

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS  
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA  
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO A NÍVEL NANOMÉTRICO**

**DA FASE  $\text{Li}_2(\text{M})\text{Ti}_3\text{O}_8$ ,**

**M= Zn, Co e Ni PELO MÉTODO PECHINI**

**MARIA SUELY COSTA DA CÂMARA\***

Tese apresentada ao programa de Pós-Graduação em Química como parte dos requisitos para a obtenção do título de DOUTOR em CIÊNCIAS (área de concentração: FÍSICO-QUÍMICA)

Orientador : Prof. Dr. Elson Longo

\*Bolsista FAPESP

São Carlos - SP  
2004

**Ficha catalográfica elaborada pelo DePT da  
Biblioteca Comunitária/UFSCar**

C172sc

Câmara, Maria Suely Costa da.

Síntese e caracterização a nível nanométrico da fase Li<sub>2</sub>(M) Ti<sub>3</sub>O<sub>8</sub>, M= Zn, Co e Ni pelo método Pechini / Maria Suely Costa da Câmara. -- São Carlos : UFSCar, 2004.  
114 p.

Tese (Doutorado) -- Universidade Federal de São Carlos, 2004.

1. Físico-química. 2. Espinélio. 3. Método de Pechini. 4. Propriedade Fotoluminescente. 5. Propriedades cromáticas.  
I. Título.

CDD: 541.3 (20<sup>a</sup>)

## **Folha de aprovação**

Será fornecida pela coordenação, após a homologação da dissertação ou tese pela CPG. Contém as assinaturas dos membros da comissão examinadora que julgou a dissertação ou tese. Esta é a página iii, mas não deve ser numerada.

**“ Ninguém está sozinho quando pensa ”.....**

**Luís da Câmara Cascudo**

## **DEDICO ESTE TRABALHO:**

A Deus, por me conceder a vida;

Aos meus queridos pais, Leão Barreto da Câmara e Maria José Costa da Câmara, pelo esforço na minha formação, pelo incentivo para a realização deste sonho e por tudo que representam para mim.

Aos meus queridos irmãos: Liane Cristina costa da Câmara, Márcio Leão Costa da Câmara e Calistrato Soares da Câmara Neto, pelo constante apoio, amor, por tudo...

A minha querida sobrinha, Juliana, por tudo que representa para mim.

E ao Sr. José Fernando Ferragini e Sra. Sirley Alves Ferragini por terem me tratado como uma filha durante o meu doutorado em São Carlos.

Ao PROFESSOR e ORIENTADOR, Prof. Dr. Elson Longo, o meu eterno agradecimento pelas valiosas discussões científicas durante todo desenvolvimento deste trabalho. Obrigada por tudo.

## AGRADECIMENTOS

Meu agradecimento especial a minha prima Paula Câmara, pelo carinho e incentivo durante este trabalho e por ter me dado força nas horas de desânimo.

À Luciana Gama e Paulo Noronha, pela ajuda inicial.

Ao amigo Marcelo Dezena Cabrelon, pela ajuda no início do meu doutorado na realização da parte experimental.

Ao Professor Carlos Paiva, pela colaboração neste trabalho.

Aos amigos, o Prof. Dr. Armando Beltran e ao Sérgio Ricardo de Lázaro pelos cálculos teóricos feitos na Espanha.

A Adaiane Spinelli, Fernanda Gurgel, Kírian Lopes, Francini Picon e Márcia Escote as amigas que eu conquistei no LIEC. Jamais esquecerei de vocês.

À Daniela S. C. Armelin e Ismael A. P. Manzini pela ajuda em serviços diversos e pelos momentos de descontração.

Aos técnicos João Gonzales, Rorivaldo de Camargo e Yves Maniette pela ajuda na realização e obtenção de resultados de Área superficial, Microscopia Eletrônica de Varredura e de Transmissão.

A todos os amigos do LIEC, que contribuíram direta ou indiretamente para a realização deste trabalho.

À Banca Examinadora por avaliarem meu trabalho.

À FAPESP(proc.00/13496-4) pela bolsa concedida.

Ao CEPID/FAPESP pelas condições oferecidas ao LIEC/CMDMC

**LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIACÕES**

CIE	Commission Internationale d'Eclairage
DCMA	Dry Colors Manufactures Association
JCPDS	Joint Committee for Powder Diffraction Standard
BET	Brunauer, Emmett e Teller
DRX	Difratometria de raios X
TG	Termogravimetria
DTA	Análise Térmica Diferencial
DSC	Calorimetria exploratória diferencial
AC	Ácido cítrico
EG	Etileno Glicol
FWHM	Largura à meia altura do pico
h k l	Índices de Miller para os planos cristalográficos
HRTEM	Microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução
MET	Microscopia eletrônica de transmissão
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
$\text{Li}_2\text{ZnTi}_3\text{O}_8$	Titanato de Lítio e zinco
$\text{Li}_2\text{CoTi}_3\text{O}_8$	Titanato de Lítio e Cobalto
$\text{Li}_2\text{NiTi}_3\text{O}_8$	Titanato de Lítio e Níquel
puff	Resina polimérica expandida

**LISTA DE TABELAS**

TABELA 2.5.1.1- Código das cores da Norma DCMA.....	21
TABELA 4.1- Reagentes utilizados nas sínteses dos pós.....	33
TABELA 5.4.1- Parâmetros estruturais da fase $\text{Li}_2\text{ZnTi}_3\text{O}_8$ estimados pelo método Rietveld.....	57
TABELA 5.4.1.1- Parâmetros estruturais da fase $\text{Li}_2\text{CoTi}_3\text{O}_8$ estimados pelo método Rietveld.....	58

## LISTA DE FIGURAS

FIGURA 2.2.1 - Modelo estrutural da estrutura espinélio.....	6
FIGURA 2.2.2 -Deslocamento dos ânions oxigênio na direção [111].....	8
FIGURA 2.3.1 -Processo do precursor polimérico desenvolvido por Pechini.....	13
FIGURA 2.4.1-Espectro dos comprimentos de onda das radiações do UV-visível.....	15
FIGURA 2.4.2- (a)Representação gráfica no espaço das coordenadas XYZ e (b) em duas dimensões, C=branco).....	16
FIGURA 2.4.3-Cores no sistema L, a, b.....	17
FIGURA 2.5.1.1-Classificação dos pigmentos cerâmico.....	19
FIGURA 2.5.1.2- Grupos principais da Classificação da Associação de fabricantes de Cores Secas nos Estados Unidos.....	22
FIGURA 2.6.1.1-Curvas de estados vibracionais de absorção (A), conversão interna (IC), cruzamento de intersistema (ISC) e fosforescência (P).....	27
FIGURA 2.6.1.2-Processo de excitação e emissão de elétrons.....	28
FIGURA 2.6.2.1-Representação dos semicondutores do tipo-p (a), tipo-n (b) e semicondutor intrínseco (C).....	30
FIGURA 2.6.2.2-Esquema representativo das recombinações de emissão em um semicondutor. Banda de condução (BC), banda de valência (BV) e $E_g$ é energia do “gap”.....	31
FIGURA 4.2.1.1- Fluxograma do processo de síntese do pós.....	35
FIGURA 5.1.1- Difratoograma de raios-X da fase $TiO_2$ resultante da gravimetria do citrato de titânio.....	42
FIGURA 5.2.1.1- Curvas TG e DTA do “puff” da fase $Li_2ZnTi_3O_8$	43

FIGURA 5.2.1.2- Curvas TG e DTA do “puff” da fase $\text{Li}_2\text{CoTi}_3\text{O}_8$	45
FIGURA 5.2.1.3- Curvas TG e DSC do “puff” da fase $\text{Li}_2\text{NiTi}_3\text{O}_8$	46
FIGURA 5.3.1.1- Difratoograma de raios X para o espinélio $\text{Li}_2\text{ZnTi}_3\text{O}_8$	47
FIGURA 5.3.1.2- Difratoogramas da fase espinélio $\text{Li}_2\text{ZnTi}_3\text{O}_8$ tratado termicamente nos intervalos de temperatura de $400^\circ\text{C}$ a $1000^\circ\text{C}$ por 4 horas.	48
FIGURA 5.3.1.3- Difratoogramas da fase espinélio $\text{Li}_2\text{CoTi}_3\text{O}_8$ tratado termicamente nos intervalos de temperatura de $400^\circ\text{C}$ a $1000^\circ\text{C}$ por 4 horas.	49
FIGURA 5.3.1.4- Difratoogramas da fase espinélio $\text{Li}_2\text{NiTi}_3\text{O}_8$ tratado termicamente nos intervalos de temperatura de $400^\circ\text{C}$ a $900^\circ\text{C}$ por 4 horas.	49
FIGURA 5.3.2.1-Variação do tamanho de cristalito como função da variação da temperatura de calcinação da fase $\text{Li}_2\text{ZnTi}_3\text{O}_8$ .	53
FIGURA 5.3.2.2-Variação do tamanho de cristalito como função da variação da temperatura de calcinação da fase $\text{Li}_2\text{CoTi}_3\text{O}_8$ .	53
FIGURA 5.3.2.3- Variação da largura à meia altura do pico 100% (FWHM) como função da temperatura para as amostras calcinadas das fases $\text{Li}_2\text{ZnTi}_3\text{O}_8$ e $\text{Li}_2\text{CoTi}_3\text{O}_8$ .	54
FIGURA 5.4.1.1- Padrão de difração de raios X medidos (círculos pretos) e os calculados (linha vermelha) pelo método de Rietveld para a fase $\text{Li}_2\text{ZnTi}_3\text{O}_8$ obtido pelo método Pechini e calcinado a $700^\circ\text{C}$ . Embaixo é mostrado a diferença entre o padrão de difração de raios X calculado e o experimental (linha horizontal preta). Os traços indicam os planos de Bragg para cada pico.	55
FIGURA 5.4.1.2- Padrão de difração de raios X medidos (círculos pretos) e os calculados (linha laranja) pelo método de Rietveld para a fase $\text{Li}_2\text{CoTi}_3\text{O}_8$ obtido pelo método Pechini e calcinado a $700^\circ\text{C}$ . Embaixo é mostrado a diferença entre o padrão de difração de raios X calculado e o experimental (linha horizontal preta). Os traços indicam os planos de Bragg para cada pico.	56
FIGURA 5.5.1.1-Gráfico da variação do tamanho médio de partícula como função da temperatura para as fases $\text{Li}_2\text{ZnTi}_3\text{O}_8$ , $\text{Li}_2\text{CoTi}_3\text{O}_8$ e $\text{Li}_2\text{NiTi}_3\text{O}_8$ .	60

- FIGURA 5.5.1.2-Curva de adsorção e dessorção de nitrogênio para a fase  $\text{Li}_2\text{ZnTi}_3\text{O}_8$  do pó calcinado a  $900^\circ\text{C}$ . 61
- FIGURA 5.5.1.3-Curva de adsorção e dessorção de nitrogênio para a fase  $\text{Li}_2\text{CoTi}_3\text{O}_8$  do pó calcinado a  $900^\circ\text{C}$ . 62
- FIGURA 5.5.1.4-Curva de adsorção e dessorção de nitrogênio para a fase  $\text{Li}_2\text{NiTi}_3\text{O}_8$  do pó calcinado a  $900^\circ\text{C}$  62
- FIGURA 5.5.2.1- Micrografias do espinélio  $\text{Li}_2\text{ZnTi}_3\text{O}_8$  calcinado nas temperaturas de  $500^\circ\text{C}$ (a) e  $900^\circ\text{C}$ (b) com um aumento de 50.000 vezes. 63
- FIGURA 5.5.2.2- Micrografias do espinélio  $\text{Li}_2\text{CoTi}_3\text{O}_8$  calcinado nas temperaturas de  $500^\circ\text{C}$ (a) e  $900^\circ\text{C}$ (b) com um aumento de 50.000 vezes. 64
- FIGURA 5.5.2.3- Micrografia do espinélio  $\text{Li}_2\text{NiTi}_3\text{O}_8$  calcinado na temperatura de  $900^\circ\text{C}$ (b) com um aumento de 50.000 vezes. 64
- FIGURA 5.5.3.1- Imagens de MET de alta resolução destacando as regiões A, B e C (cristalinas) da fase  $\text{Li}_2\text{ZnTi}_3\text{O}_8$  do pó calcinado a  $700^\circ\text{C}$ . 66
- FIGURA 5.5.3.2- Imagens de MET de baixo aumento (campo claro) (B), Campo escuro (C), região destacada (A) e padrão de difração de elétrons da fase  $\text{Li}_2\text{ZnTi}_3\text{O}_8$  do pó calcinado a  $700^\circ\text{C}$ . 67
- FIGURA 5.5.3.3- Imagens de MET de alta resolução destacando as regiões A, B e C (cristalinas) da fase  $\text{Li}_2\text{CoTi}_3\text{O}_8$  do pó calcinado a  $700^\circ\text{C}$ . 69
- FIGURA 5.5.3.4- Imagens de MET de baixo aumento (campo claro) (B), Campo escuro (C), região destacada (A) e padrão de difração de elétrons da fase  $\text{Li}_2\text{CoTi}_3\text{O}_8$  do pó calcinado a  $700^\circ\text{C}$ . 70
- FIGURA 5.6.1- (A) Coloração dos pós obtidos nas temperaturas de  $400^\circ\text{C}$  e  $500^\circ\text{C}$  (B) pós Coloração dos pós obtidos nas temperaturas entre  $600^\circ\text{C}$  e  $1000^\circ\text{C}$  da fase  $\text{Li}_2\text{CoTi}_3\text{O}_8$ . 71
- FIGURA 5.6.1.1- Espectro de UV-Vis para a fase  $\text{Li}_2\text{CoTi}_3\text{O}_8$  72

FIGURA 5.6.1.2- Espectro de UV-Vis para a fase $\text{Li}_2\text{CoTi}_3\text{O}_8$ dos pós calcinados em $400^\circ\text{C}$ e $500^\circ\text{C}$ .	73
FIGURA 5.6.1.3- Espectro de UV-Vis para a fase $\text{Li}_2\text{CoTi}_3\text{O}_8$ dos pós calcinados em $600^\circ\text{C}$ e $1000^\circ\text{C}$ .	74
FIGURA 5.6.1.4- Espectro Raman da fase $\text{Li}_2\text{CoTi}_3\text{O}_8$ dos pós calcinados entre $600^\circ\text{C}$ e $1000^\circ\text{C}$ .	75
FIGURA 5.6.1.5- Espectro de absorção UV-Vis da fase $\text{Li}_2\text{CoTi}_3\text{O}_8$ dos pós calcinados entre $400^\circ\text{C}$ e $600^\circ\text{C}$ .	76
FIGURA 5.6.1.6 Espectro de absorção UV-Vis da fase $\text{Li}_2\text{CoTi}_3\text{O}_8$ do pó calcinado a $800^\circ\text{C}$ .	77
FIGURA 5.6.1.7 Espectro de absorção UV-Vis da fase $\text{Li}_2\text{CoTi}_3\text{O}_8$ do pó calcinado a $900^\circ\text{C}$ .	77
FIGURA 5.6.1.8-Variação das coordenadas colorimétricas $L^*$ $a^*$ $b^*$ em função da temperatura de calcinação da fase $\text{Li}_2\text{CoTi}_3\text{O}_8$ .	78
FIGURA 5.6.1.9- Variação das coordenadas colorimétricas $L^*$ $a^*$ $b^*$ em função da temperatura de calcinação da fase $\text{Li}_2\text{CoTi}_3\text{O}_8$	79
FIGURA 5.6.2-Espectro de UV-Vis para a fase $\text{Li}_2\text{NiTi}_3\text{O}_8$ .	80
FIGURA 5.6.2.1- Variação das coordenadas colorimétricas $L^*$ $a^*$ $b^*$ em função da temperatura de calcinação da fase $\text{Li}_2\text{NiTi}_3\text{O}_8$ .	81
FIGURA 5.7.1- Difrátogramas de raios-X da fase espinélio $\text{Li}_2\text{ZnTi}_3\text{O}_8$ com temperatura de $400^\circ\text{C}$ por 1,2 e 4 horas.	84
FIGURA 5.7.1.1- Espectros de fotoluminescência referentes aos pós calcinados a $400^\circ\text{C}$ por 1,2 e 4 horas da fase $\text{Li}_2\text{ZnTi}_3\text{O}_8$	84
FIGURA 5.7.1.2-Difrátogramas de raios-X da fase espinélio $\text{Li}_2\text{ZnTi}_3\text{O}_8$ com temperatura de $450^\circ\text{C}$ por 20 e 24 horas.	86
FIGURA 5.7.1.3- Espectros de fotoluminescência referentes aos pós calcinados a $450^\circ\text{C}$ por 20 e 24 horas da fase $\text{Li}_2\text{ZnTi}_3\text{O}_8$	86
FIGURA 5.7.1.4 - Espectros de fotoluminescência referentes aos pós calcinados a $500^\circ\text{C}$ e $600^\circ\text{C}$ por 4 horas da fase $\text{Li}_2\text{ZnTi}_3\text{O}_8$	88
FIGURA 5.7.1.5- Espectros Raman referentes aos pós calcinados entre $500^\circ\text{C}$ a $900^\circ\text{C}$ por 4 horas da fase $\text{Li}_2\text{ZnTi}_3\text{O}_8$	89

## RESUMO

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO A NÍVEL NANOMÉTRICO DA FASE  $\text{Li}_2(\text{M})\text{Ti}_3\text{O}_8$ , M= Zn, Co e Ni PELO MÉTODO PECHINI.** No presente trabalho descreve a obtenção e caracterização das fases espinélio  $\text{Li}_2\text{ZnTi}_3\text{O}_8$ ,  $\text{Li}_2\text{CoTi}_3\text{O}_8$  e  $\text{Li}_2\text{NiTi}_3\text{O}_8$  pelo método dos precursores poliméricos. Foram sintetizados pós cerâmicos policristalinos de alta qualidade para as fases  $\text{Li}_2\text{ZnTi}_3\text{O}_8$  e  $\text{Li}_2\text{CoTi}_3\text{O}_8$ . Para a fase  $\text{Li}_2\text{NiTi}_3\text{O}_8$  não foi obtido o espinélio desejado e sim a existência de outras fases. Foram estudadas as propriedades cromáticas e luminescentes dos pós obtidos. Os pós foram calcinados a temperaturas entre  $400^\circ\text{C}$ - $1000^\circ\text{C}/4\text{h}$ , após obtenção do “puff” a temperatura de  $400^\circ\text{C}/1\text{h}$ . Foi realizado um estudo de evolução das fases cristalinas por meio de Difração de Raios X e Espectroscopia Raman, no qual foi verificada a obtenção das fases  $\text{Li}_2\text{ZnTi}_3\text{O}_8$  e  $\text{Li}_2\text{CoTi}_3\text{O}_8$  a baixa temperatura ( $500^\circ\text{C}$ ). Para a comprovação dessas estruturas e a ocupação dos sítios octaédricos e tetraédricos de cada elemento foi aplicado o método de Rietveld. O estudo da morfologia de partículas por meio de medidas de tamanho de cristalito, área superficial específica, Microscopia Eletrônica de Varredura e de Transmissão, mostrou que os pós apresentam partículas de tamanho nanométrico. O pigmento da fase  $\text{Li}_2\text{CoTi}_3\text{O}_8$  apresentou coloração verde nas temperaturas de  $400^\circ\text{C}$  (amorfo) e  $500^\circ\text{C}$  (fase ainda com defeitos estruturais) e a partir de  $600^\circ\text{C}$  predominou a cor verde-azul com estabilidade até  $1250^\circ\text{C}$ . A transição da cor verde para azul do pigmento  $\text{Li}_2\text{CoTi}_3\text{O}_8$  é devida à ocupação do cobalto nos sítios tetraédrico e octaédrico. A fase  $\text{Li}_2\text{NiTi}_3\text{O}_8$  resultou em um pigmento amarelo com alta estabilidade. A fase  $\text{Li}_2\text{ZnTi}_3\text{O}_8$  apresentou propriedade fotoluminescente no seu estado desordenado (amorfo) e a ausência dessa propriedade no seu estado ordenado (cristalino). Uma simulação computacional aplicando métodos da mecânica quântica confirma o surgimento de níveis eletrônicos na fase desordenada diminuindo o “*gap*” de energia com relação à fase ordenada, indicando uma melhor compreensão da propriedade apresentada por essa fase espinélio.

## ABSTRACT

### **SYNTHESIS AND NANOMETER-SCALE CHARACTERIZATION OF THE $\text{Li}_2(\text{M})\text{Ti}_3\text{O}_8$ , (M= Zn, Co and Ni) PHASE OBTAINED BY THE PECHINI METHOD.**

The present work describes the preparation and characterization of the spinel phases  $\text{Li}_2\text{ZnTi}_3\text{O}_8$ ,  $\text{Li}_2\text{CoTi}_3\text{O}_8$  and  $\text{Li}_2\text{NiTi}_3\text{O}_8$  synthesized by the polymeric precursor method. Polycrystalline ceramic powders of high quality were synthesized for the  $\text{Li}_2\text{ZnTi}_3\text{O}_8$  and  $\text{Li}_2\text{CoTi}_3\text{O}_8$  phases. The desired spinel phase of the  $\text{Li}_2\text{NiTi}_3\text{O}_8$  compound was not obtained, however the synthesis product consisted of other crystalline phases. The chromatic and luminescent properties of the powders were investigated. The powders were calcined in temperatures between  $400^\circ\text{C}$ - $1000^\circ\text{C}/4\text{h}$ , after the obtention of the “puff”, in a heat treatment at  $400^\circ\text{C}/1\text{h}$ . The evolution of the crystalline phases with calcination temperature was investigated by means of X-ray Diffraction and Raman Spectroscopy, where it was verified that the  $\text{Li}_2\text{ZnTi}_3\text{O}_8$  and  $\text{Li}_2\text{CoTi}_3\text{O}_8$  crystalline phases could be obtained at low temperature ( $500^\circ\text{C}$ ). The Rietveld refinement method was used to observe in greater detail the crystalline structures of the spinels, and to study the occupations of the octahedric and tetrahedric lattice sites. The particle characteristics were studied by crystallite size and specific superficial area measurements, scanning electron microscopy and transmission electron microscopy. The results show that the synthesized powders present dimensions in the nanometer scale. The pigment of the  $\text{Li}_2\text{CoTi}_3\text{O}_8$  phase presented a green color for calcination temperatures of  $400^\circ\text{C}$  (amorphous) and  $500^\circ\text{C}$  (phase with structural defects). In temperatures above  $600^\circ\text{C}$ , the pigment presented a green-blue color with stability up to  $1250^\circ\text{C}$ . The observed pigment color transition from green to blue is due to the cobalt occupation in tetrahedric and octahedric sites. The  $\text{Li}_2\text{NiTi}_3\text{O}_8$  phase resulted in yellow pigments of excellent stability. The non-crystalline  $\text{Li}_2\text{ZnTi}_3\text{O}_8$  phase presented photoluminescent properties. The crystallization of this material provoked the quenching of the photoluminescent emission. A quantum-mechanical computer simulation confirms that the non-crystallinity of this material induces the formation of electronic levels, reducing the effective band gap energy when compared to the crystalline phase. This might explain the behavior of the photoluminescence in this spinel phase.

**SUMÁRIO**

<b>CAPÍTULO 1-INTRODUÇÃO.....</b>	<b>1</b>
<b>CAPÍTULO 2-CONSIDERAÇÕES GERAIS.....</b>	<b>3</b>
2.1-Materiais Nanométricos.....	3
2.2.2-Uso de nanomaterias para pigmentos.....	4
2.2- Estrutura do Espinélio.....	5
2.3-Método do Precursor Polimérico.....	10
2.4-Cor.....	14
2.5-Pigmentos Cerâmicos.....	18
2.5.1-Classificação de Pigmentos Cerâmicos.....	19
2.6-Luminescência.....	22
2.6.1-Aspectos Teóricos.....	25
2.6.2-Materiais Semicondutores.....	29
<b>CAPÍTULO 3-OBJETIVOS.....</b>	<b>32</b>
<b>CAPÍTULO 4-METODOLOGIA.....</b>	<b>33</b>
4.1-Reagentes e solventes utilizados.....	33
4.2-Síntese do Citrato de Titânio.....	33
4.2.1- Síntese das Resinas Poliméricas.....	34
4.2.2- Síntese dos Pós.....	34
4.3-Characterização dos Pós.....	36
4.3.1-Análise Térmica.....	36

4.3.2-Difração de Raios-X .....	36
4.3.3-Refinamento pelo Método de Rietveld.....	370
4.3.4-Área de Superfície Específica.....	38
4.3.5-Espectroscopia.....	40
4.3.6-Microscopia Eletrônica.....	41
<b>CAPÍTULO 5-RESULTADOS E DISCUSSÃO.....</b>	<b>41</b>
5.1- Obtenção do citrato de titânio.....	41
5.2- Caracterização dos pós obtidos.....	42
5.2.1-Análise térmica.....	42
5.3- Estudo de evolução das fases.....	46
5.3.1-Difração de Raios X.....	46
5.3.2-Determinação do tamanho de cristalito.....	52
5.4-Refinamento pelo método Rietveld.....	54
5.5- Estudo da morfologia das partículas.....	58
5.5.1- Área de Superfície Específica.....	59
5.5.2-Microscopia Eletrônica de Varredura.....	63
5.5.3-Microscopia Eletrônica de Transmissão.....	65
5.6-Propriedades cromáticas.....	71
5.7-Propriedade fotoluminescente.....	81
5.8- Estudo mecânico quântico.....	92
<b>Capítulo 6-Conclusões.....</b>	<b>102</b>
<b>Capítulo 7-Referências Bibliográficas.....</b>	<b>105</b>

## CAPÍTULO 1- INTRODUÇÃO

Nos últimos anos, a busca por novos materiais economicamente favoráveis tem crescido rapidamente e cada vez mais pesquisadores, indústrias e os diversos centros de excelência têm voltado sua atenção para a evolução da ciência como um todo. A tecnologia do pó, bem como a pesquisa de novos materiais cerâmicos também vem evoluindo ao longo destes anos. Neste contexto, uma das áreas que tem apresentado uma crescente evolução é a área de pós cerâmicos com partículas nanométricas.

Atualmente materiais que cristalizam com a estrutura do espinélio  $AB_2O_4$  vem se tornando objeto de grande interesse científico, principalmente devido a sua capacidade de distribuição de cátions à sua estrutura, permitindo a síntese de muitos compostos, não sendo apenas pós cerâmicos, mas também filmes finos, ampliando o campo de aplicações tecnológicas. Deste modo, compostos com estrutura do tipo espinélio vêm se tornando objeto de grande interesse científico. Por outro lado, as estruturas do tipo espinélio têm sido produzidas por métodos convencionais, o que não permite obter estrutura na forma nanométrica. Por isso, o tamanho médio de grãos contendo esta fase é da ordem de alguns microns. Devido a este tamanho médio de grãos suas propriedades físicas não apresentam variações apreciáveis. Por outro lado, é bem conhecido que materiais com estruturas nanométricas apresentam variações apreciáveis em suas propriedades físicas, o que permite projetar materiais para aplicações tecnológicas específicas, com propriedades específicas. No intuito de melhorar as características dos pós, o método dos precursores poliméricos (desenvolvido por Pechini<sup>1</sup>) tem sido muito investigado nestes últimos anos, uma vez que esse método permite a síntese de pós cerâmicos com controle preciso da estequiometria de sistemas complexos em temperaturas relativamente baixas, boa sinterabilidade, controle do tamanho das partículas e da morfologia dos pós, simplicidade de processamento e de custo baixo.

Nos últimos anos, verificou-se também um grande aumento no interesse em relação aos óxidos binários e ternários com estrutura de espinélio,

devido às suas propriedades elétricas, magnéticas, aplicações como pigmentos, também em catalisadores, etc.

A fase espinélio  $\text{Li}_2\text{ZnTi}_3\text{O}_8$  foi obtida por Hernandez et al <sup>2</sup> em 1996 pelo método de mistura de óxido a temperatura de  $1150^\circ\text{C}$ , por 12 horas, através da mistura de  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  e  $\text{Zn}_2\text{TiO}_4$ . Essa fase espinélio se mostrou estável à temperatura de  $1250^\circ\text{C}$ , de arranjo intermediário, onde Li e Zn ocupam o sítio tetraédrico e o Li e Ti ocupando o sítio octaédrico,  $(\text{Li}_{0.480(3)} \text{Zn}_{0.520(3)})^{\text{tet}} [\text{Ti}_{1.50}\text{Li}_{0.50}]^{\text{oct}} \text{O}_4$ . Pós do sistema espinélio  $\text{Li}_2\text{MTi}_3\text{O}_8$  M= Co, Ni e Zn; foram sintetizados, à  $950^\circ\text{C}$  por 12 horas por mistura de óxidos, em 1998, por Hiroo Kawai et al <sup>3</sup> no qual foi feito um estudo de suas propriedades elétricas, magnéticas e eletroquímicas, apresentando resultados interessantes.

Uma vez que não foi encontrado na literatura a síntese dessas fases espinélios pelo método dos precursores poliméricos (Método Pechini) e nada a respeito de sua morfologia e de suas propriedades cromáticas e luminescentes foram publicadas. Assim sendo, esse trabalho tem como objetivo primário investigar se seria possível a sua obtenção pelo método de Pechini modificado e caracterizá-las por intermédio de várias técnicas, com o intuito de investigar suas propriedades estruturais, cromáticas e luminescente.

Nos capítulos seguintes é dado um enfoque geral a respeito de materiais nanométricos, estrutura do espinélio, pigmento cerâmico e luminescência. Dando continuidade, é descrita a metodologia utilizada para a obtenção dos pós e suas caracterizações. Por fim, os resultados e discussão do trabalho aqui desenvolvido.

## CAPÍTULO 2- CONSIDERAÇÕES GERAIS

### 2.1-Materiais Nanométricos

A ciência e tecnologia dos materiais nanoestruturados é uma área interdisciplinar de pesquisa e desenvolvimento que vem crescendo ao redor do mundo nos últimos anos. Este campo de atividade possui um potencial capaz de revolucionar os métodos nos quais materiais e produtos são criados e a faixa e natureza de funcionalidades que podem ser acessados. Além disso, há um significativo impacto comercial, que seguramente crescerá no futuro <sup>4</sup>.

A nanotecnologia é a utilização de materiais, dispositivos e sistemas por meio do controle da matéria em escala nanométrica, isto é, criar estruturas e moléculas em nível atômico. A essência da nanotecnologia é a habilidade de trabalhar nestes níveis, gerando estruturas maiores com uma organização molecular mais definida. Estas nanoestruturas são, em princípio, os menores sistemas feitos pelo homem e apresentam novas propriedades físicas, químicas e biológicas. O ponto fundamental da nanotecnologia é aprender a explorar estas propriedades, manufaturá-las e empregá-las eficientemente <sup>5</sup>.

Os pós cerâmicos nanofásicos (abaixo de 100nm de diâmetro de partícula) possuem uma série de propriedades que são diferentes das obtidas nas partículas convencionais. Os nanoestruturados são utilizados como os materiais fundamentais para a conformação de filmes finos, compósitos poliméricos, massas cerâmicas e produtos sinterizados. Áreas de aplicação destes pós de óxidos cerâmicos incluem-se Polimento Mecânico Quântico (CMP), opacidade na região de gases químicos, suportes de catálise, polímeros transparentes, tintas condutoras, filtros biológicos e células solares. Todas estas aplicações têm a necessidade de pós de alta área superficial <sup>6</sup>.

Encontram-se no mercado alguns produtos nanotecnológicos, como exemplo, tem-se a comercialização de nanopartículas de óxido de zinco para

produção de cremes solares, as quais não refletem a luz solar e tornam o creme transparente, em vez do branco característico <sup>7</sup>.

O controle da matéria em nanoescala apresenta um importante papel em diversas áreas científicas como física, química, ciência dos materiais, biologia, medicina, engenharia e simulação computacional. Por exemplo, foi demonstrado que nanotubos de carbono são dez vezes mais resistentes que o aço, porém com um sexto do peso, e que nanopartículas podem identificar e eliminar células cancerosas. Sistemas em nanoescala apresentam potencial para baraterar o transporte supersônico e aumentar a eficiência dos computadores em milhões de vezes <sup>5</sup>. Para outra aplicação de nanoestruturas é na área de pigmentos, que para um melhor entendimento isto é descrito em detalhes a seguir.

### **2.1.1-Uso de nanomateriais para pigmentos**

Partículas que possuem poros em escala nanométrica com tamanho bem definido e conectividade são de interesse para catálise, cromatografia e controle de liberação de fármacos, assim como pigmentos e matrizes para combinações óticamente ativas <sup>8,9</sup>.

Usos de nanomateriais como pigmentos pode ser justificado pelos seguintes motivos <sup>10</sup>:

- ◆ As partículas dos pigmentos nanométricos resultam em maior brilho, menor floculação ou reaglomeração e maior poder de tingimento (para uma concentração fixa);
- ◆ Partículas menores apresentam superfície com melhor definição;
- ◆ Redução das forças de atração de Van der Waals – menor aglomeração;
- ◆ Aumento da área superficial – aumento da viscosidade.

## 2.2- Estrutura do Espinélio

BRAGG <sup>11</sup> e NISHIKAWA <sup>12</sup>, determinaram independentemente a estrutura do espinélio  $MgAl_2O_4$ , em 1915. Muitos calcogênios binários cristalizam com a mesma estrutura do mineral espinélio e possuem fórmula geral  $AB_2O_4$ , em que A se refere a cátions no sítio tetraédrico (8a) e B, a cátions no sítio octaédrico (16d) de uma estrutura cúbica cujo grupo espacial de simetria é  $Fd3m$ . Os ânions oxigênio se localizam nos sítios 32e.

Há 96 interstícios entre os ânions em uma célula unitária cúbica: 64 interstícios tetraédricos e 32 interstícios octaédricos. Entretanto, somente 24 desses interstícios são ocupados por cátions na estrutura do espinélio, sendo que 8 ocupam interstícios tetraédricos e 16 sítios octaédricos <sup>13</sup>. Dessa forma, permanecem 56 sítios tetraédricos e 16 sítios octaédricos vazios no espaço intersticial da estrutura que, conceituadamente, poderiam conter um cátion <sup>14</sup>. No entanto, todos os sítios tetraédricos e octaédricos vazios na célula unitária interseccionam-se, em pelo menos duas faces, com um sítio tetraédrico A ou um sítio octaédrico B. A ocupação simultânea de sítios intersticiais e sítios A ou B não é permitida devido às distâncias curtas e às interações coulômbicas entre íons hóspedes em um sítio intersticial e íons em sítios A ou B <sup>15</sup>. A Figura 2.2.1 representa o modelo estrutural de uma sub-célula unitária da estrutura espinélio de fórmula  $AB_2O_4$  <sup>16,17</sup>.

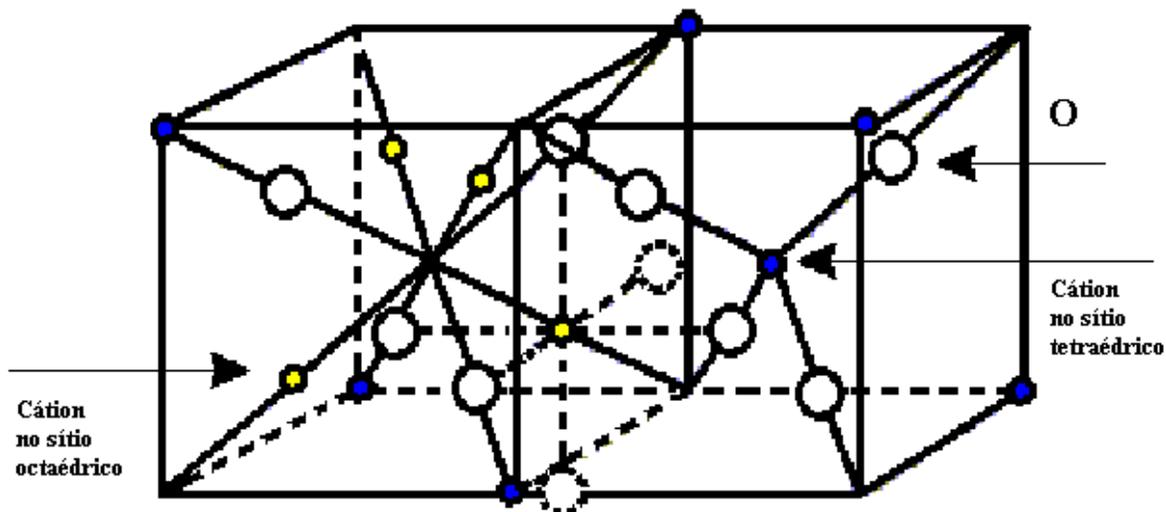


FIGURA 2.2.1 – Modelo estrutural da estrutura espinélio <sup>17</sup>.

BARTH e POSNJAK <sup>18</sup>, como citado por SICKAFUS et al. <sup>13</sup>, foram os primeiros que notaram que muitos compostos que exibem a estrutura do espinélio podem acomodar uma quantidade significativa de desordem de cátions. Um espinélio normal é aquele em que um único cátion A da fórmula unitária ocupa o sítio tetraédrico e os dois cátions B, os equivalentes sítios octaédricos. A distribuição de cátions pode ser escrita como  $(A)[B_2]O_4$ , com os colchetes designando sítios octaédricos e os parênteses, sítios tetraédricos. A distribuição alternativa  $(B)[AB]O_4$  também é possível, sendo este arranjo designado como perfeitamente inverso. De fato, todas as distribuições de cátions na estrutura espinélio recaem sobre esses dois extremos.

Uma terceira classe de espinélios chamada de “aleatória” ou Arranjo intermediário, é possível. Nela os espinélios podem ser representados pela fórmula  $(A_{1-i}B_i)[A_iB_{2-i}]O_4$ , em que  $i$  é denominado grau de inversão e varia de zero, para um arranjo normal, até 1, para um perfeitamente inverso, constituindo assim série infinita de possibilidades. Os cátions entre parêntesis indicam a ocupação nos sítios tetraédricos e os cátions entre colchetes referem-se aos sítios octaédricos <sup>19,20</sup>.

A existência desta inversão é uma forma encontrada na estrutura cristalina do espinélio para diminuir a instabilidade estrutural, geralmente gerada

pela maneira como os cátions se arranjam dentro dos sítios tetraédricos e octaédricos disponíveis. Assim vários fatores influenciam o parâmetro  $i$ ; tais como: a presença por sítios de coordenação em função do raio iônico e de valência <sup>21</sup>, efeitos de contribuição covalente da ligação <sup>22,23</sup>, energia de estabilização do campo cristalino e efeitos de repulsões inter-eletrônicos <sup>21,22,23</sup>.

Esses efeitos geram distorções na sub-rede, causando variações microestruturais. Estas distorções provocam alterações na distância média de ligação M-O (metal-oxigênio), podendo em alguns casos alterar o grupo local de simetria da estrutura. Dependendo da magnitude destas distorções, o espinélio pode abandonar a estrutura perfeitamente cúbica e adquirir uma estrutura de cubo distorcido, até atingir uma estrutura tetragonal ou ainda ortorrômbica <sup>22</sup>.

Um parâmetro adicional é necessário para a completa descrição de um espinélio. Esse é conhecido como parâmetro de posição de oxigênio  $u$ . Essencialmente,  $u$  descreve os desvios da subrede aniônica da configuração de arranjo cúbico fechado regular, variando de acordo com os tamanhos relativos dos cátions na estrutura <sup>24</sup>. Para um valor de  $u$  igual a 0,25, os ânions formam um arranjo empacotado cúbico fechado e definem um poliedro de coordenação regular tetraédrica nos sítios 8a (simetria pontual 43m) e um um poliedro de coordenação regular octaédrica sobre os sítios 16d (m3m). Quando  $u$  aumenta, os oxigênios se deslocam ao longo da direção [111], causando alargamento do sítio tetraédrico, em prejuízo ao sítio octaédrico, conforme ilustrado na Figura 2.2.2, ou seja, há uma diminuição do tamanho do sítio octaédrico <sup>25</sup>.

O parâmetro  $u$ , portanto, condiciona o limite, de ocupação de um sítio por um cátion, tendo em vista que o aumento do sítio tetraédrico com consequente diminuição do octaédrico não pode ocorrer indefinidamente, pois se isto ocorrer pode-se perder a estabilidade estrutural. Haverá um momento em que o sítio octaédrico ficará pequeno demais, então ocorrerá forte repulsão inter-eletrônica, por outro lado, o aumento exagerado do sítio tetraédrico enfraqueceria muito as ligações. Tendo em vista isto, o parâmetro  $u$  serve para perceber o momento em que um cátion

deixa de entrar em sua maioria em um sítio e passa a entrar em outro. Nesse ponto o parâmetro  $u$  sofre uma variação, ou seja, deixa de aumentar e passa a diminuir e vice-versa dependendo do sítio que está sendo ocupado sistematicamente<sup>25</sup>.

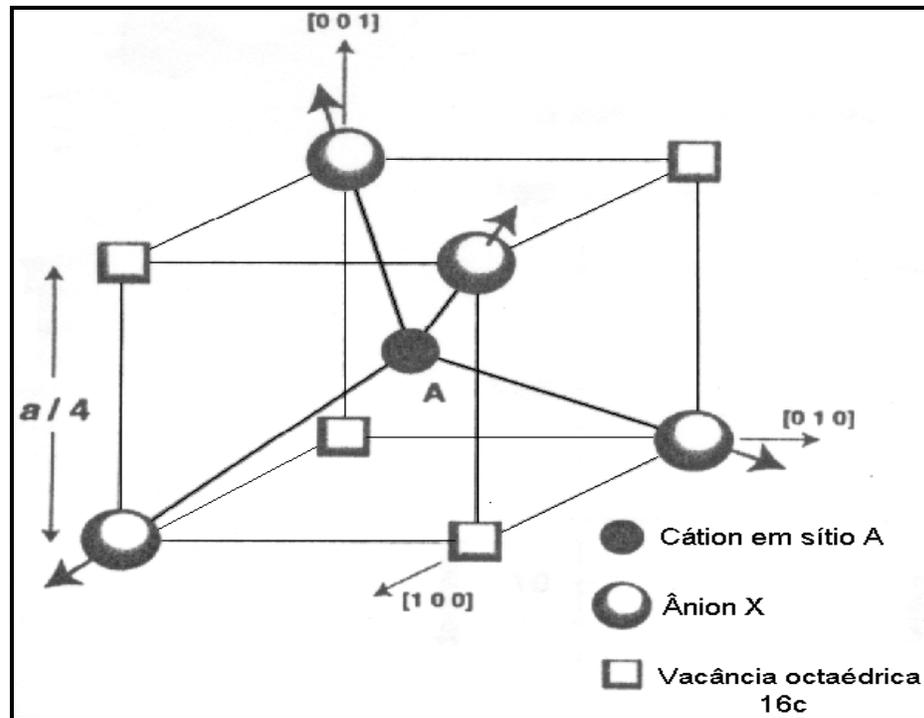


FIGURA 2.2.2 - Deslocamento dos ânions oxigênio na direção  $[111]$ <sup>25</sup>.

