formados são fracos (fácil de desaglomerar) e possibilitam a obtenção da fase desejada. Com base nestes aspectos, o presente trabalho tem como objetivo sintetizar pós de  $\text{Zn}_{0,1}\text{Mn}_{0,9}\text{O}$  e  $\text{Zn}_{0,9}\text{Ni}_{0,1}\text{O}$  por reação de combustão e investigar o efeito da dopagem do  $\text{Mn}^{2+}$  e do  $\text{Ni}^{2+}$  nas características estruturais e morfológicas dos pós.

## 2.MATERIAIS E MÉTODOS

### 2.1. Materiais

Os materiais utilizados na preparação dos sistemas a base de ZnO dopado com os metais de transição ( $\text{Mn}^{2+}$  e  $\text{Ni}^{2+}$ ) por reação de combustão, estão descritos na Tab.(1).

**Tabela 1** – Nomenclatura adotada e característica dos reagentes utilizados para a obtenção dos sistemas para DMS.

Reagentes	Nomenclatura	Fórmula Molecular	Fornecedor	Peso Molecular (mol)	Pureza (%)
Nitrato de níquel hexahidratado	NNi	$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	VE TEC	290,81	98
Nitrato de zinco hexahidratado	NZn	$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	VE TEC	297,49	98
Nitrato de Manganês hexahidratado	NMn	$\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	VE TEC	286,9	98
Uréia	U	$\text{CO}(\text{NH}_2)_2$	VE TEC	60,06	98

### 2.2. Síntese dos sistemas

Na síntese dos sistemas de ZnO dopados com metais de transição por reação de combustão utilizou-se como agentes oxidante e fonte de cátions os nitratos metálicos de zinco, manganês e níquel. Como combustível e agente redutor utilizou-se a uréia. A estequiometria para cada sistema foi definida com base na valência total dos reagentes

oxidantes e redutores de acordo com a teoria dos propelentes e explosivos [Jain et al, (1981)]. A mistura redox dos reagentes oxidantes e redutor preparados de acordo com a estequiometria pré-estabelecida foram misturados em um cadinho de sílica vítrea com capacidade de 200 mL e submetido ao aquecimento direto em uma resistência espiral embutida em uma base cerâmica (temperatura aproximada 600°C) até atingir a auto-ignição (combustão) e conseqüentemente a obtenção dos pós (sistemas). Em seguida o produto da reação (flocos porosos) foi seco em um forno a uma temperatura de 500°C por aproximadamente 5 min, sendo posteriormente desaglomerado em peneira malha 325 (abertura 45 µm) e submetidos às caracterizações. De forma a não ocorrer desperdícios de reagentes durante a reação de combustão, devido à capacidade do cadinho de sílica vítrea ser de apenas 200 mL, todos os valores encontrados para as quantidades estequiométricas (em g) dos reagentes utilizados foram divididos por 70, correspondendo a 1,4% o peso (em g) de cada reagentes definido nos cálculos estequiométricos.

### 2.3. Temperatura e tempo de chama

A temperatura da reação de combustão foi obtida por um pirômetro de infravermelho (Raytek, modelo RAYR31 ± 2°C) de forma *online*. O tempo de combustão foi determinado por um cronômetro digital, marca Technos. A temperatura de reação foi determinada em um intervalo de tempo de 5s a 5s entre cada medida de forma *online*, usando uma média de quatro reações para cada dopante. O pirômetro possui precisão para medir temperatura no intervalo de 250°C a 1700°C e o mesmo registra automaticamente a máxima temperatura alcançada.

### 2.4. Caracterizações

Os sistemas resultantes na forma de pós foram inicialmente caracterizados por difração de raios X para identificação das fases formadas, cálculo do tamanho de cristalito, cristalinidade, parâmetro de rede da célula unitária. O equipamento utilizado na difração de raios X será um LAB X-Ray Diffractometer 6000 da Shimadzu, com radiação monocromática de cobre. O tamanho de cristalito foi calculado a partir do alargamento dos picos de reflexões basais principais do ZnO usando a equação de Scherrer [Klung; Alexander, 1962]. Os parâmetros de rede serão obtidos através da rotina DICVOL91 for Windows, disponível no pacote de programas FullProff [Louer, 1993]. A cristalinidade foi determinada por meio da razão entre a área integrada dos picos de difração da porção cristalina e a área integrada da fração amorfa, usando-se o software Crystallinity fornecido pelo fabricante do difratômetro, "Shimadzu".

