

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DO COMPÓSITO Co-ZnO

E.A.Brocchi¹, M.S.S.Gonçalves¹, M.C.Medeiros¹

¹ – Departamento de Ciência dos Materiais e Metalurgia – Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.
Rua Marquês de São Vicente, 225 Gávea. CEP 22453-900 - Rio de Janeiro-RJ
E-mail: ebrocchi@demm.puc-rio.br, marilia-medeiros@uol.com.br

RESUMO

O trabalho aborda a elaboração do compósito Co-ZnO por redução preferencial com hidrogênio. Inicialmente foi desenvolvida uma avaliação termodinâmica das principais reações para o processo tais como, a pirólise dos nitratos de cobalto e de zinco, responsável pela obtenção dos respectivos óxidos, e a redução destes pelo hidrogênio. O estudo experimental foi realizado de forma a se avaliar o efeito de variáveis importantes (temperatura e pressão parcial do gás reagente) sobre a cinética das reações de redução. Observou-se a viabilidade de se estabelecer condições onde ocorresse a redução preferencial do óxido de cobalto em relação ao óxido de zinco. Como exemplo pode-se mencionar que na faixa de temperatura de realização dos experimentos de redução do óxido de cobalto (590K – 790K), foram obtidas conversões entre 20 e 80%, dentro de um intervalo de tempo compreendido entre 1 e 15 minutos, utilizando um fluxo de hidrogênio de 0,18L/min. Por sua vez, o compósito pode ser obtido em ensaio realizado na temperatura de 590K pelo tempo de 30 minutos mantido o mesmo fluxo. As caracterizações dos materiais obtidos foram realizados por difração de raios X, microscopia eletrônica de varredura/EDS e microscopia eletrônica de transmissão, sendo possível identificar óxidos relativamente puros e o compósito Co-ZnO bastante homogêneo e constituído por partículas na escala nanométrica, características estas, desejáveis para materiais desta natureza.

PALAVRAS-CHAVE: redução com hidrogênio, Co-ZnO, caracterização, nanocompósito.

1. INTRODUÇÃO

Os compósitos caracterizam-se por combinar propriedades de distintos materiais. Podem ser constituídos por dois ou mais componentes, onde cada um individualmente contribui para a característica final do produto desejado. Podem ser citados como exemplos, os compósitos com matriz metálica e os com matriz cerâmica, sendo que este último tem disperso em sua composição, geralmente, um metal de transição e apresenta aplicações intensas na indústria eletrônica (Jimenez-Gonzalez, 1997; Modine, 1998; Puchert., 1996). Os compósitos podem ser elaborados pelos mais diversos métodos, tais como, precipitação, implantação, deposição química de vapores (Hartmann, 1996; Joseph, 1999).

Então, o presente trabalho é dedicado ao estudo da obtenção e caracterização do compósito (Co-ZnO) que apresenta interesse no segmento dos varistores. Também, de maneira a atender as expectativas micro/nano estruturais do compósito, o processo está baseado na preparação de um precursor, constituído dos óxidos de Co e Zn na forma de solução sólida, seguida de uma redução preferencial do cobalto com hidrogênio.

Os objetivos do trabalho estão canalizados para uma abordagem termodinâmica (teórica) das principais reações do processo (obtenção dos óxidos de Co e Zn a partir da dissociação dos respectivos nitratos e redução dos óxidos com hidrogênio) assim como para um estudo cinético (experimental) da etapa de redução. Os materiais obtidos experimentalmente (óxidos, óxidos co-precipitados, metal e compósito) foram caracterizados por diferentes métodos, tendo em vista uma avaliação do processo proposto, através de uma apreciação de suas características mais marcantes, inclusive nanoestruturais.

2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

Os nitratos de cobalto e zinco ao serem submetidos a temperaturas relativamente baixas podem apresentar níveis de dissociação decorrentes das seguintes reações:



A Figura 1 ilustra a variação da energia livre das dissociações citadas com a temperatura.

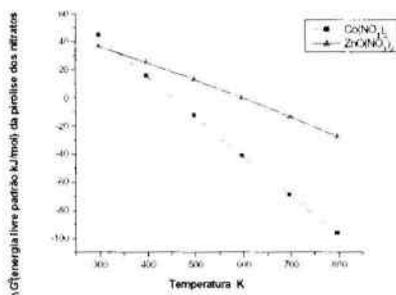


Figura 1 – ΔG° (variação de energia livre padrão da pirólise dos nitratos) versus temperatura (K).