A estrutura do espinélio, está sujeita a uma série de distorções, quando o espinélio apresenta os parâmetros de rede  $a$ ,  $b$  e  $c$  numericamente iguais e os ângulos formados entre os eixos  $xy$  ( $\alpha$ ),  $xz$  ( $\beta$ ) e  $yz$  ( $\gamma$ ) iguais a  $90^\circ$ , eles são considerados perfeitamente cúbicos. Por outro lado, quando os parâmetros de rede e ângulos formados entre seus eixos respectivamente são todos diferentes o espinélio é denominado ortorrômbico, sendo a magnetita,  $Fe_3O_4$ , o melhor exemplo de um espinélio ortorrômbico. Quando se tem parâmetros de rede  $a = b \neq c$  e os ângulos formados entre os eixos iguais a  $90^\circ$ , o espinélio é denominado tetragonal, sendo o espinélio  $Mn_3O_4$  é um exemplo desta estrutura. Porém o parâmetro  $c$  difere muito pouco do parâmetro  $a$ , a

relação  $c/a < 1,01$  e os ângulos entre os eixos são iguais a  $90^\circ$  o espinélio pode ser considerado aproximadamente cúbico, ou cúbico distorcido<sup>22</sup>.

Muitos são os fatores que provocam a distorção, e eles estão frequentemente associados à capacidade dos cátions de se estabilizarem dentro do sítio. Um caso comum que pode transformar o espinélio cúbico em tetragonal é o efeito Jahn-Teller<sup>26</sup>.

O grande número de compostos com a estrutura do tipo espinélio e a sua importância tecnológica têm resultado no grande interesse na cristalografia e propriedades químicas da estequiometria  $AB_2O_4$  e soluções sólidas. A distribuição dos cátions, tem sido explicada com sucesso em termos de preferências dos cátions pelos sítios tetraédricos ou octaédricos<sup>27,28,29,30,31,32</sup>.

Referências são encontradas na literatura sobre este mineral datadas anteriormente ao século XVI. E por sua beleza, este mineral foi confundido muitas vezes com a pedra preciosa conhecida como rubi.

Hoje o espinélio é conhecido pela sua funcionalidade, pois tem-se uma lista de compostos reconhecidos por possuírem a estrutura espinélio semelhante ao mineral natural  $MgAl_2O_4$ , tais como,  $Fe_{1-x}Cu_xCr_2O_4$  que possui propriedades magnoresistivas colossais,  $NiFe_2O_4$ , semicondutor ferrimagnético,  $ZnAl_2O_4$ , espinélio diamagnético transparente, entre outros.

Muitos estudos mostram que determinados compostos com esta estrutura apresentam possíveis aplicações de grande interesse tecnológico, tais como pigmentos ( $CoAl_2O_4$ )<sup>33</sup> refratários ( $MgAl_2O_4$ )<sup>34</sup> catalisadores ( $ZnCo_2O_4$ )<sup>35</sup>, eletrodos ( $LiMn_2O_4$ )<sup>36</sup>, supercondutores ( $LiTi_2O_4$ )<sup>37</sup>, varistores ( $Zn_7Sb_2O_{12}$ )<sup>38</sup>, dispositivos magnéticos (ferritas)<sup>39,40</sup>, entre outros.

## 2.3- Método do precursor Polimérico

Vários métodos de síntese de pós cerâmicos são empregados, pesquisando-se características físico-químicas apropriadas, facilitando as etapas posteriores de processamento até a obtenção do material sinterizado. Dentre os métodos, têm-se a mistura mecânica de óxidos e o processamento químico (coprecipitação, sol gel, liofilização, etc <sup>41,42,43</sup>. Entretanto o método de mistura mecânica não permite a obtenção de materiais com características químicas e físicas satisfatórias <sup>44</sup>. Isto porque a homogeneidade química, via difusão no estado sólido, é dificultada <sup>45</sup>. Com isso, o produto cerâmico final exhibe dispersão considerável nos valores das propriedades, o que diminui a confiabilidade e reprodutibilidade do material <sup>46</sup>.

Em geral, muitos trabalhos apresentam a síntese do espinélio pelo método convencional, pela mistura de óxidos. Métodos convencionais de processos para obtenção de pós cerâmicos apresentam algumas inadequações para aplicação avançada do material, principalmente formação de aglomerados ligados fortemente, acarretando comportamento de sinterização difícil, não-homogeneidade (fases indesejáveis, crescimento anormal de grão e baixa reprodutibilidade) e controle impreciso de estequiometria de cátions <sup>47</sup>.

No intuito de melhorar as características dos pós cerâmicos, métodos químicos como o sol-gel, coprecipitação, precursores poliméricos têm sido exhaustivamente investigados nos últimos anos, por permitirem sínteses com melhor controle mais preciso de estequiometria, boa sinterabilidade, controle do tamanho das partículas que os compõem e da sua morfologia.

A técnica desenvolvida por Pechini, como apresentada na patente original <sup>1</sup>, é baseada na habilidade de certos ácidos hidróxi carboxílicos (exemplo ácido cítrico), em formar ácidos quelatados polibásicos com vários cátions (dissolvidos como sais em meio apropriado). Estes quelatos quando em contato com um álcool polihidroxí (ex. etilenoglicol), sob agitação e

aquecimento moderado, sofrem uma reação de condensação (poliesterificação), com a formação de um sal homogêneo no qual os íons metálicos se encontram uniformemente distribuídos na matriz orgânica. Com aquecimento adicional, para remover o excesso de solvente, forma-se uma resina polimérica, com alta viscosidade, exibindo fortes interações de coordenação associadas com o complexo, de maneira que os íons metálicos permanecem na mesma posição daquelas na matriz orgânica, retendo a distribuição homogênea em escala molecular. Calcinando-se a resina em temperaturas relativamente baixas (300°C-400°C), produz-se óxidos particulados finos, combinados quimicamente e com estequiometria desejada. Esse aquecimento da resina polimérica provoca a quebra do polímero <sup>48</sup> e a expansão do material pelo aprisionamento dos gases, água, dióxido de carbono e monóxido de carbono. Resultando desta pirólise, um material semicarbonizado, preto, mostrando reticulado macroscópico e frágil semelhante a uma espuma, denominado “puff”.

A forma e o tamanho das partículas dos pós cerâmicos produzidos pelo método Pechini são determinados principalmente pela morfologia do puff. Portanto, “puff” com alta porosidade e fragilidade são preferidos para produção de óxidos mistos, finos e sem grandes aglomerados. Conclui-se que as altas quantidades de material orgânico e água afetam diretamente na formação deste “puff” <sup>49</sup>.

Anderson et al. <sup>50</sup> cita que a idéia geral deste processo se baseia na distribuição uniforme dos cátions pela estrutura polimérica, assumindo que ocorre pouca segregação dos cátions presentes devido ao aumento da viscosidade. Este aumento proporciona uma diminuição da mobilidade dos cátions e aprisionamento destes na cadeia polimérica.

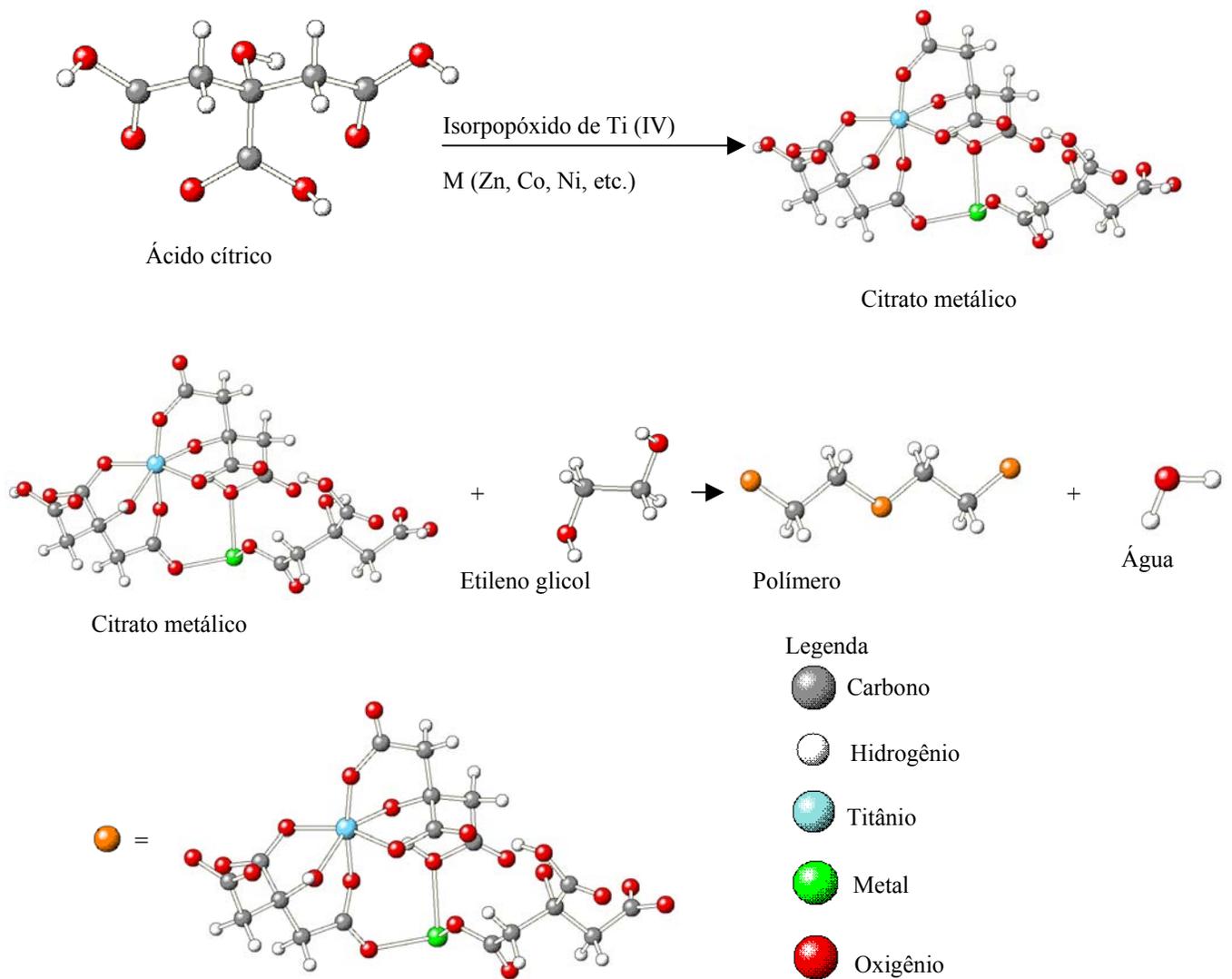
Dentre as diversas vantagens da técnica ressalta-se <sup>48</sup>:

- homogeneidade química dos multi-componentes em escala molecular;

- controle direto e preciso da estequiometria de sistemas complexos em temperaturas relativamente baixas;
- pós cerâmicos com partículas muito finas;
- simplicidade de processamento

A Figura 2.3.1 exemplifica de um modo ilustrativo o processo do precursor polimérico desenvolvido por Pechini.

Algumas desvantagens são encontradas referente ao processo Pechini, tais como, grande perda de massa<sup>51</sup>. A decomposição do material orgânico durante a calcinação pode produzir combustões adicionais levando a formação de aglomerados parcialmente sinterizados, isto é, o controle da decomposição térmica é fundamental para melhorar este processo<sup>51</sup>. Contudo, este método possui uma característica muito peculiar: a flexibilidade. Pois, o mesmo pode ser empregado na obtenção de diversos óxidos, com diferentes estruturas por simples ajuste de variáveis.

FIGURA 2.3.1 - Processo do precursor polimérico desenvolvido por Pechini <sup>1</sup>.

## 2.4- Cor

Cor é uma propriedade óptica que leva a muitas aplicações cerâmicas. O termo cor define uma propriedade usada para descrever um objeto. Na indústria cerâmica, pigmentos cerâmicos são utilizados para dar cor, principalmente na superfície esmaltada de cerâmicas estruturais e artísticas<sup>52</sup>. Esta propriedade resulta da absorção de um determinado comprimento de onda e, por sua vez, a reflexão de outro comprimento de onda característico de uma cor complementar de uma faixa de comprimento de onda relativamente estreito na região do visível (400-700nm), como pode ser observado no espectro eletromagnético da figura 2.4.1<sup>53</sup>. Para este tipo de absorção existem quatro tipos comuns de transição eletrônica: (1) transição interna dentro do metal de transição, terra rara, ou outro íon com a camada de valência incompleta; (2) processo de transferência de carga no qual um elétron é transferido de um íon para outro; (3) transição de elétrons associados com defeitos no cristal; da estrutura cristalina, geometria e tamanho de partícula e (4) transições na banda “gap” de energia, são fenômenos responsáveis pela manifestação da cor. Encontram-se intrínsecas colorações em muitos compostos semicondutores. Cor é comum em materiais contendo elementos de transição tendo uma camada eletrônica *d* incompleta (V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni e Cu) ou contendo elementos de terras raras tendo uma camada eletrônica *f* incompleta<sup>54</sup>.

Cor é um caminho fácil para criar novos interesses em um produto existente e, também, é o elemento imediatamente mais notável e de menor custo em decoração. Existem muitos métodos para medidas de cor, mas em prática cerâmica o método CIEL\*a\*b\* é usualmente aceito para especificar a cor de um produto<sup>55</sup>.

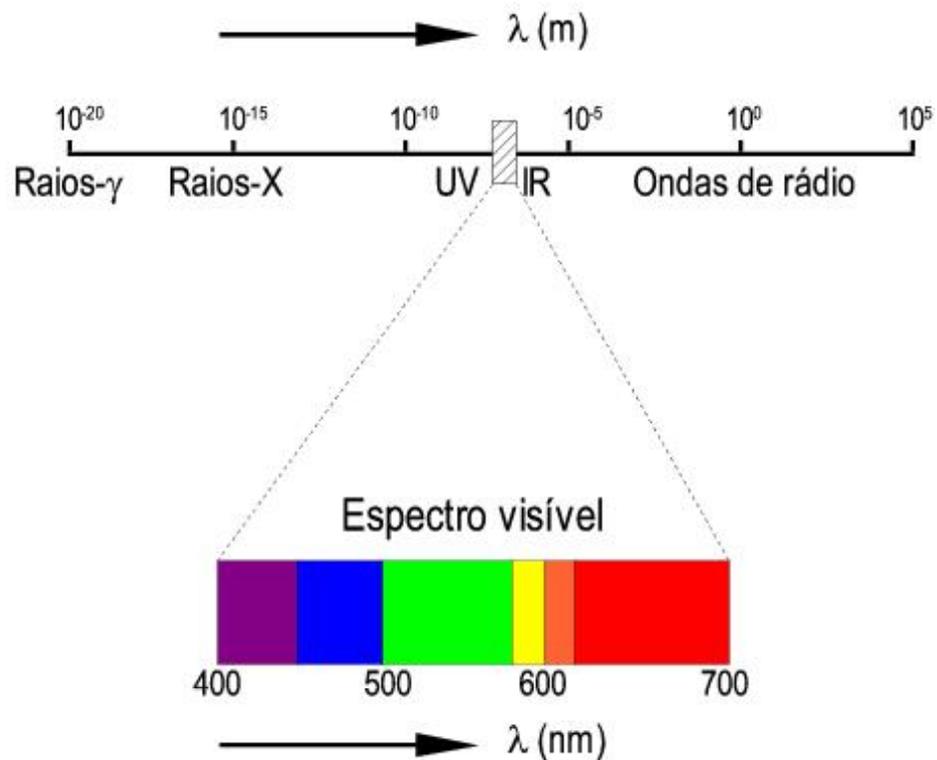


FIGURA 2.4.1-Espectro dos comprimentos de onda das radiações do UV-visível<sup>53</sup>.

As letras CIE são as principais do nome francês para a comissão internacional de iluminação, a *Commission Internationale de l'Eclairage*. O sistema de notação de cor que recebe este nome foi inicialmente aceito em 1931<sup>56</sup>. Este grupo estudou a forma como o olho humano percebia as cores, e a partir daí, desenvolveu-se um sistema para determinar as cores numericamente e que estas sempre fossem iguais em qualquer condição de produção.

Em primeiro lugar, visto que a cor depende da iluminação na qual é observada, eles padronizaram as fontes luminosas sob as quais deve-se observar os objetos coloridos e assim surgiu a iluminação padrão para observação chamada de CIE D50 (Day Light, 5000 Kelvin). Além disso uma outra conclusão dos estudos da CIE foi quanto à forma de percepção das cores pelo olho humano. São três as características que diferenciam as cores ao olho humano: tom, saturação e luminosidade. O tom se refere à tonalidade

predominante da cor, por exemplo, vermelho, azul, amarelo, verde. A saturação determina o grau de pureza desta cor e o quanto ela está próxima ou afastada dos tons neutros de cinza, branco ou preto. E a luminosidade total (branco) ou de sua falta (preto).

A partir destas três grandezas foi criado o espaço de cores xyz, ilustrado na figura 2.4.2, no qual podemos determinar o valor numérico de uma cor por três coordenadas cartesianas sendo que os valores de xy determinam as mudanças nos valores de tom e saturação, enquanto o valor de z determina o valor de luminosidade<sup>57</sup>.

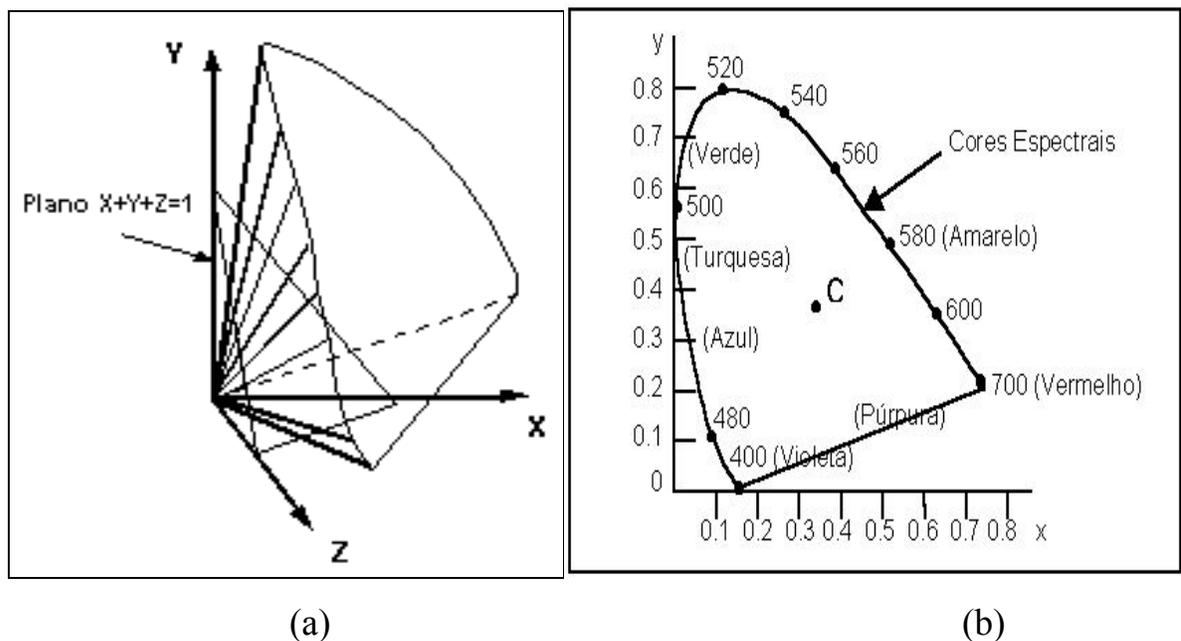


FIGURA 2.4.2- (a) Representação gráfica no espaço das coordenadas XYZ e (b) em duas dimensões, C=branco)<sup>57</sup>.

As coordenadas X,Y,Z são respectivamente as quantidades proporcionais de vermelho, verde e azul e a soma destas é igual a 1 ( $X+Y+Z=1$ ), o plano é formado pela interseção do mesmo com os eixos do espaço de cor e isto tem importância para se obter uma representação paramétrica do espaço de cromaticidade.

Em 1976, esse modelo foi aperfeiçoado e chamado de CIE  $L^*a^*b^*$ . Este modelo é composto por um fator de luminosidade dos eixos de cores. O  $L^*a^*b^*$  é útil para mudar apenas a luminosidade de uma cor<sup>58</sup>. Este modelo o CIE  $L^*a^*b^*$  é um sistema de coordenadas onde: **L** = coordenada de luminosidade (escala de cinza); **a**, **b** = coordenada de cromaticidade; **C** = intensidade; **H** = tonalidade. Este sistema é representado graficamente na figura 2.4.3.

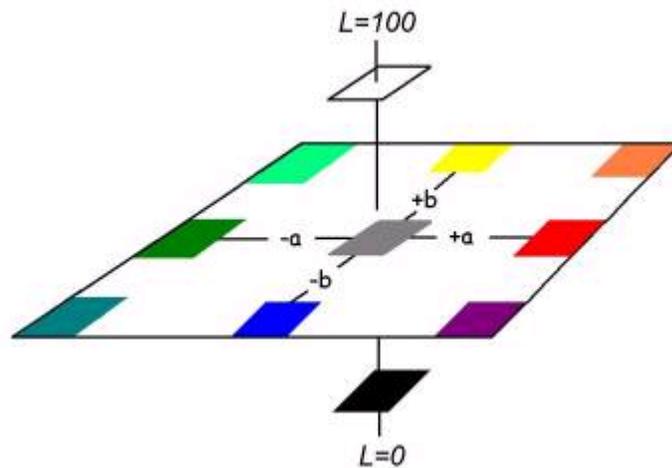


FIGURA 2.4.3 - Cores no sistema  $L^*$ ,  $a^*$ ,  $b^*$ <sup>58</sup>.

Nesta figura o eixo vermelho e verde é designado pela direção **a**. Quando o valor de **a** for positivo, mostrará o desvio no sentido da tonalidade vermelha, quando o valor for negativo mostrará o desvio no sentido do verde. O eixo amarelo e azul é designado pela direção **b**. Quando o valor for positivo, mostrará o desvio no sentido da tonalidade amarela, quando o valor de **b** for negativo mostrará o desvio para a tonalidade azul. A escala de luminosidade está situada no centro, perpendicular aos eixos **a** e **b**.

Para se obter uma boa avaliação da cor, por este método, é necessário alguns cuidados como: definir os iluminantes (luz do dia, fluorescentes, etc.); e utilizar métodos para separar a cor de outras propriedades da aparência do objeto (brilho, textura, etc.)<sup>59</sup>.

Utilizando este procedimento é possível caracterizar a cor de, por exemplo, pigmentos. Estes apresentam uma grande gama de aplicações: cerâmica, tintas, tintas para impressão, couro sintético, polímeros e cosméticos. Para um melhor entendimento suas principais propriedades são descritas a seguir.

## 2.5- Pigmentos Cerâmicos

Pigmentos cerâmicos são pós a base de óxidos inorgânicos, estáveis em relação à cor, quando dissolvidos em vidros ou esmaltes cerâmicos, à altas temperaturas. Os pigmentos são compostos cristalinos, estequiométricos ou não, cuja aplicabilidade está limitada pelas condições do meio. A composição química, estrutura cristalina e defeitos estruturais dos pigmentos influenciam na cor.

Os pigmentos cerâmicos são de uso comum na indústria cerâmica (estrutural e artística) para colorir bases vítreas (esmaltes). Estes são descritos como substâncias inorgânicas coloridas que ao serem dispersadas nos esmaltes cerâmicos e calcinadas a altas temperaturas ( $\sim 1200^{\circ}\text{C}$ ) se mantêm estáveis frente ao ataque do esmalte, colorindo-o.

As propriedades que caracterizam um bom pigmento cerâmico são:

- ◆ baixa solubilidade nos vidrados cerâmicos;
- ◆ alta estabilidade térmica;
- ◆ resistência ao ataque físico e químico de abrasivos, álcalis e ácidos;
- ◆ distribuição granulométrica homogênea e adequadamente baixa;
- ◆ ausência de emissões gasosas no seio dos vidrados, pois provocariam defeitos nos mesmos.

Do ponto de vista químico, a cor em cerâmica é proveniente de um íon cromóforo (metais de transição), que absorve radiação visível de forma

seletiva e é estabilizado por mecanismos químicos apropriados para conseguir manter sua ação pigmentante sob condições químicas e de temperatura desfavoráveis.

### 2.5.1-Classificação de Pigmentos Cerâmicos

Os pigmentos cerâmicos já foram organizados várias vezes na tentativa de realizar uma classificação que fosse prática e que atendesse as necessidades básicas para identificá-los, porém nenhuma pode ser definitiva, uma vez que sempre pode surgir uma mais adequada à medida que novas rotas de síntese vão surgindo<sup>60</sup>.

As classificações atuais baseiam-se pela cor, estrutura, natureza química e cristalquímica e muitas vezes em relação a sua utilização industrial. Uma das mais antigas classificações propostas para pigmentos foi utilizando suas próprias cores. Uma derivação da Classificação de Evans<sup>61</sup> utiliza-se de critérios químicos e cristalquímicos para fazer a classificação dos mesmos, como demonstrado na Figura 2.5.1.1.

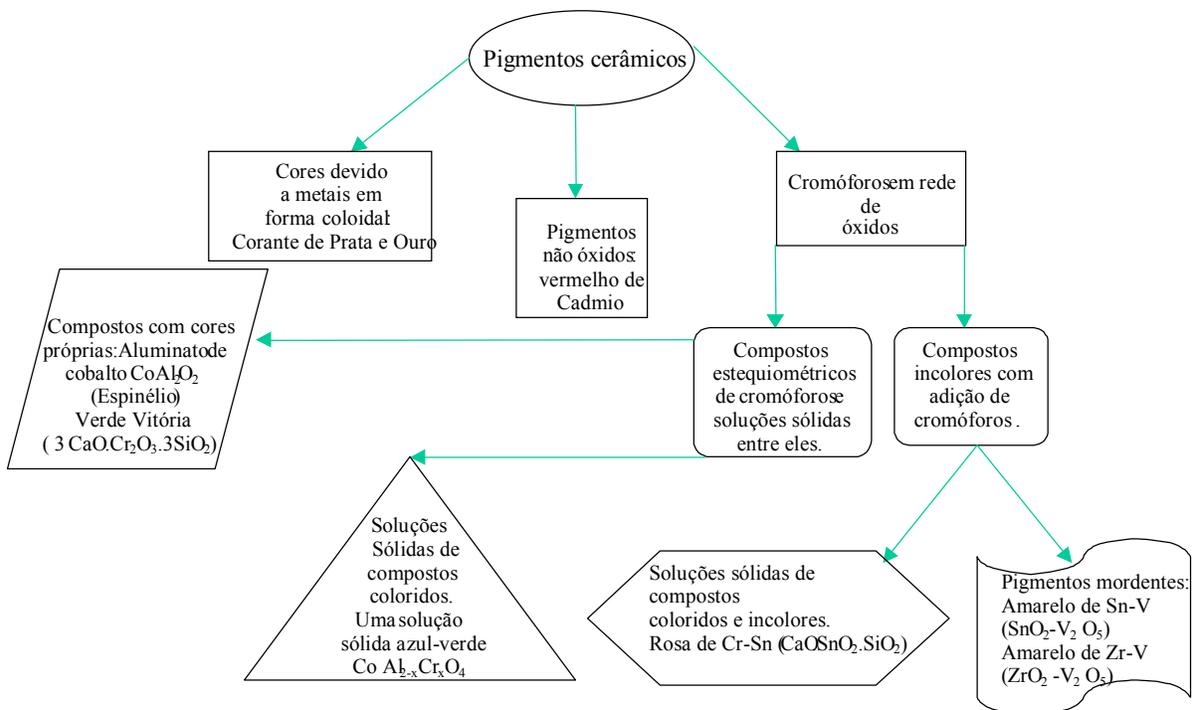


FIGURA 2.5.1.1- Classificação dos pigmentos cerâmicos<sup>61</sup>.

A classificação dos pigmentos segundo a DCMA<sup>62</sup> (Dry Colors Manufacturers Association) é feita utilizando-se cinco fatores.

- ◆ Pela estrutura cristalográfica, tendo aproximadamente 14 classes identificadas, rútilos, espinélios e zircônios, que são os mais familiares;
- ◆ Pela cor, das quais existem nove categorias consideradas posteriormente;
- ◆ Pelo uso, dos quais três são listados – cerâmicos, tintas e plásticos;
- ◆ Pela composição, cobrindo 24 elementos do alumínio ao zircônio;
- ◆ Pelo índice de cores pelos nomes e números para que se possa fazer uma busca precisa e rápida cruzando referência e identificação:

As 14 estruturas cristalinas, representam uma variedade ampla de pigmentos, nos quais todos tem a mesma estabilidade frente a temperatura ou em relação as condições agressivas do esmalte. São elas Badeleyta, Boratos, Corindon-hematita, Granatas, Olivino, Periclasa, Fenacita, Fosfatos, Priderita, Pirocloro, Rutilo, Esfena, Espinélio, Zircônia. Entre estas quatorze estruturas cristalinas umas são mais importantes que outras, pois conferem diferentes estabilidades e características cromáticas aos pigmentos cerâmicos.

Esta forma de classificação permite a identificação de cada categoria com um código que consta de três grupos numéricos, sendo o primeiro deles de 1-14, que classifica o grupo estrutural ou mineralógico, o segundo, de 1-44, identifica quais elementos contém e o terceiro grupo vai de 1-9 e identifica a cor Tabela 2.5.1.1.

Como exemplo tem-se: 13-26-2 estes indicam o seguinte:

- ◆ 13- estrutura do tipo espinélio ( $\text{CoAl}_2\text{O}_4$ );
- ◆ 26 - os elementos, cobalto e alumínio;
- ◆ 2 - a cor azul.

TABELA 2.5.1.1- Código das cores da Norma DCMA <sup>62</sup>.

COR	CÓDIGO
Violeta e Vermelho	1
Azul e Turquesa	2
Verde	3
Amarelo e Amarelo Esverdeado	4
Vermelho e Rosa	5
Creme	6
Marrom	7
Cinza	8
Negro	9

Com a utilização deste sistema numérico pode-se conseguir informações bem completas entre os usuários deste sistema.

Este sistema é um dos mais bem organizados e que traz várias informações de uma forma bem resumida, assim ficam faltando a classificação dos óxidos simples, sistemas não óxidos (sulfetos, Se, Au e Pt) e pigmentos protegidos, também chamados de inclusos ou de recobrimento, como exemplo o pigmento vermelho de sulfoseleneto de cádmio-zircônio:  $Cd(SSe)ZrSiO_4$  <sup>49</sup>.

A Associação de Fabricantes de Cores Secas dos Estados Unidos, por exigências da legislação sanitária, que impõe a caracterização de todos os pigmentos usados e produzidos em seu território, recentemente estabeleceu um grupo dentre todos aqueles classificados como pigmentos inorgânicos, denominados de “Óxidos Metálicos Mistos” <sup>63</sup> que compreende quase todas as cores de uso em cerâmica, vidros e esmaltaria como ilustrados na Figura 2.5.1.2.

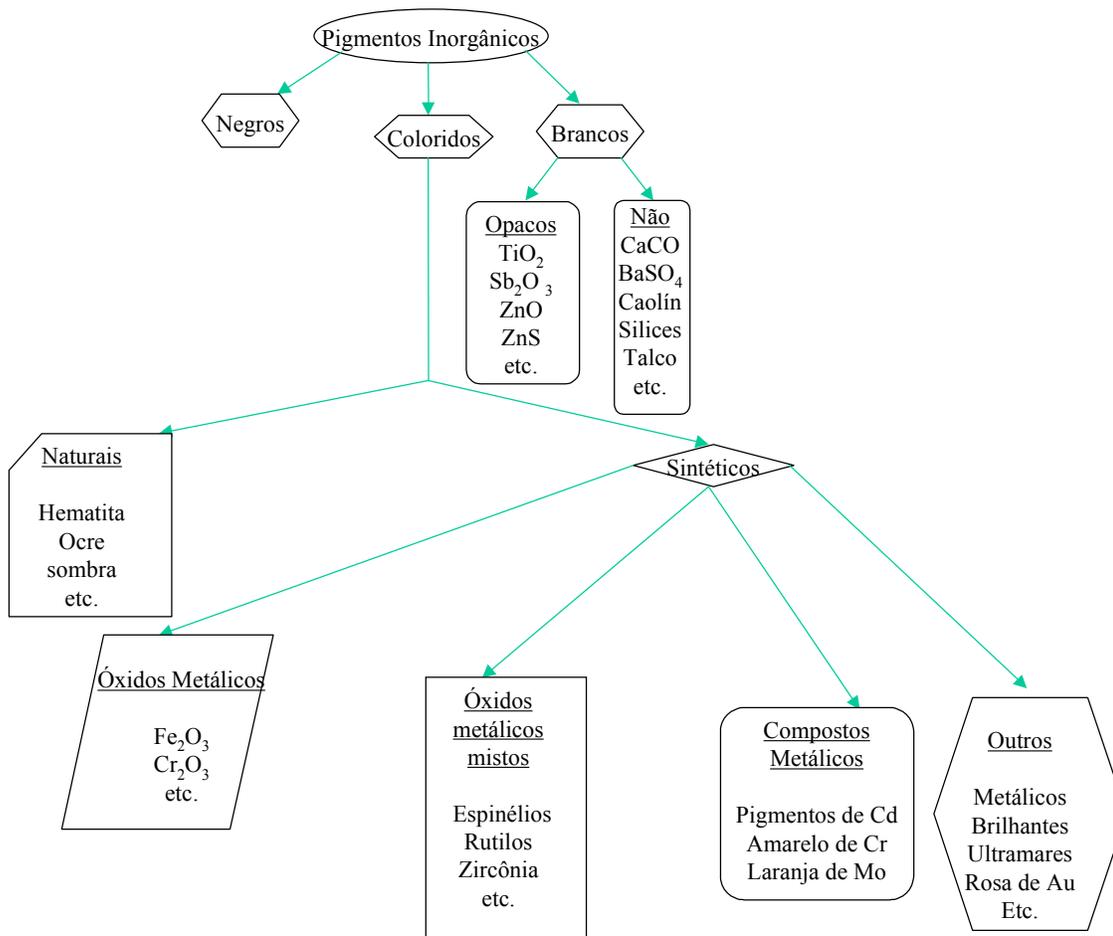


FIGURA 2.5.1.2- Grupos principais da Classificação da Associação de fabricantes de Cores Secas nos Estados Unidos <sup>63</sup>.

Segundo a classificação do DCMA (Dry Colors Manufacturers Association), materiais que cristalizam com estrutura tipo espinélio  $A[B]_2O_4$  são mais amplamente utilizados como pigmento por apresentar uma maior variedade de tonalidades <sup>64</sup>. Diante do contexto descrito, um dos objetivos deste trabalho é investigar as propriedades relacionadas a variação da cor dos pós sintetizados.

## 2.6-Luminescência

Materiais luminescentes são bastante conhecidos desde longo tempo. Suas propriedades têm sido intensivamente estudadas, não somente por razões fundamentais, mas também por serem potenciais candidatos para

aplicação tecnológica. Como por exemplo, em lâmpadas fluorescentes econômicas em energia, imagens médicas de raios-X, tubo de televisão, tomógrafo computadorizado são alguns exemplos de aplicações desses materiais. Além disso radiações  $\alpha$  e  $\gamma$  podem ser detectados por materiais luminescentes, usualmente chamados cintiladores, que são usados em diagnóstico médico, em aplicações industrial e em aplicações científicas<sup>65</sup>.

Durante décadas passadas a luminescência dos compostos foi extensivamente estudada em materiais cristalinos. Estes materiais são geralmente preparados a temperaturas acima de 700°C, o que impede seu uso na maior parte de aplicações<sup>66</sup>.

Entretanto, a partir de 1990, quando foi reportada fotoluminescência (FL) em silício poroso<sup>67</sup>, este fenômeno passou a ser investigado também em materiais desordenados ou nanoestruturados<sup>68</sup>.

Em adição recentemente, foi desenvolvido o estudo de materiais desordenados, apresentando intensa emissão fotoluminescente na região do visível à temperatura ambiente. O desenvolvimento desses materiais tem uma grande implicação tecnológica uma vez que os materiais cristalinos necessitam de altas temperaturas, enquanto que os materiais amorfos (desordenados) necessitam de baixa temperatura de preparação (200-300°C). Além disso materiais amorfos podem substituir os cristalinos numa série de aplicações ópticos-eletrônicos, particularmente em grandes dispositivos ou nos casos em que o custo é um fator importante.

Dentro deste contexto, Pizani et al.<sup>69</sup>, estudaram pela primeira vez a fotoluminescência de titanatos do tipo  $ABO_3$  com estrutura desordenada (amorfos). Estes materiais apresentaram a temperatura ambiente uma banda larga de emissão fotoluminescente. Os resultados, observados em conjunto com mecanismos propostos em outros trabalhos, indicam que a presença de defeitos é essencial para a fotoluminescência. Também Leite et al.<sup>70</sup> desenvolveram

semicondutores amorfos processados por métodos químicos e observaram intensa fotoluminescência à temperatura ambiente em pós de  $\text{PbTiO}_3$ .

Recentemente, foi observada FL a temperatura ambiente em materiais amorfos tipo  $\text{TRNiO}_3$ , com estrutura tipo perovisquita<sup>71</sup>. Pontes et al.<sup>72</sup> processaram filmes finos de  $\text{PbTiO}_3$  a diferentes temperaturas e correlacionaram a morfologia da superfície e a estrutura com a fotoluminescência do material. Pizani et al.<sup>73</sup> observaram intensa fotoluminescência a temperatura ambiente em pós de  $\text{BaTiO}_3$ (BT),  $\text{SrTiO}_3$ (ST) e  $\text{PbTiO}_3$ (PT) processados pelo método dos precursores poliméricos. As bandas máximas de emissão dos três materiais são observadas na região do visível e dependem do comprimento de onda da excitação.

De maneira geral, estes estudos do comportamento fotoluminescente no PT mostram uma estreita relação entre a desordem estrutural dos pós e a emissão fotoluminescente<sup>74</sup>. Dados experimentais de XANES (X-ray absorption near-edge structure spectroscopy) em PT e ST amorfos revelam que existem dois centros de titânio. Com unidades estruturais ( $\text{TiO}_6$ - octaédrico) formada quando o Ti coordena-se a seis oxigênios e ( $\text{TiO}_5$ - pirâmide de base quadrada) quando o Ti encontra-se a cinco oxigênios. Nestes compostos, aproximadamente 80% dos Ti encontram-se hexacoordenados e os demais pentacoordenados. Estudo por difração de raios X mostra que estes materiais quando cristalinos são formados por redes de  $\text{TiO}_6$  e não apresentam sinais FL, indicando a forte correlação entre desordem de fase e FL<sup>75</sup>. Por outro lado Leite et al.<sup>75</sup> postularam que titanatos amorfos são formados por uma rede de Ti-O e a carga do cátion formador da rede pode ser compensada pela carga negativa do oxigênio não ligado (non-bridging oxygen-NBO). Evidentemente, estes defeitos de cargas possibilitam diferentes estados de oxidação para o íon Ti ( $\text{Ti}^{+4}$  e  $\text{Ti}^{+3}$ ). Isto, sugere fortemente que a fase desordenada, na qual estão presentes NBO (como principal defeito) possa ser a responsável pelos fortes sinais FL existentes nesses materiais.

Diante deste contexto, esse trabalho também tem como objetivo investigar a fotoluminescência nos espinélios sintetizados a temperatura ambiente nas amostras desordenadas (amorfas) e ordenadas (cristalinas).

Nas sessões seguintes estão descritos os aspectos teóricos a respeito de luminescência e a fotoluminescência em materiais semicondutores, respectivamente.

### **2.6.1-Aspectos Teóricos**

A propriedade ótica dos materiais pode ser entendida como a resposta de um material à exposição à radiação eletromagnética e, em particular luz visível. Os materiais respondem a uma radiação externa emitindo, absorvendo, refletindo ou alterando a polarização da luz <sup>76</sup>. A luminescência é um fenômeno ótico e o primeiro material inorgânico luminescente, conhecido como “Phosphor da Bolonha” ou “Pedra do Sol”, foi obtido por Vincenzo Cascariolo em 1603, por intermédio do aquecimento de uma mistura de barita e carvão. Desde então, muitos estudos têm sido realizados em materiais que apresentam esta propriedade <sup>77</sup>.

Somente no século XX com o desenvolvimento da mecânica quântica e da teoria atômica, é que foi possível entender o fenômeno da luminescência nos sólidos e os efeitos causados por agentes extrínsecos como a temperatura, ou intrínsecos como a composição química, a estrutura e a concentração dos íons emissores <sup>78</sup>.

Luminescência envolve a emissão de fótons de luz gerados a partir de transições eletrônicas nos materiais. Quando um material absorve energia, elétrons são promovidos para um estado mais energético, ocorrendo subsequente emissão dessa energia com decaimento dos elétrons excitados para o estado fundamental. Se fótons são usados como fonte de excitação, o fenômeno será chamado fotoluminescência <sup>79</sup>.

De acordo com a magnitude do tempo de retardo entre os eventos de absorção e reemissão de luz a luminescência é classificada em fluorescência e fosforescência.

Fluorescência é a produção instantânea de luz quando uma substância é exposta a algum tipo de radiação. A fluorescência é utilizada principalmente na busca de minérios e minerais. A maioria dos minérios de urânio pode ser detectado pela sua luminosidade verde fluorescente quando iluminado por uma lâmpada portátil ultravioleta, outros minerais podem ser detectados da mesma maneira. O mecanismo de duração da emissão fluorescente pode durar usualmente tempos de duração menor ou igual a  $10^{-8}$ s.

Fosforescência é diferenciada da fluorescência devido o seu tempo de emissão ser mais prolongado e por fim por ser derivada de um estado tripleto como ilustrado na Figura 2.6.1.1. Na fosforescência a proximidade coincidente de dois níveis vibracionais nos estados excitados  $^1\Sigma$  e  $^3\Pi$  induzem um entrelaçamento entre os sistemas, mostrado como cruzamento de intersistema (ISC), há uma transferência de energia do singleto excitado  $V_0'$  para o estado tripleto  $V_4''$  como ilustrado na Figura 2.6.1.1 O “spin” selecionado regulamentado agora proibido de retornar para o nível vibracional de mais baixa energia  $V_0''$  no estado tripleto para o singleto desde que exista uma mudança no “spin” de  $S=1$  para  $S=0$ . Se não tiver níveis de energia permitidos os elétrons passam para outros níveis, o resultado da transição proibida é lento, podendo resultar a fosforescência (P) de níveis vibracionais severos para um estado vibracional mais baixo, durando minutos ou muito mais tempo<sup>80,81,82,83</sup>.

