

# SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE NANOPARTICULAS DE NiO PELO MÉTODO PECHINI

A. Nascimento<sup>1</sup>, M. A. Ribeiro<sup>1</sup>, M. I. B. Bernardi<sup>2</sup>, A. C.F.M. Costa<sup>1</sup>, L. Gama<sup>1</sup>  
Autor Correspondente: alluskynha@hotmail.com

<sup>1</sup> Departamento de Engenharia de Materiais, Universidade Federal de Campina Grande - Av. Aprígio Veloso, 882 – Bodocongó – Campina Grande, PB – Brasil, Fone/Fax: (83) 3310-1178

<sup>2</sup> Instituto de Física de São Carlos – Universidade de São Paulo, 13560-970, São Carlos, São Paulo, Brazil

## RESUMO

*Nos últimos anos, partículas magnéticas ultrafinas de NiO vêm atraindo a atenção por causa do seu comportamento inédito, enorme potencial científico e aplicação tecnológica. Algumas de suas propriedades mais importantes são momentos magnéticos acentuados, dupla troca dinâmica, quantização de onda de spin e etc. Neste contexto, este trabalho tem por objetivo sintetizar e caracterizar nanopartículas de NiO pelo método Pechini. O pó obtido foi analisado por difração de raios-X (DRX), Microscopia eletrônica de varredura (MEV), adsorção de nitrogênio (BET). . A análise de difração de raios-X da amostra mostrou picos monofásicos de NiO, com tamanho de cristalito em torno de 38 nm. A área superficial foi de 6.44 m<sup>2</sup>/g. As micrografias mostraram aglomerados macios de fácil desaglomeração e homogêneos. A síntese Pechini foi eficaz na produção de pós de NiO nanométricos e monofásicos.*

**Palavra-chave:** *Nanopartículas, NiO e Método Pechini*

## 1. INTRODUÇÃO

Óxido de níquel é um material que tem sido sujeito de uma série de estudos devido às suas propriedades únicas. É um material antiferromagnético <sup>(1)</sup>. Também é um supercondutor do tipo p, com energia de gap de 3,6 a 4,0 eV. <sup>(2)</sup> Recentemente, o óxido de níquel vem sendo aplicado como material catalítico para formação de nanotubos de carbono <sup>(3)</sup>.

Diversas sínteses vêm sendo reportadas na produção de pós nanométricos. Dentre elas, se encontra a síntese pelo método Pechini <sup>(4)</sup>. A síntese pelo método Pechini tem sido empregada com sucesso para a obtenção de diversos tipos de materiais, visto que possibilita a obtenção de pós com partículas nanométricas, elevada área superficial, alta homogeneidade química e elevada pureza.

O método Pechini se trata de um processo simples, que parte de materiais com alta pureza, e leva a obtenção de pós com alta homogeneidade química e alta área de superfície. O método baseia-se na formação de quelatos entre cátions metálicos, em solução aquosa com um ácido hidrocarboxílico. Após a síntese da solução de citrato, é adicionado um poliálcool, para promover a polimerização entre o citrato do íon metálico e o etileno glicol. O aquecimento até temperaturas moderadas (100 °C), sob atmosfera de ar, causa a reação de esterificação. Durante o aquecimento nessa temperatura ocorre a poliesterificação resultando numa resina polimérica altamente viscosa. O polímero formado apresenta grande homogeneidade na dispersão dos cátions metálicos e um tratamento térmico adequado é realizado para a eliminação da parte orgânica e obtenção da fase desejada <sup>(5)</sup>.

Com base nestes aspectos, o presente trabalho tem como objetivo síntese e caracterização de nanopartículas de NiO obtidas pelo Método Pechini.

