

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL

Escola de Engenharia

Programa de Pós-graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e Materiais
(PPGE3M)

**Estudo da Estequiometria e das Propriedades Elétricas e
Magnéticas de Ferritas de Cobalto Sintetizadas pelo
Método Sol-gel**

Janio Venturini Junior

Tese

Porto Alegre

2018

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
Escola de Engenharia
Programa de Pós-graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e Materiais
(PPGE3M)

**Estudo da Estequiometria e das Propriedades Elétricas e
Magnéticas de Ferritas de Cobalto Sintetizadas pelo
Método Sol-gel**

Janio Venturini Junior

Mestre em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais

Tese

Porto Alegre
2018

Tese apresentada ao programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais – PPGE3M, como parte dos requisitos para a obtenção do título de Doutor em Engenharia.

Área de concentração: Ciência e Tecnologia dos Materiais.

Orientador: Prof. Dr. Carlos Pérez Bergmann

Coorientadora: Dra. Sabrina Arcaro

BANCA EXAMINADORA:

Prof. Dr. Oscar Rubem Klegues Montedo

Prof. Dra. Annelise Kopp Alves

Prof. Dra. Tania Maria Hubert Ribeiro

Prof. Dr. Carlos Pérez Bergmann

Coordenador do PPGEM

AGRADECIMENTOS

Ao Professor Doutor Carlos Pérez Bergman.

À Doutora Sabrina Arcaro.

Aos Professores da banca.

Ao Professor João Batista e ao Laboratório de Magnetismo.

À Waleska, à Rúbia, à Amanda, ao Fernando e ao Tiago.

Aos colegas de LACER.

Ao pai, à mãe, ao Lucas, ao Vitor, à Cláudia e à Maria Laura.

Ao Henrique.

Ao Dioni, ao Gabriel e à Fran.

Aut viam inveniam aut faciam

SUMÁRIO

| | |
|--|-------------|
| LISTA DE FIGURAS | V |
| LISTA DE TABELAS | IX |
| LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS | X |
| RESUMO | XIII |
| ABSTRACT | XIV |
| 1 INTRODUÇÃO | 1 |
| 2 OBJETIVOS | 4 |
| 2.1 OBJETIVO GERAL | 4 |
| 2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS | 4 |
| 3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA | 5 |
| 3.1 ELETROMAGNETISMO | 5 |
| 3.2 INTERAÇÕES DE TROCA | 6 |
| 3.3 TIPOS DE MAGNETISMO | 7 |
| 3.4 FERRITAS..... | 12 |
| 3.4.1 <i>Estequiometria das ferritas</i> | 15 |
| 3.4.2 <i>Transição de Verwey</i> | 16 |
| 3.5 FERRITA DE COBALTO..... | 18 |
| 3.5.1 <i>Estado-da-arte das propriedades da ferrita de cobalto</i> | 19 |
| 3.6 PRODUÇÃO DE FERRITAS..... | 20 |
| 3.7 SÍNTESE SOL-GEL | 21 |
| 3.7.1 <i>Método citrato-nitrato</i> | 23 |
| 3.8 ESPECTROSCOPIA MÖSSBAUER | 24 |
| 3.9 ESPECTROSCOPIA DE IMPEDÂNCIA | 26 |
| 4 METODOLOGIA | 29 |
| 4.1 MATERIAIS | 29 |
| 4.2 MÉTODOS | 29 |
| 4.2.1 <i>Síntese padrão do óxido de ferro e cobalto</i> | 29 |
| 4.2.2 <i>Caracterizações</i> | 31 |
| 4.2.2.1 <i>Caracterização Morfológica</i> | 31 |
| 4.2.2.2 <i>Análise Estrutural</i> | 31 |
| 4.2.2.3 <i>Espectroscopia Raman</i> | 32 |

| | | |
|----------|---|-----------|
| 4.2.2.4 | Isotermas de adsorção de N ₂ | 32 |
| 4.2.2.5 | Análises térmicas | 33 |
| 4.2.2.6 | Caracterização magnética..... | 33 |
| 4.2.2.7 | Espectroscopia Mössbauer | 34 |
| 4.2.2.8 | Espectroscopia de Impedância | 34 |
| 5 | RESULTADOS E DISCUSSÕES | 36 |
| 5.1 | CONTROLE DA ESTEQUIOMETRIA DAS FERRITAS | 36 |
| 5.1.1 | <i>Efeito do mineralizador ácido cítrico.....</i> | 36 |
| 5.1.1.1 | Efeito do ácido cítrico sobre as fases presentes..... | 36 |
| 5.1.1.2 | Influência do mineralizador sobre a morfologia das ferritas..... | 38 |
| 5.1.2 | <i>Efeito dos aditivos PVP e dextrose</i> | 39 |
| 5.1.2.1 | Influência dos aditivos sobre as fases presentes..... | 39 |
| 5.1.2.2 | Efeito dos aditivos sobre a morfologia das amostras..... | 40 |
| 5.1.3 | <i>Comportamento térmico dos xerogéis.....</i> | 41 |
| 5.1.4 | <i>Química dos propelentes aplicada aos sistemas estudados</i> | 44 |
| 5.1.5 | <i>Espectroscopia Mössbauer</i> | 47 |
| 5.1.6 | <i>Espectroscopia Raman</i> | 50 |
| 5.1.7 | <i>Parâmetros de rede das ferritas produzidas.....</i> | 52 |
| 5.1.8 | <i>Relação subestequiometria e magnetismo.....</i> | 53 |
| 5.1.9 | <i>Epílogo do efeito dos aditivos</i> | 55 |
| 5.2 | CONTROLE DAS PROPRIEDADES ELÉTRICAS..... | 57 |
| 5.2.1 | <i>Seleção do tratamento térmico</i> | 57 |
| 5.2.2 | <i>Cristalinidade e fases presentes</i> | 59 |
| 5.2.3 | <i>Morfologia das nanopartículas</i> | 60 |
| 5.2.4 | <i>Espectros Mössbauer das nanopartículas.....</i> | 61 |
| 5.2.5 | <i>Espectroscopia de Impedância</i> | 64 |
| 5.2.5.1 | Diagramas de Nyquist | 64 |
| 5.2.5.2 | Mecanismos de relaxação..... | 67 |
| 5.2.6 | <i>Análise térmica das nanopartículas de CoFe₂O₄.....</i> | 68 |
| 5.2.7 | <i>Interações eletrônicas no retículo.....</i> | 70 |
| 5.2.8 | <i>Estudo da região semicondutora.....</i> | 71 |
| 5.2.9 | <i>Epílogo da seção</i> | 74 |
| 6 | CONCLUSÕES | 75 |
| 7 | SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS | 76 |
| 8 | PUBLICAÇÕES RELEVANTES NO PERÍODO | 77 |
| | REFERÊNCIAS..... | 78 |

LISTA DE FIGURAS

- Figura 1.1. Número de artigos indexados no *site Web of Science* contendo o termo “*magnetic nanoparticles*” por ano de publicação. Acessado em 09/Abril/18.2
- Figura 1.2. Número de artigos indexados no *site Web of Science* contendo os termos “*cobalt ferrite*” ou “*CoFe₂O₄*” por ano de publicação. Acessado em 09/Abril/18...3
- Figura 3.1. Curva de Bethe-Slater para materiais monoatômicos selecionados, indicando o valor da integral de interação em função das distâncias atômicas e do raio dos orbitais d (ou f para o gadolínio). Valores positivos indicam ferromagnetismo natural. Adaptado de Klabunde e Richards [28].8
- Figura 3.2. Representação dos alinhamentos dos momentos magnéticos em diferentes tipos de magnetismo.9
- Figura 3.3. Diagrama exemplificando o comportamento e os parâmetros presentes em uma curva de histerese magnética.11
- Figura 3.4. À esquerda, imagem fotográfica de magnetita (Fe_3O_4) em sua forma encontrada na natureza. À direita, dispositivos magnéticos feitos a partir deste material. Fontes: Rob Lavinski, CC-BY-SA-3.0; catálogo da CFE, Taiwan..... 12
- Figura 3.5. Estrutura do espinélio MgAl_2O_4 , material protótipo do grupo espacial do espinélio ($Fd3m$). Esta estrutura compõe-se de um retículo cfc de ânion O^{2-} (vermelho), com as posições tetraédricas ocupadas pelo Mg^{2+} (amarelo) e as octaédricas pelo Al^{3+} (azul). Adaptado de Shobana [54]...... 13
- Figura 3.6. Estrutura da ferrita $\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$, um espinélio misto. Neste material, o ferro ocupa tanto posições octaédricas quanto tetraédricas. Adaptado de Job *et al.* [58]. 14
- Figura 3.7. Reprodução do gráfico original publicado por Verwey mostrando a variação súbita de resistividade com o resfriamento do material. A curva representada por I indica o comportamento de magnetita estequiométrica, enquanto II denota a curva de um material com desvios de estequiometria. Adaptado de Verwey *et al.* [69]. 16
- Figura 3.8. À esquerda, estrutura do monômero de TEOS; à direita, um exemplo de estrutura intermediária provável durante os primeiros passos da formação da estrutura reticular do gel (após hidrólise completa do TEOS).22

| | |
|---|----|
| Figura 3.9. Esquema das interações magnéticas quantizadas analisadas em espectroscopia Mössbauer. | 26 |
| Figura 3.10. Exemplo de diagrama de Nyquist, com as principais variáveis analisadas. Adaptado de Macdonald e Johnson [155]. | 27 |
| Figura 3.11. Exemplos de diagramas de Bode aplicados a dados de espectroscopia de impedância. Adaptado de Osorio <i>et al.</i> [158]. | 28 |
| Figura 4.1. Fluxograma da metodologia empregada nesse trabalho para as etapas de síntese e caracterização dos produtos. | 29 |
| Figura 4.2. (a) Gel obtido após aquecimento da mistura reacional a 85 °C por 1,5 h. (b) Produto obtido após o tratamento térmico. | 30 |
| Figura 5.1. Difratogramas de raios X das amostras de ferrita de cobalto preparadas na presença e ausência de ácido cítrico. Na parte inferior, difratograma padrão de CoFe_2O_4 (ICSD 001-1121, $\text{Fd}3\text{m}$, n° 227). Reflexões marcadas com um asterisco (*) são provenientes de hematita secundária (Fe_2O_3). | 37 |
| Figura 5.2. Imagens de MEV das amostras tratadas a 850°C. À esquerda, amostra preparada sem a adição do mineralizador. À direita, amostra preparada na presença de ácido cítrico. | 38 |
| Figura 5.3. Difratogramas de raios X das amostras de ferrita de cobalto preparadas com dextrose e PVP, na presença de ácido cítrico e tratadas termicamente a 850°C. Na parte inferior, difratograma padrão de CoFe_2O_4 (ICSD 001-1121, $\text{Fd}3\text{m}$, n°227). Reflexões marcadas com um asterisco (*) são provenientes de hematita secundária (Fe_2O_3). | 40 |
| Figura 5.4. Imagens de MEV das amostras preparadas na presença de ácido cítrico e aditivos tratadas termicamente a 850°C. À esquerda, amostra preparada com ácido cítrico e PVP. À direita, imagem da ferrita preparada em meio contendo ácido cítrico e dextrose. | 41 |
| Figura 5.5. Termogravimetria (TG, linha escura) e calorimetria diferencial de varredura (DSC, linha azul) dos xerogéis preparados a partir de diferentes composições iniciais. | 42 |
| Figura 5.6. Espectros Mössbauer (^{57}Fe) das amostras tratadas termicamente a 850°C e preparadas a partir de soluções com diferentes aditivos. Quadrados indicam os pontos experimentais, enquanto a linha escura indica o resultado do procedimento de ajuste. Linhas coloridas indicam as contribuições dos diferentes sítios de ferro. | 48 |

| | |
|--|----|
| Figura 5.7. Espectros Raman com excitação em 532 nm das ferritas preparadas a partir de diferentes composições iniciais. A seta indica direção de diminuição de conteúdo de ferro, calculado a partir de dados de espectroscopia Mössbauer.. | 51 |
| Figura 5.8. Variação do parâmetro de rede das ferritas em função da sua estequiometria calculada através de espectros Mössbauer..... | 52 |
| Figura 5.9. Remanência corrigida para a massa de ferrita em função da estequiometria obtida a partir de dados de espectroscopia Mössbauer. A reta indica o ajuste linear dos dados obtidos, com sua equação indicada no gráfico. | 55 |
| Figura 5.10. Representação esquemática do efeito dos aditivos sobre as propriedades magnéticas..... | 56 |
| Figura 5.11. Espectros de deslocamento Raman das amostras preparadas em presença de ácido cítrico tratadas termicamente a 200 e 300 °C por 6 h..... | 58 |
| Figura 5.12. Espectros normalizados de deslocamento Raman das amostras preparadas em presença de ácido cítrico tratadas termicamente a 200 e 300 °C por 20 h..... | 59 |
| Figura 5.13. Difratoograma de raios X da amostra tratada termicamente a 300 °C por 20 h. Linhas verticais indicam as reflexões esperadas para CoFe_2O_4 (ICSD 001-1121), com seus respectivos índices indicados entre parênteses. | 60 |
| Figura 5.14. a) Imagem de MET das partículas tratadas a 300 °C. b) Distâncias interplanares selecionadas identificadas em imagem de MET destas partículas. c) Padrão SAED da mesma região, consistindo de anéis policristalinos mostrando as reflexões esperadas, indexadas à ferrita de cobalto ($\text{Fd}3m$). | 61 |
| Figura 5.15. Espectro Mössbauer das nanopartículas de CoFe_2O_4 obtidas através do tratamento a 300 °C. A linha sólida corresponde ao ajuste teórico..... | 62 |
| Figura 5.16. Distribuição de campo hiperfino dos átomos de ferro na estrutura do espinélio. O eixo vertical indica a fração percentual de átomos de ferro em cada ambiente. Os valores foram obtidos a partir do melhor ajuste do espectro de Mössbauer (^{57}Fe) das nanopartículas de CoFe_2O_4 sintetizadas..... | 63 |
| Figura 5.17. Diagramas de Nyquist das nanopartículas de CoFe_2O_4 obtidas de xerogel preparado em presença de mineralizador e tratadas termicamente a 300 °C. .. | 65 |
| Figura 5.18. Ampliação do Diagrama de Nyquist anterior nos pontos de menor impedância..... | 65 |
| Figura 5.19. Gráfico log-log da parte imaginária da impedância em função da frequência da variação de sinal da voltagem. Resultados obtidos para a amostra | |

| | |
|---|----|
| de CoFe_2O_4 obtida a partir de um xerogel contendo mineralizador e tratado termicamente a $300\text{ }^\circ\text{C}$ | 67 |
| Figura 5.20. Análises de DSC e TGA das nanopartículas de CoFe_2O_4 . Setas indicam a direção endotérmica e o início da transição de ordenamento de carga. | 68 |
| Figura 5.21. Variação do parâmetro de potência s em função da temperatura. Valores calculados através da análise das curvas de impedância das nanopartículas preparadas. | 73 |
| Figura 5.22. Representação esquemática dos resultados da seção. | 74 |

LISTA DE TABELAS

| | |
|---|----|
| Tabela 3.1. Materiais magnéticos comuns e suas faixas de coercividade (H_c). Adaptado de [35–39]. | 11 |
| Tabela 5.1. Taxa de equivalência, consumo de oxigênio e liberação de gases obtidos através da análise da composição das misturas precursoras. | 45 |
| Tabela 5.2. Parâmetros utilizados no ajuste dos espectros Mössbauer (^{57}Fe) das amostras de ferrita analisadas. Fe_{Oh} – Ferro em posição octaédrica no espinélio; Fe_{Td} – ferro em posição tetraédrica no espinélio; $\text{Fe}/\text{Fe}_2\text{O}_3$ – ferro em hematita; Fe-SP – ferro em partículas superparamagnéticas. | 48 |
| Tabela 5.3. Ocupação dos quatro sítios em diferentes ambientes de ferro obtida a partir de ajuste numérico dos espectros Mössbauer (^{57}Fe) das quatro amostras sintetizadas, bem como seus graus de inversão calculado para os átomos de ferro. Fe_{Oh} – ferro em posição octaédrica no espinélio; Fe_{Td} – ferro em posição tetraédrica no espinélio; $\text{Fe}/\text{Fe}_2\text{O}_3$ – ferro em hematita; Fe-SP – ferro em partículas superparamagnéticas. | 49 |
| Tabela 5.4. Fórmula química das ferritas (CoFe_xO_y) preparadas sob as condições em estudo. Valores calculados a partir de dados de espectroscopia Mössbauer. O índice x denota o número de átomos de ferro na fórmula química reduzida, enquanto y indica o oxigênio necessário para a manutenção da neutralidade elétrica..... | 50 |
| Tabela 5.5. Remanência total e corrigida para o conteúdo de espinélio, coercividade e <i>squareness</i> das ferritas obtidas através dos quatro métodos de síntese utilizados. | 53 |

LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

A - área

A_s - área superficial específica

BET – Brunauer-Emmett-Teller

B_{Hf} – campo hiperfino

C – fator pré-exponencial

c-a-c – cátion-ânion-cátion

c-c – cátion-cátion

cfc – cúbico de face centrada

CitOH – ácido cítrico

d – densidade

DRX – difração de raios X

DSC – *differential scanning calorimetry* (calorimetria diferencial de varredura)

E_a – energia de ativação

emu – unidade eletromagnética

EQ – desdobramento quadrupolar

EtOH – etanol

Fe_{Oh} – ferro em posição octaédrica

Fe_{Td} – ferro em posição tetraédrica

Fe-SP – ferro superparamagnético

Fe/ Fe_2O_3 – ferro em hematita

H_c – coercividade

k_B – constante de Boltzmann

K – fator de forma

l – espessura

m – massa total

MET – Microscopia Eletrônica de Transmissão

MEV – Microscopia Eletrônica de Varredura

M_r – magnetização remanente

M_s – magnetização de saturação

OLPT – *overlapping large polaron tunneling* (tunelamento por sobreposição de polarons grandes)

\emptyset – razão de equivalência

PVP – polivinilpirrolidona

r – raio das partículas

R – resistência

r_p – raio do polaron

R_w – distância de tunelamento

S^* – *squareness*

s – parâmetro de potência

SAED – *selected area electron diffraction* (difração de elétrons de área selecionada)

T - temperatura

TG – termogravimetria

w – grau de inversão

W_{H0} – constante associada à energia de ativação

Z' – parte real da impedância

Z'' – parte imaginária da impedância

α – alcance espacial do polaron

β – alargamento da reflexão na metade da intensidade máxima

δ – deslocamento isomérico

ΔG – variação de energia livre de Gibbs

ΔH – variação de entalpia

ΔS – variação de entropia

λ – comprimento de onda

ρ – resistividade

ρ_0 – fator pré-exponencial

σ – condutividade

σ_{ac} – condutividade em corrente alternada

σ_{dc} – condutividade em corrente contínua

τ – tamanho médio dos domínios cristalinos

θ – ângulo de Bragg

ω – frequência

RESUMO

Neste trabalho, estudou-se a síntese por sol-gel da ferrita de cobalto (CoFe_2O_4), variando-se a composição e a temperatura de tratamento térmico do xerogel formado. Para isso, nitrato de ferro e nitrato de cobalto foram utilizados como fonte de cátions. Além disso, ácido cítrico foi utilizado como mineralizador e dextrose e polivinilpirrolidona (PVP) como aditivos. Os sais foram dissolvidos em água deionizada e aquecidos a $85\text{ }^\circ\text{C}$ sob agitação magnética; após 1,5 h, tornaram-se um gel alaranjado. O gel foi seco e tratado termicamente a $850\text{ }^\circ\text{C}$. Os resultados mostram que as ferritas obtidas possuem um forte empobrecimento em ferro, chegando a mais de 50% de deficiência do metal, que deixa a rede de espinélio e forma hematita. A taxa de combustível/oxidante e o comportamento térmico dos xerogéis exercem influência direta sobre a variação composicional dos espinélios preparados, o que por sua vez foi correlacionado às propriedades magnéticas das partículas. Um máximo em coercividade de 2154,4 Oe foi alcançado sem a aplicação de qualquer aditivo. Além disso, a remanência magnética do CoFe_2O_4 mostra uma relação linear com o conteúdo em ferro na sua estrutura. Estes resultados abrem a possibilidade de ajuste fino das propriedades estruturais e magnéticas via controle da composição do meio reacional. Por outro lado, nanopartículas cristalinas de CoFe_2O_4 , com tamanho médio de cristalito de $\sim 10\text{ nm}$, foram produzidas tratando-se o xerogel a $300\text{ }^\circ\text{C}$ por 20 h. Para estas condições, espectros Mössbauer mostram uma configuração de espinélio normal, altamente incomum para CoFe_2O_4 . Análises de impedância confirmam que o material tem um caráter metálico a temperatura ambiente, o que é consequência da ocupação dos sítios octaédricos por íons ferro trivalentes. Por volta de $100\text{ }^\circ\text{C}$ observa-se uma transição metal-isolante, a partir da qual o material apresenta o mecanismo de condução *overlapping large polaron tunneling* (OLPT). Um evento endotérmico na análise térmica indica a ocorrência de uma transição estrutural, associada a um reordenamento de cargas do tipo Verwey.

Palavras-chave: Ferrita de cobalto, síntese sol-gel, nanopartículas magnéticas, espectroscopia Mössbauer, transição metal-isolante.

ABSTRACT

We herein report a study on the sol-gel synthesis of cobalt ferrite (CoFe_2O_4) and the effect of xerogel composition and treatment temperature on the product outcome. Iron nitrate and cobalt nitrate were used as cation sources. Besides, citric acid was applied as mineralizer and dextrose and polyvinylpyrrolidone (PVP) as additives. The salts were dissolved in deionized water and heated at $85\text{ }^\circ\text{C}$ under magnetic stirring for 1.5 h, becoming an orange gel. The gel was dried and treated thermally at $850\text{ }^\circ\text{C}$. The results indicate that the prepared ferrites are strongly iron-depleted, reaching over 50% deficiency of the metal, which leaves the spinel lattice and forms Fe_2O_3 instead. The fuel/oxidant ratio and the thermal behavior of the xerogels exert a direct influence on the compositional variation of the prepared spinels, which could in turn be correlated to the magnetic properties displayed by the particles. A maximum in coercivity of 2154.4 Oe was achieved without the application of any additive to the nitrate precursors. Furthermore, the magnetic remanence displayed by the ferrites shows a linear relationship to the iron content in their chemical formula. The results open up the possibility of fine-tuning the structural and magnetic properties displayed by the spinel product via careful control of the composition of the reaction medium. Furthermore, crystalline CoFe_2O_4 nanoparticles with an average crystallite size of $\sim 10\text{ nm}$ were produced by treating the xerogel at $300\text{ }^\circ\text{C}$ for 20 h. Mössbauer spectroscopy investigation shows a normal spinel configuration, which is highly unusual for cobalt ferrite. The impedance analyses confirm that the material has a metallic character at temperatures close to room temperature, which arises as a consequence of the octahedral site occupancy by trivalent iron ions. At $100\text{ }^\circ\text{C}$ a metallic-to-insulator transition takes place, above which the conduction occurs via the overlapping large polaron tunneling (OLPT) conduction mechanism. An endothermic event in the thermal analysis data indicates the occurrence of a structural transition, which was associated to a Verwey-type reordering of charged metallic atoms.

Keywords: Cobalt ferrite, sol-gel synthesis, magnetic nanoparticles, Mössbauer spectroscopy, metal-to-insulator transition.

1 INTRODUÇÃO

O acelerado avanço das tecnologias de informação nas últimas décadas, bem como a popularização de computadores e similares, incentiva o desenvolvimento científico e tecnológico de novos materiais que possibilitem melhorias neste setor. No que se refere a materiais relacionados à computação, os materiais magneticamente ativos são de grande importância. Os materiais magnéticos podem ser aplicados em diversas áreas, desde o armazenamento e a leitura ao processamento de informações.

Em consequência do baixo controle de dopagem e vazamentos de corrente por tunelamento, os limites teóricos de eficiência de semicondutores tradicionais de silício estão sendo gradualmente alcançados com sua miniaturização [1]. Novos materiais que concedam uma aceleração na velocidade de processamento de informações vêm sendo frequentemente procurados. Uma alternativa promissora está relacionada ao campo da spintrônica, que objetiva explorar a carga fundamental e o momento magnético dos elétrons (*spin*) em dispositivos de estado sólido [2].

Desenvolvimentos inovadores na esfera de materiais magnéticos gerariam uma revolução na área de controle de coerência de spin (e.g. válvulas de spin, memórias RAM magnetoresistivas) [3]. Especificamente, o descobrimento da magnetoresistência gigante, que premiou o Nobel de Física de 2007 para A. Fert e P. Grünberg, gerou a criação de vários dispositivos para esse novo tipo de computação de dados [4].

A miniaturização dos materiais magnéticos pode ser aplicada, além do armazenamento de informação, na medicina, utilizando nano-ímãs em tratamentos de hipertermia [5]. Estes magnetos são altamente efetivos na destruição localizada de células cancerígenas, quando submetidos a irradiação por micro-ondas [6].

Levando em consideração estas aplicações, fica evidente para a indústria de alta tecnologia a relevância de materiais magnéticos em aplicações de alto valor agregado. Desta forma, a pesquisa e desenvolvimento de novos compostos magnéticos têm por base não só sua síntese, mas o controle da relação entre os parâmetros processuais, a formação dos cristais e as propriedades magnéticas e elétricas a esses associadas. A Figura 1.1, mostrando o número de artigos publicados

por ano contendo o termo “*magnetic nanoparticles*”, demonstra o crescente interesse científico nestes materiais.

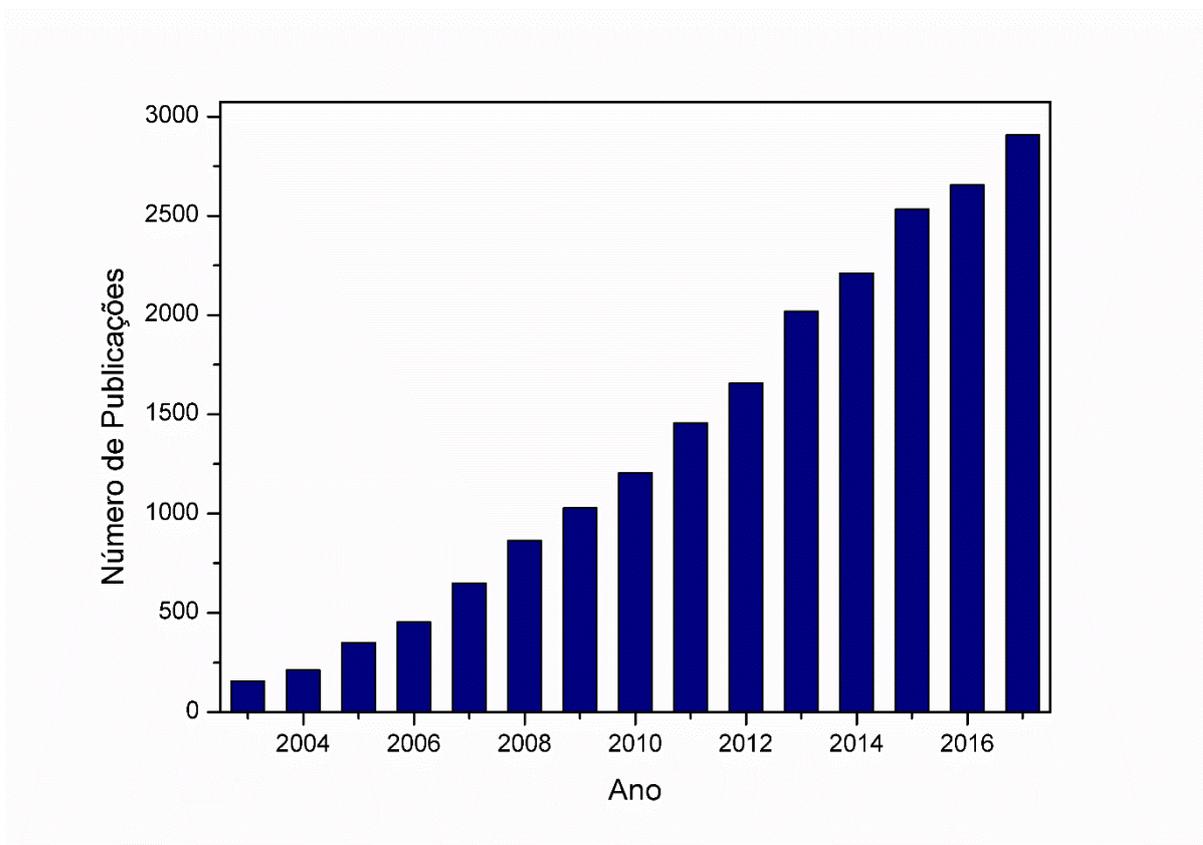


Figura 1.1. Número de artigos indexados no *site Web of Science* contendo o termo “*magnetic nanoparticles*” por ano de publicação. Acessado em 09/Abril/18.

Dentre os materiais magnéticos, a ferrita de cobalto (CoFe_2O_4) se destaca por uma variedade de razões. Este material apresenta uma coercividade alta sem a necessidade de utilização de terras raras na sua composição; a concentração de tais elementos em poucos países é um fator de instabilidade global, com várias nações tentando diminuir sua dependência destes compostos [7]. A utilização do CoFe_2O_4 ajuda a aliviar esta pressão geopolítica. Além disso, este espinélio é preparado a partir de precursores baratos e prontamente disponíveis, claramente facilitando sua produção em larga escala. A estabilidade química do CoFe_2O_4 também ajuda a explicar o atual foco científico neste material, como demonstrado na Figura 1.2 pelo crescente interesse de estudiosos no tema.

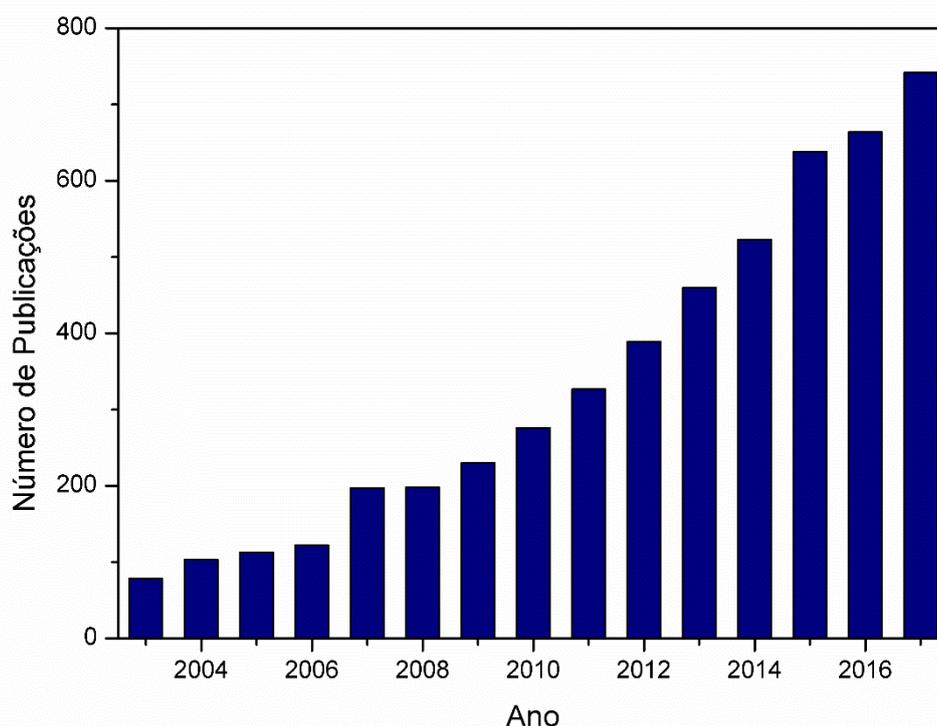


Figura 1.2. Número de artigos indexados no *site Web of Science* contendo os termos "cobalt ferrite" ou "CoFe₂O₄" por ano de publicação. Acessado em 09/Abril/18.

Dentre os processos utilizados atualmente em indústria na produção de nanopartículas de óxidos, o método sol-gel indubitavelmente merece destaque especial. Apesar da grande variedade de processos de síntese estudados, o método-sol-gel é um dos poucos que apresenta viabilidade comercial [8]. As baixas temperaturas envolvidas e a simplicidade inerente ao método, bem como a geração de efluentes virtualmente nula, garantem a fácil aplicabilidade deste método em larga escala. Atualmente, a maioria das empresas do setor de produção de nanopartículas utiliza o método sol-gel ou uma de suas variantes como rota sintética.