Observa-se que já a partir de 400K seria possível identificar níveis razoáveis de dissociação do nitrato de Co para sistemas reacionais abertos ao passo que o nitrato de Zn exige temperaturas superiores e da ordem de 600K.

Por sua vez, a viabilidade termodinâmica das reações de redução dos óxidos de Co e Zn pelo hidrogênio pode ser realizada através de um diagrama do tipo predominância, como ilustrado na Figura 2, o qual apresenta as fases estáveis em função das variáveis temperatura e percentual de %H₂ em uma mistura com água. Naturalmente, as curvas representam a situação de equilíbrio para as seguintes reações, considerando a pressão total igual a 1atm.

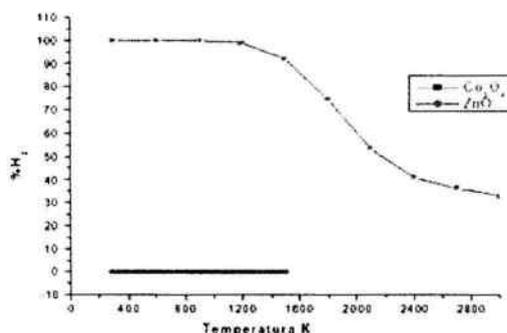
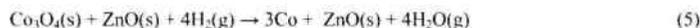


Figura 2 – Pressão parcial de H₂ versus temperatura (K).

Pode-se perceber que, termodinamicamente, pressões parciais mínimas de H₂ são suficientes para reduzir o Co₃O₄ para Co. No entanto, pressões parciais inferiores a algo próximo de 100% só são viáveis para a redução do ZnO a partir de 1200K. Desta forma, experimentos entre 600K e 800K, intervalo utilizado neste trabalho, permitiriam a obtenção do cobalto metálico, sem que o ZnO viesse a ser reduzido. Ou seja, a estabilidade do ZnO é mantida e a redução do Co₃O₄ pelo H₂ torna-se preferencial.

Tais fatos permitem prever a viabilidade de obtenção do composto Co-ZnO através da reação global representada a seguir. Considerando ainda que os óxidos podem ser obtidos através de uma co-precipitação, é possível ter-se um alto grau de dispersão entre as fases Co e ZnO, tornando o material obtido muito homogêneo.



3. METODOLOGIA EXPERIMENTAL

Nitratos de cobalto e de zinco isolados ou misturados em proporção apropriada foram dissolvidos em uma quantidade mínima de água deionizada e submetidos a uma elevação de temperatura por cerca de 40 minutos, período ao longo do qual se observava um desprendimento gasoso de coloração marrom, sugestivo de dióxido de nitrogênio, além de vapor d'água.

Amostras do material sólido obtido foram submetidas à redução sob uma atmosfera contendo hidrogênio gasoso. Os efeitos da temperatura (590 a 790K) e da pressão parcial de hidrogênio (0,1 a 1,0) foram estudados no que tange a redução do óxido de cobalto, sob um fluxo de hidrogênio mantido em 0,18L/min. As reações de redução foram realizadas com a colocação de amostras de peso conhecido, acondicionadas em navículas de alumina e posicionadas no interior de um reator tubular. Depois de determinados tempos de reação, as navículas eram resfriadas sob atmosfera inerte e as conversões calculadas a partir das diferenças mássicas. Ensaios desta natureza também foram realizados com o óxido de zinco e com os óxidos co-precipitados, nestes casos, em condições definidas.

Os óxidos obtidos a partir da pirólise dos nitratos foram analisados por difração de raio X e o composto produzido, a partir da redução dos óxidos co-precipitados, foi caracterizado, não apenas por essa técnica mas, também, por microscopia eletrônica de varredura/EDS e de transmissão.

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

No tocante a dissociação dos nitratos de cobalto e zinco, conforme observado teoricamente (Figura 1), a pirólise dos mesmos tem ocorrência termodinâmica favorecida e a caracterização, por difração de raios X, do produto obtido por co-precipitação, apresentada na Figura 3, de fato indica a presença de ambos os óxidos.