## 2. MATERIAIS E MÉTODOS

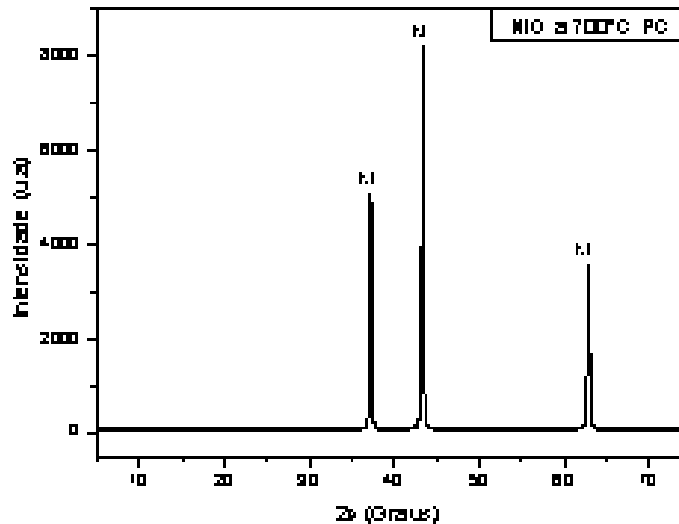
Na síntese pelo método Pechini, o pó foi obtido da seguinte forma: ácido cítrico foi dissolvido em água a uma temperatura de 70°C, em seguida se adicionou o nitrato de níquel. A relação de ácido cítrico/cátions metálicos foi de 3:1 moles, pois segundo <sup>[14]</sup>, esta relação dá melhor formação e estabilidade do citrato metálico. O etileno glicol foi colocado numa proporção de 40/60% em massa do ácido cítrico, de acordo com os cálculos estequiométricos. A temperatura da placa foi aumentada e em torno de 120 °C, e aí ocorreu a polimerização com a formação de uma resina

polimérica. Após a formação da resina polimérica, o material foi pirolisado a uma temperatura de 400°C/1h a uma razão de aquecimento de 10°C/min com intuito de quebrar as ligações do polímero, o que dar origem, como mostrado anteriormente, a resina expandida ou material semicarbonizado, portanto preto, mostrando um reticulado macroscópico e frágil semelhante a uma espuma. O material da calcinação primária ou pirólise foi desagregado em almofariz e peneirado em peneira de 325 meshes para posterior calcinação na temperatura de 700°C por uma hora em uma razão de aquecimento de 10°C/min, com intuito de produzirmos o óxido de níquel.

O pó resultante foi caracterizado por difração de raios-X (DRX). O difratograma foi obtido na faixa  $2\theta$  de 10 a 75 graus em passo de 0.03° com tempo de passo de 1 segundo, na temperatura ambiente de 25°C. O tamanho médio de cristalito foi calculado a partir da linha de alargamento de raios-X através da deconvolução da linha de difração secundária do silício policristalino (utilizado como padrão) utilizando-se a equação de Scherrer.<sup>(6)</sup> O parâmetro de rede foi obtidos através da rotina DICVOL91 for Windows, disponível no pacote de programas FullProff<sup>(7)</sup>. O resultado de área superficial e curva de adsorção/dessorção por N<sub>2</sub> foram obtidos em um equipamento ASAP 2010 v.5.02. O tamanho de partícula foi calculado a partir dos dados de área superficial. Para a análise dos resultados será utilizada a teoria desenvolvida por Braunauer, Emmet e Teller<sup>(8)</sup>, assim como também os dados da IUPAC<sup>(9)</sup>. A morfologia foi analisada por microscopia eletrônica de varredura (Philips, XL30 FEG SEM).

### **3. RESULTADOS E DISCUSSÃO**

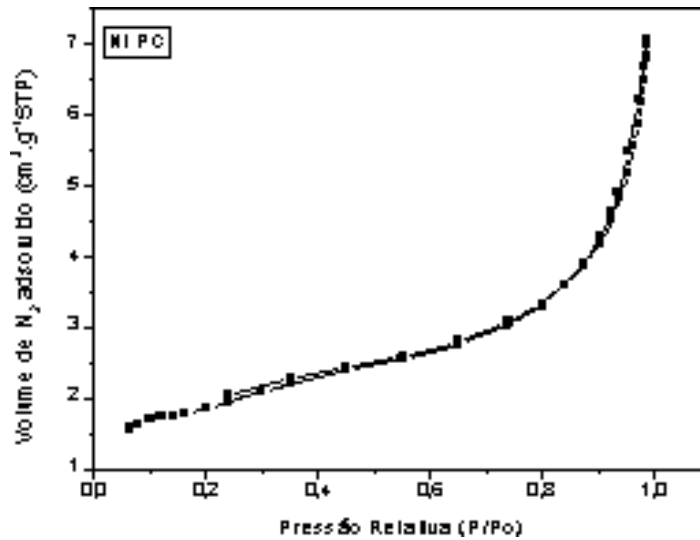
O gráfico 01 abaixo mostra o difratograma de raios-X para o NiO preparado pelo método Pechini e calcinado em 700°C/1 h .