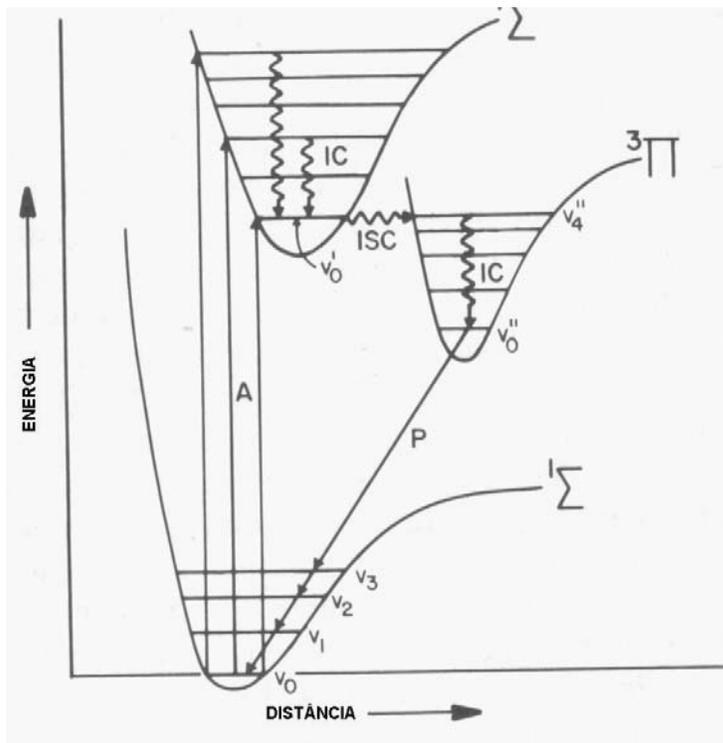


FIGURA 2.6.1.1-Curvas de estados vibracionais de absorção (A), conversão interna (IC), cruzamento de intersistema (ISC) e fosforescência (P) <sup>80</sup>.

Quando um material tem seus elétrons excitados, o decaimento dos mesmos pode se dar de forma radiativa ou não radiativa. Pode-se verificar o processo de excitação e emissão para um dado material ilustrado pela Figura 2.6.1.2.

O estado de mais baixa energia é denominado estado fundamental  $E_0$ , já os estados excitados vão desde  $E_1$  a  $E_6$ . Utilizando-se alguma das formas de energia para excitação dos elétrons do material, como já mencionado anteriormente os elétrons vão de  $E_0$  para  $E_6$ . Pode-se verificar que os “gaps” de energia entre  $E_5$  e  $E_2$  são pequenos já o “gap” existente entre  $E_2$  e  $E_1$  é grande <sup>81</sup>.

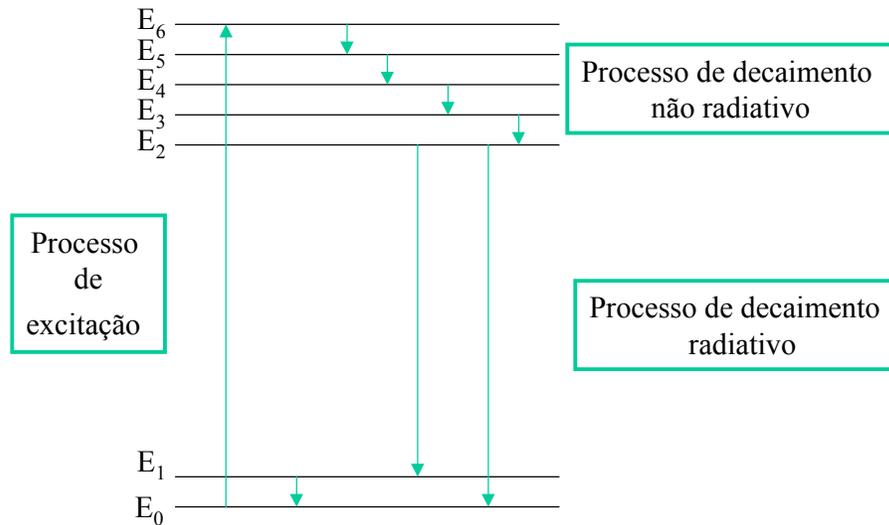


FIGURA 2.6.1.2- Processo de excitação e emissão de elétrons <sup>81</sup>.

O material tende a ter um decaimento não radiativo se, o “gap” de energia existente entre um nível excitado e outro adjacente for pequeno. Este tipo de decaimento ocorre por geração de fônons, que gera calor para as vibrações da rede. Imperfeições locais de rede, ou seja, defeitos pontuais intersticiais e vacâncias, defeitos de linha de deslocamentos e defeitos volumétricos como contorno de grão agem como centros de recombinação não radiativa, que é deletéria para eficiência radiativa <sup>84</sup>. Já para grandes decaimentos ocorre a emissão radiativa, que é dada pela emissão de um fóton, este fenômeno só ocorre quando o “gap” de energia entre os níveis atinge um valor acima do crítico. Contudo, como ilustra a Figura 2.2 pode-se verificar que o material excitado decai do nível  $E_5$  até chegar em  $E_2$  liberando energia em forma de calor, em cascata. Já o decaimento do nível  $E_2$  para  $E_1$  ou  $E_0$ , como está acima do valor crítico, decai radiativamente, emitindo um fóton. Porém se o material sofrer um decaimento do nível  $E_1$  primeiramente e somente depois decaindo para  $E_0$ , isto ocorre de maneira não radiativa.

## 2.6.2- Materiais Semicondutores

A propriedade física característica de um semicondutor é o aumento da sua condutividade com o aumento da temperatura. Na temperatura ambiente a condutividade dos semicondutores estão tipicamente entre os metais e os isolantes. O nível de energia que divide os isolantes dos semicondutores é a largura do “gap” de energia. A condutividade não é um bom critério devido o seu aumento com a temperatura, portanto uma mesma substância pode ter uma baixa, média ou alta condutividade <sup>85</sup>.

Os valores de banda “gap” e condutividade deve ser feita indicando se o material é semicondutor ou isolante dependendo da sua aplicação.

Um semicondutor intrínseco à temperatura ambiente possui baixa condutividade, porque possui poucos elétrons e vacâncias que podem funcionar como portador de cargas, os átomos destes materiais são ligados entre si por ligações de caráter covalente. Estes materiais podem ser utilizados como “displays” para televisores, diodos de emissão de luz, etc. <sup>86</sup>

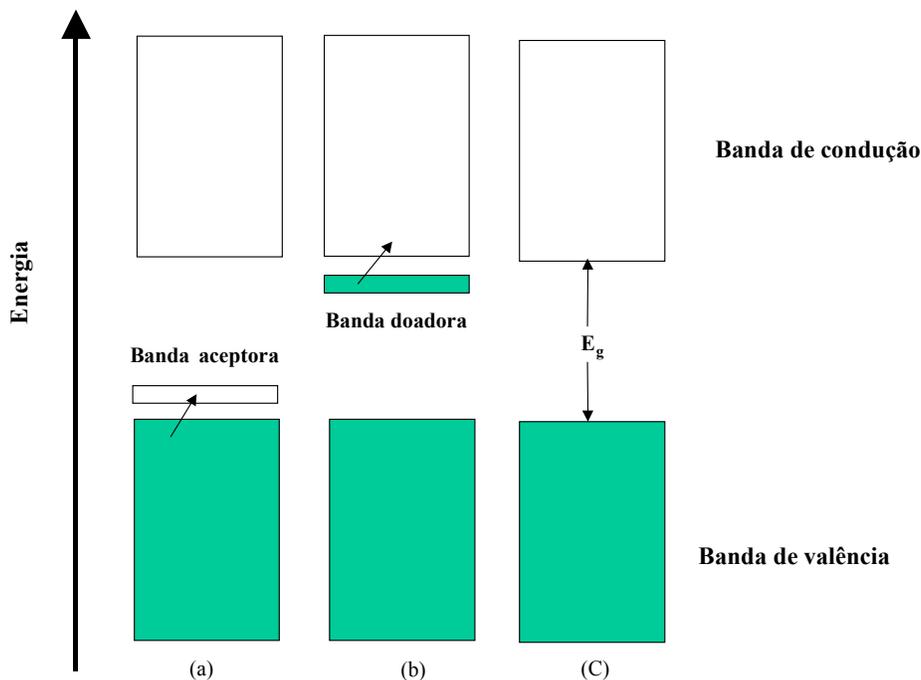


FIGURA 2.6.2.1- Representação dos semicondutores do tipo-p (a), tipo-n (b) e semiconductor intrínseco (C) <sup>86</sup>.

Os semicondutores podem ter o seu número de cargas e a sua condutividade alterada pela adição de dopantes no material puro, pois estes agem como ativadores de defeitos e com isso alteram a estrutura de banda do sólido. Estes sólidos semicondutores tem uma banda de valência e uma de condução separadas por um “gap” de energia. A luminescência ocorre pela excitação de elétrons da banda de valência para a banda de condução vazia, deixando um buraco na banda de valência, sendo assim a emissão é feita pela recombinação par elétron-buraco <sup>87,88,89,90</sup>. A luminescência resultante da anulação dos pares elétrons-buracos nos sólidos cristalinos é chamada de radiação de recombinação <sup>91</sup>. Este termo é usado tanto para luminescência de onda de comprimento curto quanto para longo, já o termo emissão de borda se refere, em específico, as luminescência menores que a da banda “gap” de energia. Os dopantes agem no sentido de aumentar esta recombinação, seja devido a proximidade ou aumento de defeitos na estrutura cristalina. Estes dopantes podem ser receptores de elétrons ou doadores como ilustra a Figura 2.6.2.1 (a) e (b) e são respectivamente denominados semicondutores do tipo-p

ou do tipo-n<sup>92</sup>. Quando um grande número de átomos é reunido para formar um sólido, os elétrons mais externos dos diferentes átomos começam a sobrepor-se e a interagir mutuamente e os níveis de energia são alterados em relação aos seus átomos individuais e quanto maior número de elementos diferentes reunidos mais complexa é esta interação<sup>93,91</sup>. Há também as recombinações feitas por elementos neutros ou ainda produzem níveis de energia mais baixos, ou níveis superficiais, estes defeitos podem ser classificados como defeitos químicos, pois são causados por elementos atômicos diferentes dos que formam a rede cristalina pura, sendo incorporados intersticialmente ou substitucionalmente, ou até mesmo das duas formas. Já os defeitos físicos são os formados pelas vacâncias e vazios. As transições de recombinação mais comuns encontram-se ilustradas na Figura 2.6.2.2.

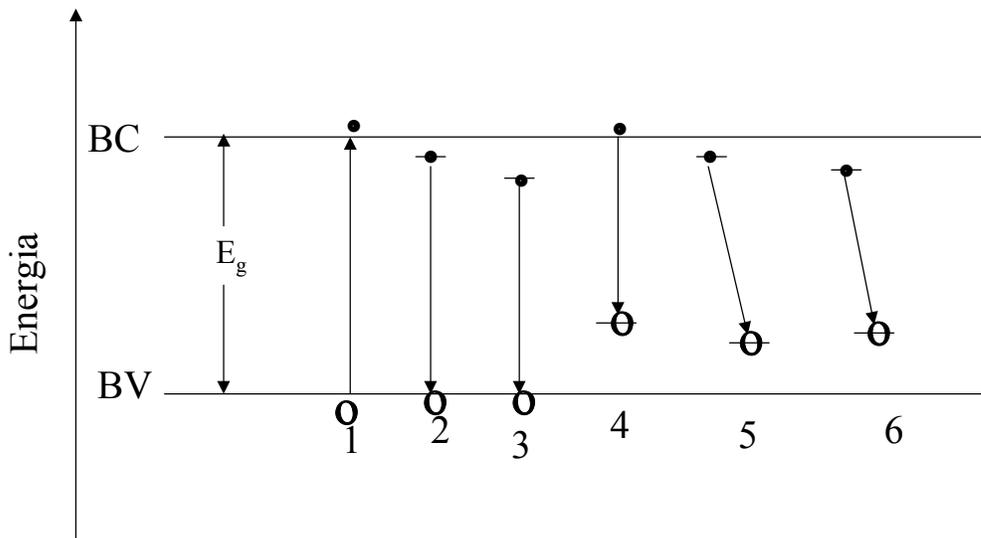


FIGURA 2.6.2.2-Esquema representativo das recombinações de emissão em um semicondutor. Banda de condução (BC), banda de valência (BV) e  $E_g$  é energia do “gap”<sup>92</sup>.

Algumas formas de excitação sobre a banda “gap” de energia:

- ◆ Elétrons migram para a banda de condução e deixam buracos na banda de valência; a recombinação óptica é apresentada nos processos de 2 a 6.
- ◆ Um vazio livre se recombina com um elétron preso em um nível perto da emissão de borda.

- ◆ Ocorre o mesmo que no caso anterior, com a diferença que este elétron está preso em um nível mais profundo.
- ◆ Um elétron livre se recombina com um vazio preso.
- ◆ Emissão feita pelo par doador-aceptor.

Recombinação elétron-vazio em uma associação de um doador e um aceptor.

Dentro do contexto abordado nesta parte introdutória segue no capítulo a seguir os objetivos deste trabalho de doutorado.

## CAPÍTULO 3-OBJETIVOS

Este trabalho tem como objetivos:

Desenvolver pós nanométricos do sistema  $\text{Li}_2(\text{M})\text{Ti}_3\text{O}_8$  sendo, (M= Zn, Co e Ni) por meio do método dos precursores poliméricos derivado do método originalmente proposto por Pechini. Isto tem como objetivo obter estes compostos com estrutura espinélio a temperatura inferior a aquela já encontrada na literatura.

Submeter as amostras sintetizadas a diferentes temperaturas de calcinação e caracterizá-las por intermédio das técnicas de difração de raios X (DRX), Refinamento pelo método de Rietveld, microscopia eletrônica de varredura (MEV), microscopia eletrônica de transmissão (MET), análises de área superficial pelo método de Brunauer, Emmett e Teller (BET), espectroscopia na região do UV-visível (reflectância difusa), espectroscopia Raman, medidas colorimétricas pelo método (CIEL\* a\* b\*) e medidas de fotoluminescência. Por meio destas técnicas pretende-se investigar as propriedades relacionadas a cor dos pós sintetizados e também suas propriedades fotoluminescentes a temperatura ambiente nos pós amorfos (desordenados) e cristalinos (ordenados).

## CAPÍTULO 4- METODOLOGIA

Neste trabalho foram sintetizadas as fases espinélios  $\text{Li}_2\text{ZnTi}_3\text{O}_8$ ,  $\text{Li}_2\text{CoTi}_3\text{O}_8$  e  $\text{Li}_2\text{NiTi}_3\text{O}_8$  utilizando-se o método dos precursores poliméricos derivado do método originalmente proposto por Pechini. Este será descrito em detalhes a seguir.

### 4.1- Reagentes e Solventes Utilizados

Os reagentes utilizados para a síntese das amostras estudadas neste trabalho estão listados na Tabela 4.1

TABELA 4.1- Reagentes utilizados nas sínteses dos pós.

Reagente	Fórmula	Fornecedor	Pureza (%)
Ácido cítrico	$\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$	Merck	99,5
Tetraisopropóxido de titânio	$\text{Ti}[\text{OCH}(\text{CH}_3)_2]_4$	Alfa Aesar	97,0
Etilenoglicol	$\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	Synth	99,5
Carbonato de Lítio	$\text{Li}_2\text{CO}_3$	Aldrich	99,5
Acetato de zinco	$\text{Zn}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Aldrich	99,5
Acetato de níquel	$(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2\text{Ni}$	Aldrich	98,0
Acetato de cobalto	$\text{Co}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	Aldrich	98,5

### 4.2- Síntese do citrato de titânio

Primeiramente foi preparado o citrato de titânio. Para tal, foi fixada a razão molar de 3:1 entre o isopropóxido de titânio (IV) e o ácido cítrico. Foi dissolvido 250g de ácido cítrico em 1000 ml de água a 70°C sob agitação constante. Após completa dissolução, adicionou-se 118,1 ml de isopropóxido de

titânio lentamente. Após algumas horas sob agitação, filtrou-se a solução. Em seguida, foi realizada uma gravimetria. Para a gravimetria foi utilizado três cadinhos de alumina que previamente limpos a uma temperatura de 1000°C por uma hora foram devidamente pesados. Logo em seguida, foi adicionado a cada um com pipeta volumétrica de 5ml da solução do citrato de titânio. Terminado esta etapa, os cadinhos foram calcinados em forno tipo mufla com o seguinte tratamento térmico: 1º patamar: 90°C – 5°C/min - 60 min, 2º patamar: 300°C – 10°C/min – 120 min e 3º patamar: 1000°C- 15°C/min- 240 min. Após essa calcinação os cadinhos foram pesados novamente e feito o cálculo estequiométrico para se obter a concentração de Titânio na solução de citrato de titânio.

#### **4.2.1- Síntese das resinas poliméricas**

Com a obtenção da concentração de titânio através da gravimetria obtida pela solução do citrato de titânio, as resinas para os espinélios  $\text{Li}_2\text{MTi}_3\text{O}_8$ , M= Zn, Co e Ni foram obtidas da seguinte forma: Inicialmente, foi adicionado ácido cítrico em meio aquoso na proporção de 3 moles em relação a soma do número de moles dos cátions envolvidos na síntese, que foi mantida em agitação e sob aquecimento a aproximadamente 70°C. Após a sua dissolução foi adicionado o citrato de titânio mantendo a mesma temperatura. Em seguida, foram adicionados os sais um a um e após a completa dissolução foi adicionado o etileno glicol na proporção de 40/60 (% em massa) em relação ao ácido cítrico. Após a solubilização a temperatura foi aumentada gradativamente até 100°C para promover a esterificação formando assim a resina polimérica.

#### **4.2.2- Síntese dos pós**

Preparadas as resinas, as mesmas foram submetidas a uma pré-calcinação com temperatura de 400°C por 1 hora para eliminar a matéria

orgânica, tornado-se uma massa sólida preta. Essa massa foi desagregada em almofariz de ágata. Esses pós obtidos são chamados de “puff”. Após a desagregação do “puff” os pós foram submetidos aos tratamentos térmicos nas temperaturas de 400°C a 1000°C , com uma razão de aquecimento de 10°/min em atmosfera ambiente por 4 horas. Na figura 4.2.1.1 é ilustrado o fluxograma que esquematiza o processo de síntese.

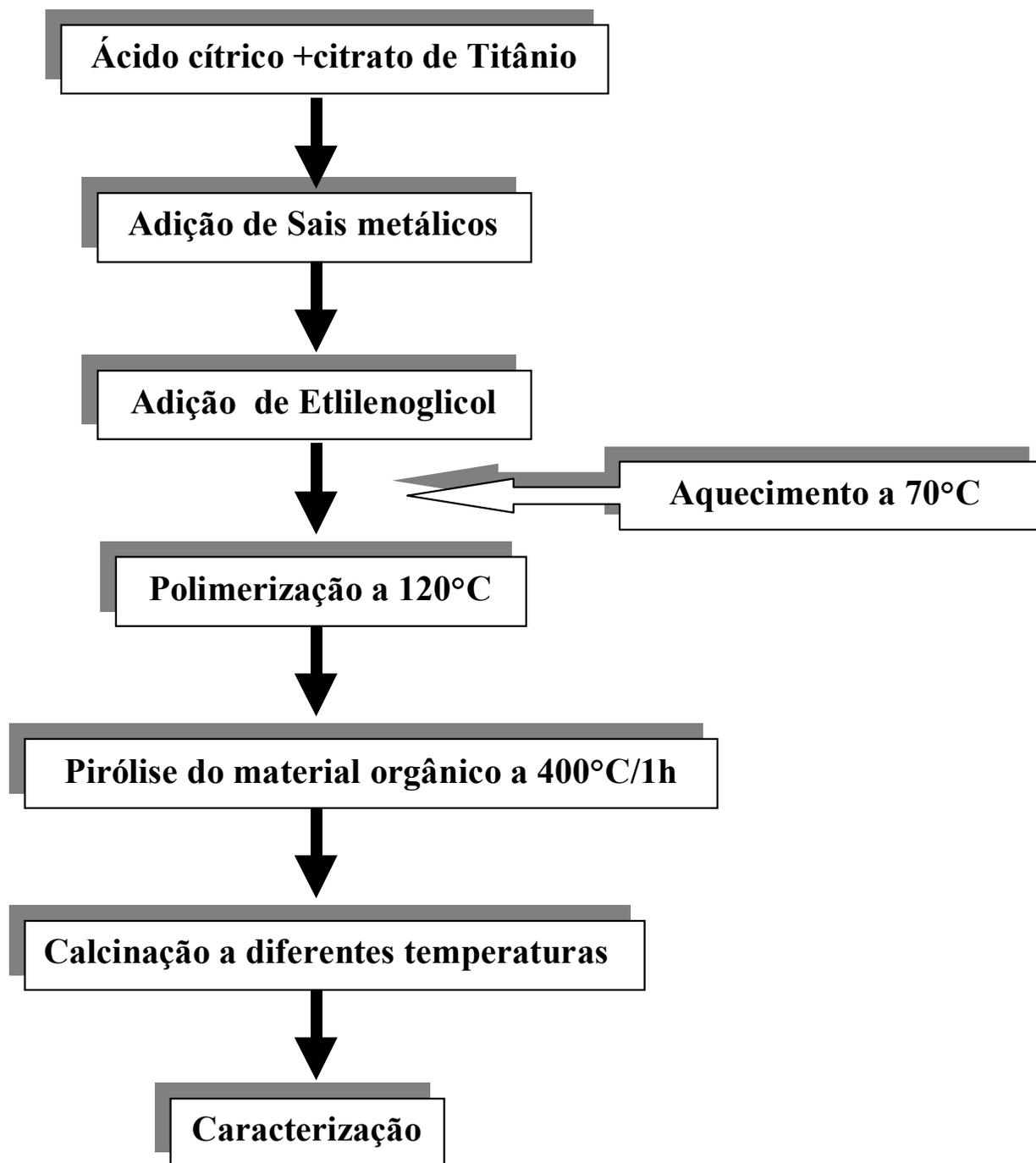


FIGURA 4.2.1.1- Fluxograma do processo de síntese do pó.

Fez-se uma segunda etapa de tratamento térmico, com o objetivo de ser observar o comportamento fotoluminescente do espinélio  $\text{Li}_2\text{ZnTi}_3\text{O}_8$ , na sua fase amorfa (desordenada) e cristalina (ordenada). As etapas feitas foram as seguintes: o pó calcinado à  $400^\circ\text{C}/1\text{h}$  (denominado de “puff”) foi submetido ao tratamento de  $400^\circ\text{C}/2$  e 4 horas e de  $450^\circ\text{C}$  por 20 e 24 horas.

### **4.3- Caracterização dos Pós**

#### **4.3.1- Análise Térmica**

Através da análise térmica, verificou-se a decomposição térmica da amostra através das técnicas de termogravimetria (TG) e análise térmica diferencial (DTA), para as fases  $\text{Li}_2\text{ZnTi}_3\text{O}_8$  e  $\text{Li}_2\text{CoTi}_3\text{O}_8$ . Para o pó da fase  $\text{Li}_2\text{NiTi}_3\text{O}_8$  verificou-se a decomposição térmica da amostra através das técnicas de termogravimetria (TG) e calorimetria exploratória diferencial (DSC). A análise foi feita utilizando o equipamento da TA Instruments com 10mg do pó resultante do precursor para as fases  $\text{Li}_2\text{ZnTi}_3\text{O}_8$  e  $\text{Li}_2\text{CoTi}_3\text{O}_8$ . O material de referência foi a alumina calcinada. A atmosfera foi de ar contínuo, com taxa de aquecimento de  $10^\circ\text{C}/\text{min}$ , na faixa de  $30 - 1100^\circ\text{C}$  para a fase  $\text{Li}_2\text{ZnTi}_3\text{O}_8$  e  $20^\circ\text{C}/\text{min}$ , com atmosfera de ar contínuo na faixa de  $30-1400^\circ\text{C}$  para a fase  $\text{Li}_2\text{CoTi}_3\text{O}_8$ . Para o pó da fase  $\text{Li}_2\text{NiTi}_3\text{O}_8$  a atmosfera foi de ar contínuo, com taxa de aquecimento de  $10^\circ\text{C}/\text{min}$ , na faixa de  $30 - 1200^\circ\text{C}$ . Uma célula de medida acoplada TG/DSC – Netzsch STA 409 foi utilizada para a análise térmica.

#### **4.3.2- Difração de raios-X (DRX)**

Os dados de difração de raios-X foram obtidos utilizando um equipamento Siemens modelo D-5000, com radiação monocromática de cobre obtida por 40kV e corrente de filamento de 30 mA. As análises foram realizadas

com uma rotina padrão, para avaliação das fases cristalográficas presentes, grau de cristalinidade, e tamanho de cristalito. As condições utilizadas na rotina padrão foram neste caso uma varredura com variação em  $2\theta$  de 5 a  $75^\circ$ , com tempo de exposição de 1,0 s e passo angular de  $0,030^\circ$ . O tamanho médio de cristalito foi calculado com base na equação de Scherrer<sup>94</sup> (eq. 1).

$$D_{drx} = \frac{k\lambda}{\beta \cos\theta}, \quad (1)$$

aqui: **D** é diâmetro médio de cristalito;  **$\theta$**  é o ângulo de difração no qual a intensidade é máxima;  **$\beta$**  (FWHM) é a largura a meia altura da amostra de interesse;  **$\lambda$**  é o comprimento de onda da radiação incidente (CuK $\alpha$ ) e **k** uma constante de proporcionalidade com valor de 0,9; sendo que a largura à meia altura do pico ( $\theta$ ) é corrigida pela equação 2:

$$\beta = \sqrt{B^2 - b^2} \quad (2)$$

aqui: **B** é o FWHM que é observado pela amostra e **b** é o FWHM da amostra padrão (SiO<sub>2</sub>). A radiação incidente utilizada foi a do cobre, K $\alpha_1$  com comprimento de onda de 1,5406 Å.

### 4.3.3-Refinamento pelo método de Rietveld

Para a realização de refinamento dos parâmetros estruturais, utilizou-se a rotina de Rietveld. Para fazer uso do método de Rietveld (MR), uma coleta especial de dados é necessária. Para obtenção do difratograma utiliza-se coletas longas, num processo de varredura passo a passo com incremento de  $\Delta 2\theta$ , na qual o tamanho do passo é tipicamente da ordem de 0,01. As condições utilizadas na rotina foram neste caso uma varredura de 5 a  $100^\circ$  ( $2\theta$ ), com um tempo de exposição ou contagem de 10s por passo e um comprimento de passo angular de  $0,02^\circ$ . Os refinamentos de Rietveld foram executados com o programa SIZE2K que é uma versão localmente modificada do programa DBWS-9807a<sup>95</sup>. O Thompson-Cox-Hastings pseudo-Voigt função

foi usada para ajustar o perfil dos picos e foram usados o Gauss deles/delas e Lorentz FWHM para determinar o tamanho de cristalito e as microdeformações da fase do espinélio, de acordo com o método proposto por Paiva-Santos <sup>96</sup>. A estrutura cristalina do espinélio é cúbica, com grupo espacial P4332 <sup>2</sup>.

#### 4.3.4-Área de Superfície Específica

As medidas de área superficial dos pós foram realizados em um equipamento Micrometics modelo ASAP 2000, seguindo o modelo proposto por BET (Brunauer, Emmett e Teller) <sup>97</sup>. O método de BET considera o volume de gás N<sub>2</sub> adsorvido na superfície dos sólidos por interações físicas, à baixa temperatura e pressão. A área superficial e o tamanho médio das partículas foram determinados com base na relação geométrica dada na equação 3.

$$D_{BET} = \frac{6}{S_{BET} \rho} \quad (3)$$

na qual  $D_{BET}$  é o diâmetro médio de partícula,  $S_{BET}$  é a área superficial específica e  $\rho$  é a densidade teórica do espinélio.

Esta técnica permite discutir os compostos em termo do tamanho das partículas, fornecendo subsídios para interpretar como ocorrem a evolução do tamanho médio das partículas, da forma dos poros e grau de aglomeração destas <sup>98</sup>.

#### 4.3.5-Espectroscopia

##### 4.3.5.1-Espectroscopia na região do UV-Visível

As análises de espectroscopia na região do UV-Visível foram realizados nos pós das fases, calcinadas nas temperaturas de 400°C a 1000°C por

4 horas, utilizando-se um espectrofotômetro UV-visível –NIR (cary), modelo 5G, para medida de reflectância ( $\lambda = 280$  a  $800\text{nm}$ ).

Utilizou-se um colorímetro Gretac Macbeth Color-eye 2180/2180UV para análise de coordenadas cromáticas (CIE- $L^*a^*b^*$ ). O método CIE- $L^*a^*b^*$  desenvolvido em 1976, na França, pelo Comitê Internacional de Iluminação foi empregado para medir matematicamente a cor nos sólidos. Através deste sistema foi possível determinar as coordenadas colorimétricas  $L^*$ ,  $a^*$ ,  $b^*$ , onde  $L^*$  indica a luminosidade e  $a^*$  e  $b^*$  representam a cromaticidade. As direções da cor são definidas pelas coordenadas cromáticas  $a^*$  e  $b^*$ , sendo:  $+a^*$  (vermelho),  $-a^*$  (verde),  $+b^*$  (amarelo) e  $-b^*$  (azul). Utilizou-se o iluminante padrão A (lâmpada de incandescência com filamento de tungstênio, 2864K, em atmosfera gasosa).

Utilizou-se a técnica da espectroscopia de absorção na região do UV-visível para avaliar as propriedades ópticas das amostras sintetizadas, e o método CIE- $L^*a^*b^*$  para avaliar as propriedades relacionadas à variação da cor.

#### **4.3.5.2-Espectroscopia Raman e Medidas Fotoluminescentes**

Para as análises de fotoluminescência e Raman foi utilizado um espectrofotômetro Jobin-Ivo U1000, com monocromador duplo, fotomultiplicadora de GaAs resfriada, um sistema convencional de contagem de fótons e laser de argônio, pertencente ao laboratório de Física do Professor Dr. Paulo Sérgio Pizani, na UFSCar. O comprimento de onda de excitação utilizado foi 488nm. A potência de saída máxima do laser mantida dentro de 20mw. As amostras utilizadas foram: 400°C/ 1, 2 e 4h, 450°C/ 20 e 24h e 500°C-900°C/4h. Todas as amostras foram medidas a temperatura ambiente.

Estas técnicas de análise tiveram como objetivo avaliar as propriedades fotoluminescentes das amostras citadas anteriormente, e também identificar os modos vibracionais na estrutura do espinélio.

### **4.3.6-Microscopia Eletrônica**

#### **4.3.6.1 -Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)**

Os pós provenientes da calcinação de 500°C e 900°C/4h das fase  $\text{Li}_2\text{ZnTi}_3\text{O}_8$  e  $\text{Li}_2\text{CoTi}_3\text{O}_8$  e de 900°C/4h para a fase  $\text{Li}_2\text{NiTi}_3\text{O}_8$  foram dispersos em acetona e submetidos a ultra-som por 15 minutos, com o objetivo de desaglomeração dos mesmos. Esta mistura foi adicionada a uma lâmina de vidro previamente limpa e fixada ao porta amostra. Após a evaporação do solvente em estufa, realizou-se o contato elétrico com tinta de prata condutora e ainda, o recobrimento de ouro dos pós a ser analisado por MEV para análise da morfologia da partícula. O objetivo desta análise é obter informações a respeito da forma e estado de aglomeração das partículas.

As amostras foram analisadas por um microscópio eletrônico de varredura, ZEISS DSM – modelo 940 A.

#### **4.3.6.2-Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)**

Por meio de Microscopia Eletrônica Transmissão (MET), realizadas em um equipamento Philips CM 200, operando a 200kV, foram analisados os tamanhos de partícula das amostras, comparando com tamanho de cristalito e área superficial. Também foi avaliado se os pós sintetizados apresentaram tamanho de partícula em escala nanométrica.

## **CAPÍTULO 5-RESULTADOS E DISCUSSÃO**

Neste capítulo estão apresentados os resultados de síntese e caracterização dos pós. Os resultados encontrados foram discutidos de forma que as técnicas de caracterização utilizadas fossem correlacionadas.

### **5.1- Obtenção do Citrato de Titânio**

Como descrito no procedimento experimental, capítulo 4 da sessão 4.2, a primeira etapa do trabalho foi sintetizar o citrato de titânio. Para se confirmar a presença da fase  $\text{TiO}_2$  no pó obtido da gravimetria, foram feitas medidas de difração de raios X, demonstradas na Figura 5.1.1.

Foi observado que o tratamento térmico proposto foi suficiente para gerar a fase de  $\text{TiO}_2$  desejada, sendo esta cristalina, conhecida como rutilo, de estrutura tetragonal.

Confirmada a obtenção da fase  $\text{TiO}_2$  através da gravimetria e da concentração de  $\text{TiO}_2$  no citrato, os pós das fases  $\text{Li}_2(\text{M})\text{Ti}_3\text{O}_8$ , sendo  $\text{M} = \text{Zn}$ ,  $\text{Co}$  e  $\text{Ni}$  foram preparados e caracterizados.

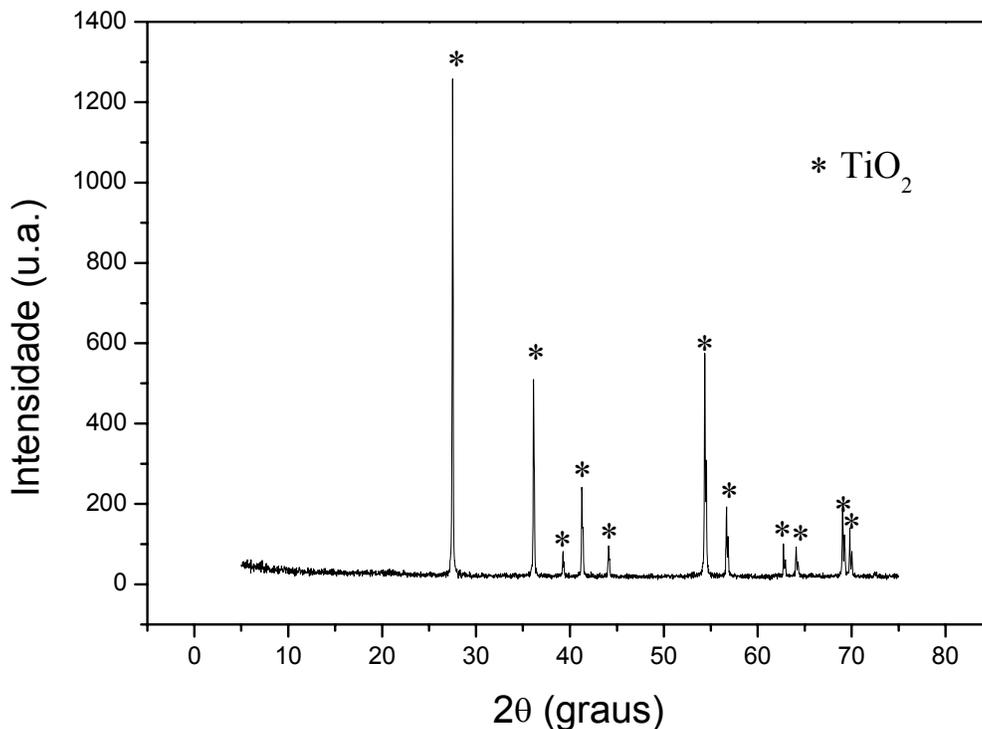


FIGURA 5.1.1- Difratoograma de raios-X da fase TiO<sub>2</sub> resultante da gravimetria do citrato de titânio.

## 5.2- Caracterização dos pós obtidos

Nesta seção serão descritas as caracterizações realizadas nos pós precursores das fases Li<sub>2</sub>ZnTi<sub>3</sub>O<sub>8</sub>, Li<sub>2</sub>CoTi<sub>3</sub>O<sub>8</sub> e Li<sub>2</sub>NiTi<sub>3</sub>O<sub>8</sub>.

### 5.2.1-Análise Térmica

Com o intuito de verificar a evolução térmica da amostra do pó calcinado a 400°C/ 1h (“puff”) das fases Li<sub>2</sub>ZnTi<sub>3</sub>O<sub>8</sub>, Li<sub>2</sub>CoTi<sub>3</sub>O<sub>8</sub> e Li<sub>2</sub>NiTi<sub>3</sub>O<sub>8</sub>, foram realizadas análises térmicas cujos resultados estão ilustrados nas Figuras 5.2.1.1, 5.2.1.2 e 5.2.1.3, respectivamente.

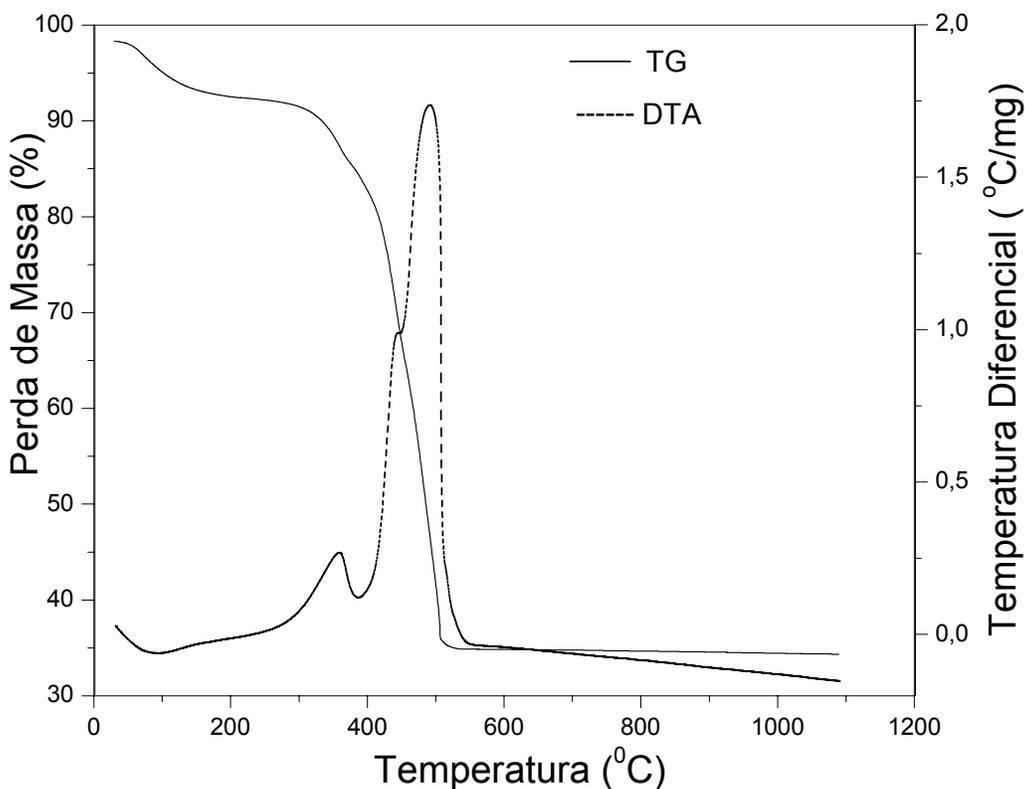


FIGURA 5.2.1.1- Curvas TG e DTA do “puff” da fase  $\text{Li}_2\text{ZnTi}_3\text{O}_8$ .

As curvas de TG revelam o processo de perda de massa com a evolução da temperatura para as amostras aqui estudadas. No caso da Figura 5.2.1.1 verifica-se uma perda de massa de aproximadamente 65% na temperatura de aproximadamente  $600^\circ\text{C}$ , que está associada a perda de material orgânico introduzido durante o processo de preparação das amostras. Este processo de termodecomposição é também observado nas curvas de DTA.

Foi observado que durante a decomposição térmica houve uma sucessão de reações exotérmicas, devido as várias etapas de termodecomposição do material orgânico. Analisando-se as curvas apresentadas observa-se que o processo de decomposição térmica dos compostos ocorre em três etapas. A primeira corresponde a água de hidratação e excesso de etileno glicol dos compostos, numa faixa de temperatura que varia de  $50\text{-}100^\circ\text{C}$ , seguida pela decomposição da cadeia polimérica com eliminação de  $\text{CO}_2$  e  $\text{H}_2\text{O}$  e a terceira

etapa que vai até 530°C para o composto de  $\text{Li}_2\text{ZnTi}_3\text{O}_8$  e 600°C para o compostos de  $\text{Li}_2\text{CoTi}_3\text{O}_8$  e  $\text{Li}_2\text{NiTi}_3\text{O}_8$ . Esta ultima está relacionada com a decomposição das carboxilas ligadas aos metais e eliminação de resíduos de matéria orgânica com conseqüente formação da fase.

Nas curvas da análise térmica diferencial (DTA) das fases  $\text{Li}_2\text{ZnTi}_3\text{O}_8$  e  $\text{Li}_2\text{CoTi}_3\text{O}_8$ , figuras 5.2.1.1 e 5.2.1.2, respectivamente, aparece a aproximadamente de 330°C a 410°C um pico exotérmico sugestivo da decomposição térmica do carbonato de lítio e a aproximadamente entre 410°C a 510°C aparece um pico exotérmico sugestivo da decomposição térmica do acetato de zinco que segundo C.Duval<sup>99</sup> a matéria orgânica desses sais se decompõem a essas temperaturas. Já para a fase  $\text{LiCoTi}_3\text{O}_8$  a decomposição da matéria orgânica equivalente ao acetato de cobalto aparece nas temperaturas entre 450°C e 600°C. Em temperaturas acima de 600°C verifica-se que as curvas de DTA e TG apresentam um comportamento quase que independente com a temperatura. Isto sugere que acima desta temperatura as amostras começaram a se cristalizar.

Observa-se também o aparecimento de um pico endotérmico a aproximadamente 1300°C, sugestivo de uma transição de fase ou que houve fusão do material. Para a verificação do que ocorreu, o pó foi calcinado a essa, no qual ocorreu a fusão do mesmo. Portanto, a fase espinélio  $\text{Li}_2\text{CoTi}_3\text{O}_8$  é estável até aproximadamente a essa temperatura, provavelmente pelo fato do  $\text{Li}_2\text{O}$  que se volatiliza a temperatura de 1250°C<sup>2</sup>.