Além das vantagens econômicas citadas, a via sol-gel permite um alto controle de uma série de parâmetros de síntese, visando a geração de variados produtos com pequenas variações no sistema inicial. O controle cinético em certos pontos do processo facilmente resulta em produtos termodinamicamente metaestáveis, ampliando a gama de possíveis materiais gerados [9]. Todos estes fatores citados sobre o método sol-gel auxiliam na aplicação de nanopartículas de CoFe₂O₄ como futuros materiais magnéticos avançados. Neste contexto se insere este trabalho.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo Geral

O objetivo geral deste trabalho consiste em estudar a estequiometria e as propriedades magnéticas e elétricas de ferritas de cobalto preparadas pelo método sol-gel.

2.2 Objetivos Específicos

Para alcançar o objetivo geral proposto, é necessário atingir os seguintes objetivos específicos:

- Analisar os efeitos dos aditivos sobre a estequiometria e as propriedades magnéticas das ferritas preparadas;
- Avaliar a possibilidade de obtenção de nanopartículas de ferrita de cobalto e analisar seu comportamento elétrico.

3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

3.1 Eletromagnetismo

Na natureza, uma das quatro forças fundamentais é o eletromagnetismo. Conforme os modelos atuais de cosmologia, esta influência manifestou-se cerca de 10^{-12} segundos posteriormente ao *Big Bang*, anteriormente à formação de prótons e nêutrons, no momento em que a força eletrofraca se individualizou em eletromagnetismo e força nuclear fraca [10].

O nome composto Eletromagnetismo provem do grego e expressa as duas facetas desta força. A palavra ἤλεκτρον, *ēlektron*, significa âmbar, um material conhecido antigamente por atrair materiais leves quando do seu atrito (fenômeno conhecido na atualidade como eletricidade estática). Magnetismo deriva da palavra μαγνήτης λίθος, *magnítis líthos*, uma espécie magnética de minério de ferro achada na região de Magnésia, na Grécia [11].

As interações mais importantes entre átomos e moléculas são determinadas pela força eletromagnética. Os processos químicos, que governam as interações entre elétrons e seus átomos, podem ser simplificados em estudos de interações eletromagnéticas. Outro ponto significativo desta força é que uma porção importante dos fenômenos mais usuais de transferência de energia é mediada por ela através de fótons, suas partículas associadas [12]. O baixo alcance desta força faz com que ele seja classificado, entre as forças fundamentais da natureza, como a segunda mais forte. Um exemplo doméstico da capacidade desta força é o caso do ímã de cozinha, que com uma pequena aproximação é capaz de vencer a atração gravitacional de toda a Terra. O magnetismo está relacionado a essa interação fundamental. A movimentação das cargas elétricas ou momentos magnéticos fundamentais associados a partículas elementares formam um campo magnético, que interage com outras correntes ou partículas [12]. O campo magnético dos ímãs detêm de dois polos inseparáveis*: o norte, de onde saem as linhas de campo, e o sul, onde estas linhas chegam

* A procura por monopólos magnéticos, uma das predições de certas teorias de unificação e de supercordas, tem se mostrado infrutífera até o momento.

Para apresentar um magnetismo líquido intenso, materiais devem conter átomos com elétrons desemparelhados e alinhados em seu interior. Para que tal fenômeno ocorra, as interações de troca têm um papel decisivo.

3.2 Interações de Troca

Elétrons são férmions: as funções de onda descrevendo duas dessas partículas devem ser antissimétricas quando suas posições são trocadas [13,14]. Se dois elétrons têm o mesmo spin, a parte espacial de sua função de onda deve ser antissimétrica [15]. Considerando r_1 e r_2 como a posição desses elétrons, a Equação 3.1 é válida e apresenta um nodo em que $\psi(r_1 = r_2) = 0$.

$$\psi(r_1, r_2) = -\psi(r_2, r_1) \quad (\text{Equação 3.1})$$

Consequentemente, existe uma probabilidade nula de estes elétrons estarem no mesmo lugar.

Agora, considerando a energia total deste sistema, sabe-se que existe uma forte interação de Coulomb quando os dois elétrons se aproximam. Se a função de onda é antissimétrica, o fenômeno não ocorre, de modo que há menor repulsão e a energia do sistema diminui.

Por outro lado, se os dois elétrons têm spins opostos, sua função de onda deve ser simétrica (Equação 3.2). Não há um nodo na relação, logo a repulsão elétrica e a energia total podem ser maximizadas.

$$\psi(r_1, r_2) = \psi(r_2, r_1) \quad (\text{Equação 3.2})$$

Em outras palavras, há uma delicada interação entre estes dois efeitos. Em orientação paralela $|\uparrow\uparrow\rangle$, a energia potencial é reduzida quando comparada ao arranjo antiparalelo $|\uparrow\downarrow\rangle$, já que a repulsão elétrica é minimizada devido à maior distância entre as partículas [16]. Por outro lado, a energia cinética é maior devido ao aumento da energia de Fermi devido ao número fixo de elétrons. A diferença de energia entre configurações alinhadas e desalinhadas é chamada de energia de troca [17]. Para alguns átomos de metais de transição e as terras raras, um arranjo paralelo resulta em menor energia líquida no sistema e os momentos magnéticos naturalmente se

alinham [18]. A interação de troca pode ser direta, quando ocorre através da interação direta entre os átomos com elétrons desemparelhados, ou indireta, quando é intermediada por um ânion, frequentemente O^{2-} [19–21].

Obviamente, o ordenamento espontâneo dos momentos magnéticos minimiza a entropia do sistema e, conseqüentemente, não pode ocorrer a qualquer temperatura. A certa temperatura, a energia cinética $k_B T$ se torna maior que a energia de troca E_{ex} e o material se torna desordenado [22]. A magnetização espontânea apresenta então um limite superior de temperatura, obedecendo à minimização da energia livre de Gibbs [23].

A soma das interações líquidas de um sólido com o campo magnético local é ditada pelo arranjo dos elétrons em seu interior. Estas relações podem apresentar diversas formas, como apresentado a seguir.

3.3 Tipos de Magnetismo

Todos os materiais interagem com campos magnéticos. A inserção de elétrons que rodeiam o núcleo de um átomo em um campo magnético promove a ação da força de Lorentz e atinge um campo induzido de sentido contrário ao original. Esta interação faz com que os elétrons sejam repelidos pelo campo aplicado[†] causando o efeito universal chamado de diamagnetismo [24]. Devido à intensidade relativa desprezível deste efeito, exclusivamente materiais que não apresentem outra interação magnética são denominados diamagnéticos.

Materiais que são caracterizados por orbitais atômicos ou moleculares incompletos relacionam-se de modo diferenciado. De acordo com o Princípio de Exclusão de Pauli, elétrons emparelhados que exibem *spins* inversos se cancelam mutuamente; entretanto, quando desemparelhados, elétrons dispõem de liberdade para alinhar seu *spin* em todas as direções [25]. Quando introduzidos em um campo magnético, estes elétrons se alinham paralelamente ao campo aplicado. O fenômeno descrito é chamado de paramagnetismo, e é apresentado por materiais com orbitais atômicos incompletos – e.g., diversos complexos de coordenação – e por aqueles com

[†] Para uma descrição mais completa, torna-se necessária uma visão por meio da mecânica quântica.

orbitais moleculares incompletos, como a molécula de O_2 . Este efeito é ordens de magnitude mais forte que o diamagnetismo [26].

Existem materiais em que os *spins* já se encontram alinhados naturalmente através da magnetização espontânea. Contando que todos os *spins* no cristalito estejam alinhados a uma mesma direção, somam-se os momentos magnéticos e um efeito macroscópico significativo pode ser observado. Denomina-se este fenômeno de ferromagnetismo, uma das mais fortes maneiras de interação com o campo magnético. Dentre os poucos materiais que apresentam o ferromagnetismo podem ser citados o ferro, cobalto e algumas terras raras [27]. A curva de Bethe-Slater (Figura 3.1) indica o resultado da integral de troca em função da distância interatômica dividida pelo raio dos orbitais d . Valores positivos indicam materiais espontaneamente ferromagnéticos.

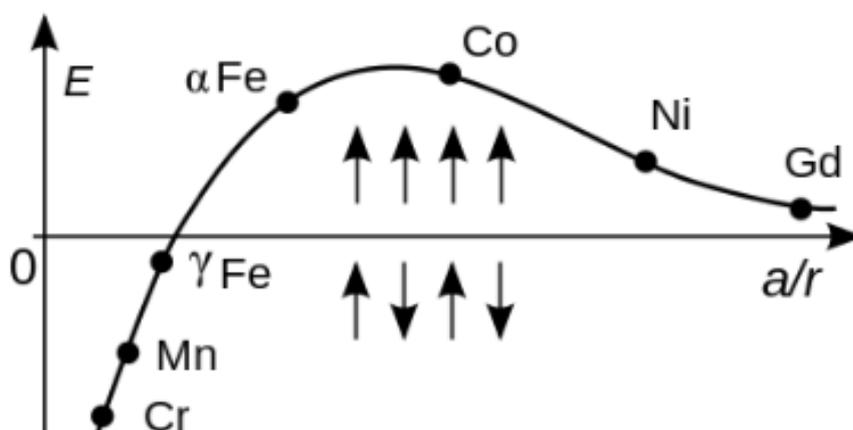


Figura 3.1. Curva de Bethe-Slater para materiais monoatômicos selecionados, indicando o valor da integral de interação em função das distâncias atômicas e do raio dos orbitais d (ou f para o gadolínio). Valores positivos indicam ferromagnetismo natural. Adaptado de Klabunde e Richards [28].

Há modos específicos de ferromagnetismo em que os *spins* que restaram se alinham de forma antiparalela. Na hipótese de que os momentos magnéticos do material sejam de igual intensidade e se eliminarem macroscopicamente, nota-se o antiferromagnetismo [29]. Tal comportamento foi predito por Néel [30] e posteriormente visto na natureza. Este infrequente comportamento magnético tende

a se manifestar unicamente a baixas temperaturas [25]. Esses materiais se estão localizados no quadrante negativo da curva de Bethe-Slater.

No caso de haver momentos com intensidades diversas (e.g. dois cátions magnéticos distintos na mesma célula unitária), a magnetização líquida é diferente de zero. Os materiais que apresentam esse comportamento são denominados ferrimagnéticos [31]. A magnetita (Fe_3O_4) é um exemplo de estrutura ferrimagnética. Os sub-retículos dos íons Fe^{3+} e Fe^{2+} estão organizados de forma antiparalela; no entanto, em virtude de seus momentos magnéticos serem diferentes, estes não se anulam e uma intensa magnetização decorrente deste processo pode ser visualizada [25].

As formas de alinhamentos dos momentos magnéticos dentro de um cristal estão demonstradas na representação simplificada da Figura 3.2.

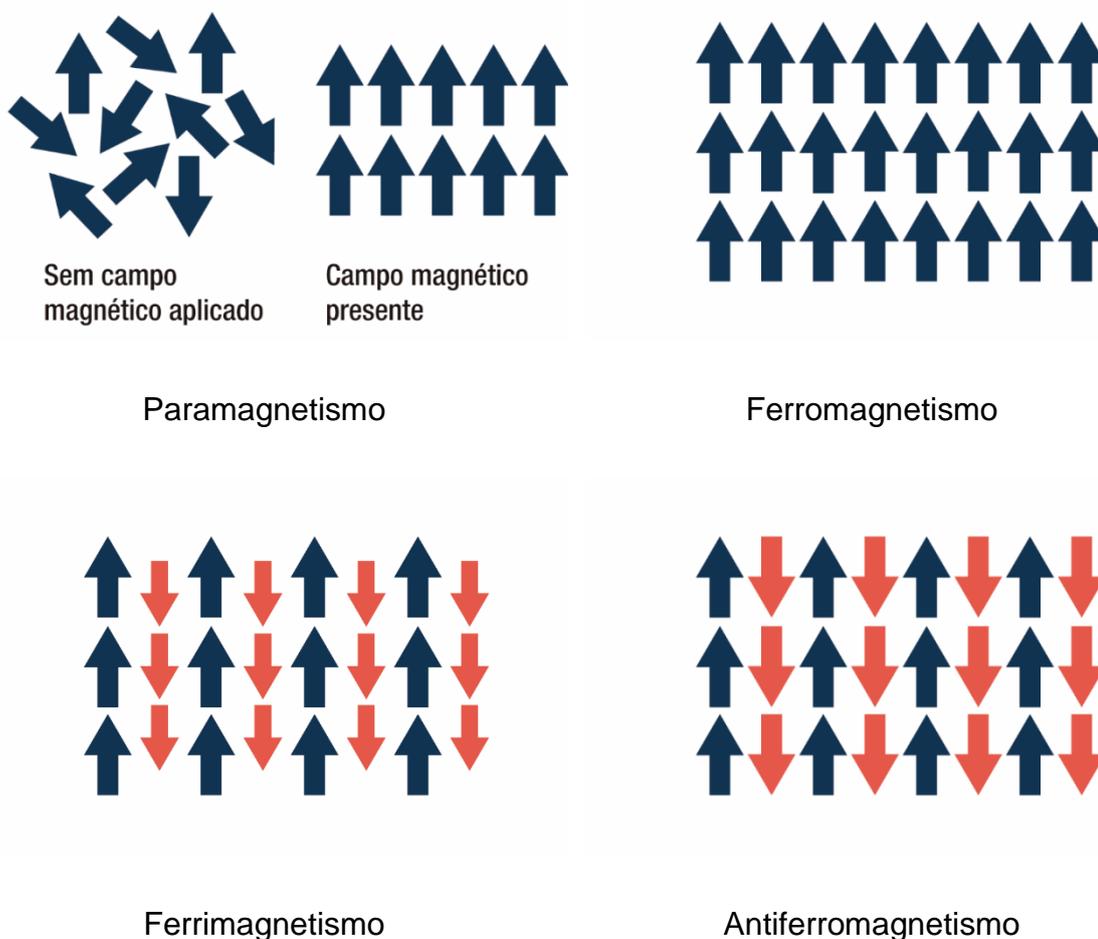


Figura 3.2. Representação dos alinhamentos dos momentos magnéticos em diferentes tipos

de magnetismo.

Quando as partículas ferro ou ferrimagnéticas são pequenas o suficiente para serem compostas por somente um domínio magnético[‡], pode ocorrer o fenômeno do superparamagnetismo. Na inexistência de paredes de domínio e sob um tamanho limite de cristalito, os *spins* eletrônicos variam seu alinhamento sob influência térmica [32]. Se porventura o tempo medido do magnetismo seja longo o suficiente, exemplo de grande parte das técnicas de medição, estas partículas são definidas por magnetização líquida nula [27].

Os meios de magnetismo descritos previamente são vinculados termicamente às propriedades analisadas. O ferromagnetismo existe exclusivamente abaixo de uma temperatura limite de Curie, acima da qual o alinhamento espontâneo dos momentos magnéticos desaparece devido ao aporte de energia térmica.

Tendo como base o campo necessário para desmagnetização, os materiais que mostram magnetização espontânea se classificam em outras duas categorias. Este fator, chamado de coercividade (H_c), é caracterizado pela força do campo necessária para anular o magnetismo do material após o mesmo ter sido levado à saturação magnética (M_s). Materiais com alta coercividade (i.e., magnetização “permanente”) são designados magneticamente duros e aplicam-se, por exemplo, em gravação de dados [33]. Em contrapartida, materiais perdem sua magnetização com facilidade são ditos magnetos macios e são empregados principalmente em aplicações que precisam de inversão fácil de sentido de magnetização (e.g. núcleos de transformadores) [34].

Curvas de histerese típicas de materiais magnéticos estão representado na Figura 3.5. Valores de coercividade de materiais habituais encontram-se na Tabela 3.1.

[‡] Região do cristal em que todos os momentos magnéticos apontam na mesma direção e sentido.

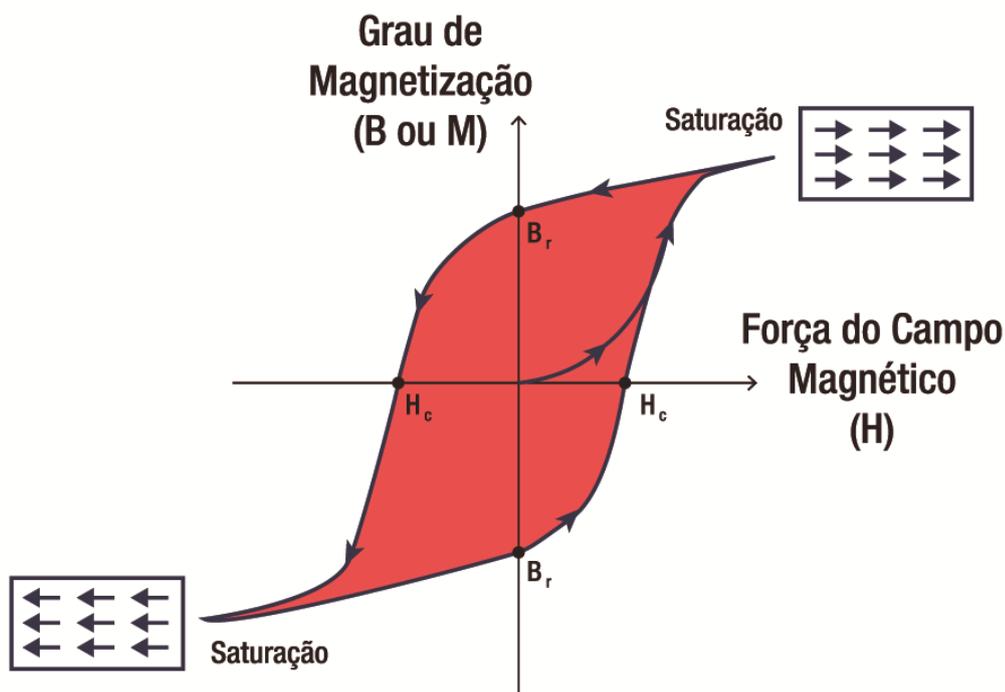


Figura 3.3. Diagrama exemplificando o comportamento e os parâmetros presentes em uma curva de histerese magnética.

Tabela 3.1. Materiais magnéticos comuns e seus intervalos de coercividade respectivos (H_c). Adaptado de [35–39].

| Material | H_c (Oe) | Material | H_c (Oe) |
|-------------------|----------------------|----------|---------------|
| FeNi ₄ | 10 ⁻² - 1 | AlNiCo | 500 - 2000 |
| Níquel | 2-290 | NdFeB | 10000 - 25000 |
| Ferritas | 10 - 4000 | SmCo | 500 - 70000 |

Como apresentado, vários materiais podem demonstrar comportamento magnético intenso. Entretanto, os valores mais altos de coercividade são encontrados em materiais contendo orbitais f , as terras raras. Dada sua baixa e concentrada disponibilidade, há um grande interesse no desenvolvimento de materiais magnéticos baratos e menos tóxicos. Dentre os possíveis candidatos, uma família de compostos é foco atual de intensa pesquisa: as ferritas.

3.4 Ferritas

A classe das ferritas é baseada em compostos mistos de óxido de ferro(III) (Fe_2O_3) e um ou mais óxidos de metais de transição [40]. Frequentemente utilizadas na indústria, estes materiais são usualmente ferrimagnéticos e isolantes, caráters que poucos materiais apresentam simultaneamente [41]. A magnetita – óxido de ferro (II),(III), Figura 3.4 – é o protótipo destes compostos.

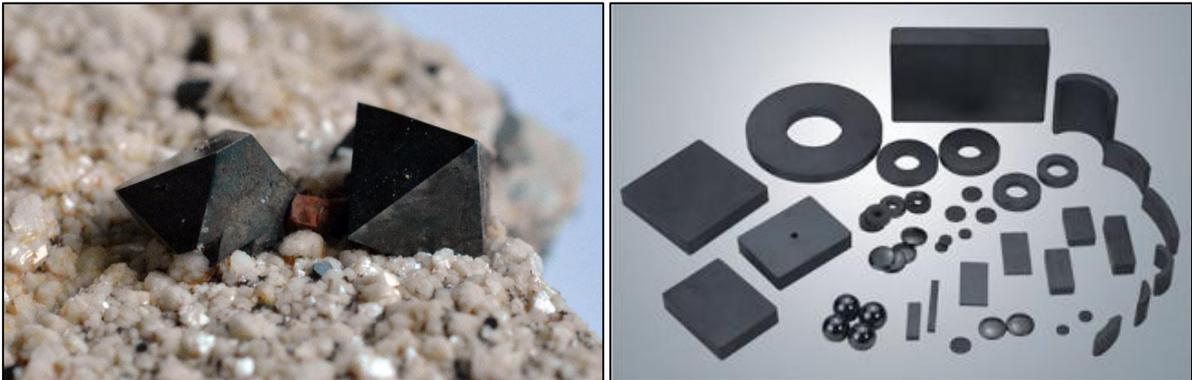


Figura 3.4. À esquerda, imagem fotográfica de magnetita (Fe_3O_4) em sua forma encontrada na natureza. À direita, dispositivos magnéticos feitos a partir deste material. Fontes: Livro Manual de Ciência dos Minerais; catálogo da CFE, Taiwan.

A utilização de ferritas como materiais magnéticos têm sido vasta em aplicações de baixa e alta frequência [41]. Presentemente, esta classe de materiais tem sido abundantemente estudada para aplicações futuras em spintrônica. CoFe_2O_4 , NiFe_2O_4 e MnFe_2O_4 são excelente candidatos para materiais de filtros de *spin*: a ferrita de níquel (NiFe_2O_4) já evidenciou uma eficiência de 22% nesta função [42,43].

Diversas ferritas também demonstram alta atividade catalítica em reações de decomposição de compostos orgânicos, o que proporciona repercussões positivas na área de tratamento de resíduos industriais e domésticos. Na literatura há uma extensa gama de compósitos de ferritas que se apresentam cataliticamente eficientes e de elevada reciclabilidade, além de ambientalmente inócuos [44–50].

O magnetismo das ferritas pode ser tanto duro (alta coercividade) quanto macio (baixa coercividade). Grande parte das ferritas comercialmente atraentes mostram facilidade na inversão de magnetismo. Em virtude deste caráter, há uma intensa aplicação dessas no processamento de sinais eletrônicos: elas podem filtrar, transformar, absorver ou concentrar sinais [51,52].

A cristalização destes compostos se dá na maioria das vezes no grupo espacial do espinélio ($A^2+B_2^{3+}O_4$, $Fd\bar{3}m$, nº 227). O ânion O^{2-} forma, na estrutura, um sub-reliculo cúbico de face centrada (cfc), com os cátions divalentes A preenchendo um oitavo das posições tetraédricas e os trivalentes, B, metade dos interstícios octaédricos [53]. A estrutura comum ao grupo espinélio está esquematizada na Figura 3.5.

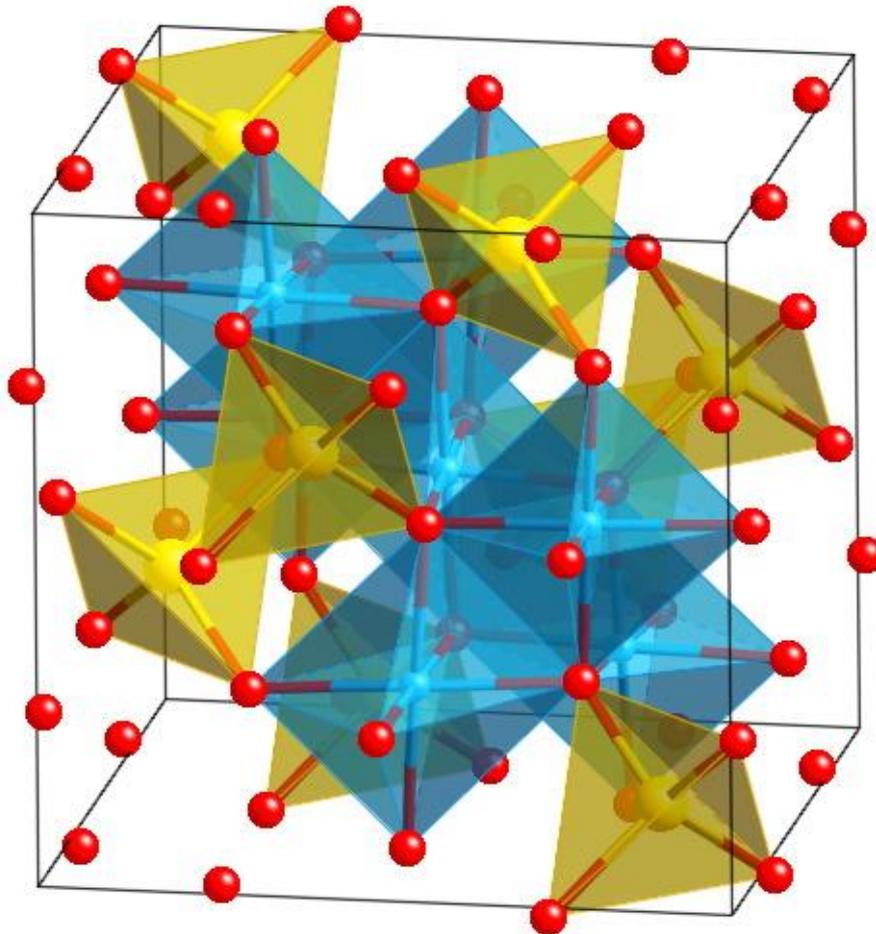


Figura 3.5. Estrutura do espinélio $MgAl_2O_4$, material protótipo do grupo espacial do espinélio ($Fd\bar{3}m$). Esta estrutura compõe-se de um retículo cfc de ânion O^{2-} (vermelho), com as posições tetraédricas ocupadas pelo Mg^{2+} (amarelo) e as octaédricas pelo Al^{3+} (azul). Adaptado de Shobana [54].

Há ferritas que se cristalizam em uma estrutura de espinélio invertido. Nesta estrutura, o ânion O^{2-} permanece estabelecendo um sub-reliculo cúbico de face centrada; contudo, as posições tetraédricas são ocupadas pelo cátion trivalente, ao mesmo tempo que as octaédricas (metade das disponíveis) são povoadas pelos

cátions divalentes e trivalentes restantes [55]. A estrutura química do espinélio invertido é definida por $(\text{Fe}^{3+})(\text{M}^{2+}\text{Fe}^{3+})\text{O}_4$ e pode ser encontrada naturalmente no CuFe_2O_4 . Esta alteração comumente é explicada pelas energias de estabilização do campo cristalino. A predileção natural de alguns cátions de metais de transição por posições octaédricas ou tetraédricas, provocada pela estrutura de seus orbitais d , pode causar essa inversão de estrutura em alguns espinélios [56]. A estrutura do espinélio invertido pode também ser idealizada na Figura 3.5, caso houvesse a troca dos os ânions nos tetraedros por metade dos ânions nos octaedros.

Inúmeras ferritas também exibem uma estrutura intermédia entre espinélio normal e invertido. Neste caso, são denominados espinélios mistos, e também são usualmente encontrados na natureza. A fórmula do espinélios mistos é conhecida por $\text{A}_{1-w}\text{B}_w(\text{A}_w\text{B}_{2-w})\text{O}_4$, com w apontando o grau de inversão do espinélio [57]. Na realidade, a maior parte dos materiais evidencia algum grau de inversão; alguns, todavia, exibem uma forte tendência a $w = 0$ (espinélio normal) ou $w = 1$ (espinélio misto). A estrutura de espinélio misto está representada na Figura 3.6.

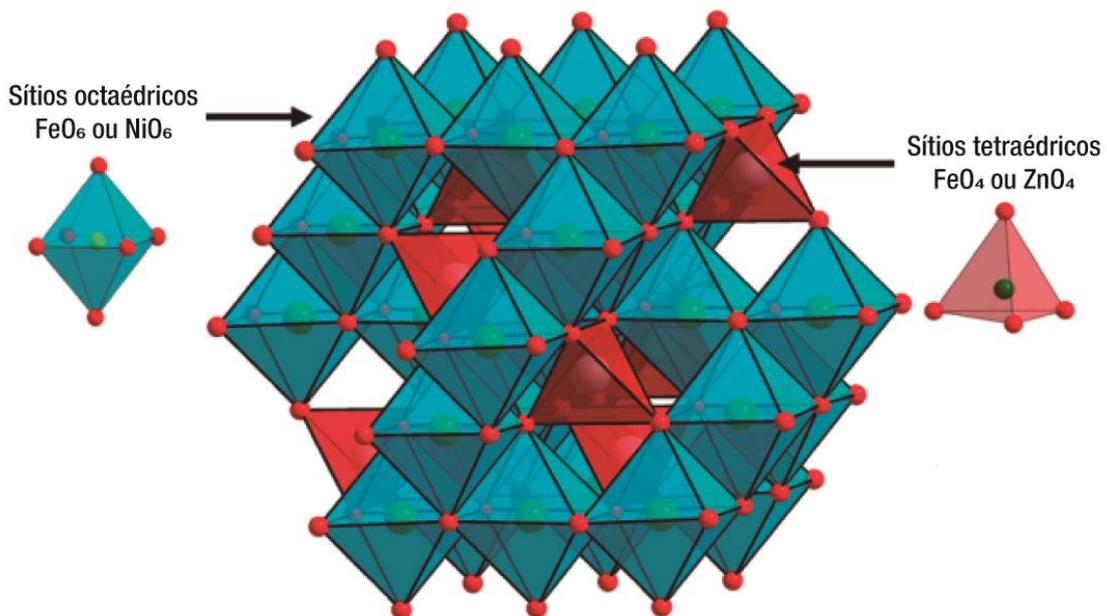


Figura 3.6. Estrutura da ferrita $\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$, um espinélio misto. Neste material, o ferro ocupa tanto posições octaédricas quanto tetraédricas. Adaptado de Job *et al.* [58].

A possibilidade de variação das posições catiônicas é apenas um dos modos de variação de propriedades estruturais destes materiais. Outro fator estrutural muito estudado quando se trata de ferritas é a estequiometria apresentada por estes compostos.

3.4.1 Estequiometria das ferritas

Apesar de ferritas serem geralmente denotadas quimicamente pela estrutura MFe_2O_4 , tal fórmula deixa de expor uma característica interessante destes materiais: eles frequentemente se encontram em formas subestequiométricas. Mesmo nas situações sintéticas mais ideais, os mecanismos de relaxação de superfície destes materiais induzem fortes desvios composicionais em nível de subsuperfície [59]. Para que a interface das ferritas com o ambiente se estabilize, vacâncias de ferro e oxigênio são geradas no interior do material. A intensidade deste fenômeno demonstra forte dependência do caráter redutor/oxidante do meio em que estes sólidos são gerados [59].

Geralmente, vacâncias de oxigênio são responsáveis por fenômenos de reconstrução do material [60,61]. Nas ferritas, a subestequiometria é acomodada principalmente por vacâncias catiônicas, mais especificamente, do íon ferro. Wustita (FeO), hematita (Fe_2O_3) e magnetita (Fe_3O_4) são todas baseadas em um empacotamento cfc de ânions oxigênio, diferindo somente em seus sub-retículos catiônicos e na distribuição e valores de oxidação deste [62]. Tal analogia estrutural presente nestes óxidos permite uma fácil reconstrução das ferritas no sentido acomodar subestequiometrias em sua estrutura [59]. Em ambientes oxidantes ou redutores, ferritas geram vacâncias catiônicas compatíveis com o ambiente, criando localmente uma das espécies análogas supracitadas [59]. Empobrecimentos em ferro geralmente vêm acompanhados de deficiências de oxigênio, dada a necessidade da manutenção da neutralidade elétrica [63].

Por sua vez, estas vacâncias aniônicas e catiônicas se refletem em várias propriedades funcionais dos materiais. Como a periodicidade do material é afetada, uma série de características funcionais varia fortemente com as condições utilizadas na síntese. Tal fenômeno se reflete tanto nas morfologias obtidas [64], quanto em propriedades termoquímicas [65], eletrônicas [66] e magnéticas [67].

Além das propriedades supracitadas, um efeito característico das ferritas demonstra ter grande dependência da estequiometria do material: a transição de Verwey [68].

3.4.2 Transição de Verwey

Em seu trabalho seminal em 1939 [69], Verwey descreveu a ocorrência de uma transição metal-isolante na magnetita (ferrita de ferro) próxima à temperatura de 120 K. Este material é um bom condutor eletrônico dentre os semicondutores com bandas parcialmente preenchidas. Entretanto, no ponto de transição, há um súbito aumento na resistividade do material, tornando-o isolante. Outras propriedades analisadas também demonstram fortes mudanças quando da ocorrência da transição [69].