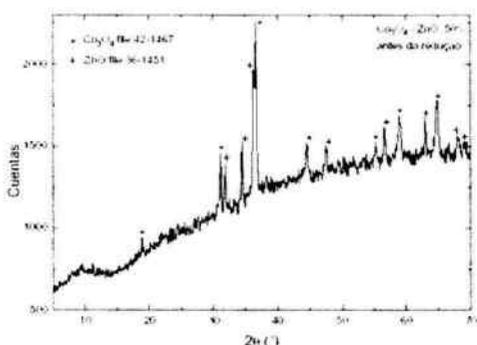


Figura 3 – Difratograma dos óxidos co-precipitados de Co_3O_4 e ZnO

No difratograma da amostra gerada, apresentado na Figura 3, pode-se distinguir os picos relativos às fases de Co_3O_4 (JCPDS N° 42-1467) e ZnO (N° 36-1451).

Visando nortear as condições de obtenção do composto Co-ZnO, realizou-se um estudo individualizado do comportamento dos óxidos de cobalto e de zinco frente à ação do hidrogênio. Dessa forma, em se tratando de uma reação do tipo gás-sólido, foram apreciados os efeitos de algumas variáveis experimentais sobre os níveis de conversão dos óxidos, tais como a temperatura e a pressão parcial de hidrogênio.

O efeito da temperatura sobre a cinética da redução do Co_3O_4 foi avaliado na faixa de 590K a 790K. Inicialmente foram obtidos os percentuais de conversão ao longo do tempo, conforme a representação gráfica desses resultados apresentada na Figura 4.

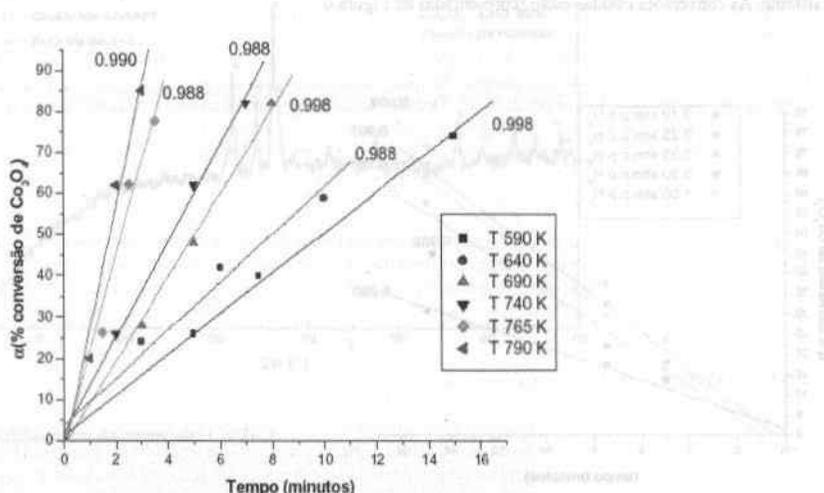


Figura 4 – Conversão de Co_3O_4 versus tempo (minutos).

Observa-se que em todas as temperaturas ensaiadas, a conversão é proporcional ao tempo de reação ($\alpha(\%) = kt$). Da mesma forma, o incremento da temperatura é responsável por maiores conversões. A partir das inclinações das retas da Figura 4, os valores de k para as diferentes temperaturas são obtidos. Em seguida, é aplicada a equação de Arrhenius ($k = A \cdot e^{-E_a/RT}$) obtendo-se o gráfico $\ln k$ versus $1/T$ (Figura 5).

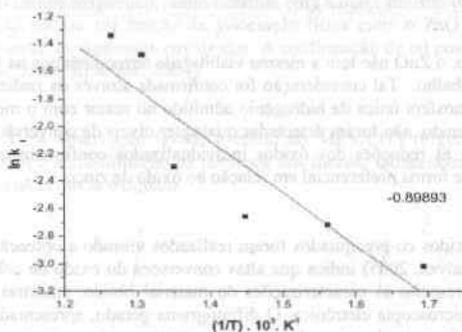


Figura 5 – $\ln k$ versus $1/T$ (K)

A Figura 5 ilustra o efeito da temperatura sobre a constante cinética da redução do Co_3O_4 , onde se observa o traçado de uma reta com coeficiente de correlação igual a 0,89 e ao mesmo tempo, representativa de uma energia de ativação aparente da ordem de 33 kJ/mol.

