

# Correlação entre dados estruturais e bandas de vibração no infravermelho para a fase espinélio $Zn_{7-x}Ni_xSb_2O_{12}$

*(Correlation between structural data and infrared vibrational bands of the  $Zn_{7-x}Ni_xSb_2O_{12}$  spinel phase)*

*L. Gama<sup>1</sup>, C. Vila<sup>1</sup>, R. L. Campaneri<sup>1</sup>, C. O. Paiva-Santos<sup>3</sup>, J. A. Varela<sup>2</sup>, E. Longo<sup>1</sup>*

*<sup>1</sup>Centro Multidisciplinar para o Desenvolvimento de Materiais Cerâmicos  
Laboratório Interdisciplinar de Eletroquímica e Cerâmica  
Departamento de Química - Universidade Federal de S. Carlos  
C. P. 676, S. Carlos, SP, 13565-905*

*<sup>2</sup>Centro Multidisciplinar para o Desenvolvimento de Materiais Cerâmicos  
Laboratório Interdisciplinar de Eletroquímica e Cerâmica*

*Instituto de Química - Universidade Estadual Paulista - Araraquara, SP*

*<sup>3</sup>Laboratório Computacional em Análises Cristalográficas e Cristalinas  
Instituto de Química - Universidade Estadual Paulista - Araraquara, SP*

## Resumo

A fase espinélio  $Zn_{7-x}Ni_xSb_2O_{12}$  tem apresentado propriedades magnéticas importantes, comportando-se como spin-glass. Desde que estas propriedades são fortemente dependentes da configuração precisa dos átomos nesta estrutura, foram utilizados neste trabalho, com o intuito de clarificar essa configuração, a espectroscopia de infravermelho, aliada ao refinamento de estruturas pelo método de Rietveld. O espectro de infravermelho mostra nas condições de contorno estudadas a presença de três das quatro bandas ativas comuns aos espinélios. Conforme resultados do refinamento pelo método de Rietveld, o níquel substitui o zinco primeiramente no sítio octaédrico e, em altas concentrações ( $x \geq 3$ ), migra para o sítio tetraédrico. Essa migração é indicada pelo "splitting", em torno de  $520\text{ cm}^{-1}$ , para ( $x \geq 3$ ), apresentado no espectro de infravermelho quando a banda  $\nu_2$  é afetada pela mudança do cátion bivalente.

Palavras-chave: espinélio, infravermelho, método de Rietveld.

## Abstract

*The  $Zn_{7-x}Ni_xSb_2O_{12}$  spinel phase shows important magnetic properties with a spin-glass behavior. As these properties are strongly dependent on the atomic configuration in the spinel structure, infrared spectroscopy and the structure refining by the Rietveld analysis have been studied. The infrared spectrum presents three to four of the common spinel active modes. The Rietveld analysis shows that Ni firstly substitutes for Zn in the octahedral site and, for large ( $x \geq 3$ ) concentrations, migrates to the tetrahedral site. The indication of that migration is the splitting at approximately  $520\text{ cm}^{-1}$ , shown in the infrared spectrum when the  $\nu_2$  band is modified by the substitution of the divalent cation.*

*Keywords: spinel, infrared, Rietveld method.*

## INTRODUÇÃO

Os óxidos mistos com estrutura do tipo espinélio têm importantes aplicações em pigmentos, refratários, materiais catalíticos e cerâmicas eletrônicas [1-3]. O espinélio zinco-antimônio  $Zn_7Sb_2O_{12}$ , estudado como varistor de baixa voltagem, é conhecido por cristalizar na estrutura de espinélio inverso, em que 8 das posições tetraédricas são ocupadas por  $Zn^{2+}$  e 16 das posições octaédricas, por  $Sb^{5+}$  e  $Zn^{2+}$  [4], ao acaso. Esta fase apresenta a interessante característica comum aos espinélios: absorver em sua estrutura grande quantidade de cátions, o que confere a cada uma das fases resultantes propriedades físicas e químicas diferentes das da fase original. A determinação da distribuição de cátions em espinélio

pode ser feita, entre vários outros métodos [5, 6], por análise dos dados de difração de raios X, utilizando-se o método de Rietveld. O refinamento pode ser realizado através do uso da minimização da diferença quadrática entre as intensidades calculada e observada, em cada passo  $2\theta$ , em um difratograma do pó.

