

INSTITUTO FEDERAL DE  
EDUCAÇÃO, CIÊNCIA E TECNOLOGIA  
SERTÃO PERNAMBUCANO

VICTOR ALVES SOARES

**PRODUÇÃO E ESTUDO DE CONDUTIVIDADE DC EM CERÂMICAS  
NANOESTRUTURADAS DE  $\text{NiMn}_2\text{O}_4$  DOPADAS COM Cu E Zn**

SALGUEIRO – PE

2019

INSTITUTO FEDERAL DE EDUCAÇÃO, CIÊNCIA E TECNOLOGIA DO SERTÃO  
PERNAMBUCANO - CAMPUS SALGUEIRO.  
LICENCIATURA PLENA EM FÍSICA

VICTOR ALVES SOARES

**PRODUÇÃO E ESTUDO DE CONDUTIVIDADE DC EM CERÂMICAS  
NANOESTRUTURADAS DE  $\text{NiMn}_2\text{O}_4$  DOPADAS COM Cu E Zn**

Monografia apresentada ao curso de Licenciatura Plena em Física para a obtenção do Grau de Licenciado em Física. Orientador: Prof. Dr. Marcelo Souza da Silva.

SALGUEIRO- PE  
2019

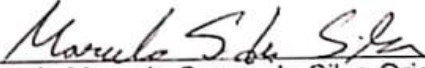
VICTOR ALVES SOARES

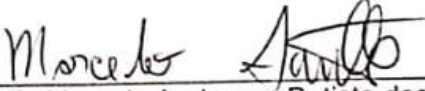
PRODUÇÃO E ESTUDO DE CONDUTIVIDADE DC EM CERÂMICAS  
NANOESTRUTURADAS DE  $\text{NiMn}_2\text{O}_4$  DOPADAS COM Cu e Zn

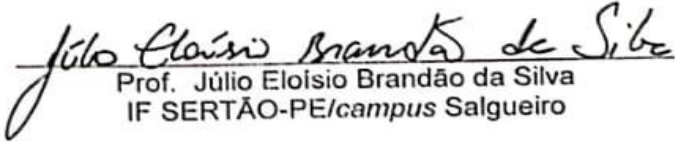
Trabalho de Conclusão de Curso apresentado a Coordenação do curso de Licenciatura em Física do Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Sertão Pernambucano, campus Salgueiro, como requisito parcial à obtenção do título de graduado em licenciatura em física.

Aprovado em: 19/10/2019

**BANCA EXAMINADORA**

  
Prof. Marcelo Souza da Silva Orientador  
IF SERTÃO-PE/campus Salgueiro

  
Prof. Marcelo Anderson Batista dos Santos  
IF SERTÃO-PE/campus Salgueiro

  
Prof. Júlio Eloísio Brandão da Silva  
IF SERTÃO-PE/campus Salgueiro

SALGUEIRO

2019

## **Autorização para Publicação Eletrônica de Trabalhos Acadêmicos**

Na qualidade de titular dos direitos autorais do trabalho citado, em consonância com a Lei nº 9610/98, autorizo a utilização acadêmica deste trabalho desde que seja citada a fonte.

*Dedico este trabalho a meus pais e irmão,  
especialmente a minha mãe que foi a maior  
responsável por eu ter chegado até aqui e  
pela pessoa que sou hoje.*

## **AGRADECIMENTOS**

Agradeço principalmente a meu orientador prof. Dr. Marcelo Souza da Silva, que nesses quatro anos me orientou não apenas em sua área de estudo, mas também em diversos aspectos da minha vida. Agradeço pela oportunidade de ter sido seu orientando em todos esses projetos de iniciação científica, pela grande amizade desenvolvida nesse tempo de trabalho, pelos ensinamentos e por ser minha principal influência como pessoa, como físico e como professor.

Agradeço a todos os professores do IF Sertão PE campus Salgueiro pelas contribuições intelectuais, pelas aulas e por todo apoio. Especialmente aos professores de Física: Marcelo, Getúlio, Samuel, Júlio, Eriverton, Cícero, Thiago e Wellington muito obrigado pela compreensão e pela paciência, sem vocês eu não seria a pessoa que sou hoje, muito menos teria terminado esse trabalho.

Agradeço especialmente ao prof. Ms. Getúlio Eduardo Rodrigues Paiva, pela incrível dedicação como professor, por sempre estar disponível a nos ajudar, seja com problemas burocráticos, pessoais ou nas disciplinas, por nunca medir esforços para ajudar a mim e a minha turma. Aos professores Dr. Samuel Bezerra Alves e Dr. Júlio Eloisio Brandão da Silva pela amizade desenvolvida nesses anos de convivência.

Agradeço a meus amigos e colegas de turma, Jeane, Tatyanny, João Marcos e Jenyffe, os últimos remanescentes nessa empreitada de quatro anos. Muito obrigado pela amizade e pelas incontáveis ajudas nas disciplinas em que eu tinha dificuldade.

Agradeço ao prof. e técnico do laboratório de Física Samuel dos Santos Feitosa, pela disponibilidade e prontidão em nos ajudar nos diversos experimentos que fizemos no decorrer do curso.

Agradeço a meu saudoso pai Valmir Soares da Silva, a minha mãe Maria da Conceição Alves e a meu irmão Vinicius Alves Soares, por terem me guiado de forma correta, por terem me criado, me amado e estado comigo sempre.

A minhas tias Luciene Félix dos Anjos e Maria do Socorro Alves Barbosa por sempre estarem disponíveis a me ajudar, pelo carinho a mim e a minha família e pelo computador que me possibilitou concluir meu trabalho de conclusão de curso.

A minha namorada Caroline Sampaio por ser paciente comigo, mesmo quando fui ausente por conta da produção desse trabalho, por todo apoio e carinho que sempre me deu e por estar comigo.

A todos os meus amigos da cidade de Salgueiro PE em especial Felipe Teles e Carline Oliveira pela grande amizade.

Ao Instituto Federal do Sertão pernambucano e pela FACEPE pelo apoio financeiro.

*"Ninguém existe por um propósito, ninguém pertence a lugar nenhum, todos vão morrer."*

*Morty Smith*



## RESUMO

Neste trabalho apresentamos a produção e caracterização estrutural e elétrica (condutividade DC) de cerâmicas nanoestruturadas de manganato de níquel ( $\text{NiMn}_2\text{O}_4$ ) puro e dopado com 5 mols % de  $\text{Cu}^{2+}$  e  $\text{Zn}^{2+}$  produzido pelo método sol-gel. Os corpos cerâmicos foram sinterizados a  $1000^\circ\text{C}$  durante 3 h. A caracterização estrutural foi feita usando as técnicas de microscopia eletrônica de varredura (MEV) e difração de raios-X (DRX). O estudo de resistividade elétrica foi feito usando medições de resistência elétrica em função da temperatura. Esse trabalho visa à produção e caracterização de cerâmicas de manganato de níquel obtidas a partir de nanopós com fase única cúbica, sintetizada usando o método sol-gel. Foi estudada também a influência da adição de metais de transição como o  $\text{Zn}^{2+}$  e o  $\text{Cu}^{2+}$  na microestrutura e na condutividade elétrica, uma novidade para esse sistema. O tamanho do cristalito e das partículas foi obtido respectivamente por DRX e MEV, cerca de 50 nm e  $0.7\ \mu\text{m}$ . A amostra pura mostrou um comportamento NTCR, porém a adição de dopantes permitiu a redução na energia de ativação, tornando-os semicondutores, resultando em diferentes valores de resistividade à temperatura ambiente.

**Palavras-chave:** Manganato de níquel, cerâmicas, método sol-gel, NTCR, nanoestruturas.

## ABSTRACT

In this paper we present the structural, DC electrical characterization of ceramics based on nickel manganite ( $\text{NiMn}_2\text{O}_4$ , NMO) pure and doped with 5 mole % of  $\text{Cu}^{2+}$ , and  $\text{Zn}^{2+}$  produced by the sol-gel method. The ceramic bodies of nickel manganite were sintered at a temperature of 1000 °C during 3 h. The structural characterization was based on the techniques of the scanning electron microscopy (SEM), X-ray diffraction (XRD). The resistivity was studied using temperature dependent resistance measurements (TDR). This work aims to produce and characterize nickel manganite ceramics obtained by nanopowders with a single cubic phase synthesized using the sol-gel method. Was study the influence on the microstructure and the electrical conductivity of the addition of transition metals such as  $\text{Zn}^{2+}$  and  $\text{Cu}^{2+}$ , a novelty for this system. The crystallite size and particle size, respectively obtained by XRD and SEM, were of around 50 nm and 0.7  $\mu\text{m}$ . The pure samples showed NTCR behavior, but the addition of the dopant allows reducing the activation energy by making them semiconductor, resulting in many different resistivity values at room temperature.

**Keywords:** nickel manganite, ceramics, sol–gel method, NTCR, nanostructures.

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 1-</b> Ilustração da estrutura do tipo espinélio .....	17
<b>Figura 2 -</b> Gráfico genérico de resistores NTC e PTC .....	20
<b>Figura 3 -</b> Aumento da conectividade das partículas coloidais dispersas.....	23
<b>Figura 4 –</b> Representação esquemática do método Sol-Gel .....	23
<b>Figura 5 –</b> Cadeia unidimensional de átomos em oscilação.....	25
<b>Figura 6 –</b> Elementos de transição (bloco d), excluindo os elementos de transição do grupo f (transição interna) .....	31
<b>Figura 7-</b> Os Cinco orbitais <i>d</i> .....	34
<b>Figura 8 –</b> Orbitais <i>d</i> sobrepostas ao centro de um sistema cartesiano em um campo octaédrico.....	35
<b>Figura 9 –</b> Separação de energia dos orbitais <i>d</i> , em um sistema octaédrico .....	35
<b>Figura 10 -</b> Orbitais <i>d</i> sobrepostas ao centro de um sistema cartesiano em um campo tetraédrico.....	36
<b>Figura 11 –</b> Gráfico de correlação entre a energia de estabilização do campo cristalino (EECL) e a configuração eletrônica, linha azul (octaédrico), linha vermelha (tetraédrico).....	37
<b>Figura 12 –</b> Fluxograma da produção por método Sol-Gel.....	39
<b>Figura 13 -</b> Esquema ilustrativo da incidência e reflexão dos raios X sobre os planos cristalinos .....	40
<b>Figura 14 -</b> Refinamento Rietveld em amostra de fração areia separada magneticamente de solo derivado de basalto .....	42
<b>Figura 15 –</b> Esquema comparativo entre microscópio óptico e microscópio eletrônico.....	43
<b>Figura 16 -</b> Imagens de MEV das cerâmicas NiMn <sub>2</sub> O <sub>4</sub> (a) 900 ° C / 3h, (b) 1000 ° C / 3h, (c) 1200 ° C / 3h .....	45
<b>Figura 17 -</b> Resistividade elétrica das cerâmicas de NiMn <sub>2</sub> O <sub>4</sub> sinterizadas a temperaturas diferentes (a) Precursores poliméricos, (b) Sol-Gel Protéico.....	46
<b>Figura 18 –</b> Difração de raios-X das cerâmicas de NiMn <sub>2</sub> O <sub>4</sub> .....	48
<b>Figura 19 –</b> Refinamento Rietfield .....	49

**Figura 20** - MEV cerâmica de  $\text{NiMn}_2\text{O}_4$  (escala 2  $\mu\text{m}$ ). (a) NMO, (b) NMO:Cu e (c) NMO:Zn.....50

**Figura 21** – Curva da resistividade em função da temperatura de cerâmicas de NMO sinterizadas a 1000 °C por 3 h .....51

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 1</b> – Estados de oxidação (primeira série).....	31
<b>Tabela 2</b> - Nomeclatura e densidade de amostras de manganato de níquel (NMO) sinterizadas a 1000 °C por 3 horas .....	46

## PRODUÇÃO CIENTÍFICA NO PERÍODO DA PESQUISA

### APRESENTAÇÃO DE TRABALHOS

SOARES, V. A. ; BATISTA, J. S. ; CARVALHO, S. E. ; SILVA, M. S. ; XI Jornada de Iniciação Científica do IF SERTÃO PE (JINCE). **PRODUÇÃO E CARACTERIZAÇÃO ELÉTRICA DE TERMISTORES NTC DE MANGANATO DE NÍQUEL (NiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)**. Ouricuri, 2016.

CARVALHO, S. E.; SOARES, V. A. ; SILVA, M. S. ; XI Jornada de Iniciação Científica do IF SERTÃO PE (JINCE). **UM ESTUDO SOBRE A RADIOLUMINESCÊNCIA DO CaWO<sub>4</sub>**. Ouricuri, 2016.

BATISTA, J. S. ; SOARES, V. A. ; RIBEIRO, D. M. S. ; SILVA, M.S. ; **Forno e centrífuga de baixo custo: Uma proposta para interdisciplinaridade..** In: XXXIII Encontro de Físicos do Norte e Nordeste, 2015, Natal. Programa, 2015. v. 1.

Julimar Silva Batista, Emanuel Silva Carvalho, Victor Alves Soares, Marcelo Souza da Silva. **"ESTUDO DE CERÂMICAS VERMELHAS COMERCIALIZADAS NA REGIÃO DE SALGUEIRO-PE"**. XI Congresso Norte Nordeste de Pesquisa e Inovação. Maceió - AL, 2016.

### ARTIGOS

SOARES, V. A.; SANTOS, A. F. ; RIBEIRO, D. M. S. ; SILVA, M. S. . **Study of DC conductivity in nanostructured ceramics of NiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> pure and doped with Cu and Zn**. INTERNATIONAL JOURNAL OF ELECTROACTIVE MATERIALS, v. 6, p. 14-20, 2018.

CARVALHO, EMANOEL ; SOARES, VICTOR ; LEÃES, CRISTIANE AYALA ; PAIVA, GETULIO EDUARDO ; SILVA, RONALDO ; SILVA, MARCELO . **Radioluminescence study of calcium tungstate crystalline powders and ceramics**. International Journal of Applied Ceramic Technology, v. 14, p. 1-5, 2017.