Como foi observado na Figura 4, a reação de redução ocorre em tempos relativamente curtos e a velocidade de conversão é sensível ao aumento da temperatura. Assim sendo, para os ensaios subsequentes de avaliação da pressão parcial, optou-se pela temperatura de 590K, onde os tempos de conversão são relativamente maiores, possibilitando melhor controle operacional. As reduções foram efetuadas sob diferentes pressões parciais impostas ao sistema. As conversões obtidas estão representadas na Figura 6.

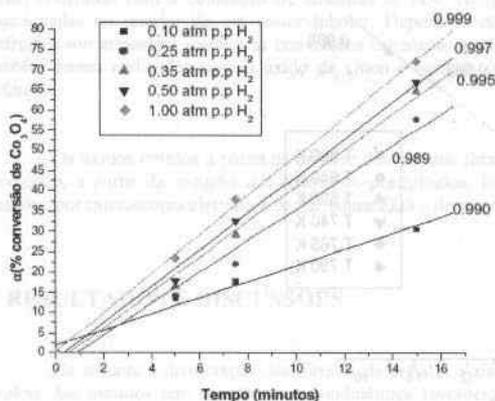


Figura 6 - Efeito da pressão parcial de hidrogênio sobre a redução do Co_3O_4 .

Com relação às diluições, essas foram realizadas com os seguintes percentuais: 10, 25, 35 e 50%. Deve-se ressaltar que nesses percentuais foi possível manter o mesmo fluxo em relação ao hidrogênio (0,18L/min.). Verificou-se, outrossim, que à medida que se aumenta a pressão parcial do gás redutor, aumenta a taxa de conversão do óxido de cobalto, valores esses que permitem induzir que altas conversões podem ser obtidas mesmo para atmosferas redutoras diluídas em tempos relativamente curtos.

Como observado na Figura 2, e já comentado, o ZnO não tem a mesma viabilidade termodinâmica na faixa de temperatura dos experimentos realizados neste trabalho. Tal consideração foi confirmada através da realização de três ensaios na temperatura de 590K, sob uma atmosfera única de hidrogênio admitido no reator com o mesmo fluxo, por um tempo de 15 minutos. Conforme o esperado, não foram detectadas quaisquer níveis de conversão nos três ensaios mencionados. Portanto, o estudo sobre as reduções dos óxidos individualizados confirmam que a redução do óxido de cobalto pode ser implementada de forma preferencial em relação ao óxido de zinco.

Assim sendo, ensaios de redução com os óxidos co-precipitados foram realizados visando a obtenção do composto Co-ZnO. Um ensaio típico a 590K (Gonçalves, 2005) indica que altas conversões do óxido de cobalto são obtidas em cerca de 30 minutos. No que diz respeito às caracterizações do material obtido, amostras dos mesmos foram submetidas à difração de raios-X e microscopia eletrônica. O difratograma gerado, apresentado na Figura 7, indica claramente a presença da fase ZnO, notando-se ainda que os respectivos picos permanecem praticamente inalterados em relação à Figura 3. Por outro lado, como era de se esperar, os picos indicativos do Co_3O_4 sofreram uma sensível alteração, embora ainda possam ser reconhecidos como se apresentam na Figura 3. Tal fato reforça a previsão quanto à ocorrência da redução do óxido de cobalto pelo hidrogênio e, ao mesmo tempo,

confere algumas particularidades ao sistema em questão. Dentre estas, pode-se citar que, possivelmente, o cobalto metálico se constitui a partir de cristaltitos muito diminutos, ou que a detecção das suas raías não foi possível por razões operacionais do equipamento. De fato, a forma crescente do difratograma indica uma forte fluorescência da amostra, agravada com a presença do cobalto metálico e, portanto, merecedora de uma apreciação complementar em outras condições de análise, tal como uma modificação no comprimento de onda da irradiação imposta à amostra pelo equipamento de DRX. Desta forma, pode-se dizer que as caracterizações por DRX não são conclusivas.

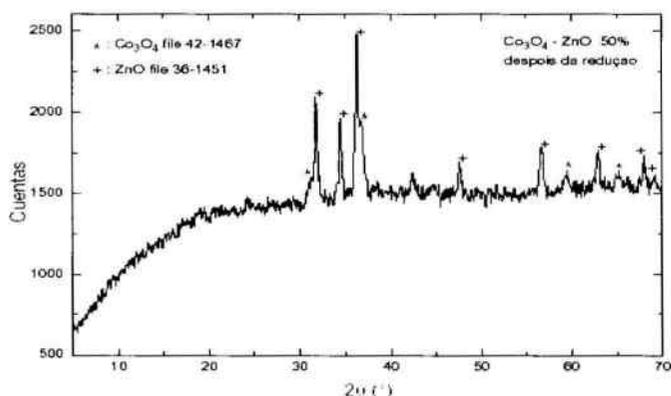


Figura 7 – Difratograma do composto Co-ZnO.