A determinação da área superficial dos sistemas será realizada pelo método de adsorção de nitrogênio/hélio desenvolvido por Brunauer, Emmett e Teller (BET) visando determinar a área superficial específica dos sistemas obtidos. A partir de isotermas de adsorção de gases sobre os pós é possível obter as características de suas texturas. Será utilizado um equipamento modelo NOVA 3200.

Esta técnica também será usada para determinar o tamanho médio de aglomerados de partículas (diâmetro esférico equivalente) por meio da seguinte equação [1]:

$$D_{BET} = \frac{6}{S_{BET} \cdot \rho} \quad (1)$$

onde,

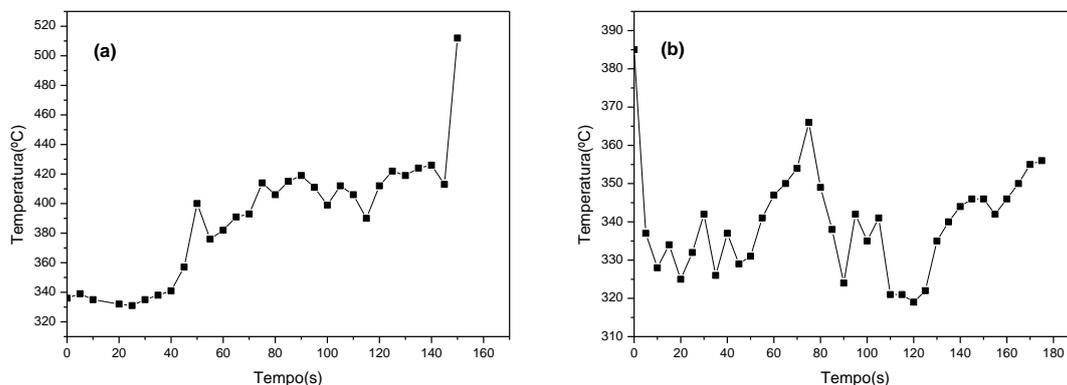
$D_{BET}$  é diâmetro médio equivalente (nm),  $S_{BET}$  é área superficial determinada pelo método BET ( $m^2/g$ ) e  $\rho$  é densidade teórica ( $g/cm^3$ ).

A análise da morfologia dos sistemas será feita através de microscopia eletrônica de varredura. Para a análise será utilizado um microscópio eletrônico de varredura (MEV), marca Philips, modelo XL30FEG.