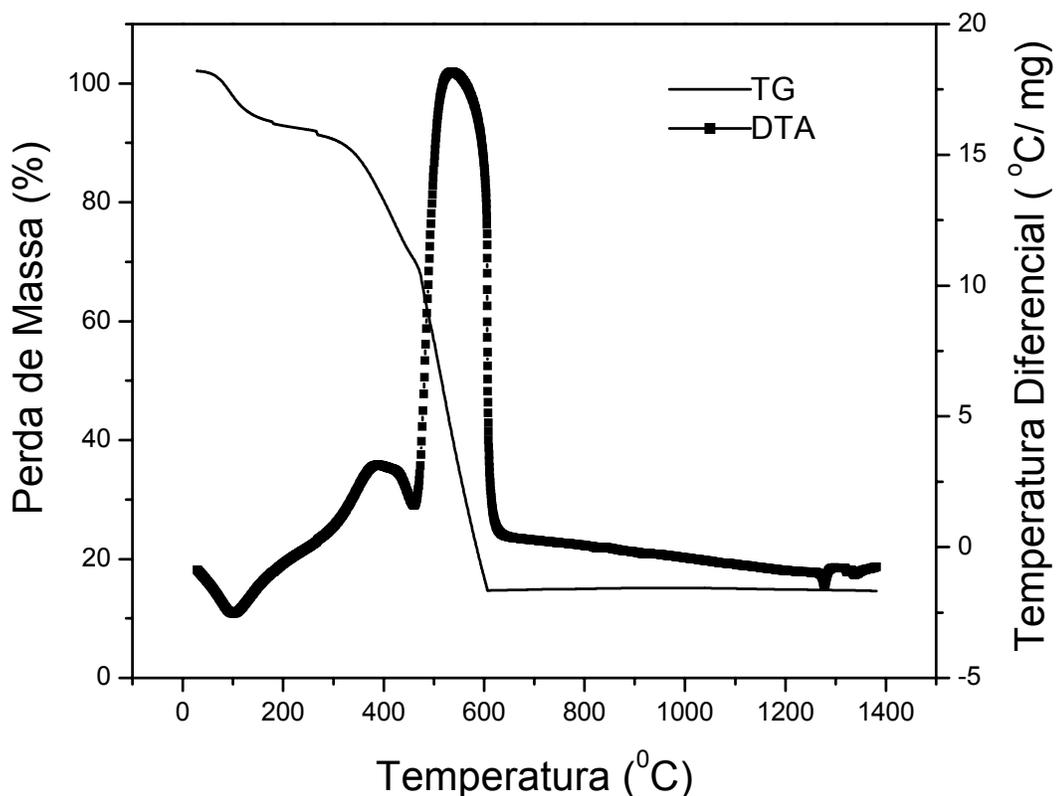


FIGURA 5.2.1.2- Curvas TG e DTA do “puff” da fase  $\text{Li}_2\text{CoTi}_3\text{O}_8$ .

Para a fase  $\text{Li}_2\text{NiTi}_3\text{O}_8$  foi feito também medidas de TG e DSC, que são ilustrados na figura 5.2.1.3. Nos dados de DSC aparece a aproximadamente de  $330^\circ\text{C}$  a  $410^\circ\text{C}$  um pico sugestivo da decomposição térmica do carbonato de lítio e entre aproximadamente  $410^\circ\text{C}$  a  $600^\circ\text{C}$  aparece um pico sugestivo da decomposição térmica da matéria orgânica do acetato de níquel só que em duas etapas, ou seja, diferentemente das fases  $\text{Li}_2\text{ZnTi}_3\text{O}_8$  e  $\text{Li}_2\text{CoTi}_3\text{O}_8$  que ocorre aparentemente em uma etapa como é verificado nas respectivas figuras.

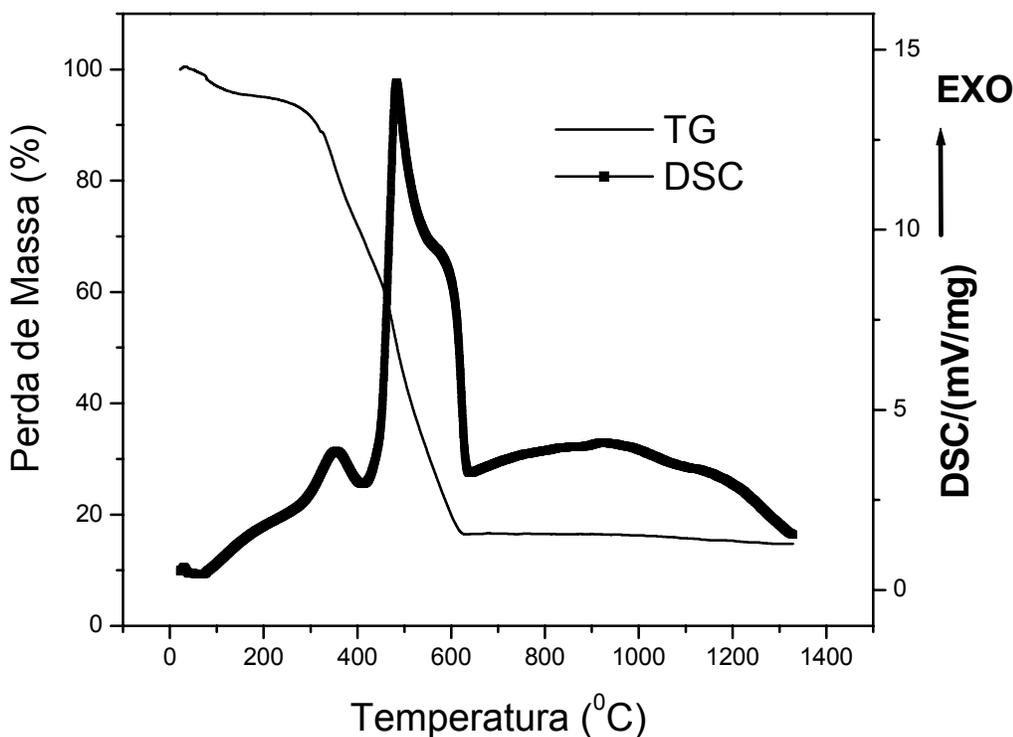


FIGURA 5.2.1.3- Curvas TG e DSC do “puff” da fase  $\text{Li}_2\text{NiTi}_3\text{O}_8$ .

A partir destas análises escolheu-se as temperaturas para realizar os tratamentos térmicos dos pós precursores. No caso para os pós de  $\text{Li}_2\text{ZnTi}_3\text{O}_8$  e  $\text{Li}_2\text{CoTi}_3\text{O}_8$  foram de 400°C a 1000°C e para o pó de  $\text{Li}_2\text{NiTi}_3\text{O}_8$  foram de 400°C a 900°C. Todas amostras foram calcinadas com tempo fixo de 4 horas.

### 5.3-Estudo de evolução das fases

Após cada tratamento térmico as amostras foram caracterizadas por difração de raios X (DRX), como descrito a seguir.

#### 5.3.1-Difração de raios X (DRX)

Os compostos obtidos tiveram sua estrutura identificada por difração de raios X. Esta técnica permite que se identifique as fases cristalinas presentes nos compostos obtidos com auxílio das respectivas fichas

crystalográficas. Para as fases  $\text{Li}_2\text{ZnTi}_3\text{O}_8$  e  $\text{Li}_2\text{CoTi}_3\text{O}_8$  utilizou-se a ficha (JCPDS) de número 36-0161, no qual foram identificadas positivamente. A figura 5.3.1.1 ilustra o espinélio  $\text{Li}_2\text{ZnTi}_3\text{O}_8$ .

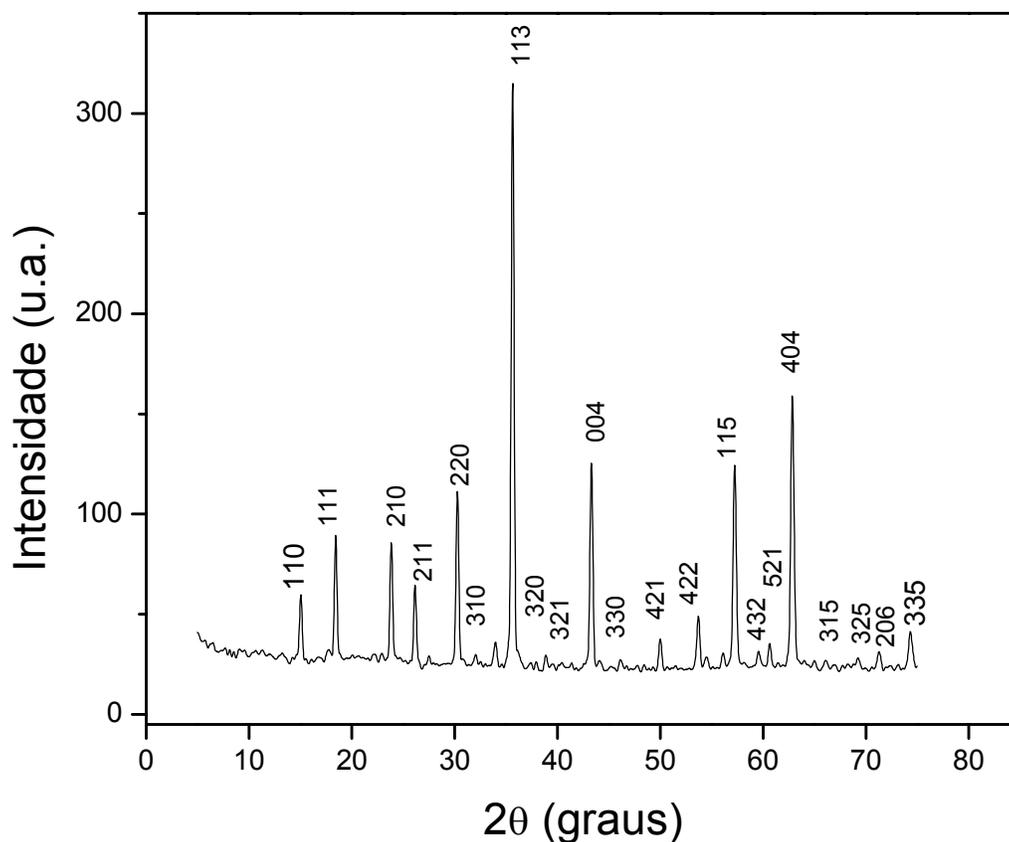


FIGURA 5.3.1.1- Difratoograma de raios X para o espinélio  $\text{Li}_2\text{ZnTi}_3\text{O}_8$ .

As Figuras 5.3.1.2, 5.3.1.3 e 5.3.1.4 ilustram a evolução térmica dos padrões de raios X dos pós cerâmicos calcinados, variando-se a temperatura de  $400^\circ\text{C}$  a  $1000^\circ\text{C}$ , com tempo de fixo de quatro horas e intervalos de  $100^\circ\text{C}$ , para as fases de  $\text{Li}_2\text{ZnTi}_3\text{O}_8$ ,  $\text{Li}_2\text{CoTi}_3\text{O}_8$  e com variação de temperatura de  $400^\circ\text{C}$  a  $900^\circ\text{C}$  para a fase  $\text{Li}_2\text{NiTi}_3\text{O}_8$ .

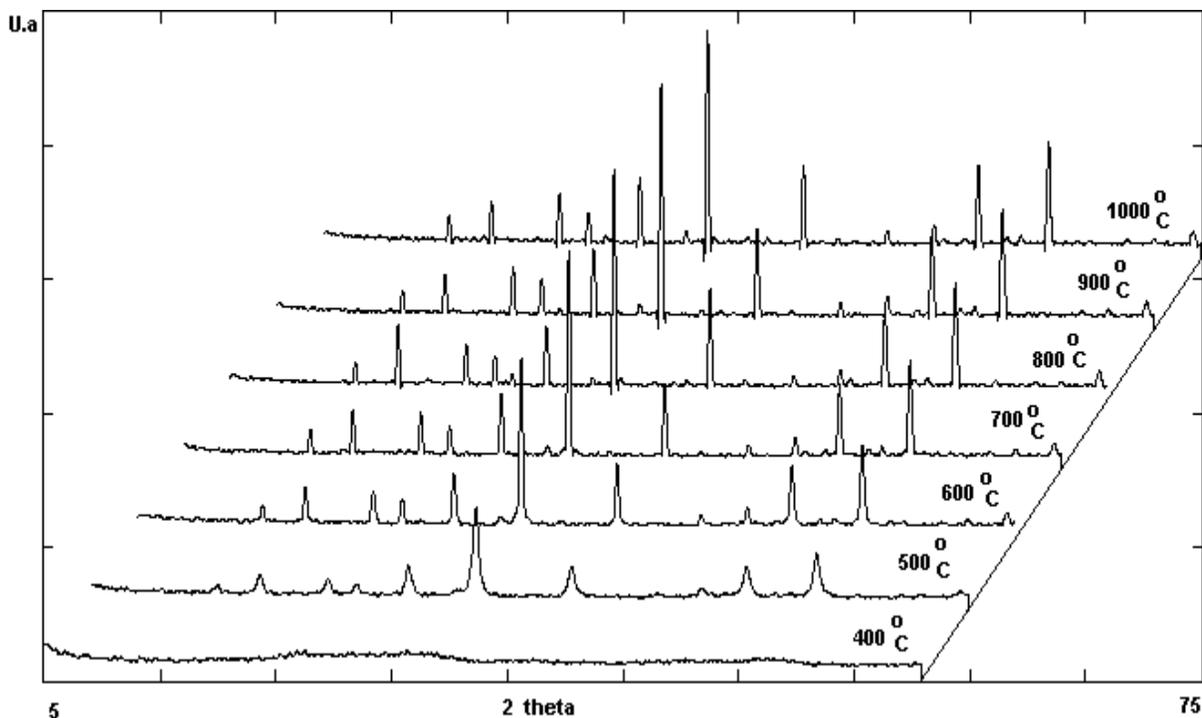


FIGURA 5.3.1.2- Difratomogramas da fase espinélio  $\text{Li}_2\text{ZnTi}_3\text{O}_8$  tratado termicamente nos intervalos de temperatura de 400°C a 1000°C por 4 horas.

As Figuras 5.3.1.2 e 5.3.1.3 ilustram os difratogramas obtidos para as fases  $\text{Li}_2\text{ZnTi}_3\text{O}_8$  e  $\text{Li}_2\text{CoTi}_3\text{O}_8$ , respectivamente. Estes revelam que as amostras calcinadas a 400°C ainda encontra-se desordenada (amorfa) e que a partir de 500°C inicia-se o processo de ordenação (cristalização), mais ainda com baixa cristalinidade, resultado este, compatível com a análise termogravimétrica que indica que o processo de cristalização inicia-se na temperatura de aproximadamente 600°C. Por outro lado, a medida que se eleva a temperatura de calcinação, ocorre um aumento gradual da cristalinidade. Isto pode ser verificado observando-se o claro estreitamento da reflexão de Bragg em  $2\theta$  aproximadamente  $35^\circ$ , que é indicativo do aumento do grau de cristalinidade das amostras.

O presente trabalho mostra a obtenção das fases  $\text{Li}_2\text{ZnTi}_3\text{O}_8$  e  $\text{Li}_2\text{CoTi}_3\text{O}_8$  com melhores resultados do que os encontrados na literatura, uma vez que, essas fases foram anteriormente obtidas a alta temperatura de

calcinação ( $1150^{\circ}\text{C}$ )<sup>2,3</sup>. Ou seja, este trabalho obteve estes pós a temperatura de  $500^{\circ}\text{C}$  pelo método dos precursores poliméricos.

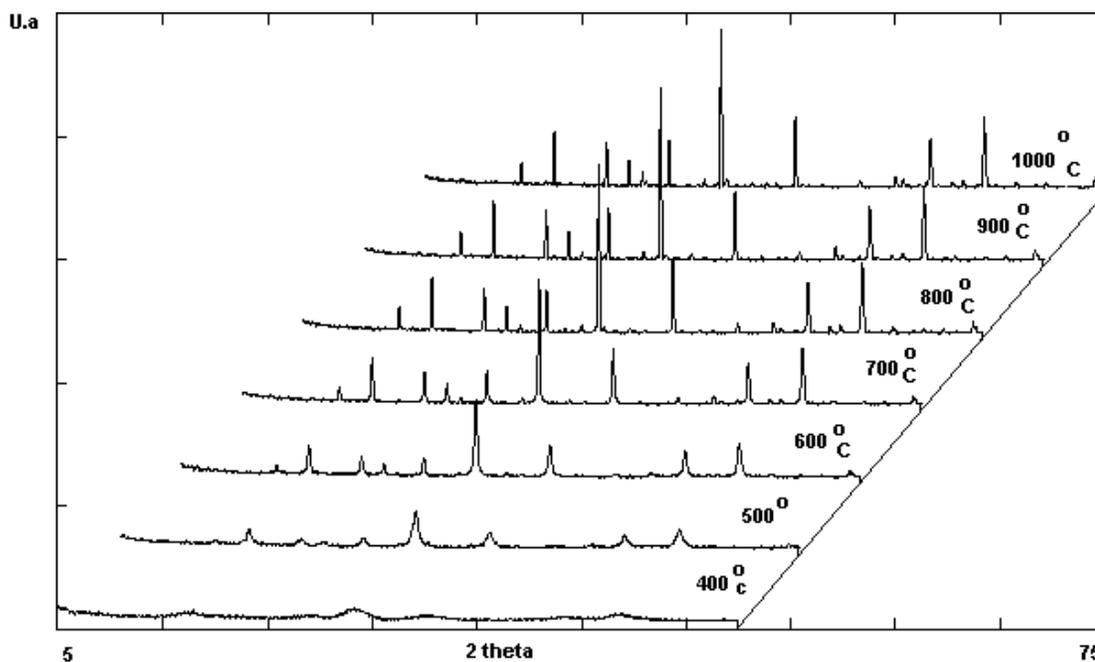


FIGURA 5.3.1.3- Difratomogramas da fase espinélio  $\text{Li}_2\text{CoTi}_3\text{O}_8$  tratado termicamente nos intervalos de temperatura de  $400^{\circ}\text{C}$  a  $1000^{\circ}\text{C}$  por 4 horas.

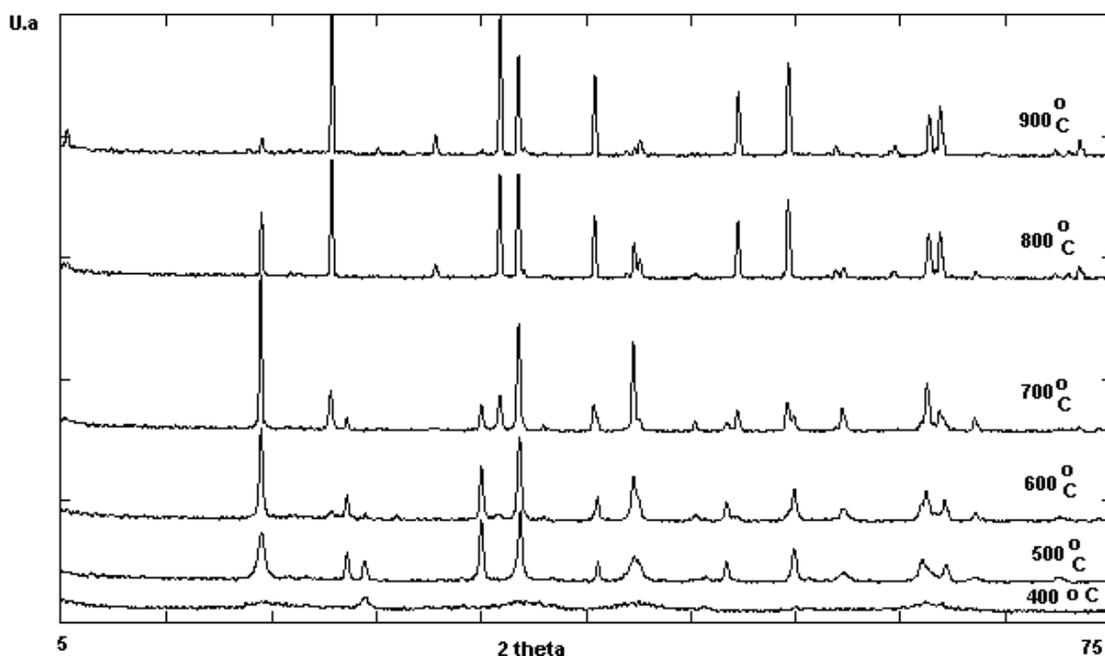


FIGURA 5.3.1.4- Difratomogramas da fase espinélio  $\text{Li}_2\text{NiTi}_3\text{O}_8$ , tratado termicamente nos intervalos de temperatura de  $400^{\circ}\text{C}$  a  $900^{\circ}\text{C}$  por 4 horas.

A Figura 5.3.1.4 ilustra que não há formação da fase espinélio desejada  $\text{Li}_2\text{NiTi}_3\text{O}_8$  mais sim, a formação de outras fases adicionais. Os difratogramas mostram que quando tratado termicamente a  $400^\circ\text{C}$  o material apresenta baixa cristalinidade, para tratamentos a  $500^\circ\text{C}$ , eles se encontram cristalinos. Estes difratogramas foram analisados de acordo com as fichas cristalográficas JPDS, no qual foi possível indexar os picos pertencentes as seguintes fases:

1)No difratograma da temperatura de  $400^\circ\text{C}$  ocorre a presença da fase:  $\blacklozenge$  NiO.

2)No difratograma da amostra tratada termicamente à temperatura de  $500^\circ\text{C}$  verifica-se a presença das seguintes fases:  $\blacklozenge$  33-0960, 26-1199 e 21-1272, equivalentes as fases:  $\text{NiTiO}_3$ - estrutura Romboedral  $a=5,0302(2)\text{Å}$  e  $c=13,7905(11)\text{Å}$ ,  $\text{LiTi}_2\text{O}_4$ -Cúbica  $a=8,391\text{Å}$  e  $-\text{TiO}_2$ -anatase, respectivamente.

3)Para a amostra sintetizada a  $600^\circ\text{C}$  o padrão de difração de raios X foi indexado considerando-se a presença das seguintes fases:  $\blacklozenge$  33-0960 e 26-1199, equivalentes as fases:  $\text{NiTiO}_3$ - estrutura Romboedral  $a=5.0302(2)\text{Å}$  e  $c=13.7905(11)\text{Å}$  e  $\text{LiTi}_2\text{O}_4$ -Cúbica  $a=8.391\text{Å}$ , respectivamente.

4)Quando a amostra foi tratada termicamente a  $700^\circ\text{C}$  identificou-se a presença das seguintes fases:  $\blacklozenge$  33-0960 e 26-1199, equivalentes as fases:  $\text{NiTiO}_3$ - estrutura Romboedral  $a=5.0302(2)\text{Å}$  e  $c=13.7905(11)\text{Å}$  e  $\text{LiTi}_2\text{O}_4$ -Cúbica  $a=8.391\text{Å}$ , respectivamente. Além disso existem alguns picos que não foram indexados.

5)No difratograma da temperatura de  $800^\circ\text{C}$ ,  $900^\circ\text{C}$  e  $1000^\circ\text{C}$  ocorre a presença das seguintes fases:  $\blacklozenge$  26-1198, 31-0916 e 35-0052, equivalentes as fases:  $\text{LiTiO}$ -estrutura cúbica  $a=8.357\text{Å}$ ,  $\text{NiTiO}$ -Cúbica  $a=8.342\text{Å}$  e  $\text{LiTiO}$ -Hexagonal  $a=8.178\text{Å}$  e  $c=7.9567\text{Å}$ , respectivamente.

Dados da literatura sugerem que tanto o Titânio quanto o Níquel tem uma preferência para ocupar o sítio octaédrico em estruturas do tipo  $\text{LNTO}_8$ . Sendo assim, acredita-se que a substituição do Titânio por Níquel

dificulta a formação da fase  $\text{Li}_2\text{NiTi}_3\text{O}_8$ . Como o titânio tem a preferência pelo sítio octaédrico<sup>100,101</sup>, dessa forma não deixa espaço para que o níquel entre na rede. Segundo Jacob e Fitzener, a distribuição dos cátions pode estar relacionada com as diferenças nas energias de preferência em sítios. Neste trabalho verificou-se que a diferença da energia de um íon entre os sítios octaedral e tetragonal é chamada “energia de preferência ao sítio octaedral”<sup>30</sup>. De fato, Porta et al.<sup>28</sup> estudando a distribuição dos cátions no  $\text{NiAl}_2\text{O}_4$  e nos espinélios  $\text{Ni}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Al}_2\text{O}_4$ , observou que os resultados indicavam que todas as amostras tinham uma distribuição de sítios predominantemente octaedral para seus íons de Ni. Entretanto Vieira<sup>91</sup> investigando a fase espinélio  $\text{Zn}_{7-x}\text{Ni}_x\text{Sb}_2\text{O}_{12}$ , com  $x=0, 1, 2, 3$  e  $4$  observou que existe um limite de solubilidade para a estabilidade dessa estrutura, porque quando foi sintetizado o composto  $\text{Ni}_7\text{Sb}_2\text{O}_{12}$ , essa fase cristalográfica não se formou. Ou seja, o limite máximo de estabilização da fase foi de 3 mol de níquel na estrutura.

O  $\text{Ni}^{2+}$  apresenta 8 elétrons e possui a distribuição octaédrica  $t_{2g}^6 eg^2$ , nesta distribuição os orbitais de menor energia  $t_{2g}$  estão completos. Isto gera uma estabilidade estrutural, já que os orbitais  $eg$  de maior energia apresentam-se semi-preenchidos, que é uma condição também favorável ao preenchimento do sítio octaédrico<sup>102</sup>. A energia de estabilização do campo cristalino para o níquel octaédrico ( $10Dq_{oc}$ ) é de  $121,3 \text{ kJmol}^{-1}$ <sup>103</sup>.

Uma outra possibilidade ocorre quando o níquel entra no sítio tetraédrico e a distribuição torna-se  $eg^4 t_2$ , neste caso os orbitais  $t_2$  de maior energia, na configuração tetraédrica, apresentam uma situação instável pois um orbital está completo com dois elétrons e dois apresentam-se semi-preenchidos<sup>102</sup>. Sendo assim, os orbitais  $t_2$  necessitam se desdobrar a fim de se estabilizarem<sup>26</sup>. Estes desdobramentos do campo cristalino são muito utilizados pelos cátions. Entretanto o desdobramento em sítio tetraédrico é limitado pela própria forma do sítio (baixa simetria) e pela energia de estabilização que é mais baixa cerca

de 4/9 em relação ao sítio octaédrico <sup>102</sup>. Dessa forma acredita-se que o níquel tinha preferencia em ocupar o sítio octaédrico.

Nas próximas seções descreveremos a avaliação do tamanho médio de cristalito das amostras de  $\text{Li}_2\text{ZnTi}_3\text{O}_8$  e  $\text{Li}_2\text{CoTi}_3\text{O}_8$  e da ocupações dos cátions metálicos nos sítios octaédricos e/ou tetraédricos através do refinamento dos difratogramas de raios X pelo método de Rietveld. Para o pó  $\text{Li}_2\text{NiTi}_3\text{O}_8$  não foi possível fazer as análises descritas, uma que o óxido desejado não foi obtido.

### **5.3.2-Determinação de tamanho de cristalito**

As Figuras 5.3.2.1 e 5.3.2.2 ilustram a variação do tamanho médio de cristalito versus variação da temperatura de calcinação referentes as fases  $\text{Li}_2\text{ZnTi}_3\text{O}_8$  e  $\text{Li}_2\text{CoTi}_3\text{O}_8$ , respectivamente. O tamanho médio de cristalito foi obtido com o auxílio da técnica de difração de raios baseando-se na largura a meia altura dos picos aos planos (113) do  $\text{Li}_2\text{ZnTi}_3\text{O}_8$  e (101) do padrão  $\text{SiO}_2$  e utilizando a equação de Scherrer (eq.1). Para o cálculo da largura à meia altura foi ajustada por meio de um função matemática Gaussiana.

Nestas Figuras pode-se perceber que com o aumento da temperatura de calcinação ocorre um aumento do tamanho de cristalito para ambas as fases. Na temperatura de 700°C o tamanho de cristalito está em torno de 45nm para a fase  $\text{Li}_2\text{ZnTi}_3\text{O}_8$  40nm para a fase  $\text{Li}_2\text{CoTi}_3\text{O}_8$ . De maneira geral verificou-se que o tamanho de cristalito aumentou monotonicamente crescente e se manteve quase constante nas temperaturas de tratamento térmico de 800°C a 1000°C.

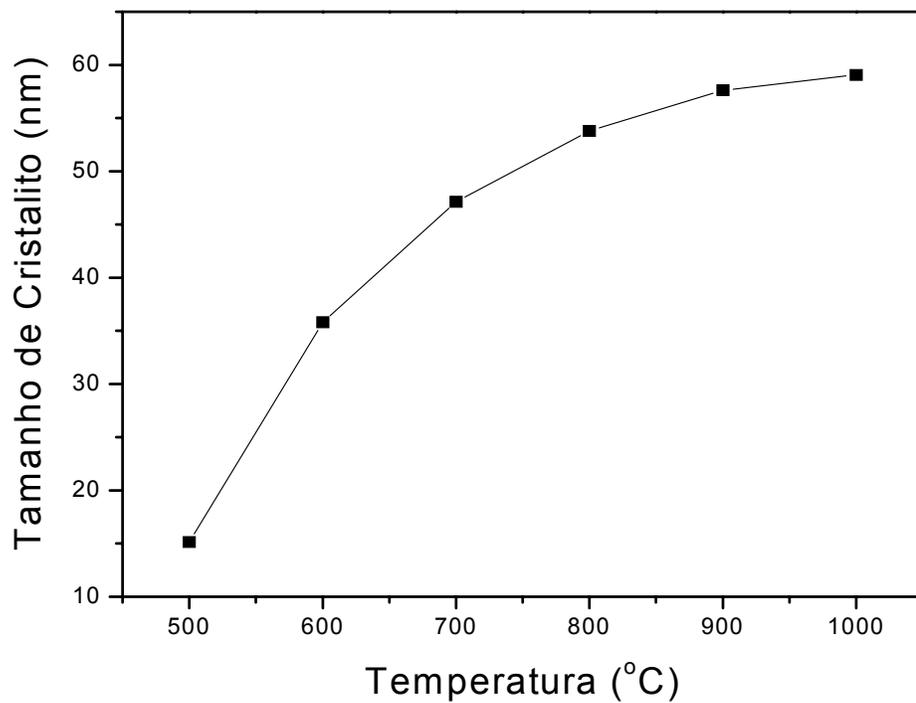


FIGURA 5.3.2.1-Variação do tamanho de cristalito como função da variação da temperatura de calcinação da fase  $\text{Li}_2\text{ZnTi}_3\text{O}_8$ .

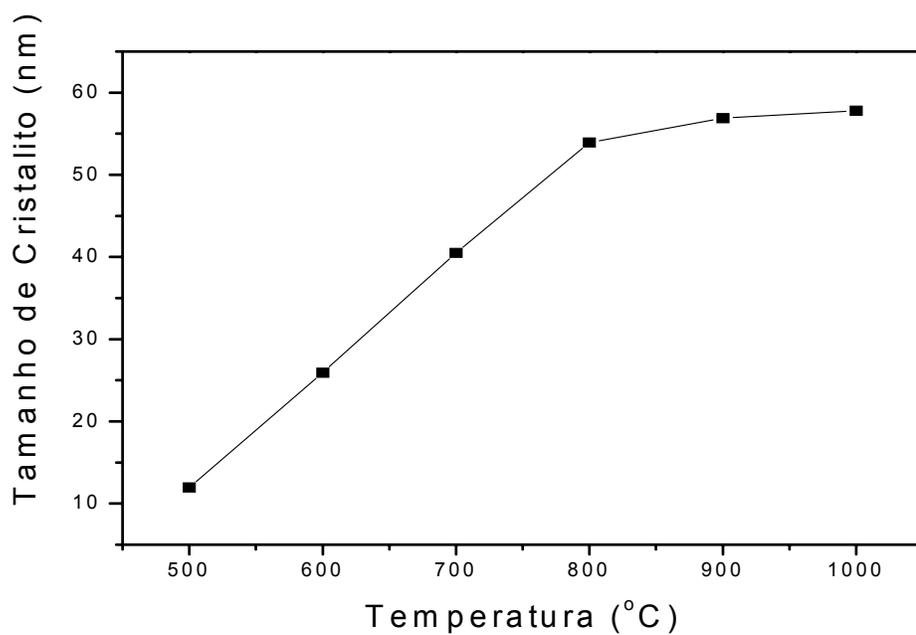


FIGURA 5.3.2.2-Variação do tamanho de cristalito como função da variação da temperatura de calcinação da fase  $\text{Li}_2\text{CoTi}_3\text{O}_8$ .

Uma análise da largura dos picos de difração dos pós calcinados a várias temperaturas é ilustrada na figura 5.3.2.3.

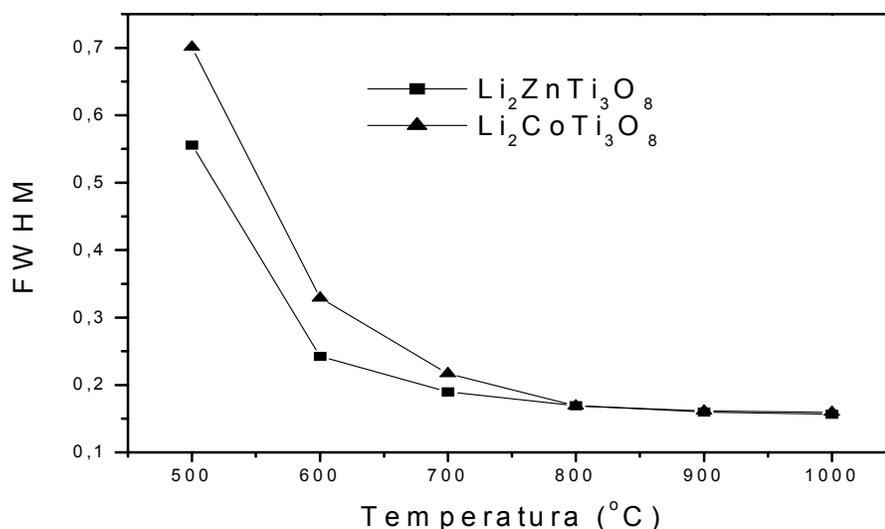


FIGURA 5.3.2.3- Variação da largura à meia altura do pico 100% (FWHM) como função da temperatura para as amostras calcinadas das fases  $\text{Li}_2\text{ZnTi}_3\text{O}_8$  e  $\text{Li}_2\text{CoTi}_3\text{O}_8$ .

É observado em ambas as fases que nas temperaturas entre 500°C e 600°C a largura do pico diminuiu consideravelmente. Ou seja, o grau de desordem entre essas temperaturas é bastante visível. Estes resultados corroboram com os dados de DRX, que mostra que a 600°C essas fases já estão totalmente ordenadas, sendo que a partir de 700°C a largura do pico se mantém praticamente constante até a temperatura de 1000°C.

#### 5.4-Refinamento pelo método Rietveld

Nos sistemas óxidos do tipo espinélio a aplicação do método de Rietveld, tem sido de fundamental importância quanto a investigação da distribuição dos cátions nestes sistemas. Este tipo de investigação permite estudar os vários fatores que determinam as preferências de coordenação

estrutural destes óxidos e seus parâmetros estruturais. Além disso, o entendimento da estrutura dos óxidos é muito importante para uma melhor compreensão das propriedades físicas destes sistemas.

As Figuras 5.4.1 e 5.4.1.1 ilustram o gráfico obtido pelo refinamento Rietveld das fases  $\text{Li}_2\text{ZnTi}_3\text{O}_8$  e  $\text{Li}_2\text{CoTi}_3\text{O}_8$  do pó calcinado a  $700^\circ\text{C}$ .

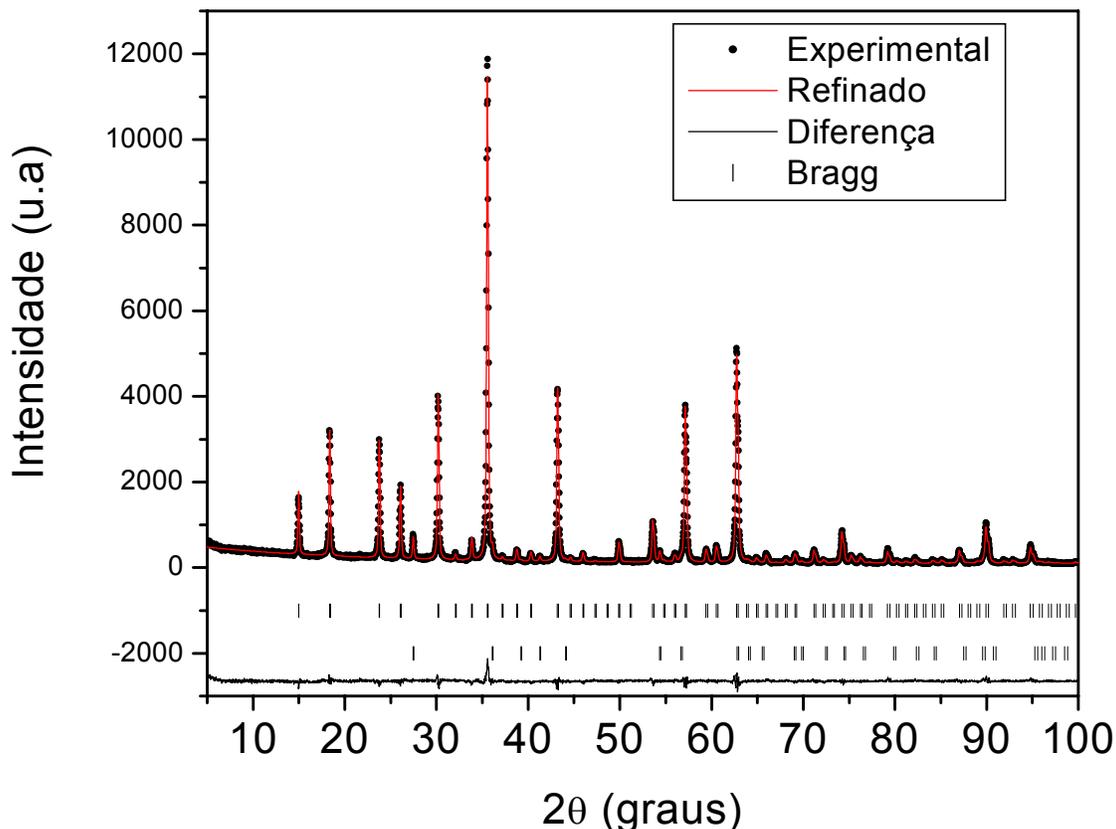


FIGURA 5.4.1.1-Padrão de difração de raios X medidos (círculos pretos) e os calculados (linha vermelha) pelo método de Rietveld para a fase  $\text{Li}_2\text{ZnTi}_3\text{O}_8$  obtido pelo método Pechini e calcinado a  $700^\circ\text{C}$ . Embaixo é mostrado a diferença entre o padrão de difração de raios X calculado e o experimental (linha horizontal preta). Os traços indicam os planos de Bragg para cada pico.

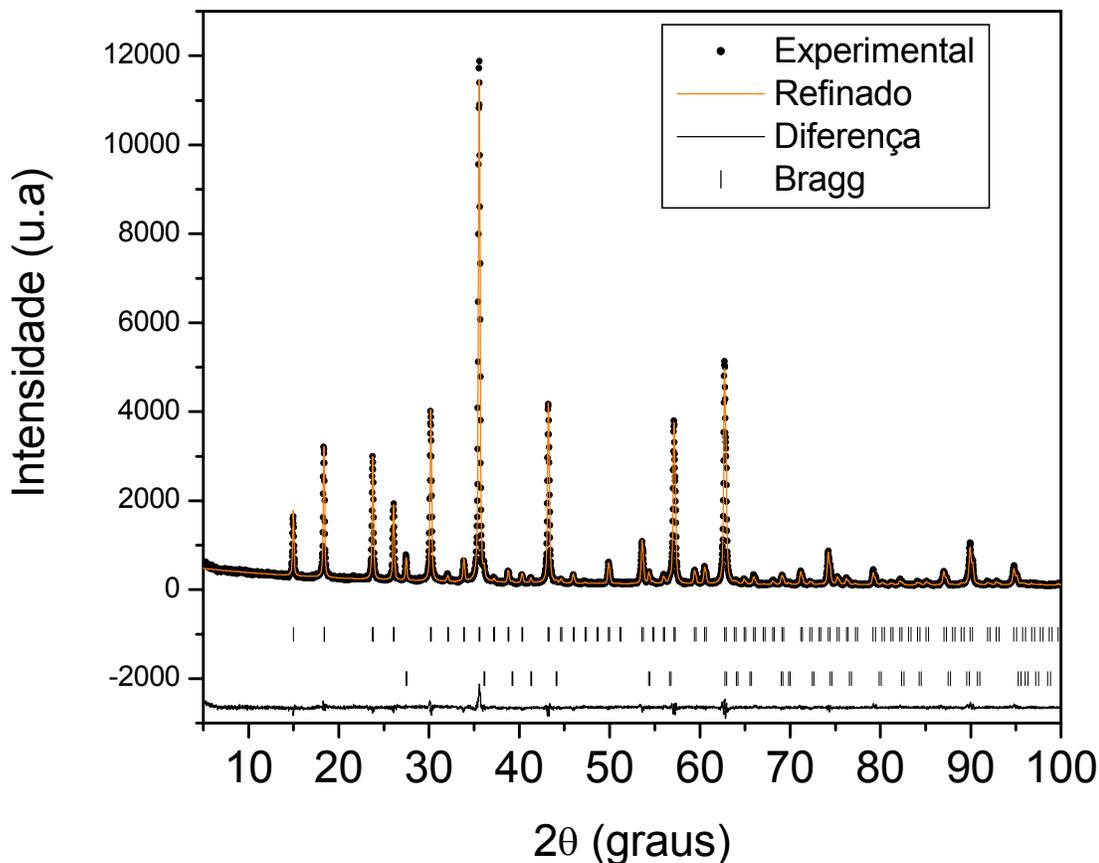


FIGURA 5.4.1.2- Padrão de difração de raios X medidos (círculos pretos) e os calculados (linha laranja) pelo método de Rietveld para a fase  $\text{Li}_2\text{CoTi}_3\text{O}_8$  obtido pelo método Pechini e calcinado a  $700^\circ\text{C}$ . Embaixo é mostrado a diferença entre o padrão de difração de raios X calculado e o experimental (linha horizontal preta). Os traços indicam os planos de Bragg para cada pico.