## SUMÁRIO

<b>1 – INTRODUÇÃO</b> .....	16
1.1 – Motivação.....	16
1.2 – Objetivos.....	17
<b>2 - FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA</b> .....	17
2.1 - Resistência elétrica e lei de Ohm.....	17
2.2 - Termistores tipo NTC .....	19
2.3 - Métodos Sol-Gel .....	21
2.3.1- Preparação pelo método Sol-Gel .....	22
2.3.1.1 – Xerogel .....	24
2.3.1.2 – Aerogel .....	24
2.4 – Vibrações da rede cristalina. ....	24
2.4.1 – Fônons.....	28
2.5 – Metais de transição .....	30
2.5.1 – Estados de oxidação .....	31
2.5.2 – Energia de ionização .....	33
2.6 – Teoria de Campo Cristalino .....	33
<b>3 – MATERIAIS E MÉTODOS</b> .....	38
3.1 – Produção dos pós nanoestruturados.....	38
3.1.1 – Síntese.....	38
3.1.2 – Sinterização.....	38
3.2 - Difratomia de Raios X (DRX) .....	39
3.3 - Refinamento Rietveld.....	41
3.4 - Microscopia Eletrônica de Varredura.....	42
3.4.1 – Elétrons Secundários (ES).....	43
3.4.2 – Elétrons Retroespalhados (ERE).....	44
3.5 - Medidas de resistividade elétrica.....	44
<b>4 – RESULTADOS E DISCUSSÕES</b> .....	44
4.1 – Resultados referentes à pesquisa anterior.....	44
4.2- Caracterização estrutural e microestrutural.....	47
4.3- Caracterização elétrica.....	50
<b>5 – CONCLUSÕES</b> .....	52
<b>REFERENCIAS</b> .....	53

# 1 - INTRODUÇÃO

## 1.1 – Motivação

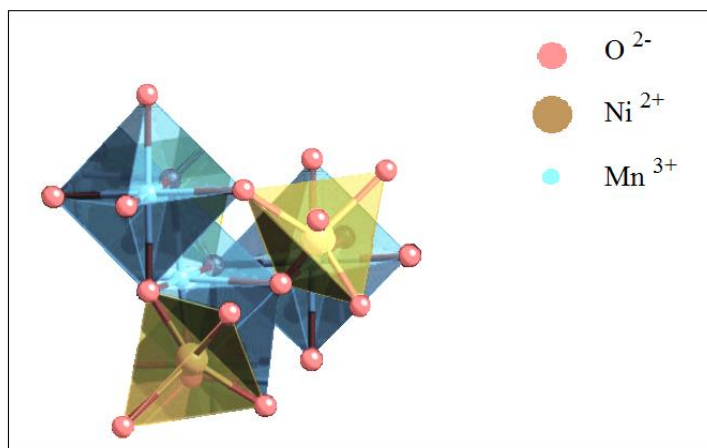
Sistemas nano e microestruturas contendo metais de transição, Ni, Cu, Zn, Mn, Pb e Ti têm sido largamente estudado nos últimos anos [1-7]. Esses trabalhos, em geral, buscam uma compreensão mais profunda das propriedades físicas dos materiais. O manganato de níquel ( $\text{NiMn}_2\text{O}_4$ ) é um material promissor que possui uma estrutura do tipo espinélio parcialmente inversa (Fig. 1) e é frequentemente usado na produção de sensores de temperatura devido ao coeficiente de temperatura negativo (NTC), um decréscimo exponencial uniforme da resistividade com o aumento da temperatura, onde o crescimento da condutividade é atribuído à propriedade de transporte da carga [4, 5].

O NMO (*Nickel Manganese Oxide* ( $\text{NiMn}_2\text{O}_4$ )) é um óxido binário que tem sido utilizado em diversas aplicações tecnológicas, dentre as quais é possível citar: dispositivo de proteção de temperatura, sensores de temperatura e/ou de umidade, sistemas catalíticos, etc. [6, 7, 8]. A estrutura do tipo espinélio consiste em cátions preenchendo o sítio tetraédrico, que será referido como sítio A, e o sítio octaédrico ao qual será atribuído à denominação de sítio B, na sub-rede FCC (*face-centred cubic*) de oxigênio [9-11].

A tentativa de entender a influência não só dos contaminantes em uma microestrutura, mas também a influência dos métodos de síntese nas propriedades eletro-ópticas do material, ainda é uma discussão atual. [12, 13] Esse artigo busca estudar as propriedades elétricas e estruturais de cerâmicas nanoestruturadas de  $\text{NiMn}_2\text{O}_4$ , dopadas com cobre e com zinco e sintetizadas pelo método Sol-Gel [14, 15]. Em trabalhos anteriores, a mesma cerâmica ( $\text{NiMn}_2\text{O}_4$ ) foi produzida, porém por dois métodos distintos, o método Pechini também conhecido como método dos precursores poliméricos utilizando reagentes analíticos, e o método Sol-Gel proteico utilizando a água de côco como solvente de partida. Ao ser feita a caracterização elétrica das cerâmicas produzidas foi visto uma diferença considerável na condutividade elétrica a temperatura ambiente entre as amostras. É sabido que a água de côco contém sais e metais que podem influenciar nessas propriedades



físicas, surgindo assim a escolha por estudar a cerâmica NMO dopada com cobre e zinco.



**Figura 1-** Ilustração da estrutura do tipo espinélio e disposição dos íons em seus respectivos sítios.  
Fonte: Adaptado de [48].

## 1.2 – Objetivos

O objetivo desse trabalho foi produzir e caracterizar eletricamente cerâmicas nanoestruturadas de Manganato de Níquel dopadas com cobre e zinco, usando o método Sol-Gel. Faz parte desse objetivo o estudo de condutividade DC em cerâmicas dopadas com diferentes metais, a fim de descobrir a influência desses dopantes na rede cristalina.

## 2 - FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

### 2.1 – Resistência elétrica e Lei de Ohm

Materiais semelhantes podem conduzir de forma diferente a corrente elétrica, dependendo de algumas condições como: diferença de potencial, área e comprimento do material que conduz a corrente, temperatura, pressão, estado físico do material, o fato dele ser puro ou conter impurezas, dentre outras [16]. Apesar dessa grande quantidade de variáveis, existe um caso simples que é muito comum, o caso da proporção direta entre tensão e corrente elétrica:

$$i \propto V \quad \text{Eq. (1)}$$

Ao adicionarmos uma constante de proporcionalidade  $R$ , ficamos com a relação:

$$V = Ri \quad \text{Eq. (2)}$$

Denomina-se resistência elétrica ( $R$ ) a grandeza que tem como dimensão [Tensão/corrente], Assim, no Sistema internacional de unidades a grandeza: Ohm ( $\Omega$ ) (por causa do físico alemão George Simon Ohm) equivale a (V/A (Volt/Ampere)). Quando a resistência independe da tensão aplicada ou da corrente elétrica, ela é constante como é possível analisar na eq. (2). Sendo assim, a tensão é função linear da corrente e vice-versa, para esse caso o condutor é chamado de ôhmico. Existem casos em que a dependência da tensão com a corrente não é linear, isso deve implicar que a resistência não é mais constante, esse tipo de resistor é chamado de não-ôhmico. [16]

A resistência  $R$  é uma grandeza macroscópica que depende da geometria do objeto e do material do qual o mesmo é feito. Quanto maior a área  $A$  da seção transversal do material por onde passa a corrente, maior a quantidade de carga que o condutor pode transportar, e conseqüentemente maior a corrente elétrica, o que significa que menor será a resistência. Como vemos na eq. (2), a resistência é inversamente proporcional a corrente elétrica. Por outro lado, quanto maior o comprimento do condutor, mais tempo levam as cargas para atravessá-lo, sendo

assim maior será a resistência. Temos assim duas situações de proporcionalidade entre as características geométricas e a resistência  $R$ :

$$R \propto \frac{1}{A} \quad \text{Eq. (3)}$$

e

$$R \propto L. \quad \text{Eq. (4)}$$

Onde  $L$  é o comprimento do condutor e  $A$  a área da secção transversal, podemos unir as duas proporcionalidades em uma só e incluir uma constante de proporcionalidade que chamaremos de resistividade elétrica  $\rho$  :

$$R = \rho \frac{L}{A} \quad \text{Eq. (5)}$$

Existem os análogos inversos da resistência  $R$  e da resistividade  $\rho$ , que são respectivamente a condutância  $G$  e a condutividade  $\sigma$ , onde:

$$G = \frac{1}{R} \quad \text{Eq. (6)}$$

$$\sigma = \frac{1}{\rho} \quad \text{Eq. (7)}$$

A resistividade e a condutividade dependem da temperatura do material. Na grande maioria dos materiais, a resistividade aumenta de forma aproximadamente proporcional com a temperatura, enquanto a condutividade diminui da mesma forma (para faixas de temperatura próximas da ambiente ou maiores). Uma expressão aproximada para esse comportamento é:

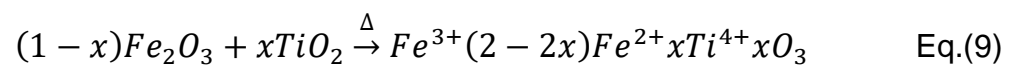
$$\rho = \rho_0 [1 + \alpha(T - T_0)] \quad \text{Eq. (8)}$$

Onde  $T_0$  é, em geral, igual a 20 °C,  $\rho_0$  é a resistividade a temperatura  $T_0$  e  $\alpha$  é o coeficiente de resistividade térmica.

## 2.2- Termistores tipo NTC

Termistores são semicondutores sensíveis à temperatura. Eles são amplamente utilizados na indústria como termômetros, detectores de incêndio, limitador de corrente de partida em um circuito e em componentes elétricos, etc. Os termistores cerâmicos mais utilizados são os termistores com coeficiente positivo de temperatura (PTC), termistores com coeficiente negativo de temperatura (NTC) e os termistores de temperatura crítica, o material apresentado nesse trabalho, foi criado com o intuito de apresentar a característica NTC e assim estudá-lo, por isso vamos nos abster a esse tipo de termistor.

Nos Termistores NTC, sua resistência elétrica decresce de forma exponencial com o aumento da temperatura. O NTC não contém transição de fase, o que diferencia dos Termistores de temperaturas críticas. Um exemplo de como podemos obter um desses semicondutores é através da reação entre  $Fe_2O_3$  e  $TiO_2$  em atmosfera de ar como mostra a equação a seguir:



Abaixo temos um gráfico que mostra o comportamento da curva de resistência em função da temperatura para dois dos principais tipos de resistores, PTC e NTC:

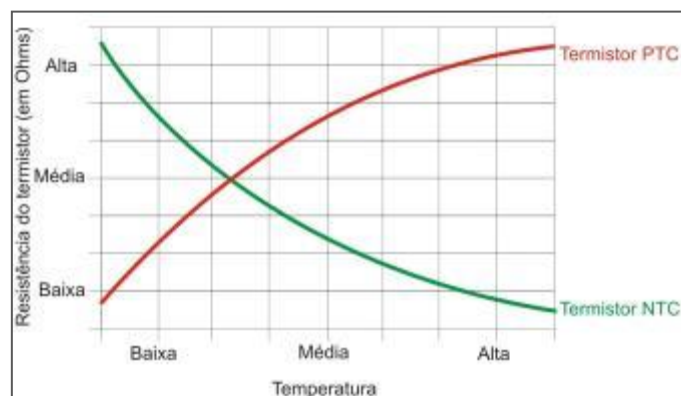


Figura 2 - Gráfico genérico de resistores NTC e PTC. Fonte: [49].

As principais propriedades elétricas de termistores NTC são: Resistividade a temperatura ambiente ( $\rho$ ); Constante do material ( $\alpha$ ); Coeficiente de resistência ( $\beta$ ).

Os parâmetros elétricos  $\beta$  e  $\alpha$  podem ser obtidos a partir da curva de resistividade em função da temperatura. Esses parâmetros determinam as condições sobre as quais um material termistor pode ser utilizado.

Seja ( $\rho$ ) a resistividade do material e  $T$  a temperatura, a relação entre essas grandezas em um termistor NTC é:

$$\rho = Ae^{(q/kT)}. \quad \text{Eq. (10)}$$

Em que  $A$  é uma constante,  $q$  é a energia de ativação,  $k$  a constante de Boltzmann e  $\beta$  é  $q/k$ . Em um intervalo de temperatura,  $\beta$  pode ser calculado por:

$$\beta_{0/1} = [T_0T_1 \ln(R_0/R_1)]/[T_1 - T_0]. \quad \text{Eq. (11)}$$

Em que  $R_0$  e  $R_1$  são respectivamente as resistividades nas temperaturas  $T_0$  e  $T_1$ . O coeficiente de resistência ( $\alpha$ ) é definido como:

$$\alpha = -\beta/T^2 \quad \text{Eq. (12)}$$

E  $\alpha$  quantifica a variação da resistência em função da temperatura [17].

### 2.3– Método Sol-Gel

Os óxidos inorgânicos são de extrema importância para a indústria, em especial na produção de cerâmicas e vidros, e tem sido estudado por muitos anos em diversas aplicações. Para a produção de cerâmicas são tipicamente usadas as técnicas de sinterização a altas temperaturas. Na maior parte dos casos os óxidos são cominuídos em pequenas partículas e processados acima de 1500°C, porém essa rota de processamento consome uma elevada quantidade de energia e acaba por obter materiais com presença de impurezas, não apresentando assim uma constância em suas propriedades, levando a produção de uma cerâmica de baixo desempenho [18].

O método Sol-Gel foi desenvolvido no século XIX, tem-se o registro da publicação de Ebelmen em 1846 que preparou um metal alcoóxico a partir de  $\text{SiCl}_4$  e álcool, o Tetraetil Ortosilicato, ou Tetraethoxysilane (TEOS) [19, 20]. Ebelman observou que em condições normais do ambiente, o produto se convertia em um Gel Vítreo submerso num meio aquoso. Verificou também que a conversão se dava devido à reação de hidrólise provocada pela água presente na atmosfera [21]. Apesar disso, esse método não foi muito usado até o final da segunda grande Guerra, onde só então foi utilizado com mais frequência.

A grande vantagem do método Sol-Gel é a obtenção do material vítreo ou cerâmico a temperaturas relativamente baixas, além do seu baixo custo comparado com métodos como a Deposição de Vapor Químico (CVD) e o Sputtering (método de Pulverização catódica).

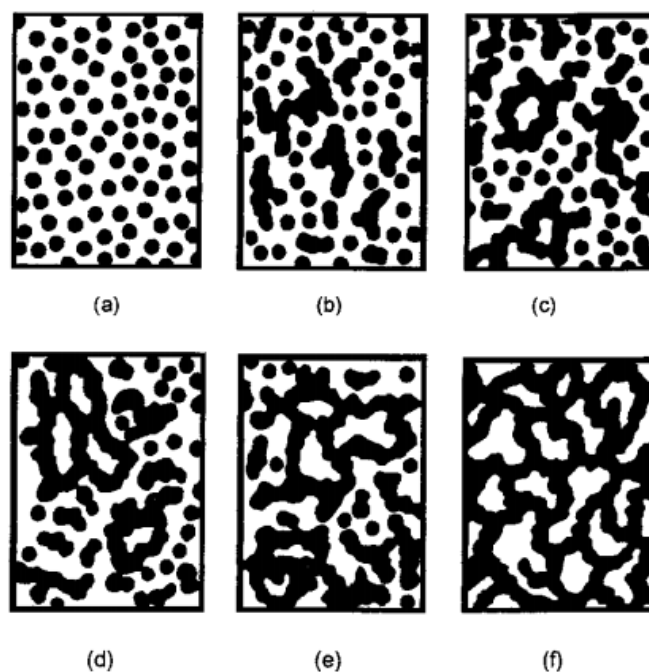
O método Sol-Gel, não é o melhor método para a produção de grandes quantidades de produtos (principalmente para uso comum). Assim como também não substitui os processos industriais convencionais, mas é particularmente interessante para a produção de materiais vítreos impossíveis de serem preparados por métodos convencionais de fusão [22].