## 3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

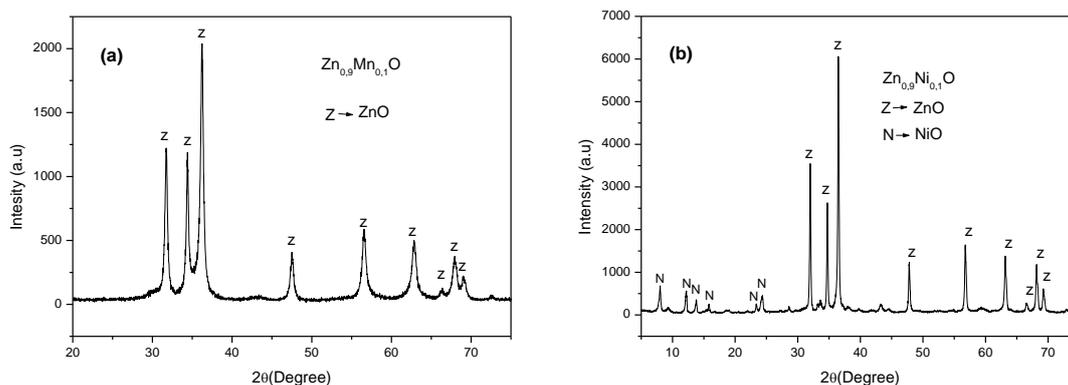
A Figura 1 ilustra o gráfico de temperatura versus tempo de reação dos sistemas  $Zn_{0,9}Mn_{0,1}O$  e  $Zn_{0,9}Ni_{0,1}O$ . Pode-se observar na Fig.(1a) que a temperatura se mantém quase constante até os 40s de reação, a partir de então, observa-se um aumento em torno de 100°C, o qual se mantém com pequenas oscilações até aproximadamente 140s de reação. Neste tempo verifica-se um aumento brusco da temperatura atingindo a temperatura máxima de 512°C. Para o sistema com dopagem do  $Ni^{2+}$  Fig.(1b), observa-se nos primeiros 5s uma queda brusca de temperatura, a partir da qual se mantém quase que constante com pequenas oscilações até por volta dos 50s de reação, onde neste tempo verifica-se um aumento crescente da temperatura até atingir o máximo de 370°C em torno de 80s. A partir deste tempo, observa-se uma queda brusca da temperatura até os 90s, voltando a crescer novamente com grandes oscilações até a reação terminar por completo que foi em torno dos 180s. Interessante, que não ocorreu a produção de chama no momento da ignição, só produção de muita fumaça o que pode explicar as variações bastante caóticas da temperatura no decorrer de toda reação. Importante ressaltar para o sistema com Ni a maior temperatura (385°C) foi observada no momento em que foi realizada

a primeira leitura, ou seja, quando os nitratos estavam totalmente dissolvidos. Durante toda a reação as temperaturas foram inferiores ao do sistema dopado com Mn.



**Figura 1:** Temperatura em função do tempo de reação para os sistemas: (a) Zn<sub>0,9</sub>Mn<sub>0,1</sub>O e (b) Zn<sub>0,9</sub>Ni<sub>0,1</sub>O.

A Figura 2 ilustra os difratogramas de raios X dos sistemas Zn<sub>0,9</sub>Mn<sub>0,1</sub>O e Zn<sub>0,9</sub>Ni<sub>0,1</sub>O, respectivamente.



**Figura 2:** Difratogramas de raios X para os sistemas Zn<sub>0,9</sub>Mn<sub>0,1</sub>O e Zn<sub>0,9</sub>Ni<sub>0,1</sub>O, respectivamente.

Analisando os espectros de difração de raios X pode-se verificar a presença de picos característicos da fase óxido de zinco (ZnO) de estrutura hexagonal (JCPDS 79-2205) para ambos os sistemas estudados. Porém para o sistema Zn<sub>0,9</sub>Ni<sub>0,1</sub>O, observa-se também a formação de fase secundário do NiO. Para ambos os sistemas foi observado um bom alargamento de todos os picos, denotando, assim, a característica nanométrica das partículas. O surgimento da segunda fase provavelmente se deve a temperatura de combustão muito baixa, o que foi decorrente da contribuição do alto volume de gases produzido durante a reação, pois, quanto mais gases liberado para as vizinhanças haverá uma maior dissipação de energia, levando a baixas temperaturas de combustão. A Tabela 2 mostra o tamanho de cristalito para os pós destes sistemas.

**Tabela 2** – Tamanho de cristalito e área superficial para os pós dos sistemas Zn<sub>0,9</sub>Mn<sub>0,1</sub>O e Zn<sub>0,9</sub>Ni<sub>0,1</sub>O.