Como bem explicado por TARTE et al [7], na sua interpretação, os espectros vibracionais de um sólido devem ser considerados pelas propriedades de simetria das bandas vibracionais ou deve-se tentar relacionar as frequências das vibrações a átomos determinados ou a grupos de átomos. Para isso, faz-se uma substituição isomórfica, ou seja, substituição de cátions de mesma valência no composto. A primeira aproximação, através de análises teóricas de grupos, fornecerá o número de vibrações ativas no infravermelho e Raman, e

sua distribuição entre as diferentes classes de simetria. Como estamos tratando de propriedades de simetria e não com forças de ligação, deve-se enfatizar que estas análises não fornecem as designações das bandas de vibrações de dados átomos. A teoria de grupo prediz que o espinélio (grupo espacial Fd3m) deve apresentar quatro bandas de vibração ativa no infravermelho. Como os quatro modos ativos de infravermelho pertencem à mesma representação  $T_{1u}$  [8], podendo fazer com que as vibrações interajam, e desde que os sítios tetraédricos e octaédricos na estrutura espinélio não são isolados, é extremamente complicado a designação dos picos a qualquer vibração específica.

Por outro lado, a segunda aproximação pode ser utilizada para se tentar uma interpretação satisfatoriamente quantitativa, através da mudança progressiva de um cátion metálico por outro de mesma valência. Quando um cátion é substituído por outro, quatro parâmetros mudam simultaneamente: a massa do cátion, a distância e a força de ligação metal-oxigênio e as dimensões da célula unitária. Todos estes fatores afetam o espectro de infravermelho, sobrepondo mais esse problema à sua interpretação. Como bem observado por PREUDHOMME e TARTE [9] “...qualquer designação a uma vibração localizada de um grupo coordenado definido é necessariamente uma aproximação”.

## MATERIAIS E MÉTODOS

Foram sintetizadas amostras para o espinélio  $Zn_{7-x}Ni_xSb_2O_{12}$  pelo método dos precursores poliméricos desenvolvido por Pechini [10]. Os precursores utilizados para a síntese estão resumidos na Tabela I.

As soluções de citrato foram preparadas utilizando uma relação ([ácido cítrico])/([Ni] + [Zn] + [Sb]) = 3,0 em mol. Após a completa homogeneização da solução a 70 °C, etileno glicol foi adicionado em uma razão de 40/60 (% em massa) com relação ao ácido cítrico. A polimerização aconteceu em 120 °C. Após isso, a resina foi calcinada a 400 °C para eliminação de material orgânico. O pó resultante foi calcinado a temperaturas entre 500 a 1000 °C por 1 hora e examinado por técnica de difração de raios X e espectroscopia de infravermelho.

Tabela I – Precursores utilizados na síntese de pós do  $Zn_{7-x}Ni_xSb_2O_{12}$ .

Precursores	Origem	Pureza (%)
Acetato de zinco	Reagen	99,0
Nitrato de níquel	Aldrich Chem.	99,0
Óxido de Antimônio	Riedel	99,0
Etileno Glicol	E. Merck	99,5
Ácido Cítrico	E. Merck	99,5

Os dados de difração de raios X foram obtidos em equipamento Siemens modelo D-5000, com radiação monocromática de cobre, obtida por 40 kV, corrente de filamento de 30 mA. Para os refinamentos foi utilizado o programa DBWS9411 [11], pelo método de Rietveld, e aplicada a função pseudo-Voigt [12]. Os dados foram coletados no range  $2\theta$  de 27-110, com um comprimento de passo de 0,02° e um tempo de contagem de 10s por passo. As estruturas foram refinadas considerando-se o grupo espacial do espinélio como Fd3m (N°227, origem no centro 3m). Estrutura de espinélio cúbico ideal dada como modelo inicial para as posições

atômicas: cátions tetraédricas A, que podem ser  $Zn^{2+}$  e  $Ni^{2+}$ , em posição  $8^a$  ( $1/8, 1/8, 1/8$ ), cátions octaédricas B,  $Zn^{2+}$  e  $Sb^{5+}$ , em posição 16d ( $1/2, 1/2, 1/2$ ), e íons oxigênios em posição especial 32e (u,u,u), com valor inicial de  $u=0,25$ .

As amostras de espinélios foram trituradas em um almofariz para produção de pó fino. Este foi então misturado ao KBr previamente preparado (triturado e mantido a 100 °C por 8 horas), numa concentração de 1% em peso. As amostras foram a seguir colocadas num pastilhador e prensadas a 8 ton por 1 min. As pastilhas resultantes foram analisadas em um espectrômetro de infravermelho BOMEN modelo 102, entre 1000 e 260  $cm^{-1}$ , tendo sido realizadas 30 varreduras.