Observou-se uma boa correlação entre os difratogramas experimentais (linha preta) e os refinados (linhas vermelha e amarela para as fases  $\text{Li}_2\text{ZnTi}_3\text{O}_8$  e  $\text{Li}_2\text{CoTi}_3\text{O}_8$ , respectivamente), indicando que os resultados são de alta confiabilidade. As Tabelas 5.4.1 e 5.4.1.1 apresentam os resultados quantitativos dos indicadores da qualidade do refinamento.

TABELA 5.4.1- Parâmetros estruturais da fase  $\text{Li}_2\text{ZnTi}_3\text{O}_8$  estimados pelo método Rietveld.

átomo	sítio	x	y	z	$B_{\text{iso}}$	ocupação
Li(1)	8c	-0,0021(2)	-0,0021(2)	-0,0021(2)	0,480(3)	0,480(3)
Zn(1)	8c	-0,0021(2)	-0,0021(2)	-0,0021(2)	0,480(3)	0,520(3)
Li(2)	4b	5/8	5/8	5/8	1	1
Ti	12d	0,368(1)	-0,118(1)	1/8	1	1
O(1)	24e	0,1062(4)	0,1268(3)	0,3900(3)	1	1
O(2)	8c	0,3878(4)	0,3878(4)	0,3878(4)	1	1

$$R_{\text{wp}} = 7,08; S = 1,22; R_{\text{B}} = 2,87 \%$$

$$\text{Tamanho de Cristalito} = 87,0\text{nm}; \text{microdeformação} = 0,07\%$$

$$a = 8,3738 (1) \text{ \AA},$$

O refinamento confirma que o composto cristaliza em uma estrutura tipo espinélio e no grupo espacial  $P4_32$ . As análises avaliadas nas duas amostras mostraram resultados muito bons, uma vez que foram observados baixos valores de  $R_{\text{Bragg}}$  e os valores de  $S$  (1,22) foram próximos de 1, o que indica que os refinamentos foram de alta confiabilidade, isto é, o modelo de parâmetros foram representativos da estrutura cristalina (baixos  $R_{\text{Bragg}}$ ) e das características da amostra.

São estruturas características de espinélio intermediário, em que o Zn e o Li estão ocupando simultaneamente o sítio tetraédrico, e o Ti juntamente com cerca de 0,52 de ocupação de Li em sítio tetraédrico na fase  $\text{Li}_2\text{ZnTi}_3\text{O}_8$ . Para a fase  $\text{Li}_2\text{CoTi}_3\text{O}_8$  Co e Li ocupando o sítio tetraédrico simultaneamente, e o Ti juntamente com o Li e Co ocupando o sítio octaédrico.

Portanto, as estruturas ficam distribuídas da seguinte forma:

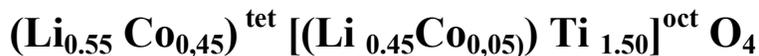


TABELA 5.4.1.1- Parâmetros estruturais da fase  $\text{Li}_2\text{CoTi}_3\text{O}_8$  estimados pelo método Rietveld.

átomo	sítio	x	y	z	$B_{\text{iso}}$	ocupação
Li(1)	8c	0,001(4)	0,001(4)	0,001(4)	0,013(6)	0,55
Co(1)	8c	0,001(4)	0,001(4)	0,001(4)	0,013(6)	0,45
Li(2)	4b	0,625	0,625	0,625	0,06(6)	0,9
Co(2)	4b	0,625	0,625	0,625	0,06(6)	0,9
Ti	12d	0,125	0,368(2)	0,882(2)	0,020(4)	1
O(1)	24e	0,375(7)	0,375(7)	0,375(7)	0,05	1
O(2)	8c	0,100(8)	0,127(4)	0,387(5)	0,05	1

$$R_{\text{wp}} = 7,09, S = 1,22, R_{\text{B}} = 2,88 \%$$

$$\text{Tamanho de Cristalito} = 87,0\text{nm}; \text{microdeformação} = 0,07\%$$

$$a = 8.3766 (12) \text{ \AA},$$

Nas duas fases espinélios verificou-se a presença de reflexões de Bragg pertinentes a fase  $\text{TiO}_2$ - rutilo . A partir desta análise está fase adicional foi quantificada e estima-se um teor de 2,89% não sendo possível refinar, devido a falta suficiente de dados pelo baixo percentual.

## 5.5-Estudo de morfologia de partículas

Para o estudo do tamanho e da forma dos grãos das amostras de  $\text{Li}_2\text{ZnTi}_3\text{O}_8$ ,  $\text{Li}_2\text{CoTi}_3\text{O}_8$  e  $\text{Li}_2\text{NiTi}_3\text{O}_8$  foram feitas medidas de BET e MEV.

Para os pós  $\text{Li}_2\text{ZnTi}_3\text{O}_8$  e  $\text{Li}_2\text{CoTi}_3\text{O}_8$  além das técnicas citadas anteriormente, também foram feitas medidas de MET como descritas em detalhes a seguir.

### 5.5.1-Área de Superfície Específica

Dado que o processamento de materiais pelo método Pechini permite a obtenção de pós nanométricos, o que é interessante para aplicação em pigmentos cerâmicos. Nesta etapa do trabalho estudou-se o tamanho de grãos por meio de medidas de área superficial. É importante ressaltar que materiais com tamanhos de partículas nanométricas são aquelas com tamanhos de partículas de 2-200nm e área de superfície específica de 40-12m<sup>2</sup>/g

104

A Figura 5.5.1.1 ilustra o diâmetro de partícula em função da temperatura de calcinação das fases  $\text{Li}_2\text{ZnTi}_3\text{O}_8$ ,  $\text{Li}_2\text{CoTi}_3\text{O}_8$  e  $\text{Li}_2\text{NiTi}_3\text{O}_8$ , respectivamente, medida pelo método de BET.

A figura ilustra que com o aumento da temperatura de calcinação, o diâmetro das partículas aumenta para todos os compostos. Os tamanhos médios das partículas foram encontrados da ordem de 80nm para as amostras tratadas termicamente à temperatura de 700°C. Porém, este resultado será melhor avaliado por meio das imagens de microscopia eletrônica de transmissão descritos a seguir. É importante ressaltar que este valor do tamanho médio das partículas está em boa concordância com o valor do tamanho médio de cristalito ~87nm, que foi obtido por meio do refinamento de Rietveld para as amostras  $\text{Li}_2\text{ZnTi}_3\text{O}_8$  e  $\text{Li}_2\text{CoTi}_3\text{O}_8$ . Este aumento do tamanho médio das partículas em função da temperatura pode ser também um resultado da formação de aglomerados, que poderão ser observados mais adiante, pela análise das imagens de microscopia eletrônica de varredura.

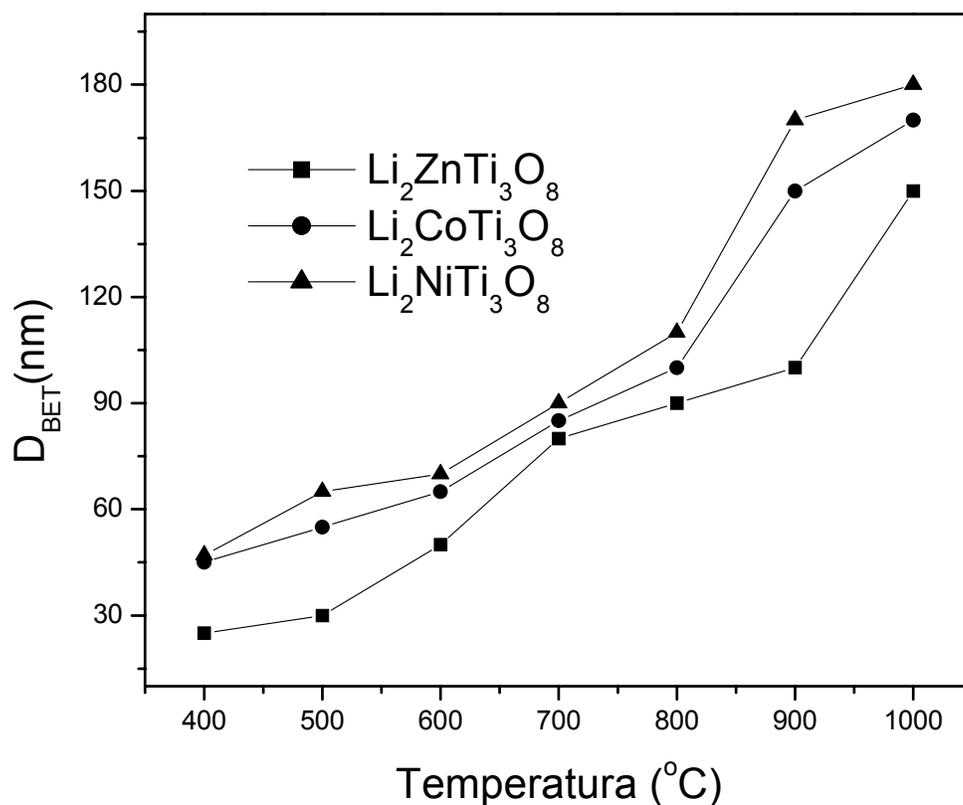


FIGURA 5.5.1.1-Gráfico da variação do tamanho médio de partícula como função da temperatura para as fases  $\text{Li}_2\text{ZnTi}_3\text{O}_8$ ,  $\text{Li}_2\text{CoTi}_3\text{O}_8$  e  $\text{Li}_2\text{NiTi}_3\text{O}_8$ .

Uma análise adicional foi feita por meio de adsorção e dessorção de  $\text{N}_2$  realizada para as amostras  $\text{Li}_2\text{ZnTi}_3\text{O}_8$ ,  $\text{Li}_2\text{CoTi}_3\text{O}_8$  e  $\text{Li}_2\text{NiTi}_3\text{O}_8$ . Os resultados obtidos são ilustrados nas Figuras 5.5.1.2, 5.5.1.3 e 5.5.1.4, respectivamente.

Segundo Santili e Pulcinelli<sup>105</sup> estas curvas podem ser classificadas como sendo do tipo II, ou seja, com aspecto de signóide de isoterma de desorção possuindo histerese do tipo H-1, que é típica de mesoporos. Sendo assim esses resultados sugerem a presença de mesoporos (poros com diâmetro de 2-100nm) e a presença de aglomerados com poros abertos de geometria cilíndrica. A aglomeração, por outro lado, pode ser resultante da síntese química. É observado que a área da histerese das fases do  $\text{Li}_2\text{NiTi}_3\text{O}_8$  e  $\text{Li}_2\text{CoTi}_3\text{O}_8$  apresentam menor histerese em relação a fase  $\text{Li}_2\text{ZnTi}_3\text{O}_8$ , isto pode indicar que as partículas estão

maiores. Para esclarecer estes pontos, as amostras foram analisadas por meio da microscopia eletrônica de varredura descrita a seguir.

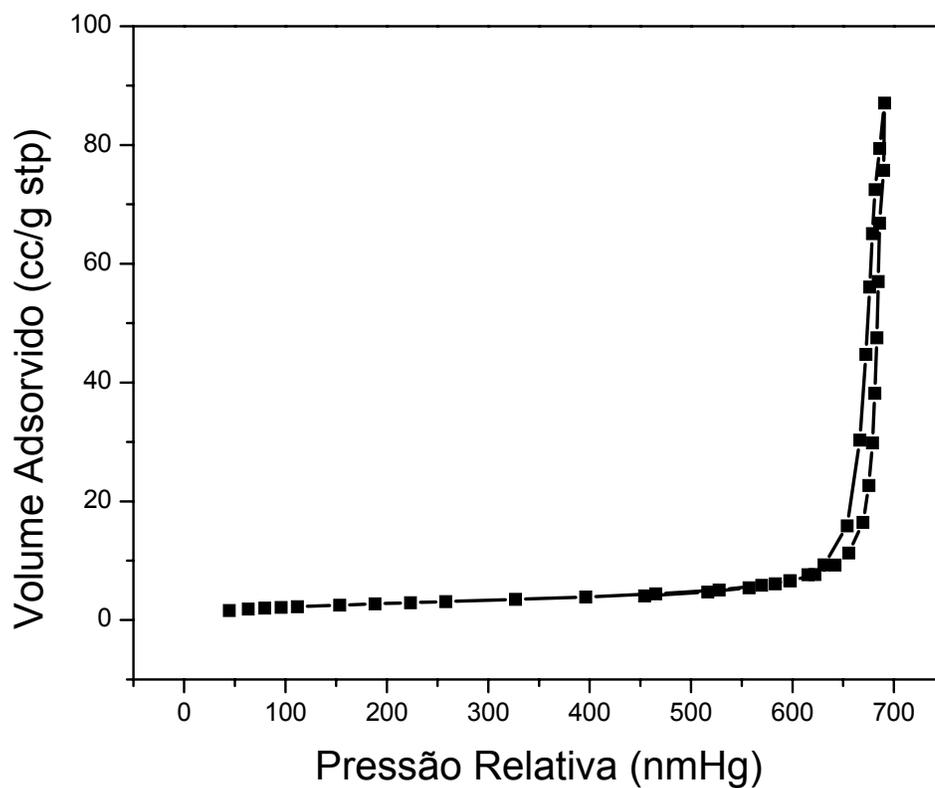


FIGURA 5.5.1.2-Curva de adsorção e dessorção de nitrogênio para a fase  $\text{Li}_2\text{ZnTi}_3\text{O}_8$  do pó calcinado a  $900^\circ\text{C}$ .

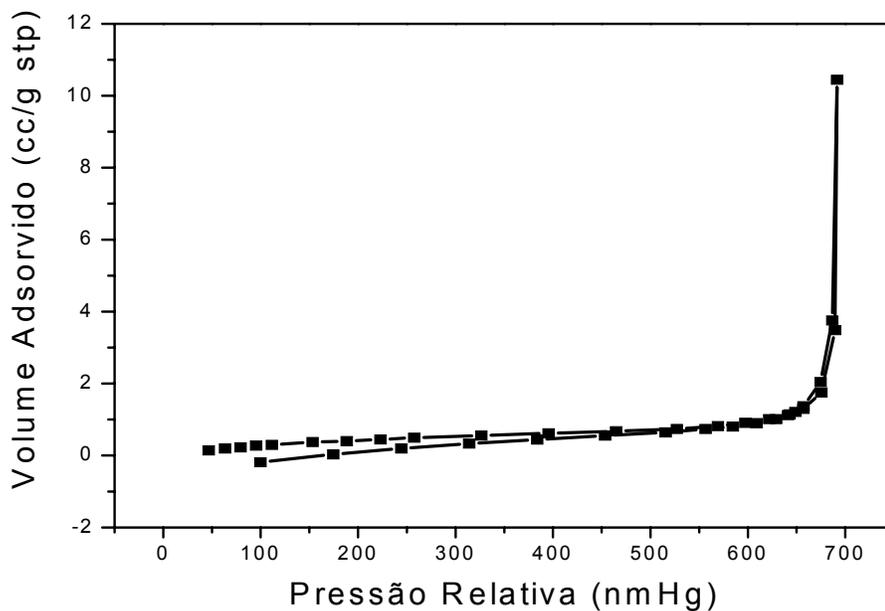


FIGURA 5.5.1.3-Curva de adsorção e dessorção de nitrogênio para a fase  $\text{Li}_2\text{CoTi}_3\text{O}_8$  do pó calcinado a  $900^\circ\text{C}$ .

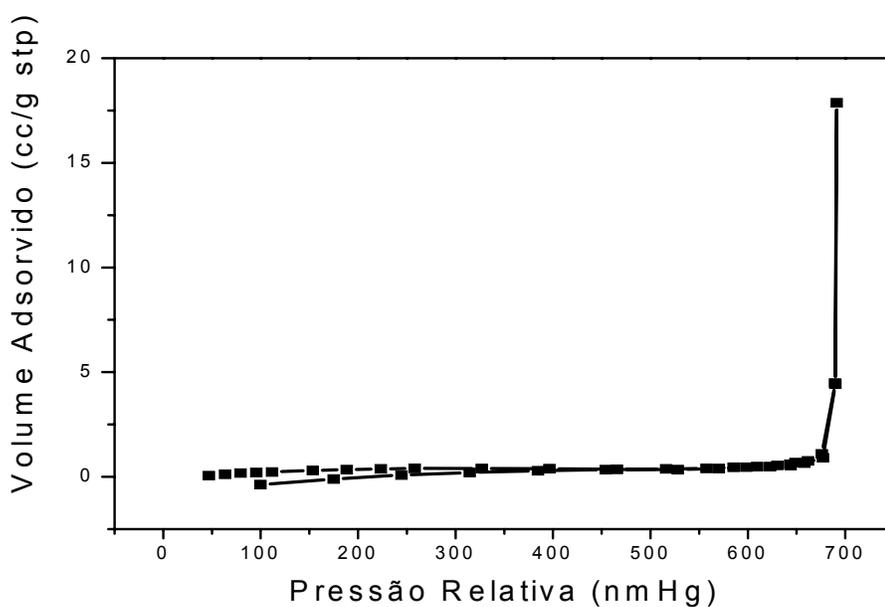


FIGURA 5.5.1.4-Curva de adsorção e dessorção de nitrogênio para a fase  $\text{Li}_2\text{NiTi}_3\text{O}_8$  do pó calcinado a  $900^\circ\text{C}$ .

### 5.5.2-Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

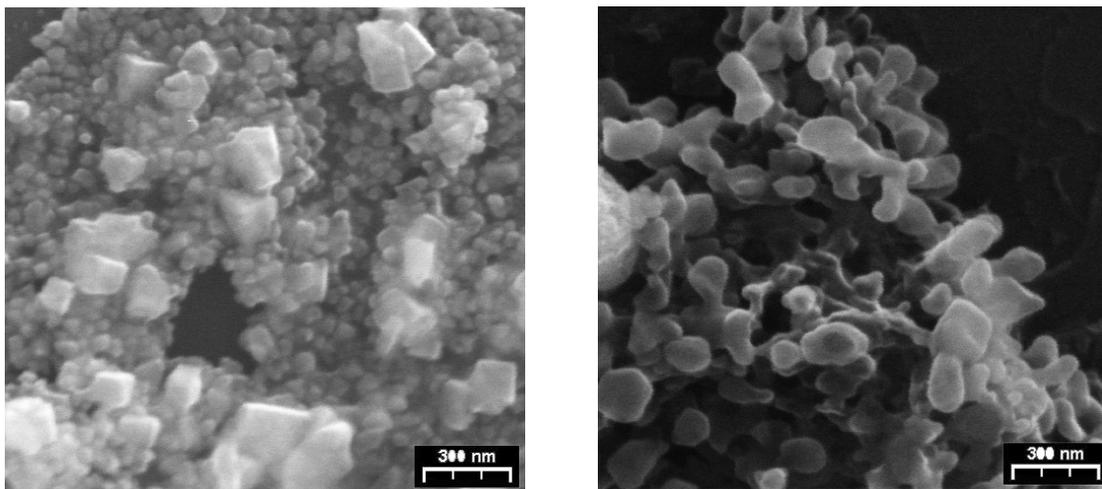
**A****B**

FIGURA 5.5.2.1- Micrografias do espinélio  $\text{Li}_2\text{ZnTi}_3\text{O}_8$  calcinado nas temperaturas de  $500^\circ\text{C}$ (a) e  $900^\circ\text{C}$ (b) com um aumento de 50.000 vezes.

As micrografias obtidas pelo MEV são apresentadas nas figuras 5.5.2.1, 5.5.2.2 e 5.5.2.3. Elas ilustram as fases  $\text{Li}_2\text{ZnTi}_3\text{O}_8$ ,  $\text{Li}_2\text{CoTi}_3\text{O}_8$ ,  $\text{Li}_2\text{NiTi}_3\text{O}_8$ , respectivamente. Observa-se para ambas as fases a presença de aglomerados, o que concorda os cálculos realizados para determinação de tamanho de partícula pelo método de BET e as curvas de adsorção e dessorção de nitrogênio.

Observa-se que para o pó da fase  $\text{Li}_2\text{ZnTi}_3\text{O}_8$ , figura 5.5.2.1(a), calcinado a  $500^\circ\text{C}$ , apesar de possuir as partículas aparentemente ordenadas, ainda apresenta partículas amorfas, ou seja, a essa temperatura a amostra ainda possui alguma desordem estrutural. Já a  $900^\circ\text{C}$  a micrografia ilustrada pela figura 5.5.2.1(b), caracteriza um pó com tamanhos de grãos uniformes, o que é um indicativo que o composto está bem cristalizado. Para a fase  $\text{Li}_2\text{CoTi}_3\text{O}_8$ , figura 5.5.2.2(a) revela grãos mais aglomerados em comparação a micrografia do  $\text{Li}_2\text{ZnTi}_3\text{O}_8$ , resultado este já visto anteriormente por intermédio das curvas de adsorção e dessorção de nitrogênio. Resultado semelhante é observado para a

fase  $\text{Li}_2\text{NiTi}_3\text{O}_8$ , no qual o pó calcinado a  $900^\circ\text{C}$  ilustra claramente a coalescência dos grãos.

Diante do que foi analisado, conclui-se que a morfologia dos pós são diferentes. Acredita-se que os diferentes tipos de modificadores da rede (Zn, Co e Ni) quando introduzidos em cada fase, provocam uma clara modificação na forma e tamanho dos grãos das fases aqui estudadas.

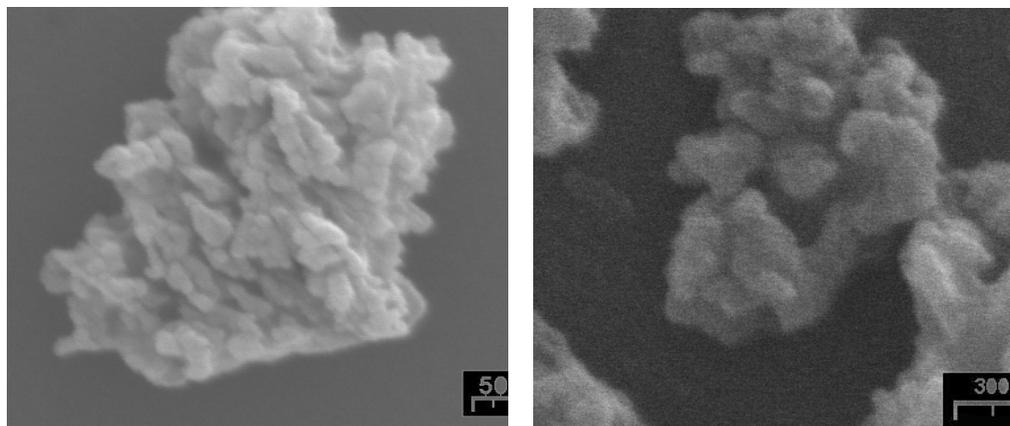
**A****B**

FIGURA 5.5.2.2- Micrografias do espinélio  $\text{Li}_2\text{CoTi}_3\text{O}_8$  calcinado nas temperaturas de  $500^\circ\text{C}$ (a) e  $900^\circ\text{C}$ (b) com um aumento de 50.000 vezes.

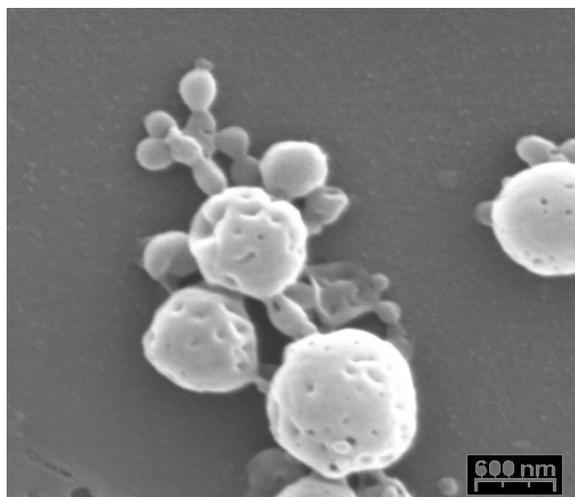


FIGURA 5.5.2.3- Micrografia do espinélio  $\text{Li}_2\text{NiTi}_3\text{O}_8$  calcinado na temperatura de  $900^\circ\text{C}$ (b) com um aumento de 50.000 vezes.

### 5.5.3-Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)

Adicionalmente as caracterizações morfológicas mostradas nas seções anteriores, os compostos  $\text{Li}_2\text{ZnTi}_3\text{O}_8$  e  $\text{Li}_2\text{CoTi}_3\text{O}_8$  foram analisados por meio de imagens de MET.

A seguir estão ilustradas as imagens de MET das fases  $\text{Li}_2\text{ZnTi}_3\text{O}_8$  e  $\text{Li}_2\text{CoTi}_3\text{O}_8$  dos pós calcinados à temperatura de  $700^\circ\text{C}/4\text{h}$ .

As observações das imagens de MET confirmam a presença de partículas nanoestruturadas com diâmetro médio entre 50 e 80nm para as amostras estudadas. Resultado este que corrobora com os dados BET, tamanho médio de cristalito calculado pela equação de Scherrer) e pela análise de Rietveld.

A figura 5.5.3.1 ilustra as imagens de MET de alta resolução destacando as regiões A, B e C da fase  $\text{Li}_2\text{ZnTi}_3\text{O}_8$ . Na imagem (A) observa-se que os planos já estão formados, indicando dessa forma que a essa temperatura o material já se encontra cristalino. Nas imagens b e c é observada a existência de aglomerados. Alguns autores<sup>106</sup> atribuem a presença de aglomerados em materiais nanoestruturados ao método de preparação, isto porque uma grande quantidade de calor é liberada durante a eliminação do material orgânico e também, a alta reatividade de partículas nanométricas, que tendem a minimizar a tensão superficial formando aglomerados. Observa-se que o padrão de difração de elétrons, figura 5.5.3.2 (D), apresenta os halos de difração referentes aos principais planos da fase espinélio  $\text{Li}_2\text{ZnTi}_3\text{O}_8$ . Nas imagens de MET de baixo aumento, figura 5.5.3.2 (B) campo claro e (C) campo escuro, observa-se a existência de aglomerados e partículas de formas diferentes. A imagem da figura 8 (A) região destacada, é observada partículas distribuídas entre 50-80nm e mostrando a existência de aglomerados.

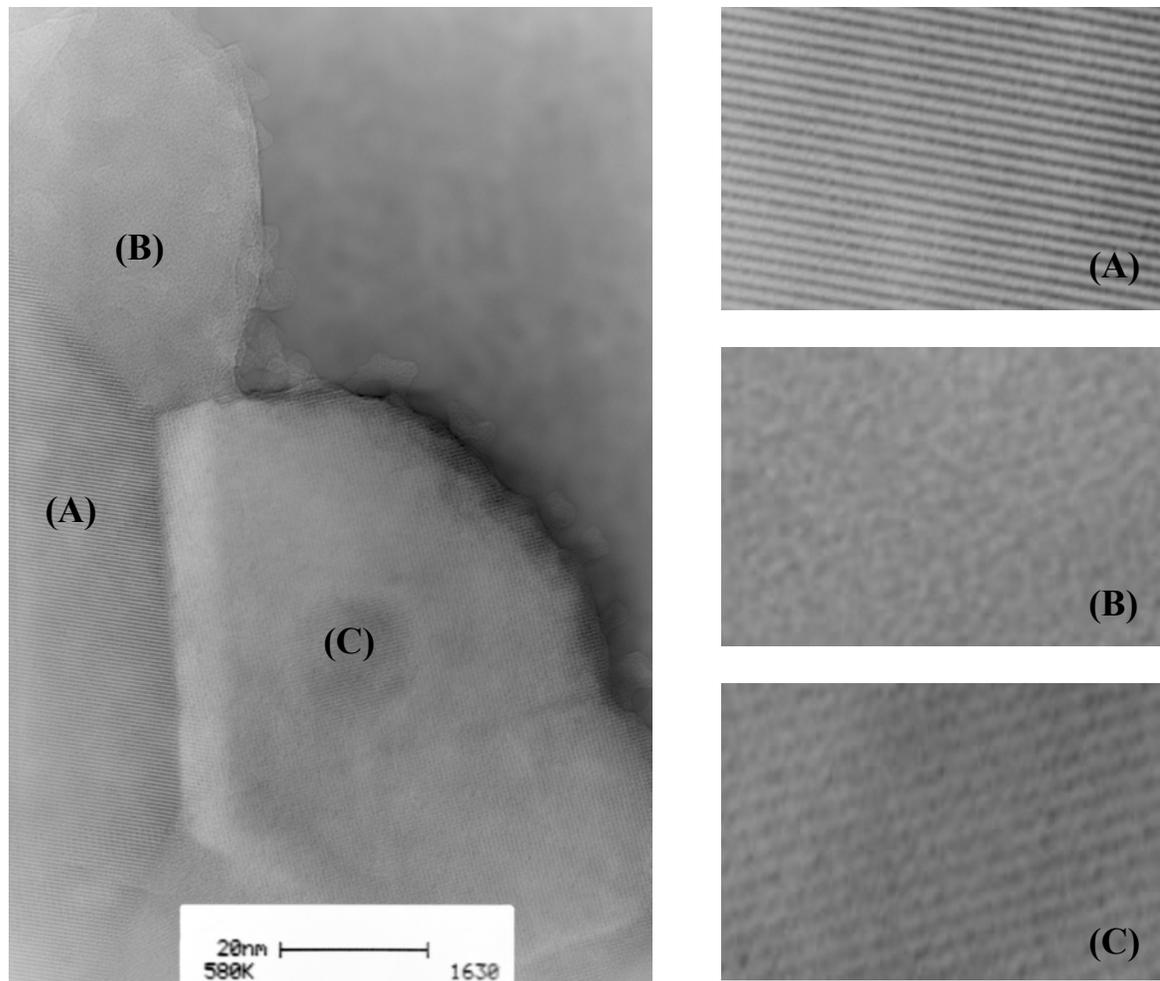


FIGURA 5.5.3.1- Imagens de MET de alta resolução destacando as regiões A, B e C (cristalinas) da fase  $\text{Li}_2\text{ZnTi}_3\text{O}_8$  do pó calcinado a  $700^\circ\text{C}$ .

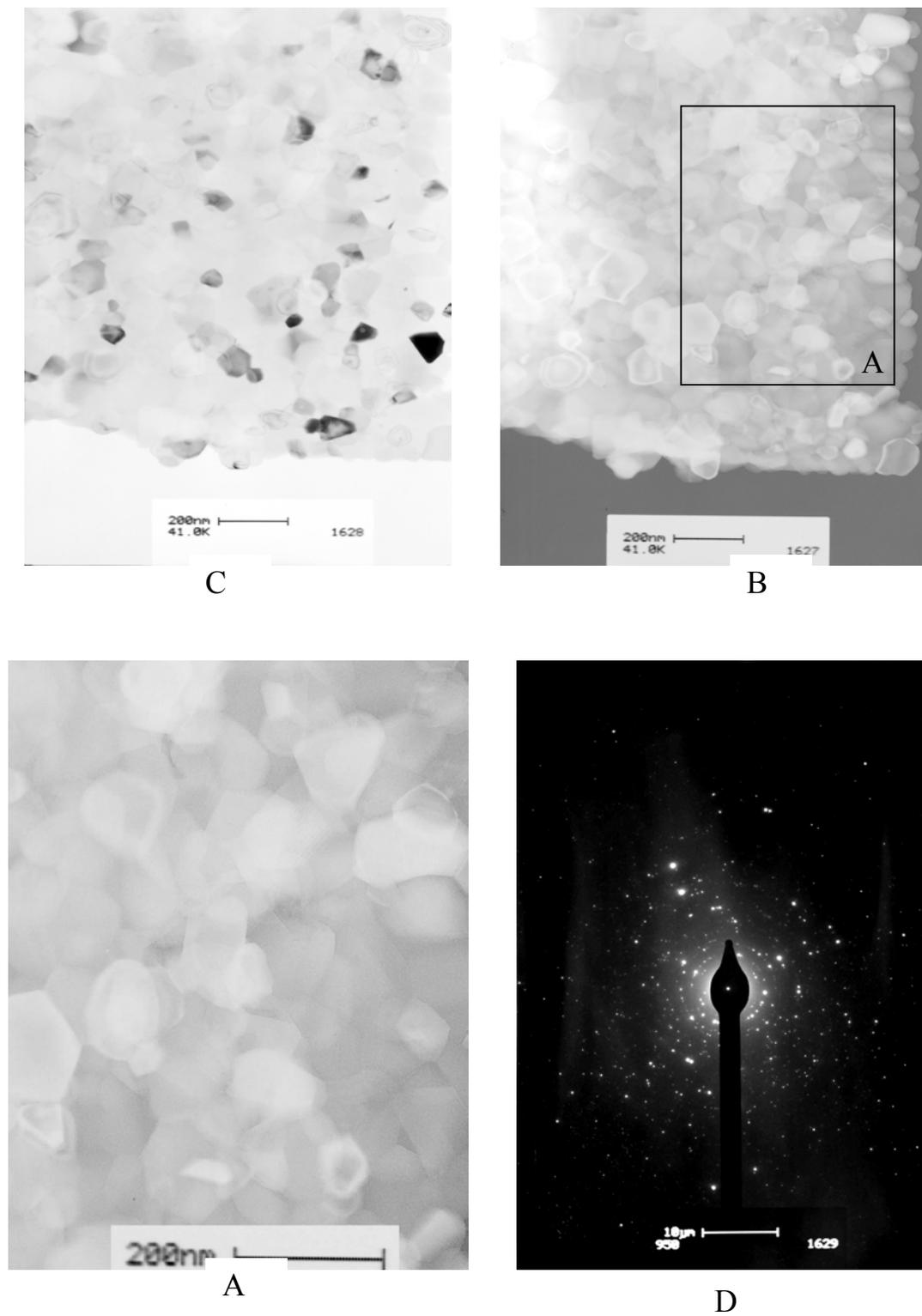


FIGURA 5.5.3.2- Imagens de MET de baixo aumento (campo claro)(B), Campo escuro (C), região destacada (A) e padrão de difração de elétrons da fase  $\text{Li}_2\text{ZnTi}_3\text{O}_8$  do pó calcinado a  $700^\circ\text{C}$ .

Na figura 5.5.3.3 ilustra as imagens de MET de alta resolução destacando as regiões A, B e C da fase  $\text{Li}_2\text{CoTi}_3\text{O}_8$ . Nas imagens (A) e (B) observa-se que os planos já estão formados, indicando dessa forma que a essa temperatura o material já se encontra cristalino. Na imagem c, é observada a existência de aglomerados.

Nas imagens de MET de baixo aumento, figura 5.5.3.4 (B) campo claro e (C) campo escuro, observa-se a existência de maior aglomeração dessa fase e partículas de formas diferentes. A imagem da região destacada, figura 5.5.3.4 (A), é observada partículas distribuídas entre 50-80nm e também mostra a existência de aglomerados.

Observa-se que o padrão de difração de elétrons, figura 5.5.3.4 (D), apresenta os halos de difração referentes aos principais planos da fase espinélio  $\text{Li}_2\text{CoTi}_3\text{O}_8$  comprovando que o material se encontra cristalino.

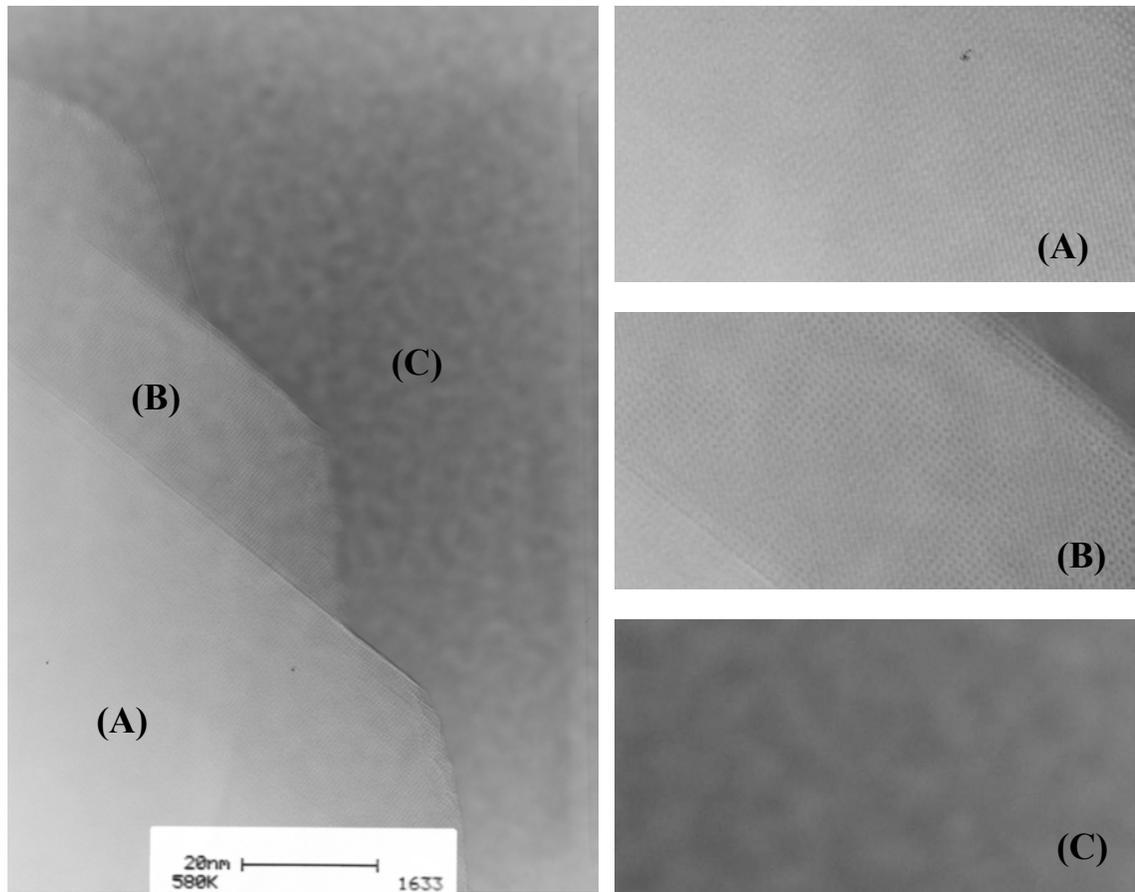


FIGURA 5.5.3.3- Imagens de MET de alta resolução destacando as regiões A, B e C (cristalinas) da fase  $\text{Li}_2\text{CoTi}_3\text{O}_8$  do pó calcinado a  $700^\circ\text{C}$ .

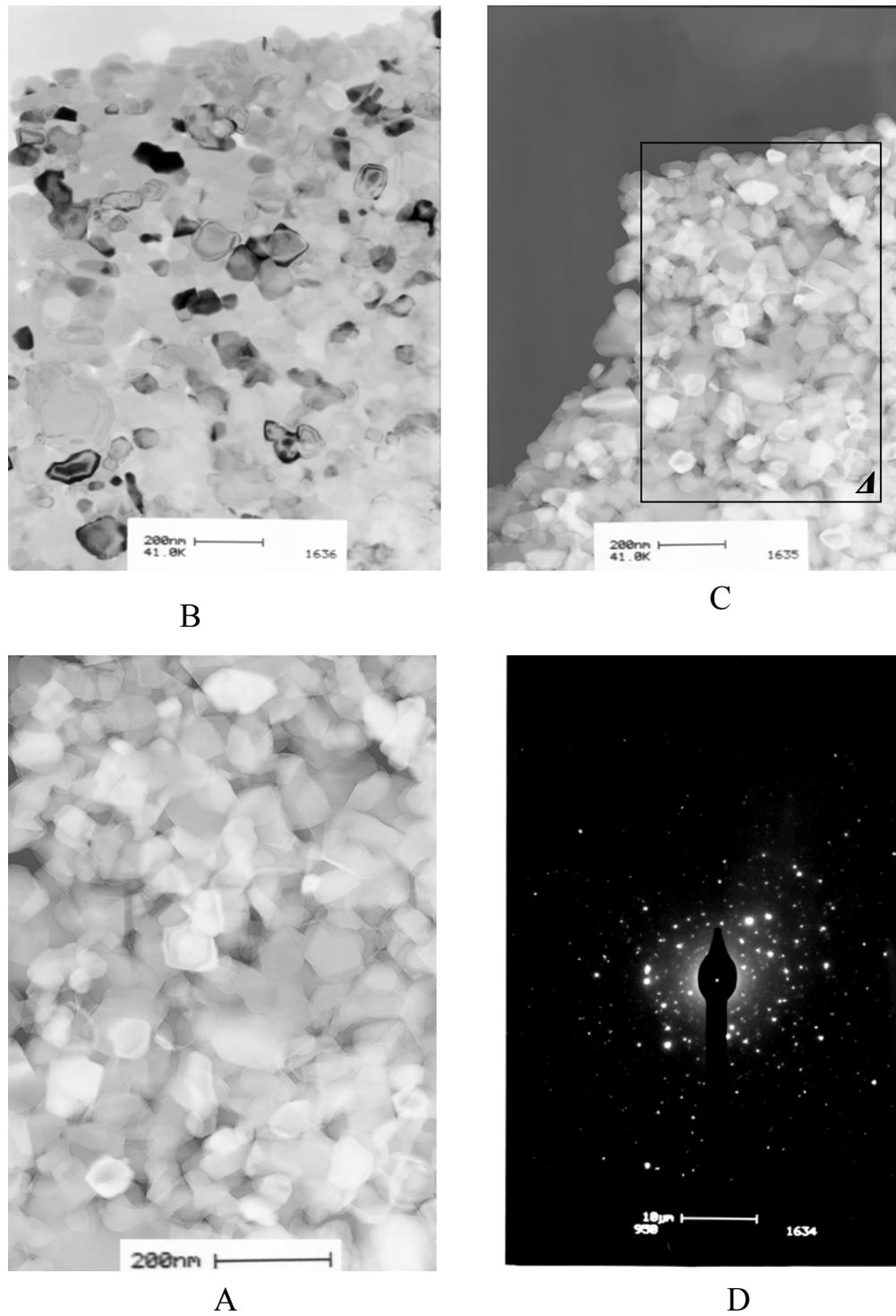


FIGURA 5.5.3.4-Imagens de MET de baixo aumento (campo claro) (B), campo escuro (C), região destacada (A) e (D) padrão de difração de elétrons do  $\text{Li}_2\text{CoTi}_3\text{O}_8$ .

## 5.6-Propriedades Cromáticas

A seguir são descritas as caracterizações das cores presentes nos pós de  $\text{Li}_2\text{CoTi}_3\text{O}_8$  e  $\text{Li}_2\text{NiTi}_3\text{O}_8$ . Os pós do espinélio  $\text{Li}_2\text{ZnTi}_3\text{O}_8$  não foi caracterizado pelo fato de ter apresentado cor branca, ao contrário das descritas anteriormente que apresentaram as cores verde, verde-azul e amarelo intensas.