### **2.3.1 – Preparação pelo método Sol-Gel**

O método Sol-Gel consiste num meio de obter materiais vítreos ou policristalinos através da preparação de um Sol {solução coloidal}, seguido então pela sua gelificação (transformar o Sol em Gel) e por fim a remoção da fase líquida [22].

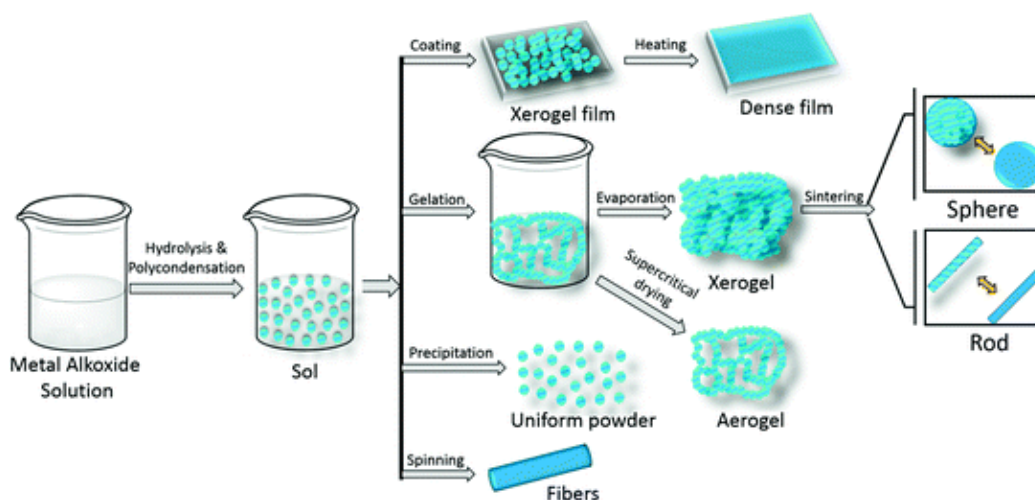
É possível considerar o Sol como uma dispersão coloidal estável de partículas em um fluido. A ação da gravidade nos colóides é desprezível devido às forças resistivas dessecativas diretamente proporcionais ao quadrado ou quarta potência da velocidade. As forças existentes são causadas por interações de curto alcance como as forças elétricas e as forças de Van der Waals. Quando por alguma razão, ainda não muito bem estabelecida, essa dispersão coloidal é desestabilizada e a conectividade das partículas aumenta, assim como as forças entre si, haverá um aumento de viscosidade nessa dispersão, até um ponto que esse Sol se torna rígido.

Então dizemos nesse caso que o Sol se gelificou, ou seja, se tornou um Gel, assim como mostra na Fig. 3 [23].



**Figura 3** – Aumento da conectividade das partículas coloidais dispersas. O sistema (a) é formado apenas por partículas coloidais dispersas (sol), as conectividades dessas partículas formam pequenas cadeias ramificadas e regiões de microgel como vemos no sistema (b). Passa a acontecer um comportamento elástico quando atingido o estado de Gel no sistema (d), até a rede crescer e ocupar todo o volume como no sistema (f). Fonte: [24].

Diversos géis são possíveis de se obter usando esse método, como vemos na Fig. 4.



**Figura 4** – Representação esquemática do método Sol-Gel e suas possibilidades (xerogel, aerogel, filmes densos, fibras, etc). Fonte: [25].

Para nosso estudo vamos falar apenas do Xerogel e Aerogel, porém existem outros tipos de géis como o Alcoolgel, Sonogel e o Criogel.

### **2.3.1.1 - Xerogel**

O Xerogel é obtido quando a fase líquida ainda remanescente das reações de hidrólise e policondensação (primeira etapa na Fig. 4) é retirada por vias convencionais como secagem a baixa temperatura ( $< 300\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) [22].

### **2.3.1.2 – Aerogel**

O Aerogel é obtido quando a fase líquida remanescente das reações de hidrólise e policondensação é retirada por um processo chamado de secagem supercrítica. As etapas desse processo são:

- a) Após o envelhecimento do gel, inicia-se a troca de solvente. Os solventes mais usados nessa troca são metanol, etanol e  $\text{CO}_2$  líquido.
- b) Retirada do solvente após ter ultrapassado a temperatura e pressão crítica.

Como vemos na Fig. 4 o aerogel é mais poroso que o xerogel, tendo assim uma densidade extremamente baixa e geralmente possuem 95% de espaço livre, tendo uma densidade aparente de até  $0,01\text{ g/cm}^3$  [22].

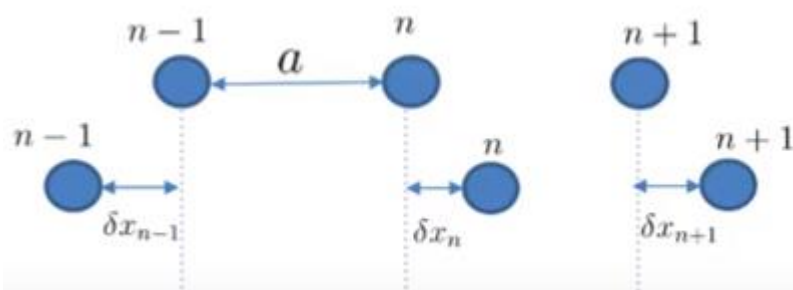
## **2.4 – Vibrações da rede cristalina**

Em um sólido existe um grande número de átomos ligados por forças de coesão de vários tipos. Diferente de um gás onde as partículas têm liberdade para percorrer todo o espaço em que se encontram confinadas, ou no líquido, em que as partículas se movem com certa liberdade (embora de uma maneira mais restrita que no caso do gás), no sólido o movimento dessas partículas se torna muito mais restrito de modo que cada átomo executa um movimento vibratório em torno de um ponto de equilíbrio, pontos de equilíbrio esses que nos sólidos cristalinos são responsáveis por formar uma estrutura espacial regular [26].



A interação interatômica permite que haja propagação de ondas elásticas no meio sólido, essas ondas podem ser tanto longitudinais como transversais. Um sólido cristalino cujos átomos interagem de acordo com um potencial é denominado sólido harmônico, nesse sólido harmônico as ondas elásticas também são harmônicas e constituem os modos normais de vibração [26].

Os chamados modos normais de vibração desempenham um papel físico muito importante na vibração dos sólidos, eles são excitações coletivas nas quais todos os átomos oscilam com a **mesma freqüência**. Para determinar os modos normais de uma rede cristalina vamos analisar a Fig. 5.



**Figura 5** – Cadeia unidimensional de átomos em oscilação. Fonte: [50].

A Fig. 5 descreve uma seqüência periódica unidimensional de átomos idênticos e separados pela mesma distância  $a$ , denominada de **parâmetro de rede**. Em qualquer caso real os átomos vibram entre si, onde  $\delta x_n$  é o quão deslocado o átomo está de sua posição de equilíbrio, analogamente temos  $\delta x_{n-1}$  e  $\delta x_{n+1}$ , adotando por convenção o sentido direito como positivo. Vamos considerar em um primeiro momento o acoplamento apenas entre os primeiros vizinhos, podemos pensar que o átomo  $n$  está preso ao átomo  $n+1$  e ao  $n-1$  por molas, com constante elástica  $\kappa$ . Assim, a dinâmica desse sistema é descrita pela segunda lei de Newton:

$$m \frac{d^2 x_n}{dt^2} = C(\delta x_{n+1} - \delta x_n) - C(\delta x_n - \delta x_{n-1}) \quad \text{Eq. (13)}$$

Onde a constante  $C$  é a constante de força entre vizinhos próximos. Encontrando assim a equação de movimento para o átomo  $n$ . Temos agora uma cadeia de equações ordinárias acopladas, essa solução não é trivial, porém no caso

dessa aproximação harmônica podemos facilitar, buscaremos soluções normais a partir da ansatz<sup>1</sup>.

Vamos olhar para o átomo com  $n = 0$ , como ele está oscilando em torno da posição de equilíbrio, a solução dele será essencialmente dessa forma:

$$\delta x_0 = Ae^{i\omega t} \quad \text{Eq. (14)}$$

Onde  $\omega$  é a frequência de oscilação, a solução para o átomo  $n = 1$  então será:

$$\delta x_1 = Ae^{i\omega t} e^{i\phi} \quad \text{Eq.(15)}$$

Como estamos interessados em uma solução normal vamos dizer que o  $\delta x_1$  oscila também com frequência  $\omega$ , ou seja, por simetria como todos os átomos são idênticos e estamos procurando uma solução em que todos vibrem com a mesma frequência, necessariamente as energias de vibração de cada um na média tem que ser iguais, ou seja, as amplitudes de oscilação têm que ser iguais, sendo assim a diferença do átomo zero para o átomo um tem que ser no máximo um fator de fase, sendo assim  $\phi \in R$ , uma maneira equivalente de escrever a eq. (15) e que será fisicamente mais conveniente é

$$\delta x_1 = Ae^{i\omega t} e^{-ika}. \quad \text{Eq.(16)}$$

Se do átomo zero para o primeiro a sua direita adicionamos uma fase  $e^{-ika}$ , por simetria:

$$\delta x_2 = Ae^{i\omega t} e^{-2ika} \quad \text{Eq.(17)}$$

Sendo assim fisicamente espera-se a seguinte solução geral:

$$\delta x_n = Ae^{(i\omega t - nka)} \quad \text{Eq.(18)}$$

---

<sup>1</sup> Ansatz ou resposta de teste é uma ferramenta peculiar para resolução de equações diferenciais, "adivinhandando" a forma funcional de uma solução e substituindo essa resposta de teste na equação diferencial, verificando se os parâmetros livres podem ser ajustados para que a solução funcione [47].

Sabe-se que as soluções vão ser da forma da eq. 18, todas as partículas oscilando com a mesma frequência, porém com uma defasagem entre si. É preciso agora encontrar a **relação de dispersão**  $\omega(k)$ , ou seja, qual é a relação entre a frequência e a defasagem de um átomo para o outro. Onde a interpretação física do  $k$  corresponde ao numero de onda da vibração, que é o inverso do comprimento de onda.

Para determinar a relação de dispersão vamos analisar as soluções, isto é, a posição  $x_n(t)$  varia com o tempo e é a soma da sua posição de equilíbrio mais o deslocamento em um determinado tempo.

$$x_n(t) = x_n^{eq} + \delta x_n(t) \quad \text{Eq. (19)}$$

Agora temos tanto  $x_n$ , quanto  $\delta x_n$ , substituindo na eq. (13) e vendo que para cada  $k$  existe um  $\omega$  que o satisfaz. Assim encontramos a relação de dispersão:

$$\omega = 2\sqrt{\frac{c}{m}} \left| \text{sen}\left(\frac{ka}{2}\right) \right| \quad \text{Eq. (20)}$$

A velocidade de transmissão de um pacote de ondas é a chamada **velocidade de grupo**, dada por

$$v_g = \frac{d\omega}{dk} \quad \text{Eq. (21)}$$

ou

$$\mathbf{v}_g = \nabla_k \omega(k) \quad \text{Eq. (22)}$$

Esta é a velocidade de propagação da energia no meio. Para o caso particular em que a relação de dispersão é dada pela Eq. (20), a velocidade de grupo é dada por:

$$v_g = a\sqrt{\frac{c}{m}} \cos\left(\frac{ka}{2}\right) \quad \text{Eq. (23)}$$

Ao usarmos a eq. 23, e tomarmos um valor muito pequeno para  $k$  (analisando assim um comprimento de onda muito grande), temos assim:

$$v_{som} = a \sqrt{\frac{c}{m}} \quad \text{Eq. (23)}$$

Essa é a expressão da velocidade do som no cristal, já que ondas sonoras são ondas elásticas longitudinais com comprimento de onda muito grande em comparação com as distâncias interatômicas e como vimos antes a condição para essa eq. (23) é que os comprimentos de onda sejam muito grandes. A teoria de vibrações harmônicas pode então usando grandezas microscópicas como parâmetro de rede, constante de mola (da força entre átomos) e massa, prever uma grandeza macroscópica como a velocidade do som [27, 29].

#### 2.4.1 – Fônons

Analogamente ao fóton e às ondas eletromagnéticas, ondas elásticas em uma rede cristalina também são quantizadas, ou seja, variam em pacotes discretos cuja fração mínima é chamada de **fônon**. Para quantizar as ondas elásticas usaremos o mesmo modelo do capítulo anterior (2.4), que consiste em considerar as vibrações de uma rede linear ligadas por molas. Quantizaremos o movimento das partículas exatamente como para um oscilador harmônico acoplado. Em outras palavras precisamos tratar o problema do oscilador harmônico acoplado quântico, para isso, será feita uma transformação de coordenadas de partículas para coordenadas de fônons [29].

Utilizando a mesma configuração para o caso clássico, sejam  $n$  partículas de massa  $m$  ligadas por molas de constante  $C$  e comprimento  $a$ . Suponhamos que as partículas formam um anel circular como condição de contorno. A partícula se desloca transversalmente para fora do anel, esse deslocamento da partícula  $s$  é dado por  $q_s$  e o momento da partícula é dado por  $p_s$  [29]. Sendo assim o hamiltoniano desse sistema é:

$$H = \sum_{s=1}^n \left[ \frac{1}{2m} p_s^2 + \frac{1}{2} C (q_{s+1} - q_s)^2 \right] \quad \text{Eq. (24)}$$

o hamiltoniano do oscilador harmônico é:

$$H = \frac{1}{2m} p^2 + \frac{1}{2} C x^2 \quad \text{Eq. (25)}$$

e os autovalores de energia são dados por:

$$\epsilon_n = (n + \frac{1}{2})\hbar\omega \quad \text{Eq. (26)}$$

onde  $n = 0, 1, 2, 3, \dots$

Para resolvermos a Eq. (24), usaremos uma transformação de Fourier das coordenadas  $p_s, q_s$  para as coordenadas  $P_k, Q_k$ , que são conhecidas como coordenadas de fônons, introduzindo assim uma descrição quântica [29].

Vamos pular as transformações de coordenadas e apresentar diretamente o hamiltoniano (eq. 24) em coordenadas de fônons:

$$H = \sum_k \left\{ \frac{1}{2m} P_k P_{-k} + C Q_k Q_{-k} (1 - \cos ka) \right\} \quad \text{Eq. (27)}$$

Introduzindo uma variável  $\omega_k$  definida por:

$$\omega_k = \sqrt{\frac{2C}{m}} \sqrt{(1 - \cos ka)}. \quad \text{Eq. (28)}$$

Podemos então escrever o hamiltoniano de fônons na forma:

$$H = \sum_k \left\{ \frac{1}{2m} P_k P_{-k} + \frac{1}{2} m \omega_k^2 Q_k Q_{-k} \right\}. \quad \text{Eq. (29)}$$

Usando a expressão usual da mecânica quântica, pode-se obter a equação de movimento do operador  $Q_k$ :

$$i\hbar\dot{Q}_k = [Q_k, H] = \frac{i\hbar P_{-k}}{m} \quad \text{Eq. (30)}$$

com a  $H$  em coordenadas de fônons dada pela eq. (27). Usando o comutador (Eq. (30)),

$$i\hbar\ddot{Q}_k = [\dot{Q}_k, H] = m^{-1} [P_{-k}, H] = i\hbar\omega_k^2 Q_k \quad \text{Eq. 31}$$

e portanto,

$$\ddot{Q}_k + \omega_k^2 Q_k = 0 \quad \text{Eq. (32)}$$

Essa é a equação do movimento de um oscilador harmônico de frequência  $\omega_k$ . Os autovalores de energia de um oscilador harmônico quântico são:

$$\epsilon_k = (n_k + \frac{1}{2})\hbar\omega_k \quad \text{Eq. (33)}$$

Sabemos então que o oscilador harmônico quântico tem seus níveis de energia igualmente espaçados e o espaçamento entre eles é  $\hbar\omega_k$ . Se  $n = 0$ , o sistema está no estado fundamental de vibração, sem nenhum fônon no sistema [29].