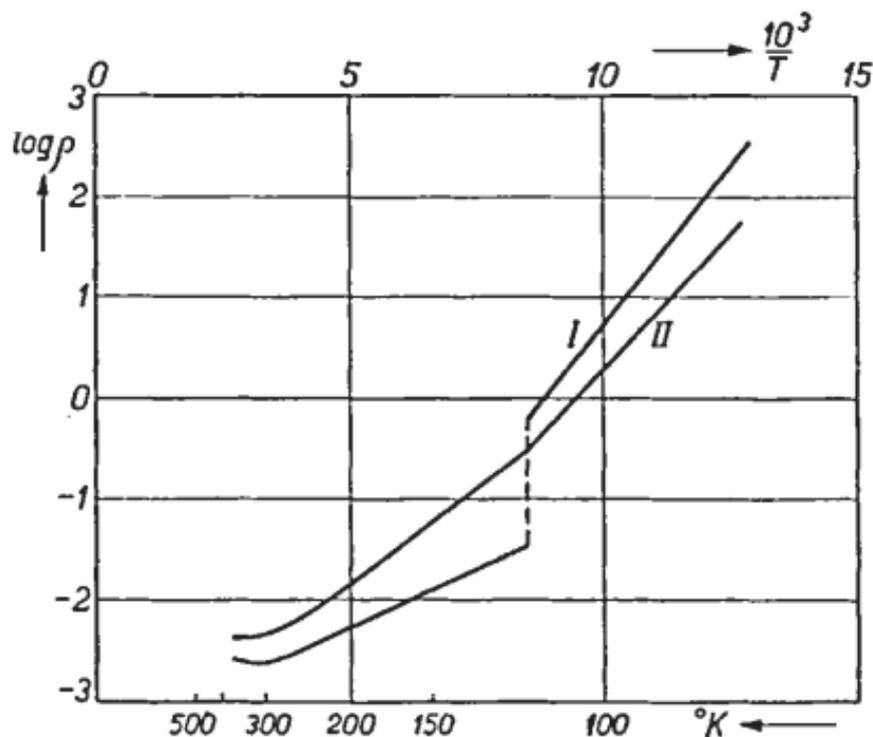


Figura 3.7. Reprodução do gráfico original publicado por Verwey mostrando a variação súbita de resistividade com o resfriamento do material. A curva representada por I indica o comportamento de magnetita estequiométrica, enquanto II denota a curva de um material com desvios de estequiometria. Adaptado de Verwey *et al.* [69].

Desde então, uma série de modelos – por vezes conflitantes entre si – vem sendo proposta como possível explicação para esta variação característica. O próprio Verwey publicou, oito anos depois, uma proposta de mecanismo para este fenômeno [70]. Segundo sua hipótese original, o fenômeno ocorre devido a uma transposição atômica nos subretículos catiônicos deste espinélio. À temperatura ambiente, as posições octaédricas da magnetita estão ocupadas somente por íons Fe^{3+} . Sob resfriamento a 120 K, um reordenamento das cargas ocorre no material, com os íons Fe^{2+} transpondo metade dos cátions trivalentes da estrutura, de maneira a criar uma estrutura periódica de cargas [71]. Este ordenamento de valências no subretículo octaédrico (de unidade repetitiva 2+,3+) geraria o caráter isolante da magnetita resfriada. Cálculos realizados por Néel corroboraram as hipóteses de Verwey [72]. Modelos atuais de ordenamento de carga, propondo valências +2,4 e +2,6 também confirmam os achados originais [73].

Entretanto, setenta anos depois, ainda há uma discussão acalorada sobre o mecanismo envolvido; uma série de pesquisadores discorda do modelo de ordenamento de cargas [74,75]. Outra hipótese bastante discutida é a do efeito Jahn-Teller, que descreve que distorções geométricas podem destruir estados degenerados [76].

A transição de Verwey é relativamente rara; pequenos desvios da estequiometria podem deslocá-la ou mesmo suprimi-la completamente [68,77]. Complicando ainda mais a discussão, estes materiais são sistemas de elétrons fortemente correlacionados. Como característica definidora, os elétrons de tais sistemas não são descritos apropriadamente por aproximações que levam em conta somente um elétron, i.e., não se pode descrevê-los efetivamente em termos de entidades livres de interação [78]. Materiais fortemente relacionados apresentam estruturas eletrônicas intermediárias entre elétrons livres e arranjos puramente iônicos. Como consequência, estes materiais apresentam ao mesmo tempo características físicas interessantes e modelos matemáticos extremamente complexos, dificultando uma simulação computacional apropriada que pudesse auxiliar na compreensão da transição metal-isolante [79].

Dentre estes sistemas ferríticos fortemente relacionados, um material apresenta grande importância industrial e científica: a ferrita de cobalto.

3.5 Ferrita de Cobalto

O óxido duplo de ferro e cobalto ($\text{Co}^{2+}\text{Fe}_2^{3+}\text{O}_4$) tem elevada estabilidade química e térmica, como as ferritas em geral. Contudo, a ferrita de cobalto, tem adquirido relevância devido à sua coercividade elevada e uma forte anisotropia magnetocristalina (derivada do íon $\text{Co}^{2+} 3d^7$) [81], que a torna excelente na aplicação em ímãs permanentes, meios de gravação e fluidos magnéticos.

Em razão destas características, este material tem sido investigado para variadas aplicações. As mais prósperas se encontram na área de medicina [82]. Partículas de ferrita de cobalto oferecem geração de calor eficiente e controlada em tratamentos de hipertermia [83]. Ademais, a alta relação entre taxas de relaxação nuclear T_1 e T_2 tornaram este material um foco de pesquisas como provável contraste na área de ressonância magnética, possibilitando a observação de células cancerígenas metastáticas [84]. Ainda inserido na área das ciências médicas, partículas de CoFe_2O_4 vêm sendo examinadas como suportes mais eficientes na separação de DNA genômico, substituindo os atuais suportes de sílica. Entrega localizada de medicamentos, biossensores e magnetofecção fundamentadas em ferrita de cobalto igualmente têm sido amplamente estudadas [82,85–87].

No setor industrial, este composto é amplamente aplicável. Catalisadores formados a partir deste material se revelaram eficazes na oxidação de constituintes orgânicos habitualmente encontrados em águas residuais [88–90]. Além disso, o magnetismo inerente deste composto torna mais fácil a separação do catalisador da solução reagida, passando-se um simples ímã pelo reator e descartando a necessidade de uma operação unitária posterior. Na indústria, outra aplicação da ferrita de cobalto é na produção de ferrofluidos e meios de gravação, entre outros [91–94].

Há ainda, estudos no setor de novas tecnologias, em que o CoFe_2O_4 vem sendo estudado como material de ânodo em baterias de íon-lítio, no lugar da onipresente grafita [95–97]. Este material exhibe capacidades específicas até três vezes maior que o material empregados nos tempos atuais, o que oportuniza uma revolução na área de dispositivos móveis e de automóveis elétricos [97,98]. Ainda na área de tecnologias sustentáveis, vários grupos de pesquisa no mundo têm examinado o óxido de ferro e cobalto como catalisador na produção de hidrogênio [99–102].

A ferrita de cobalto apresenta uma estrutura cristalina complexa [103]. Na maioria das vezes, ela não se cristaliza como espinélio normal, nem como invertido. O CoFe_2O_4 forma uma estrutura de espinélio misto, com os interstícios tetraédricos e octaédricos sendo preenchidos randomicamente pelos cátions di e trivalente [104]. Sua fórmula, $(\text{Co}_{1-x}^{2+}\text{Fe}_x^{3+})(\text{Co}_x^{2+}\text{Fe}_{2-x}^{3+})\text{O}_4$, apresenta uma tendência predominantemente inversa (x tendendo a um) [105]. Levando em consideração que a ferrita de cobalto é um material ferrimagnético, a ocupação de posições intersticiais é de substancial relevância na definição do momento magnético líquido evidenciado pelo material.

Para maximizar a entropia configuracional do retículo cristalino, um terço das posições tetraédricas deveria ser ocupado pelo cobalto, num arranjo $\text{Co}_{1/3}\text{Fe}_{2/3}(\text{Co}_{2/3}\text{Fe}_{4/3})\text{O}_4$, onde a máxima desorganização do sistema é atingida [105]. Entretanto, a cinética de cristalização da ferrita tem um papel muito mais importante na definição da estrutura, principalmente no caso do óxido de ferro e cobalto, no qual a dependência térmica do arranjo catiônico é pronunciada [106]. Os parâmetros térmicos utilizados durante a síntese já foram demonstrados como sendo de extrema importância no arranjo tridimensional dos cátions dentro da estrutura espinélio do CoFe_2O_4 [107–109].

Apesar de ser um material usado industrialmente há décadas, a ferrita de cobalto ainda é foco de intensa pesquisa científica.

3.5.1 Estado-da-arte das propriedades da ferrita de cobalto

A despeito de ser usada geralmente em forma de partículas, uma ampla gama de estruturas pode ser formada a partir de ferritas de cobalto. Emamian *et al.* [110] reportaram recentemente a fabricação de espumas mesoporosas magnéticas formadas a partir de nanopartículas de CoFe_2O_4 . Há também grande interesse na utilização de filmes finos deste material para aplicações em spintrônica [111–113].

No que concerne às propriedades magnéticas, Houshiar *et al.* [114] conduziram reportaram recentemente um estudo do efeito de variados métodos de síntese sobre este caráter. Os autores reportaram valores contrastantes de coercividade de 2002 e 233 Oe para amostras preparadas por combustão e por precipitação, respectivamente. A magnetização de saturação destas amostras, entretanto, mostrou-

se próxima para as duas amostras, de por volta de 50 emu.g⁻¹. Através de controle morfológico. Perales-Pérez e Cedeño-Mattei reportaram recentemente [115] a obtenção de partículas com coercividades acima de 11000 Oe, valor acima mesmo do atual limite teórico, estimado em 5300 Oe. Já o grau de inversão destas ferritas geralmente é descrito em literatura como misto, com forte caráter normal, indo de 0,73 a 0,85, de acordo com trabalhos anteriores [116–118].

Quanto ao seu comportamento de condução elétrica, ferritas de cobalto são geralmente descritas como semicondutores ou isolantes [119–122]. Rahman *et al.* observaram uma possível transição de Verwey a 330 K, temperatura a partir da qual o material se torna metálico [120]. Tal efeito foi relacionado às interações cátion-ânion-cátion dentro da estrutura do material. Em sua faixa isolante, o mecanismo de condução geralmente utilizado na descrição do comportamento elétrico é o de *overlapping large polaron tunneling* ou OLPT [120,123].

Grande parte das propriedades citadas é função da distribuição dos metais no interior do material. No intuito de controlar as posições ocupadas pelos cátions dentro da estrutura da ferrita de cobalto – e logo, seu magnetismo –, vários métodos de síntese já foram aplicados.

3.6 Produção de Ferritas

O método mais utilizado na produção industrial de ferritas espinélio é, indubitavelmente, a reação por estado sólido [124]. O método envolve a mistura de precursores – geralmente óxidos ou sais – como fontes de cátions e um subsequente aporte térmico para que ocorra a reação. Como a mistura entre os materiais é menos íntima, o método não é ideal para a produção de nanopartículas, porém pode ser aplicado com relativo sucesso [125–129].

Um método *top-down* (microfabricação) semelhante ao anterior é a moagem de alta energia, também muito utilizada na preparação de espinélios [130–132]. Os mesmos precursores são utilizados, frequentemente óxidos contendo os cátions desejados. A diferença se encontra no método de entrega de energia ao sistema; em vez de energia térmica, as partículas reagem devido à elevada potência dos choques entre partículas dentro do moinho.

Dentre os possíveis métodos *bottom-up* –i.e., manufatura molecular –, cabe destacar a síntese por coprecipitação. O método se baseia na desestabilização de uma solução contendo os precursores – e.g., por meio da adição de uma base forte – e é muito aplicado para a produção de ferritas [133–135]. Este é um dos métodos mais baratos e simples de produção de nanopartículas, além de ser passível de utilização em larga escala [136].

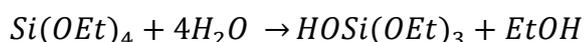
Outro processo comum se sobressai devido ao grande número de parâmetros que podem ser controlados para a obtenção de variados produtos: o método sol-gel.

3.7 Síntese sol-gel

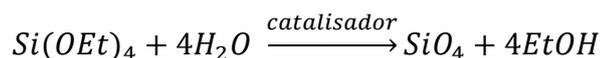
O método sol-gel é uma rota química utilizada na síntese de suspensões coloidais de materiais inorgânicos ou híbridos [7]. Ele é amplamente utilizado na ciência de materiais, principalmente na produção de cerâmicas, e é um dos métodos mais comuns na síntese de óxidos metálicos complexos, materiais metaestáveis e compostos híbridos orgânico-inorgânicos. As baixas temperaturas envolvidas e a homogeneidade em pequenas escalas são as principais vantagens deste processo [137].

Apesar de existirem vários modos nos quais este método pode ser implementado, existem passos básicos compartilhados por todos: Um “sol” (solução coloidal) dos precursores evolui gradualmente para um gel através da condensação das moléculas contidas na mistura [138]. Os precursores são tipicamente alcóxidos ou sais orgânicos e inorgânicos de metais, dissolvidos em meio aquoso ou em solventes. Muito comumente, catalisadores, aditivos – tais como surfactantes e polímeros – e agentes gelantes (e.g. ácidos carboxílicos) podem ser adicionados à mistura no intuito de direcionar a reação para formatos ou tamanhos finais desejados.

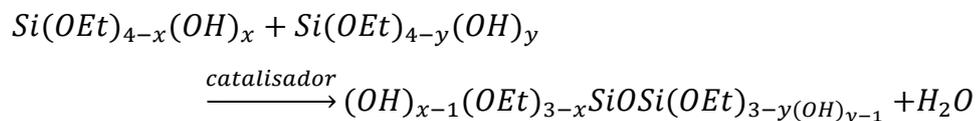
Um exemplo comum de processo sol-gel é a síntese de nanopartículas de sílica a partir do tetraetilortossilicato (TEOS). O grupo alcóxido é rapidamente hidrolisado na presença de água, de acordo com a seguinte equação [139]:



Em excesso de água ou na presença de catalisador, a reação pode seguir até estar completa:



Estas espécies parcial ou completamente hidrolisadas se condensam, liberando água:



A condensação também pode proceder com a eliminação de uma molécula de etanol. Com o tempo, estes dímeros também irão reagir até que uma rede polimérica se forme (Figura 3.8), conferindo à mistura a viscosidade característica dos processos sol-gel.

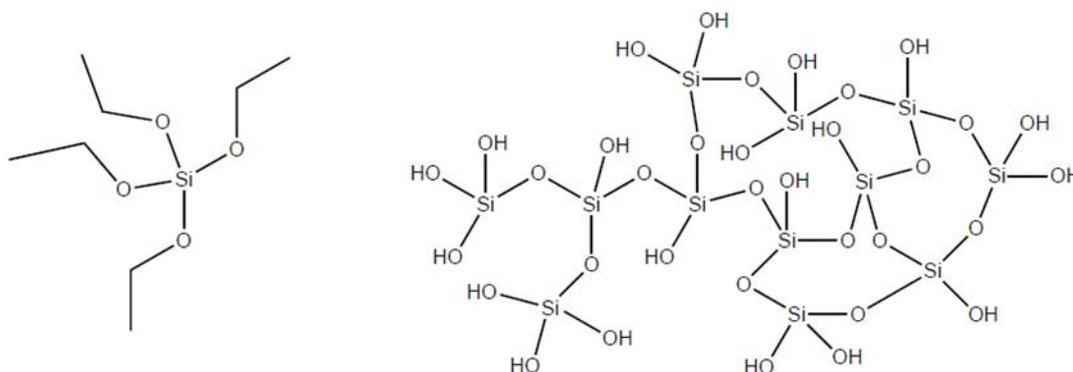


Figura 3.8. À esquerda, estrutura do monômero de TEOS; à direita, um exemplo de estrutura intermediária provável durante os primeiros passos da formação da estrutura reticular do gel (após hidrólise completa do TEOS).

Para remover solventes e produtos secundários desta estrutura, uma etapa de secagem é necessária, geralmente através do aquecimento do gel. A estrutura final do material é fortemente influenciada por esta etapa; aerogéis, por exemplo, tem sua estrutura definida na secagem, que ocorre por passagem de fluidos supercríticos. Para a maior parte dos materiais, a secagem por si só não é suficiente para um produto de alta qualidade. Um tratamento térmico adicional também é necessário para uma policondensação completa, elevando a cristalinidade do material final [139].

A condensação do TEOS é um exemplo de como outros agentes afetam o resultado da reação. Em meio ácido, os íons H^+ direcionam a síntese para um produto polimérico com ligações cruzadas, visto que a hidrólise e a condensação acontecem

simultaneamente [140]. Por outro lado, sob concentração alta de íons hidroxilas, a reação tende a formar nanopartículas esféricas homogêneas, já que a hidrólise ocorre a uma taxa muito mais alta que a da condensação.

No caso de óxidos de metais de transição, a utilização de precursores orgânicos é impraticável. Tais materiais são de síntese complexa, o que, conseqüentemente, encarece sua aplicação. O método sol-gel via citrato-nitrato auxilia na resolução deste impedimento.

3.7.1 Método citrato-nitrato

Entre os métodos sol-gel utilizados para a produção de óxidos mistos, o método citrato-nitrato é sem dúvida um dos mais versáteis. O processo envolve a utilização de nitratos inorgânicos como fontes de cátions e de ácido cítrico ($C_6H_8O_7$) como mineralizador [141].

A presença do composto orgânico cumpre uma variedade de funções. Como quelante, o ácido complexa os cátions, aumentando sua solubilidade e, conseqüentemente, garantindo que não ocorra a precipitação de óxidos e hidróxidos indesejados [142,143]. Também neste papel, o ácido cítrico ajuda na melhor distribuição dos cátions no interior do retículo formado, garantindo a homogeneidade do material formado. Tal fator é de elevada importância quando se trata da síntese de óxidos de dois ou mais metais, como no caso do presente estudo. Além disso, o ácido cítrico age como mineralizador, auxiliando na formação da rede polimérica incipiente [141]. A presença da matriz orgânica garante que, quando a nucleação ocorrer, os sítios sejam numerosos e bem distribuídos, garantindo pequeno tamanho de partícula [7].

Seu terceiro papel na síntese é o de combustível. Sob aquecimento em presença de nitratos, fortes agentes oxidantes, uma rápida reação de combustão autopropagada ocorre no xerogel. Nesta reação, os nitratos oxidam rapidamente a matéria orgânica contida no ácido cítrico. Em vários casos, o aquecimento causado por essa autoignição já é suficiente para a cristalização do material desejado [141]. A liberação de gases durante a combustão também pode levar à geração de produtos porosos ou esponjosos, como desejado para várias aplicações [144]. Além disso, a velocidade com que a essa reação exotérmica ocorre pode gerar formas que são termodinamicamente metaestáveis, dado que o controle do processo é tomado por condições cinéticas [141]. Esse é o caso de vários processos de produção de ferritas

de cobalto, que não têm tempo hábil para relaxarem sua estrutura devido à violência da combustão. Torna-se então necessária uma análise estrutural aprofundada destes produtos.

Para analisar as posições atômicas ocupadas por cada cátion dentro de ferrita de cobalto sintetizada por métodos sol-gel, a difratometria de raios X mostra-se relativamente infrutífera. Os tamanhos dos íons ferro e cobalto são muito semelhantes, o que dificulta uma análise matemática dos difratogramas obtidos. Ressonância Magnética Nuclear (RMN), que costuma ser útil na resolução de estruturas semelhantes, não pode ser utilizada devido ao magnetismo apresentado pela ferrita [145]. Para contornar tal problema, outra técnica se mostra muito mais proveitosa: a espectroscopia Mössbauer.

3.8 Espectroscopia Mössbauer

A espectroscopia Mössbauer é uma técnica de espectrofluorescência nuclear baseada no efeito Mössbauer, utilizada principalmente como uma análoga da Ressonância Magnética Nuclear (RMN), porém aplicável a átomos de ferro.

O efeito Mössbauer foi descrito pelo alemão Rudolf Mössbauer em 1957, o que lhe rendeu o Prêmio Nobel de Física de 1961 [146]. Também chamado de *recoilless nuclear resonance fluorescence* (fluorescência ressonante nuclear sem recuo), este efeito envolve a conservação de momento quando da absorção de raios gama por um núcleo [147].

Em fluidos, núcleos estão livres para recuar quando emitem radiação gama, para que o momento total do sistema seja conservado. Em um cristal sólido, entretanto, núcleos que absorvem radiação não possuem essa liberdade e dispersam a energia de recuo na forma de vibrações de conjuntos de átomos (fônons) [148]. O físico alemão descobriu que certa parte da energia de recuo é emitida como um movimento do cristal como um todo, com perda praticamente nula de energia. Qualquer número inteiro de fônons pode ser liberado como energia de recuo e existe uma probabilidade não-nula (ligada ao fator de Lamb-Mössbauer) de este número ser zero. Logo, a energia emitida é muito próxima à absorvida e, logo, é passível de uma posterior absorção por núcleos do mesmo elemento.

A espectroscopia baseada nesse efeito consiste na irradiação de uma amostra com raios gama do mesmo isótopo e a medição da quantidade de fótons transmitidos a um detector. Como os ambientes químicos ao redor de cada núcleo são diferentes para cada composto, a energia absorvida é diferente para diferentes materiais, em uma maneira análoga à do RMN [149].

Apesar das pequenas larguras de linhas espectrais facilmente geradas com raios gama, a diferença de energia entre os possíveis efeitos observados (geralmente da ordem de até 10^{-3} eV) é muito pequena quando comparada à energia dos fótons absorvidos. Logo, para prover os diferentes comprimentos de onda possíveis de absorção, utiliza-se do efeito Doppler. A fonte de raios gama é movimentada dentro do equipamento, o que resulta numa banda de emissão ao redor da emissão natural do isótopo utilizado [150]. Esta velocidade de varredura costuma ser baixa: para o ^{57}Fe , por exemplo, utiliza-se uma faixa de $\pm 11 \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$. Devido à relação entre a velocidade da fonte e a energia absorvida, espectros Mössbauer costumam ser apresentados com valores de velocidade no eixo das abscissas.

Vários fatores costumam afetar os espectros obtidos. Os três mais importantes estão descritos a seguir:

- Deslocamento isomérico (δ) é uma medida do trajeto percorrido do espectro em relação à velocidade da fonte. Este parâmetro é vinculado ao estado de oxidação do íon e de seus adjacentes. Seu valor se mede em unidades de velocidade, dada a relação entre esta e a variação de energia. Este deslocamento reflete variações muito discretas da ligação química, dado que mede interações entre o núcleo e os elétrons com probabilidade não-nula de se encontrarem sobre este.

- Desdobramento quadrupolar (EQ) é fruto da distribuição não-esférica de cargas em torno do íon averiguado. Na situação do íon ferro, ele provoca o surgimento de um dubleto ao redor do valor do deslocamento isomérico.

- Campo hiperfino (B_{hf}) refere-se à relação do instante magnético do íon em questão com o campo originado da vizinhança ou aplicado. Relaciona-se à projeção dos distintos valores de spin nuclear na direção do campo magnético. Na situação do ferro, esta ação resulta num sexteto.

As possíveis interações analisadas em espectroscopia Mössbauer são apresentadas na Figura 3.9.

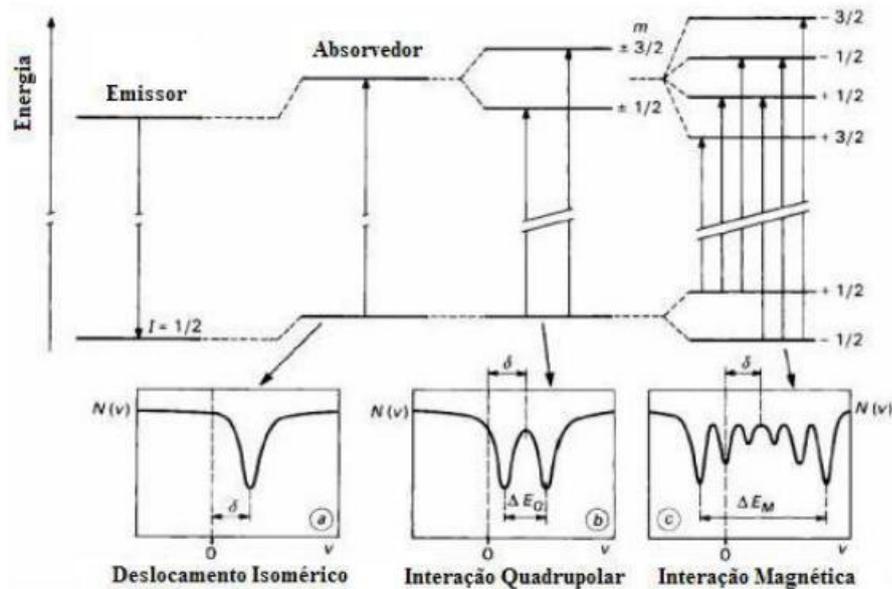


Figura 3.9. Esquema das interações magnéticas quantizadas analisadas em espectroscopia Mössbauer.

Uma das maiores aplicações industriais de ferritas é na fabricação de núcleos de transformadores. Conseqüentemente, a caracterização de suas propriedades elétricas é de grande importância. Logo, além da espectroscopia Mössbauer, outra técnica é muito comumente aplicada na caracterização de ferritas: a espectroscopia de impedância.

3.9 Espectroscopia de Impedância

Pode-se definir a impedância de um material como análoga à resistência deste, porém de maneira ampliada para abarcar campos alternados, bem como as diferentes respostas da amostra a essa nova circunstância [151]. Logo, a impedância de um material também qualifica e quantifica a defasagem (atraso ou adiantamento) da resposta elétrica de um material. Aplicada a materiais dielétricos, a espectroscopia de impedância é uma técnica que fornece informações detalhadas sobre os mecanismos envolvidos na condução eletrônica e iônica das diferentes frações volumétricas de um material [152].

Por se tratar de uma técnica de espectroscopia, esta análise faz uma varredura de frequências quando da aplicação de um campo elétrico sobre o material. A variação

na frequência aplicada permite a observação de diferentes processos de relaxação elétrica, o que torna a técnica de espectroscopia de impedância ideal para a análise de materiais dielétricos e semicondutores. Além disso, o método é especialmente adaptado ao estudo de condutores iônicos sólidos (e.g., células combustível e eletrodos de baterias de íon lítio), dada a própria natureza do processo de condução envolvido.

Geralmente, os resultados de varreduras de impedância são exibidos como a parte imaginária Z'' da impedância em função da parte real Z' . Tal representação, conhecida como diagrama de Nyquist [153], está exposta na Figura 3.10. No caso da análise de materiais sólidos mais simples, o vetor $|Z|$ de impedância, quando mapeado durante a varredura de frequências, geralmente resulta na formação de semicírculos. Tais estruturas revelam uma série de informações sobre os mecanismos de condução ativos nos materiais [154].

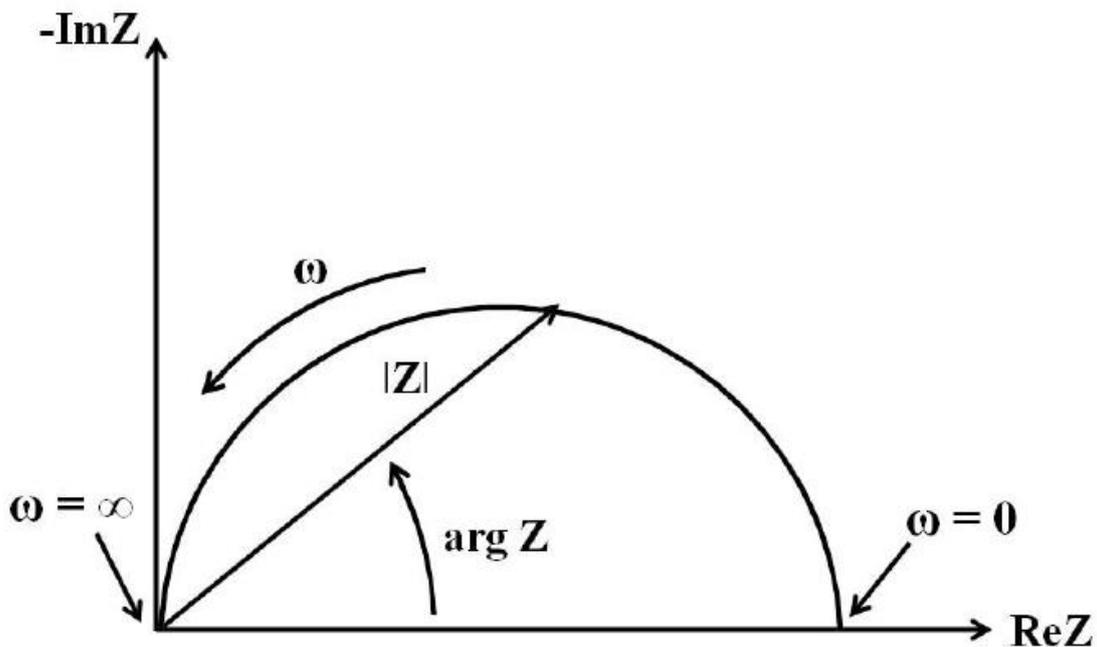


Figura 3.10. Exemplo de diagrama de Nyquist, com as principais variáveis analisadas. Adaptado de Macdonald e Johnson [155].

Apesar de ser extremamente útil na visualização dos resultados de impedância, a representação bidimensional contida no diagrama de Nyquist resume toda a informação de frequência em uma direção. Em outras palavras, o gráfico não indica a

que frequência os processos de relaxação acontecem. Estes valores são muito importantes quando da identificação dos mecanismos envolvidos. Condução iônica e eletrônica, por exemplo, apresentam velocidades de relaxação com ordens de magnitude de diferença [156].

Logo, outras formas de representação dos resultados também são muito utilizadas. Diagramas de Bode, muito utilizados no estudo de controladores, podem ser aplicados com sucesso a resultados de impedância de sistemas sólidos [155]. Tais representações costumam ser exibidas em um sistema log-log de coordenadas, com a magnitude de uma variável estudada em função da frequência de oscilação do campo elétrico aplicado. Estes gráficos facilitam a análise da frequência dos processos de relaxação atuantes e, conseqüentemente, auxiliam na análise do mecanismo de condução presente em tal ponto [157]. Um exemplo de diagramas de Bode aplicados a espectroscopia de impedância pode ser visto na Figura 3.11 [158].

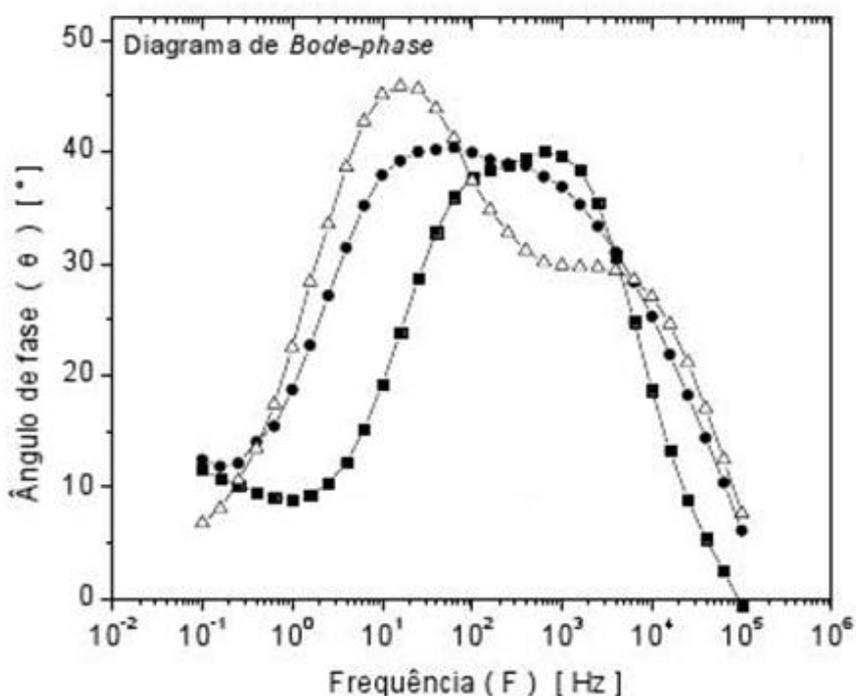


Figura 3.11. Exemplos de diagramas de Bode aplicados a dados de espectroscopia de impedância. Adaptado de Osorio *et al.* [158].

4 METODOLOGIA

A Figura 4.1 apresenta um fluxograma representativo da metodologia empregada neste estudo.

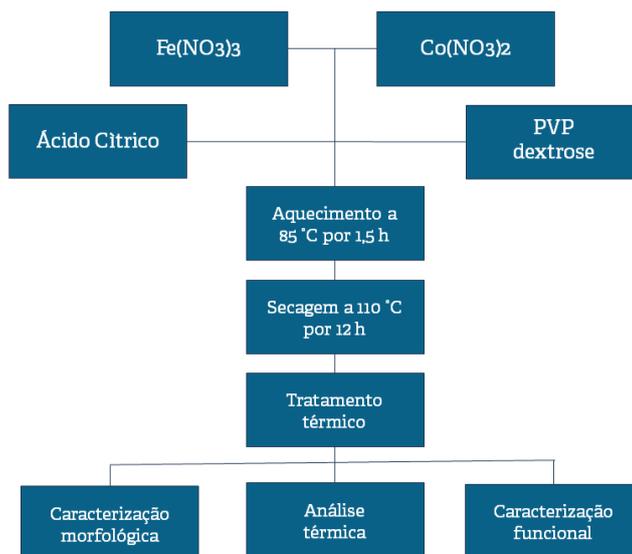


Figura 4.1. Fluxograma da metodologia empregada nesse trabalho para as etapas de síntese e caracterização dos produtos.