Nomenclatura	Dopagem (mol)	*Tamanho do Cristalito (nm)	Área Superficial (m <sup>2</sup> /g)	**Tamanho de Partícula (nm)
RMa	0,1	20	20	53
RNa	0,1	47	42	25

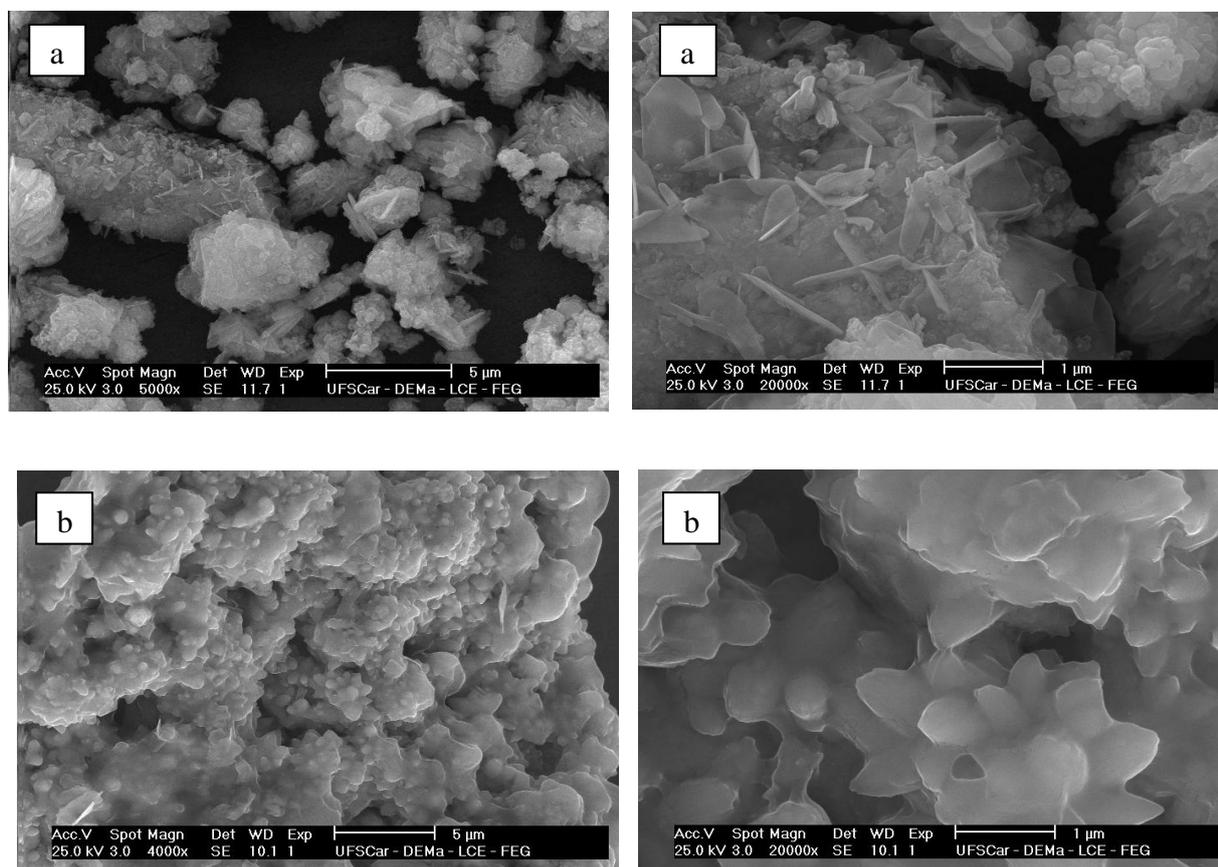
\* O tamanho de cristalito foi calculado a partir do alargamento dos picos de reflexões basais principais do ZnO usando a equação de Scherrer

\*\* O tamanho de partícula foi Calculado através da equação (1)

Analisando a Tab.(2) podemos observar que o sistema Zn<sub>0,9</sub>Ni<sub>0,1</sub>O dopado com 0,1 de Ni apresentou tamanho de cristalito, bem como valores de área superficial quase duas vezes superior ao sistema dopado com Mn. Isto pode ser explicado, provavelmente, pelo fato que a reação no sistema dopado com Ni não houve chama, por consequência da

grande dissipação de energia para as vizinhanças, devido ao grande volume de gases, o que levou a baixa temperatura da reação. É sabido que baixas temperaturas favorecem ao não crescimento das partículas e redução do tipo e tamanho dos aglomerados, conduzindo a obtenção de pós com nanopartícula e elevadas áreas de superfície, na Tab.(2) podemos observar que o tamanho da partícula para o sistema dopado com Mn é mais que o dobro do sistema dopado com Ni. Porém, contribui para formação de segunda fase, o que foi observado no sistema com Ni, que apresentou traços de NiO como fase secundária.