## 2.5– Metais de transição

Para as necessidades desse trabalho não é suficiente a definição restrita de elemento ou metais de transição adotada pela IUPAC (*International Union of Pure and Applied Chemistry*) é dada como "Um elemento cujo átomo possui um subnível *d* incompleto ou que possa vir a formar cátions com um subnível *d* incompleto" [56]. Porém, de maneira mais precisa, os elementos de transição interna são aqueles que apresentam um orbital *f* incompleto, são esses os elementos da série dos Lantanídeos e dos Actinídios. Um conceito mais geral, considera então, que os elementos de transição possuem camadas eletrônicas *d* e *f* estão parcialmente preenchidas em algum de seus estados de oxidação, pois nessa definição passamos a englobar alguns metais que a princípio não preenchem esses requisitos, haja visto que no sistema estudado utilizaremos metais como Mn, Zn, Ni, Cu. Os elementos do grupo do zinco, por exemplo, passam a ser considerados como metais de transição, pois embora possuam a camada *d* completa, apresentam estados de oxidação onde essa premissa é verdadeira, ao exemplo Cu (II) 3d<sup>9</sup>, Ag (II) 4d<sup>9</sup>; Au (III) 5d<sup>8</sup>, etc. [30]

Main-group elements		Transition metals										Main-group elements					
1 H																	2 He
3 Li	4 Be											5 B	6 C	7 N	8 O	9 F	10 Ne
11 Na	12 Mg											13 Al	14 Si	15 P	16 S	17 Cl	18 Ar
19 K	20 Ca	21 Sc	22 Ti	23 V	24 Cr	25 Mn	26 Fe	27 Co	28 Ni	29 Cu	30 Zn	31 Ga	32 Ge	33 As	34 Se	35 Br	36 Kr
37 Rb	38 Sr	39 Y	40 Zr	41 Nb	42 Mo	43 Tc	44 Ru	45 Rh	46 Pd	47 Ag	48 Cd	49 In	50 Sn	51 Sb	52 Te	53 I	54 Xe
55 Cs	56 Ba	* 71 Lu	72 Hf	73 Ta	74 W	75 Re	76 Os	77 Ir	78 Pt	79 Au	80 Hg	81 Tl	82 Pb	83 Bi	84 Po	85 At	86 Rn
87 Fr	88 Ra	* 103 Lr	104 Rf	105 Db	106 Sg	107 Bh	108 Hs	109 Mt	110 Ds	111 Rg	112 Cn	113 Nh	114 Fl	115 Mc	116 Lv	117 Ts	118 Og
Lanthanides *		57 La	58 Ce	59 Pr	60 Nd	61 Pm	62 Sm	63 Eu	64 Gd	65 Tb	66 Dy	67 Ho	68 Er	69 Tm	70 Yb		
Actinides *		89 Ac	90 Th	91 Pa	92 U	93 Np	94 Pu	95 Am	96 Cm	97 Bk	98 Cf	99 Es	100 Fm	101 Md	102 No		

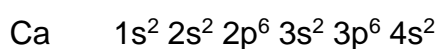
**Figura 6** – Elementos de transição (bloco d), excluindo os elementos de transição do grupo f (transição interna). Fonte: [51].

Os elementos de transição do bloco d são separados em três séries, sendo elas:

- Primeira série de transição: elementos com número atômico de 21 a 30;
- Segunda série de transição: elementos com número atômico de 39 a 48;
- Terceira série de transição: elementos com número atômico de 72 a 80.

### 2.5.1 – Estados de Oxidação

Como todos os elementos de transição são metais suas características são bem definidas, todos são praticamente muito duros, com alto ponto de fusão e bons condutores de eletricidade e calor, porém um dos aspectos mais interessantes dos metais de transição é o fato deles existirem em diversos estados de oxidação. Esses estados de oxidação apresentados pelos metais de transição são relacionados às suas estruturas eletrônicas. O cálcio é o elemento do bloco s que precede o primeiro elemento de transição e tem a seguinte configuração eletrônica [30]:



Logo podemos notar que os dez elementos de transição posteriores ao cálcio têm de um a dez elétrons *d* adicionados de maneira regular a essa configuração eletrônica:  $3d^1$ ,  $3d^2$ ,  $3d^3$ , ...,  $3d^{10}$ . Menos para Cr e Cu, nesses casos um dos elétrons *s* vai para o nível *d*, por causa da maior estabilidade dos orbitais *d* semipreenchidos ou preenchidos totalmente, vide tabela [30].

**Tabela 1 – Estados de oxidação (primeira série)**

Estrutura eletrônica	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn
		$d^1s^2$	$d^2s^2$	$d^3s^2$	$d^4s^2$	$d^5s^2$	$d^6s^2$	$d^7s^2$	$d^8s^2$	$d^9s^2$
				$d^5s^1$					$d^{10}s^1$	
Estados de oxidação				I					I	
	II	II	II	II	II	II	II	II	II	II
	III	III	III	III	III	III	III	III	III	
		IV	IV	IV	IV	IV	IV	IV		
			V	V	V	V	V			
				VI	VI	VI				
					VII					

Tomando o Escândio (Sc) como exemplo, esse metal pode ter número de oxidação (+II) se ambos os elétrons *s* forem utilizados na ligação ou (+III) se os dois elétrons do orbital *s* e um elétron *d* participarem da ligação. Já o Mn pode ser encontrado nos estados de oxidação (+II), (+III), (+IV), (+V), (+VI) e (+VII). Nesses elementos utilizados no exemplo, a correlação entre a estrutura eletrônica e os estados de oxidação mínimos e máximos dos mesmos em compostos simples, é perfeita. No estado de oxidação máximo desses elementos, todos os elétrons *s* e *d* estão sendo utilizados nas ligações, fazendo com que suas propriedades dependam apenas do raio iônico e da valência. Apresentando assim certas semelhanças com os elementos dos grupos representativos em estados parecidos de oxidação. Ex:  $SO_4^{2-}$  (grupo 16) e  $CrO_4^{2-}$  (grupo 6) que apresentam as mesmas estruturas [30].

Os últimos cinco elementos da primeira série, ou seja, após a configuração  $d^5$ , diminui a tendência de participação de todos os elétrons *d*. Um exemplo é o caso do Fe e seu grupo, o Fe tem número máximo de oxidação (+VI). Porém, o segundo e o terceiro elemento do grupo do ferro chegam ao estado de oxidação (+VIII) no  $RuO_4$  e  $OsO_4$ . Essa diferença de comportamento entre o Fe, o Ru e o Os se devem ao aumento de tamanho.



Os elementos da segunda e terceira série, não seguem necessariamente os padrões dos elementos da primeira série, por exemplo, os átomos de Pd, Cu, Ag e Au apresentam o subnível  $d$  completo com dez elétrons, e mesmo assim eles ainda sim se comportam como metais de transição típicos, isso por que em seus estados mais comuns de oxidação a configuração do Cu (II) é  $d^9$ , do Pd (II) e Au (III) é de  $d^8$  apresentando subnível  $d$  incompleto. Diferentemente do caso dos metais que apresentam o subnível  $d$  completo, por exemplo o Zn, Cd e Hg, com estado de oxidação (II) não possuem características de metais de transição [30].

### 2.5.2 – Energias de ionização

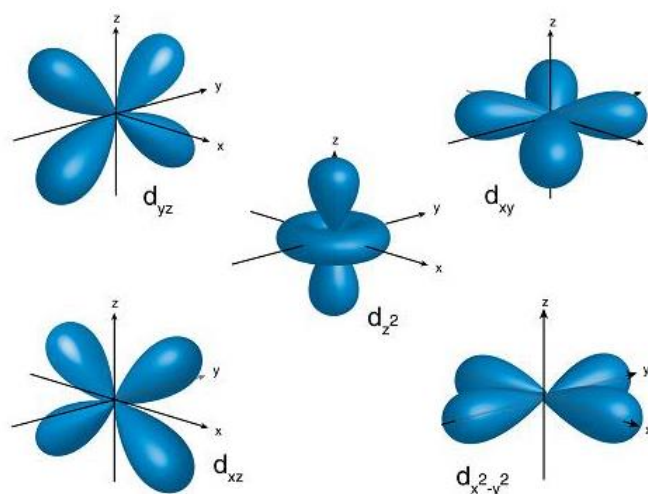
A energia necessária para ionizar um átomo, é chamada de energia de ionização, nos metais de transição a energia de ionização tem valores intermediários entre as energias dos sistemas do bloco  $s$  e  $p$ . Os valores variam de  $541 \text{ kJ mol}^{-1}$  para o lantânio até  $1007 \text{ kJ mol}^{-1}$  para o mercúrio, comparáveis com a do lítio e do carbono respectivamente. Desse modo é possível afirmar que os metais de transição são menos eletropositivos que os metais do grupo 1 e 2, podendo formar ligações iônicas ou covalentes a depender das condições. Em geral os estados de oxidação mais baixos são iônicos e os mais elevados covalentes [30]. Neste trabalho estudaremos efeitos relacionados à adição de metais de transição em com diversos possíveis estados de oxidação, conseqüentemente diversos raios iônicos, essas alterações interferem na organização do campo cristalino.

## 2.6 – Teoria de Campo Cristalino

Em 1929 Hans Bethe publicou um trabalho chamado “Termaufspaltung in Kristallen”, que em uma tradução livre do alemão para português seria algo como, “Desdobramento Térmico em Cristais”, nesse trabalho Hans Bethe formulou o fundamento da Teoria de Campo Cristalino. Essa teoria é baseada nas interações eletrostáticas entre os ligantes e o íon metálico. O átomo metálico está rodeado de ligantes, porém como esse material é um sólido cristalino, a posição desses ligantes é bem definida, além disso, existe uma simetria bem determinada desse sistema, como por exemplo, a Fig. 1, onde o átomo de  $\text{Mn}^{3+}$  forma uma estrutura octaédrica

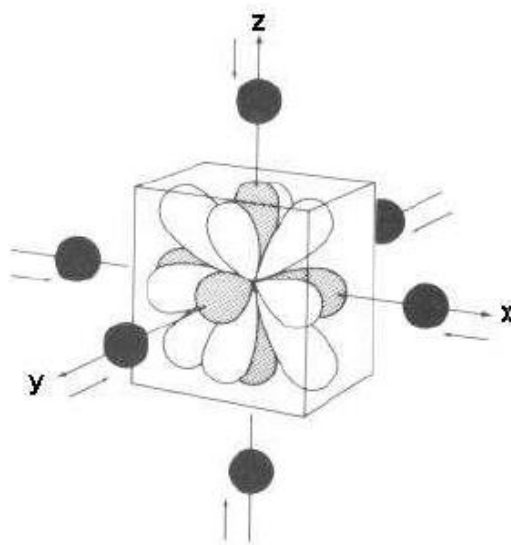
com seus ligantes e o átomo de  $\text{Ni}^{2+}$  forma uma estrutura tetraédrica com seus ligantes. Com isso conseguimos criar um modelo do campo criado por esses ligantes e sua interação com os elétrons de valência do cristal, e é sobre isso que Hans Bethe trabalha em seu artigo.

A teoria de campo cristalino, considera um modelo periódico de campo eletrostático, assim a única interação existente elementos que formam o material é de caráter eletrostático, de um modo geral os ligantes são considerados como pontos de carga negativa que interagem com os elétrons dos orbitais  $d$ . A principal característica, dos cinco orbitais  $d$  é que eles são degenerados, ou seja, eles têm a mesma energia (na ausência de interações com os ligantes). Com a aproximação do campo eletrostático dos ligantes, a degenerescência dos orbitais é removida por inteira ou parcialmente. Levando a separação energética dos orbitais e suas implicações, que correspondem à essência da teoria de campo cristalino [31].



**Figura 7** - Os Cinco orbitais  $d$ . Fonte: [52].

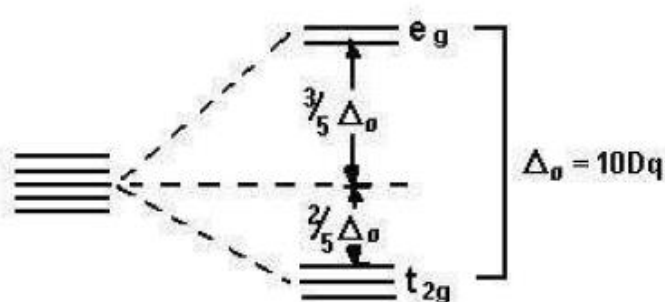
O melhor caso para analisar inicialmente é a configuração espacial dos ligantes formando um complexo octaédrico, nesse caso os seis ligantes se posicionam de forma simétrica ao longo dos eixos de um sistema de coordenadas cartesianas, com o íon metálico no centro (0,0) como mostra na Fig. 8.



**Figura 8** – Orbitais *d* sobrepostas ao centro de um sistema cartesiano em um campo octaédrico.

Fonte: [32].

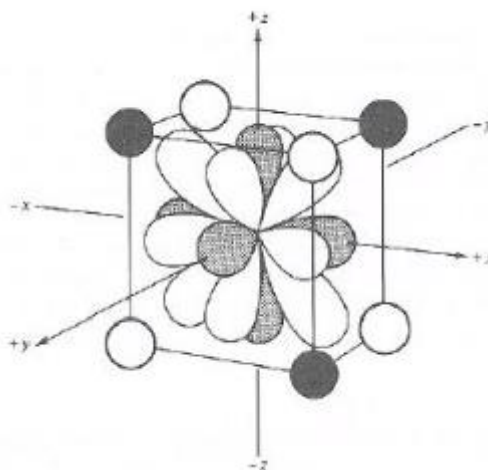
É sabido que para o íon metálico livre os orbitais têm a mesma energia, no entanto ao sofrer a aproximação dos ligantes (que possuem carga negativa), acontecerá uma repulsão, aumentando assim a energia de todos os orbitais. Ao analisar as Fig. 7 e 8 vemos que os ligantes estão em simetria com os eixos das coordenadas cartesianas, assim como os orbitais  $dz^2$  (que passa pelo eixo *z*) e  $dx^2-y^2$  (que passa pelos eixos *x* e *y*), fazendo com que esses orbitais sofram uma aproximação frontal com os ligantes, tendo assim uma repulsão mais forte nesses orbitais, já para os outros três orbitais, que se posicionam entre os eixos a repulsão é menos efetiva. A consequência disso é que os orbitais que passam pelos eixos do sistema cartesiano terão um ganho de energia ao sofrer a aproximação dos ligantes.