4.1 Materiais

Para a síntese da ferrita de cobalto, foram utilizados $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (Vetec, mínimo 98,0%), $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Dinâmica, mínimo 98%) e ácido cítrico anidro ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$, Dinâmica, mínimo 99,5%). Os aditivos utilizados foram dextrose (Synth, reagente analítico) e polivinilpirrolidona (PVP, Aldrich, PM 1.300.000). Água ultrapura tipo I (Milli-Q) foi utilizada como meio reacional.

4.2 Métodos

4.2.1 Síntese padrão do óxido de ferro e cobalto

Para a produção padrão de CoFe_2O_4 , foram utilizados os nitratos destes metais como fonte de cátions. Quantidades de 0,8733 g (3 mmol) de nitrato de cobalto hexahidratado, 2,4240 g (6 mmol) de nitrato de ferro nonahidratado e 1,7217 g

(9 mmol) de ácido cítrico anidro, numa razão de 1:2:3 de Co:Fe:CitOH, foram dissolvidas em 20 mL de água dentro de um béquer de 100 mL. A mistura foi colocada sob agitação magnética à temperatura ambiente até a dissolução total dos componentes. A solução obtida foi então aquecida em banho-maria a 85 °C, ainda sob agitação magnética, por 1,5 h até que se tornasse um gel alaranjado. A Figura 4.2 exibe os produtos formados após secagem e após tratamento térmico. De maneira análoga, amostras também foram preparadas na ausência do ácido cítrico, bem como com a adição de 1 g de dextrose ou PVP.

Posteriormente, o béquer contendo o gel úmido foi transferido para uma estufa, na qual ocorreu um processo de secagem a 110°C por 12 h. O xerogel marrom-escuro obtido foi então cominuído e transferido para um cadinho de alumina (25 mL).

Este cadinho foi levado ao forno (Sanchis) para a etapa de tratamento térmico. A partir da temperatura ambiente, o material foi aquecido a uma taxa de 10 °C.min⁻¹ até atingir 850°C. A temperatura utilizada no tratamento provém de dados obtidos em trabalhos anteriores [159]. O patamar foi mantido por 6 h, após as quais o forno foi resfriado sob condições ambientes. O sólido preto resultante foi subsequentemente moído e submetido a caracterização.

Para a síntese de nanopartículas de CoFe₂O₄, o tratamento térmico sobre os xerogéis foi realizado nas temperaturas de 200 e 300 °C por 6 e 20 h.

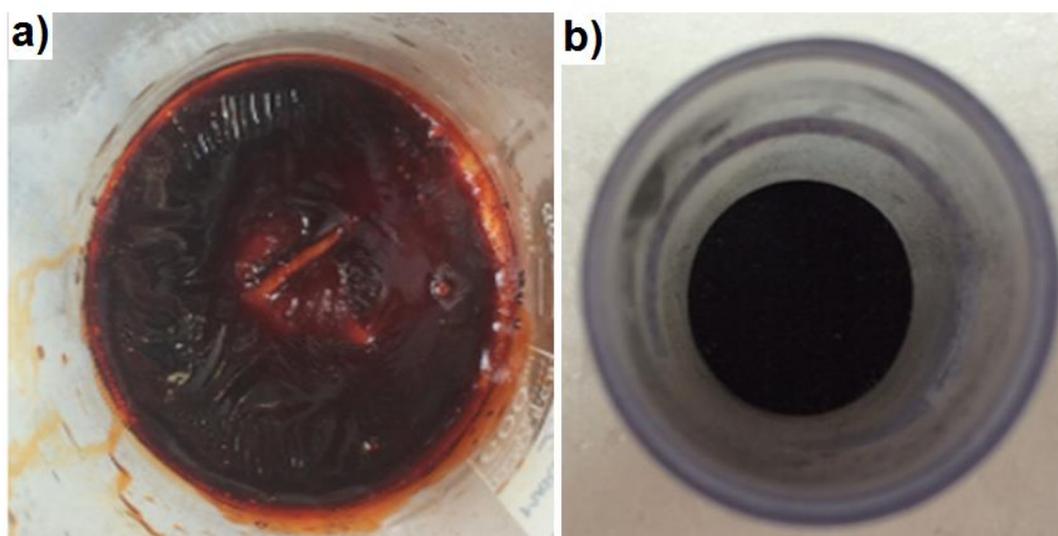


Figura 4.2. (a) Gel obtido após aquecimento da mistura reacional a 85 °C por 1,5 h. (b) Produto obtido após o tratamento térmico.

4.2.2 Caracterizações

4.2.2.1 Caracterização Morfológica

A análise morfológica das amostras por microscopia eletrônica de varredura (MEV) empregou um microscópio EVO MA10, Carl Zeiss, operando a 13,4 kV. A preparação da amostra consistiu em depositar o pó sintetizado sobre uma fita de carbono amorfo, previamente anexada a um porta-amostras de alumínio.

A análise por microscopia eletrônica de transmissão (MET) foi conduzida em um microscópio JEOL JEM 2010 operando a 200 kV. Amostras foram previamente dispersas em acetona. A mistura foi depositada em um *grid* e secada às condições ambientes.

4.2.2.2 Análise Estrutural

As fases obtidas foram avaliada pela técnica de difração de raios X (DRX), utilizando um difratômetro Philips (modelo X'Pert MPD) equipado com um monocromador de grafite e um ânodo rotativo de cobre, operando a 40 kV e 40 mA. As análises foram realizadas em uma faixa 2θ de 5° a 80° , com passo de $0,05^\circ \cdot s^{-1}$, com radiação Cu-K α . Os difratogramas foram analisados e comparados ao banco de dados ICSD. As intensidades foram normalizadas de 0 a 1 para a composição dos gráficos apresentados.

Os parâmetros de rede foram analisados por meio do método do refinamento de Rietveld [160–162] por meio do software X'pert Highscore Plus® (Philips).

Para a determinação do limite mínimo do tamanho médio de cristalito, utilizou se a equação de Scherrer (Equação 4.1)

$$\tau = \frac{K \cdot \lambda}{\beta \cdot \cos\theta} \quad (\text{Equação 4.1})$$

onde:

τ é o tamanho médio dos domínios cristalinos;

K é o fator de forma;

λ é o comprimento de onda dos raios X utilizados;

β é o alargamento da reflexão na metade da intensidade máxima (FWHM); e

θ é o ângulo de Bragg desta reflexão.

Utilizou-se para este cálculo a reflexão de maior intensidade da ferrita de cobalto, correspondente ao plano cristalino de índice (311). Um fator de forma de 0,9 foi utilizado nos cálculos.

4.2.2.3 Espectroscopia Raman

A técnica de caracterização da espectroscopia Raman foi utilizada para analisar as energias vibracionais dos materiais produzidos. Utilizou-se uma faixa de frequências de 50 a 2000 cm^{-1} . O equipamento utilizado foi um espectrômetro Raman modelo Renishaw inVia Spectrometre, com um *laser* incidente de 532 nm, com tempos de exposição ao laser de 10 s e três leituras pontuais por amostra. As leituras foram conduzidas à temperatura ambiente.

4.2.2.4 Isotermas de adsorção de N_2

Para a determinação da área superficial específica, as amostras foram submetidas a um pré-tratamento de dessorção. Os materiais passam 24 h em uma estufa a 110 °C e, posteriormente, 2 h a 300 °C sob pressão reduzida.

Os experimentos foram realizados em um equipamento Nova 1000e (Quantachrome) utilizando nitrogênio como adsorbato à temperatura de -195,8 °C. O método BET foi aplicado sobre as isotermas obtidas para o cálculo das áreas superficiais específicas. A estimativa do tamanho dos aglomerados foi calculada levando-se em conta uma forma esférica isolada, segundo a Equação 4.2:

$$r = \frac{\frac{3m}{4\pi d}}{\frac{A_s m}{4\pi}} = \frac{3}{A_s d} \quad (\text{Equação 4.2})$$

onde:

r é o raio das partículas;

m é a massa total;

A_s é a área superficial específica; e

d é a densidade do material.

A densidade da ferrita de cobalto utilizada foi de $5,2957 \text{ g.cm}^{-3}$, calculada a partir de um volume de célula unitária de $588,48 \text{ \AA}^3$ e 8 unidades de CoFe_2O_4 por célula, como descrito na ficha ICSD 001-1121.

4.2.2.5 Análises térmicas

Para a análise dos efeitos dos aditivos, o xerogel foi inserido em cadinho de alumina e suspenso em uma balança de platina-ródio, onde foi aquecido a uma taxa de $20 \text{ }^\circ\text{C.min}^{-1}$. Nenhum pré-tratamento foi aplicado nas amostras. Utilizou-se o equipamento SDT, modelo Q600, produzido pela TA Instruments, que realizou análises de TG e DSC simultaneamente. Os experimentos foram conduzidos em atmosfera de ar sintético.

A análise das nanopartículas foi realizada em dois equipamentos separados. Na calorimetria diferencial de varredura (DSC), o material foi inserido em um cadinho de alumina em um sistema de análise térmica Netzsch 449 DSC/DTA, onde foi aquecido a uma taxa de $10 \text{ }^\circ\text{C.min}^{-1}$ sob atmosfera de nitrogênio. Para a análise de termogravimetria, utilizou-se um equipamento SDT modelo Q600, aplicando-se as mesmas taxas de aquecimento e condições do meio das análises de DSC.

4.2.2.6 Caracterização magnética

As medidas de magnetometria foram realizadas no Laboratório de Magnetismo – LAM, do Instituto de Física da UFRGS.

Utilizou-se de um magnetômetro de amostra vibrante (VSM) MicroSense, com tempos de leitura (loop de histerese completo) de 40 min. As amostras são inseridas em um porta amostras cilíndrico de vidro, que é colocado no equipamento.

4.2.2.7 Espectroscopia Mössbauer

Os espectros de Mössbauer foram obtidos com o apoio do Laboratório de Espectroscopia Mössbauer do Instituto de Física da UFRGS.

Alíquotas de aproximadamente 50 mg foram misturadas com dextrose comercial com baixa concentração de ferro. Uma fonte radioativa de ^{57}Co , com atividade nominal de 50mCi, foi utilizada para a emissão de raios gama. A calibração foi feita com uma folha de ferro metálico de alta pureza. Os parâmetros hiperfinos foram obtidos através da análise dos espectros pelo método dos mínimos quadrados.

O grau de inversão foi calculado através da Equação 4.3:

$$w = \frac{2Fe_{Td}}{Fe_{Td} + Fe_{Oh}}$$

onde:

w é o grau de inversão,

Fe_{Td} é a fração de ferro em posições tetraédricas e

Fe_{Oh} é a fração de ferro em posições octaédricas.

4.2.2.8 Espectroscopia de Impedância

Para os experimentos de espectroscopia de impedância, as amostras foram compactadas uniaxialmente sob uma pressão de 70 MPa e isostaticamente recompactadas a uma pressão de 200 MPa em formato de pastilhas. Para o contato elétrico, ouro foi depositado sobre as superfícies da pastilha.

As medidas foram realizadas em um analisador de impedância Solartron SI 1260, entre as temperaturas de 50 e 200 °C em ar numa faixa de frequências de 1 a 10^6 Hz com sinal AC de 0,1 V.

A resistividade ρ e a energia de ativação E_a associada ao processo de condução foram determinadas de acordo com as seguintes equações:

$$\rho = \frac{A \cdot R}{l} \quad (\text{Equação 4.4})$$

$$E_a = k_B T \ln \left(\frac{\rho}{\rho_0} \right) \quad (\text{Equação 4.5})$$

Onde A e l são respectivamente a área e a espessura da amostra, k_B a constante de Boltzmann ($8,617 \times 10^{-5} \text{ eV} \cdot \text{K}^{-1}$) e ρ_0 a constante pré-exponencial.

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 Controle da estequiometria das ferritas

No intuito de analisar o efeito dos aditivos sol-gel sobre a estequiometria e as propriedades finais das partículas de ferrita de cobalto, vários caminhos sintéticos foram utilizados, variando a concentração e composição dos aditivos inseridos na solução inicial. Dentre estes compostos, o de maior influência sobre o gel preparado é, sem dúvida, o mineralizador [141]: no caso deste trabalho, ácido cítrico.

5.1.1 Efeito do mineralizador ácido cítrico

Amostras de gel foram preparadas em presença e ausência do mineralizador. Concentrações equivalentes de metal e mineralizador foram utilizadas, para que cada cátion (ferro e cobalto) estivesse presentes no meio reacional na forma de seus complexos com citrato. Os pós obtidos foram então submetidos a análise estrutural.

5.1.1.1 Efeito do ácido cítrico sobre as fases presentes

Os difratogramas das amostras preparadas encontram-se expostos na Figura 5.1. Os resultados dos materiais obtidos após tratamento térmico indicam a presença majoritária de uma fase espinélio ($n^\circ 227$, $Fd\bar{3}m$), condizente com a fase CoFe_2O_4 , como descrito na ficha ICSD 001-1121. Ambos difratogramas também indicam a presença de uma fase secundária. As reflexões extras foram identificadas como provenientes da presença de hematita (Fe_2O_3 , $n^\circ 167$, $R\bar{3}c$).

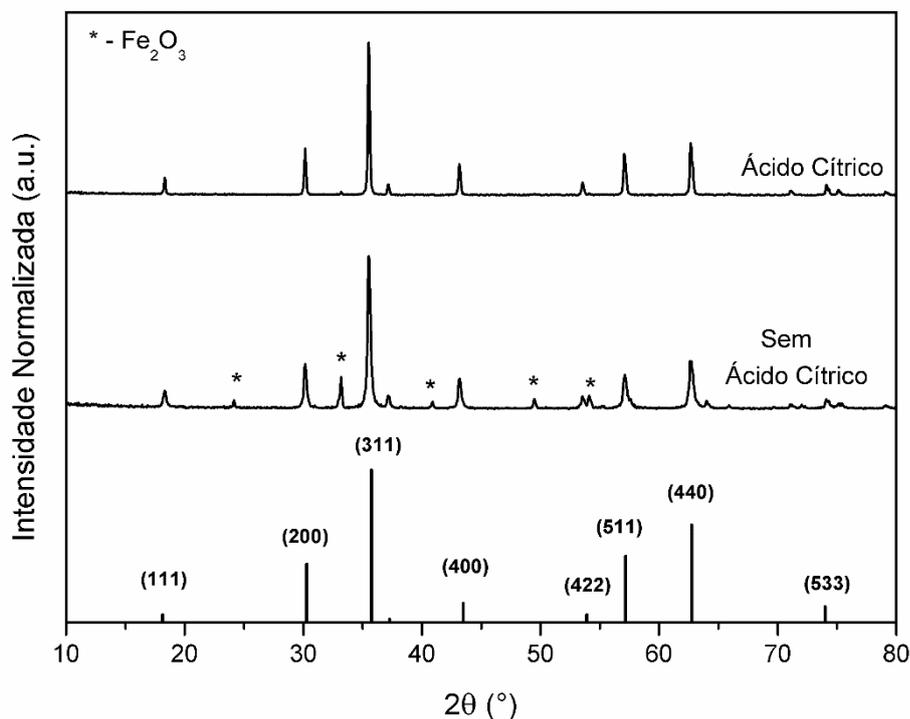


Figura 5.1. Difrátogramas de raios X das amostras de ferrita de cobalto preparadas na presença e ausência de ácido cítrico. Na parte inferior, difratograma padrão de CoFe_2O_4 (ICSD 001-1121, $Fd\bar{3}m$, n° 227). Reflexões marcadas com um asterisco (*) são provenientes de hematita secundária (Fe_2O_3).

Apesar de ambas rotas sintéticas apresentarem esse componente, a intensidade das reflexões desta fase é muito mais pronunciada no método sem a utilização de ácido cítrico. Tal fator está diretamente relacionado ao papel do composto orgânico como mineralizador. O ácido cítrico auxilia na formação da rede incipiente formada durante a gelificação. Essa quelação inicial evita a precipitação de hidróxidos e leva a uma distribuição mais balanceada dos íons metálicos no interior da rede, um fator de extrema importância em reações sol-gel envolvendo dois ou mais cátions. Além disso, a presença da matriz orgânica garante que os pontos de nucleação iniciais permaneçam pequenos e bem dispersos, o que se traduz em uma distribuição de tamanhos de partícula mais estreita [141].

5.1.1.2 Influência do mineralizador sobre a morfologia das ferritas

Imagens obtidas por MEV das amostras preparadas sem e com ácido cítrico encontram-se na Figura 5.2. A análise mais uma vez demonstra o forte efeito da presença do mineralizador no meio reacional. Ferritas de cobalto obtidas a partir de gel sem ácido cítrico e tratadas termicamente a 850 °C consistem principalmente de grandes aglomerados. Uma variação de coloração entre os diferentes cristais presentes pode indicar a presença de dois tipos de partícula de composições distintas, provavelmente relacionadas à presença das fases hematita e ferrita de cobalto, como observado nos difratogramas.

Por outro lado, ferritas obtidas a partir de géis com ácido cítrico em razões estequiométricas são muito mais homogêneas. Como observado na imagem de MEV, tais ferritas encontram-se muito aglomeradas e apresentam uma morfologia porosa, com uma fração menor de partículas soltas sobre a superfície, provavelmente relacionadas à presença de uma fração secundária de hematita.

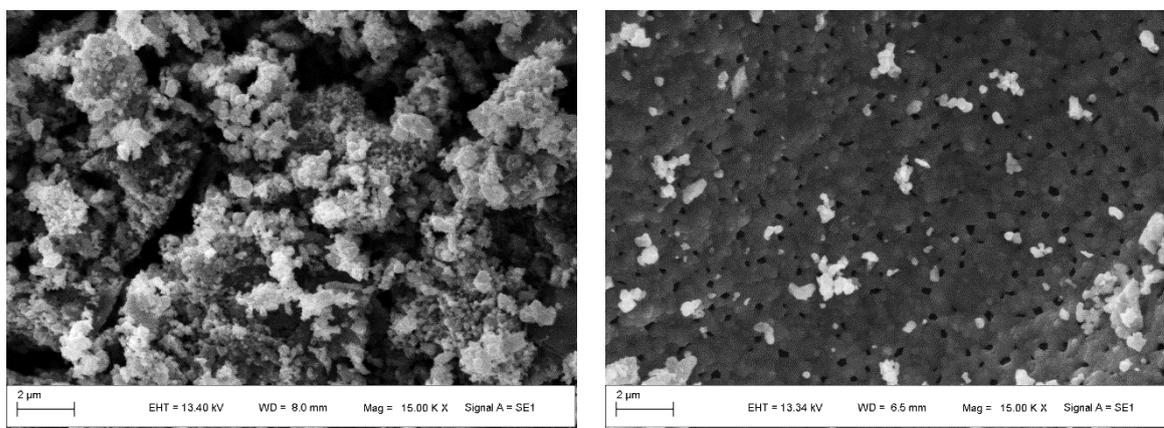


Figura 5.2. Imagens de MEV das amostras tratadas a 850°C. À esquerda, amostra preparada sem a adição do mineralizador. À direita, amostra preparada na presença de ácido cítrico. Imagens obtidas sob magnificação de 15000 vezes.

De posse dos dados obtidos, torna-se evidente a importância do mineralizador na obtenção de fases mais puras e homogêneas de CoFe_2O_4 . Portanto, uma razão estequiométrica 1:1 de citrato/metais foi utilizada em todas as outras reações sol-gel descritas neste trabalho.

5.1.2 Efeito dos aditivos PVP e dextrose

A partir da composição definida, conduziu-se o estudo da utilização de aditivos sobre as propriedades finais da ferrita de cobalto. Neste caso, foi analisada a influência da presença no meio reacional de dois aditivos comumente utilizados industrialmente, PVP e dextrose.

5.1.2.1 *Influência dos aditivos sobre as fases presentes*

Os difratogramas de raios X das amostras obtidas a partir de géis preparados em presença de dextrose e PVP encontram-se expostos na Figura 5.3. Ambas amostras apresentam ferrita de cobalto ($Fd\bar{3}m$, nº 227) como componente majoritário. Bem como os difratogramas apresentados na Figura 5.1, também estes indicam a presença de uma fase secundária de hematita (Fe_2O_3 , nº 167, $R\bar{3}c$). Entretanto, analisando a relação entre as intensidades das reflexões de ambas as fases, nota-se que a presença de PVP no meio reacional leva a uma fração maior de hematita quando comparado à amostra preparada com dextrose como aditivo.

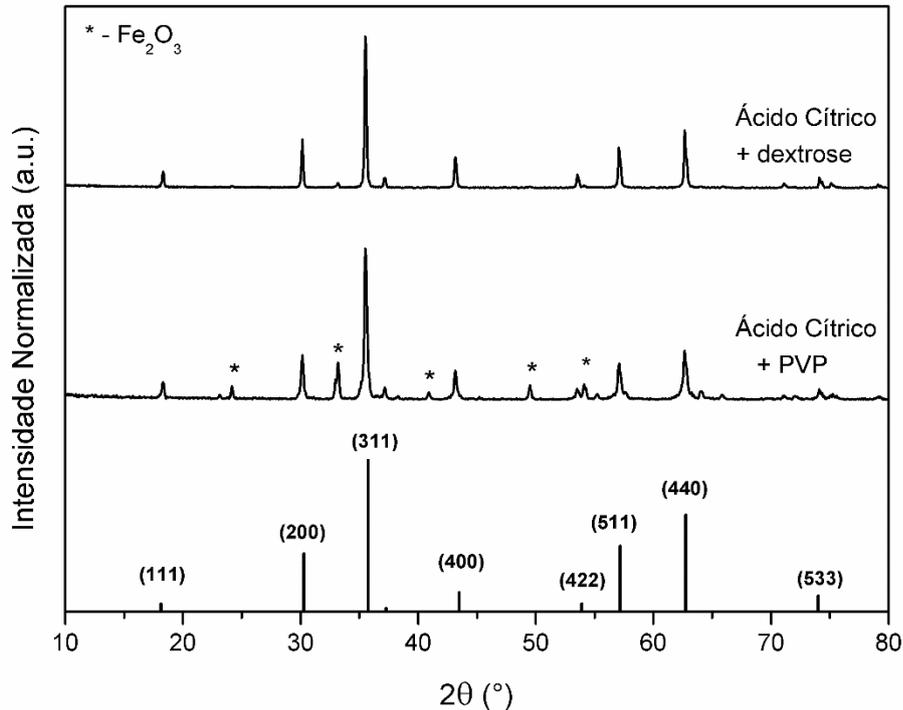


Figura 5.3. Difratogramas de raios X das amostras de ferrita de cobalto preparadas com dextrose e PVP, na presença de ácido cítrico e tratadas termicamente a 850°C. Na parte inferior, difratograma padrão de CoFe_2O_4 (ICSD 001-1121, $Fd\bar{3}m$, n°227). Reflexões marcadas com um asterisco (*) são provenientes de hematita secundária (Fe_2O_3).

5.1.2.2 Efeito dos aditivos sobre a morfologia das amostras

Imagens obtidas por MEV das amostras preparadas em presença de aditivos e ácido cítrico encontram-se expostas na Figura 5.4. Em geral, observa-se que as amostras são muito similares àquelas preparadas somente com ácido cítrico (Figura 5.2). A amostra contendo PVP retém uma morfologia mais aglomerada, com uma grande fração de partículas soltas sobre a superfície, provavelmente relacionadas à presença de hematita, como observado em seu difratograma. Por outro lado, as amostras preparadas em presença de dextrose exibem cristais aglomerados, certa porosidade e uma menor porção de partículas soltas. A morfologia desta ferrita é extremamente similar à da preparada somente com ácido cítrico.

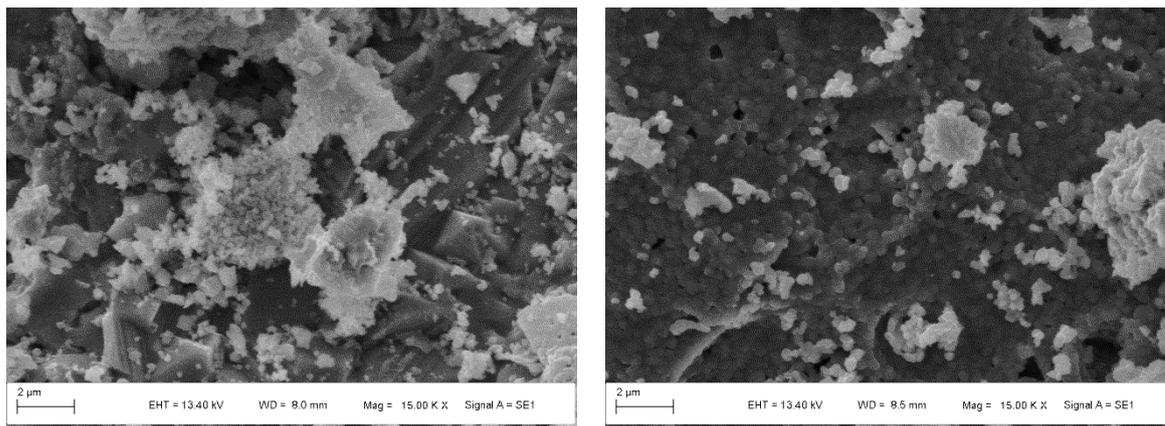


Figura 5.4. Imagens de MEV das amostras preparadas na presença de ácido cítrico e aditivos tratadas termicamente a 850°C. À esquerda, amostra preparada com ácido cítrico e PVP. À direita, imagem da ferrita preparada em meio contendo ácido cítrico e dextrose. Imagens obtidas sob magnificação de 15000 vezes.

Observa-se uma elevada variação composicional e morfológica nas ferritas obtidas pelos quatro métodos apresentados. No intuito de explicar este fenômeno, conduziu-se a análise térmica dos xerogéis.

5.1.3 Comportamento térmico dos xerogéis

Géis com as quatro composições estudadas (sem ácido cítrico, com ácido cítrico, ácido cítrico + PVP e ácido cítrico + dextrose) foram preparados e secos a 110 °C por 12 h para a obtenção dos seus respectivos xerogéis. Subsequentemente, estas amostras foram submetidas a análises térmicas por DSC/TG. As curvas obtidas em atmosfera de ar sintético encontram-se expostas na Figura 5.5.

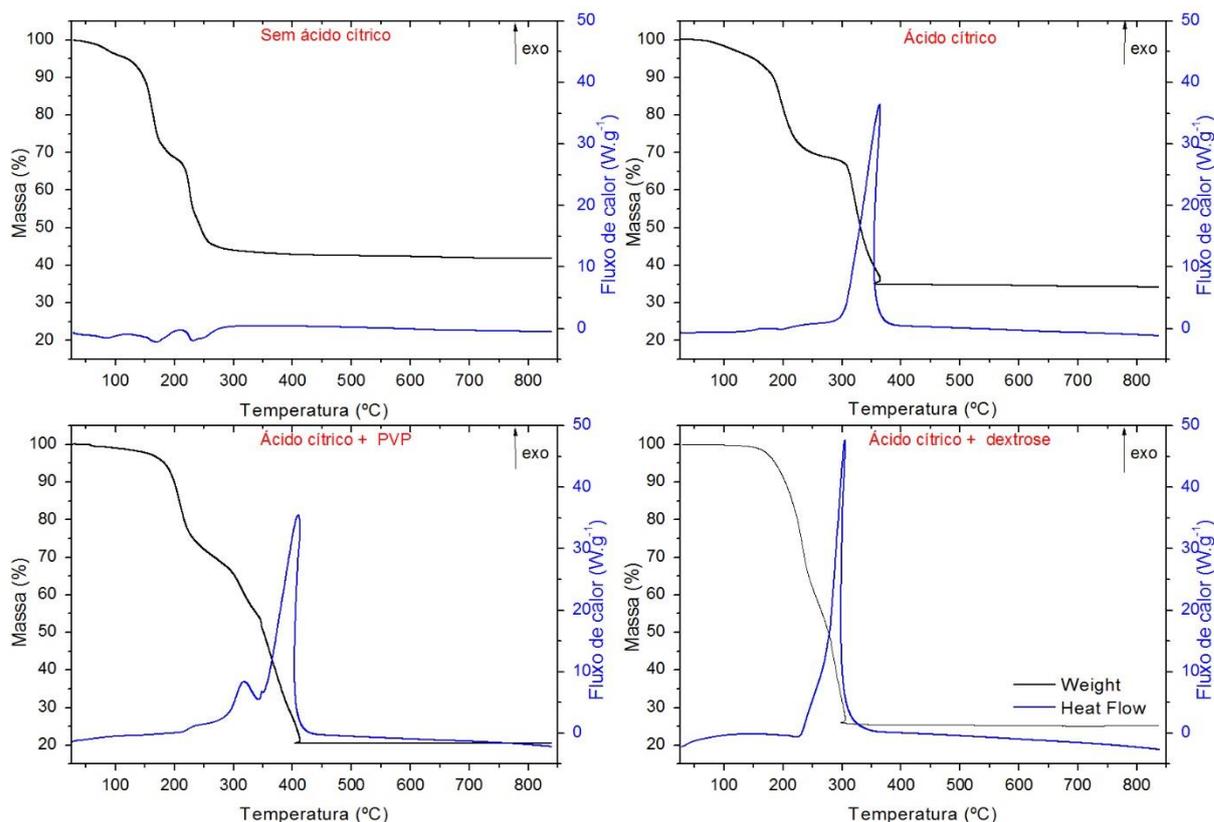


Figura 5.5. Termogravimetria (TG, linha escura) e calorimetria diferencial de varredura (DSC, linha azul) dos xerogéis preparados a partir de diferentes composições iniciais.

O gel sem ácido cítrico apresenta dois estágios iniciais de perda de massa. O primeiro, de aproximadamente 27 %, é observado na faixa entre temperatura ambiente e 175 °C. Este estágio vem acompanhado de eventos endotérmicos no DSC, que correspondem à remoção de água residual do gel e à liberação de água e gases presos na rede formada. O segundo estágio de perda de massa (~17%) observado entre 175 e 285 °C se relaciona à decomposição dos nitratos precursores. Durante a decomposição dos nitratos, óxidos de ferro e de cobalto são lentamente formados [163]. Neste caso, a formação do espinélio CoFe_2O_4 ocorre gradualmente via reação de estado sólido no decorrer dos aumentos de temperatura. Nenhum evento associado à formação de ferrita ser observado. Como tal reação é confirmada pelo difratograma desta amostra (Figura 5.1), a formação de ferrita nestas condições é provavelmente um processo lento, que requer um tratamento térmico mais longo que o utilizado na caracterização térmica. Uma mistura menos homogênea dos precursores pode ter contribuído para uma maior formação de fase secundária (hematita) nesta composição.

Para o xerogel preparado somente com ácido cítrico observa-se também uma perda de massa (aproximadamente 10%) até 175°C, relacionada à evaporação de água residual na estrutura. Tal valor percentual menor de perda provavelmente se relaciona à presença de ácido cítrico, que desloca as águas de complexação para o solvente, além da sua contribuição para a massa total do sistema, diminuindo as contribuições percentuais dos outros componentes. Acima desta temperatura, o efeito do ácido cítrico como complexante, mineralizador e combustível torna-se visível em um pronunciado pico exotérmico em 360 °C. A intensa liberação de calor ocorre devido à formação da ferrita de cobalto ao longo da decomposição dos grupos orgânicos, que acontece como resultado da forte reação de combustão dos nitratos com o ácido cítrico. Tal reação é evidenciada na perda de massa observada nesta faixa de temperatura (25 %). Ao longo desta reação, uma grande quantidade de gases – e.g. H₂O, CO₂ e NO – é gerada [164].

O xerogel contendo ácido cítrico + PVP tem uma perda inicial de massa de 4 %, correspondente à evaporação de água residual. A adição de PVP resulta em uma reação combustível/oxidante em razões menos estequiométricas. Tal fato se observa no surgimento de três eventos exotérmicos (320, 347 e 411°C) acompanhados por uma perda de massa de 76 %. Neste sistema, a primeira liberação de calor observada indica o início da autoignição dos citratos. Entretanto, o processo não se completa; os compostos orgânicos não se decompõem totalmente neste ponto. O pico exotérmico em 411 °C, com a maior liberação de entalpia, está provavelmente ligado à decomposição total da matéria orgânica presente na mistura. Os três fenômenos exotérmicos independentes estão relacionados à influência do PVP na reação. Diferentemente dos outros aditivos, o polímero envolve os aglomerados de metal/citrato e impede a interação entre nitratos e combustível. Dado o maior ponto de ignição do PVP, a reação somente se completa via decomposição do polímero (em menor intensidade a 347 °C) ou em temperaturas em que nitratos e polímero reagem explosivamente, explicando os vários estágios de liberação de entalpia.