**Figura 1.** Difratoograma de raios-X do pó de NiO calcinado a 700°C/1 h e obtido pelo método Pechini

Pela análise do difratograma na Figura 01, podemos constatar que picos primários bem definidos característicos da fase NiO de estrutura cúbica são evidenciados. Nenhuma fase espúria foi detectada para o pó sintetizado pelo método Pechini. O tamanho médio de cristalito calculado pela equação de Scherrer<sup>(6)</sup> foi de 38 nm evidenciando o caráter nanométrico da amostra.

Na Figura 2 encontra-se as curvas de adsorção/dessorção de N<sub>2</sub> para a amostra de NiO obtida pelo método Pechini. Através da observação das isotermas de adsorção/dessorção apresentada na Figura 2, constata-se que a curva é do tipo III de acordo com a classificação do BDDT<sup>(10)</sup>. Isotermas do tipo III ocorrem quando o calor de adsorção entre as moléculas adsorventes é menor do que o calor de liquefação. Desse modo, as moléculas do gás adsorvido têm maior afinidade umas com as outras do que com a superfície do sólido, prejudicando a análise de área superficial e da porosidade. A histerese é um fenômeno que resulta da diferença entre o mecanismo de condensação e evaporação do gás adsorvido. Este processo ocorre em diferentes valores de pressão relativa e sua forma é determinada principalmente pela geometria dos poros.

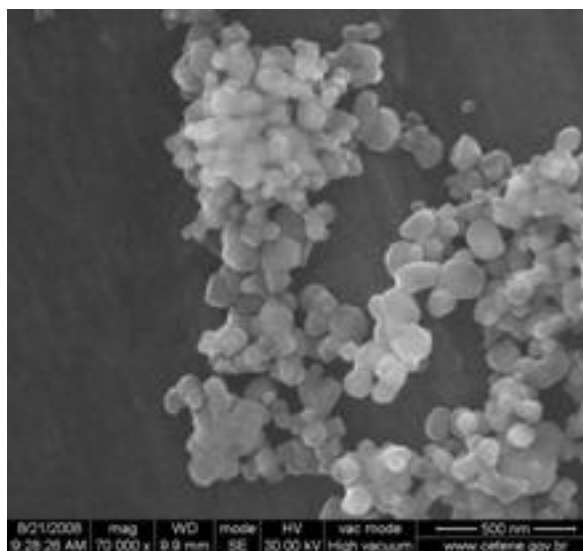


**Figura 2.** Isoterma de adsorção/dessorção por nitrogênio do pó de Ni obtido pelo Método Pechini.

Tanto o perfil das isotermas, quanto a da histerese fornecem informações a respeito da textura do sólido. A partir do gráfico da Figura 2, observamos que a histerese é do tipo H3, de acordo com a classificação da IUPAC. Nesse tipo de histerese, os poros apresentam formato de cunhas, cones e/ou placas paralelas.

A área superficial medida pelo método de BET foi de 6,44 m<sup>2</sup>/g. A partir dessa área foi calculado o tamanho de partícula dado pelo método BET, verifica-se que a amostra obtida pelo método Pechini apresenta tamanho de partícula de 137 nm. Se fizermos a relação de tamanho de partícula com tamanho de cristalito, observamos que essa razão é de 3,6 o que evidencia que o material se encontra aglomerado

. A Figuras 3 mostra a morfologia dos pós analisados por microscopia eletrônica de varredura (MEV) preparada pelo método Pechini.