**Figura 9** – Separação de energia dos orbitais *d*, em um sistema octaédrico. Fonte [31].

Na Fig. 9, vemos a separação de orbitais inicialmente em estados degenerados, onde os orbitais  $dz^2$  e  $dx^2-y^2$  ocupam a posição mais acima da figura, que chamaremos de orbitais  $e_g$ , abaixo os outros três orbitais que se posicionam entre os eixos, que serão chamados de orbitais  $t_{2g}$ . Essa separação de energia é chamada de desdobramento do campo cristalino ou  $\Delta_0 = 10Dq$ . Os elétrons que se posicionam nos orbitais  $t_{2g}$  estabilizam o sistema, enquanto os elétrons que se posicionam nos orbitais  $e_g$  desestabilizam o sistema.

As interações dos metais com os ligantes podem originar complexos octaédricos e tetraédricos, no caso específico dos complexos tetraédricos, verifica-se um desdobramento diferente dos octaédricos, com simetria também diferente, pois nenhum dos ligantes se posicionará na direção dos eixos x, y e z, como observamos na Fig. 10, os quatro ligantes se posicionam nos vértices do cubo enquanto os eixos passam pelas faces. Nesse tipo de configuração os orbitais que interagem mais fortemente com os ligantes são,  $dxy$ ,  $dyz$  e  $dxz$  (Fig. 7) esses orbitais freqüentarão a camada mais alta chamada de  $t_2$ , ocorrendo um desdobramento, assim, esses orbitais agora terão sua energia aumentada, enquanto os outros dois irão ocupar os níveis mais baixos, os orbitais e.

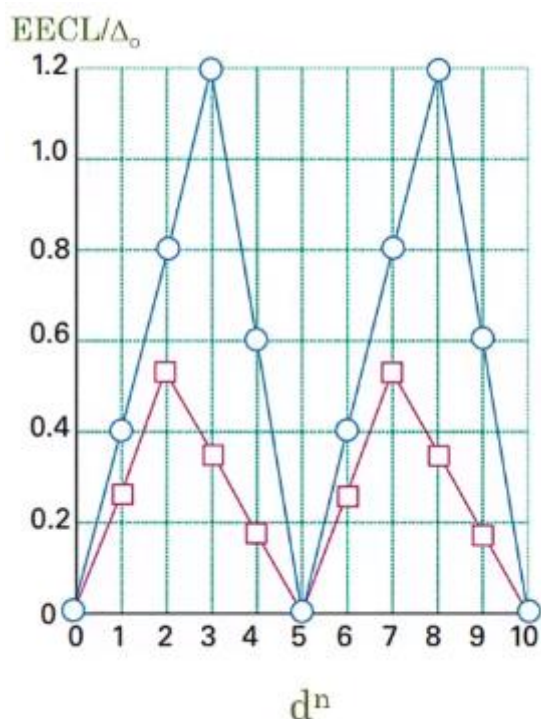


**Figura 10** - Orbitais  $d$  sobrepostas ao centro de um sistema cartesiano em um campo tetraédrico. Fonte: [32].

O desdobramento do campo cristalino para o complexo tetraédrico  $\Delta_t$  é aproximadamente duas vezes menor que o desdobramento para o complexo octaédrico. Isso implica que a energia de emparelhamento é menor para o complexo

tetraédrico e quer dizer que a interação entre o íon metálico e o ligante é baixa, um dos motivos é o fato de existirem menos ligantes interagindo com o íon metálico, outro motivo é que mesmo que haja uma interação dos ligantes com os outros três orbitais, essa interação não é exatamente frontal.

Não é possível afirmar com exatidão se um complexo genérico será octaédrico ou tetraédrico, porém é possível ter uma breve noção analisando a Fig. 11.



**Figura 11** – Gráfico de correlação entre a energia de estabilização do campo cristalino (EECL) e a configuração eletrônica, linha azul (octaédrico), linha vermelha (tetraédrico). Fonte: [33].

Na Fig. 11 podemos ver que nas configuração  $d^0$ ,  $d^5$  e  $d^{10}$  a energia é zero ou seja, ambos complexos tem a mesma probabilidade se serem formados, nas configuração  $d^1$  e  $d^6$  o octaedro tem maior energia de estabilização, porém não é tão significativa a diferença, no  $d^2$  e  $d^7$  temos uma diferenciação maior mas ainda não tão expressiva, a grande diferença aparece nas configurações  $d^3$ ,  $d^4$ ,  $d^8$  e  $d^9$  esses complexos serão predominantemente octaédricos. Nos casos onde a formação do complexo é incerta, uma variável a ser analisada é o volume do ligante, quando o mesmo é muito volumoso, o complexo tetraédrico é mais estável, visto que no

complexo octaédrico os ligantes ficam mais pertos um do outro fazendo com que a interação eletrostática desestabilize o sistema.

### **3 – MATERIAIS E MÉTODOS**

#### **3.1- Produção dos pós nanoestruturados**

##### **3.1.1 – Síntese**

A síntese dos nanopós cristalinos de MNO (Manganese Nickel Oxide) empregados nesse estudo para a produção das cerâmicas nanoestruturadas foi feita a partir do método Sol-Gel. Uma solução 2M de glicina [C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>NO<sub>2</sub>] foi usada como agente quelante e 3 g de ácido cítrico C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>O<sub>7</sub> como agente complexante. Esse conjunto foi adicionado a uma solução contendo a mistura apropriada de precursores sólidos, o nitrato de níquel (II) hexahidratado Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.6(H<sub>2</sub>O) e o cloreto de manganês MnCl<sub>2</sub>. Para obter amostras de MNO dopadas, foram adicionadas as proporções adequadas (5 mole % de Cu<sup>2+</sup> e Zn<sup>2+</sup>) de nitrato de cobre (II) Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> e nitrato de zinco hexahidratado Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.6(H<sub>2</sub>O) e agitados com o auxílio de um agitador magnético até a completa dissolução. Essa solução foi esquentada a 100 °C por 24 horas a fim de remover o excesso de água e, conseqüentemente, obter a gelificação típica de um xerogel [19,20]. O xerogel foi submetido a um tratamento térmico a uma temperatura de 700 °C por uma hora, finalizando assim a produção dos nanopós cristalinos.

##### **3.1.2 - Sinterização**

Para obter a cerâmica, foram adicionados aos nanopós 10 % de solução aglutinante (PVA) e conformados por uma prensa uniaxial a 100 kgf/cm<sup>2</sup>, resultando em corpos cilíndricos que foram sinterizados a 1000 °C por 3 horas, resultando em cerâmicas nanoestruturadas baseadas em MNO. O processo de síntese e sinterização está ilustrado na Fig. 12.

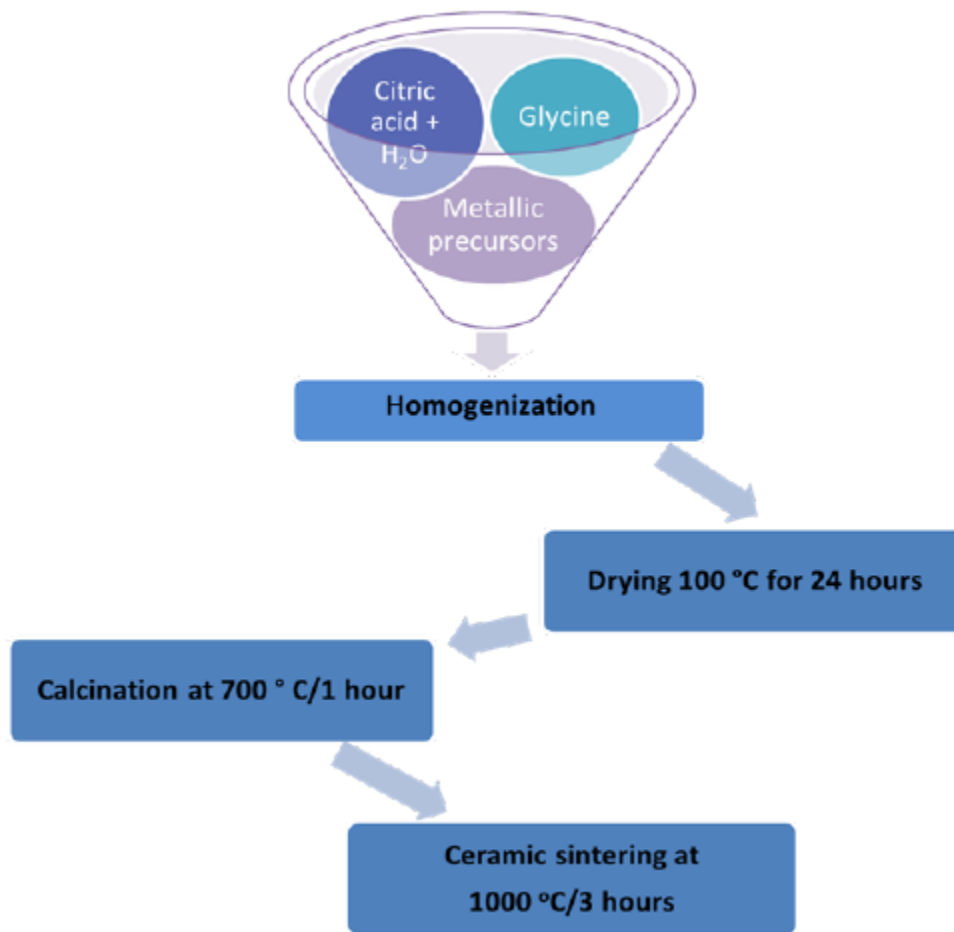


Figura 12 – Fluxograma da produção por método Sol-Gel. Fonte: [53].

### 3.2 – Difractometria de raios-X (DRX)

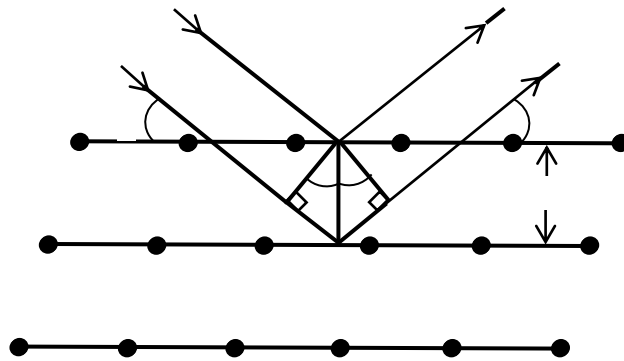
A caracterização estrutural das cerâmicas sinterizadas foi realizada por meio da técnica de difração de raios-X (DRX). Esta técnica baseia-se na interferência construtiva dos raios-X incidentes sobre o material a ser analisado.

As distâncias Inter atômicas em um sólido, são da ordem de  $1 \text{ \AA}$  ( $10^{-8} \text{ cm}$ ). Portanto, acerca da estrutura microscópica de um sólido cristalino deve ter um comprimento de onda desta ordem, que corresponde a uma energia da ordem de [27]:

$$E = \hbar\omega = \frac{\hbar c}{\lambda} = \frac{\hbar c}{10^{-8} \text{ cm}} = 12,3 \cdot 10^3 \text{ eV} \quad \text{Eq. (34)}$$

Os raios X podem possuir radiação em forma de energia nessa ordem.

Os diferentes planos cristalinos existentes no material analisado se comportam como um espelho semitransparente, refletindo parte dos raios e transmitindo a outra parte. Suponhamos que a parte refletida seja refletida especularmente (na reflexão especular o ângulo de incidência é igual ao ângulo de reflexão) por planos paralelos no interior do cristal  $d$ , como mostra a figura a seguir:



**Figura 13** - Esquema ilustrativo da incidência e reflexão dos raios X sobre os planos cristalinos.

Fonte: [27].

A interferência construtiva entre os raios refletidos ocorrerá sempre que a diferença entre os caminhos percorridos for igual a  $n\lambda$ , onde  $n$  é um número inteiro, e dará origem a um pico no padrão de difração. Por outro lado, utilizando geometria simples é fácil ver que diferença de caminho entre dois raios é igual a  $2d\text{sen}(\theta)$ , em que  $\theta$  é o ângulo de incidência, levando à famosa condição de Bragg:

$$n\lambda = 2d\text{sen}(\theta) \quad \text{Eq. (35)}$$

Os DRX foram feitos em um difratometro modelo Brucker D8 Advance, na configuração de Bragg  $\theta - 2\theta$ , com radiação de  $\text{Cu-K}\alpha$ , 40KV - 40mA, na faixa  $2\theta = 20^\circ - 70^\circ$  em modo contínuo a uma velocidade de varredura de  $0,04^\circ/\text{min}$  [27, 29].



### 3.3 – Refinamento Rietveld

Hugo M. Rietveld foi estudante de doutorado na University of Western Australia, onde trabalhou com difração de nêutrons e raios-X. Iniciou seus estudos em monocristais, pois o método de pó era inferior para refinamento de estruturas na época. Após a publicação da implementação do método de Rietveld em 1969, os primeiros refinamentos foram feitos, porém com difração de nêutrons e com comprimento de onda fixo, nesse mesmo ano Rietveld sugeriu que o mesmo pudesse ser feito para os raios-X, mas só em 1977 com as publicações de (Malmros e Thomas, 1977; Young et al. 1977; Khattak e Cox, 1977) o método foi implementado para raios-X [34, 36].

O método de refinamento Rietveld é um método de refinamento estrutural teórico que faz o uso do método dos mínimos quadrados para minimizar a diferença entre um difratograma calculado e um experimental, permitindo assim a obtenção de resultados quantitativos das [35]. Ao fazermos a medida de difração de raios-X nos deparamos com um padrão difratométrico, que consiste em um conjunto de picos onde as informações estruturais do material cristalino, podem ser extraídas das características desses picos, como: altura, largura, posição, área e forma.

O refinamento Rietveld possibilita a inclusão de vários tipos de parâmetros: parâmetro de estrutura cristalina, parâmetros de perfil das reflexões, parâmetros globais, parâmetros da intensidade.

