



Universidade Federal do Oeste do Pará
Instituto de Engenharia e Geociências
Programa Ciência e Tecnologia
Bacharelado Interdisciplinar

Allan Silva Azevedo

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL DO COMPOSTO
 AMn_2O_4 (A = Ni, Co e Zn)

Santarém - PA

2017

Allan Silva Azevedo

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL DO COMPOSTO
AMn₂O₄ (A = Ni, Co e Zn)**



Monografia apresentada como requisito parcial para obtenção do título de Bacharel Interdisciplinar em Ciência e Tecnologia, do Programa Ciência e Tecnologia, do Instituto de Engenharia e Geociências, da Universidade Federal do Oeste do Pará. Área de concentração: Ciência dos Materiais.

Orientador: Prof. Dr. Alex Junior de Freitas Cabral

Santarém - PA

2017

*Dedico este trabalho a toda minha família, em especial aos meus pais,
aos meus amigos e a todos aqueles que o usarão como fonte
de pesquisa para a aquisição de novos conhecimentos.*

AGRADECIMENTOS

A toda minha família por terem oferecido todo o suporte para que eu alcançasse este objetivo, em especial a minha mãe e ao meu pai.

Ao meu orientador Prof. Dr. Alex Junior de Freitas Cabral pela oportunidade que ele me deu para desenvolver este trabalho, orientação, empenho, aprendizado, paciência, companheirismo e por ter proporcionado um excelente ambiente de trabalho.

Ao Prof. Dr. Bruno Figueira por ter dado todo o apoio necessário para que o processo experimental transcorresse da melhor forma possível. Além do apoio moral, companheirismo, incentivo e aprendizado proporcionados nos momentos em que estive no laboratório.

Ao Prof. Dr. Manoel Roberval pelo suporte oferecido ao laboratório.

Ao meus amigos do “peito”, Túlio Pereira e Endrew Barreto por terem me ajudado com o LaTeX e por estarem sempre ao meu lado na minha jornada acadêmica.

Ao grupo do laboratório: Irlana do Mar, Soraya Oliveira, Emanuelle Bentes, Thayna Azevedo, Amanda Carvalho, Renata, Dayane Rezende, Amanda ”má”rs, Eliude e Adrielle (a técnica), pelas conversas (umas sérias outras não rs), brincadeiras, sorrisos e companhia no período em que estive no laboratório, em especial a Irlana do Mar que apoiou na execução dos procedimentos experimentais.

Por fim, agradeço a todos que colaboraram de forma direta ou indireta com a elaboração deste trabalho.

A sabedoria comunica a vida a seus filhos
e acolhe os que a procuram.
Bíblia Sagrada. Eclo 4,12

RESUMO

Compostos óxidos com a estrutura do tipo espinélio apresentam uma gama de propriedades físicas e, conseqüentemente, as mais diversas aplicações práticas. Nesses óxidos, íons de diferentes estados de oxidação estão presentes tanto em sítios tetraédricos quanto em sítios octaédricos. Suas propriedades físicas dependem da natureza dos íons metálicos e também da distribuição desses íons nos sítios cristalográficos. Dentre esses materiais, os óxidos espinélios AMn_2O_4 ($A = Ni, Zn$ e Co) têm evocado grande interesse por apresentarem na sua estrutura íons Mn em diferentes estados de valência, os quais exercem um efeito substancial nas propriedades físicas desses materiais. Neste trabalho, compostos óxidos AMn_2O_4 ($A = Ni, Zn$ e Co) foram produzidos através de um método sol-gel aquoso, utilizando o manitol como agente geleificante. A difração de raios X (DRX) foi utilizada para monitorar a formação dos compostos e identificar as estruturas cristalográficas dos materiais produzidos. Os padrões de DRX experimentais foram tratados no software X'Pert High Score Plus[®]. Os resultados mostraram que para a rota de síntese empregada, o composto $NiMn_2O_4$ foi obtido na temperatura de 900 °C. Após essa temperatura observou-se a decomposição do material, onde o Mn sofreu uma segregação, levando à formação de Mn_3O_4 , em 950 °C. A fase do composto $CoMn_2O_4$ foi identificada na faixa de temperatura de 850 a 950 °C, sem fases secundárias. Não foi possível obter o composto $ZnMn_2O_4$ em fase única, nas temperaturas de calcinação adotadas.