A possibilidade de usar os pós obtidos das fases  $\text{Li}_2\text{CoTi}_3\text{O}_8$  e  $\text{Li}_2\text{NiTi}_3\text{O}_8$  como pigmentos foi avaliada por meio da caracterização por espectroscopia na região do UV-Visível, método (CIEL\*a\*b\*) e Espectroscopia Raman.

Para a fase  $\text{Li}_2\text{CoTi}_3\text{O}_8$  os pós apresentaram duas tonalidades: como está ilustrado na figura 5.6.1.

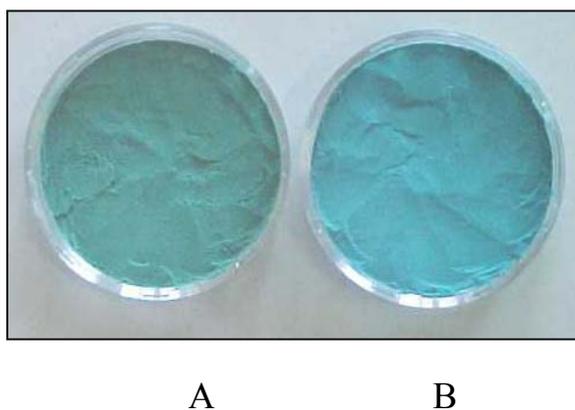


FIGURA 5.6.1- (A) Coloração dos pós obtidos nas temperaturas de 400°C e 500°C (B) pós Coloração dos pós obtidos nas temperaturas entre 600°C e 1000°C da fase  $\text{Li}_2\text{CoTi}_3\text{O}_8$ .

A figura 5.6.1.1 ilustra as curvas de UV-Vis, reflectância em função do comprimento de onda (nm) da fase  $\text{Li}_2\text{CoTi}_3\text{O}_8$ . É observado que nas temperaturas de 400°C e 500°C os pós apresentam pigmentos de coloração verde, confirmados pela banda característica na região de 550 nm. Para os pós tratados nas temperaturas entre 600°C e 1000°C apresentam pigmentos de

coloração entre o verde e o azul, confirmados pela banda característica na região de 500nm.

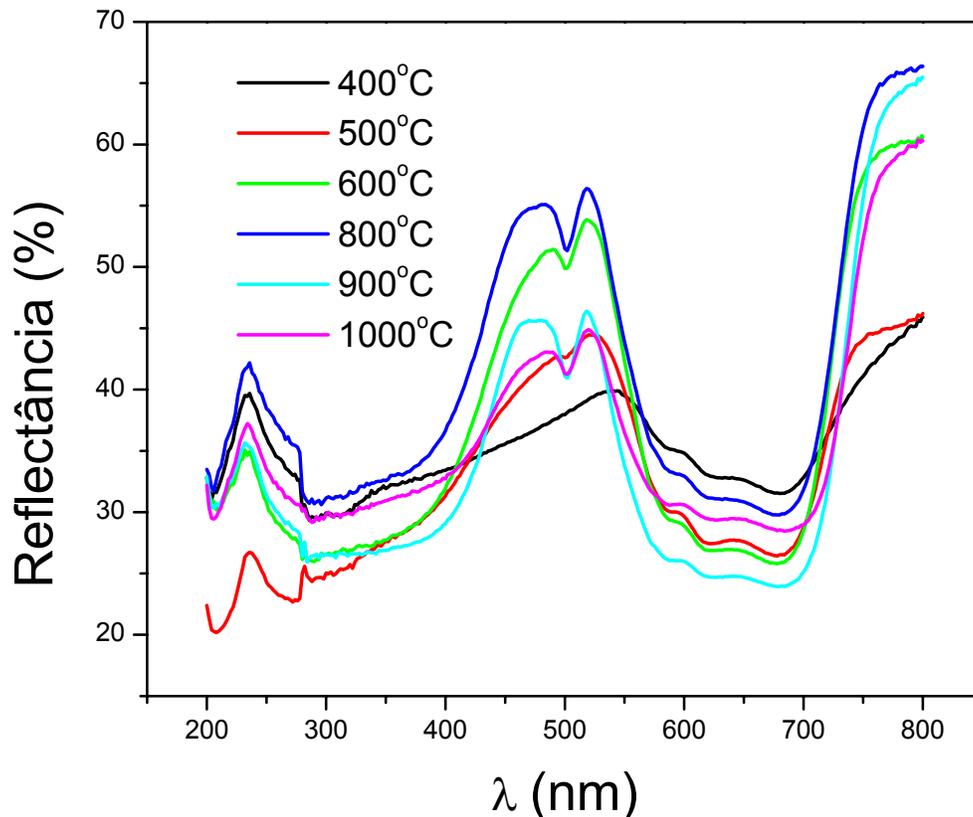


FIGURA 5.6.1.1- Espectro de UV-Vis para a fase  $\text{Li}_2\text{CoTi}_3\text{O}_8$ .

Analisando as curvas de UV-Visível apenas para os pigmentos calcinados nas temperaturas de 400°C e 500°C, ilustrados na figura 5.6.1.2, é observado que o pigmento calcinado a 400°C, apresenta uma estrutura ainda amorfa, ou seja, com baixo ordenamento. O pigmento calcinado à 500°C já mostra o início da banda característica (500nm) da cor entre o verde e o azul. Segundo dados do refinamento pelo método Rietveld, essa fase apresenta a seguinte distribuição de cátions quando se encontra ordenada (cristalina):  $(\text{Li}_{0.55}\text{Co}_{0.45})^{\text{tet}} [(\text{Li}_{0.45}\text{Co}_{0.05})\text{Ti}_{1.5}]^{\text{oct}}$ . Correlacionando os dados de UV-Visível com o DRX figura 5.3.1.3. Observa-se que os pigmentos calcinados nessas duas

temperaturas (400°C e 500°C) por não terem a estrutura definida, podem estar com deficiência de cobalto no sítio octaédrico, uma vez que o cobalto tem preferência de entrar no sistema primeiramente pelo sítio tetraédrico<sup>26,102,103</sup>.

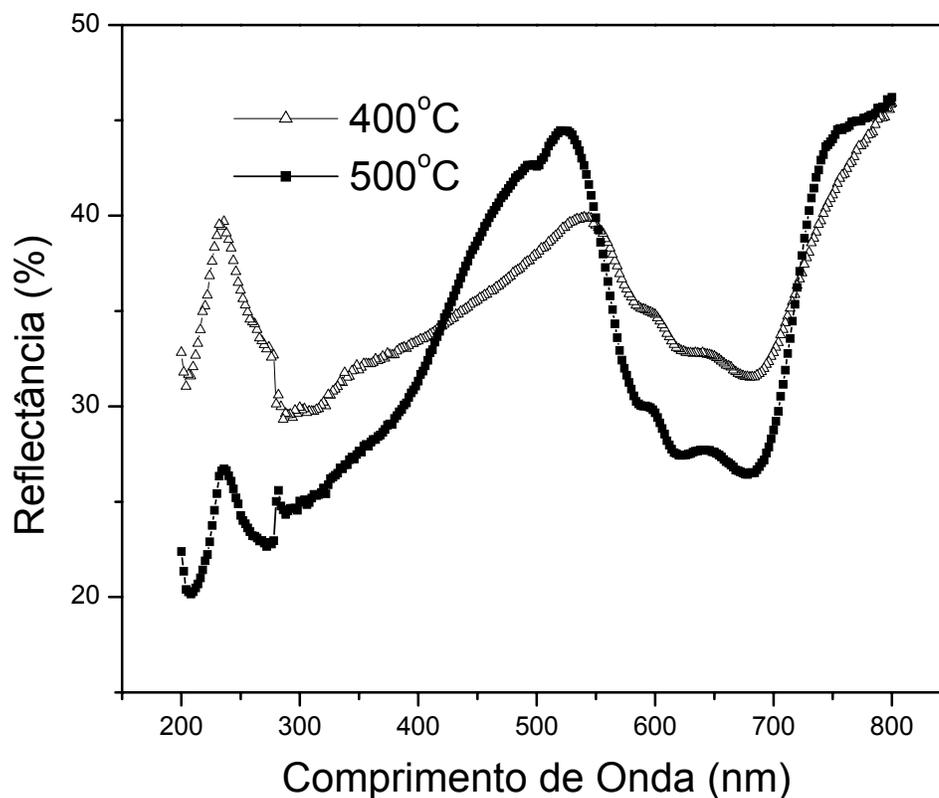


FIGURA 5.6.1.2- Espectro de UV-Vis para a fase  $\text{Li}_2\text{CoTi}_3\text{O}_8$  dos pós calcinados em 400°C e 500°C.

Analisando os pós calcinados entre 600°C e 1000°C, figura 5.6.1.3, observou-se que a banda deslocou-se para a região de 500nm, sugere que a cor do pigmento já se definiu, definindo a coloração entre o verde e o azul.

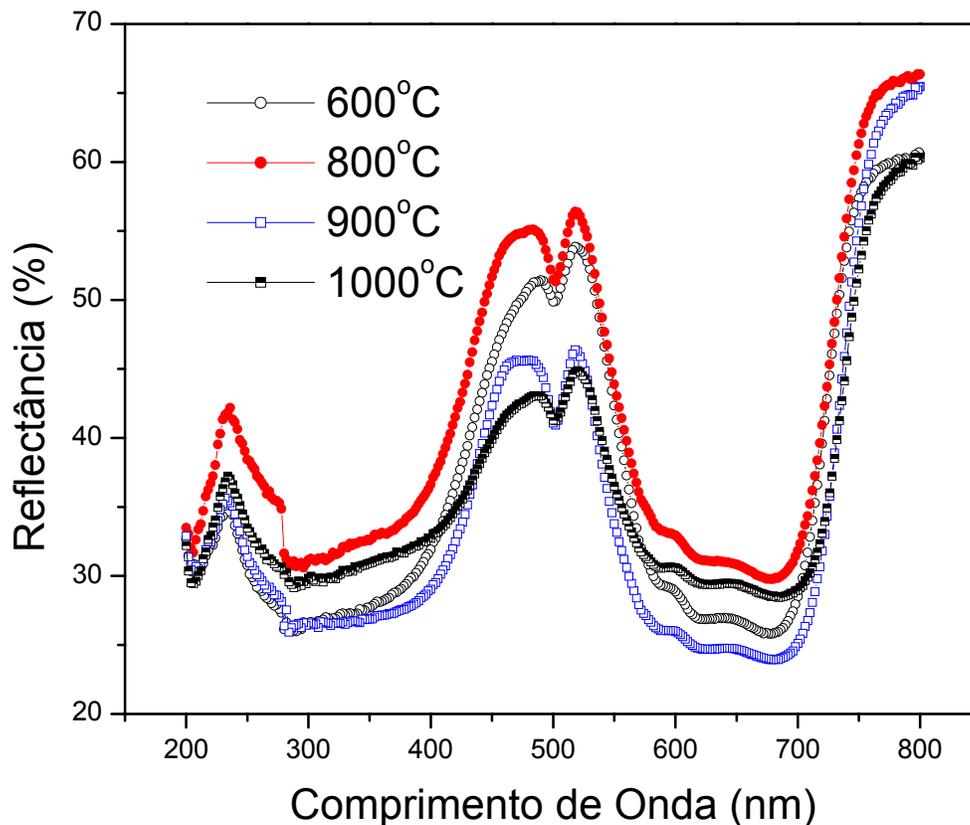


FIGURA 5.6.1.3- Espectro de UV-Vis para a fase  $\text{Li}_2\text{CoTi}_3\text{O}_8$  dos pós calcinados em  $600^\circ\text{C}$  e  $1000^\circ\text{C}$ .

Foi feita medida Raman da fase espinélio  $\text{Li}_2\text{CoTi}_3\text{O}_8$  com o objetivo de avaliar a formação desse espinélio, uma vez que o mesmo resultou na obtenção de duas colorações e dessa forma, comparar com os resultados já obtidos. A figura 5.6.1.4 ilustra o espectro Raman da fase  $\text{Li}_2\text{CoTi}_3\text{O}_8$ .

Observa-se que a  $400^\circ\text{C}$  não existe evidência da presença de pico de Raman, o que indica que o processo de ordenamento do cristal ainda está muito pequeno não detectável pelo Raman, ou seja, a fase se encontra desordenada. Já a  $500^\circ\text{C}$  o pigmento apresenta um pico Raman em  $700\text{cm}^{-1}$ , segundo a literatura, é proveniente da ocupação do cobalto em sítio tetraedral (8a)<sup>107</sup>.

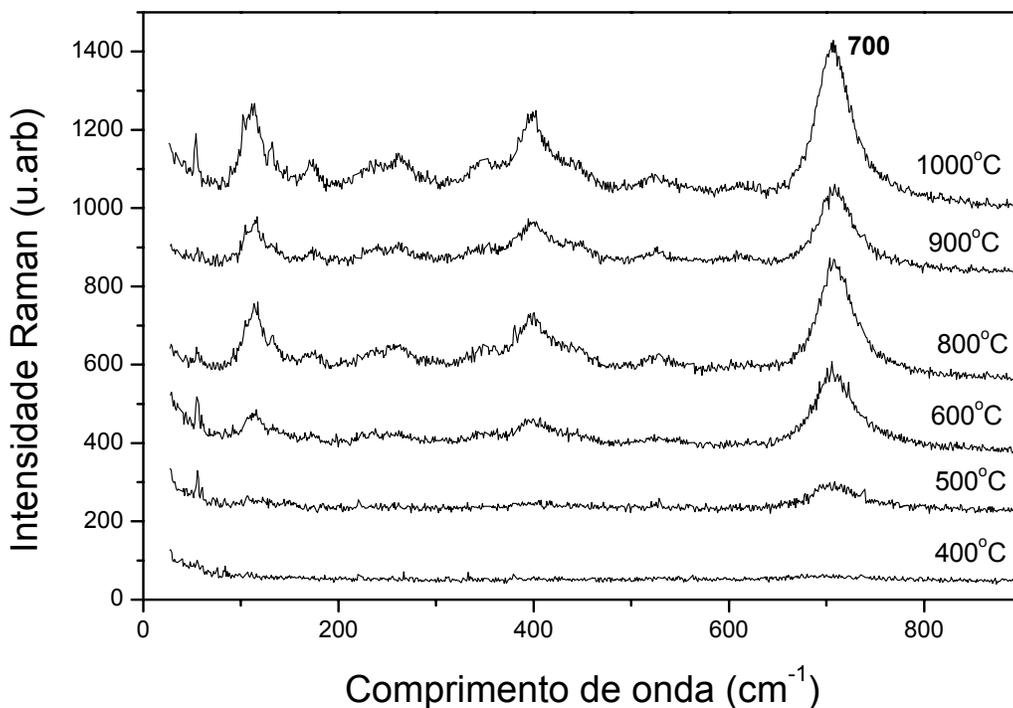


FIGURA 5.6.1.4- Espectro Raman da fase  $\text{Li}_2\text{CoTi}_3\text{O}_8$  dos pós calcinados entre 600°C e 1000°C.

Este pico, nesta temperatura, indica que o processo de cristalização desse material não está completo, isto é, o sistema ainda não está em equilíbrio termodinâmico isto porque o cristal ainda está apresentando desordem estrutural de curto alcance bastante pronunciado, o que caracteriza pela largura meia altura da linha de Raman. Já a partir de 600°C os pigmentos se sobrepõem apresentando os picos característicos dessa fase. Ou seja, o cobalto se encontra na estrutura ocupando os sítios tetraédrico e octaédrico. Os resultados da espectroscopia Raman estão de acordo com os dados de DRX, Rietveld e UV-visível, mostrados anteriormente.

As figuras 5.6.1.5, 5.6.1.6 e 5.6.1.7 ilustram os espectros de absorvância obtidas para os pós calcinados a diferentes temperaturas, determinados pelos espectros do UV-Visível. Por meio destes espectros é possível obter informações acerca dos estados de oxidação e localização dos

íons de cobalto nas amostras. É importante observar que a conversão de reflectância para absorbância foi feita através da equação de Kubelka- Munk,  $[F(R) = (1-R)^2 / 2R]$  <sup>108</sup>.

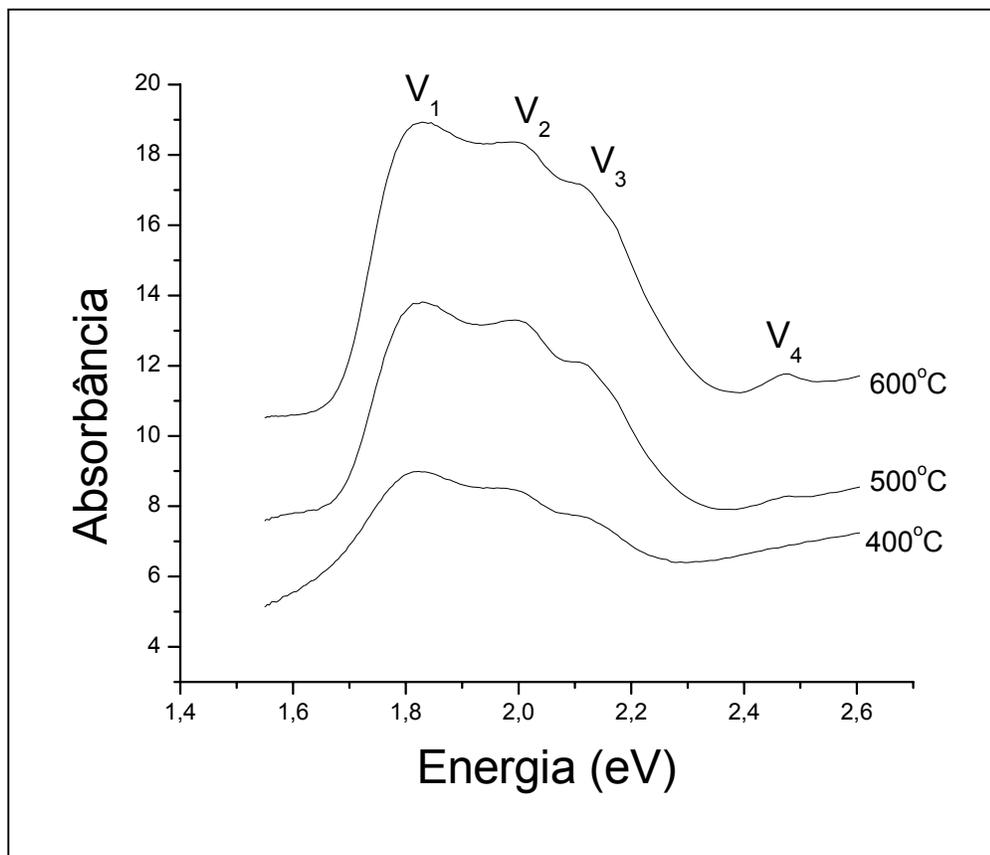


FIGURA 5.6.1.5 Espectro de absorção UV-Vis da fase  $\text{Li}_2\text{CoTi}_3\text{O}_8$  dos pós calcinados entre  $400^\circ\text{C}$  e  $600^\circ\text{C}$ .

O diagrama de nível de energia para o  $\text{Co}^{2+}$  (configuração  $3d^7$ ), em um campo ligante octaédrico e tetraédrico, apresenta três transições de spin permitidas. É observado na figura 5.6.1.5, que o espectro do pó calcinado a  $400^\circ\text{C}$  apresenta as bandas  $\nu_1$ ,  $\nu_2$  e  $\nu_3$ , denominada de banda tripla [ ${}^4\text{A}^2(\text{F}) \rightarrow {}^4\text{T}_1(\text{P})$ ] ao redor de  $\nu_1 = 1,9 \text{ eV}$ ;  $\nu_2 = 2,1 \text{ eV}$  e  $\nu_3 = 2,2 \text{ eV}$ . Segundo a literatura essa banda tripla sugere que os íons de cobalto podem estar ocupando sítio tetraédrico e em geral, é atribuída a uma distorção de Jahn-Teller da estrutura tetraédrica <sup>109</sup>. Foi detectada uma transição para os íons de  $\text{Co}^{2+}$  em um campo ligante

octaédrico  $\nu_4=2,5\text{eV}$ , nomeada como: [ ${}^4T_1(F)\rightarrow{}^4T_1(P)$ ]. Esse resultado está em boa concordância com os dados de Rietveld, que também prevêem que os átomos de Co ocupam sítios octaédricos e tetraédricos. Ou seja, quando esse pigmento apresenta a cor verde, o cobalto se encontra na sua maioria em sítios tetraédricos, mas quando adquire a cor entre o verde e o azul, acredita-se que uma parte dos íons de cobalto passam a ocupar também sítios octaédricos. De fato, esta figura mostra claramente que a partir de  $600^\circ\text{C}$  a banda  $\nu_4$  aparece, ficando mais evidente quando a temperatura de calcinação é aumentada como pode ser observada pelas figuras 5.6.1.6 e 5.6.1.7.

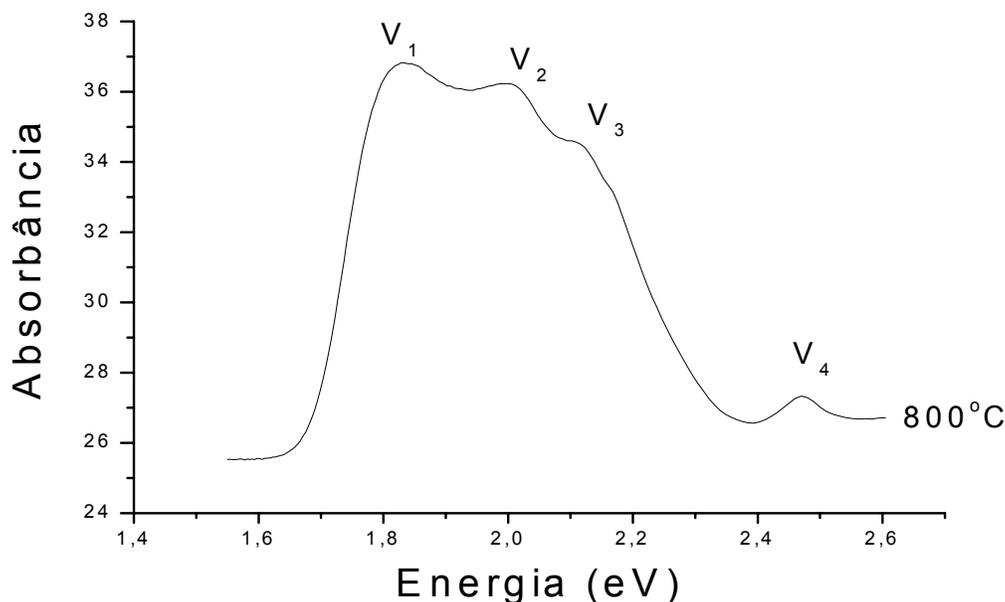


FIGURA 5.6.1.6 Espectro de absorção UV-Vis da fase  $\text{Li}_2\text{CoTi}_3\text{O}_8$  do pó calcinado a  $800^\circ\text{C}$ .

Para complementar este estudo, as amostras foram caracterizadas por meio de medidas de colorimetria (CIEL\*  $a^*$   $b^*$ ).

Os parâmetros da cor ( $L^*$   $a^*$   $b^*$ ) obtidos para os pós calcinados estão ilustrados na figura 5.6.1.8. Observa-se que a coloração dos pigmentos estão entre o verde e o azul. Isto pode ser melhor visualizado na figura 5.6.1.9. É observado que nas temperaturas de  $400^\circ\text{C}$ ,  $500^\circ\text{C}$  e  $600^\circ\text{C}$  o valor de  $L$  aumenta com o aumento da temperatura de calcinação. A partir de  $600^\circ\text{C}$  o valor de  $L$

começa a diminuir. Isso significa que com a diminuição do valor de  $L$ , ocorre um aumento na intensidade de coloração.

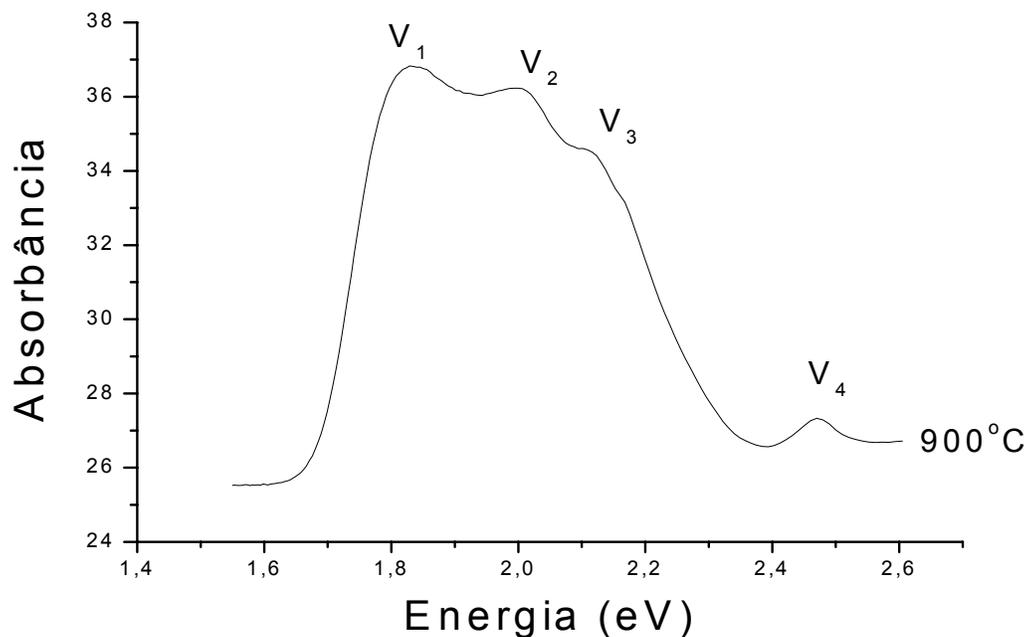


FIGURA 5.6.1.7 Espectro de absorção UV-Vis da fase  $\text{Li}_2\text{CoTi}_3\text{O}_8$  do pó calcinado a  $900^\circ\text{C}$ .

E mais uma vez é comprovada que a  $600^\circ\text{C}$  a fase está totalmente ordenada, ou seja, a cor se define a partir desta temperatura. Para os valores de  $a$  e  $b$ , é comprovado a predominância nas cores, valores negativos do  $a$  e negativos do  $b$ , verde e azul, respectivamente. E com o aumento dessas coordenadas com o aumento da temperatura de calcinação fica evidenciado o aumento na intensidade do pigmento. Observa-se também que há uma estabilidade da cor entre  $700^\circ\text{C}$  e  $900^\circ\text{C}$ .

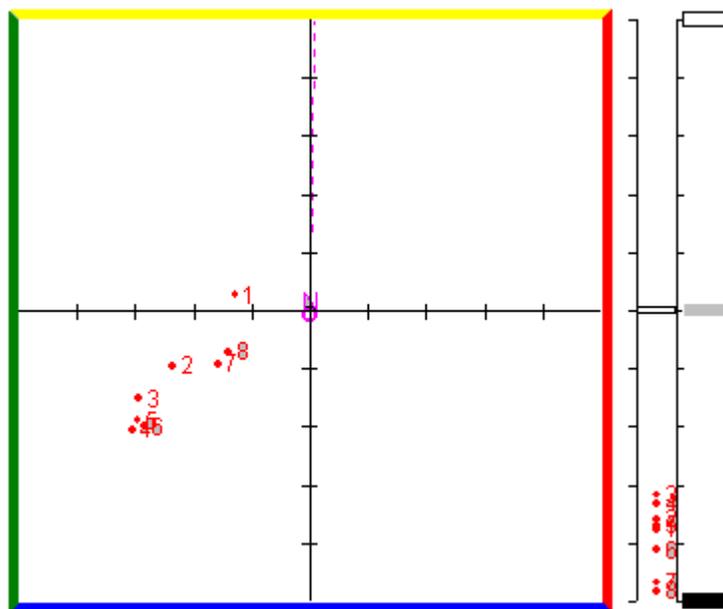


FIGURA 5.6.1.8-Variação das coordenadas colorimétricas  $L^*$   $a^*$   $b^*$  em função da temperatura de calcinação da fase  $\text{Li}_2\text{CoTi}_3\text{O}_8$ .

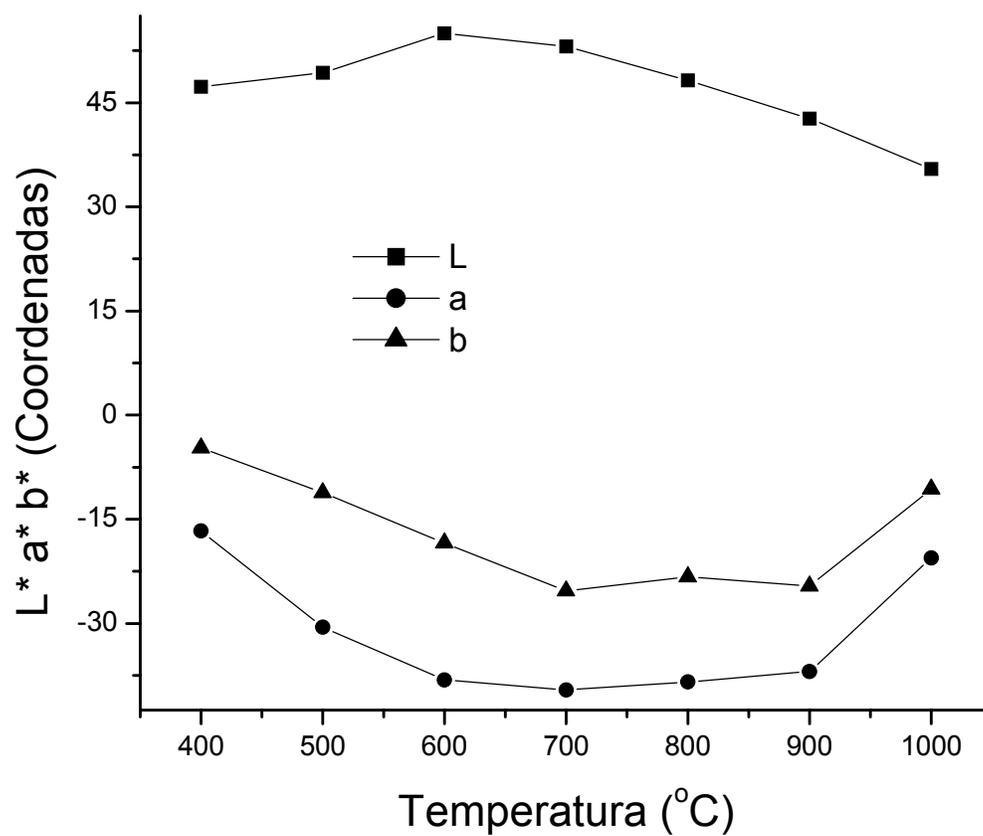


FIGURA 5.6.1.9- Variação das coordenadas colorimétricas  $L^*$   $a^*$   $b^*$  em função da temperatura de calcinação da fase  $\text{Li}_2\text{CoTi}_3\text{O}_8$ .

A figura 5.6.2 ilustra as curvas de UV-Vis, reflectância versus comprimento de onda da fase  $\text{Li}_2\text{NiTi}_3\text{O}_8$ . É observado que a  $400^\circ\text{C}$  o pó apresenta pigmento de coloração amarela, confirmado pela banda característica na região em torno de  $630\text{nm}$ . A partir de  $500^\circ\text{C}$  a banda se estabiliza pela confirmação na banda em  $580\text{nm}$ .

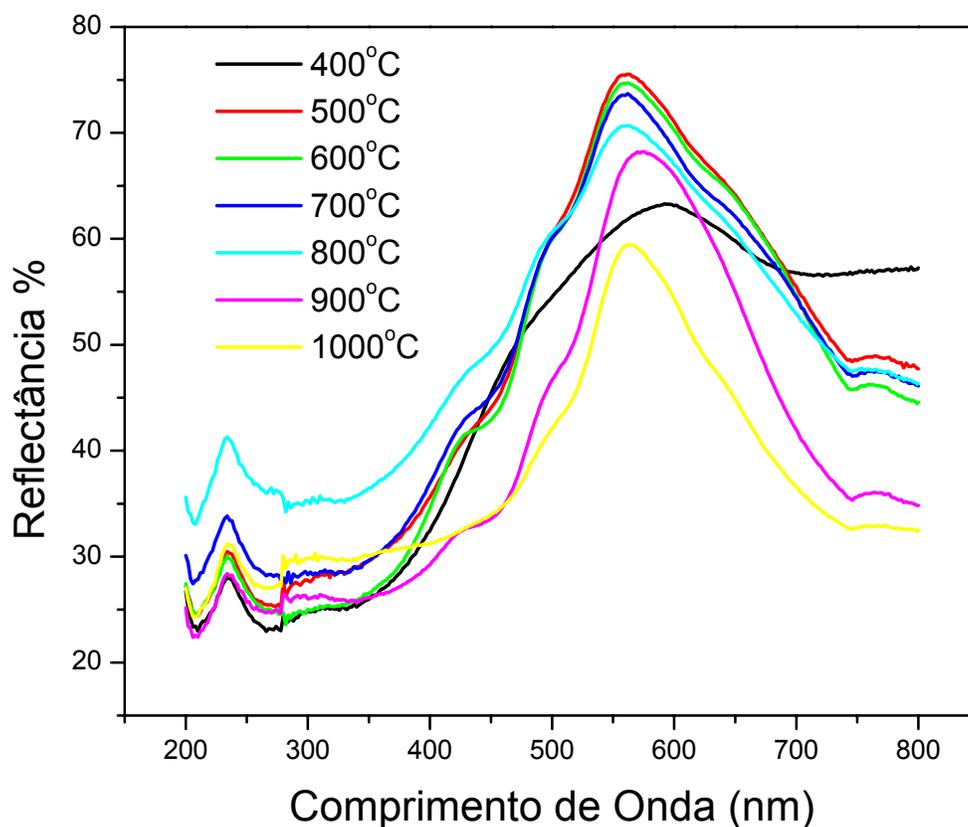


FIGURA 5.6.2-Espectro de UV-Vis para a fase  $\text{Li}_2\text{NiTi}_3\text{O}_8$ .

Os parâmetros da cor ( $L^*$   $a^*$   $b^*$ ) dos pós calcinados para as amostras de  $\text{Li}_2\text{NiTi}_3\text{O}_8$  estão ilustrados na figura 5.6.2.1. Observa-se que nas temperaturas de  $400^\circ\text{C}$  e  $500^\circ\text{C}$ , o valor de  $L$  aumenta com o aumento da temperatura de calcinação. A partir de  $600^\circ\text{C}$  o valor de  $L$  começa a diminuir com o aumento da temperatura de calcinação. Ou seja, com a diminuição do

valor de L a intensidade do pigmento aumenta. Esta fase apesar de não apresentar espinélio desejado, se mostra um pigmento de coloração amarela com estabilidade nas temperaturas de 500°C a 1000°C.

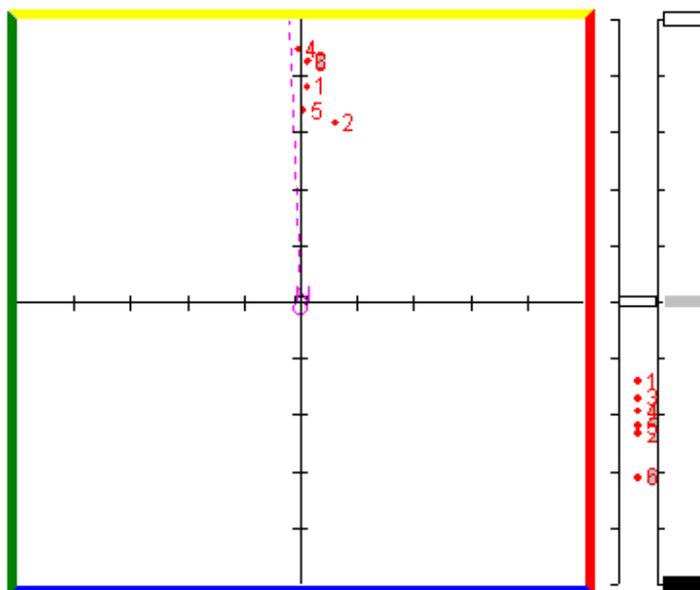


FIGURA 5.6.2.1- Variação das coordenadas colorimétricas L\* a\* b\* em função da temperatura de calcinação da fase  $\text{Li}_2\text{NiTi}_3\text{O}_8$ .

## 5.7- Propriedade Fotoluminescente

Estudos preliminares das propriedades fotoluminescentes nos compostos de  $\text{Li}_2\text{ZnTi}_3\text{O}_8$ ,  $\text{Li}_2\text{CoTi}_3\text{O}_8$  e  $\text{Li}_2\text{NiTi}_3\text{O}_8$ , revelaram que apenas a amostra com o  $\text{Li}_2\text{ZnTi}_3\text{O}_8$  apresentou esta propriedade, sendo assim, apenas esse composto foi caracterizado por espectroscopia de fotoluminescência.

Como foi dito anteriormente nas considerações gerais na parte de fotoluminescência, compostos que possuem o Ti como formador de rede apresentam propriedades fotoluminescentes. Ou seja, o comportamento desordenado em materiais amorfos mostra a possibilidade do titânio está coordenado por: cinco oxigênios ( $\text{TiO}_5$  pirâmide de base quadrada) ou seis oxigênios ( $\text{TiO}_6$  octaédrico). O defeito  $\text{TiO}_5$  pode ser originado pela eliminação

da hidroxila ligada ao oxigênio com a formação da água. Para um melhor entendimento deve-se analisar os mecanismos de complexação do ácido cítrico com os metais. No caso particular da síntese pelo método dos precursores poliméricos (método Pechini) existe, numa primeira etapa, a formação do retículo cristalino pelo titânio denominado “ formador de rede ”, que constitui a espécie aniônica. Por outro lado, o cátion influi na organização ou desorganização da rede em função do seu caráter covalente ou iônico. Deste modo, este método de síntese, *a priori*, em solução já inicia a estruturação da rede pela formação de espécies hexa, penta ou tetracoordenada pelos oxigênios. No caso particular dos titanatos existe em solução a formação de um complexo hexacoordenado entre o íon titânio e duas moléculas de ácido cítrico. Cada molécula do ácido interage com o titânio por intermédio de dois grupos carboxilas e um hidróxilo formando um complexo hexa coordenado. Dependendo da temperatura de calcinação, existe a formação de estruturas tetra, penta ou hexacoordenada no estado amorfo. A elevação contínua da temperatura constitui o fator de ordenação do estado amorfo para o estado cristalino.

Cálculos mecânico-quânticos *ab initio* a nível Hartre-Fock mostram que o átomo de titânio coordena-se com seis átomos de oxigênio, sendo que quatro átomos de oxigênio são dos grupos carboxílicos e dois dos grupos hidroxílicos. Quando se adiciona o modificador da rede existe uma reorientação dos átomos que circundam o titânio formando praticamente um sistema hexagonal perfeito, com simetria  $D_{4h}$ . Na seqüência adiciona-se etileno glicol que forma um poliéster. Por outro lado, quando este polímero é calcinado transforma-se inicialmente em um sistema com titânios hexa e penta coordenados, que ordena-se completamente com o aumento da temperatura. Este resultado mostra que o método dos precursores poliméricos conduz desde o início a uma estrutura ordenada ( $TiO_6$ ) praticamente igual a estrutura cristalina final, caracterizando que o método intrinsecamente tem uma memória química

Com o objetivo de ser observado o comportamento fotoluminescente do espinélio  $\text{Li}_2\text{ZnTi}_3\text{O}_8$  primeiramente foi observado por intermédio da análise térmica (TG/DTA), que para a fase espinélio  $\text{Li}_2\text{ZnTi}_3\text{O}_8$  figura 5.2.1.1 uma parte do material orgânico foi decomposta durante o tratamento de calcinação. Este resultando sugere a presença de um material amorfo, com a presença de carbono residual até aproximadamente  $450^\circ\text{C}$ . No entanto, acima dessa temperatura sugere-se que foi formando um material inorgânico desordenado aproximadamente  $600^\circ\text{C}$ . Por intermédio da difração de raios X da amostra  $\text{Li}_2\text{ZnTi}_3\text{O}_8$  figura 5.3.1.2 em conjunto com a microscopia eletrônica de varredura figura 5.5.2.1(A) da amostra calcinada a  $500^\circ\text{C}$ , mostrou que a essa temperatura o pó se encontra com desordem estrutural, corroborando com os dados de análise térmica. Diante dessas informações o “puff” foi submetido ao tratamento térmico Como já descrito anteriormente no capítulo 4. Esse tratamento térmico teve como objetivo observar a fotoluminescência no pó amorfo (desordenado) e cristalino (ordenado). A seguir são descritas as caracterizações fotoluminescentes.

Nas figuras 5.7.1 e 5.7.1.1 estão ilustrados os difratogramas de raios X (DRX) e os espectros de fotoluminescência das amostras da fase  $\text{Li}_2\text{ZnTi}_3\text{O}_8$  submetidas ao tratamento térmico de  $400^\circ\text{C}$  por 1, 2 e 4 horas.

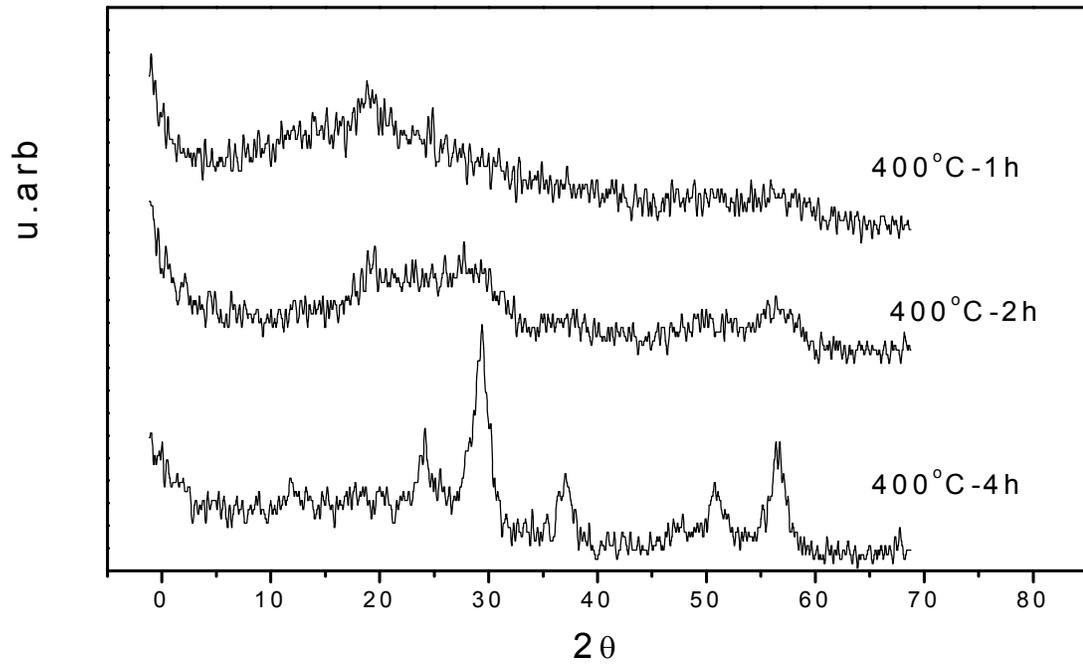


FIGURA 5.7.1- Difratoformas de raios-X da fase espinélio  $\text{Li}_2\text{ZnTi}_3\text{O}_8$  com temperatura de 400°C por 1,2 e 4 horas.