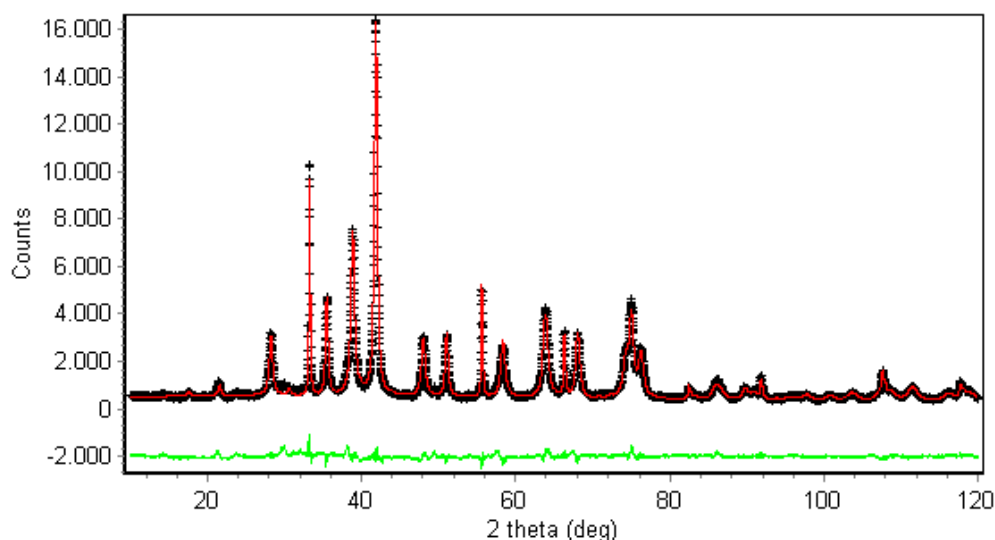
Parâmetro da estrutura cristalina: inclui as coordenadas (x,y,z) da posição dos átomos na célula unitária; a densidade ocupacional das posições atômicas; os deslocamentos atômicos; as dimensões (a,b,c) da célula unitária e os ângulos ( $\alpha,\beta,\gamma$ ) entre os vetores; tensões e deformações; textura; tamanho de cristalitos; discordância e defeitos planares [35, 37].

Parâmetros de perfil das reflexões: incluem a largura das reflexões e forma do pico.

Parâmetros globais: incluem a função da radiação de fundo e parâmetros de correção que incluem o zero da escala  $2\theta$ , deslocamento da amostra e absorção.

Parâmetros de intensidade: incluem fator de escala, responsável por ajustar a altura de todas as reflexões do padrão difratométrico às do diagrama.

Através de um algoritmo computacional, podemos calcular um padrão difratométrico específico à fase que se pretende estudar, esse padrão é então comparado com o difratograma observado, a diferença entre ambos é então minimizada fazendo variar os parâmetros no modelo estabelecido, a essa operação é dada o nome de refinamento estrutural. Além disso, o método pode utilizar ajustes empíricos a partir da forma do pico, utilizando funções como: Gaussiana, Lorentziana, Voigtiana, função Pseudo-Voigt e Pearson VII [35].

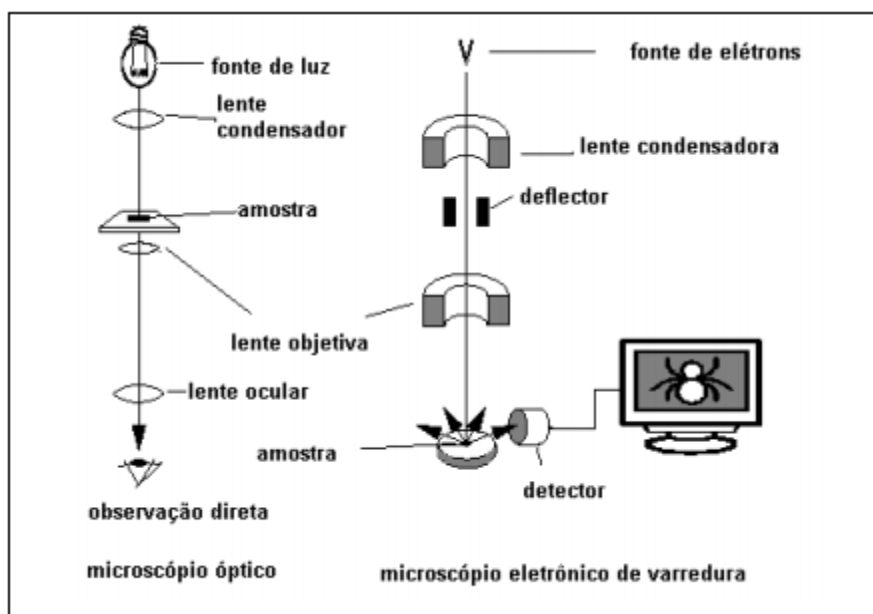


**Figura 14** – Refinamento Rietveld em amostra de fração areia separada magneticamente de solo derivado de basalto. Fonte: [54]

### 3.4 – Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) é uma técnica de análise morfológica de superfícies. É análoga à microscopia óptica, no entanto, para produzir a “iluminação” exigida é utilizada diferentes tipos de radiação. Os microscópios ópticos, utilizam um feixe de luz visível, e os microscópios eletrônicos utilizam um feixe de elétrons acelerados. O feixe de elétrons passa por um conjunto

de lentes magnéticas (condensadoras e objetivas) vide Fig. 15, que deve focalizar o feixe na região da amostra a ser analisada.



**Figura 15** – Esquema comparativo entre microscópio óptico e microscópio eletrônico. Fonte: [38].

Quando atinge a superfície da amostra, os elétrons do feixe sofrerão interação produzindo uma série de radiações (elétrons secundários, elétrons retroespalhados, raios X característicos, etc.), quando captadas corretamente irão fornecer informações características sobre a amostra (topografia da superfície, composição química, informações cristalográficas, etc.).

### 3.4.1 – Elétrons secundários (ES)

Na microscopia eletrônica de varredura, os sinais de maior importância para a construção da imagem são os elétrons secundários (elétrons ejetados dos átomos da amostra, devido a interações inelásticas dos elétrons energéticos do feixe primário com elétrons pouco energéticos (<50eV) da banda de condução nos metais ou de valência nos semicondutores e isolantes), esses elétrons formarão as imagens de maior resolução (3-5 nm) e somente os elétrons próximos à superfície da amostra podem ser detectados ou seja, são elétrons provenientes de uma região de pouca profundidade, cerca de 1 nm para metais e 10 nm para o carbono [38].

### **3.4.2 – Elétrons retroespalhados (ERE)**

Os elétrons retroespalhados possuem energia de 50 eV até o valor da energia do elétron primário, eles resultam de uma continuação de colisões elásticas e inelásticas, nas quais a mudança de direção é suficiente para ejetá-los da amostra [39]. Os EREs que possuem energia próxima a energia do elétron primário sofrem espalhamento elástico e são a maior parte do sinal de ERE, a imagem gerada por esses elétrons fornece diferentes informações em relação ao contraste que apresentam: além de uma imagem topográfica (contraste em função do relevo) obtém-se também uma imagem de composição (contraste em função do número atômico dos elementos da amostra) [38].

As medidas de MEV foram feitas em um microscópio modelo (JOOU-JSM 6510 LV).

### **3.5 – Medidas de resistividade elétrica**

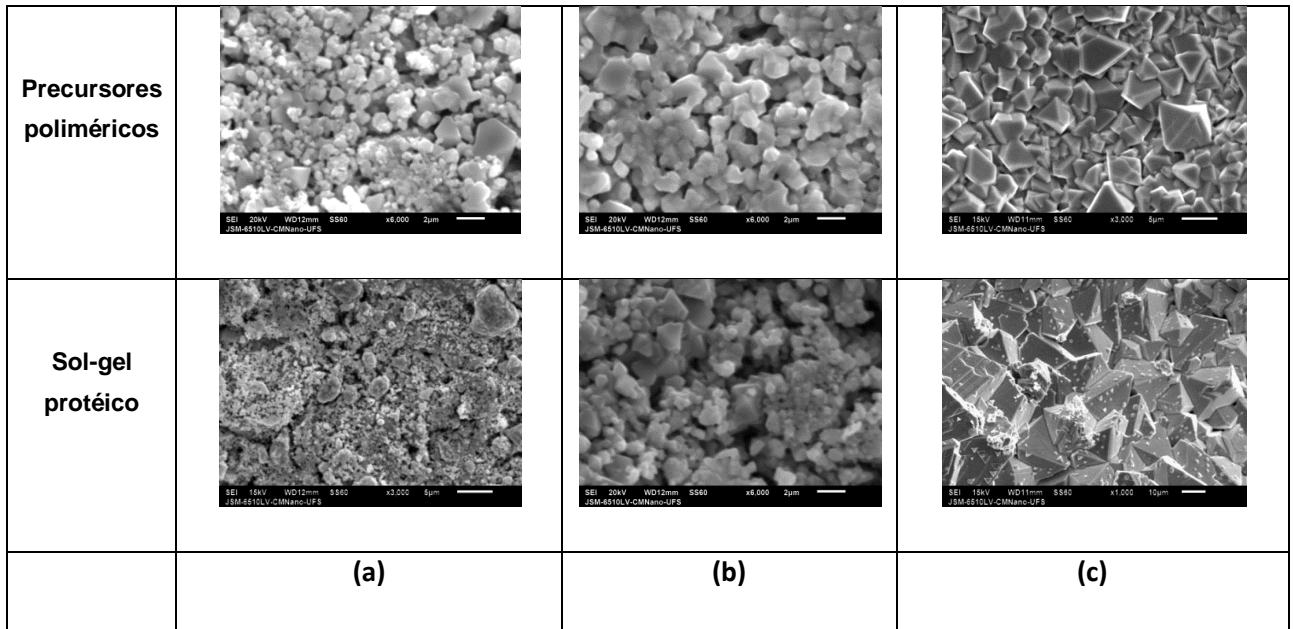
As medidas de resistividade foram feitas em modo de tensão contínua, utilizando uma fonte de até 9V, com um multímetro Kihari HM 2844. Foram confeccionados eletrodos de prata nas faces circulares das cerâmicas e realizadas as medidas de resistência em função da temperatura em uma faixa de temperatura que variou de 30 a 200 °C.

## **4- RESULTADOS E DISCUSSÕES**

### **4.1 – Resultados referentes à pesquisa anterior**

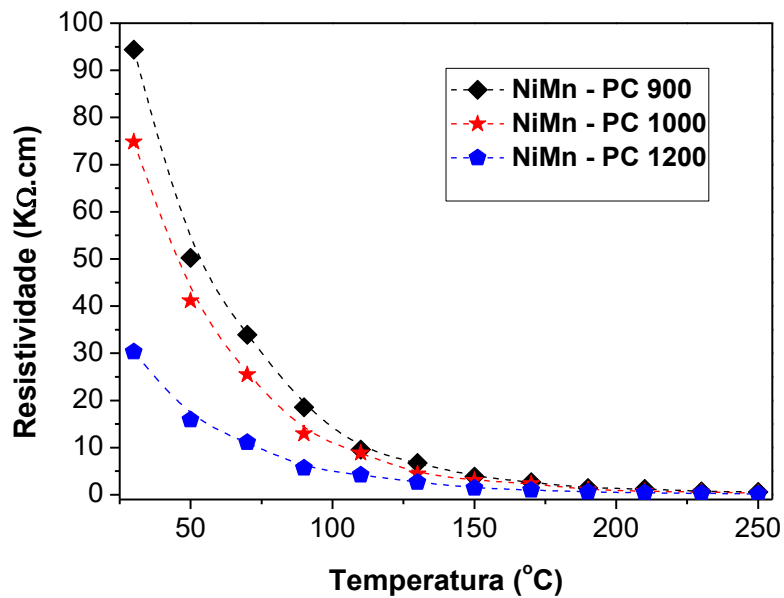
A pesquisa feita anteriormente tinha o intuito de produzir cerâmicas de manganato de níquel com comportamento NTC mais eficientes usando o método Sol-Gel protéico, método esse que utiliza a água de côco como solvente de partida. Para verificar a eficiência do método, foram produzidas amostras por um método que utiliza reagentes analíticos, o método de precursores poliméricos ou Pechini e posteriormente comparadas. Vemos na Fig. 16, as imagens de MEV que mostram a

similaridade das cerâmicas sinterizadas a 900 °C, 1000 °C e 1200 °C por 3 horas, obtidas por vias distintas..

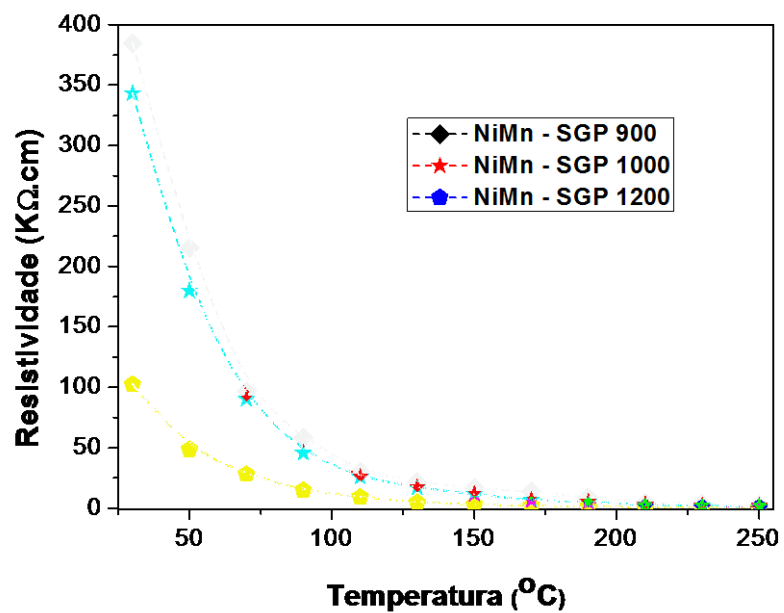


**Figura 16** - Imagens de MEV das cerâmicas  $\text{NiMn}_2\text{O}_4$  (a) 900 °C / 3h, (b) 1000 °C / 3h, (c) 1200 °C / 3h. Fonte: [55].

Ao analisar a Fig. 17 (a) e (b) podemos afirmar que o método Sol-Gel produziu termistores NTC mais eficientes, pois eles têm maior resistividade à temperatura ambiente. Apesar de serem cerâmicas baseadas no mesmo material elas demonstraram uma diferença quase quatro vezes no valor da resistividade a temperatura ambiente, esse resultado motivou a pesquisa atual.



**Figura 17 (a)-** Resistividade elétrica das cerâmicas de  $\text{NiMn}_2\text{O}_4$  sinterizadas a temperaturas diferentes (a) Precursores poliméricos. Fonte: [55]



**Figura 17 (b)-** Resistividade elétrica das cerâmicas de  $\text{NiMn}_2\text{O}_4$  sinterizadas a temperaturas diferentes (b) Sol-Gel Protéico. Fonte: [55]

Com base nesses resultados decidimos investigar a razão de materiais apresentarem características estruturais similares e propriedades elétricas

diferentes. Para isso foi decidido controlar um parâmetro, a inserção de metais de transição na estrutura do MNO.

#### 4.2 – Caracterização estrutural e microestrutural

A tabela 2 mostra a nomenclatura que será utilizada para as três amostras, assim como as densidades relativas obtidas para cada uma. É possível observar que a amostra dopada com cobre apresentou menor densidade que as demais. A amostra dopada com zinco por sua vez, não teve diferenciação em relação a amostra pura.