Para o gel de composição ácido cítrico + dextrose, a perda de massa relacionada à evaporação de água residual foi de aproximadamente 4 %. Um único pico exotérmico a 300 °C pode ser observado, concomitantemente a uma perda de massa de 71 %. Como observado a partir dos resultados anteriores de comportamento térmico, este xerogel apresenta a menor temperatura de autoignição

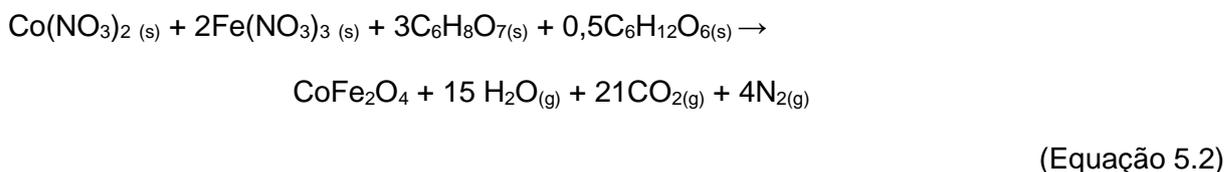
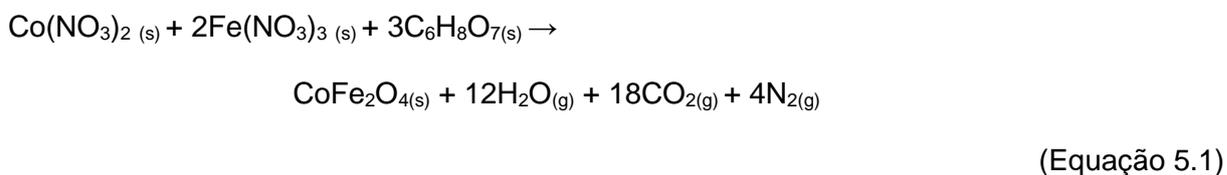
dentre as composições estudadas. Neste caso, a dextrose provavelmente facilita a autoignição criando uma mistura mais íntima entre matéria orgânica e nitratos, aumentando as razões locais de combustível/oxidante e, conseqüentemente, diminuindo o ponto de autoignição da mistura.

Para a compreensão do efeito dos aditivos sobre as condições de combustão, procedeu-se à análise dos sistemas estudados por meio de uma visão baseada em química dos propelentes.

5.1.4 Química dos propelentes aplicada aos sistemas estudados

A partir de um ponto de vista da química de propelentes [165], pode-se expressar a estequiometria de uma reação de combustão em termos da razão de equivalência (\emptyset). Uma razão de equivalência de 1 indica uma combustão estequiometricamente balanceada, onde o poder de oxidação dos nitratos é igual ao potencial redutor do combustível. Desvios positivos ($\emptyset > 1$) denotam composições pobres em combustível, enquanto desvios negativos ($\emptyset < 1$) expressam composições pobres nesse componente. Diferentes produtos podem ser formados variando-se o potencial redutor da solução precursora [166]. Além disso, propriedades como tamanho de partícula, forma, morfologia e aglomeração são diretamente influenciadas pelas condições de combustão [166].

As Equações 5.4, 5.5 e 5.6 exibem as estequiometrias de propelente propostas para as reações sol-gel com ácido cítrico, ácido cítrico + dextrose e ácido cítrico + PVP, respectivamente. A Tabela 5.1 exhibe os dados obtidos a partir da análise das estequiometrias de combustível/oxidante.



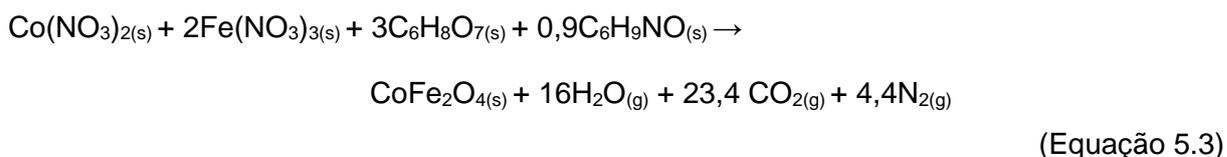


Tabela 5.1. Taxa de equivalência, consumo de oxigênio e liberação de gases obtidos através da análise da composição das misturas precursoras.

| Amostra | Ø | Consumo de O₂ (mmol) | Liberação de gases (mmol) |
|-------------------------------------|----------|--|--------------------------------------|
| Ácido Cítrico | 0,87 | 0,07 | 0,34 |
| Ácido Cítrico + dextrose | 0,79 | 0,13 | 0,40 |
| Ácido Cítrico + PVP | 0,69 | 0,21 | 0,44 |

Água estrutural foi excluída dos cálculos; considerou-se que o processo de secagem elimina a maior parte do solvente aprisionado. Além disso, de acordo com os dados de comportamento térmico (DSC/TG, Figura 5.5), as reações de combustão ocorrem acima de 300 °C para todas as formulações; a presença de água residual a estas temperaturas é extremamente improvável. A liberação de gases influencia a porosidade das amostras, enquanto a temperatura de chama controla a aglomeração e o tamanho de cristalito. Quanto mais balanceada a equação, maior a temperatura de chama para cada mistura específica (dentro do limite permitido pelos balanços de energia) [167].

O nitrogênio foi considerado neutro nos cálculos de equivalência. Temperaturas muito elevadas podem levar à geração de pequenas frações de compostos NO_x. Entretanto, a oxidação do nitrogênio presente nos combustíveis seria desprezível quando comparada à geração de N₂. Portanto, para a manutenção de um cálculo simplificado e direto, Jain e Adiga propõem a abordagem considerando somente N₂, CO₂ e H₂O como produtos gasosos gerados [165,168–170].

Dentre todas as composições formuladas, a reação feita na presença de somente ácido cítrico apresenta as condições mais estequiométricas. Considerando os elementos redutores Fe, Co, H e C e o elemento oxidante O (valências 3, 2, 1, 4 e 2, respectivamente), a razão de equivalência \emptyset é de 0,87. Esta reação é rica em combustível, com um ligeiro caráter redutor, e requer 0,07 mols de oxigênio da atmosfera para que se complete. A autoignição desta formulação libera 0,34 mols de gases.

A combustão da mistura ácido cítrico + dextrose apresenta uma razão de equivalência de 0,79. O ácido cítrico tem um potencial redutor de 18, enquanto a dextrose apresenta potencial de 24. Logo, é esperado que o potencial redutor desta composição aumentasse com relação ao da mistura com somente ácido cítrico em sua composição. Esta combustão requer 0,13 mols de oxigênio da atmosfera e libera 0,4 mols de gases na sua autoignição.

De maneira similar, PVP apresenta um potencial redutor de 31 e está presente em uma maior molaridade (9 mmol do monômero) do que a dextrose (5 mmol). Logo, a reação com ácido cítrico + PVP apresenta o maior potencial redutor dentre todas as reações apresentadas, com razão de equivalência de 0,69. Esta combustão rica em combustível evolui 0,44 mols de gases e absorve 0,21 mols de oxigênio da atmosfera para se completar. A influência combinada da falta de oxigênio e do elevado volume de gases gerado torna essa reação particularmente suscetível à formação de múltiplas fases de óxidos. Os difratogramas (Figura 5.3) confirmam tal fenômeno, mostrando a formação de hematita junto à ferrita primária. O ambiente redutor leva à formação de espécies metálicas, que posteriormente se oxidam durante o tratamento térmico, resultando em fases contaminantes [166].

De acordo com suas razões de equivalência, as formulações com ácido cítrico e ácido cítrico + dextrose apresentaram as reações mais balanceadas. Portanto, a queima destas misturas leva a temperaturas próximas à máxima permitida por estes sistemas – isto é, levando as espécies ao seu menor estado energético (e.g. CO₂ em vez de CO) e conseqüentemente liberando maior entalpia na forma de calor. As temperaturas elevadas fornecem energia suficiente para melhorar a formação de cristalitos, geralmente levando a maiores tamanhos de partícula devido à sinterização parcial do material.

A análise das Figura 5.2 e Figura 5.4 nos permite observar a similaridade morfológica entre as composições com ácido cítrico e ácido cítrico + dextrose. Ambas amostras apresentam porosidade elevada, grãos homogêneos e organizados, além de um aspecto sinterizado, característicos de altas temperaturas de chama. Ferritas produzidas sem ácido cítrico e com ácido cítrico + PVP apresentam marcada heterogeneidade e um elevado grau de aglomeração. Temperaturas de chama baixas, como esperado para o PVP através da análise química, geralmente levam a menores tamanhos de partícula e elevada aglomeração [171].

Para uma análise mais aprofundada da distribuição do ferro dentro das amostras e, conseqüentemente, da fração hematítica produzida, as amostras foram submetidas à caracterização via espectroscopia Mössbauer.

5.1.5 Espectroscopia Mössbauer

Os espectros Mössbauer das amostras produzidas com diferentes aditivos encontram-se expostos na Figura 5.6. As curvas foram ajustadas com base em um modelo contendo quatro sítios diferentes de ferro. Em campo hiperfino de 51,8 Teslas, observa-se sexteto do ferro proveniente da hematita. As posições tetraédrica e octaédrica do ferro na estrutura do espinélio são encontradas em 46,5 e 49 T, respectivamente. Uma contribuição minoritária de ferro em partículas superparamagnéticas (campo zero) foi observada em todas as amostras. Tais valores de campo são condizentes com outros apresentados previamente em literatura [172,173]. Os valores de parâmetros utilizados no procedimento ajuste encontram-se expostos na Tabela 5.2, enquanto as contribuições de cada sítio são exibidas na Tabela 5.3.

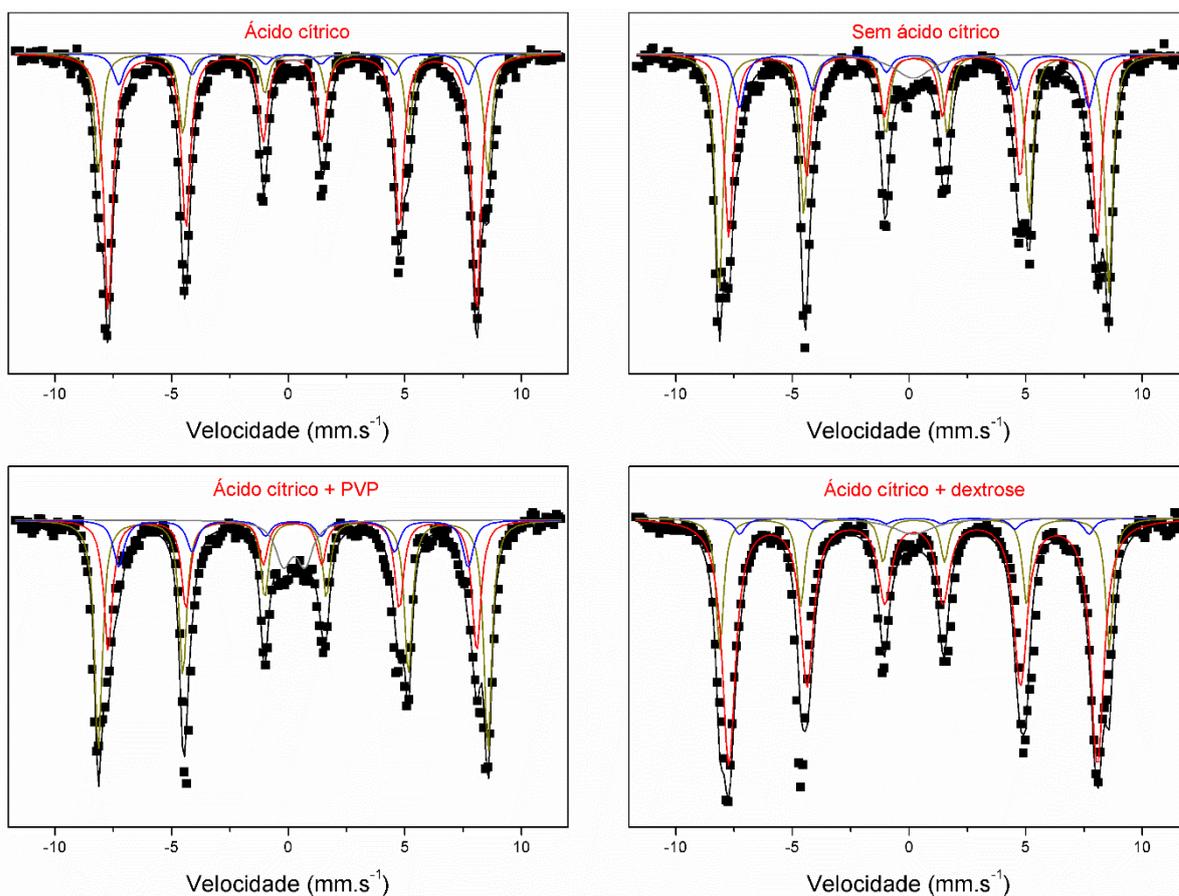


Figura 5.6. Espectros Mössbauer (^{57}Fe) das amostras tratadas termicamente a 850°C e preparadas a partir de soluções com diferentes aditivos. Quadrados indicam os pontos experimentais, enquanto a linha escura indica o resultado do procedimento de ajuste. Linhas coloridas indicam as contribuições dos diferentes sítios de ferro.

Tabela 5.2. Parâmetros utilizados no ajuste dos espectros Mössbauer (^{57}Fe) das amostras de ferrita analisadas. Fe_{Oh} – Ferro em posição octaédrica no espinélio; Fe_{Td} – ferro em posição tetraédrica no espinélio; $\text{Fe}/\text{Fe}_2\text{O}_3$ – ferro em hematita; Fe-SP – ferro em partículas superparamagnéticas.

| Posição | B_{hf} (T) | EQ (mm.s^{-1}) | δ (mm.s^{-1}) |
|-----------------------------------|---------------------|---------------------------|---------------------------------|
| Fe_{Oh} | 49,0 | 0,11 | 0,18 |
| Fe_{Td} | 46,5 | 0,11 | 0,22 |
| $\text{Fe}/\text{Fe}_2\text{O}_3$ | 51,8 | 0,01 | 0,26 |
| Fe-SP | 0 | 0,05 | 0,16 |

Tabela 5.3. Ocupação dos quatro sítios em diferentes ambientes de ferro obtida a partir de ajuste numérico dos espectros Mössbauer (^{57}Fe) das quatro amostras sintetizadas, bem como seus graus de inversão calculado para os átomos de ferro. Fe_{Oh} – ferro em posição octaédrica no espinélio; Fe_{Td} – ferro em posição tetraédrica no espinélio; $\text{Fe}/\text{Fe}_2\text{O}_3$ – ferro em hematita; Fe-SP – ferro em partículas superparamagnéticas.

| Amostra | Fe_{Oh} | Fe_{Td} | $\text{Fe}/\text{Fe}_2\text{O}_3$ | Fe-SP | Inversão w |
|---------------------------------|---|---|---|--------------|--------------------------------|
| Sem ácido cítrico | 0,382 | 0,132 | 0,431 | 0,055 | 0,514 |
| Ácido cítrico | 0,634 | 0,091 | 0,255 | 0,020 | 0,251 |
| Ácido cítrico + PVP | 0,310 | 0,132 | 0,472 | 0,087 | 0,597 |
| Ácido cítrico + dextrose | 0,567 | 0,0624 | 0,333 | 0,038 | 0,198 |

O grau de inversão dos espinélios – definido como w em $\text{A}_{1-w}\text{B}_w(\text{A}_w\text{B}_{2-w})\text{O}_4$ – apresentou uma forte dependência da composição da solução precursora. Amostras com menor formação de fase secundária – as preparadas com ácido cítrico e ácido cítrico + dextrose – mostram uma elevada tendência à formação de configurações de espinélio normal, i.e., seus valores de inversão são próximos a zero. Por outro lado, as outras amostras (sem ácido cítrico e ácido cítrico + PVP) exibem alta fração hematítica e um grau de inversão mais misto.

A fração de ferro presente em hematita (de 25,5 a 47,2 %) é mais elevada do que se poderia esperar a partir de uma inspeção inicial dos difratogramas das amostras (Figura 5.1 e Figura 5.3). Tal quantidade é inesperada frente ao fato de que os cátions componentes foram adicionados à solução inicial de maneira estequiométrica para a formação de CoFe_2O_4 . Dois possíveis cenários explicariam uma formação tão pronunciada de Fe_2O_3 . Hematita pode estar se formando junto a óxidos de cobalto, mantendo a estequiometria original da ferrita de cobalto. Entretanto, mesmo na mistura com a maior fração hematítica, nenhuma reflexão relacionada a óxidos de cobalto pode ser observada nos difratogramas. Além disso, os resultados de DRX não indicam a presença de material amorfo ou pouco cristalino que poderia contabilizar a fração faltante de cobalto.

Por outro lado, as condições de síntese podem ter levado à formação de ferritas subestequiométricas, com quantidade de vacâncias nos sítios de ferro proporcional à

fração de hematita formada. Tais ferritas empobrecidas em ferro explicariam os resultados observados em espectroscopia Mössbauer e os difratogramas das amostras. Para a manutenção da neutralidade elétrica, as vacâncias de ferro devem vir acompanhadas da diminuição da quantidade de oxigênio no composto. A Tabela 5.4 exibe a fórmula química destes materiais subestequiométricos calculada a partir dos dados de espectroscopia Mössbauer.

Tabela 5.4. Fórmula química das ferritas (CoFe_xO_y) preparadas sob as condições em estudo. Valores calculados a partir de dados de espectroscopia Mössbauer. O índice x denota o número de átomos de ferro na fórmula química reduzida, enquanto y indica o oxigênio necessário para a manutenção da neutralidade elétrica.

| Amostra | x | y | Fórmula |
|-------------------------------------|-----------------------|-----------------------|-------------------------------------|
| Sem ácido cítrico | 1,09 | 2,63 | $\text{CoFe}_{1,09}\text{O}_{2,63}$ |
| Ácido cítrico | 1,48 | 3,22 | $\text{CoFe}_{1,48}\text{O}_{3,22}$ |
| Ácido cítrico + PVP | 0,97 | 2,45 | $\text{CoFe}_{0,97}\text{O}_{2,45}$ |
| Ácido cítrico + dextrose | 1,31 | 2,96 | $\text{CoFe}_{1,31}\text{O}_{2,96}$ |

Para confirmar a subestequiometria postulada a partir dos resultados anteriores, as amostras tratadas termicamente foram submetidas à caracterização por espectroscopia Raman.

5.1.6 Espectroscopia Raman

Os espectros Raman das amostras preparadas nas quatro condições encontram-se expostos na Figura 5.7.

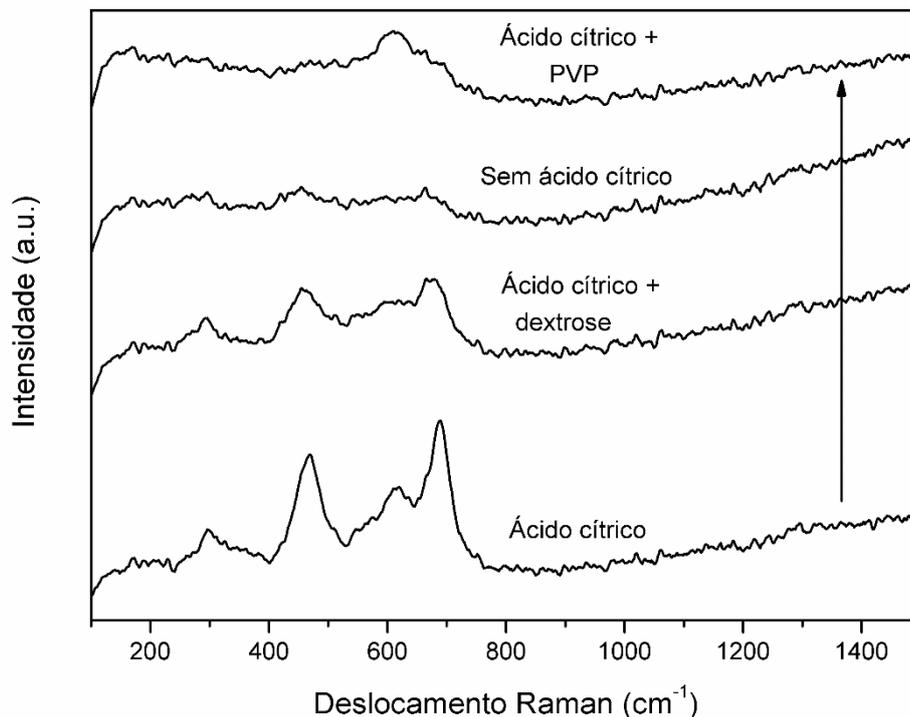


Figura 5.7. Espectros Raman com excitação em 532 nm das ferritas preparadas a partir de diferentes composições iniciais. A seta indica direção de diminuição de conteúdo de ferro, calculado a partir de dados de espectroscopia Mössbauer.

Dos 42 modos vibracionais apresentados pela ferrita de cobalto, apenas cinco são ativos em Raman: um modo A_{1g} , um E_g e três modos T_{2g} [106]. As bandas centradas em 109 e 306 cm^{-1} são atribuídas aos modos T_{2g} e E_g , respectivamente. O pico em 459 cm^{-1} está relacionado à vibração de Fe^{3+} e O^{2-} em sítios octaédricos. O duplete A_{1g} em 624 e 680 cm^{-1} , onde somente um modo seria esperado para compostos de alta simetria, surge devido a operações de redução de simetria [106].

Para a amostra preparada somente em presença do mineralizador, ou seja, a de estequiometria mais próxima a $CoFe_2O_4$, todos os fônons supracitados podem ser observados claramente no espectro Raman (Figura 5.7). Seguindo a direção da diminuição de fração férrica, a amostra preparada em presença de dextrose apresenta os mesmos modos vibracionais, porém com diminuição de intensidade e resolução. A amostra preparada na ausência de ácido cítrico, com um conteúdo de ferro de 1,09 por fórmula, também segue esta tendência. Os modos associados à ferrita de cobalto

estão praticamente ausentes neste espectro, indicando periodicidade insuficiente para a criação de fônons. Na amostra com a menor estequiometria (PVP, $x = 0,97$), nenhum fônon relacionado ao retículo de espinélio pode ser observado. Seu principal pico surge de partículas de Fe_2O_3 , indicando a extensão do processo de empobrecimento em ferro da ferrita original.

5.1.7 Parâmetros de rede das ferritas produzidas

Refinamentos dos parâmetros de rede foram realizados sobre os dados de difratometria de raios X obtidos para as ferritas produzidas a partir das quatro misturas reacionais. Como CoFe_2O_4 cristaliza num grupo cúbico, o parâmetro de rede a é o único que pode apresentar variação sem que as simetrias da célula sejam quebradas. Os valores deste parâmetro obtidos por meio do refinamento foram estudados em função da estequiometria do produto (obtida por meio dos espectros Mössbauer). Os resultados encontram-se expostos na Figura 5.8.

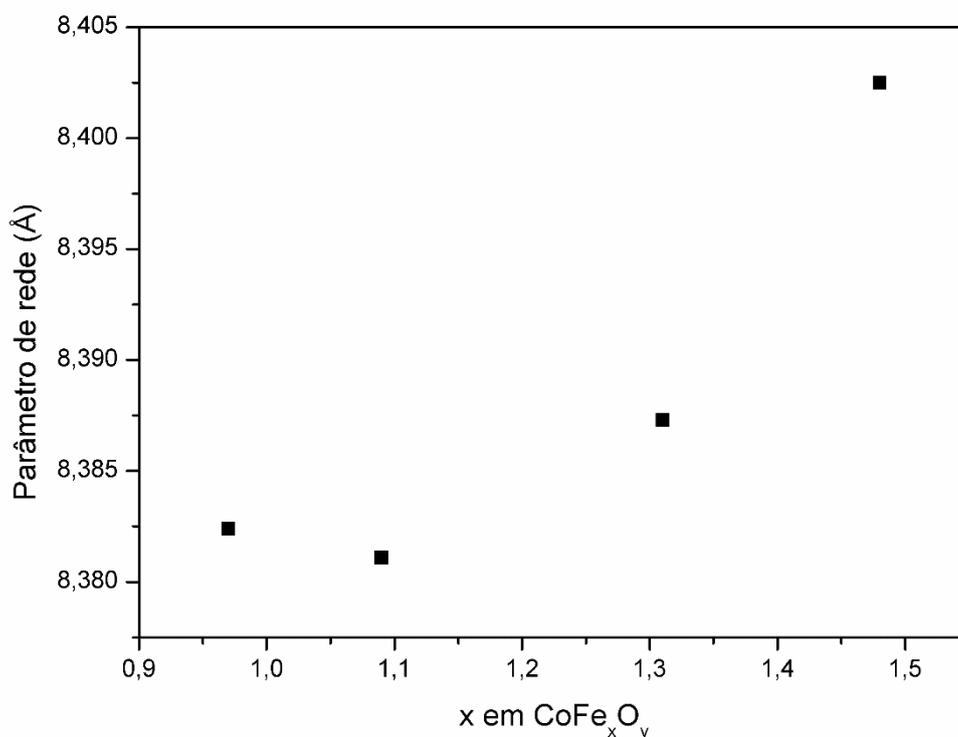


Figura 5.8. Variação do parâmetro de rede das ferritas em função da sua estequiometria calculada através de espectros Mössbauer.

Os parâmetros de rede podem ser diretamente relacionados à fração de átomos de ferro dentro da estrutura do espinélio e, logo, ao grau de subestequiometria da estrutura. Um menor conteúdo de ferro – e, conseqüentemente, uma menor fração de oxigênio – incorre numa contração da célula unitária do espinélio, dado que há uma menor ocupação de vários sítios do retículo. De fato, os parâmetros de rede seguem essa tendência. Amostras cujo espinélio tem menor conteúdo de ferro apresentam menores comprimentos de rede, indicando uma contração da célula unitária em resposta à menor ocupação dos sítios, corroborando a subestequiometria proposta para os espinélios sintetizados.

5.1.8 Relação subestequiometria e magnetismo

Para elucidar a influência da síntese sobre o ferrimagnetismo dos espinélios, as amostras foram submetidas à caracterização de propriedades magnéticas em um VSM (*Vibrating Sample Magnetometer*). Os resultados dos ensaios encontram-se resumidos na Tabela 5.5. A remanência das amostras foi corrigida em função da massa de ferrita presente em cada amostra, como calculado através da análise Mössbauer. Dado que o magnetismo da hematita é virtualmente desprezível quando comparado ao da ferrita de cobalto [174], tal pressuposto é justificado.

Tabela 5.5. Remanência total e corrigida para o conteúdo de espinélio, coercividade e *squareness* das ferritas obtidas através dos quatro métodos de síntese utilizados.

| Amostra | Mr (emu.g⁻¹) | Mr corrigido (emu.g⁻¹) | Hc (Oe) | S* |
|-------------------------------------|------------------------------------|--|----------------|-----------|
| Sem ácido cítrico | 13,12 | 29,99 | 2154,5 | 0,115 |
| Ácido cítrico | 21,67 | 45,62 | 1147,9 | 0,101 |
| Ácido cítrico + PVP | 11,14 | 26,27 | 1155,1 | 0,024 |
| Ácido cítrico + dextrose | 18,07 | 39,61 | 1206,0 | 0,286 |

A amostra preparada na ausência de ácido cítrico apresenta a maior coercividade entre as analisadas, de 2154,5 Oe. Valores dessa grandeza são

esperados de ferritas com alto grau de inversão. Na posição octaédrica, o íon Co^{2+} apresenta uma elevada anisotropia magnetocristalina. Logo, se assume que os espinélios com uma configuração mais próxima da inversa maximizam a coercividade apresentada macroscopicamente. Entretanto, a amostra preparada na ausência do mineralizador exibe uma configuração mista quase perfeita ($w = 0,51$, vide Tabela 5.3). Todavia, o grau de inversão calculado neste estudo somente leva em consideração a troca de posições dos átomos de ferro. Como demonstrado anteriormente, as ferritas deste estudo são fortemente empobrecidas em ferro; conseqüentemente, uma grande porção das posições disponíveis permanece desocupada. Além disso, as vacâncias de ferro em ferritas subestequiométricas costumam se localizar em posições octaédricas [175]. Os íons cobalto divalentes podem estar preenchendo estes sítios, o que se traduziria numa coercividade maximizada, como apresentado pela amostra preparada sem mineralizador. O menor tamanho de partícula observado nas imagens obtidas por MEV (Figura 5.2) também pode estar contribuindo para este caráter, embora em um menor grau.

Por outro lado, a remanência das amostras pode ser diretamente relacionada à quantidade de ferro nas ferritas sintetizadas. Como pode-se observar na Figura 5.9, a remanência corrigida das ferritas demonstra uma relação praticamente linear com a fração de ferro incorporada pelo espinélio. O aumento no conteúdo de Fe^{3+} , com um momento magnético muito superior ao do íon Co^{2+} , deveria se traduzir em um aumento de magnetismo remanente, ao menos se os graus de inversão permanecerem constantes. Além disso, ferritas são ferrimagnéticas, com os sub-reículos tetraédricos e octaédricos arranjados de maneira antiparalela. Portanto, em espinélios com configuração inversa, os momentos gerados por íons Fe^{3+} se cancelam e a única contribuição magnética deve surgir devido aos íons Co^{2+} . De fato, as menores remanências são exibidas pelas ferritas com maior grau de inversão (Tabela 5.3), enquanto as amostras com pronunciada tendência normal apresentam o maior magnetismo residual. A sinergia entre estes dois efeitos explica a tendência observada na Figura 5.9.

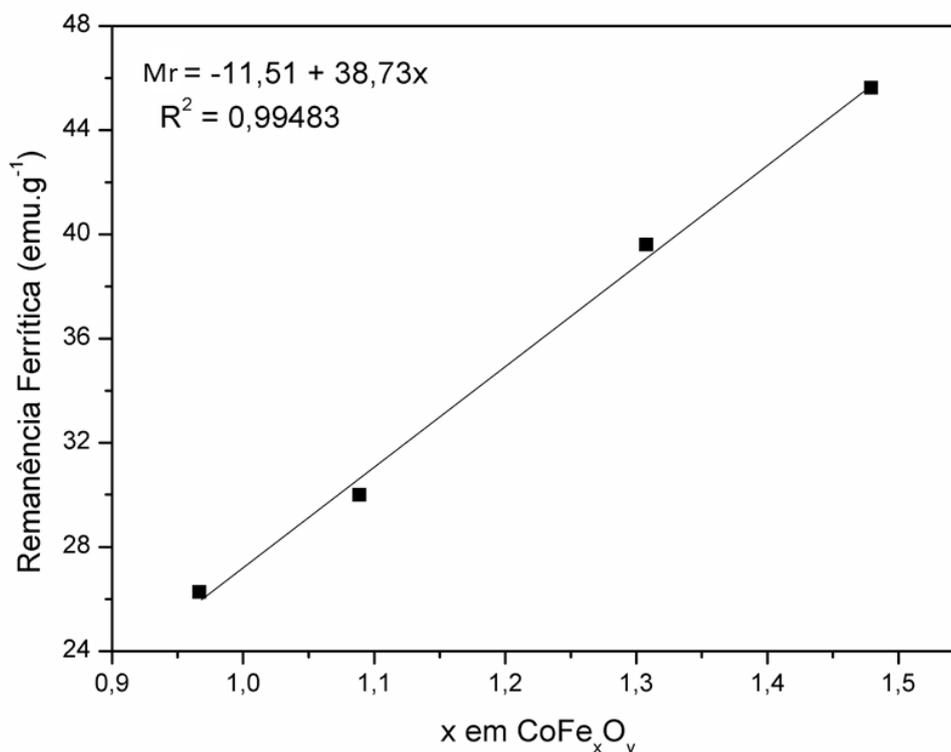


Figura 5.9. Remanência corrigida para a massa de ferrita em função da estequiometria obtida a partir de dados de espectroscopia Mössbauer. A reta indica o ajuste linear dos dados obtidos, com sua equação indicada no gráfico.

5.1.9 Epílogo do efeito dos aditivos

A escolha cuidadosa da mistura precursora abre a possibilidade de ajuste fino de ambas estequiometria e propriedades magnéticas do produto espinélio (Figura 5.10). A rota de síntese conduzida na ausência de mineralizador é idealmente apropriada para aplicações que requerem alta coercividade, como cabeças de gravação e isolamentos magnéticos [176]. Por outro lado, se um valor específico de remanência é requerido do material – para aplicação em dispositivos de memória, por exemplo –, a estequiometria do material pode ser ajustada via utilização de diferentes aditivos no intuito de cumprir as necessidades de tal aplicação.