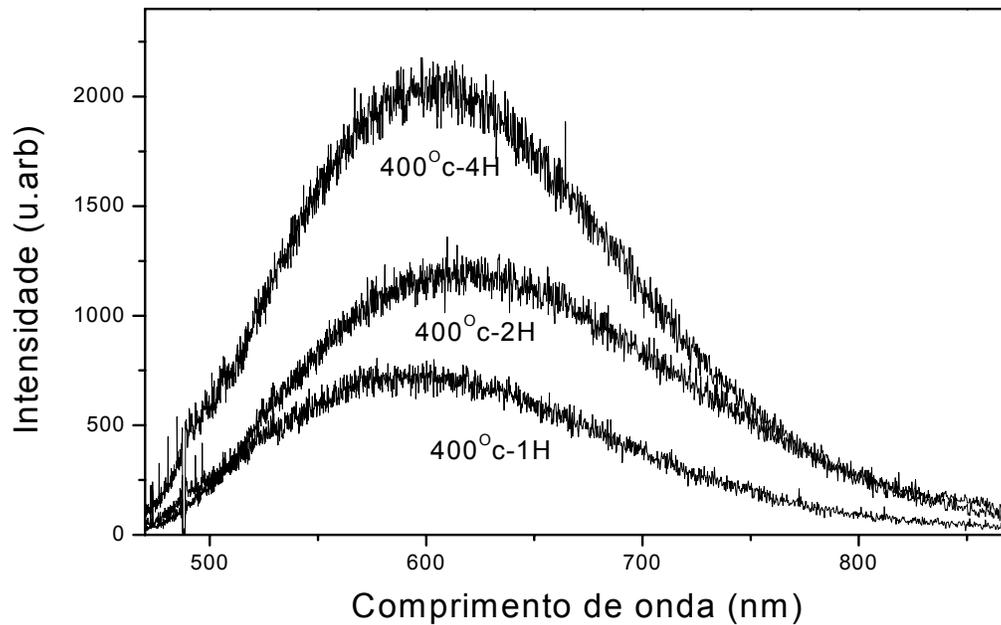


FIGURA 5.7.1.1- Espectros de fotoluminescência referentes aos pós calcinados a 400°C por 1,2 e 4 horas da fase  $\text{Li}_2\text{ZnTi}_3\text{O}_8$ .

Verifica-se no difratograma de raios X figura 5.7.1 que a 400°C por 1 e 2 horas, o material encontra-se amorfo, ou seja, é observado que não há a formação de picos, sinalizando que o processo de ordenamento do cristal ainda está pouco intenso. No pó tratado à 4 horas começa a apresentar alguns picos, porém ainda mostra desordem estrutural. Na figura 5.7.1.1 ilustra o comportamento fotoluminescente dos pós calcinados à 400°C por 1, 2 e 4 horas. Observa-se um aumento da intensidade da fotoluminescência com o aumento no tempo de queima. Ou seja, esse fato pode ser atribuído à eliminação de carbono residual, devido ao tempo de tratamento térmico.

A figura 5.7.1.2 ilustra o difratograma de raios X da fase  $\text{Li}_2\text{ZnTi}_3\text{O}_8$  na temperatura de 450°C por 20 e 24 horas. Observa-se a existência de picos da fase do material, porém ainda mostrando desordem estrutural, ou ainda a presença de material amorfo. Também é observado que o aparecimento do pico em 35° equivalente ao plano 113 da fase  $\text{Li}_2\text{ZnTi}_3\text{O}_8$  é indicativo do aumento do grau de cristalinidade da amostra.

Na figura 5.7.1.3 é ilustrado o espectro de fotoluminescência na temperatura de 450°C por 20 e 24 horas. Observa-se, um aumento maior na intensidade da emissão fotoluminescente com a temperatura e tempo de queima do material, isso pode ser atribuída a remoção mais eficiente de matéria orgânica, dado este que corrobora com o DRX figura 5.7.1.2 .

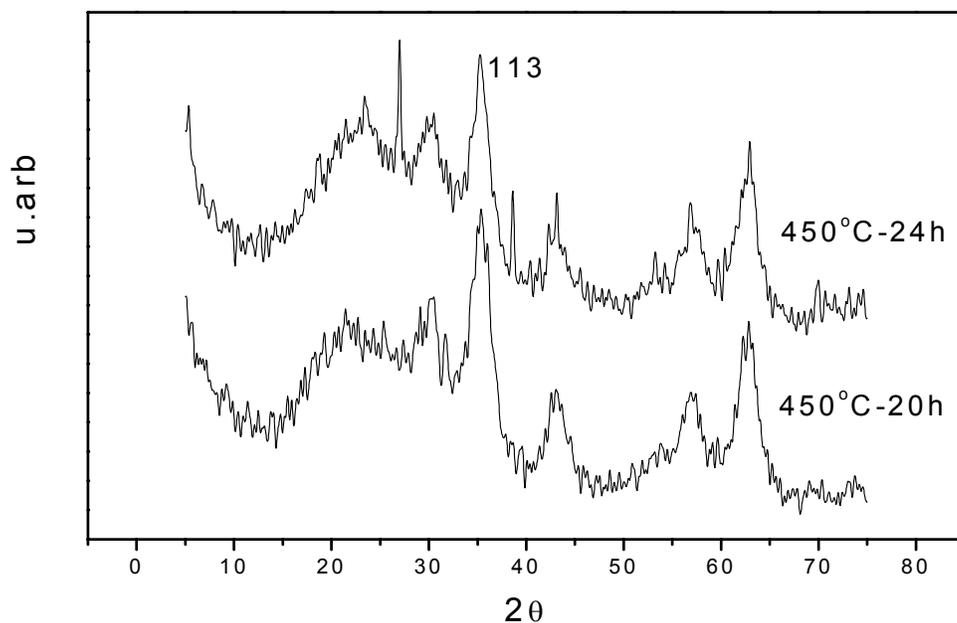


FIGURA 5.7.1.2-Difratogramas de raios-X da fase espinélio  $\text{Li}_2\text{ZnTi}_3\text{O}_8$  com temperatura de 450°C por 20 e 24 horas.

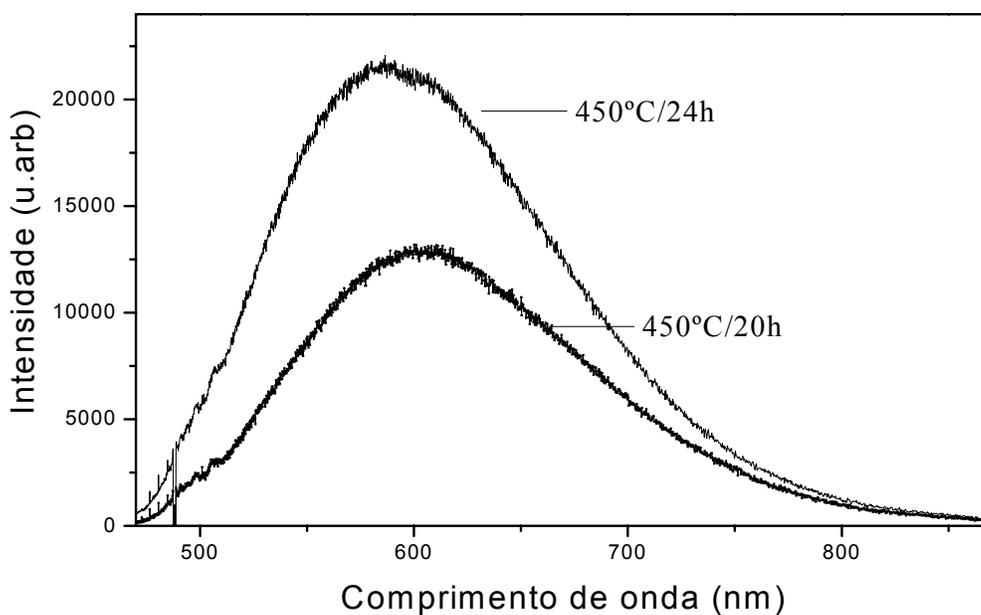


FIGURA 5.7.1.3- Espectros de fotoluminescência referentes aos pós calcinados a 450°C por 20 e 24 horas da fase  $\text{Li}_2\text{ZnTi}_3\text{O}_8$ .

A figura 5.7.1.4 ilustra o espectro de fotoluminescência dos pós tratados nas temperaturas de 500°C e 600°C por 4 horas. Observa-se na temperatura de 500°C o surgimento na região de 500nm do espectro Raman dessa amostra, porém uma intensidade da emissão fotoluminescente aparece. Esse resultado está de acordo com os dados de DRX e MEV que a essa temperatura o pó ainda apresenta desordem estrutural. No entanto a temperatura de 600°C a propriedade fotoluminescente desaparece. Diante desta observação, em corroboração com dados de DRX, pôde-se verificar que quando o material está totalmente ordenado (cristalino) o fenômeno da fotoluminescência é zero.

Observou-se que todas as amostras submetidas a medida fotoluminescente apresentaram uma banda larga e intensa na região do visível com a intensidade máxima em torno de 600nm. Essa banda é característica de materiais desordenados.

Com o objetivo de se observar a fotoluminescência com o aumento de temperatura de calcinação, os pós nas temperaturas entre 500°C a 900°C por 4 horas foram submetidos as medidas de fotoluminescência como está descrito a seguir.

A figura 5.7.1.5 ilustra o espectro Raman nas temperaturas de 500°C a 900°C por 4 horas. Observa-se a definição dos picos, indicando a formação da fase cristalina. Como comprovado pelo espectro de Raman e o DRX, o pó a 500°C apresenta os picos da fase espinélio, porém se observa a presença do um pico a  $145\text{cm}^{-1}$  que segundo a literatura esse pico corresponde a  $\text{TiO}_5$  (titânio pentacoordenado)<sup>111</sup>. Este resultado sugere que a presença de  $\text{TiO}_5$  e  $\text{TiO}_6$  (titânio hexacoordenado) no composto origina a fotoluminescência em materiais desordenados. Ou seja, a medida que o pico  $\text{TiO}_5$  deixa de existir como pode ser observado na temperatura a partir de 600°C a fotoluminescência desaparece formando apenas  $\text{TiO}_6$ .

Como postulado por Leite et al.<sup>75</sup>, a cristalização pode eliminar as desordens estruturais. Portanto, a presença de defeitos estruturais são os responsáveis pela intensa emissão fotoluminescente de titanatos amorfos observados à temperatura ambiente. Sendo assim, é essencial a presença do par  $(\text{TiO}_6)$ -  $(\text{TiO}_5)$  para que os titanatos apresentem propriedades fotoluminescentes.

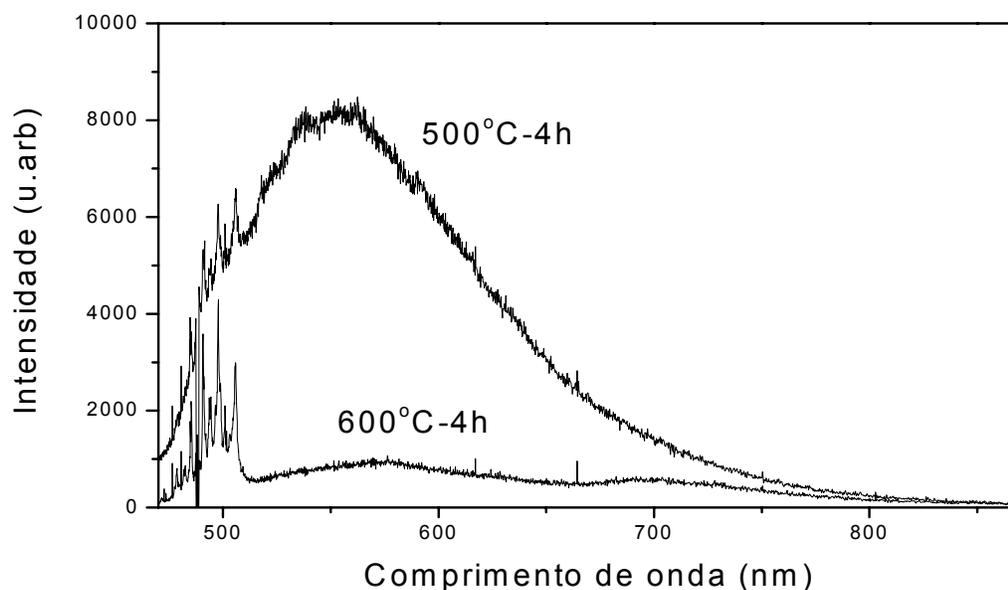


FIGURA 5.7.1.4 - Espectros de fotoluminescência referentes aos pós calcinados a 500°C e 600°C por 4 horas da fase  $\text{Li}_2\text{ZnTi}_3\text{O}_8$

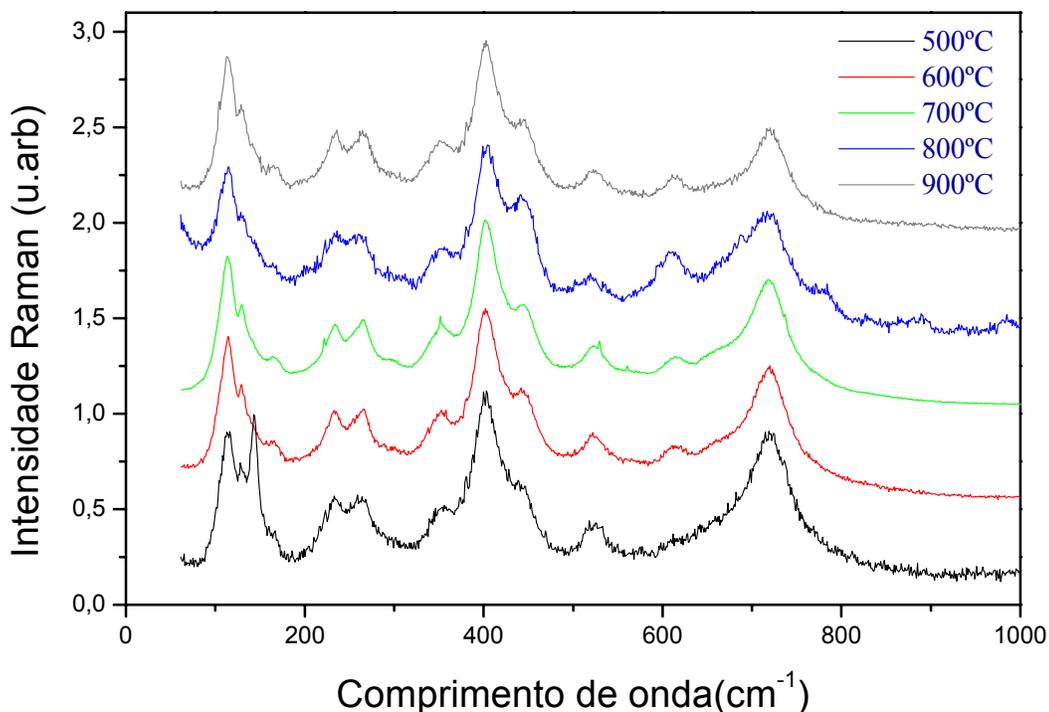


FIGURA 5.7.1.5- Espectros Raman referentes aos pós calcinados entre 500°C a 900°C por 4 horas da fase  $\text{Li}_2\text{ZnTi}_3\text{O}_8$ .

Resultados experimentais indicam fortemente que a propriedade fotoluminescente está diretamente relacionada com uma cauda originada pelo espectro de absorbância obtido no UV-Visível. A natureza dessa cauda pode ser associada com defeitos promovidos pela desordem estrutural do material <sup>112</sup>.

Os resultados ilustrados pelas figuras 5.7.1.6 e 5.7.1.7 equivalentes as amostras calcinadas a 400°C e 900°C por 4 horas, respectivamente, mostram que nossos dados estão consistentes com a interpretação de que a cauda e o *gap* de banda óptico são controlados pelo grau de desordem, estrutural e térmico, na rede da amostra  $\text{Li}_2\text{ZnTi}_3\text{O}_8$ .

As medidas de absorbância, associadas com a caracterização fotoluminescente do material semiconductor  $\text{Li}_2\text{ZnTi}_3\text{O}_8$ , sugerem uma estrutura com *gap* de banda não uniforme e com estados localizados próximo ao *gap* de banda. O comportamento da figura 5.7.1.6 é semelhante à dependência espectral apresentada por semicondutores amorfos tais como silício (Si) e isolantes,

enquanto na figura 5.7.1.7 apresenta uma típica transição interbandas de materiais cristalinos. A energia do “gap” ótico está relacionada com a absorbância e a energia dos fótons pela Lei de Tauc <sup>112</sup> por intermédio da seguinte relação equação:

$$\alpha = A(h\nu - E_{gap})^m / h\nu \quad 4$$

Onde  $h$  é a constante de Planck,  $\nu$  é a frequência,  $\alpha$  é o coeficiente de absorção e  $E_g^{opt}$  é o *gap* de banda (*gap* de Tauc).

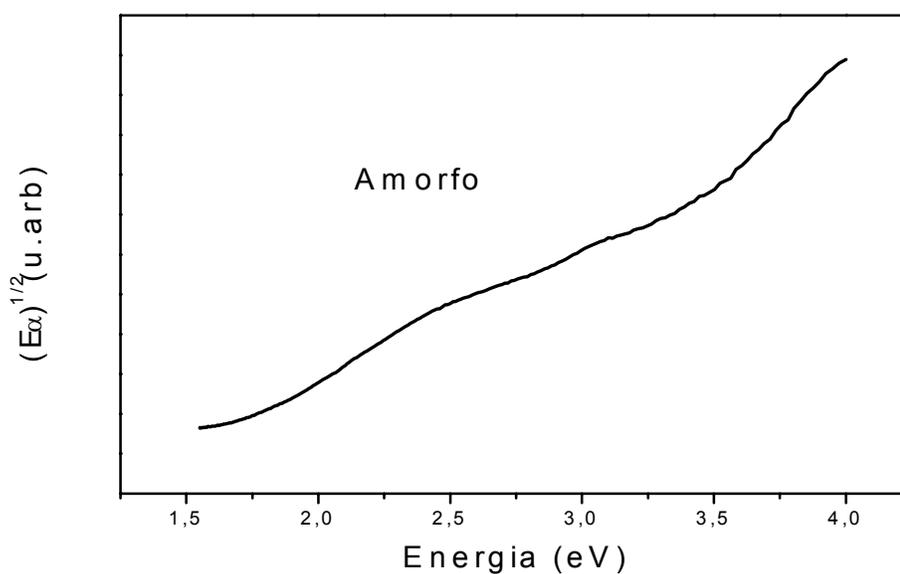


FIGURA 5.7.1.6-Gap, em eV, para o pó calcinado a 400°C por 4 horas.

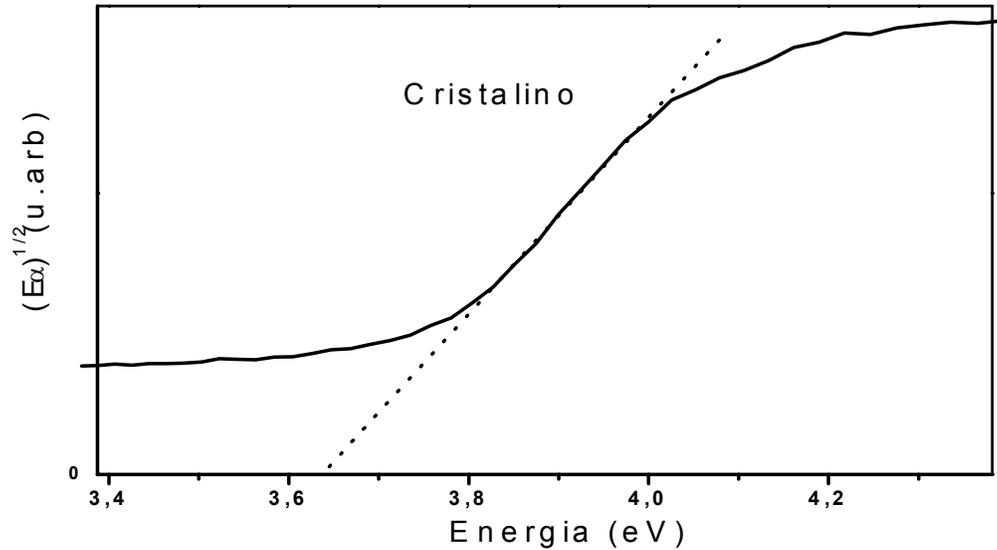


FIGURA 5.7.1.7-Gap, em eV, para o pó calcinado a 900°C por 4 horas.

O “*gap*” de banda para os pós calcinados nas temperaturas de calcinadas de 400°C a 1000°C estão ilustrados na figura 5.7.1.8. Observa-se que com o aumento da estrutura de calinação o “*gap*” de banda aumenta. Como discutido anteriormente, isto é devido o grau de organização do material. E observa-se também que entre 800°C e 1000°C o “*gap*” de banda fica constante. Este fato pode ser correlacionado com FWHM (largura meia altura do pico 100%) desse material ilustrado anteriormente na figura 5.3.2.3 em que não apresenta variação da largura do pico entre estas temperaturas.

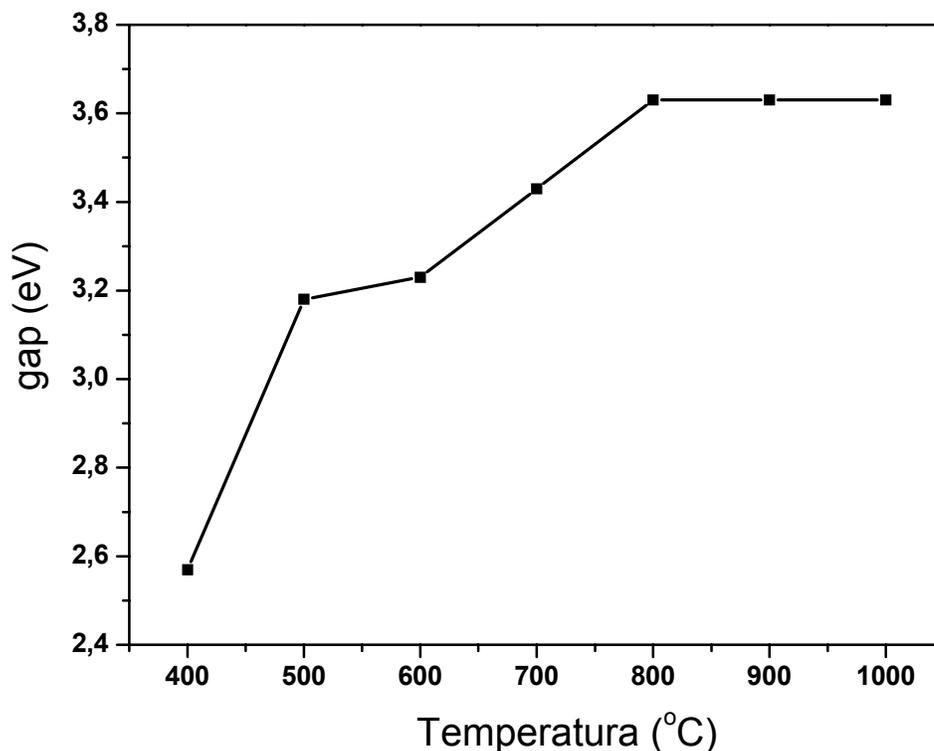


FIGURA 5.7.1.8-Variação do “gap” de banda, em eV, para o pó calcinado nas temperaturas entre 400°C e 1000°C por 4 horas.

## 5.8-Estudo Mecânico Quântico

Com o objetivo de melhor se compreender a propriedade fotoluminescente do espinélio  $\text{Li}_2\text{ZnTi}_3\text{O}_8$  descrita anteriormente, foi realizado uma simulação computacional aplicando métodos da mecânica quântica no qual foi utilizando o pacote computacional CRYSTAL98<sup>113,114</sup>, com o intuito interpretar a propriedade fotoluminescente do espinélio estudado no seu estado desordenado e ordenado.

Realizou-se cálculos periódicos *ab-initio* para o composto  $\text{Li}_2\text{ZnTi}_3\text{O}_8$  de estrutura espinélio e grupo espacial P4332, a partir dos dados cristalográficos obtidos pelo refinamento do método Rietveld, tabela 5.4.1.

Utilizou-se do formalismo da teoria de funcional de densidade (DFT), B3LYP<sup>115,116</sup>. Utilizaram-se os modelos das Figura 5.8.1a e 5.8.1b para obter os resultados teóricos de estrutura de bandas, densidade de estados (DOS) e densidade eletrônica com o objetivo de analisar o “gap” e analisar as contribuições de cada átomo das estruturas desordenada e ordenada, respectivamente. Investigou-se a influência do estiramento da ligação Ti – O como ponto chave para entender o fenômeno da fotoluminescência do material a temperatura ambiente.

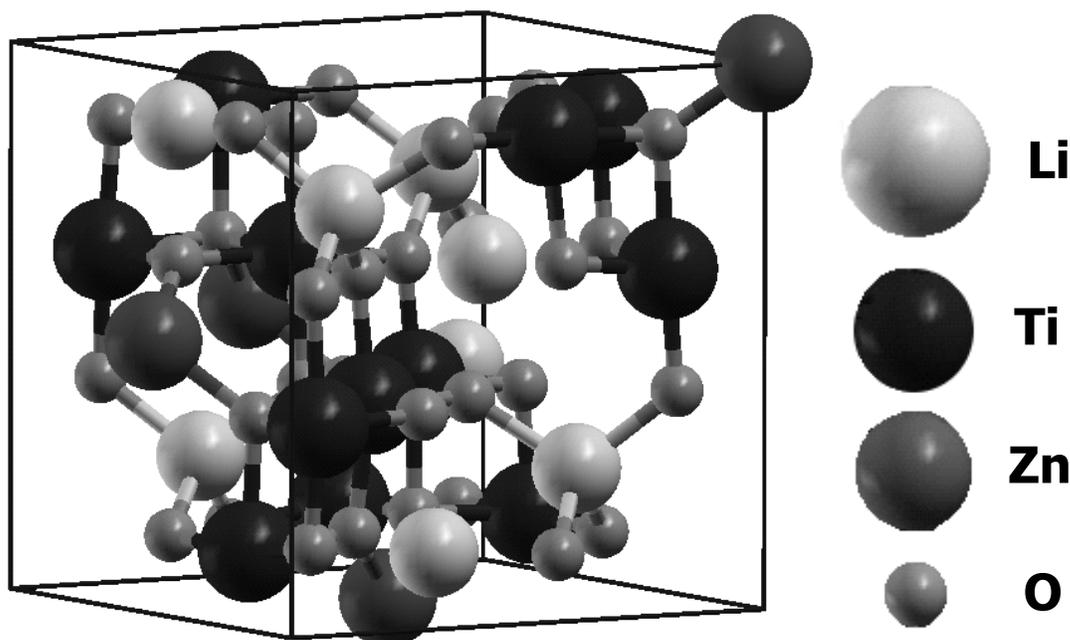


FIGURA 5.8.1(a)- Estrutura ordenada (cristalina) da fase  $\text{Li}_2\text{ZnTi}_3\text{O}_8$ .

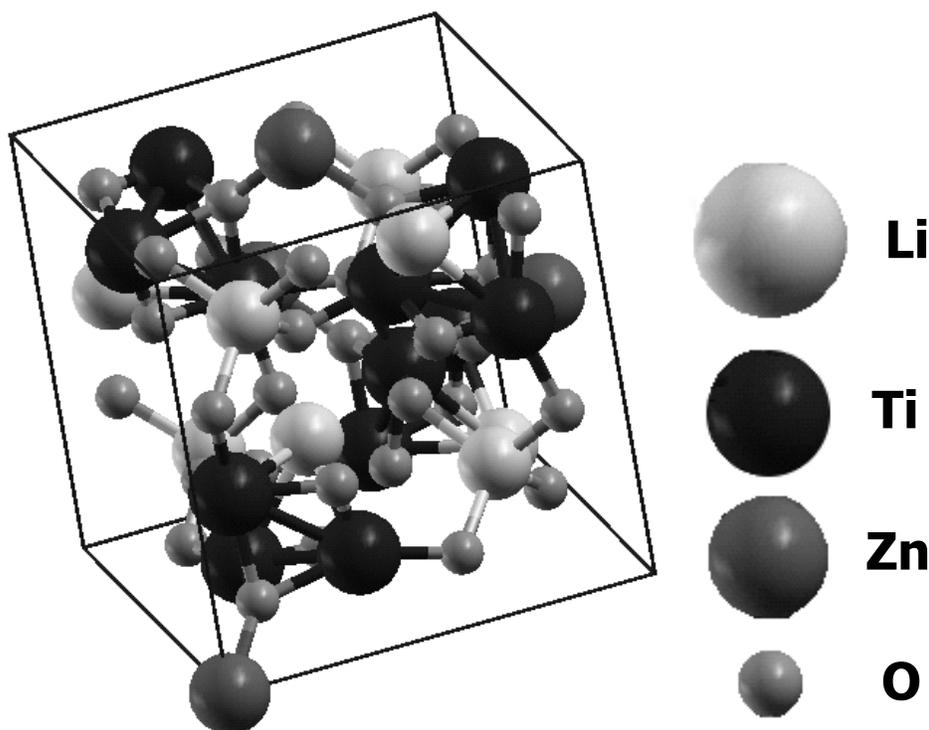


FIGURA 5.8.1(b) Estrutura desordenada (amorfa) da fase  $\text{Li}_2\text{ZnTi}_3\text{O}_8$ .

Descreveu-se os átomos do material de acordo com os seguintes conjuntos de base: 6-11G para Li, 86-411d(31)G para Zn, 86-411d41G para Ti e 6-31G \* para O <sup>117</sup>. Recorreu-se a opção ATOMDISP para estudar o estado desordenado, deformando-se a ligação Ti de 0.05 até 0.25 Å no titânio 13 e 14. Para visualização e interpretação dos dados de estrutura de bandas e densidade de estados (DOS) utilizou-se o programa XCRYSDEN <sup>118</sup>.

Utilizou-se a perda de simetria no cluster para investigar o menor estado de organização e da diminuição do valor de “*gap*” de banda do  $\text{Li}_2\text{ZnTi}_3\text{O}_8$ . Neste modelo comprova-se que a modificação em determinada ligação do material, ligação Ti – O, com conseqüente perda de simetria adquire propriedade de fotoluminescência, no qual é comprovado a diminuição do “*gap*” de banda da estrutura ordenada (cristalina) 4,91eV para 2,25eV desordenada (amorfa), como está ilustrado na tabela 5.8.1. Esses resultados do “*gap*” de banda estão de acordo com os dados experimentais, no qual obteve-se “*gap*” de banda do pó amorfo menor do que os “*gaps*” de banda nos pós cristalinos, como descrito anteriormente.

Tabela 5.8.1- Dados do “*gap*” de banda da estrutura do espinélio  $\text{Li}_2\text{ZnTi}_3\text{O}_8$ .

ESTRUTURA	$\Delta Z$ TI (ANGSTROM)	GAP (E.V)
$\text{Li}_2\text{ZnTi}_3\text{O}_8$	0	4,91
	0,05	4,81
	2 * 0,05	4,78
	0,15	4,51
	2 * 0,15	4,22
	0,25	4,04
	2 * 0,25	2,55

Nas figuras 5.8.1.1a e 5.8.1.1b estão ilustrados as estruturas de banda para os modelos ordenado e desordenado, respectivamente. Foi analisado o deslocamento máximo feito nas estruturas (0,25Å). A (banda de valência) está situada na parte inferior e a (banda de condução) parte superior das figuras. Observa-se que ao deslocar-se o Ti em relação ao O, desdobram-se os estados degenerados da estrutura cristalina na banda de condução. Ou seja, os oxigênios são desestabilizados pela transferência de cargas do oxigênio para o titânio, criando novos estados e como consequência diminuindo o “*gap*” de banda fase ordenada para a desordenada.

Com o objetivo de se entender o porque da diminuição do “*gap*” de banda a figura 5.8.1.2, representa a ocorrência da fotoluminescência. Para os sistemas estudados associou-se a energia do topo da banda de valência ao “Highest Occupied Orbital” (HOMO) e à parte mais baixa da banda de condução ao “Lowest Unoccupied Molecular Orbital” (LUMO). O valor do “*gap*” de banda óptico corresponde a diferença de energia entre HOMO e LUMO.

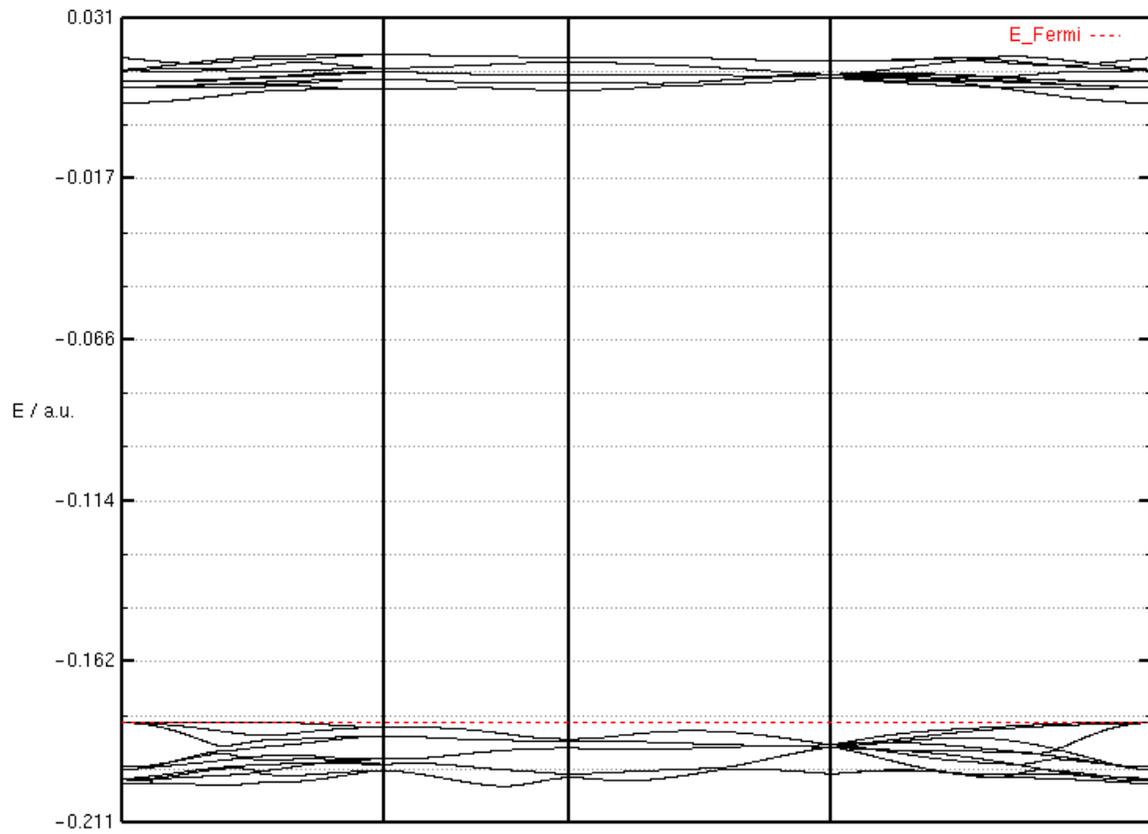


FIGURA 5.8.1.1a- Estrutura de banda da estrutura ordenada-Gap-4.91eV.

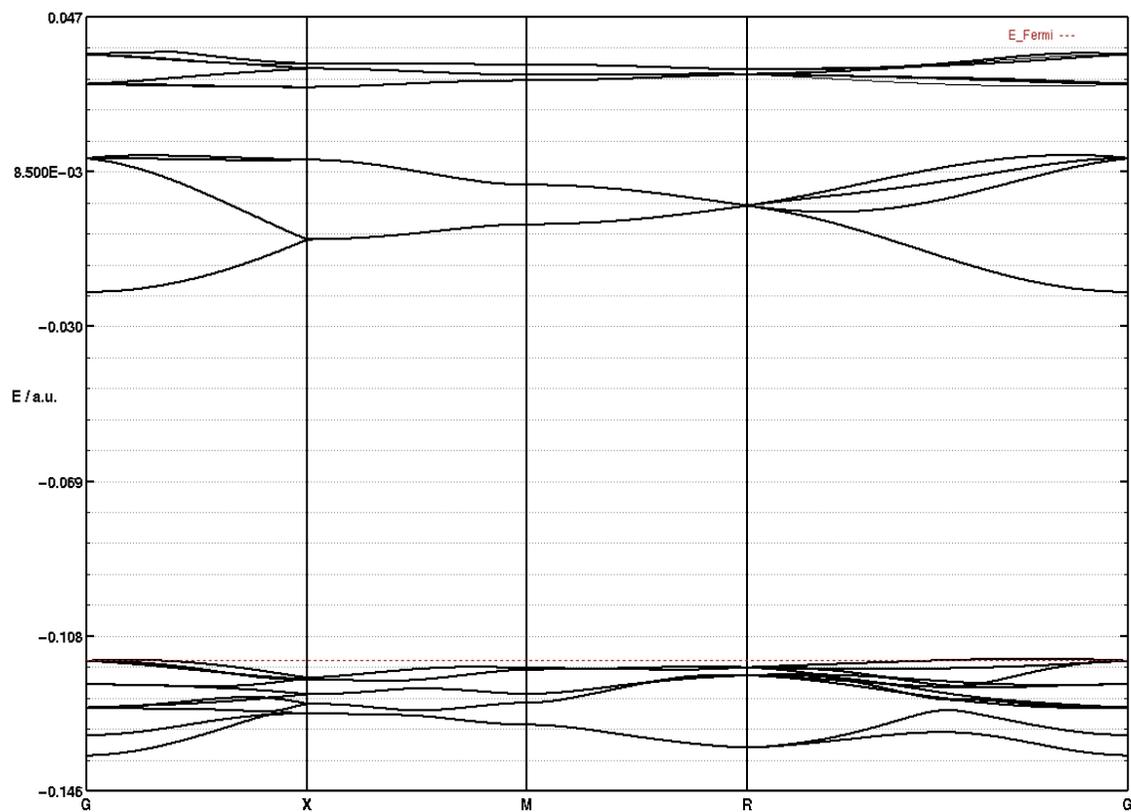


FIGURA 5.8.1.1b- Estrutura de banda da estrutura desordenada-Gap-4.04eV

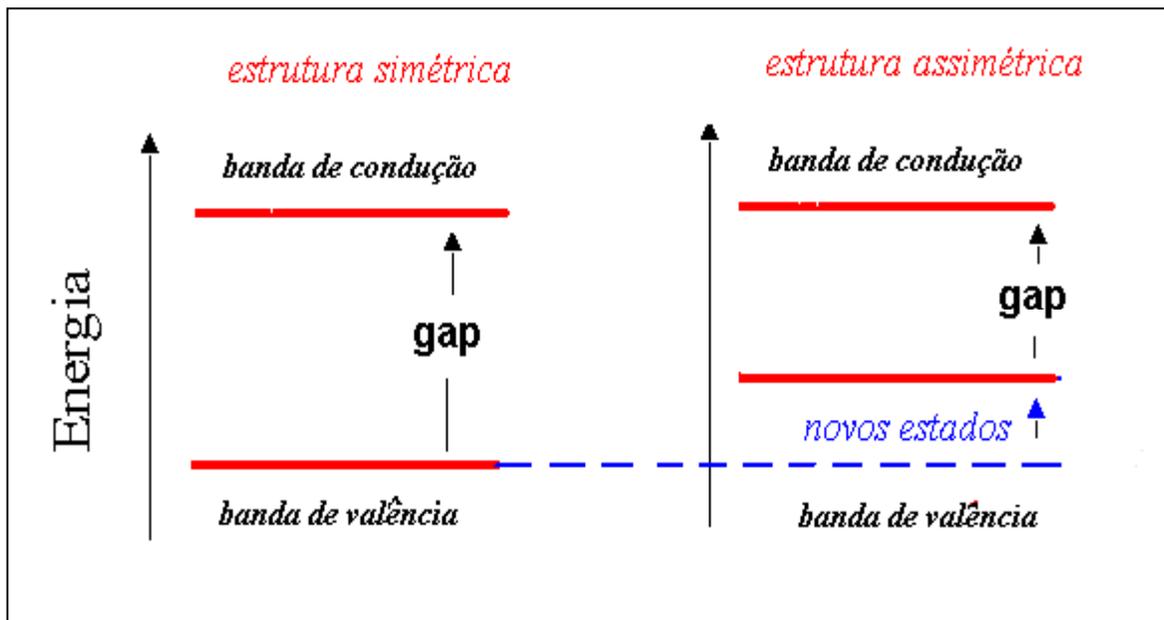


FIGURA 5.8.1.2- Representação gráfica da ocorrência da fotoluminescência.

Pela análise da densidade de estados (DOS) dos átomos do espinélio  $\text{Li}_2\text{ZnTi}_3\text{O}_8$  figuras 5.8.1.3 e 5.8.1.4 constata-se que o predomínio dos elétrons dos oxigênios na banda de valência, e na banda de condução o predomínio é dos orbitais atômicos (OA's) dos átomos de Ti. Relaciona-se essa informação com a fotoluminescência na forma de que os átomos de oxigênio são os maiores responsáveis pelos elétrons excitáveis e os OA's dos átomos de Ti os responsáveis por receberem esses elétrons.

É observado que o Li tendo como comparação o DOS total, situada na parte inferior das respectivas figuras pouco contribui na banda de valência e de condução nas estruturas ordenada e desordenada. Já o Zn apresenta uma boa contribuição em relação ao titânio na banda de valência da estrutura ordenada e pouco contribui na banda de condução na estrutura desordenada. Isto pode ser atribuído ao caráter covalente do Zn. No entanto, fica claro que os orbitais  $p$  dos oxigênios que estão na região da banda de valência são os que mais contribuem nas duas estruturas, enquanto os orbitais  $d$  do titânio contribuem na região da banda de condução para ambas as estruturas. Deste ponto de vista, o oxigênio domina o caráter da banda de valência, enquanto que os átomos de titânio

dominam a banda de condução nos materiais amorfos (desordenado) e cristalino(ordenado).