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados da difração de raios X para todas as fases estão representados na Fig. 1. Todas as amostras são cristalinas, monofásicas, exceto as amostras com baixa quantidade de níquel, que apresentam uma quantidade muito pequena de ZnO.

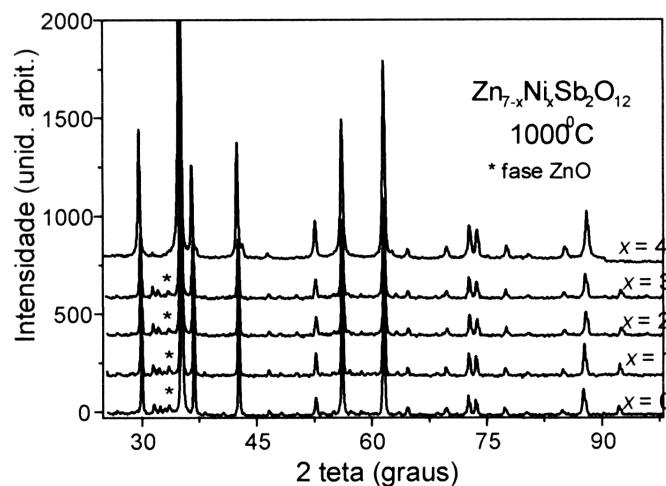


Figura 1: Resultados da difração de raios X da fase espinélio  $Zn_{7-x}Ni_xSb_2O_{12}$  com  $x=0, 1, 2, 3$  e  $4$ , calcinada a 1000 °C/1 h.

Durante os refinamentos, a suposição de que o  $Ni^{2+}$  primeiramente substitua o  $Zn^{2+}$  nos sítios octaédricos para só assim passar a ocupar os sítios tetraédricos foi elaborada, pelo fato de que, na análise, esta apresentava um “splitting” em torno de 520  $cm^{-1}$ , que só aparecia em altas concentrações de dopantes ( $x \geq 3$ ) – supôs-se que essa banda seria consequência da ocupação do níquel nos dois sítios disponíveis na estrutura, razão dessa hipótese ter sido testada nos refinamentos. Para  $x=1$  e  $2$ , o níquel só ocupa sítios octaédricos; para  $x=3$  e  $4$ , passa a ocupar ambos os sítios. Durante os refinamentos para as fases com  $x=3$  e  $x=4$ , a razão Lorentziana ( $\eta$ ) da função de perfil pseudo-Voigt atingiu valor maior do que 1 e, na análise do resultado do refinamento, pontos satélites foram observados nos máximos dos picos. Isso pode ser interpretado como distribuição bimodal de tamanho de cristalito, conforme sugerido por YOUNG e SAKHATIVEL [13]. Dessa forma, uma nova fase foi incluída no refinamento, com a mesma estrutura cristalina das anteriores mas considerando dois tamanhos de cristalitos diferentes. O refinamento convergiu melhor e o resultado confirmou a hipótese