Neste sentido, foi realizado um ensaio complementar, tendo como objetivo uma apreciação alternativa deste material. Utilizando-se da metodologia anteriormente descrita para as reduções, duas navículas foram carregadas, uma contendo óxido de cobalto e a outra a mistura dos óxidos co-formados de cobalto e de zinco. Essa experiência foi realizada na temperatura de 690K, fluxo de H_2 de 0,18L/min., por um tempo de 20 minutos. Então, sob as mesmas condições experimentais, constatou-se a redução do óxido de cobalto isolado, bem como aquele contido na mistura. De fato, o cobalto metálico foi obtido e pode-se comprovar facilmente a sua presença devido a sua marcante característica que é o ferromagnetismo. Com o auxílio de um ímã permanente foi confirmado o seu comportamento frente a um campo magnético. Por outro lado, o composto obtido a partir da mistura dos óxidos, embora apresentasse a diferença mássica correspondente à redução do óxido de cobalto, não se mostrou sensível frente ao campo magnético, como ocorrido com a outra amostra (Co). Tais fatos permitem supor que o composto se forma não apenas em função da associação física entre o ZnO e o Co mas, também, a partir de uma interação química entre os elementos envolvidos. A confirmação de tal possibilidade pode ser constatada em outros trabalhos (Jedrecy, 2004; Kolesnik, 2004).

Uma observação levada a efeito no MEV/EDS (Figura 8) indica a existência de um material poroso, homogêneo e a confirmação da presença dos metais, independente das suas associações, visto que o equipamento utilizado não detecta oxigênio.

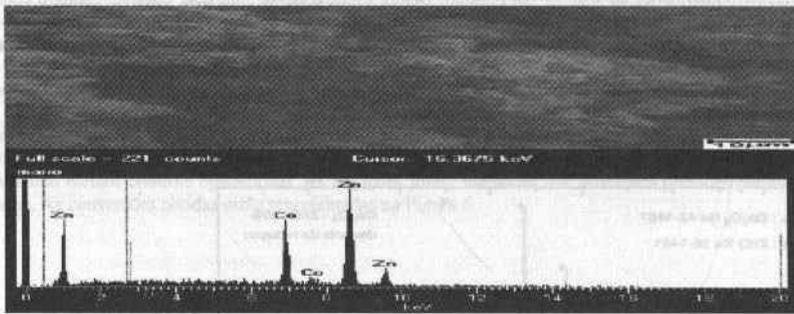


Figura 8 – Caracterização MEV/EDS.

Com o intuito de dar maior consistência às caracterizações, foram realizadas outras investigações, com o auxílio do MET. As amostras do pó sintetizado foram acolhidas numa grade de cobre sustentada num filme de carbono e observadas no microscópio de transmissão eletrônica sob tensão de aceleração de 200 kV. Nestas condições, pode-se perceber a distribuição homogênea de partículas de tamanho médio de 30nm, assim como, foi identificado que as mesmas apresentam composição nominal $ZnO_{0,9}Co_{0,1}$.

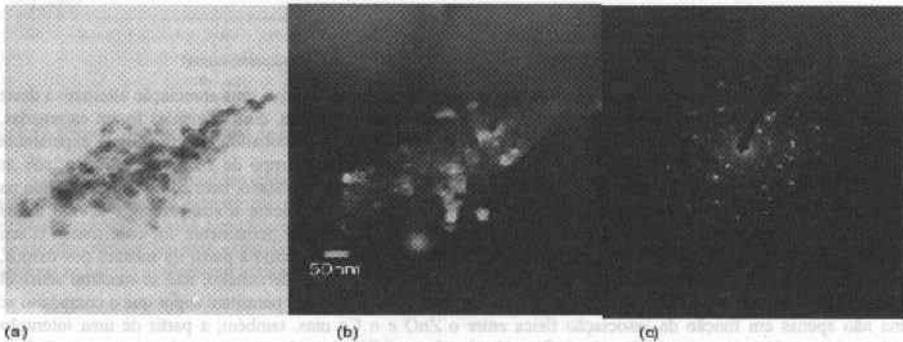


Figura 10 - Par campo claro(a) e campo escuro (b) de um aglomerado de partículas de Co-ZnO, com uma dispersão bastante homogênea de tamanho médio de aproximadamente 30nm e sua correspondente figura de difração em área selecionada (c).