Palavras-chave: Óxidos Espinélios. Sol-Gel. Manitol. Difração de Raios X.

ABSTRACT

Oxide compounds with a spinel-type structure show a range of physical properties and have many practical applications. In these oxides, ions of different oxidation states occupy both tetrahedral and octahedral sites. Their physical properties depend on the nature of ions as well as the distribution of these ions in the crystallographic sites. Among these materials, spinel oxides AMn_2O_4 ($A = Ni, Zn, \text{ and } Co$) have attracted very attention due to Mn ions present different valence states in the structure of oxides. Mn cations influence strongly on the physical properties of these oxide materials. In this work, oxide compounds AMn_2O_4 ($A = Ni, Zn, \text{ and } Co$) were produced by an aqueous sol-gel method using manitol as a gelling agent. X-ray diffraction (XRD) was used to monitor the formation of compounds and identify crystalline structures of the produced materials. The experimental XRD patterns were treated by X'Pert High Score Plus[®] software. Results showed that the $NiMn_2O_4$ compound was obtained at $900^\circ C$. After this temperature was observed the decomposition of material, where Mn undergoes a segregation, taking the formation of the Mn_3O_4 phase at $950^\circ C$. The $CoMn_2O_4$ was formed in the temperature range $850 - 950^\circ C$ without secondary phases. It was not possible to obtain single-phase $ZnMn_2O_4$ compound in the range of calcination temperatures used.

Keywords: Spinel Oxides. Sol-Gel. Mannitol. X-ray Diffraction.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Estrutura espinélio.	12
Figura 2 - Posições para os orbitais atômicos d dentro de uma cela unitária.	14
Figura 3 - Esquema ilustrativo do processo de gelatinização.	16
Figura 4 - Esquema da difração de raios X em um cristal.	18
Figura 5 - Geometria parafocal Bragg-Brentano de um difratômetro de raios X.	18
Figura 6 - Fluxograma de preparação das amostras.	22
Figura 7 - Difratogramas da amostra NM01 obtidos em 400, 500, 600 e 700 °C por 2 h.	24
Figura 8 - Difratogramas da amostra NM01 obtidos em 800, 850, 900 e 950 °C por 2 h.	25
Figura 9 - Difratograma da amostra NM01 em 900 °C por 2 h.	26
Figura 10 - Difratograma da amostra NM01 em 950 °C por 2 h.	26
Figura 11 - Difratogramas da amostra CM01 obtida em 800, 850, 900 e 950 °C por 2 h.	27
Figura 12 - Difratogramas da amostra ZM01 obtidos em 800, 850, 900 e 950 °C por 2 h.	29

SUMÁRIO

	INTRODUÇÃO	9
1	OBJETIVOS	11
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	12
2.1	Óxidos Espinélios AMn_2O_4 (A = Ni, Zn e Co)	12
2.2	Método de Síntese Sol-Gel	16
2.3	Difração de Raios X	17
2.3.1	Difratômetro de Raios X	18
3	METODOLOGIA	20
3.1	Síntese das Amostras	20
3.1.1	Etapas do Processo de Síntese das Amostras	20
3.2	Caracterização Estrutural por Difração de Raios X	23
3.2.1	Medidas de Difração de Raios X	23
3.2.2	Identificação de Fases Cristalinas	23
4	RESULTADOS E DISCUSSÕES	24
4.1	Amostra NM01	24
4.2	Amostra CM01	27
4.3	Amostra ZM01	28
5	CONCLUSÕES	30
	REFERÊNCIAS	31
	ANEXO A – Ficha PDF N° 01-088-0241	34
	ANEXO B – Ficha PDF N° 00-013-0162	37
	ANEXO C – Ficha PDF N° 01-077-0471	40
	ANEXO D – Ficha PDF N° 01-071-2499	44
	ANEXO E – Ficha PDF N° 01-071-0635	48

INTRODUÇÃO

Compostos óxidos com a estrutura do tipo espinélio apresentam uma gama de propriedades físicas e, conseqüentemente, as mais diversas aplicações práticas. Essa classe de óxidos vêm sendo estudada há décadas. Em 1915, esse tipo de estrutura foi determinada na fase $MgAl_2O_4$, de forma independente por Bragg e Nishikawa (BRAGG, 1915; NISHIKAWA, 1915). Após essa descoberta, a estrutura do tipo espinélio foi observada em muitos outros óxidos (XAVIER, 2006).