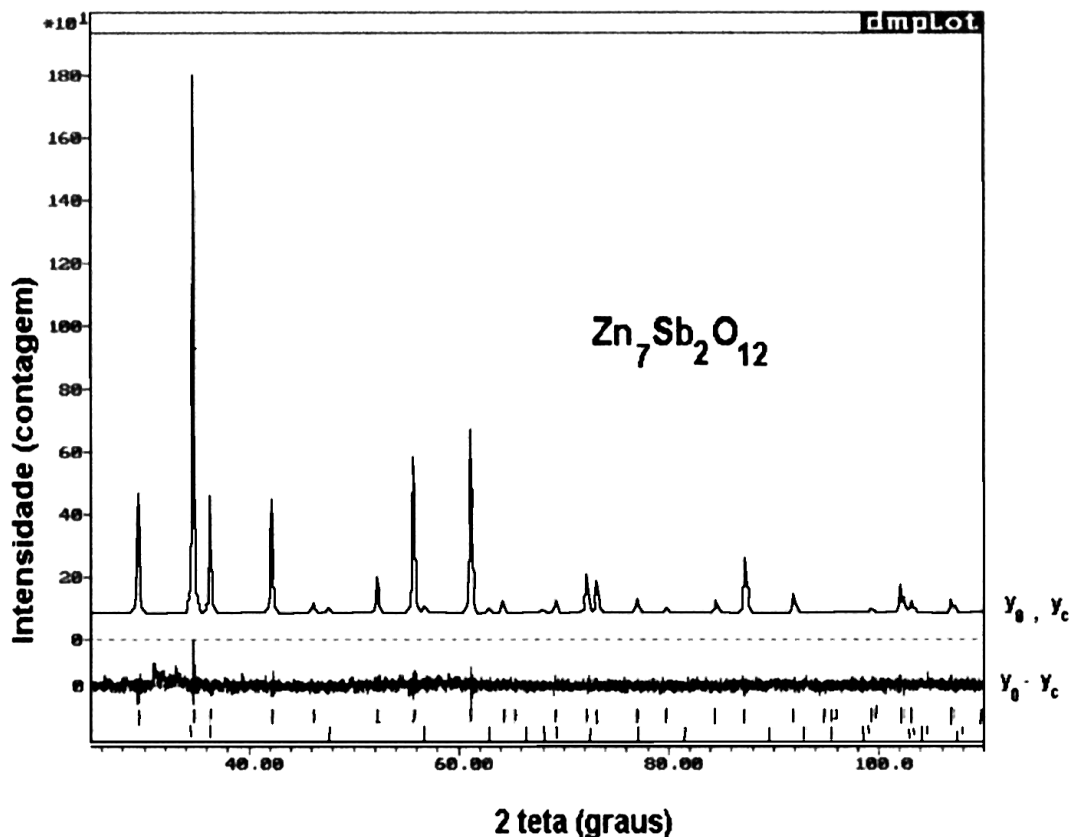


Figura 2: Gráfico do refinamento pelo método de Rietveld para o  $Zn_7Sb_2O_{12}$ . O perfil observado ( $y_o$ ) é representado por pontos em amarelo e a intensidade calculada ( $y_c$ ) pela linha contínua verde.

dos resultados de infravermelho, com o  $Ni^{2+}$  coordenando tetraedricamente no sítio A, juntamente com o  $Zn^{2+}$ , para os materiais com cristalitos maiores e  $x \geq 3$ . As Figs. 2 e 3 ilustram graficamente os resultados dos refinamentos de Rietveld para as fases do espinélio com  $x=0$  e 4, respectivamente, e a Tabela II mostra os resultados gerais para todas as fases desses refinamentos.

Os índices do refinamento se mostraram muito bons, devido aos valores baixos do  $R_{Bragg}$ . Um aumento desse índice foi observado para  $x=2$ : a suposição é que neste valor o níquel já estaria ocupando o sítio tetraédrico na estrutura, impossível de detectar pelos dados de difração de raios X, pela geração de um erro experimental maior nas medidas, comprovado pelo valor baixo de S. Quanto mais próximo de 1 esse valor de S, que indica a qualidade do refinamento, mais próximo do máximo obtível no refinamento, com os dados experimentais.

O espinélio  $Zn_{7-x}Ni_xSb_2O_{12}$  apresenta uma distribuição randômica dos íons  $Zn^{2+}$  e  $Ni^{2+}$  dentro dos sítios octaédricos e tetraédricos. De acordo com os resultados dos refinamentos pelo método de Rietveld, a distribuição dos íons nessa estrutura é apresentada na Tabela III. Nessa tabela observa-se que o níquel inicialmente substitui o zinco no sítio octaédrico e, à medida em que se aumenta a quantidade de  $Ni^{2+}$ , essa substituição cresce, até que o primeiro passa a ocupar o sítio tetraédrico. Quando o níquel migra de um sítio para outro, ainda existe uma quantidade remanescente de  $Zn^{2+}$  no sítio octaédrico, ou seja, ele não substitui totalmente o  $Zn^{2+}$  nesse sítio, provavelmente para que a estrutura se mantenha. Existe um limite de solubilidade para a estabilidade dessa estrutura, porque quando sintetizada a fase espinélio  $Ni_7Sb_2O_{12}$ , essa

não se formou, havendo a formação da fase ilmenita de níquel,  $NiSb_2O_6$ .

O espectro característico obtido para o espinélio em estudo foi observado para a fase  $Zn_4Ni_3Sb_2O_{12}$  e é representado na Fig. 4.