A Figura 3 mostra as micrografias dos pós dos sistemas  $Zn_{0,9}Mn_{0,1}O$  e  $Zn_{0,9}Ni_{0,1}O$  obtidos por reação de combustão.



**Figura 3:** MEV dos pós de óxido de zinco dopado com manganês e níquel (a)  $Zn_{0,9}Mn_{0,1}O$  com aumento de 5k e 20K, e (b)  $Zn_{0,9}Ni_{0,1}O$  com aumento de 5k e 20K.

Pela análise das micrografias para o sistema dopado com Mn (Fig.3a com aumento de 5000 vezes) observa-se aglomerados irregulares, de aspecto fofo constituído por partículas pré-sinterizadas. Com o aumento de 20000 vezes verifica-se que as partículas têm formato de placas finas e aproximadamente esférica. Na Figura 3b, micrografias para o sistema dopado com Ni verificam-se a formação de um grande aglomerado denso, constituído de partículas pequenas pré-sinterizadas de tamanho variando entre 100 nm (0,1  $\mu m$ ) e 1000 nm (1  $\mu m$ )., sem porosidade interpartícula. Os poros observados são provenientes da liberação dos gases da combustão.

#### 4. AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao PROCAD/NF-CAPES, RENAMI/CNPq e ao CNPq pelo apoio financeiro.

#### 5. CONCLUSÕES

O método de síntese por reação de combustão mostrou-se ser eficiente técnica para o sistema de ZnO dopado com 0,1mol de Mn e 0,1mol de Ni, pois permitiu a obtenção da fase desejada e com tamanho de cristalito inferior a 50 nm. O sistema dopado com Mn houve a produção de chama no final da reação de combustão (ignição) atingindo uma temperatura máxima de 512°C enquanto o sistema dopado com Ni não houve chama no momento da ignição e sim produção de muita fumaça por consequência da grande dissipação de energia para as vizinhanças que levou a baixa temperatura da reação, 385°C máxima temperatura para o sistema dopado com Ni. Devido a baixa temperatura o

sistema dopado com Ni apresentou tamanho de cristalito, bem como valores de área superficial quase duas vezes superior ao sistema dopado com Mn o tamanho de partícula para o sistema dopado com Mn é mais que o dobro do sistema dopado com Ni. Porém baixas temperatura contribui para formação de segunda fase, o que foi observado no sistema com Ni, que apresentou traços de NiO como fase secundária.