A combinação de elementos $3d$, como manganês, níquel, cobalto, cobre, zinco, ferro, titânio, dentre outros, na estrutura de óxidos espinélios resulta em compostos com propriedades elétricas, magnéticas ou ópticas específicas, podendo apresentar características de material isolante, semicondutor, ferroelétrico, antiferromagnético ou ferrimagnético (SCARR; SETTERINGTON, 1960).

Na estrutura dos óxidos espinélios, íons de diferentes estados de oxidação podem estar presentes tanto em sítios tetraédricos quanto em sítios octaédricos (KINGERY; BOWEN; UHLMANN, 1976). Suas propriedades físicas dependem não só da natureza dos íons metálicos, mas também da distribuição desses íons nos sítios (KALAI-SELVAN et al., 2003). Dentre esses materiais, as manganitas com estrutura do tipo espinélio, fórmula geral AMn_2O_4 , onde A = cátions metálicos divalentes (*Ni, Co, Cu, Zn, Fe e Mn*), têm evocado grande interesse por apresentarem em sua composição íons *Mn* em diferentes estados de valência ($Mn^{2+} / Mn^{3+} / Mn^{4+}$), conferindo uma grande diversidade de propriedades para esses materiais (LISBOA-FILHO et al., 2005).

A aplicação desses materiais em dispositivos depende tanto do entendimento dos mecanismos físicos fundamentais em nível quântico, quanto do processo de síntese e controle da microestrutura do material produzido. Uma vez que, a compreensão e o domínio das técnicas empregadas no preparo e processamento desses materiais provocam alterações significativas em suas propriedades eletrônicas e magnéticas e, conseqüentemente, nas suas aplicações (RAVEAU, 2005).

Compostos óxidos são produzidos por vários métodos de síntese. Um método de síntese de natureza sintética capaz de gerar óxidos a partir de soluções aquosas é o método sol-gel. Esse método é bastante atrativo, pois envolve reagentes de baixo custo e baixas temperaturas de calcinação. As soluções de partida alcançam uma boa homogeneização, proporcionando a produção de amostras homogêneas, superiores às amostras preparadas por outros métodos de síntese (COSTA, 2010).

É de conhecimento corrente na literatura que as manganitas do tipo espinélio $NiMn_2O_4$, $CoMn_2O_4$ e $ZnMn_2O_4$ apresentam um complexo comportamento estrutural e que este exerce efeito substancial em suas propriedades físicas, as quais apresentam uma forte dependência dos processos de síntese. Nesse contexto, é importante produzir

compostos óxidos por método de síntese de baixo custo, que forneça amostras em fase única estruturalmente e com alta pureza.

1 OBJETIVOS

- **Objetivo geral**

Sintetizar compostos óxidos AMn_2O_4 ($A = Ni, Zn$ e Co) através do método sol-gel aquoso, utilizando o manitol como agente geleificante.

- **Objetivos específicos**

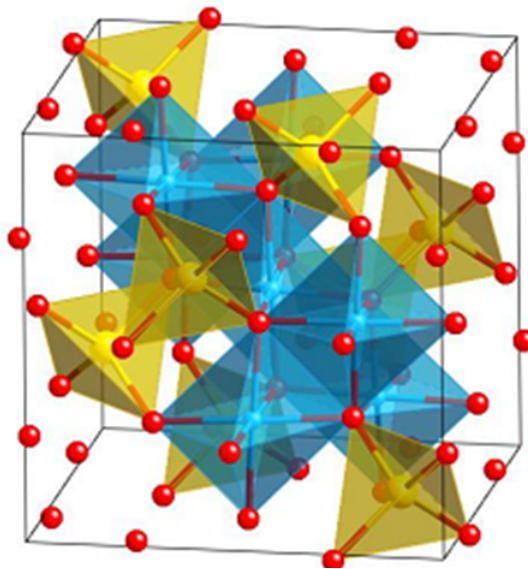
- Estudar a estrutura cristalina das amostras produzidas por difração de raios X;
- Investigar a influência da temperatura de síntese na formação dos compostos.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Óxidos Espinélios AMn_2O_4 ($A = Ni, Zn$ e Co)