**Figura 3.** Microscopia eletrônica de varredura do pó de Ni O obtido pelo Método Pechini.

As partículas de Ni obtidas pelo método Pechini são distribuídos uniformemente, com tamanho e forma homogêneos e com formação de aglomerados moles de partículas nanométricas. Devido ao tamanho nanométrico das partículas, gera-se uma força motriz para aglomeração das mesmas, o que leva a formação desses aglomerados moles (constituídas por forças fracas de Van der Waals).

#### **4. CONCLUSÕES**

A difração de Raios-X da amostra mostrou a produção de pós monofásicos de NiO pelo Método Pechini com tamanho de cristalito de 38 nm.. A morfologia do pó mostra a formação de aglomerados moles de fácil desaglomeração. A análise da curva de adsorção/dessorção mostra que a fase calcinada a 700°C apresenta histerese do tipo H3, o tamanho de partícula foi de 137 nm. Com tudo isso, podemos afirmar que o método dos precursores poliméricos é viável na obtenção de pós de NiO com alta qualidade e características nanométricas.

#### **5. AGRADECIMENTOS**

Os autores agradecem a RENAMI e ao CNPq pelo apoio financeiro

## 6. REFERÊNCIAS

1. GUO, M.; BI, X..” Effect of NiO on the magnetic property and electronic structure in the Co<sub>7</sub>/Cu<sub>2</sub> “**Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, V.305, P. 127–132 , 2006
2. BEACH, E. R.; SHQAU, K.; BROWN, S. E.; ROZEVELD, S. J.; MORRIS, P. A. **Mat. Chem. and Phys.**, V.115, P. 371–377, 2009
3. ZHOU, Q.; GU, F.; LI, C. **J. Al. and Comp.** V.474, P. 358–363, 2009
4. PECHINI, M. P. ; Method of preparing lead and alkaline earth titanates and niobates and coating methods using the same form a capacitor. **U.S.** 1967.
5. RIBEIRO, M. A.; COSTA, A. C.F.M.; BERNARDI, M. I. B.; KIMINAMI, R. H. G. A.; GAMA, L. “Avaliação da estrutura e morfologia de pó nanométrico de ZnO dopado com Mn<sup>+2</sup> preparado pelo método Pechini” **18º Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais**, 2008, Porto de Galinhas, PE.
6. KLUG, H.; ALEXANDER, L. “X-Ray Powder Procedures” Wiley, New York, 1962, p. 491.
7. LOUER, D.; ROISNEL, T. Dicvol91 For Windows, Laboratoire de Cristalochimie, Université de Rennes I, Campus de Beaulieu, France, 1993.
- 8.. REED, J. S. Principles of Ceramics Processing, 1996, **New York**; John Wiley & Sons.
9. BRAUNAUER, S.; DEMIS, L. S.; DEMING, W. S.; TELLER, E. On a theory of the van der Waals adsorption of gases, **Journal of the American Chemical Society** , v. 62, p. 1723 -1732 ,1940.
10. GREGG, S. J.; SING, K. S. W., “Adsorption, Surface Area and Porosity”, 2ª Edition, **Academic Press**, London, 1982.

## **SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF NiO NANOPARTICLES BY PECHINI METHOD**

### **ABSTRACT**

In recent years, ultrafine magnetic particles of NiO have attracting the attention because of its unknown behavior, enormous scientific potential and technological application. Some of its more important properties are accented magnetic moments,

double dynamic exchange, quantization of wave of spin and etc. In this context, this work has for objective to synthesize and to characterize nanoparticles of NiO for the Pechini method. The powder was analyzed by X-rays diffraction (DRX). The results of scanning electron microscopy (SEM), adsorption of nitrogen (BET). The analysis of X-rays diffraction of the sample showed single-phase peaks of NiO, with crystallite size close to 38 nm. The surface area was 6.44 m<sup>2</sup>/g. The image from scanning electron microscopy shows soft homogeneous agglomerates. The Pechini synthesis was efficient in the production of powders of NiO nanometrics and single-phase.

**Key-words:** Nanoparticles, NiO and Pechini Method