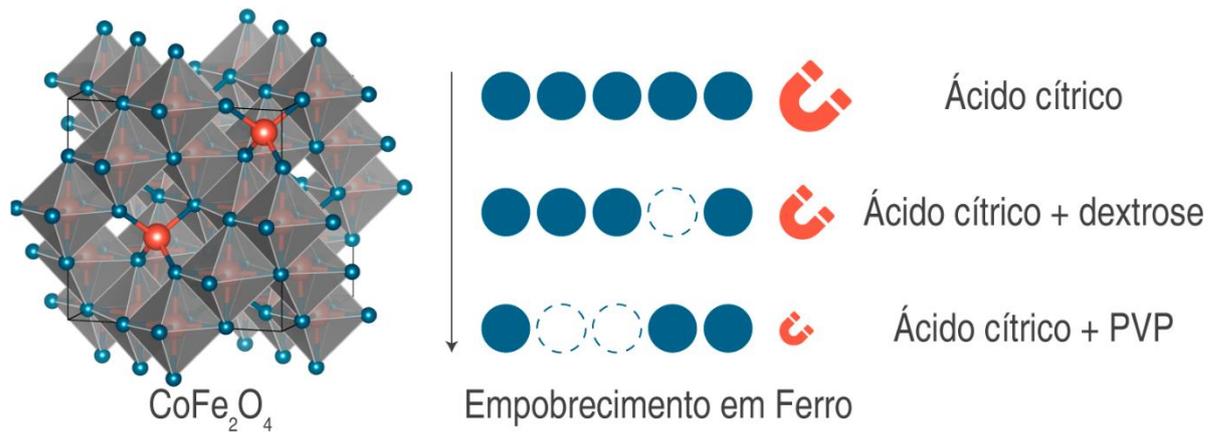


Figura 5.10. Representação esquemática do efeito dos aditivos sobre as propriedades magnéticas.

5.2 Controle das Propriedades Elétricas

Na seção anterior, concluiu-se que a síntese em presença de ácido cítrico equimolar foi a que resultou no ferrita mais estequiométrica. Utilizando-se desta reação como padrão para as seguintes variações, prosseguiu-se na tentativa de preparar nanopartículas de CoFe_2O_4 com estequiometria mais próxima da nominal.

Dada sua violência, a reação de autoignição da mistura citrato/nitrato é conhecidamente um fator de instabilidade no processo, onde o controle do processo é tomado por componentes cinéticos. Na composição selecionada (síntese somente na presença do mineralizador), tal reação se inicia em $360\text{ }^\circ\text{C}$. Logo, duas temperaturas de tratamento térmico foram selecionadas para estudo aprofundado nesta etapa: 200 e $300\text{ }^\circ\text{C}$. Tais temperaturas inferiores foram utilizadas no intuito de que o sistema seja controlado por fatores termodinâmicos, ou seja, evitando a formação de chama.

5.2.1 Seleção do tratamento térmico

Amostras de xerogel preparado na presença de ácido cítrico foram preparadas e tratadas termicamente a 200 e $300\text{ }^\circ\text{C}$ por 6 h . A Figura 5.11 mostra os espectros Raman das amostras obtidas. Como pode-se observar, nenhum modo vibracional pode ser observado na região de frequências em que os sinais da ferrita de cobalto eram esperados. Tal ausência é indicação de uma formação incompleta do material, ou de altos desvios da estequiometria. Portanto, o tempo de tratamento térmico sob ambas temperaturas foi aumentado para 20 h .

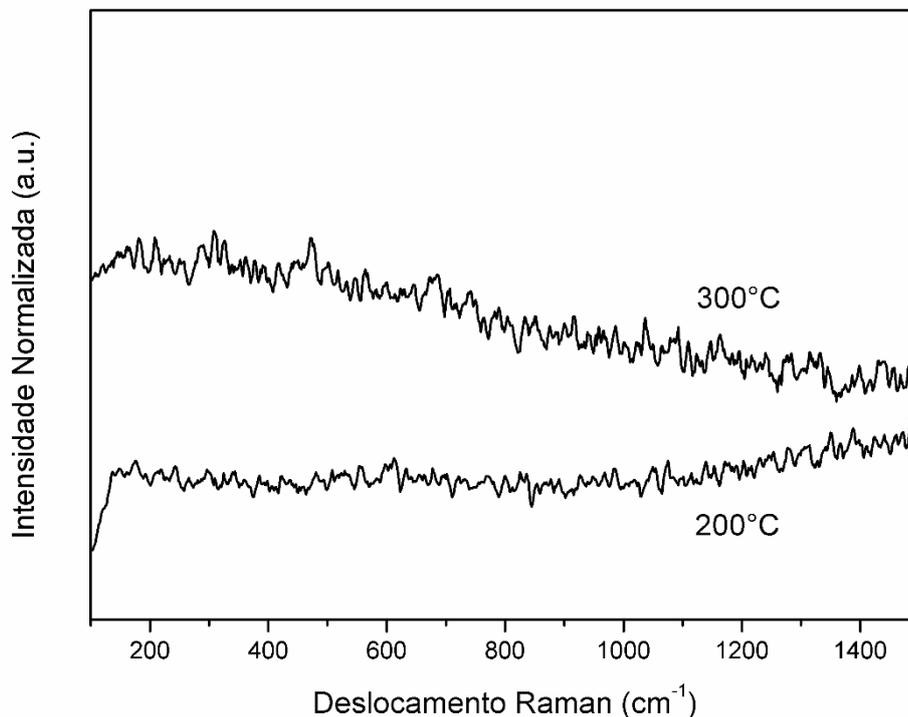


Figura 5.11. Espectros de deslocamento Raman das amostras preparadas em presença de ácido cítrico tratadas termicamente a 200 e 300 °C por 6 h.

O tempo de tratamento térmico foi aumentado para 20 h para garantir a completa decomposição dos precursores lábeis (nitrato e matéria orgânica) utilizados na preparação do gel, bem como uma melhor cristalinidade de ferrita. A Figura 5.12 exibe os espectros Raman das amostras obtidas.

Ambas amostras indicam a presença dos modos vibracionais esperados para a estrutura espinélio do CoFe_2O_4 . Entretanto, a amostra tratada a 300 °C apresenta melhor relação sinal/ruído e os modos encontram-se muito mais resolvidos. Esta é uma forte indicação de uma melhor estequiometria, como discutido na seção da seleção dos aditivos (Seção 5.1). Logo, a amostra preparada à maior temperatura e tratada por 20 h foi utilizada para o prosseguimento do estudo.

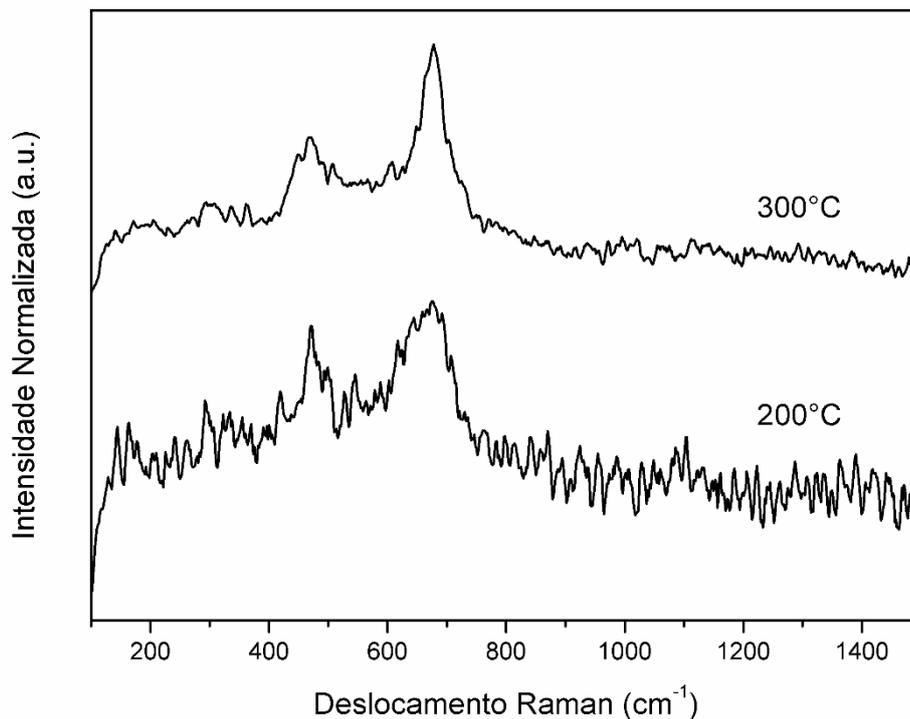


Figura 5.12. Espectros normalizados de deslocamento Raman das amostras preparadas em presença de ácido cítrico tratadas termicamente a 200 e 300 °C por 20 h.

5.2.2 Cristalinidade e fases presentes

A amostra tratada a 300 °C por 20 h foi submetida difratometria de raios X. A Figura 5.13 expõe os resultados obtidos. Somente reflexões relacionadas a CoFe_2O_4 podem ser observadas, todas indexadas ao grupo espacial $Fd\bar{3}m$, nº 227. Os sinais também exibem um alargamento pronunciado, possivelmente indicando tamanhos de cristalito da ordem de poucos nanômetros. O refinamento do difratograma resulta em um parâmetro de rede a de 8,38126(6) Å, ligeiramente maior do que o esperado do material *bulk*. O resultado possivelmente indica relaxação incompleta do retículo do óxido, como poderia se esperar de materiais obtidos de precursores géis queimados a temperaturas tão baixas. Todavia, apesar das condições brandas utilizadas no tratamento térmico do xerogel, um grau razoável de cristalinidade é observado. Uma estimativa para o limite inferior do tamanho médio de partícula via a aplicação da equação de Scherrer nos dados de difração resulta em um diâmetro médio de 8,94 nm para os cristalitos.

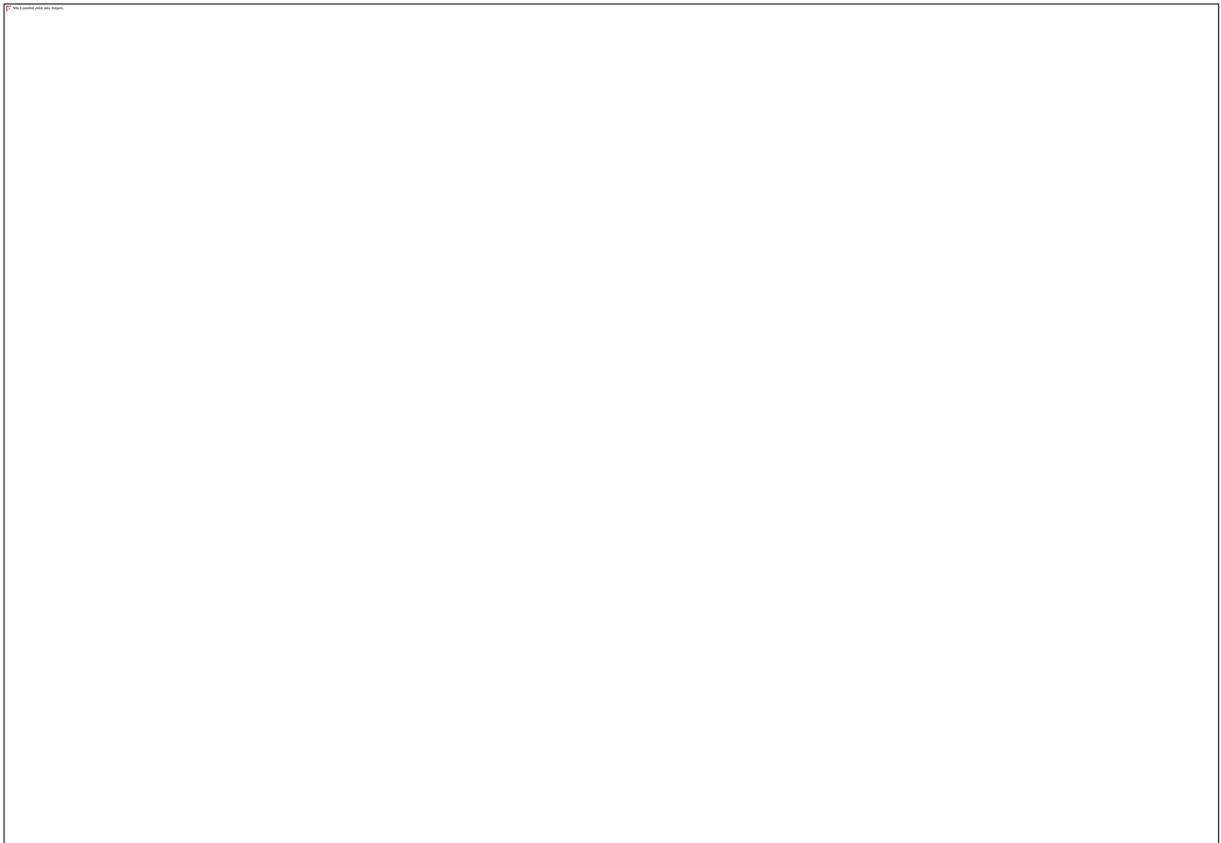


Figura 5.13. Difratoograma de raios X da amostra tratada termicamente a 300 °C por 20 h. Linhas verticais indicam as reflexões esperadas para CoFe_2O_4 (ICSD 001-1121), com seus respectivos índices indicados entre parênteses.

5.2.3 Morfologia das nanopartículas

A amostra foi submetida a ensaios de adsorção de nitrogênio. A análise das isotermas através do modelo BET resulta em uma área superficial de $71,5 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$. Tal valor é relativamente alto para nanopartículas magnéticas, nas quais um alto grau de agregação não pode ser evitado sem a ausência de separadores. Considerando-se que o material fosse composto de partículas esféricas uniformes e isoladas e que a densidade do composto fosse a mesma que a do material puro, a área específica resulta em um limite superior para o tamanho médio de agregado de 15,8 nm para a amostra pura.

Imagens de microscopia eletrônica de transmissão (MET) da amostra (Figura 5.14) revelam o tamanho diminuto das partículas de ferrita de cobalto obtidas, da ordem de 10 nanômetros. Tal valor vai ao encontro dos valores estimados por DRX (equação de Scherrer) e pelas isotermas de adsorção. Além disso, as imagens

indicam um alto grau de aglomeração, provavelmente causado pela interação magnética entre as partículas somada à contribuição de forças de van der Waals no sentido da diminuição da superfície exposta. Os planos atômicos se encontram bem definidos, como pode-se observar na Figura 5.14b. Os espaços interplanares relacionados aos planos cristalinos (311), (220) e (111) podem ser claramente identificados, indicando que, apesar das condições brandas de tratamento térmico do xerogel precursor, nanopartículas de CoFe_2O_4 com um alto grau de cristalinidade foram produzidas. O mesmo caráter pode ser observado no padrão de difração de elétrons da área selecionada (SAED), que apresenta várias reflexões esperadas, indexadas ao grupo espacial $Fd\bar{3}m$ da ferrita de cobalto.

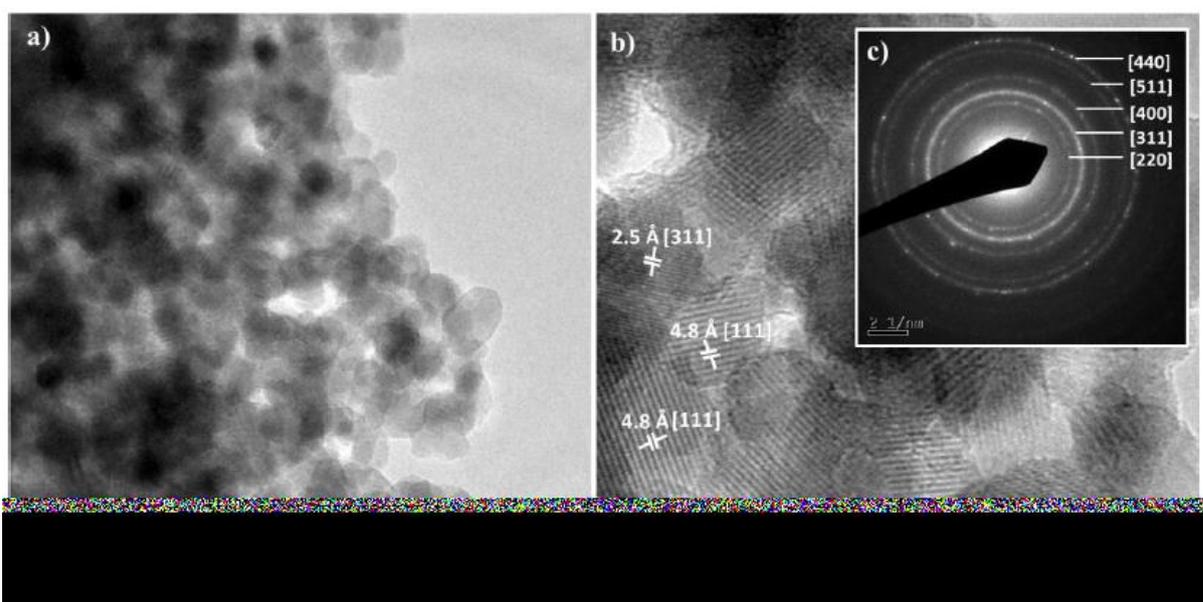


Figura 5.14. a) Imagem de MET das partículas tratadas a 300 °C. b) Distâncias interplanares selecionadas identificadas em imagem de MET destas partículas. c) Padrão SAED da mesma região, consistindo de anéis policristalinos mostrando as reflexões esperadas, indexadas à ferrita de cobalto ($Fd\bar{3}m$).

5.2.4 Espectros Mössbauer das nanopartículas

No intuito de analisar as posições ocupadas pelo ferro dentro da estrutura do espinélio, a amostra preparada com mineralizador e tratada a 300 °C foi submetida a espectroscopia Mössbauer. O espectro obtido está disposto na Figura 5.15.

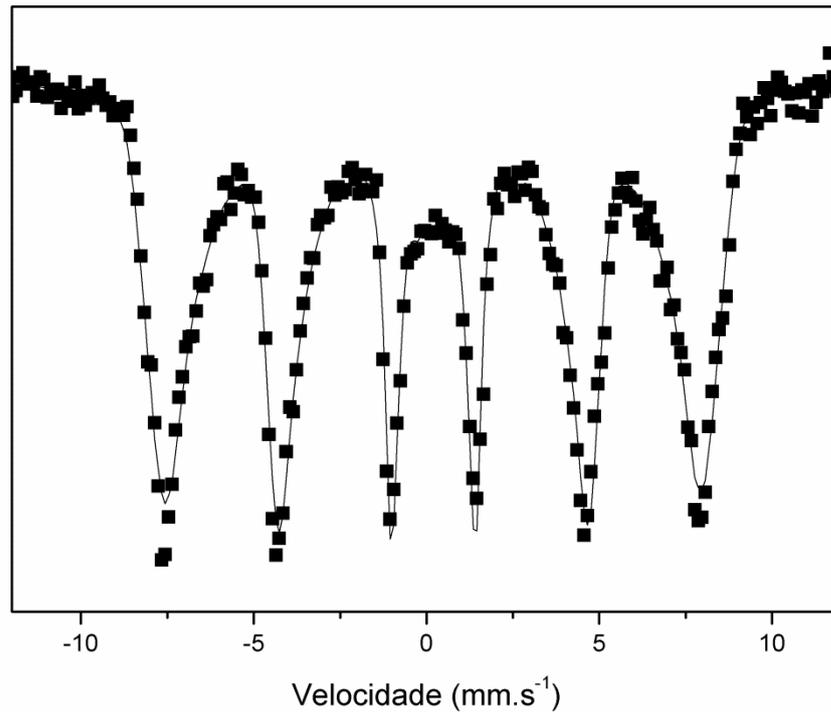


Figura 5.15. Espectro Mössbauer das nanopartículas de CoFe_2O_4 obtidas através do tratamento a $300\text{ }^\circ\text{C}$. A linha sólida corresponde ao ajuste teórico.

À primeira vista, constata-se a intensidade similar dos vários sinais. Tal fenômeno indica que os átomos de ferro não estão alocados em dois sítios específicos – octaédrico e tetraédrico, como seria de se esperar para ferritas de cobalto comuns. O ajuste de espectro com a utilização destas duas posições não converge para resultados razoáveis. Em vez disso, a utilização de uma distribuição de ambientes de ferro resulta em um bom ajuste. A população assim obtida de átomos do metal em cada valor de campo está exposta na Figura 5.16. Nenhum modelo específico de distribuição de cátions foi utilizado no ajuste dos valores experimentais [177].

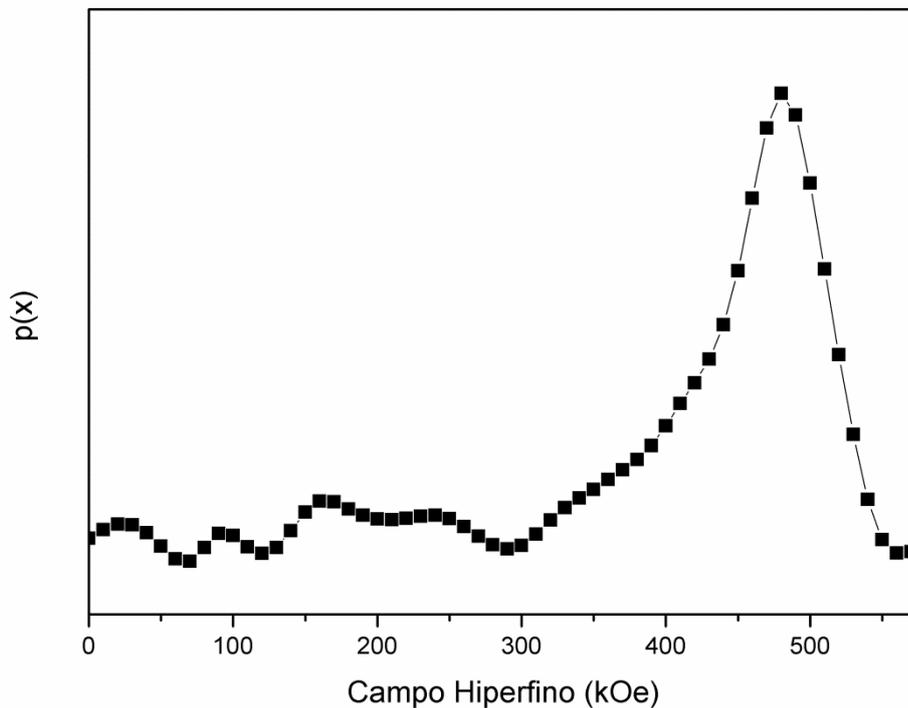


Figura 5.16. Distribuição de campo hiperfino dos átomos de ferro na estrutura do espinélio. O eixo vertical indica a fração percentual de átomos de ferro em cada ambiente. Os valores foram obtidos a partir do melhor ajuste do espectro de Mössbauer (^{57}Fe) das nanopartículas de CoFe_2O_4 sintetizadas.

A presença de uma distribuição de campos hiperfinos pode facilmente ser explicada pelas condições suaves durante a síntese. Energia térmica insuficiente no sistema pode ter impedido a relaxação da estrutura na direção de seu ponto de estabilidade termodinâmica. Mesmo assim, o aporte térmico foi suficiente para a formação de um material altamente cristalino.

Os sítios intersticiais criados sob tais condições não são periodicamente equivalentes, como esperado de uma ferrita de cobalto *bulk*. Os vários ambientes individuais gerados em tais circunstâncias refletem-se em várias possibilidades de campo hiperfino, como observado no ajuste do espectro Mössbauer da amostra. Em vez de dois picos claramente definidos para as posições octaédricas e tetraédricas do espinélio, o material apresenta certa distribuição ao redor dos valores esperados. A elevada fração de átomos superficiais também pode ter contribuído para este fenômeno. Átomos superficiais não estão sob influência das vizinhanças de todas as

direções. Tal anisotropia leva a alterações no campo hiperfino desenvolvido na interface.

A maioria dos átomos de ferro está concentrada ao redor de um valor de 485 kOe, valor associado ao sítio octaédrico de CoFe_2O_4 . Dado o campo hiperfino muito similar entre as duas posições e a ampla distribuição de valores, o grau de inversão não pode ser especificado com segurança. A posição tetraédrica em 460 kOe parece estar parcamente povoada por átomos de ferro, logo está preenchida por cobalto. Este arranjo estrutural (com cobalto no sítio A e íons férricos nas posições B da estrutura espinélio) é extremamente incomum para CoFe_2O_4 , que demonstra uma forte tendência a configurações inversas [134]. Todavia, o autor já reportou previamente caráter normal para sínteses semelhantes, mas sob condições muito mais extremas e produtos com tamanho de partícula muito maior [159].

Contudo, a conservação da estrutura cristalina – observada nos dados de DRX (Figura 5.13) e complementada em análises de MEV e SAED (Figura 5.14) – indica que a transposição de Fe^{3+} e Co^{2+} entre os sítios tetraédricos e octaédricos não afeta sensivelmente a estrutura cristalina. Co(II) e Fe(III) em sítios octaédricos apresentam o mesmo raio iônico de 0,65 Å, enquanto em tetraédricos estes ocupam raios de 0,57 e 0,49 Å, respectivamente [178,179]. De acordo com Goldschmidt, íons podem facilmente substituírem uns aos outros sem afetar o retículo cristalino se seus raios iônicos diferirem em menos de 15% [180].

5.2.5 Espectroscopia de Impedância

Na intenção de analisar a dinâmica de condução elétrica das partículas, estas foram analisadas através de espectroscopia de impedância entre as temperaturas de 50 e 200 °C. Utilizou-se essa faixa de temperaturas para não perturbar as estruturas formadas pelo tratamento térmico (300 °C).

5.2.5.1 Diagramas de Nyquist

Dentre os vários possíveis modos de análise de dados de impedância, geralmente o modo inicial de estudos elétricos é a análise das curvas de Nyquist. A Figura 5.17 expõe os gráficos de Nyquist ($-Z''$ versus Z') obtidos para as

nanopartículas de CoFe_2O_4 , enquanto a exibe a Figura 5.18 ampliação da figura anterior para melhor visualização das regiões de menor impedância.

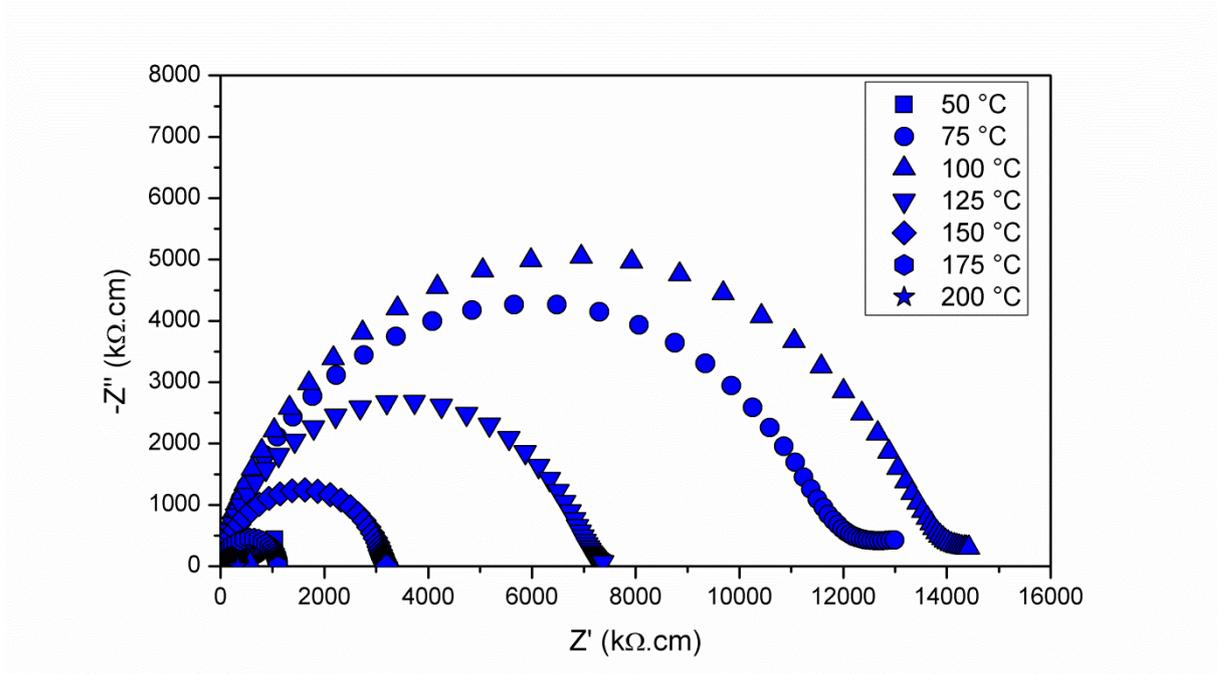


Figura 5.17. Diagramas de Nyquist das nanopartículas de CoFe_2O_4 obtidas de xerogel preparado em presença de mineralizador e tratadas termicamente a 300 °C.

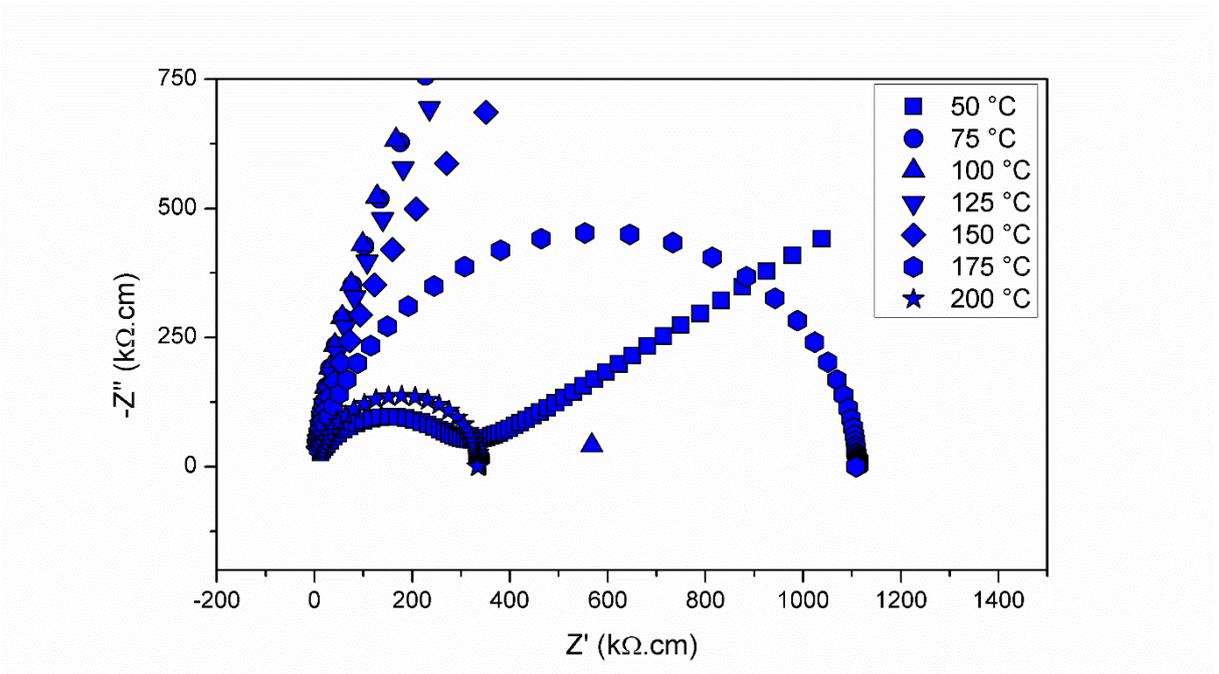


Figura 5.18. Ampliação do Diagrama de Nyquist anterior nos pontos de menor impedância.

As amostras demonstram um único semicírculo discernível em todas as temperaturas estudadas. Começando em 50 °C, a impedância medida (i.e., o tamanho dos arcos) aumenta rapidamente até 100 °C. Um decréscimo no raio dos semiarcos é observado com posteriores aumentos de temperatura. De acordo com os dados observados, o material apresenta um comportamento inicial metálico nos limites inferiores da faixa de temperatura. Em outras palavras, um aumento de resistividade é observado com incrementos de temperatura, resposta característica de materiais metálicos, onde o aumento de energia do sistema causa o espalhamento dos elétrons deslocalizados. Tal comportamento é altamente inesperado de partículas de CoFe_2O_4 a temperaturas tão baixas.

Uma transição começa a ocorrer entre 75 e 100 °C, a partir da qual a impedância do material começa a diminuir marcadamente com incrementos na energia térmica do sistema. Nestas temperaturas, as partículas demonstram um comportamento térmico de semicondutores ou isolantes. Nestas categorias de materiais, incrementos de temperatura causam a geração de um maior número de portadores de carga, com o conseqüente aumento na condutividade do material [25].