Óxidos com estrutura cristalina do tipo espinélio apresentam a fórmula estrutural $(A)[B_2]O_4$, onde os parênteses representam sítios tetraédricos e os colchetes sítios octaédricos. Em muitos casos, o elemento A representa um íon de metal divalente e o elemento B representa um íon de metal trivalente. Os cátions A e B englobam uma larga variedade de elementos da tabela periódica. Na estrutura dos óxidos espinélios, os sítios tetraédricos podem ser ocupados por íons como magnésio, cobalto, ferro, níquel, manganês, zinco ou chumbo, enquanto que os sítios octaédricos podem ser ocupados por elementos como alumínio, ferro, cromo e manganês. Alguns metais de transição (por exemplo, *Fe*, *Cr* e *Mn*) podem ocupar ambos sítios cristalográficos (QU; JIAN; IVEY, 2006). Na Figura 1 pode-se observar a célula unitária de um óxido com estrutura cristalina do tipo espinélio, com seus sítios tetraédricos e octaédricos.

Figura 1 - Estrutura espinélio.



Legenda: As esferas em vermelho representam ânions de oxigênio e os poliedros em amarelo e azul representam os sítios tetraédricos e octaedros, respectivamente.

Fonte: Silva, 2016.

Podem ser distinguidos três tipos de espinélios: normal, inverso e intermediário. Nos espinélios de estrutura normal, $(A)[B_2]O_4$, um cátion do tipo A ocupa uma posição no sítio tetraédrico, com quatro oxigênios como vizinhos mais próximos, e dois cátions do tipo B ocupam posições octaédricas, com seis íons de oxigênio como vizinhos mais próximos.

Nos espinélios de estrutura invertida, um cátion do tipo B ocupa a posição tetraédrica e o cátion do tipo A ocupa uma posição octaédrica, gerando a fórmula estrutural $(B)[AB]O_4$, ou seja, os espinélios de estrutura invertida são caracterizados pela presença de cátions trivalentes nos sítios tetraédricos ou pela substituição acoplada de A^{2+} e B^{3+} nos sítios octaédricos (ASBRINK et al., 1997). Já os espinélios intermediários são representados pela fórmula $(A_{1-x}B_x)[A_xB_{2-x}]O_4$, onde x é o grau de inversão que varia de 0 (espinélio normal) à 1 (espinélio inverso) (SUGIMOTO, 1999).

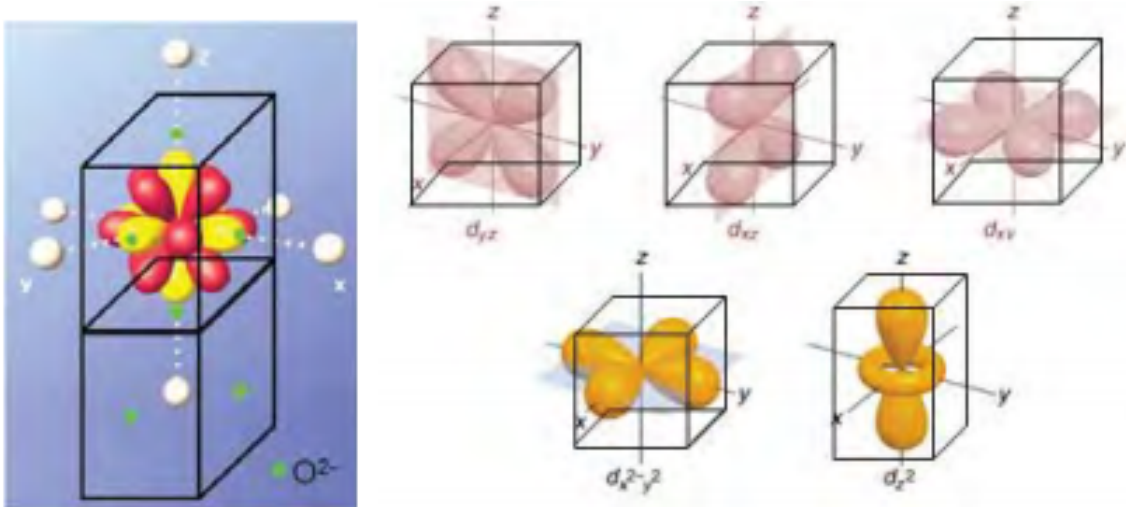
Os espinélios cristalizam-se em arranjos do tipo cúbico de face centrada (*face-centered cubic - fcc*) ou tetragonal de corpo centrado (*body-centered tetragonal - bct*), estando os ânions O^{2-} localizados nas posições não preferenciais e os cátions metálicos (A^{2+} e B^{3+}) distribuídos em posições preferenciais nos sítios tetraédricos e octaédricos das estruturas cristalinas. Aqueles compostos que adotam uma simetria cúbica apresentam grupo espacial $Fd\bar{3}m$ (ASBRINK et al., 1997), enquanto os que adotam uma simetria tetragonal o grupo espacial é $I41/amd$. Sendo que essa distorção de simetria cúbica para tetragonal é atribuída ao efeito Jahn-Teller (OHUCHI et al., 2006).