5. CONCLUSÕES

Conforme previsto termodinamicamente, as dissociações dos nitratos de cobalto e de zinco ocorreram satisfatoriamente em temperaturas relativamente baixas, ou seja, da ordem de 500-600K. Nestas condições foram obtidos os óxidos individualmente, assim como o composto constituído de ambos (co-precipitados).

As reduções dos óxidos foram levadas a efeito utilizando hidrogênio como gás redutor. Para o caso do óxido de cobalto, observou-se que a partir de um fluxo da ordem de 0,18 L/min as conversões não são incrementadas, indicando a possibilidade da não interferência da camada limite nas taxas obtidas.

Foi confirmado experimentalmente que a redução do óxido de cobalto pelo hidrogênio é viável na faixa de temperatura de 590-790K e que, conforme o esperado, as conversões aumentam com o acréscimo da temperatura. O efeito da temperatura na redução do óxido de cobalto foi apreciado quantitativamente por intermédio de um gráfico representativo da conversão versus tempo, obtendo-se valores de energia de ativação aparente da ordem de 33 kJ/mol. Tal fato indica que o sistema reacional não se caracteriza por limitações acentuadas de ordem física (difusionais) sendo, portanto, mais dependentes da etapa associada com a reação química. Em termos práticos, observa-se que níveis de redução do óxido de cobalto da ordem de 100% podem ser obtidos, por exemplo, para experimentos realizados a 690K por 20 minutos, utilizando-se uma atmosfera com 100% de H₂.

Baseado em uma avaliação termodinâmica, os experimentos voltados para a redução do óxido de zinco foram conduzidos, deliberadamente, em condições não favoráveis para a sua ocorrência. Os resultados experimentais confirmam este fato, viabilizando a obtenção do composto Co-ZnO, através da implementação de uma redução preferencial.

Os resultados experimentais relativos à redução dos óxidos co-precipitados confirmam a viabilidade de obtenção do composto Co-ZnO. Por exemplo, um ensaio conduzido com hidrogênio sem diluição à 590K e 30 minutos implica em altos níveis de redução do óxido de cobalto.

Diversas técnicas de caracterização foram implementadas para identificação de alguns dos produtos obtidos. As presenças dos óxidos de cobalto e de zinco, decorrentes da pirólise dos nitratos, foram confirmadas por difração de raios-X e microscopia eletrônica, assim como, a existência de partículas nano-estruturadas de um composto ZnO_{0,99}Co_{0,1}. O composto obtido apresentou-se bastante homogêneo, característica esta, desejável para materiais desta natureza. Estudos complementares devem ser conduzidos tanto no sentido de uma caracterização mais detalhada como no que diz respeito à influência de uma eventual sinterização sobre a micro/nano-estrutura do composto obtido.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Gonçalves, M. S. S., Aspectos da Síntese por Redução Preferencial e Caracterização do Nano-Compósito Co-ZnO, Dissertação de Mestrado, DCMM/CTC/PUC-Rio, 2005.
- Hartmann A., Puchert M.K., Lamb R.N., Surf. Interface Anal., 1996, vol. 24, pp.671.
- Jedrecy N., Bardeleben H.J., Zheng J. L., Electron paramagnetic resonance study of ZnO_{1-x}Co_xO: A predict high temperature ferromagnetic semiconductor, Physical Review B69, 2004.
- Jimenez-Gonzalez A.E., J. Solid State Chem., 1997, vol.128, pp.176.
- Joseph M., Tabata H., Kawai T., Appl. Phys. Lett., 1999, vol. 74, pp.2534.
- Kolesnik S.D., Dabrowski B. and Mais J., Structural and magnetic properties of transition metal substituted ZnO, Journal of Applied Physics vol. 95, number 5, march 2004.
- Modine F.A., Hyatt H. M., New Varistor Material, J. Appl. Phys., 1998, vol. 64 pp.4229-32.
- Puchert M.K., Hartmann A., Lamb R.N., Martin J.W., J. Mater. Res., 1996, vol.11, pp.2463.