O único semiarco observado indica controle de condução eletrônica exercido por uma única fração volumétrica do material. Como resultado do tamanho diminuto das partículas, espera-se que os contornos de grão, com uma alta concentração de defeitos e átomos não-ligados, deve ser o maior contribuinte para a condutividade da ferrita. Espectros Mössbauer também indicam que uma grande parte do material se encontra em regiões que não estão relaxadas estruturalmente, como esperado de regiões interfaciais. Valores de capacitância extraídos do gráfico – numa faixa entre 4,0 e 5,5 pF corroboram o postulado de que o semicírculo representa o comportamento elétrico superficial. De acordo com Irvine [181], valores de capacitância nessa ordem de grandeza representam regiões com fração volumétrica dominante. No caso de partículas tão pequenas, tal região é representada pelos contornos de grão.

A partir da equação de Arrhenius (Equação 4.4), calculou-se uma energia de ativação para o transporte na região semicondutora equivalente a 0,286 eV, valor muito semelhante aos usualmente encontrados em literatura [182]. Como esperado, a região metálica apresenta ativação negativa, i.e., o processo foi termicamente

impedido. A existência de apenas dois pontos claramente nesta região torna o cálculo da energia de ativação do processo estatisticamente insignificante.

Para uma análise mais aprofundada do processo, seguiu-se uma análise das frequências de relaxação do sistema.

5.2.5.2 *Mecanismos de relaxação*

A dependência da frequência da corrente alternada com a parte imaginária da impedância encontra-se exposta na Figura 5.19. Através desta análise pode-se observar mais claramente a transição metal-isolante demonstrada pelo material.

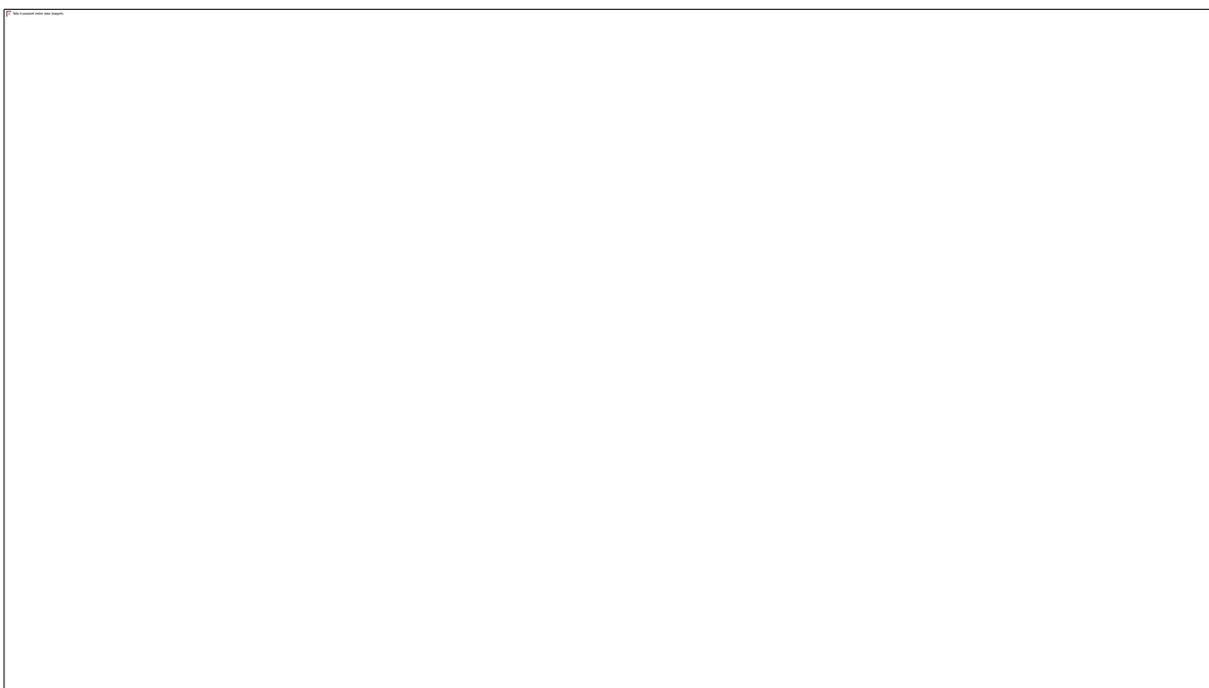


Figura 5.19. Gráfico log-log da parte imaginária da impedância em função da frequência da variação de sinal da voltagem. Resultados obtidos para a amostra de CoFe_2O_4 obtida a partir de um xerogel contendo mineralizador e tratado termicamente a $300\text{ }^\circ\text{C}$.

Na curva obtida a $50\text{ }^\circ\text{C}$, nenhum pico de relaxação pode ser observado em frequências altas. Uma possível relaxação em frequências muito baixas (domínio de corrente contínua) pode ser inferida. Tal fenômeno provavelmente advém do caráter metálico da amostra, para o qual a análise por espectroscopia de impedância não seria apropriada. A $75\text{ }^\circ\text{C}$, o início de um processo de relaxação pode ser observado

em aproximadamente 1 kHz, enquanto os valores de $-Z''$ permanecem virtualmente inalterados na região de baixas frequências. Sob maior aporte térmico, a parte imaginária da impedância diminui logarithmicamente na região de baixas frequências. Simultaneamente, o nascente pico de relaxação nas altas frequências se desloca para valores mais altos, indicando que o processo representado é dependente da temperatura.

Para uma melhor compreensão de tal dependência, uma análise do comportamento térmico das partículas tratadas a 300 °C foi conduzida.

5.2.6 Análise térmica das nanopartículas de CoFe_2O_4

O comportamento térmico das nanopartículas foi analisado em atmosfera inerte de nitrogênio, para evitar que possíveis reações indesejadas de resíduos dos precursores mascarassem os resultados obtidos. A Figura 5.20 exhibe as curvas de DSC e TG das nanopartículas após tratamento térmico.

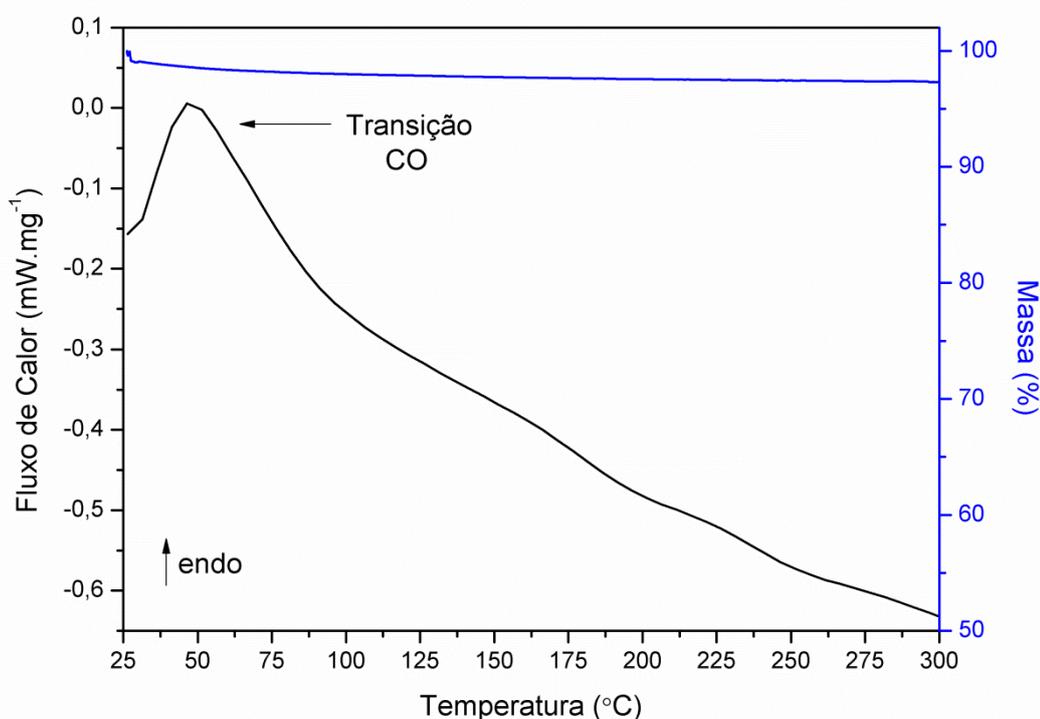


Figura 5.20. Análises de DSC e TGA das nanopartículas de CoFe_2O_4 . Setas indicam a direção endotérmica e o início da transição de ordenamento de carga.

A curva de calorimetria diferencial (DSC) apresenta um evento endotérmico centrado em 53 °C, coincidente com a faixa de temperaturas onde a anomalia no comportamento elétrico se inicia. A termogravimetria (TG) revela que este evento endotérmico não é acompanhado de perda de massa pronunciada. Portanto, uma possível decomposição de precursores pode ser descartada como origem do sinal. Além disso, a temperatura em que o pico é observado é muito mais baixa que a utilizada no tratamento do xerogel, também afastando a possibilidade de reação de resíduos de precursores.

Uma transformação endotérmica sob tais condições deve vir acompanhada de um aumento na entropia do sistema, dada a necessidade de diminuição de energia livre de Gibbs no decorrer da transição espontânea (Equação 5.7).

$$\Delta S = \frac{\Delta H - \Delta G}{T} \quad (\text{Equação 5.7})$$

Logo, o evento observado em DSC deve ser proveniente da movimentação de cátions entre os sítios intersticiais do sub-retículo aniônico; em outras palavras, da transposição de íons ferro e cobalto. Tal mobilidade entre sítios octaédricos e tetraédricos é amplamente reportada na literatura, mesmo para temperaturas próximas à ambiente [183]. Um aumento no aporte de energia térmica pode estar levando a uma transição de Verwey, também conhecida como transição de ordenamento de cargas (*CO*, *charge ordering*) [69].

As transições de Verwey mais típicas são justamente as de ferritas magnéticas, que exibem uma descontinuidade súbita em várias propriedades com aumentos (ou diminuições) de temperatura. Apesar de quase um século de estudos, o mecanismo de tal transição ainda não é bem compreendido e é fruto de grandes discussões entre os estudiosos. O mecanismo mais aceito é o de um ordenamento de cargas nos sítios octaédricos de sistemas com elétrons fortemente correlacionados [75]. Uma randomização súbita das cargas no sub-retículo octaédrico através da criação de defeitos anti-sítio (a transposição de Co^{2+} por Fe^{3+}) se traduz em um aumento no grau de inversão da estrutura. Apesar da pouca compreensão do processo em curso,

transições metal-isolante em materiais ferríticos geralmente são atribuídas a processos de Verwey.

5.2.7 Interações eletrônicas no retículo

De acordo com Goodenough [184], interações cátion-cátion favoráveis entre os átomos no interstício octaédrico podem gerar uma sobreposição das funções de onda d dos cátions, caso certas condições sejam satisfeitas. Na estrutura do espinélio, ambas interações cátion-ânion-cátion (c-a-c) e cátion-cátion (c-c), podem estar presentes. Transferências eletrônicas através de um ânion intermediário – no caso da ferrita de cobalto, o íon O^{2-} – tornam o material semicondutor ou isolante. Por outro lado, fortes interações cátion-cátion levam à expressão de um caráter metálico. A presença de metais com uma configuração eletrônica $3d^m$ (com $m \leq 5$) ocupando sítios octaédricos que compartilhem faces ou arestas pode levar a uma situação em que o elétron não está fortemente ligado a um átomo. Em vez disso, tal elétron encontra-se deslocalizado. A proximidade dos cátions cria uma sobreposição de seus orbitais d , o que permite que o elétron viaje desimpedido através do retículo. Para este modo de condução, o aumento da distância entre cátions cria uma transição abrupta, dada a pobre interação dos orbitais d vizinhos. Logo, um limite térmico também é observado para interações c-c.

O caráter metálico das nanopartículas de $CoFe_2O_4$ pode então ser relacionado às posições ocupadas pelos átomos de ferro na estrutura do espinélio, como observado via espectroscopia Mössbauer. Ferrita de cobalto *bulk* apresenta um arranjo de espinélio inverso, i.e., $Fe^{3+}(Co^{2+}Fe^{3+})O_4$. Nesta configuração, as interações dominantes nos sítios B octaédricos são $Co^{2+}-O^{2-}-Fe^{3+}$ e $Co^{2+}-O^{2-}-Co^{2+}$, que são muito mais fortes que a interação c-c presente, já que o íon Co^{2+} apresenta configuração $3d^7$, não satisfazendo a condição de Goodenough. Logo, a temperatura ambiente, o material *bulk* apresenta um comportamento térmico de semicondutor; sua condutividade aumenta com aumentos de temperatura.

Entretanto, neste estudo, as condições de síntese colocam a maioria dos átomos de Fe(III) em sítios octaédricos que compartilham arestas. O oposto acontece naturalmente na ferrita de cobalto, na qual metade desses sítios é ocupada por Co^{2+} , com os íons ferro remanescentes povoando as posições tetraédricas. Como explicado acima, a configuração atômica das nanopartículas deveria originar uma interação c-c

de longo alcance entre os átomos do sub-retículo octaédrico. Os elétrons deslocalizados podem viajar pelo material encontrando resistência mínima, dando origem ao comportamento metálico exibido pelas amostras. Com o aumento de temperatura, vibrações térmicas aumentam. Logo, a possibilidade de transporte eletrônico desimpedido diminui. Além disso, a criação de defeitos anti-sítio – como indicado pela análise térmica – também age no sentido de diminuir o número de caminhos octaédricos possíveis através dos orbitais d do íon ferro. Ambos processos resultam em uma diminuição geral na condutividade ao longo de aumentos de temperatura, como observado macroscopicamente para as nanopartículas sintetizadas.

Tal comportamento, entretanto, só é observado nas temperaturas mais baixas analisadas. Com maior aporte térmico, verifica-se uma transição metal-isolante.

5.2.8 Estudo da região semicondutora

Em temperaturas mais altas, o caráter metálico é suplantado por um comportamento térmico semicondutor; uma transição metal-isolante ocorre no material. Para elucidar o mecanismo que dá origem a esse fenômeno, os resultados de impedância foram analisados por meio da lei de potência de Jonscher [185]:

$$\sigma_{ac}(\omega) = \sigma_{dc} + C\omega^s \quad (\text{Equação 5.8})$$

onde

σ_{ac} é a condutividade em corrente alternada;

ω é a frequência;

σ_{dc} é a condutividade em corrente contínua;

C é um fator pré-exponencial; e

s é o parâmetro de potência.

O parâmetro de potência apresentado representa a influência da frequência na condutividade observada em corrente alternada. Logo, este parâmetro produz uma boa representação da interação do retículo com as cargas por ele transportadas.

A variação do parâmetro de potência s com a temperatura define qual dos vários mecanismos de condução é dominante em semicondutores. Se o parâmetro é completamente independente da energia térmica do sistema, tunelamento quântico é o mecanismo dominante esperado [186]. Uma diminuição de s com o aumento de temperatura indica o modelo de salto de barreiras correlacionadas (*correlated barrier hopping*, CBH) [187]. Uma relação oposta, i.e., aumento de s com acréscimos de temperatura, indica condução por polarons[§] pequenos (*small polaron conduction*). Outro possível comportamento para o parâmetro de potência é um decréscimo inicial sob aquecimento, seguido de aumentos com o aumento de energia térmica. Esse tipo de resposta é típico do modelo de tunelamento por sobreposição de polarons grandes (*overlapping large polaron tunneling*, OLPT). Este mecanismo foi proposto por Long [186] e engloba condução via mudanças na polarização do retículo deformado. Essa excitação é chamada de polaron dielétrico ou grande e se estende por várias distâncias interatômicas, dado o longo alcance da interação de Coulomb envolvida. Quando duas dessas entidades se sobrepõem, a energia de ativação associada à transferência de partículas é drasticamente diminuída. A relação no modelo OLPT entre o parâmetro de potência s e a temperatura está exposta na Equação 5.9 [188].

$$s = 1 - \frac{8\alpha R_W + \frac{6W_{H0}r_p}{R_W k_B T}}{\left(2\alpha R_W + \frac{W_{H0}r_p}{R_W k_B T}\right)^2} \quad (\text{Equação 5.9})$$

Onde

α é o alcance espacial do polaron;

R_W é a distância de tunelamento;

W_{H0} é associada à energia de ativação;

r_p é o raio do polaron;

k_B é a constante de Boltzmann; e

T é a temperatura.

[§] Polarons são quasipartículas utilizadas na compreensão da interação entre elétrons e átomos num sólido. Podem ser entendidos como uma carga rodeada por uma nuvem de fônons.

A Figura 5.21 exibe o parâmetro de potência s encontrado para cada uma das diferentes temperaturas analisadas.

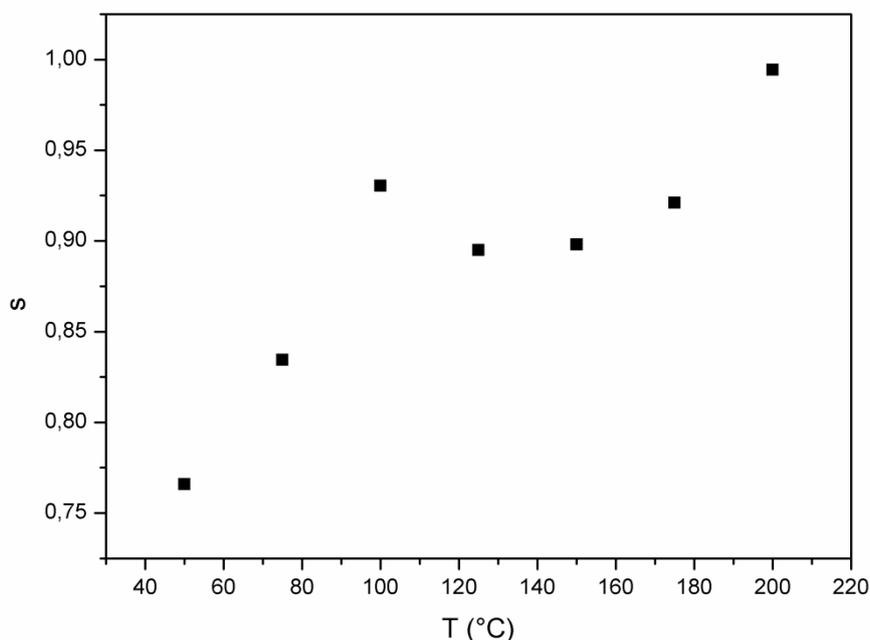


Figura 5.21. Variação do parâmetro de potência s em função da temperatura. Valores calculados através da análise das curvas de impedância das nanopartículas preparadas.

Os dois pontos na região de baixas temperaturas estão relacionados ao comportamento metálico e, portanto, não se aplicam a esta análise. Inicialmente, uma diminuição de s com a temperatura pode ser observada. Entretanto, com incrementos de temperatura, a curva se inclina para cima e alcança valores próximos aos da unidade a 200 °C. O comportamento observado pôde ser claramente relacionado ao modelo OLPT, que geralmente é descrito como o mecanismo de condução predominante em ferritas de cobalto semicondutoras. Esse é o modelo mais comumente utilizado para indicar o comportamento condutor de nanopartículas de CoFe_2O_4 . Logo, tal correlação indica que, após a transição endotérmica, as amostras preparadas exibem o caráter elétrico geralmente observado. Tal caráter está ligado a uma elevada inversão do espinélio, reforçando a tese de que uma transição de ordenamento de cargas ocorre no material.

5.2.9 Epílogo da seção

Nanopartículas de ferrita de cobalto com diâmetro médio de aproximadamente 10 nanômetros foram sintetizadas com sucesso através da síntese sol-gel com tratamento térmico brando. Uma tendência marcada a espinélios normais foi observada, o que é inesperado para CoFe_2O_4 . Estudos de impedância demonstraram que o material apresenta um comportamento metálico até a temperatura de 100°C , ponto onde uma transição metal isolante se completa. Acima desta temperatura, o material se comporta como isolante, abrindo novas possibilidades para sua utilização em novas aplicações avançadas. O estudo sugere que a alta concentração de íons ferro nas posições B permite a deslocalização dos elétrons sobre os sítios octaédricos da estrutura, gerando assim o caráter metálico. Em temperaturas superiores, o comportamento semicondutor segue o modelo OLPT, como observado a partir da relação entre o parâmetro de potência s e a condutividade em corrente alternada. O material produzido se mostra promissor para aplicações que necessitem de mudanças súbitas de comportamento elétrico, como sensores e filtros de onda.

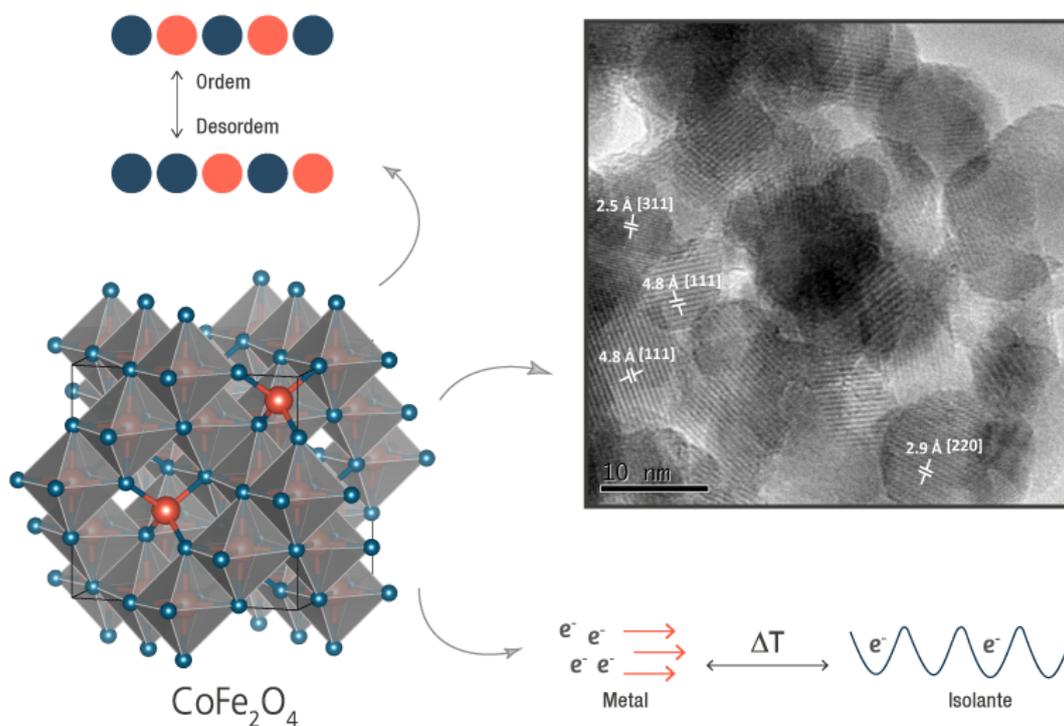


Figura 5.22. Representação esquemática dos resultados da seção.

6 CONCLUSÕES

De posse dos dados apresentados, uma série de conclusões pode ser inferidas a partir do presente estudo:

- O método sol-gel baseado nos citratos-nitratos foi utilizado com sucesso na síntese de partículas de ferrita de cobalto.

- Uma fase secundária de hematita foi observada para todas as amostras tratadas termicamente a 850°C.

- A subestequiometria das ferritas mostra grande dependência das condições oxidantes da mistura reacional, e conseqüentemente, dos aditivos utilizados.

- Um máximo de coercividade de 2154,5 Oe foi obtido na ausência de mineralizador, demonstrando a possível aplicação do método de síntese na produção de materiais de magnetismo duro.

- A remanência demonstrada pelas amostras foi proporcional à quantidade de ferro na fórmula reduzida da ferrita, possibilitando o fino ajuste da propriedade para aplicações que necessitem deste controle (e.g., memórias fixas).

- Nanopartículas de CoFe_2O_4 de aproximadamente 10 nanômetros de diâmetro também foram produzidas com sucesso através do método sol-gel com tratamento térmico brando.

- As nanopartículas apresentam forte tendência a espinélio normal, o que origina uma transição metal-isolante observada por volta de 75 °C.

- O comportamento metálico, inesperado para o material, advém da baixa inversão do material, possibilitando interações c-c de longo alcance.

- Acima da transição, o comportamento semiconductor é controlado pelo mecanismo OLPT.

- As nanopartículas são indicadas para futura utilização em aplicações que requeiram tal transformação súbita, como sensores e filtros de rede.

7 SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS

Baseando-se nos resultados obtidos, sugerimos as seguintes linhas de pesquisa:

- Observar o efeito do excesso de íons metálicos no grau de inversão de CoFe_2O_4 .

- Depositar as nanopartículas produzidas em forma de filmes e analisar se a transição elétrica é mantida em tal configuração, analisando sua futura aplicação em equipamentos eletrônicos.

- Produzir nanopartículas de espinélios análogos e analisar o comportamento magnético e elétrico dos materiais obtidos.

8 PUBLICAÇÕES RELEVANTES NO PERÍODO

- J. Venturini, D.H. Piva, J.B.M. da Cunha, C.P. Bergmann, Effect of the thermal treatment on the magnetic and structural properties of cobalt ferrite particles, *Ceram. Int.* 42 (2016) 15183–15188. doi:10.1016/j.ceramint.2016.06.120.
- J. Venturini, R.Y.S. Zampiva, S. Arcaro, C.P. Bergmann, Sol-gel Synthesis of Substoichiometric Cobalt Ferrite (CoFe₂O₄) Spinel: Influence of Additives on their Stoichiometry and Magnetic Properties, *Ceram. Int.* Aceito em abril de 2018.
- J. Venturini, R.Y.S. Zampiva, D.H. Piva, R.H. Piva, J.B.M. da Cunha, C.P. Bergmann, Conductivity Dynamics of Metallic-to-Insulator Transition near Room Temperature in Normal Spinel CoFe₂O₄ Nanoparticles. *J. Mater. Chem. C.* (2018). *In press* DOI: 10.1039/C8TC00099A.

REFERÊNCIAS

- [1] M.M. Waldrop, The chips are down for Moore's law, *Nature*. 530 (2016) 144–147.
- [2] F. Pulizzi, Spintronics, *Nat. Mater.* 11 (2012) 367.
- [3] N. Bar-Gill, L.M. Pham, A. Jarmola, D. Budker, R.L. Walsworth, Solid-state electronic spin coherence time approaching one second, *Nat. Commun.* 4 (2013).
- [4] P.A. Grünberg, Nobel lecture: From spin waves to giant magnetoresistance and beyond: The 2007 Nobel Prize for Physics was shared by Albert Fert and Peter Grünberg. This paper is the text of the address given in conjunction with the award, *Rev. Mod. Phys.* 80 (2008) 1531–1540.
- [5] I. Conde-Leboran, D. Baldomir, C. Martinez-Boubeta, O. Chubykalo-Fesenko, M. Del Puerto Morales, G. Salas, D. Cabrera, J. Camarero, F.J. Teran, D. Serantes, A Single Picture Explains Diversity of Hyperthermia Response of Magnetic Nanoparticles, *J. Phys. Chem. C.* 119 (2015) 15698–15706.
- [6] C.S.S.R. Kumar, F. Mohammad, Magnetic nanomaterials for hyperthermia-based therapy and controlled drug delivery, *Adv. Drug Deliv. Rev.* 63 (2011) 789–808.
- [7] C. Brinker, G. Scherer, *Sol-Gel Science: The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing*, *Adv. Mater.* 3 (1990) 912.
- [8] M. Aparicio, A. Jitianu, L.C. Klein, *Sol-Gel Processing for Conventional and Alternative Energy*, (2012).
- [9] D. Levy, M. Zayat, *The Sol-Gel Handbook*, (2015).
- [10] R. Lambourne, Quarks, Leptons and the Big Bang, *Phys. Educ.* 33 (2009).
- [11] G.F. Giudice, *A Zeptospace Odyssey A Journey into the Physics of the LHC*, (2010).
- [12] K. Bethge, U.E. Schröder, *Elementarteilchen und ihre Wechselwirkungen: Eine Übersicht*, 3rd ed., (2006), Wiley-VCH, Berlin, .
- [13] P.A.M. Dirac, On the Annihilation of Electrons and Protons, *Math. Proc.*

- Cambridge Philos. Soc. 26 (1930) 361–375.
- [14] P.A.M. Dirac, A Theory of Electrons and Protons, Proc. R. Soc. A Math. Phys. Eng. Sci. 126 (1930) 360–365.
 - [15] D.J. Griffiths, Introduction to Quantum Mechanics, (2005).
 - [16] S. Elliott, The Physics and Chemistry of Solids, (1998).
 - [17] J.B. Goodenough, Magnetism and the Chemical Bond, XXXIII (2012) 81–87.
 - [18] J.B. Parkinson, D.J.J. Farnell, Quantum magnetism, Lect. Notes Phys. 816 (2010) 135–152.
 - [19] P.W. Anderson, Antiferromagnetism. Theory of superexchange interaction, Phys. Rev. 79 (1950) 350–356.
 - [20] P.W. Anderson, New approach to the theory of superexchange interactions, Phys. Rev. 115 (1959) 2–13.
 - [21] P.W. Anderson, H. Hasegawa, Considerations on double exchange, Phys. Rev. 100 (1955) 675–681.
 - [22] J. Stöhr, H.C. Siegmann, Magnetism: From fundamentals to nanoscale dynamics, (2006).
 - [23] C. Kittel, Introduction to Solid State Physics, (2010).
 - [24] H. Ibach, H. Lüth, Solid-state physics: An introduction to principles of materials science, (2010).
 - [25] W. Callister, D. Rethwisch, Materials science and engineering: an introduction, (2007).
 - [26] J. Bardeen, L. ~N. Cooper, J. ~R. Schrieffer, Kittel, Mermin, Ashcroft, S. Law, Solid State Physics, Technology. 108 (2003) 1175–1204.
 - [27] P. Mohn, Magnetism in the Solid State-An Introduction, (2006).
 - [28] K.J. Klabunde, R. Richards, Nanoscale Materials in Chemistry, (2001).
 - [29] N.W. Ashcroft, N.D. Mermin, Solid State Physics, Solid State Phys. 2 (1976) 848.
 - [30] L. Néel, Some new results on antiferromagnetism and ferromagnetism, Rev. Mod. Phys. 25 (1953) 58–63.
 - [31] B.D. Cullity, C.D. Graham, Ferrimagnetism, in: Introd. to Magn. Mater., pp. 175–

195.

- [32] M.L. Néel, Théorie du traînage magnétique des ferromagnétiques en grains fins avec application aux terres cuites, *Ann. Geophys.* 5 (1949) 99–136.
- [33] B.D. Cullity, C.D. Graham, Hard Magnetic Materials, in: *Introd. to Magn. Mater.*, : pp. 477–504.
- [34] R. Grössinger, P. Mohn, L. Ranno, T. Ohta, H.W. Weber, Soft and Hard Magnets, in: *Alloy Phys. A Compr. Ref.*, : pp. 861–885.
- [35] G. Herzer, Grain Size Dependence of Coercivity and Permeability in Nanocrystalline Ferromagnets, *IEEE Trans. Magn.* 26 (1990) 1397–1402.
- [36] M.S. Miller, F.E. Stageberg, Y.M. Chow, K. Rook, L.A. Heuer, Influence of rf magnetron sputtering conditions on the magnetic, crystalline, and electrical properties of thin nickel films, *J. Appl. Phys.* 75 (1994) 5779–5781.
- [37] G.P. Vasin, E.G. Povolotskii, Tempering of high-coercivity Alnico alloys, *Met. Sci. Heat Treat.* 12 (1970) 679–682.
- [38] G. Bai, R.W. Gao, Y. Sun, G.B. Han, B. Wang, Study of high-coercivity sintered NdFeB magnets, *J. Magn. Magn. Mater.* 308 (2007) 20–23.
- [39] Y. Liu, M.P. Dallimore, P.G. McCormick, T. Alonso, High coercivity SmCo₅ synthesized by chemical reduction during mechanical alloying, *J. Magn. Magn. Mater.* 116 (1992).
- [40] R.F. Soohoo, *Theory and Application of Ferrites*, (1960), Prentice Hall, .
- [41] *Magnetics, A critical comparison of ferrites with other magnetic materials*, (2000).
- [42] M. Pénicaud, B. Siberchicot, C.B. Sommers, J. Kübler, Calculated electronic band structure and magnetic moments of ferrites, *J. Magn. Magn. Mater.* 103 (1992) 212–220.
- [43] U. Lüders, M. Bibes, K. Bouzehouane, E. Jacquet, J.-P. Contour, S. Fusil, J.-F. Bobo, J. Fontcuberta, A. Barthélémy, A. Fert, Spin filtering through ferrimagnetic NiFe₂O₄ tunnel barriers, *Appl. Phys. Lett.* 88 (2006) 82505.
- [44] J. Xiang, X. Shen, F. Song, M. Liu, G. Zhou, Y. Chu, Fabrication and characterization of Fe-Ni alloy/nickel ferrite composite nanofibers by electrospinning and partial reduction, *Mater. Res. Bull.* 46 (2011) 258–261.