**Tabela 2** - Nomeclatura e densidade de amostras de manganato de níquel (NMO) sinterizadas a 1000 °C por 3 horas

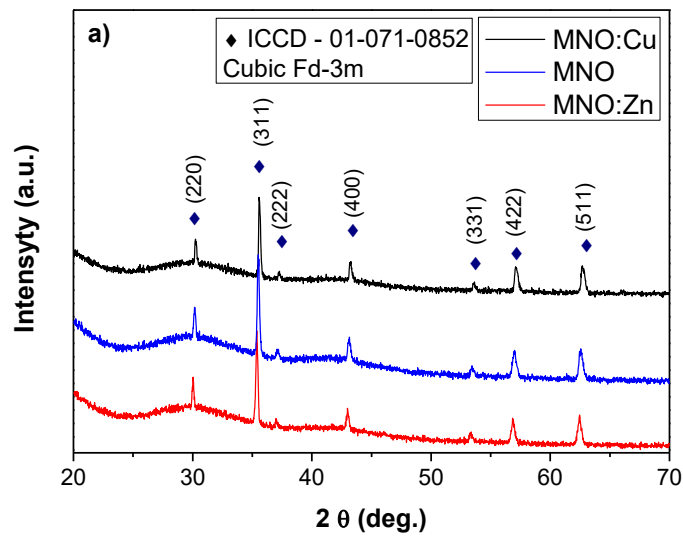
Nomeclatura	Amostra	Densidade Relativa (%)	Tamanho de Cristalito (nm)	Parâmetro de rede s	Fator de ocupação sítio A	Fator de ocupação sítio B
NMO	Pura	(90 ± 1)	41.6	8.393(9)	Mn:0.83899 Ni: 0.21643	Mn: 0.50862 Ni: 0.43717
NMO: Cu	5 mole % Cu	(84 ± 2)	69.0	8.394(0)	Mn: 0.825918 Ni: 0.20424	Mn: 0.599806 Ni: 0.393337
NMO: Zn	5 mole % Zu	(90 ± 2)	53.5	8.394(3)	Mn: 0.77129 Ni: 0.21349	Mn: .514628 Ni: 0.465409

A Fig. 18 apresenta os padrões difração de raios-X obtidos para cada amostra sinterizada a 1000 ° C por 3 h. Os padrões apresentam fase unica para todas as três amostras, o que indica que o método Sol-Gel pode ser considerado uma alternativa na produção de cerâmicas nanoestruturadas de NiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>.

A medida de difração de raios-X nos mostra picos relacionados às famílias de planos cristalinos (220), (311), (222), (400), (331), (422) e (511). Esses picos correspondem à fase espinélio, pertencente ao grupo espacial (Fd-3m). Os tamanhos médios de cristalito foram estimados pela fórmula de Scherrer [40, 41]. A amostra pura (NMO) apresentou um tamanho de cristalito de aproximadamente 41,60 nm, enquanto as amostras dopadas (NMO: Cu e NMO: Zn), mostraram um tamanho de cristalito de aproximadamente 53,5 e 69,0 nm. Os parâmetros estruturais das amostras foram obtidas pelo refinamento Reitveld. O background é estimado por uma função polinomial de grau 5 e o perfil de difração de pico foi

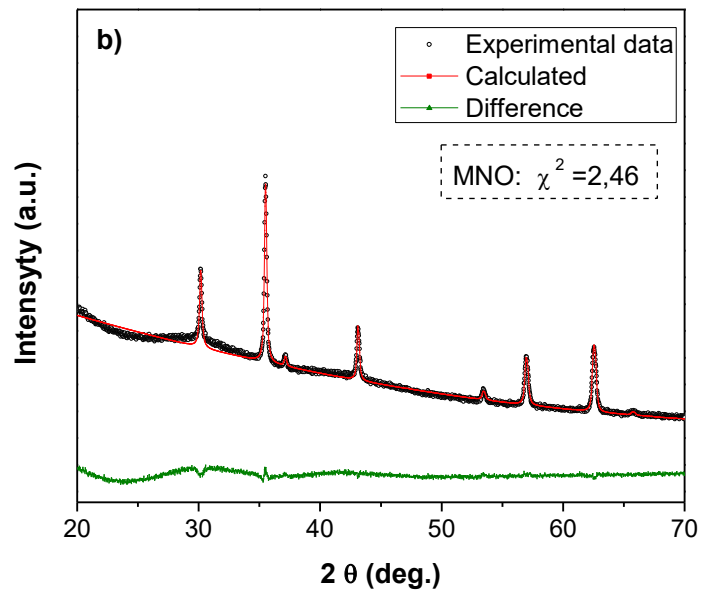
ajustado pela função Pseudo-Voigt, que é a convolução de Função gaussiana e lorentziana.

A Fig. 19 mostra o refinamento Rietveld para as amostras de MNO. Os fatores de ocupação obtidos indicam que um dos efeitos da adição de dopantes foi o aumento dos íons Mn no sitio A. Conseqüentemente, uma redução do proporção de íons de Ni no sitio A. A partir dos ajustes foi possível obter dados como tamanho de cristalito e os parâmetros de rede mostrados na tabela 3.



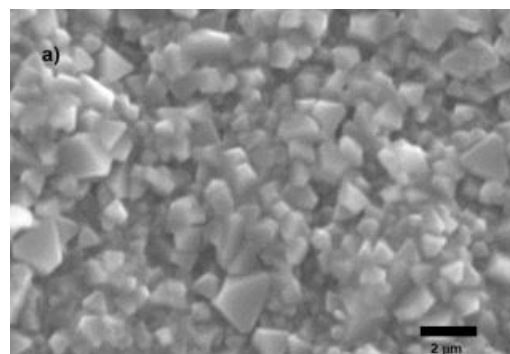
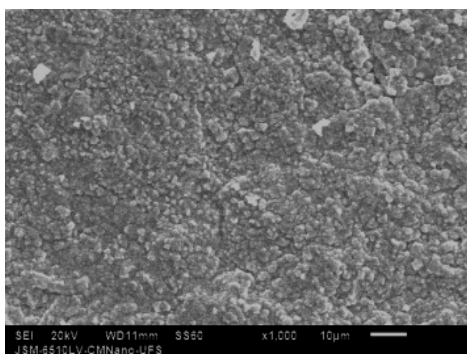
**Figura 18** – Difração de raios-X das cerâmicas de  $NiMn_2O_4$ . Fonte: [53].



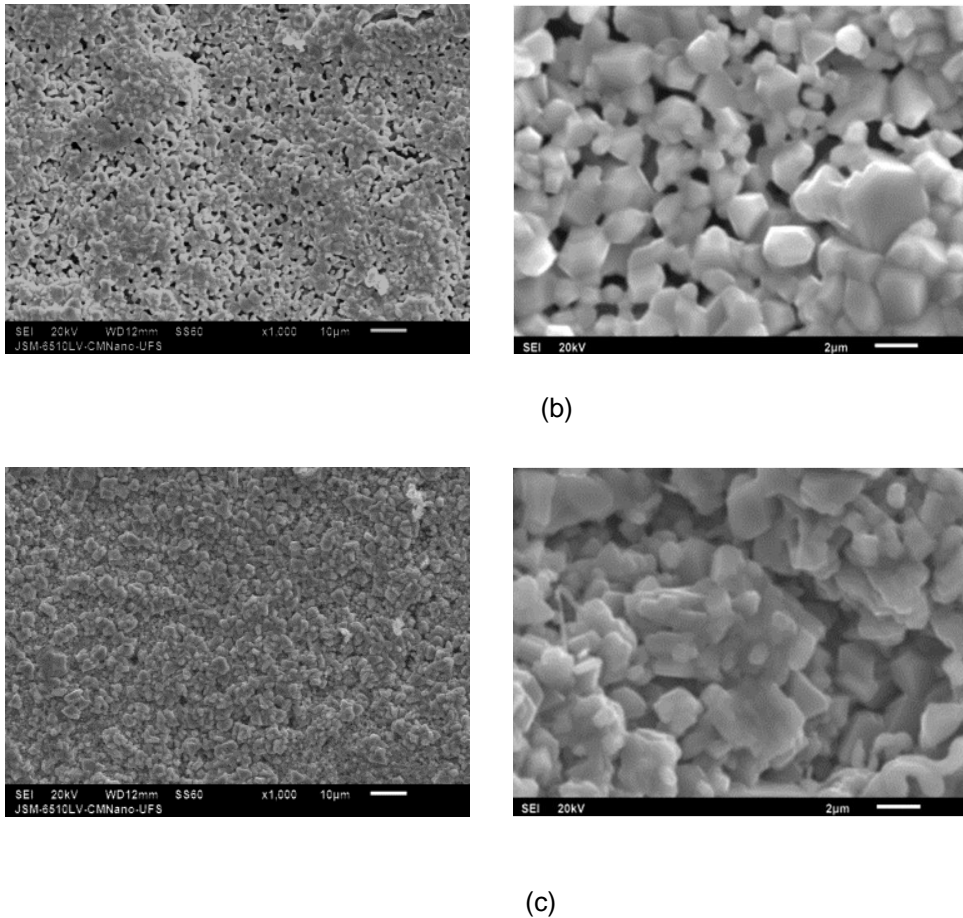


**Figura 19** – Refinamento Rietfield. Fonte: [53]

As amostras NMO, NMO: Cu e NMO: Zn, (Fig. 18), apresentam tamanho médio de grão de 0,7, 1,5 e 1,2  $\mu\text{m}$ , respectivamente. Esse comportamento era esperado pois a acomodação dos dopantes na rede aumenta a possibilidade dos íons de Ni se instalarem no sítio B da estrutura, corroborando com o refinamento de Rietveld, contribuindo para a difusão em massa e assim, aumentando a taxa de cristalização da fase sólida [42]. Então, é possível afirmar que as amostras têm um tamanho de grão da ordem de micrômetros. Estes grãos são formados por unidades cristalográficas (tamanho de cristalitos obtidos pelo refinamento de Rietveld), com dimensões da ordem de nanômetros.



(a)



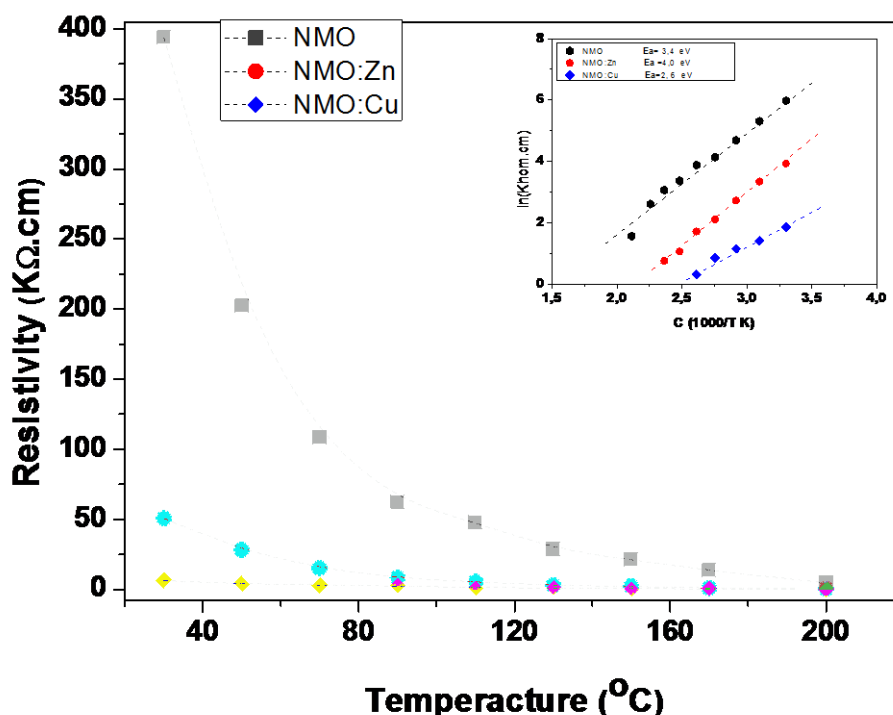
**Figura 20** - MEV cerâmica de  $\text{NiMn}_2\text{O}_4$  (escala 2  $\mu\text{m}$ ). (a) NMO, (b) NMO:Cu e (c) NMO:Zn. Fonte: [53]

### 4.3 – Caracterização elétrica

A Fig. 19 mostra as medidas de resistividade elétrica nas cerâmicas de manganato de níquel, podemos ver que a resistividades do NMO e do NMO: Zn decaem exponencialmente em função do aumento de temperatura mostrando um comportamento NTC, porém a amostra (NMO: Cu) possui uma diminuição na energia de ativação, exibindo um comportamento típico de semicondutividade. A partir da eq. (36) é possível obter a energia de ativação ( $E_a$ ) usando os dados de resistividade em função da temperatura. As medidas de resistividade ( $\rho$ ) foram feitas em diferentes temperaturas na faixa de (30 – 200 °C).

$$\rho = \rho_0 e^{E_a/KT} \quad \text{Eq. (36)}$$

Na eq. (36)  $\rho_0$  é uma constante,  $K$  é a constante de Boltzmann,  $T$  é a temperatura em Kelvin,  $E_a$  é a energia de ativação [43, 44]. É possível observar que a dopagem com o Cu resulta em uma grande contribuição na condutividade de amostras de MNO, como mostrado na Fig. 21. Estes resultados revelam que a dopagem com íons metálicos pode alterar a condutividade do sistema ou até obter termistores NTC com diferentes características [45].



**Figura 21** – Curva da resistividade em função da temperatura de cerâmicas de NMO sinterizadas a 1000 °C por 3 h. Fonte: [53]

De acordo com a Fig. 21, a inserção dos dopantes implica em uma diminuição na energia de ativação que é diretamente proporcional à resistividade a temperatura ambiente [43]. Esse comportamento pode ser explicado pelas alterações na rede que induz a uma maior quantidade de íons de Ni no sítio B da estrutura  $AB_2O_4$  [44].

Em geral, uma estrutura espinélio normal apresenta cátions divalentes (A), que ocupam os sítios tetraédricos e cátions trivalentes (B) que tendem a ocupar sítios octaédricos. A inserção de  $Zn^{2+}$  e  $Cu^{2+}$  induziu a estrutura cristalina para um

tipo de estrutura espinela mista, uma pequena porção dos átomos A e B ocupam ambos sítios octaédricos e tetraédricos.

Dessa forma, a estrutura  $\text{NiMn}_2\text{O}_4$  torna-se do tipo  $(\text{A}_{1-x}\text{Mn}_x)(\text{A}_x\text{Mn}_{2-x})\text{O}_4$ , em que  $\text{A} = (\text{Ni}, \text{Zn} \text{ ou } \text{Cu})$ , implicando em uma maior concentração de íons  $\text{Mn}^{4+}$ , possibilitando assim o mecanismo de condução por hopping entre os íons  $\text{Mn}^{3+}$  e  $\text{Mn}^{4+}$  presentes nos sítios octaédricos, causando aumento da condutividade [46]. Isso é, a entrada dos cátions divalentes ( $\text{Cu}, \text{Zn}, \text{Ni}$ ) no sítio B deve resultar em uma proporção correspondente de  $\text{Mn}^{3+}$  no sítios B desproporcional para  $\text{Mn}^{2+}$  e  $\text{Mn}^{4+}$ , e os cations  $\text{Mn}^{2+}$  movem-se para o sítio A para compensar as vacancias de  $\text{Ni}^{2+}$  (que deixaram espaços livres no sítio A pois foram para o sítio B). A valência mista de Mn e as flutuações aleatórias do campo cristalino podem levar à formação de pequenos polarons localizados, que podem ser ativados termicamente, facilitando a passagem de eletrons na estrutura por mecanismos de hopping [44-46].