Foram observadas quatro bandas: duas muito intensas e largas, em torno de  $640\text{ cm}^{-1}$  e  $440\text{ cm}^{-1}$ , designadas por  $\nu_1$  e  $\nu_2$ , respectivamente, e duas bandas de baixa frequência ( $\nu_3$  e  $\nu_4$ ), em torno de  $280\text{ cm}^{-1}$  e  $160\text{ cm}^{-1}$ , geralmente fracas e estreitas. Infelizmente, como se pode observar na Fig. 5, essas últimas bandas não foram observadas em todos os espectros obtidos para as fases, provavelmente por serem de baixa energia de radiação no infravermelho e por se encontrarem muito próximas do limite da capacidade de detecção do equipamento utilizado para as análises:  $236\text{ cm}^{-1}$ .

Pela análise da Fig. 5 pode-se observar que as bandas de frequência mais alta ( $\nu_1$  e  $\nu_2$ ) são relativamente largas e assimétricas. À medida que o níquel vai sendo incorporado na estrutura, o alargamento diminui em ambas as bandas e a simetria aumenta na banda  $\nu_1$ . Uma banda adicional  $\nu_2'$  aparece em torno de  $470\text{ cm}^{-1}$ , possivelmente devido ao "splitting" de  $\nu_2$  e vai ficando melhor definida com o aumento da substituição do níquel. Como se apresenta em todas as fases, dopadas ou não, supomos que essa banda seja característica desse material e esteja relacionada ao fato desse espinélio ser inverso.

Uma outra banda, em torno de  $520\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu_1'$ ), vai se definindo a partir de  $x=3$ , ou seja, em altas concentrações de níquel. Como o níquel entra na estrutura do espinélio primeiramente no sítio octaédrico devido à sua alta energia, preferencial por este sítio,

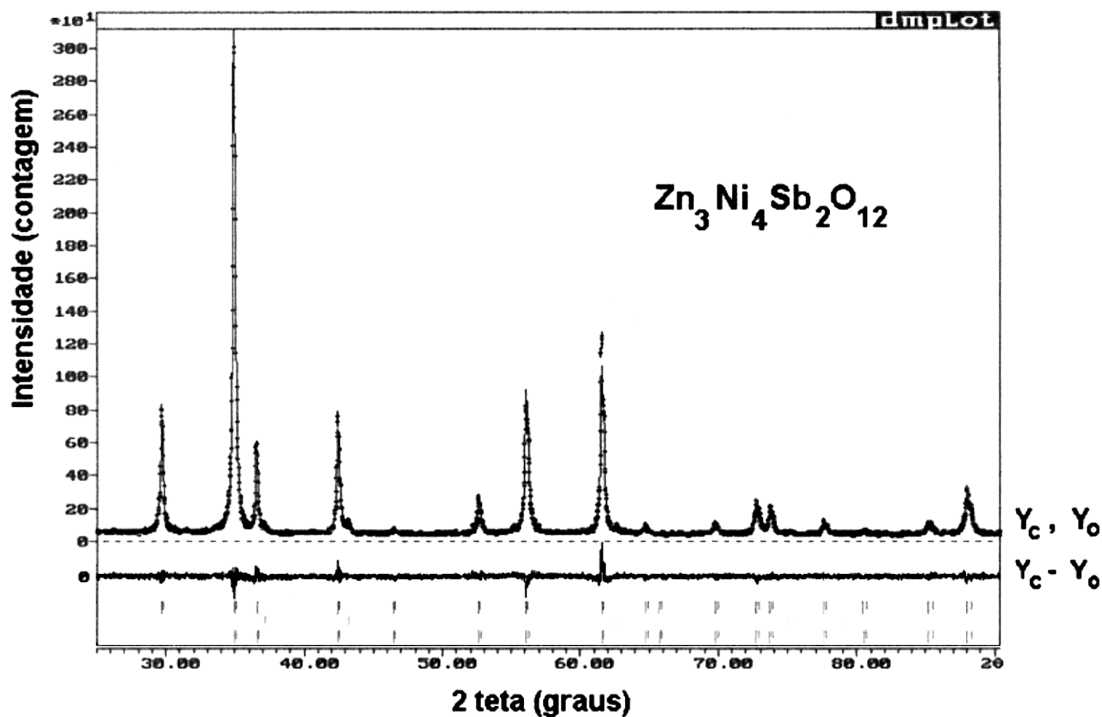


Figura 3 : Gráfico do refinamento pelo método de Rietveld para o  $Zn_3Ni_4Sb_2O_{12}$ . O perfil observado ( $y_o$ ) é representado por pontos em azul e a intensidade calculada ( $y_c$ ) pela linha contínua vermelha.