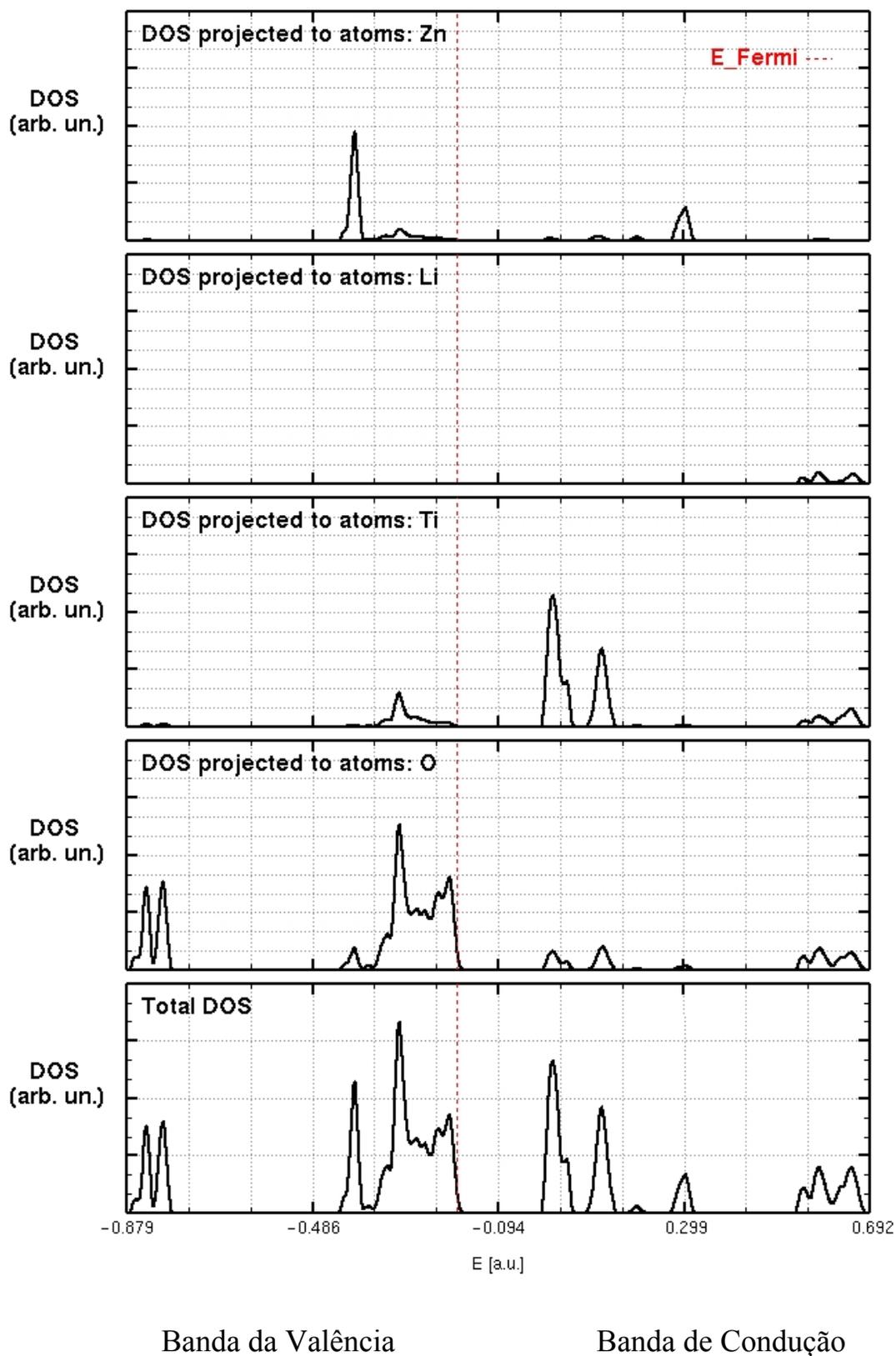
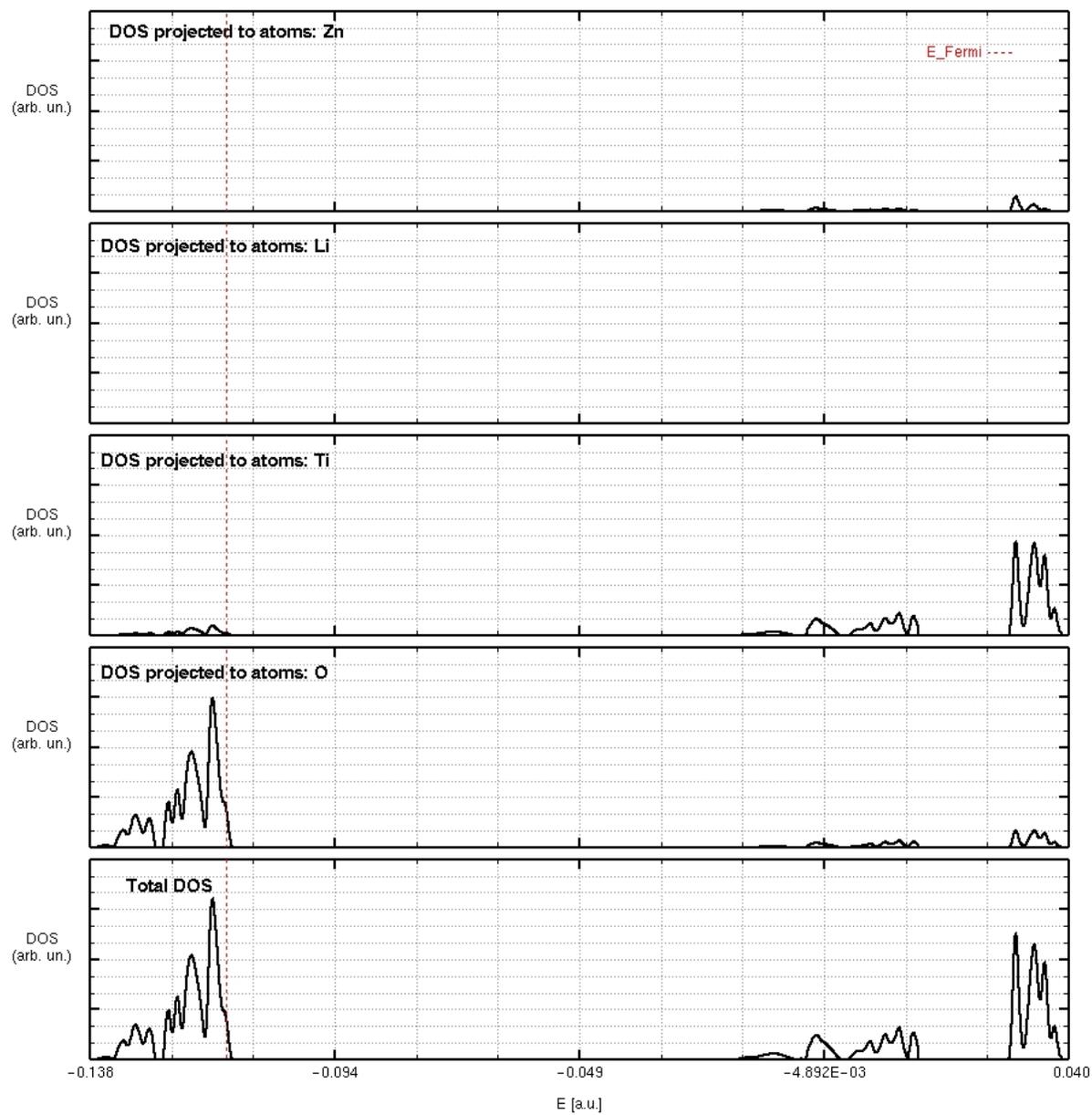


FIGURA 5.8.1.3-Densidade de estados (DOS) da estrutura ordenada (cristalina) do espinélio  $\text{Li}_2\text{ZnTi}_3\text{O}_8$ .



Banda da Valência

Banda de Condução

FIGURA 5.8.1.4b-Densidade de estados (DOS) da estrutura desordenada (amorfa) do espínelio  $Li_2ZnTi_3O_8$ .

Nas figuras 5.8.1.5a, 5.8.1.5b estão ilustradas a densidade eletrônica dos planos Li38, Li24 e Zn16 (cristalino) e amorfo. Será usado como análise a forma das linhas de densidade eletrônica, isto é, havendo linha contínua entre os átomos a interação entre eles será considerada com caráter predominantemente covalente; não havendo linhas contínuas, curvas circulares ou elipsoides, considerará a interação como tendo caráter predominantemente iônico.

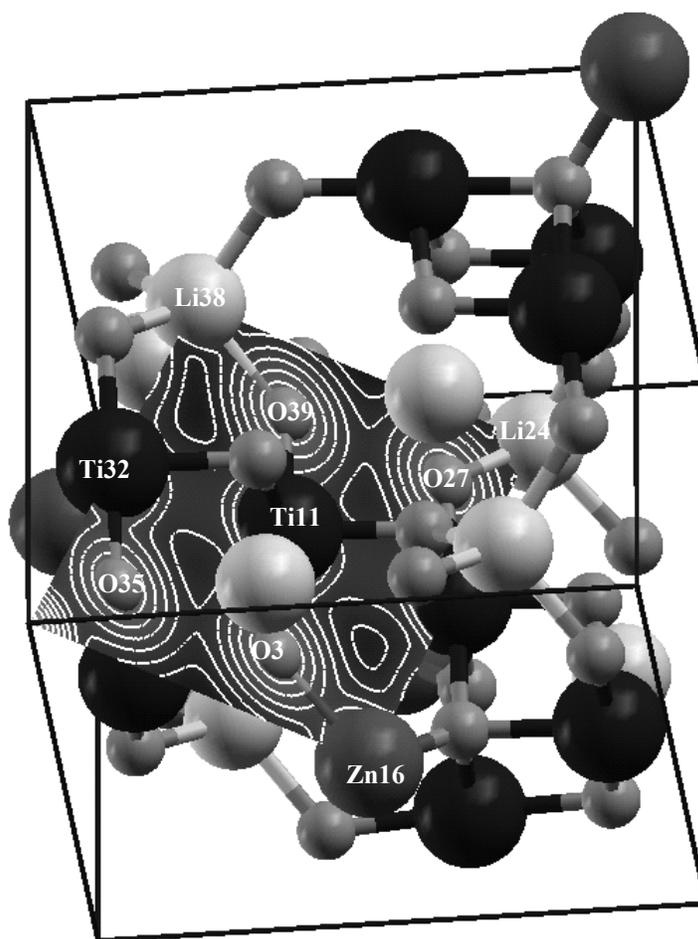


FIGURA 5.8.1.5a -Plano Li38, Li24 e Zn16 (cristalino).

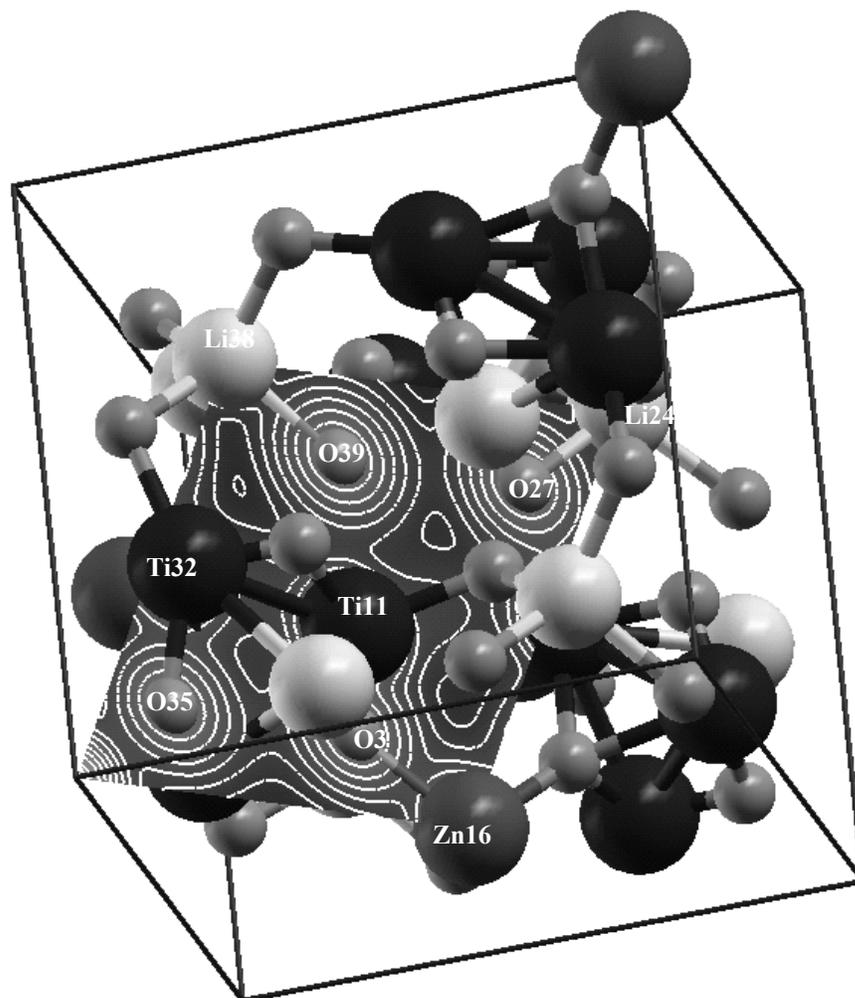


FIGURA 5.8.1.5b-Plano Li38, Li24 e Zn16 (amorfo).

Observa-se pela densidade eletrônica que são linhas contínuas entre os átomos de lítio e oxigênio e entre os átomos de zinco e oxigênio. Existe interações covalentes tanto no cluster cristalino como no amorfo. Observa-se também em no cluster cristalino as linhas estão um pouco mais definidas.

Essa análise veio corroborar com a densidade de estado (DOS), no qual foi observado um caráter covalente para o Zn na estrutura ordenada (cristalina).

## CAPÍTULO 6-CONCLUSÕES

A partir dos resultados obtidos, chega-se às seguintes conclusões:

- ◆ Foram produzidos pós cristalinos, homogêneos, e com alta qualidade.
- ◆ Foram obtidas as fases desejadas dos espinélios  $\text{Li}_2\text{ZnTi}_3\text{O}_8$  e  $\text{Li}_2\text{CoTi}_3\text{O}_8$  e várias fases do pó  $\text{Li}_2\text{NiTi}_3\text{O}_8$ .
- ◆ De acordo com os dados da análise termogravimétrica, os pós das fases  $\text{Li}_2\text{ZnTi}_3\text{O}_8$  e  $\text{Li}_2\text{CoTi}_3\text{O}_8$  apresentaram perda de massa entre as temperaturas de  $300^\circ\text{C}$  a  $600^\circ\text{C}$ , correspondendo a pirólise do material orgânico.
- ◆ Na curva de análise térmica diferencial observa-se que na fase  $\text{Li}_2\text{CoTi}_3\text{O}_8$  mostra estabilidade em torno de  $1300^\circ\text{C}$ .
- ◆ De acordo com os dados de difração de raios-X, as amostras das fases  $\text{Li}_2\text{ZnTi}_3\text{O}_8$  e  $\text{Li}_2\text{CoTi}_3\text{O}_8$  têm início da cristalização a  $500^\circ\text{C}$ .
- ◆ O refinamento pelo método de Rietveld mostrou que as fases  $\text{Li}_2\text{ZnTi}_3\text{O}_8$  e  $\text{Li}_2\text{CoTi}_3\text{O}_8$  foram obtidas. Resultado este relevante, uma vez que é conhecido na literatura a obtenção desses espinélios a temperaturas acima de  $950^\circ\text{C}$ .
- ◆ Dados de área superficial obtidos pelo método de BET sugere diâmetro médio esférico das partículas de tamanho nanométrico.
- ◆ As curvas de adsorção/dessorção sugere que as fases  $\text{Li}_2\text{ZnTi}_3\text{O}_8$  e  $\text{Li}_2\text{CoTi}_3\text{O}_8$  e  $\text{Li}_2\text{NiTi}_3\text{O}_8$  possuem mesoporos e a presença de aglomerados com poros abertos de geometria cilíndrica.
- ◆ Com base nas micrografias obtidas por Mev e com a determinação do diâmetro médio esférico das partículas confirmou a formação de pequenos aglomerados.
- ◆ A microscopia eletrônica de transmissão (MET), comprovou que os pós das fases  $\text{Li}_2\text{ZnTi}_3\text{O}_8$  e  $\text{Li}_2\text{CoTi}_3\text{O}_8$  são nanométricos, apresentando tamanho de partícula entre 50 e 80nm na temperatura de  $700^\circ\text{C}$ , confirmando

---

dessa forma com os dados de BET e do tamanho de cristalito pela equação de Sherrer e pelo método de Rietveld.

◆ Por intermédio de UV-Vis, microscopia Raman, e do método CIEL\*  $a^*$   $b^*$ , o pigmento da fase  $\text{Li}_2\text{CoTi}_3\text{O}_8$  apresentou duas colorações. Nas temperaturas de  $400^\circ\text{C}$  (amorfo) e  $500^\circ\text{C}$  (fase ainda com defeitos estruturais) apresentando uma predominância para a cor verde e a partir de  $600^\circ\text{C}$  (ordenação da fase) predominou a cor verde-azul com estabilidade até  $1000^\circ\text{C}$ .

◆ Para o pigmento  $\text{Li}_2\text{NiTi}_3\text{O}_8$  apesar de ter os dados das coordenadas colorimétricas feitas pelo CIELab, mostrou a predominância na cor amarela e a mudança na intensidade com aumento da temperatura.

◆ A fase espinélio  $\text{Li}_2\text{ZnTi}_3\text{O}_8$  apresentou comportamento fotoluminescente à temperatura ambiente e à baixa temperatura ( $300^\circ\text{C}$ ), ou seja, no seu estado desordenado.

◆ O estudo teórico aplicando métodos da mecânica quântica confirmou o surgimento de níveis eletrônicos na fase desordenada diminuindo o “*gap*” de energia com relação à fase ordenada, indicando uma melhor compreensão da propriedade apresentada por essa fase espinélio. Dentro deste contexto podemos concluir que a relevância desse resultado está no fato de que, não há a existência na literatura de fotoluminescência em estrutura tipo espinélio no seu estado amorfo e a baixa temperatura, pois o que encontra-se é o comportamento dessa propriedade acima de  $700^\circ\text{C}$ , ou seja, só em seu estado cristalino. Portanto, o resultado desse fenômeno à baixa temperatura torna essa fase apta a substituir os compostos cristalinos numa série de aplicações, como em ópticos eletrônicos, particularmente em grandes dispositivos ou nos casos em que o custo é um fator importante.

---

## SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

◆ Sintetizar as estruturas  $\text{Li}_2\text{ZnTi}_3\text{O}_8$ ,  $\text{Li}_2\text{CoTi}_3\text{O}_8$  e  $\text{Li}_2\text{NiTi}_3\text{O}_8$  por meio de forno de microondas, com o objetivo de investigar suas propriedades cristalográficas e ópticas.

◆ Obter esses compostos citados anteriormente, dopando-os com outros metais, como exemplo: Fe, Mn, Cr e Ni e submetê-los a calcinação em forno convencional e forno de microondas a diferentes temperaturas com o objetivo de investigar as propriedades cristalográficas e ópticas obtido através dessas duas formas de tratamento térmico.

## CAPÍTULO 7-REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

---

- 1-PECHINI, N. U.S. Patent, n. 3.330.697-1967.
- 2-HERNADEZ, V. S.; MARTINEZ, L. M. T.; MATHER, G. C. & WEST, A. R, *J. Mater. Chem.*, 1996, **6**(9), 1533.
- 3-KAWAI, H.; TABUCHI, M.; NAGATA, M.; TUKAMOTO, H. & WEST, A.R, *J. Mater. Chem.*, 1998, **8**(5), 1273.
- 4-SIEGEL, R. W.; HU, E.; ROCO, M. C. *Nanostructure science and technology- A worldwide study*. 1999.
- 5- ROCO, M. C. *Nanotechnology research directions*. 1999.
- 6- GINGHAL. A. On nanoparticle aggregation during vapor phase synthesis. *NanoStructure Mater.*, v. 11, n. 4, p. 545-52, 1999.
- 7-<http://www.nanophase.com/applications> (2004).
- 8-LU. Y. F. et al. Aerosol-assisted self-assembly of mesostructured spherical nanoparticles. *Nature*, v. 398, 1999.
- 9- ARABI-KATBI, O. I.; WEGNER, K.; PRATSINIS. S. E. Aerosol synthesis of titania nanoparticles: Effect of flame orientation and configuration. *Ann. Chim. -Sci. Mat.*, v 27, 2002.
- 10-RAGHUNATHAN. S. *Synthesis, processing and applications*. 2001.
- 11- BRAGG, W.H. “The structure of the spinel group of crystal”, *Philos. Mag.*, **30**, 176, 305, 1915.
- 12-NISHIKAWA, S. “Structure of some crystals of the spinel group”, *Proc. Math. Phys. Soc.*, Tokyo, 8, 199, 1915.
- 13-SICKAFUS, K.E., WILLS, J.M., GRIMES, N.W. “Structure of spinel”, *J. Am. Ceram. Soc.*, **82**, 12, 3279, 1999.
- 14-MOZZI, R.L., PALADINO, A.E. “Cations distributions in nonstoichiometric magnesium ferrite”, *J. Chem. Phy.*, 39, 2, 1963.

- 
- 15- TRACKERAY, M.M. “Spinel electrode for lithium batteries”, *J. Am. Ceram. Soc.*
- 16-ZASSO, F., CASSIMIRO, Cerâmica Industrial, Vol. 2, p.41, 1997.
- 17-ORGEL, L. E. “Raio Iônico e Estabilidade dos Compostos dos Metais de Transição”. In: Introdução à Química dos Metais de Transição. São Paulo: Edgar Blücher LTDA, cap. 5, p. 60 – 71, 1970.
- 18-BARTH, T.F.W., POSNJAK, E. “The spinel structure: example of variate atoms equipoints”, *J. Wash. Acad. Sci.*, 21, 255, 1931.
- 19-GEOFFREY, A . C. & MICHAEL, P. “Chemical characterization of metal spinel-type oxides by infrared spectroscopy ”, *App. Spect.*, 49, 451, 1995.
- 20-MULLER, U. *Inorganic Structural Chemistry*, 3<sup>a</sup> ed., Jhon Wiley & Sons, 1993. P. 204.
- 21-GORTER, E. W. “Saturation magnetization and crystal chemistry of ferromagnetic oxides”, *Phil. Res. Rep.*, 9, 295, 1915.
- 22-GOODENOUGH, J. B. & LOEB, L. “Theory of ionic ordering, crystal distortion, and magnetic exchange due to covalent forces in spinel”, *Phys. Rev.*, 98, 391, 1955.
- 23-ZIMMERMANN, R.; STEINER, P.; CLAESSEN, R.; REINERT, F.; HUFNER, S; BLAHA, P. & DUFEK, P. “Electronic structure of 3d-transition-metal oxides: onsite Coulomb repulsion versus covalency”, *J. Phys. Condens. Matter.*, 11, 1657, 1999.
- 24-CORMACK, A.N., LEWIS, G.V., PARKER, S.C., CATLOW, C.R.A. “On the cation distribution of spinels”, *J. Phys. Chem. Solids*, 49, 1, 53, 1988.
- 25-O’NEILL, H.S.C. & NAVROTSKY, A. “Simple spinels: crystallographic parameters, cation radii, lattice energies and cation distribution”, *Am. Miner.*, 68, 181, 1983.
- 26-KUGEL, K. I. & KHOMISKIL, D. I. “The Jahn-Teller effect and magnetism: transitional metal compounds”, *Sov. Phys. Usp.*, 25, 231, 1982.
- 27-DATTA, R.K., ROY, R. Order-Disorder in MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. The systems: MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-LiAl<sub>5</sub>O<sub>8</sub>, MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-NiCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, and NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-Zn Al<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. *Amer. Mineral.*, 53, 1476, 1968.

---

28-PORTA, P., ANICHINI, A, BUCCIARELLI, U. Distribution of Nickel ions among Octahedral and Tetrahedral sites in  $\text{Ni}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Al}_2\text{O}_4$  Spinel Solid Solutions. *J. Chem. Soc. Farad. Transac.*, 175, 1876, 1978.

29-GILLOT, B. et al. Ionic Configuration and Cation Distribution in Cubic Nickel Manganite Spinel  $\text{Ni}_x\text{Mn}_{3-x}\text{O}_4$  ( $0.57 \leq x \leq 1$ ) in Relation with Thermal Histories. *Solid State Ionics*, 58, 155, 1992.

30-JACOB, K. T., FITZENER, K. Ion-exchange Equilibria between (Mn, Co)O Solid Solution and (Mn, Co) $\text{Cr}_2\text{O}_4$  and (Mn, Co) $\text{Al}_2\text{O}_4$  Spinel Solid Solutions at 1100°C. *J. Mater. Scien.*, v. 12, 481, 1977.

31-O'NELL, H.S., NAVROTSKY, A. Cation Distributions and Thermodynamic Properties of Binary Spinel Solid Solutions. *Americ. Mineral.*, 69, 733, 1984.

32-ZIÓLKOWSKI, J. et al. Distribution of Cations in Mixed Zn-Mn-Al-O Containing Spinel, Model Catalysts for the Reduction of Nitrobenzene to Aniline. *J. Catalysis*, v. 160, 1, 1985.

33-CHO, W.S., KAKIHANA, M., “Crystallization of ceramic pigment  $\text{CoAl}_2\text{O}_4$  nanocrystals from Co-Al metal organic precursor”. *J. Alloy and Compounds*. 287: 87, 1999.

34-MONTOUILLOUT, V.; MASSIOT, D.; DOUY, A. COUTURES, J. P., “Characterization of  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  precursor powders prepared by aqueous route”. *J. Am. Ceram. Soc.*, 82(12): 3299, 1999.

35-KUSTOVA, G. N.; BURGINA, E. B.; VOLKOVA, G.G.; YURIEVA, T.M.; PLYASOVA, L.M., “IR spectroscopic investigation of cation distribution in Zn-Co oxide catalysts with spinel type structure”. *J. Molecular Catalysts A: Chemical*, 158: 293, 2000.

36-HUANG, K.; PENG, B.; CHEN, Z.; HUANG, P., “Preparation, structure and electrochemical properties of spinel  $\text{Li}_{1-x}\text{Mn}_{2-y}\text{O}_4$  Cathode material for lithium ion batteries”. *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 62: 177, 2000.

37-MOSHOPOULU, E. G., “ Superconductivity in the compound  $\text{LiTi}_2\text{O}_4$ ”. *J. Am. Ceram. Soc.*, 82 (12): 3317, 1999.

38-EZHILVALAVAN, S. AND KUTTY, T.R.N., “ Low-voltage varistors based on zinc antimony spinel  $\text{Zn}_7\text{Sb}_2\text{O}_{12}$ ”, *Appl. Phys. Lett.*, 68 (19): 2693, 1996.

39-YAN, C.; CHENG, F.; LIAO, C.; KUANG, J.; XU, Z., CHEN, L.; ZHAO, H.; LIU, Z.; WANG, Y.; ZHU, T.; GUANG, H., “ Sol-gel synthesis, magnetic and magneto-optical properties of  $\text{CoFe}_{2-x}\text{Tb}_x\text{O}_4$  nanocrystalline films”. *J. Mag. Mat.*, 192: 396, 1999.

40- RAO, A. D.P.; RAMESH, B.; RAO, P.R.M.; RAJU, S.B., “ Magnetic and microstructural properties of Sb/Nb substitutes Mn/Zn ferrites”. *J. Alloys and Compounds*. 282: 268, 1999.

41- KULWICKI, B.M.; “ Ceramic Sensors and Transducers”. *J. Phys. Chem. Of Solids*, 45: 1015, 1984.

42-COLOMBAN, P.; “ Gel Technology in Ceramics, Glass-Ceramics and Ceramic-Ceramic Composites ”. *Ceramics International*, 15: 23, 1989.

43-OKAMURA, H., BOWEN, H.K.; “ Preparation of Alkoxides for the Synthesis of Ceramics ”. *Ceramics International*, 12: 161, 1986.

44-SCHNETTLER, F.J., MONFORTE, F.R., RHODES, W.W.; “ A Cryochemical Method for Preparing Ceramic Materials ”. *Science of Ceramics*. London. G. H. Stewart, vol. 4, *British Ceramic Society Inc.*, 1968. Pg. 79-90.

45-KINGERY, W.D., BOWEN, H.K., UHIMANN, D.R.; *Introduction to Ceramics*. New York. John Willey & Sons Inc., 1976. Pg. 1032.

46-EVANS, A.G.; “Structural Reliability: A processing-dependent Phenomenon”. *J. Am. Ceram. Soc.*, 65: 127, 1982.

47-KAKIHANA, M., OKUBO, T., ARIMA, M., NAKAMURA, Y., YASHIMA, M., YOSHIMURA, M. “Polymerized complex route to the

---

synthesis of pure SrTiO<sub>3</sub> at reduced temperatures: implication for formation of Sr-Ti heterometallic citric acid complex”, *J. Sol Gel Sci. Tech.*, 12, 95, 1998.

48-LESSING, P.A. “Mixed-cation oxide powders via polymeric precursors”, *Ceram. Bull.*, 68, 5, 1989.

49-LONE-WEN, T; LESSING, P.A ., “ Modified resin – intermediate processing of perovskite powders: Part 1. Optimization of polymeric precursors”. *J. Mat. Res.*, 7 (2):502, 1992.

50-ANDERSON, H.U.; PENNEL, M.J.; GUHA, J.P., “ Polymeric synthesis of Lead Magnesium Niobate powders”. *Advances in Ceramics*, 21:91, 1987.

51-LEITE , E. R.; SOUZA, C. M. G.; LONGO, E.; VARELA, J. A ., “Influence of polymerization on the synthesis of SrTiO<sub>3</sub>: Part I. Characteristics of the polymeric precursor and their thermal decomposition”. *Ceram. Intern.*, 21:143, 1995.

52-KHAN, M. A brief summary of ceramic stains, test methods and applications. *ceram Inter*, v. 47, n. 5, p. 299-302. 1998.

53-PAWLICKI, E. J. & SAAD, E. Color Matching in Ceramic Glaze Systems. *Ceram. Eng. Sci. Proc.*, 15(1), 239-248, 1994.

54-CASALI, G. P. *Pigmentos de TiO<sub>2</sub> dopado com metais de transição*. 2001. Dissertação (Mestrado em Química)- Departamento de Química, Universidade Federal de São carlos, São Carlos.

55-RICHERSON, D. W. Dielectric, magnetic, optical behavior. In: RICHERSON, D. W. *Modern ceramic engineering: properties, processing, and use in design*. New York: Marcel Dekker, p.300-302, 1992.

56-JOHNSTON, R. M. Color theory. In: PATTON, T. C. (Ed.). *Pigment Handbook*. Ohio: Wiley-Interscience, p.229-244, 1987.

57-COLORIMETRIA E densiometria: controlando a cor. Disponível em: <[http://www.uol.com.br/publish/publish/3/processo/colorimetria\\_3/.htm](http://www.uol.com.br/publish/publish/3/processo/colorimetria_3/.htm)>. acesso em 07 abr. 2004.

58-GONÇALVES, B.; PEREIRA, A. ; ULBRICHT, V. R. Modelos cromáticos no design: um módulo hipermídia para percepção dos fundamentos físicos da cor. Disponível em:<<http://www.cce.ufsc.br/~pereira/artigos/modelos/artigo2.htm>>. Acesso em 06 abr. 2004.

- 59-MORALES, A. R. A cor em três dimensões. Disponível em: <<http://www.cromexbrancolor.com.br/portugues/biblioteca/artigos/princip3.htm>>, 06 abr. 2004.
- 60-Stefani, Roberval. *Pigmentos Cerâmicos Rosa de Cromo-Estanho*. São Carlos, 1997, 104p. Tese (Doutorado)-Programa de Pós Graduação em Química, Universidade Federal de São Carlos.
- 61-Evans, W. D. J. Ceramic Pigments. A Structural Approach - *Brit. Ceram. Trans. J.*, v. 67, n. 9, p.394-419., 1968.
- 62-DCMA. *DCMA Classification and chemical description of the mixed oxide inorganic colored pigments*. 2ed. Ed. Washington DC, 1982.
- 63-Burgyan, A. e Eppler, R. A. Classification of Mixed-Metal-Oxide Inorganic Pigments. *Ceramic Bulletin*, 62, 9, 1983.
- 64-ESCRIBANO, P.; CARDA, J. & CORDONCILLO E. *Esmaltes y Pigmentos Cerâmicos*. Castellon, Faenza Editrice Iberica, 2001. p. 189-242.
- 65-PONTES, F.M.; LONGO, E.; LEITE, E.R.; E.J.H.; VARELA, J.A.; PIZANI, P.S.; CAMPOS, C.E.M.; LANCIOTTI, F.; MASTELLARO, V.; PINHEIRO, C.D.; *Materials Chemistry and Physics*, 9425, 1-5, 2002.
- 66-MENG J., HUANG Y., ZHANG W., DU Z., ZHU Z., AND ZOU G. Photoluminescence in nanocrystalline BaTiO<sub>3</sub> and SrTiO<sub>3</sub>. *Phys. Lett A*, 205:72, 1995.
- 67-CANHAM, L.T. *Applied Physics Letters*, 57, 1046-1049, 1990.
- 68-LEITE, E.R.; SANTOS L.P.S.; CARNEIRO, N.L.V.; LONGO, E.; PASKOCIMAS, C.A.; VARELA, J.A.; Jr., F.L.; CAMPOS, C.E.M.; PIZANI, P.S.; *Applied Physics Letters*, 78, 2148-2150, 2001.
- 69-PIZANI, P.S.; LEITE, E.R.; PONTES, F.M. PARIS, E.C.; RANGEL, JH.; LEE, E.; LONGO E. DELEGA, P.; VARELA J.A. *Applied Physics Letters*, 77 6824-6827, 2000.
- 70-LEITE, E.R.; PONTES, F.M.; PONTES, F.M.; LONGO, E.; PASKOCIMAS, C.A.; LEE, E VARELA, J.A.; PIZANI, P.S.; *Advance Materials Optical Eletronics*, 10, 235-238, 2000.

---

71-SILVA, Z.R.; FERNADNES, J.D.G.; MELO, D.M A; ALVES JR, C.; C.; LEITE,E.R.; LONGO,E.; *Materials Letters*, 3560, 232-237, 2002.

72-PONTES, F.M.; LONGO, E.; LEITE,E.R.; E.J.H.;VARELA,J.A .; PIZANI, P.S.; CAMPOS, C.E.M.; LANCIOTTI, F.; MASTELLARO, V.; PINHEIRO, C.D.; *Materials Chemistry and Physics*, 9425, 1-5, 2002.

73-PIZANI, P.S.; LEITE. E.R.; PONTES, F.M. PARIS, E.C.; RANGEL, JH.; LEE, E.; LONGO E. DELEGA,P.; VARELA J.A. *Applied Physics Letters*, 77,6824-6827, 2000.

74-SILVA, Z.R.; FERNADNES, J.D.G.; MELO, D.M A; ALVES JR, C.; C.; LEITE,E.R.; LONGO,E.; *Materials Letters*, 3560, 232-237, 2002.

75-LEITE, E.R.; PONTES, F.M.; PONTES, F.M.; LONGO,E.; PASKOCIMAS,C.A; LEE, E VARELA,J.A; PIZANI, P.S.; *Advance Materials Optical Eletronics*, 10, 235-238, 2000.

76-RESENDE S.M.; *A Física de Materials e Dispositivos Eletrônicos*. Recife: Universitária da UFPE, 1996.

77-BARROS, F.S. *Ciência hoje*, 1 50-55, 1982.

78-DE LUCA, J.A *Jouranl Chemical Education*, 57, 541-546, 1980.

79-CALLISTER W.D.JR. *Ciências e Engenharia de Materials Uma Introdução*. 5 ed. Rio de Janeiro: LTD-Livros técnicos e científicos editora, 2002.

80- Nassau, K. *The Physics and Chemistry of Color*, 1983.

81-Goldberg, P. -*Luminescence Of Inorganic Solids*. New York, Academic Press Inc., 1966.

82-Skoog, D. e Leary, J. J. *Principles of Intrumental Analysis*-Saunders Colleg Publishing, 1992.

83-Lumb, M. D.-*Luminescence Spectroscopy*-Academic Press Inc.,1978.

84-Rack, P. D & Holloway, P. H.-*The Structure, Device Physics na Material Properties Of Thin Film Electroluminescent Displays*-Materials Science Engnnier, 1998.

85-Smart, L. Moore, E.-*Química Del Estado sólido*, 1992.

- 86-Shriver, D. F.; Atkins, P. W. e Langford, C. H. *Inorganic Chemistry*. 2 ed, Oxford University Press, New York, 1994.
- 87-Sweenor, E. D., Leary, S. K., Foutz, B. E.-On Definin the Optical Gap of na Aomorphous Semicoductor: na Empirical Calibration for case Of hydrogenated Amorphous Silicon. *Solid State Commun.*, 110, 281, 1999.
- 88-Stevens, K. T., Giles, N.C., Halliburton, L.E.-Photoluminescence and micro Raman Studies of as-Grow na High Temperature-annealed  $\text{KTiOPO}_4$ . *Appl Phys Lett*, 96, 035707, 1996.
- 89-Macke A. J. H.-Luminescence in the System  $\text{Mg}_4\text{Ta}_{2-x}\text{Nb}_x\text{O}_9$ - *Journal of Solid State*, 19, 221, 1976.
- 90-Srivastava, M. A, Ackerman, J. F.-On the Luminescence of  $\text{Ba}_5\text{M}_4\text{O}_{15}$  (M=  $\text{Ta}^{+5}$ ,  $\text{Nb}^{+5}$ ). *J. Solid State Chem.*,134, 187, 1997.
- 91-Vieira, Luciana da Gama Fernades-Estudo e Caracterização da Síntese do Espinélio  $\text{Zn}_7\text{Sb}_2\text{O}_{12}$  dopado co Níquel pelo Método Pechini- Tese de Doutorado, 101p.- Programa de Pós Graduação em Química, Universidade Federal de São Carlos.
- 92-Blasse, G. & Grabmaier, B. C.-*Luminescent Materials*- Springer-Verlag, 1994.
- 93-Paris, Elaine Cristina - Estudo de Pós Cerâmicos de  $\text{PbTiO}_3$  Utilizando-se o Método dos Precursores Poliméricos- Dissertação de Mestrado, 101p.- Programa de Pós Graduação em Química, Universidade Federal de São Carlos.
- 94-CULLITY, B. D. *Elements of X- Ray Diffraction*. California: Aaason-Wesley, 1978.
- 95- Young, A. R, Larson, A. C, Paiva-Santos, C. O. , *User's guide to program DBWS-9807a for Rietveld Analysis Of X-Ray and Neutron Powder Diffraction Patterns*. R. School of Physics, Georgia Institute of Techonology. Atlana, Georgia (1999).
- 96- Paiva-Santos, C. O, Gouveia, H, Las, W. C, Varela, J. A, *Materials Structure*, 6, 111, 1999.
- 97-BRUNAUER, S.; EMMETT, P. H. & TELLER, E. “ Adsorptin of gases multi molecular layer”, *J. Am. Chem. Soc.*, 60: 309, 1938.

- 98-SANTILLE, V. C. & PULCINELLI, S. H. “Análise da textura de materiais cerâmicos a partir de isotermas de adsorção de gases”, *Cerâmica*, 39: 11, 1993.
- 99-DUVAL.C., *Inorganic Thermogravimetric Analysis*, 2<sup>nd</sup> edition, Amsterdam-London, New York (1963).
- 100-FARAN. O AND VOLTERRA. V.; *Physica .C*, 255, 329-334. (1995).
- 101-ROELOFSEN, F.N., PETERSON, R.C. Structural Variation in Nickel Aluminate Spinel (NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>). *Amer. Mineral.*, 77, 522-528, 1992.
- 102-SHIRIVER, D. F.; ATKINS, P.W. & LANGFORD, C. H. *Inorganic Chemistry*, 2<sup>a</sup> ed., oxford, oxford University Press, P. 762-765, 1994.
- 103-NAVOSTRY, A . &KLEPPA, O . J. “The thermodynamics of cation distributions in simple spinels”, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 29:2701, 1967.
- 104-LAINE, R. M. *Nanoparticles for Photonic Applications*. [S1], 2001.
- 105-SANTILLI, C. V., PULCINELLI, S. H. “Análise da textura de materiais cerâmicos a partir das isotermas de adsorção de gases”. *Cerâmica*, 39 (259):11, 1993.
- 106-Weber, I.T.; Comunicação Interna, LIEC-CMDMC, UFSCar, São Carlos, (2001).
- 107-SAMPATH, S.K.E. CORDARO, J.F., “Optical properties of zinc aluminate zinc gallate and zinz aluminogalalte spinels”, *J.Am.Ceram. Soc.*, 81,3,649, 1998.
- 108-JUDD, D., and G. Wyszecki, *Color in Business, Science and Industry*, John Wiley & Sons, New york, 1975.
- 109-BAMBORD, C. R. The application of the ligand field theory to coloured glasses. *Phys. Chem. Glasses*, v.3, p. 189-202, 1962.
- 110- PONTES, F. M, PINHEIRO, C. D, LONGO, E, LEITE, E. R, LAZARO, S.R, VARELA, J.A, PIZANI, P. S, BOSCHI, T. M, LANCIOTTI, F, “The role of network modifiers in the creation of photoluminescence in CaTiO<sub>3</sub>”, *J.Mat. Chem*, 78, 227,2002.

---

111- HUSHUR. A , HYEON, J. K AND KOJIMA, S, “Raman Scattering study of A- and B-site substitutions in ferroelectric  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ , J. of the Korean and Physical Society, V.41, 5: 763, 2002.

112-WOOD, D. L AND TAUC J. Weak absorption tails in amorphous semiconductors. Phys Ver, 5: 3144, 1972.

113- PISANI , C., *J. Mol. Struct. (Theochem)* 463, 125,1999.

114- Saunders, V. R, Dovesi, R, Roetti, Causa, M, Harrison, N. M, Orlando, R, Zicovich-Wilson, C. M, CRYSTAL98 User's Manual University of Torino, Torino, 1998.

115-A. D. Becke, J. Chem. Phys. **98** (1993) 5648.

116-C. Lee, R. G. Yang, R. G. Parr, Phys. Rev. B37 (1988) 785.

117-[http://www.crystal.unito.it/basis sets/ptable.html](http://www.crystal.unito.it/basis%20sets/ptable.html)

118-A. KOJALJ, J. MOL. GRAPH. MODEL. 17, 176, 1999.