- [45] T. Nakamura, T. Tsutaoka, K. Hatakeyama, Frequency dispersion of permeability in ferrite composite materials, *J. Magn. Magn. Mater.* 138 (1994) 319–328.
- [46] L. V. Leonel, A. Righi, W.N. Mussel, J.B. Silva, N.D.S. Mohallem, Structural characterization of barium titanate-cobalt ferrite composite powders, *Ceram. Int.* 37 (2011) 1259–1264.
- [47] R. Dosoudil, M. Ušáková, J. Franek, J. Sláma, V. Olah, RF electromagnetic wave absorbing properties of ferrite polymer composite materials, *J. Magn. Magn. Mater.* 304 (2006).
- [48] S. Lopatin, I. Lopatina, I. Lisnevskaya, Magnetoelectric PZT/ferrite composite materials, *Ferroelectrics.* 162 (1994) 63–68.
- [49] F.M. Moghaddam, G. Tavakoli, H.R. Rezvani, A copper-free Sonogashira reaction using nickel ferrite as catalyst in water, *Catal. Commun.* 60 (2015) 82–87.
- [50] M. Kooti, M. Afshari, Magnetic cobalt ferrite nanoparticles as an efficient catalyst for oxidation of alkenes, *Sci. Iran.* 19 (2012) 1991–1995.
- [51] J.D. Adam, L.E. Davis, G.F. Dionne, E.F. Schloemann, S.N. Stitzer, Ferrite devices and materials, *IEEE Trans. Microw. Theory Tech.* 50 (2002) 721–737.
- [52] V.G. Harris, A. Geiler, Y. Chen, S.D. Yoon, M. Wu, A. Yang, Z. Chen, P. He, P. V. Parimi, X. Zuo, C.E. Patton, M. Abe, O. Acher, C. Vittoria, Recent advances in processing and applications of microwave ferrites, *J. Magn. Magn. Mater.* 321 (2009) 2035–2047.
- [53] Z. Szotek, W.M. Temmerman, D. Ködderitzsch, A. Svane, L. Petit, H. Winter, Electronic structures of normal and inverse spinel ferrites from first principles, *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* 74 (2006).
- [54] N.S. Shobana, *Solid State: Spinels and Inverse Spinels*, (2014).
- [55] A.K. Giri, E.M. Kirkpatrick, P. Moongkhamklang, S.A. Majetich, V.G. Harris, Photomagnetism and structure in cobalt ferrite nanoparticles, *Appl. Phys. Lett.* 80 (2002) 2341–2343.
- [56] J.K. Burdett, S.L. Price, G.D. Price, Role of the Crystal-Field Theory in Determining the Structures of Spinels, *J. Am. Chem. Soc.* 104 (1982) 92–95.

- [57] C.N. Chinnasamy, A. Narayanasamy, N. Ponpandian, K. Chattopadhyay, K. Shinoda, B. Jeyadevan, K. Tohji, K. Nakatsuka, T. Furubayashi, I. Nakatani, Mixed spinel structure in nanocrystalline NiFe_2O_4 , *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* 63 (2001).
- [58] A.E. Job, A.F. de Siqueira, C.S. Danna, F.S. Bellucci, F.C. Cabrera, L.E.K. Silva, Utilization of Composites and Nanocomposites Based on Natural Rubber and Ceramic Nanoparticles as Control Agents for *Leishmania braziliensis*, in: *Leishmaniasis - Trends Epidemiol. Diagnosis Treat.*, .
- [59] R. Bliem, E. McDermott, P. Ferstl, M. Setvin, O. Gamba, J. Pavelec, M.A. Schneider, M. Schmid, U. Diebold, P. Blaha, L. Hammer, G.S. Parkinson, Subsurface cation vacancy stabilization of the magnetite (001) surface, *Science* (80-.). 346 (2014).
- [60] Z. Dohnálek, I. Lyubinetsky, R. Rousseau, Thermally-driven processes on rutile TiO_2 (1 1 0)-(1 × 1): A direct view at the atomic scale, *Prog. Surf. Sci.* 85 (2010) 161–205.
- [61] G. Pacchioni, H. Freund, Electron transfer at oxide surfaces. the MgO paradigm: From defects to ultrathin films, *Chem. Rev.* 113 (2013) 4035–4072.
- [62] R.M. Cornell, U. Schwertmann, *The Iron Oxides: Structure, Properties, Reactions, Occurrences and Uses, Techniques.* 39 (2003) 9–12.
- [63] T. Das, J.D. Nicholas, Y. Qi, Polaron size and shape effects on oxygen vacancy interactions in lanthanum strontium ferrite, *J. Mater. Chem. A.* (2017).
- [64] R.T. Olsson, G. Salazar-Alvarez, M.S. Hedenqvist, U.W. Gedde, F. Lindberg, S.J. Savage, Controlled Synthesis of Near-Stoichiometric Cobalt Ferrite Nanoparticles, *Chem. Mater.* 17 (2005) 5109–5118.
- [65] L. Seralessandri, M. Bellusci, C. Alvani, A. La Barbera, F. Padella, F. Varsano, Chemical equilibria involved in the oxygen-releasing step of manganese ferrite water-splitting thermochemical cycle, *J. Solid State Chem.* 181 (2008) 1992–1997.
- [66] H. Ullmann, N. Trofimenko, F. Tietz, D. Stöver, A. Ahmad-Khanlou, Correlation between thermal expansion and oxide ion transport in mixed conducting perovskite-type oxides for SOFC cathodes, *Solid State Ionics.* 138 (2000) 79–

90.

- [67] X. Fan, J. Guan, X. Cao, W. Wang, F. Mou, Low-temperature synthesis, magnetic and microwave electromagnetic properties of substoichiometric spinel cobalt ferrite octahedra, *Eur. J. Inorg. Chem.* (2010) 419–426.
- [68] R. Aragan, D.J. Buttrey, J.P. Shepherd, J.M. Honig, Influence of nonstoichiometry on the Verwey transition, *Phys. Rev. B.* 31 (1985) 430–436.
- [69] E.J.W. VERWEY, Electronic Conduction of Magnetite (Fe_3O_4) and its Transition Point at Low Temperatures, *Nature.* 144 (1939) 327–328.
- [70] E.J. Verwey, P.W. Haayman, F.C. Romeijn, Physical properties and cation arrangement of oxides with spinel structures II. Electronic conductivity, *J. Chem. Phys.* 15 (1947) 181–187.
- [71] H. Seo, M. Ogata, H. Fukuyama, Aspects of the verwey transition in magnetite, *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* 65 (2002) 1–9.
- [72] L. Néel, Propriétés magnétiques des ferrites: ferrimagnétisme et antiferromagnétisme, *Ann. Phys. Paris.* 3 (1948) 98.
- [73] J.P. Wright, J.P. Attfield, P.G. Radaelli, Long range charge ordering in magnetite below the Verwey transition, *Phys. Rev. Lett.* 87 (2001) 2664011–2664014.
- [74] P. Piekarz, K. Parlinski, A.M. Olé, Mechanism of the verwey transition in magnetite, *Phys. Rev. Lett.* 97 (2006).
- [75] F. Walz, The Verwey transition - a topical review, *J. Phys. Condens. Matter.* 14 (2002) R285–R340.
- [76] H.P. Pinto, S.D. Elliott, Mechanism of the Verwey transition in magnetite: Jahn-Teller distortion and charge ordering patterns, *J. Phys. Condens. Matter.* 18 (2006) 10427–10436.
- [77] J.P. Shepherd, R. Aragan, J.W. Koenitzer, J.M. Honig, Changes in the nature of the Verwey transition in nonstoichiometric magnetite (Fe_3O_4), *Phys. Rev. B.* 32 (1985) 1818–1819.
- [78] V.N. Antonov, L. V. Bekenov, A.N. Yaresko, Electronic structure of strongly correlated systems, *Adv. Condens. Matter Phys.* 2011 (2011).
- [79] M. Imada, T. Miyake, Electronic structure calculation by first principles for

- strongly correlated electron systems, *J. Phys. Soc. Japan.* 79 (2010).
- [80] S.H. Xiao, W.F. Jiang, L.Y. Li, X.J. Li, Low-temperature auto-combustion synthesis and magnetic properties of cobalt ferrite nanopowder, *Mater. Chem. Phys.* 106 (2007) 82–87.
- [81] A.J. Rondinone, A.C.S. Samia, Z.J. Zhang, Characterizing the magnetic anisotropy constant of spinel cobalt ferrite nanoparticles, *Appl. Phys. Lett.* 76 (2000) 3624–3626.
- [82] S. Amiri, H. Shokrollahi, The role of cobalt ferrite magnetic nanoparticles in medical science, *Mater. Sci. Eng. C.* 33 (2013) 1–8.
- [83] S.W. Lee, S. Bae, Y. Takemura, I.B. Shim, T.M. Kim, J. Kim, H.J. Lee, S. Zurn, C.S. Kim, Self-heating characteristics of cobalt ferrite nanoparticles for hyperthermia application, *J. Magn. Mater.* 310 (2007) 2868–2870.
- [84] H.M. Joshi, Y.P. Lin, M. Aslam, P. V. Prasad, E.A. Schultz-Sikma, R. Edelman, T. Meade, V.P. Dravid, Effects of shape and size of cobalt ferrite nanostructures on their MRI contrast and thermal activation, *J. Phys. Chem. C.* 113 (2009) 17761–17767.
- [85] M.A. Sukoyan, E.A. Khrapov, E.N. Voronina, U.A. Boyarskikh, A.I. Gubanov, V.I. Itin, A.A. Magaeva, E.P. Nayden, O.G. Terekhova, M.L. Filipenko, Magnetofection of human somatic cells with magnetite and cobalt ferrosinell nanoparticles, *Bull. Exp. Biol. Med.* 154 (2013) 673–676.
- [86] G. Wang, Y. Ma, Z. Wei, M. Qi, Development of multifunctional cobalt ferrite/graphene oxide nanocomposites for magnetic resonance imaging and controlled drug delivery, *Chem. Eng. J.* 289 (2016) 150–160.
- [87] M. Pita, J.M. Abad, C. Vaz-Dominguez, C. Briones, E. Mateo-Martí, J.A. Martín-Gago, M. del Puerto Morales, V.M. Fernández, Synthesis of cobalt ferrite core/metallic shell nanoparticles for the development of a specific PNA/DNA biosensor, *J. Colloid Interface Sci.* 321 (2008) 484–492.
- [88] C. Singh, A. Goyal, S. Singhal, Nickel-doped cobalt ferrite nanoparticles: efficient catalysts for the reduction of nitroaromatic compounds and photo-oxidative degradation of toxic dyes, *Nanoscale.* 6 (2014) 7959–7970.
- [89] Y. He, C. Dai, X. Zhou, Magnetic cobalt ferrite composite as an efficient catalyst

- for photocatalytic oxidation of carbamazepine, *Environ. Sci. Pollut. Res.* 24 (2017) 2065–2074.
- [90] A. Al-Anazi, W.H. Abdelraheem, C. Han, M.N. Nadagouda, L. Sygellou, M.K. Arfanis, P. Falaras, V.K. Sharma, D.D. Dionysiou, Cobalt ferrite nanoparticles with controlled composition-peroxymonosulfate mediated degradation of 2-phenylbenzimidazole-5-sulfonic acid, *Appl. Catal. B Environ.* 221 (2018) 266–279.
- [91] S. Kamali, M. Pouryazdan, M. Ghafari, M. Itou, M. Rahman, P. Stroeve, H. Hahn, Y. Sakurai, Magnetization and stability study of a cobalt-ferrite-based ferrofluid, *J. Magn. Magn. Mater.* 404 (2016) 143–147.
- [92] S.F. Shaukat, Y.M. Dong, R. Farooq, Anomalous hysteresis behavior in a cobalt ferrite ferrofluid, *J. Shanghai Univ.* 5 (2001) 107–110.
- [93] P. Didukh, A. Ślawska-Waniewska, J.M. Greneche, P.C. Fannin, Magnetic properties of ferrofluid with cobalt ferrite particles, *Acta Phys. Pol. A.* 97 (2000) 587–590.
- [94] Y. Cedeño-Mattei, O. Perales-Pérez, Synthesis of high-coercivity cobalt ferrite nanocrystals, *Microelectronics J.* 40 (2009) 673–676.
- [95] Y.-Q. Chu, Z.-W. Fu, Q.-Z. Qin, Cobalt ferrite thin films as anode material for lithium ion batteries, *Electrochim. Acta.* 49 (2004) 4915–4921.
- [96] Q.Q. Xiong, J.P. Tu, S.J. Shi, X.Y. Liu, X.L. Wang, C.D. Gu, Ascorbic acid-assisted synthesis of cobalt ferrite (CoFe_2O_4) hierarchical flower-like microspheres with enhanced lithium storage properties, *J. Power Sources.* 256 (2014) 153–159.
- [97] Z.H. Li, T.P. Zhao, X.Y. Zhan, D.S. Gao, Q.Z. Xiao, G.T. Lei, High capacity three-dimensional ordered macroporous CoFe_2O_4 as anode material for lithium ion batteries, *Electrochim. Acta.* 55 (2010) 4594–4598.
- [98] P. Lavela, J.L. Tirado, M. Womes, J.C. Jumas, Fe-57 Mossbauer Spectroscopy Study of the Electrochemical Reaction with Lithium of MFe_2O_4 ($\text{M} = \text{Co}$ and Cu) Electrodes, *J. Phys. Chem. C.* 113 (2009) 20081–20087.
- [99] T. Kodama, Y. Kondoh, R. Yamamoto, H. Andou, N. Satou, Thermochemical hydrogen production by a redox system of ZrO_2 -supported Co(II) -ferrite, *Sol.*

- Energy. 78 (2005) 623–631.
- [100] R.S. Gaikwad, S.-Y. Chae, R.S. Mane, S.-H. Han, O.-S. Joo, Cobalt Ferrite Nanocrystallites for Sustainable Hydrogen Production Application, *Int. J. Electrochem.* 2011 (2011) 1–6.
- [101] V. Artero, M. Chavarot-Kerlidou, M. Fontecave, Splitting water with cobalt, *Angew. Chemie - Int. Ed.* 50 (2011) 7238–7266.
- [102] J.R. Scheffe, A.H. McDaniel, M.D. Allendorf, A.W. Weimer, Kinetics and mechanism of solar-thermochemical H₂ production by oxidation of a cobalt ferrite–zirconia composite, *Energy Environ. Sci.* 6 (2013) 963.
- [103] H.P. Rooksby, B.T.M. Willis, Crystal Structure and Magnetic Properties of Cobalt Ferrite at Low Temperatures, *Nature.* 172 (1953) 1054.
- [104] L. Kumar, P. Kumar, A. Narayan, M. Kar, Rietveld analysis of XRD patterns of different sizes of nanocrystalline cobalt ferrite, *Int. Nano Lett.* 3 (2013) 8.
- [105] M.R. De Guire, R.C. O’Handley, G. Kalonji, The cooling rate dependence of cation distributions in cobalt ferrite (CoFe₂O₄), *J. Appl. Phys.* 65 (1989) 3167–3172.
- [106] S. Ayyappan, J. Philip, B. Raj, Effect of digestion time on size and magnetic properties of spinel CoFe₂O₄ nanoparticles, *J. Phys. Chem. C.* 113 (2009) 590–596.
- [107] G.A. Sawatzky, F. Van Der Woude, A.H. Morrish, Cation distributions in octahedral and tetrahedral sites of the ferrimagnetic spinel CoFe₂O₄, *J. Appl. Phys.* 39 (1968) 1204–1205.
- [108] J.G. Na, T.D. Lee, E.C. Kim, S.J. Park, Mössbauer study on the distribution change and charge conversion of cations in CoFe₂O₄, *J. Mater. Sci. Lett.* 12 (1993) 361–362.
- [109] R.H. Kodama, A.E. Berkowitz, E.J. Mc Niff, S. Foner, Surface Spin Disorder in NiFe₂O₄ Nanoparticles, *Phys. Rev. Lett.* 77 (1996) 394–397.
- [110] H.R. Emamian, A. Honarbakhsh-Raouf, A. Ataie, O. Mirzaee, Characterization of mesoporous nanostructured cobalt ferrite foams fabricated by microwave and conventional sintering routes, *J. Porous Mater.* 22 (2015) 603–611.
- [111] W. Hu, L. Zou, R. Chen, W. Xie, X. Chen, N. Qin, S. Li, G. Yang, D. Bao,

- Resistive switching properties and physical mechanism of cobalt ferrite thin films, *Appl. Phys. Lett.* 104 (2014).
- [112] G.Q. Gao, C. Jin, P. Wang, X. Pang, D.X. Zheng, H.L. Bai, Influence of oxygen vacancies and $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ layer on the structure and magnetic properties of cobalt ferrite thin films, *J. Magn. Magn. Mater.* (2018).
- [113] T. Tainosho, T. Niizeki, J. ichiro Inoue, S. Sharmin, E. Kita, H. Yanagihara, Spin Hall magnetoresistance at the interface between platinum and cobalt ferrite thin films with large magnetic anisotropy, *AIP Adv.* 7 (2017).
- [114] M. Houshiar, F. Zebhi, Z.J. Razi, A. Alidoust, Z. Askari, Synthesis of cobalt ferrite (CoFe_2O_4) nanoparticles using combustion, coprecipitation, and precipitation methods: A comparison study of size, structural, and magnetic properties, *J. Magn. Magn. Mater.* 371 (2014) 43–48.
- [115] O. Perales-Pérez, Y. Cedeño-Mattei, Optimizing Processing Conditions to Produce Cobalt Ferrite Nanoparticles of Desired Size and Magnetic Properties, in: M. Seehra (Ed.), *Magn. Spinels - Synth. Prop. Appl.*, InTech, .
- [116] J. Sanchez-Marcos, E. Mazario, J.A. Rodriguez-Velamazan, E. Salas, P. Herrasti, N. Menendez, Cation distribution of cobalt ferrite electrosynthesized nanoparticles. A methodological comparison, *J. Alloys Compd.* 739 (2018) 909–917.
- [117] K. Chakrapani, G. Bendt, H. Hajiyani, I. Schwarzrock, T. Lunkenbein, S. Salamon, J. Landers, H. Wende, R. Schlögl, R. Pentcheva, M. Behrens, S. Schulz, Role of Composition and Size of Cobalt Ferrite Nanocrystals in the Oxygen Evolution Reaction, *ChemCatChem.* 9 (2017) 2988–2995.
- [118] I. Haïk Dunn, S.E. Jacobo, P.G. Bercoff, Structural and magnetic influence of yttrium-for-iron substitution in cobalt ferrite, *J. Alloys Compd.* 691 (2017) 130–137.
- [119] G.H. Jonker, Analysis of the semiconducting properties of cobalt ferrite, *J. Phys. Chem. Solids.* 9 (1959) 165–175.
- [120] A. ur Rahman, M.A. Rafiq, S. Karim, K. Maaz, M. Siddique, M.M. Hasan, Semiconductor to metallic transition and polaron conduction in nanostructured cobalt ferrite, *J. Phys. D. Appl. Phys.* 44 (2011) 165404.

- [121] G.B. Alcantara, L.G. Paterno, F.J. Fonseca, M. a Pereira-da-Silva, P.C. Morais, M. a G. Soler, Dielectric properties of cobalt ferrite nanoparticles in ultrathin nanocomposite films., *Phys. Chem. Chem. Phys.* 15 (2013) 19853–61.
- [122] M.J. Carey, S. Maat, P. Rice, R.F.C. Farrow, R.F. Marks, A. Kellock, P. Nguyen, B.A. Gurney, Spin valves using insulating cobalt ferrite exchange-spring pinning layers, *Appl. Phys. Lett.* 81 (2002) 1044–1046.
- [123] R.K. Panda, R. Muduli, S.K. Kar, D. Behera, Dielectric relaxation and conduction mechanism of cobalt ferrite nanoparticles, *J. Alloys Compd.* 615 (2014) 899–905.
- [124] R. Srivastava, B. Yadav, *Ferrite Materials: Introduction, Synthesis Techniques, and Applications as Sensors*, (2012).
- [125] Z. Zhang, Y. Liu, G. Yao, G. Zu, Y. Hao, Synthesis and characterization of NiFe₂O₄ nanoparticles via solid-state reaction, *Int. J. Appl. Ceram. Technol.* 10 (2013) 142–149.
- [126] F. Li, H. Wang, L. Wang, J. Wang, Magnetic properties of ZnFe₂O₄ nanoparticles produced by a low-temperature solid-state reaction method, *J. Magn. Magn. Mater.* 309 (2007) 295–299.
- [127] W. Cai, T. Lai, W. Dai, J. Ye, A facile approach to fabricate flexible all-solid-state supercapacitors based on MnFe₂O₄/graphene hybrids, *J. Power Sources.* 255 (2014) 170–178.
- [128] H.J. Park, J.Y. Park, A promising high-performance lanthanum ferrite-based composite cathode for intermediate temperature solid oxide fuel cells, *Solid State Ionics.* 244 (2013) 30–34.
- [129] L. Loh, J. Briscoe, S. Dunn, Enhanced performance with bismuth ferrite perovskite in ZnO nanorod solid state solar cells, *Nanoscale.* 6 (2014) 7072–7078.
- [130] D. Chen, H.Y. Liu, L. Li, One-step synthesis of manganese ferrite nanoparticles by ultrasonic wave-assisted ball milling technology, *Mater. Chem. Phys.* 134 (2012) 921–924.
- [131] R.S. Yadav, J. Havlica, M. Hnatko, P. Šajgalík, C. Alexander, M. Palou, E. Bartoníčková, M. Boháč, F. Frajkorová, J. Masilko, M. Zmrzlý, L. Kalina, M.

- Hajdúchová, V. Enev, Magnetic properties of $\text{Co}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ spinel ferrite nanoparticles synthesized by starch-assisted sol-gel autocombustion method and its ball milling, *J. Magn. Magn. Mater.* 378 (2015) 190–199.
- [132] Z. Zhang, G. Yao, X. Zhang, J. Ma, H. Lin, Synthesis and characterization of nickel ferrite nanoparticles via planetary ball milling assisted solid-state reaction, *Ceram. Int.* 41 (2015) 4523–4530.
- [133] H.F. Lu, R.Y. Hong, H.Z. Li, Influence of surfactants on co-precipitation synthesis of strontium ferrite, *J. Alloys Compd.* 509 (2011) 10127–10131.
- [134] K. Maaz, A. Mumtaz, S.K.K. Hasanain, A. Ceylan, Synthesis and magnetic properties of cobalt ferrite (CoFe_2O_4) nanoparticles prepared by wet chemical route, *J. Magn. Magn. Mater.* 308 (2007) 289–295.
- [135] Y. Zhang, Z. Yang, D. Yin, Y. Liu, C. Fei, R. Xiong, J. Shi, G. Yan, Composition and magnetic properties of cobalt ferrite nano-particles prepared by the co-precipitation method, *J. Magn. Magn. Mater.* 322 (2010) 3470–3475.
- [136] S. Irfan, M. Ajaz-Un-Nabi, Y. Jamil, N. Amin, Synthesis of $\text{Mn}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ ferrite powder by co-precipitation method, in: *IOP Conf. Ser. Mater. Sci. Eng.*, .
- [137] G. Cao, *Nanostructures and Nanomaterials - Synthesis, Properties and Applications*, (2004).
- [138] L.L. Hench, J.K. West, *The Sol-Gel Process*, *Chem. Rev.* 90 (1990) 33–72.
- [139] G. Cao, *Nanostructures and Nanomaterials - Synthesis, Properties and Applications*, (2004).
- [140] C.A. Milea, C. Bogatu, A. Duta, THE INFLUENCE OF PARAMETERS IN SILICA SOL-GEL PROCESS, *Eng. Sci.* 4 (2011) 59–66.
- [141] A.E. Danks, S.R. Hall, Z. Schnepf, The evolution of “sol-gel” chemistry as a technique for materials synthesis, *Mater. Horiz.* 3 (2016) 91–112.
- [142] P. Vaqueiro, M.A. López-Quintela, Influence of Complexing Agents and pH on Yttrium-Iron Garnet Synthesized by the Sol-Gel Method, *Chem. Mater.* 9 (1997) 2836–2841.
- [143] B.J. Hwang, R. Santhanam, D.G. Liu, Effect of various synthetic parameters on purity of LiMn_2O_4 spinel synthesized by a sol-gel method at low temperature, *J. Power Sources.* 101 (2001) 86–89.

- [144] Y. Li, L. Xue, L. Fan, Y. Yan, The effect of citric acid to metal nitrates molar ratio on sol-gel combustion synthesis of nanocrystalline LaMnO_3 powders, *J. Alloys Compd.* 478 (2009) 493–497.
- [145] R.S. Macomber, A Complete Introduction To Modern NMR Spectroscopy, *Phys. Today.* 52 (1998) 68.
- [146] J. Adetunji, A.T. Dransfield, A.T. Dronsfield, The beginnings of Mössbauer spectroscopy , Ed. *Chem.* 39 (2002) 97–100.
- [147] P. Gütllich, E. Bill, A.X. Trautwein, *Mössbauer Spectroscopy and Transition Metal Chemistry*, (2011).
- [148] L. Stievano, F.E. Wagner, Mössbauer Spectroscopy, in: *Charact. Solid Mater. Heterog. Catal.*, : pp. 407–452.
- [149] P. Gütllich, E. Bill, A.X. Trautwein, *Mössbauer Spectroscopy and Transition Metal Chemistry*, (2011).
- [150] L. Stievano, F.E. Wagner, Mössbauer Spectroscopy, in: *Charact. Solid Mater. Heterog. Catal.*, : pp. 407–452.
- [151] V.F. Lvovich, Fundamentals of Electrochemical Impedance Spectroscopy, in: *Impedance Spectrosc.*, : pp. 1–21.
- [152] E. Barsoukov, J.R. Macdonald, *Impedance Spectroscopy*, (2005).
- [153] V.F. Lvovich, Graphical Representation of Impedance Spectroscopy Data, in: *Impedance Spectrosc.*, pp. 23–35.
- [154] M.E. Orazem, B. Tribollet, *Electrochemical Impedance Spectroscopy*, (2008).
- [155] J.R. Macdonald, W.B. Johnson, Fundamentals of Impedance Spectroscopy, in: *Impedance Spectrosc. Theory, Exp. Appl. Second Ed.*, : pp. 1–26.
- [156] V.F. Lvovich, *Impedance Spectroscopy: Applications to Electrochemical and Dielectric Phenomena*, (2012).
- [157] A. Lasia, *Electrochemical Impedance Spectroscopy and its Applications*, *Mod. Asp. Electrochem.* 32 (1999) 143–248.
- [158] W.R. Osorio, D.M. Rosa, A. Garcia, A influência da microestrutura da liga Pb-0,85%Sb em seu comportamento eletroquímico , *Matéria (Rio Janeiro)* . 13 (2008) 246–257.

- [159] J. Venturini, D.H. Piva, J.B.M. da Cunha, C.P. Bergmann, Effect of the thermal treatment on the magnetic and structural properties of cobalt ferrite particles, *Ceram. Int.* 42 (2016) 15183–15188.
- [160] S. Kemethmüller, A. Roosen, F. Goetz-Neunhoeffer, J. Neubauer, Quantitative analysis of crystalline and amorphous phases in glass-ceramic composites like LTCC by the rietveld method, *J. Am. Ceram. Soc.* 89 (2006) 2632–2637.
- [161] M. Sakata, M.J. Cooper, An analysis of the Rietveld refinement method, *J. Appl. Crystallogr.* 12 (1979) 554–563.
- [162] H.M. Rietveld, The Rietveld method, *Phys. Scr.* 89 (2014).
- [163] K. Wieczorek-Ciurowa, A.J. Kozak, The thermal decomposition of $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \times 9\text{H}_2\text{O}$, *J. Therm. Anal. Calorim.* 58 (1999) 647–651.
- [164] A. Mali, A. Ataie, Influence of the metal nitrates to citric acid molar ratio on the combustion process and phase constitution of barium hexaferrite particles prepared by sol-gel combustion method, in: *Ceram. Int.*, : pp. 1979–1983.
- [165] S.R. Jain, K.C. Adiga, A New Approach to Thermochemical Calculations of Condensed Fuel-Oxidizer Mixtures, *Combust. Flame.* 79 (1981) 71–79.
- [166] S. Hadke, M.T. Kalimila, S. Rathkanthiwar, S. Gour, R. Sonkusare, A. Ballal, Role of fuel and fuel-to-oxidizer ratio in combustion synthesis of nano-crystalline nickel oxide powders, *Ceram. Int.* 41 (2015) 14949–14957.
- [167] H. Nasiri, E. Bahrami Motlagh, J. Vahdati Khaki, S.M. Zebarjad, Role of fuel/oxidizer ratio on the synthesis conditions of $\text{Cu-Al}_2\text{O}_3$ nanocomposite prepared through solution combustion synthesis, *Mater. Res. Bull.* 47 (2012) 3676–3680.
- [168] S.R. Jain, *Energetics of Propellants, Fuels and Explosives; a chemical valence approach*, *Propellants, Explos. Pyrotech.* 12 (1987) 188–195.
- [169] A. Varma, A.S. Mukasyan, A.S. Rogachev, K. V. Manukyan, Solution Combustion Synthesis of Nanoscale Materials, *Chem. Rev.* 116 (2016) 14493–14586.
- [170] S. Sharma, N. Choudhary, M.K. Verma, N.D. Sharma, D. Singh, Cation distribution and magnetic properties of nano and bulk CoCrFeO_4 ferrite synthesized by glycine-nitrate combustion method, *Ceram. Int.* 43 (2017)

11083–11089.

- [171] O. Sral, R. Ianos, R. Istrate, C. Pa, Solution combustion synthesis of strontium, (2016) 1150–1157.
- [172] S.K. Gore, S.S. Jadhav, V.V. Jadhav, S.M. Patange, M. Naushad, R.S. Mane, K.H. Kim, The structural and magnetic properties of dual phase cobalt ferrite, *Sci. Rep.* 7 (2017).
- [173] M. Sorescu, A. Grabias, D. Tarabasanu-Mihaila, L. Diamandescu, From magnetite to cobalt ferrite, *J. Mater. Synth. Process.* 9 (2001) 119–123.
- [174] R.N. Bhowmik, A. Saravanan, Surface magnetism, Morin transition, and magnetic dynamics in antiferromagnetic α -Fe₂O₃ (hematite) nanograins, *J. Appl. Phys.* 107 (2010).
- [175] S.J. Campbell, W.A. Kaczmarek, Mössbauer Effect Studies of Materials Prepared by Mechanochemical Methods, (1996), Springer, .
- [176] S. Wang, M.H. Kryder, Rf-diode-sputtered iron nitride films for thin-film recording head materials, *J. Appl. Phys.* 67 (1990) 5134–5136.
- [177] C. Wivel, S. Morup, Improved computational procedure for evaluation of overlapping hyperfine parameter distributions in Mossbauer spectra, *J. Phys. E.* 14 (1981) 605–610.
- [178] R.D. Shannon, Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides, *Acta Crystallogr. Sect. A.* 32 (1976) 751–767.
- [179] R.D. Shannon, C.T. Prewitt, Effective ionic radii in oxides and fluorides, *Acta Crystallogr. Sect. B Struct. Crystallogr. Cryst. Chem.* 25 (1969) 925–946.
- [180] V.M. Goldschmidt, The principles of distribution of chemical elements in minerals and rocks., *J Chem Soc.* (1937) 655–673.
- [181] J.T.S. Irvine, D.C. Sinclair, A.R. West, Electroceramics: Characterization by Impedance Spectroscopy, *Adv. Mater.* 2 (1990) 132–138.
- [182] S. Supriya, S. Kumar, M. Kar, Impedance and DC resistivity studies on chromium substituted cobalt ferrite, *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* 28 (2017) 10652–10673.
- [183] T. Yu, Z.X. Shen, Y. Shi, J. Ding, Cation migration and magnetic ordering in

- spinel CoFe_2O_4 powder: micro-Raman scattering study, *J. Phys. Condens. Matter.* 14 (2002) L613–L618.
- [184] J.B. Goodenough, Direct cation- -cation interactions in several oxides, *Phys. Rev.* 117 (1960) 1442–1451.
- [185] A.K. Jonscher, The “universal” dielectric response, *Nature.* 267 (1977) 673.
- [186] A.R. Long, Frequency-dependent loss in amorphous semiconductors, *Adv. Phys.* 31 (1982) 553–637.
- [187] P. Lunkenheimer, A. Loidl, C.R. Ottermann, K. Bange, Correlated barrier hopping in NiO films, *Phys. Rev. B.* 44 (1991) 5927–5930.
- [188] A. Ghosh, Frequency-dependent conductivity in bismuth-vanadate glassy semiconductors, *Phys. Rev. B.* 41 (1990) 1479–1488.