TABELA II - Resultados dos refinamentos de Rietveld para as fases  $Zn_{7-x}Ni_xSb_2O_{12}$  com x de 0 a 4. Os índices R-p, R-wp, R-esp,  $R_{Bragg}$  e S são respectivamente, de perfil, perfil ponderado, esperado, de Bragg e qualidade de refinamento como definidos na Referência 12.

	Fases do espinélio $Zn_{7-x}Ni_xSb_2O_{12}$				
	x = 0	x = 1,0	x = 2,0	x = 3,0	x = 4,0
R-p	8,08	7,89	7,72	8,67	8,53
R-wp	10,38	10,21	9,89	11,77	11,35
R-esperado	10,00	9,68	9,51	10,62	10,05
S	1,04	1,05	1,04	1,11	1,12
$R_{Bragg}$	6,37	4,18	10,73	2,52	3,40
			5,30	3,88	
Espinélio					
a (Å)	8,6010(3)	8,5804(3)	8,5589(4)	8,5419(2)	8,5192(3)
				8,5412(4)	8,5169(6)
u	0,2569(8)	0,2578(8)	0,2610(9)	0,256(1)	0,257(2)
			0,263(2)	0,262(2)	

podemos inferir ser essa banda representação da migração do níquel para o sítio tetraédrico. Essa sugestão foi comprovada pelo refinamento de estruturas utilizando-se o método de Rietveld. Para uma melhor análise, as posições dessas bandas para o  $Zn_{7-x}Ni_xSb_2O_{12}$  estão representadas na Tabela IV.

Estudos feitos por PREUDHOMME e TARTE [14] em infravermelhos de espinélios mostraram que bandas de alta frequência são pouco sensíveis à modificação do cátion bivalente. Já BASAK e GHOSE [15] sugeriram que  $\nu_1$  e  $\nu_2$ , em estruturas de espinélios, são dependentes tanto do cátion em sítio octaédrico quanto em sítio tetraédrico. A banda  $\nu_1$  mostrou-se pouco sensível

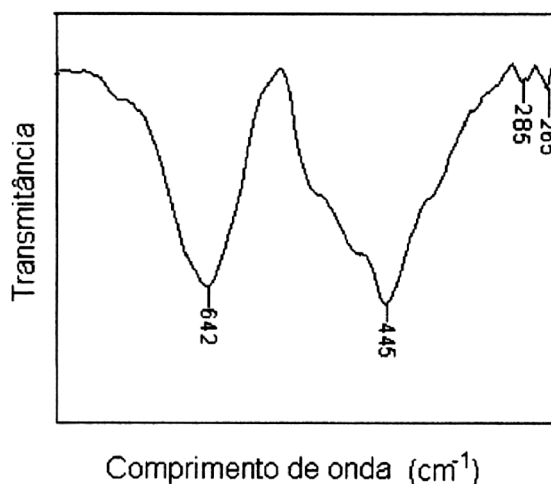


Figura 4: Espectro característico do espinélio  $Zn_4Ni_3Sb_2O_{12}$ .

à substituição do cátion bivalente – deve estar relacionada à interação  $[SbO_6]$  em sítio octaédrico. Como não houve mudança neste cátion, essa banda não variou. A banda  $\nu_2$  é muito sensível à modificação dos cátions. À medida que o cátion bivalente vai sendo substituído na estrutura a banda aumenta de frequência, do que se pode inferir estar essa banda intimamente relacionada ao  $ZnO_6$  e ao  $NiO_6$ , e o seu “splitting”, em  $520\text{ cm}^{-1}$ , relacionado com o  $NiO_4$ , como já discutido anteriormente.

As bandas menos ativas,  $\nu_3$  e  $\nu_4$ , estão relacionadas aos cátions bivalentes [8, 9]. Como já explicado, essas bandas não aparecem em todos os espectros e pouco se pode dizer sobre a banda  $\nu_4$ . Na banda  $\nu_3$ , embora não tenha havido variação no valor da frequência, observa-se para  $x \geq 2$  um “splitting” em  $193\text{ cm}^{-1}$  que deve estar relacionado a cátions no sítio tetraédrico, tais como  $NiO_4$  e  $ZnO_4$ , pois só acontece em concentrações maiores de níquel.