## 6. REFERENCIAS

- Arya, S.P.S., Srivastava, O.N. Cryst. “Sol-gel preparation of ZnO films with extremely preferred orientation along (002) plane from zinc acetate solution” Res. Technol. 23 (1988) 669;
- Chopra, K.L., Major, S., Pandya, D.K. “Transparent conductors—A status review” Thin Solid Film 102 (1983);
- Dholam, R.; Patel, N.; Adami, M.; Miotello, A. Physically and chemically synthesized TiO<sub>2</sub> composite thin films for hydrogen production by photocatalytic water splitting. “*International Journal of Hydrogen Energy*”,v.33, p.6896-6903, 2008;
- Gama, L., “Estudo e Caracterização da Síntese do Espinélio Zn<sub>7</sub>Sb<sub>2</sub>O<sub>12</sub> com Níquel Pelo Método Pechini”, São Carlos, Programa de Pós-Graduação em Química – UFSCar, 2000. Tese de Doutorado;
- Jain, S. R.; Abiga, K. C.; Verneker, V. R. P. A new approach to thermochemical calculations of condensed fuel-oxidizer mixture. *Combustion and flame*, v. 40, p. 71-79, 1981;
- Klug, H., Alexander, L. “X-Ray Powder Procedures” Wiley, New York, 1962, p. 491;
- Louer, D.; Roisnel, T. Dicvol91 For Windows, Laboratoire de Cristalochimie, Université de Rennes I, Campus de Beaulieu, France, 1993 ;
- Machado, F.; Costa, A. C. F. M.; Kiminami, R. H. G. A. “Cinética de sinterização de ZnO preparado pelo método de freeze-dried”. In: 46º Congresso Brasileiro de Cerâmica, 2002, São Paulo. Anais do 46º Congresso Brasileiro de Cerâmica;
- Major, S. Chopra, K.L. “Optical and electronic properties of zinc oxide films prepared by spray pyrolysis” Sol. Energy Mater. 17 (1988) 319;
- Ohno, H. “Making Nonmagnetic Semiconductors Ferromagnetic”, *Science* **281**, 951 ~1998;
- Pan, H.C., Wessels, B.W.,” Nitrogen doping of ZnO prepared by organometallic chemical vapor deposition” Mater. Res. Soc. Symp. Proc. 152 (1989) 215;
- Patil, K. C.; Aruna, S.T.; Miman, T. “Combustion synthesis”: an update. Elsevier, p.507-512, 2003;
- Sato, K., Katayama, H., Yoshida, “Stabilization of Ferromagnetic States by Electron Doping in Fe-, Co- or Ni-Doped ZnO” Jpn. J. Appl. Phys. 40 (2001) L334– L336;
- Smith, D. L., “Thin-Film deposition”. McGraw-Hill, p.1, 1995;
- Wang, J.; Gao, L., “Hydrothermal synthesis and photoluminescence properties of ZnO nanowires”. *Solid State Communications*, 132, p. 269-271, 2004;
- Wen, L.B., Huang, Y.W., “Characteristics of spray pyrolytic ZnO thin films”. S.B. Li, *J. Appl. Phys.* 62 (1987) 2295.

## 7. DIREITOS AUTORAIS

Os autores são os únicos responsáveis pelo conteúdo do material impresso incluídos no seu trabalho.



## **Evaluation of the structure and morphology of the systems $Zn_{0,9}Mn_{0,1}O$ and $Zn_{0,9}Ni_{0,1}O$ synthesized by combustion reaction**

**R. Torquato, ramont4@yahoo.com.br<sup>1</sup>**  
**M. A. Ribeiro, m\_aparecidaribeiro@yahoo.com.br<sup>1</sup>**  
**R. H. A. Kiminami, ruth@power.ufscar.br<sup>2</sup>**  
**L. Gama, luciannagama@gmail.com<sup>1</sup>**  
**A. C. F. M. Costa, c\_r\_i\_s\_2005@yahoo.com.br<sup>1</sup>**

<sup>1</sup>Universidade Federal de Campina Grande, Departamento de Engenharia de Materiais, Av. Aprígio Veloso 882,58.109-970, Campina Grande-PB;

<sup>2</sup>Universidade Federal de São Carlos, Departamento de Engenharia de Materiais, 13565-905 São Carlos SP, Brasil.

**Abstract.** *The oxide of zinc has characteristic piezoelectric and electro-optical properties that make possible its use in applications as sensor chemical, varistor, films transparent fine drivers and DMS. Like this, this work intends in evaluating the structural and morphologic characteristics of the systems  $Zn_{0.9}Mn_{0.1}O$  and  $Zn_{0.9}Ni_{0.1}O$  synthesized by synthesis of combustion reaction. During the synthesis it was made the measurement of the temperature and time of combustion fire. The obtained powders were characterized by DRX, MEV, distribution granulométrica and adsorption of nitrogen (BET). The maximum temperature and time of combustion fire were of 512°C and 366°C, and 150 and 75 seconds for the studied systems, respectively. The data of DRX showed for both systems the presence of the phase ZnO. For the system doped with 0.1 mol of Ni it was also observed lines of the second phase NiO. The crystal size and the superficial area were 20 nm and 42 nm, and 59 and 8.8 m<sup>2</sup>/g for the systems doped with Mn and Ni, respectively.*

**Word-keys:** ZnO, combustion reaction, nanopartículas, dopantes, characterization.