## 5- CONCLUSÕES

Foram produzidas, a partir do método Sol-Gel, e estudadas cerâmicas nanoestruturadas de Manganato de Níquel dopadas com cobre e zinco. Os resultados de DRX mostraram que todas as amostras (NMO, NMO: Cu, NMO: Zn) tem fase única pertencente ao grupo espacial (Fd-3m), por tanto o método sol-gel obteve sucesso como rota de síntese de cerâmicas nanoestruturadas de  $\text{NiMn}_2\text{O}_4$ . A análise das imagens obtidas por microscopia eletrônica mostrou que o tamanho médio dos grãos variou de 0,7 a 1,5  $\mu\text{m}$ , em função dos diferentes dopantes.

Observou-se que a amostra dopada com cobre apresentou maior porosidade, porém apesar disso uma maior condutividade a temperatura ambiente e menor energia de ativação quando comparado com as outras amostras. Embora ainda não tenhamos elucidado por completo a questão motivadora, o porquê da diferença nas propriedades eletrônicas das amostras de MNO produzidas via PECHINNI e Sol-Gel-Proteico, que teve origem em trabalhos anteriores, descobrimos que a inserção de metais de transição, ainda quem em baixas concentrações alteram significativamente a estrutura eletrônica do material, devido principalmente a modificações no campo cristalino causados por interações de

diferentes elétrons (*d* e *f*). A dopagem alterou significativamente os parâmetros elétricos, observou-se que a resistividade elétrica a temperatura ambiente obtida foi de aproximadamente ( $4 \cdot 10^2$ ,  $5 \cdot 10^1$  e  $7 \cdot 10^0$ ) K $\Omega$ .cm para as cerâmicas NMO, NMO: Zn e NMO: Cu, respectivamente. As cerâmicas NMO e NMO: Zn obtiveram valores similares em fatores microestruturais, tamanho de grão e porosidade da cerâmica. Portanto, é possível afirmar que as alterações causadas pelos dopantes na configuração eletrônica do sistema e na proporção da acomodação dos íons Mn nos sítios A e B são os principais fatores que resultam na alteração das propriedades elétricas das cerâmicas nanoestruturadas de NMO.

## REFERÊNCIAS

- [1] P. Geng, S. Zheng, H. Tang, R. Zhu, L. Zhang, S. Cao, H. Xue and H. Pang, **Transition Metal Sulfides Based on Graphene for Electrochemical Energy Storage**, *Adv. Energy Mater.* 1703259; 2018, 1–26;
- [2] Y. Li, Y. Xu, W. Yang, W. Shen, H. Xue and H. Pang, **MOF-derived Metal Oxide Composites for Advanced Electrochemical Energy Storage**, *Small*, 1704435 14 (2018), 1–24;
- [3] H. Pang, X. Li, Q. Zhao, H. Xue, W. Lai, Z. Hu, W. Huang, **One-pot synthesis of heterogeneous Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-nanocube/Co(OH)<sub>2</sub>-nanosheet hybrids for high-performance flexible asymmetric all-solid-state super capacitors**. *Nano Energy*, 35 (2017) 138–145;
- [4] M. Zhang, S. Guo, L. Zheng, G. Zhang, Z. Hao, L. Kang, Z-H. Liu, **Preparation of NiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> with large specific surface area from an epoxide-driven sol-gel process and its capacitance**. *Electrochimica Acta.* 87 (2013) 546–553;
- [5] J. M. A. Almeida, C. T. Meneses, A. S. de Menezes, R. F. Jardim, J. M. Sasaki, **Synthesis and characterization of NiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles using gelatin as organic precursor**. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 320 (2008) 304–307;
- [6] Y. Gawli, S. Badadhe, A. Basu, D. Guin, M. V. Shelke, S. Ogale, **Evaluation of n-type ternary metal oxide NiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nanomaterial for humidity sensing**. *Sensors and Actuators B* 191 (2014) 837–843;

- [7] X. Tang, H. Li, Z-H. Liu, Z. Yang, Z. Wang, **Preparation and capacitive property of manganese oxide nanobelt bundles with birnessite-type structure.** *Journal of Power Sources* 196 (2011) 855– 859;
- [8] T. Larbi, A. Amara, B. Ouni, A. Inoubli, M. Karyaoui, A. Yumak, F. Saadallah, K. Boubaker, M. Amlouk, **Physical investigations on NiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> sprayed magnetic spinel for sensitivity applications.** *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 387 (2015) 139–146;
- [9] S. M. Savić, M. Tadić, Z. Jagličić, K. Vojisavljević, L. Mancicd, G. Branković, **Structural, electrical and magnetic properties of nickel manganite obtained by a complex polymerization method.** *Ceramics International* 40 (2014) 15515;
- [10] J-R. Huang, H. Hsu, C. Cheng, **Strongly reduced band gap in NiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> due to cation exchange.** *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 358 (2014) 149–152;
- [11] H. Pang, J. Deng, S. Wang, S. Li, J. Du, J. Chen, J. Zhang, **Facile synthesis of porous nickel manganite materials and their morphology effect on electrochemical properties.** *RSC Advances*. 14, (2012) 5930–5934;
- [12] S. Mhin, H. Han, K. M. Kim, J. Lim, D. Kim, J. Lee, H. J. Ryu, **Synthesis of (Ni,Mn,Co)O<sub>4</sub> nanopowder with single cubic spinel phase via combustion method.** *Ceramics International* 42(2016) 12, 13654–13658;
- [13] G. Ashcroft, I. Terry, R. Gover, **Study of the preparation conditions for NiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> grown from hydroxide precursors.** *Journal of the European Ceramic Society* 26 (2006) 901–908;
- [14] N. S. Ferreira, R. S. Angélica, V. B. Marques, C. C. O. de Lima, M. S. Silva, **Cassava-starch-assisted sol–gel synthesis of CeO<sub>2</sub> nanoparticles.** *Materials Letteres* 165 (2016) 139–142;
- [15] M. Kotobuki, **Fabrication of Thin LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> Electrode on the Li<sub>1.5</sub>Al<sub>0.5</sub>Ge<sub>1.5</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> Solid Electrolyte by a Sol-Gel Method.** *International Journal of Electroactive Materials* 1 (2013) 50–54;
- [16] Machado, Kleber Daum, **Teoria do Eletromagnetismo** Volume I, Ed. UEPG, Ponta Grossa, 2004;

- [17] M.N. Muralidharan, P.R. Rohini, E.K. Sunny, K.R. Dayas, A. Seema, *Ceramics International* 38 (2012) 6481–6486. **Effect of Cu and Fe addition on electrical properties of Ni–Mn–Co–O NTC thermistor compositions;**
- [18] A.K. ALVES, **Obtenção e controle da morfologia de aluminas sintetizadas por sol-gel;** (Porto Alegre – RS, 2005);
- [19] ZARZYCKI, J., **Sol-Gel Science and Tecnology, Proceeding of the Winter School on Glasses and Ceramics from Gels**, p. 257, World Scientific, São Carlos (SP), Brasil, 1989;
- [20] Brinker, C. J., Scherer, G.W. **Sol-Gel Science, The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing**, Academic Press, Inc., San Diego, (1990);
- [21] D.C.Bradley, R.C.Mehrotra, and D.P.Gaur, **Metal Alkoxides** (academic Press, NY, 1978);
- [22] D.A. DONATTI, **ESTUDO DO PROCESSO SOL-GEL PARA A OBTENÇÃO DE XEROGÉIS E AEROGÉIS MONOLÍTICOS** Rio claro – SP 2003;
- [23] B.Jirgensons and M.E.Straumanis, **Colloids Chemistry**, McMillan Co., New York 1962;
- [24] P. Meakin, **in advances in colloid and interface science**, ed. A.C. Zettlemoyer (Elsevier, Amsterdam, 1988);
- [25] Ullattil S.G., Periyat P. (2017) **Sol-Gel Synthesis of Titanium Dioxide**. In: *Sol-Gel Materials for Energy, Environment and Electronic Applications. Advances in Sol-Gel Derived Materials and Technologies*. Springer, Cham. Pillai S., Hehir S. (eds);
- [26] M.J. Oliveira **Curso de Mecânica Estatística**, IF USP;
- [27] N.W. ASHCROFT, D.N. MERMIN, **Solid state physics**. Orlando, *Harcourt College Publisher* (1976);
- [28] G. Ashcroft, I. Terry, R. Gover **Study of the preparation conditions for NiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> grown from hydroxide precursors**. *Journal of the European Ceramic Society* 26 (2006) 901–908;
- [29] KITTEL C; **Introdução a Física do Estado Sólido**. 8ª Ed. Editora: LTC. 2006, Rio de Janeiro;
- [30] Lee, J. D. **Química inorgânica não tão concisa**. Tradução da 5ª ed. inglesa. Editora Edgard Blücher Ltda. pp. 24, 217, 360-370. 1999;

- [31] K.J. Almeida, **Estudo teórico de complexos com metais de transição em fase gasosa e em solução: atividade catalítica e propriedades espectroscópicas**; UFMG, 2006;
- [32] J.E. Huheey, **Inorganic Chemistry: principles of Structure and Reactivity**, 3ª Ed. (1983) Cap. 9;
- [33] ATKINS, P.W.; JONES, Loretta. **Princípios de química: questionando a vida moderna e o meio ambiente**. 3.ed. Porto Alegre: Bookman, 2006. 965 p.;
- [34] MACÊDO, M.; SASAKI, J. M. **Processo de fabricação de camadas finas oxidadas utilizando a água de côco processada (ACP)**. n. 9804719/BR, 2002;
- [35] GOBBO, L. A. **Os compostos do clínquer Portland: sua caracterização por difração de raios X e quantificação por refinamento de Rietveld**. São Paulo: Universidade de São Paulo, USP, 2003. 157p. (Dissertação de Mestrado);
- [36] RIETVELD, H. M. **A profile refinement method for nuclear and magnetic structures**. Journal of Applied Crystallography, Copenhagen, v. 2, p. 65-71, 1969;
- [37] WILL, G. **Powder diffraction: the Rietveld method and two stage method to determine and refine crystal structures from powder diffraction data**. Berlin: Springer, 2006. 224 p.;
- [38] Dedavid, B. A.; Gomes, C. I. & Machado, G. - "**Microscopia eletrônica de varredura: aplicações e preparação de amostras: materiais poliméricos, metálicos e semicondutores**", EDIPUCRS, Porto Alegre (2007);
- [39] A.M. MALISKA, **Microscopia eletrônica de varredura e microanálise**.UFSC, Santa Catarina (2004);
- [40] N. S. Ferreira, A. C. B. Oliveira, G. V. S. Mota, A. C. Cunha, M. A. Silva, **X-Ray Peak Broadening and Raman Spectroscopy Studies of Ce<sub>0.08</sub>Fe<sub>0.02</sub>O<sub>2-δ</sub> Nanoparticles Prepared by a Sol-Gel-Based Method**. *Materials Science Forum* 881 (2016) 491-496;
- [41] E. Carvalho, V. Soares, C. A. Leães, G. E. Paiva, R. S. Silva, M. S. Silva, **Radioluminescence study of calcium tungstate crystalline powders and ceramics**. *International Journal of Applied Ceramic Technology* 14 (2017) 1-4;
- [42] J. C. A. Menezes, N. S. Ferreira, L. G. Abraçado, M. A. Macêdo, **Synthesis and Characterization of Nickel Nanoparticles Prepared Using the Aquolif Approach**. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 14, 8, (2014) 5903–5910(8);



- [43] A. C. B. Oliveira, D. M. S. Ribeiro, C. G. P. Moraes, R. S. Silva, N. S. Ferreira, M. S. Silva, **Synthesis and Characterization of Nickel Manganite Ceramics by Polymeric Precursors Method**. *Materials Science Forum* 881(2016) 123-127;
- [44] R. Schmidt, A. Basu, A. W. Brinkman, **Small polaron hopping in spinel manganates** *Physical Review B* 72 (2005) 115101;
- [45] A. L. Dzubak, C. Mitra, M. Chance, S. Kuhn, G. E. Jellison, A. S. Sefat, J. T. Krogel, F. A. Reboredo, **MnNiO<sub>3</sub> revisited with modern theoretical and experimental methods**. *The Journal of Chemical Physics* 147, (2017) 174703;
- [46] S. Lee, D. Lee, K. Kim, M. Park, **Cation Distribution in Ni-Mn-O Spinel System for the Application of IR Sensors**. *Procedia Engineering* 168 (2016) 1279 – 1282;
- [47] Gershenfeld, Neil A. (1999), **The Nature of Mathematical Modeling**, Cambridge University Press, ISBN 0-521-57095-6;
- [48] <http://som.web.cmu.edu/structures/S060-MgAl2O4.html>;
- [49] L.F. Patsko; **TUTORIAL Aplicações, Funcionamento e Utilização de Sensores**, 2006;
- [50] R. M. e Souza, **Modos normais para uma cadeia unidimensional**, 2018 [https://youtu.be/j\\_5S3OS9Y3o](https://youtu.be/j_5S3OS9Y3o);
- [51] <https://www.imagenesmi.com/im%C3%A1genes/valence-electrons-kr-02.html>;
- [52] <https://socratic.org/chemistry/the-electron-configuration-of-atoms/arrangement-of-electrons-in-orbitals-spd-and-f>;
- [53] SOARES, V. A.; SANTOS, A. F. ; RIBEIRO, D. M. S. ; SILVA, M. S. . **Study of DC conductivity in nanostructured ceramics of NiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> pure and doped with Cu and Zn**. *INTERNATIONAL JOURNAL OF ELECTROACTIVE MATERIALS*, v. 6, p. 14-20, 2018;
- [54] M. P. F. Fontes, **Aplicação do Método Riteveld na Determinação Quantitativa de Minerais de Solos Brasileiros**, 2005;
- [55] SOARES, V. A. ; BATISTA, J. S. ; CARVALHO, S. E. ; SILVA, M. S. ; XI Jornada de Iniciação Científica do IF SERTÃO PE (JINCE). **PRODUÇÃO E CARACTERIZAÇÃO ELÉTRICA DE TERMISTORES NTC DE MANGANATO DE NÍQUEL (NIMN<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)**. Ouricuri, 2016.

[56] IUPAC. **Compendium of Chemical Terminology, 2nd ed. (the "Gold Book")**. Compiled by A. D. McNaught and A. Wilkinson. Blackwell Scientific Publications, Oxford (1997). XML on-line corrected version: <http://goldbook.iupac.org> (2006-) created by M. Nic, J. Jirat, B. Kosata; updates compiled by A. Jenkins. ISBN 0-9678550-9-8.