Segundo a teoria do campo cristalino, o efeito Jahn-Teller decorre da tendência dos elétrons dos cátions metálicos e dos ânions O^{2-} ocuparem posições afastadas umas das outras no sítio octaedro. A repulsão entre os elétrons do cátion metálico e dos seis ânions de oxigênio no octaedro desdobram os orbitais do átomo metálico nos níveis t_{2g} e e_g , levando a uma correspondente repulsão entre os elétrons dos orbitais do cátion metálico e do ânion oxigênio (LEE, 2003).

Quando os elétrons d do cátion metálico estão dispostos simetricamente, a repulsão sentida por todos os seis ligantes será a mesma, e a estrutura continuará sendo um octaedro perfeitamente regular. Entretanto, quando os elétrons d do cátion metálico estão dispostos assimetricamente, eles se repelem com intensidades diferentes daquelas dos elétrons dos ânions de oxigênio, ocasionando uma distorção nos octaedros (LEE, 2003).

Os orbitais e_g (d_{z^2} e $d_{x^2-y^2}$) apontam diretamente para os ânions de oxigênio, assim, o preenchimento assimétrico dos orbitais e_g faz com que alguns dos ânions de oxigênio sejam mais fortemente repelidos que outros provocando uma distorção significativa da forma octaédrica. Já os orbitais t_{2g} (d_{xy} , d_{xz} e d_{yz}) não apontam diretamente para os ânions de oxigênio, mas entre os eixos sobre os quais encontram-se os mesmos, portanto, o preenchimento assimétrico dos orbitais t_{2g} tem somente um pequeno efeito sobre a estereoquímica e a distorção provocada pelo preenchimento assimétrico destes orbitais é geralmente pequena demais para influenciar numa distorção significativa do octaedro (LEE, 2003). Posições para os orbitais atômicos d dentro de uma célula unitária são demonstradas na Figura 2.

Figura 2 - Posições para os orbitais atômicos d dentro de uma cela unitária.



Legenda: Em vermelho estão representados os orbitais e_g (d_{z^2} e $d_{x^2-y^2}$) e em amarelo os orbitais t_{2g} (d_{xy} , d_{xz} e d_{yz}).

Fonte: Manzini, 2013.

Os orbitais e_g (d_{z^2} e $d_{x^2-y^2}$) são normalmente degenerados, contudo, se estes estão assimetricamente preenchidos, este caráter degenerado é destruído e os orbitais não mais terão a mesma energia. Se o orbital d_{z^2} tiver um elétron a mais que o orbital $d_{x^2-y^2}$, os ânions de oxigênio ao se aproximarem pelas direções $+z$ e $-z$ terão maior dificuldade que os demais ligantes. Isso resultará em uma repulsão, e conseqüentemente, em uma distorção, levando a um alongamento do octaedro referente ao eixo z , denominado de distorção tetragonal. Contudo, se o elétron adicional estiver no orbital $d_{x^2-y^2}$, o alongamento ocorrerá segundo as direções x e y , estando os ânions de oxigênio que se encontram ao longo do eixo z mais próximos entre si. Conseqüentemente, haverá quatro ligações mais longas e duas mais curtas. Essa situação é equivalente a comprimir o octaedro ao longo do eixo z , sendo a distorção denominada de compressão tetragonal. Entretanto, o alongamento tetragonal é muito mais comum que a compressão tetragonal (LEE, 2003).

A combinação de óxidos metálicos, como os óxidos de manganês, níquel, cobalto, cobre, zinco, ferro, titânio, dentre outros, resulta em materiais com propriedades elétricas, magnéticas ou ópticas específicas, podendo apresentar características de isolante, semicondutor, ferroelétrico, antiferromagnético ou ferrimagnético (SCARR; SETTERINGTON, 1960). Dentre esses materiais, a classe das manganitas com estrutura do tipo espinélio de fórmula geral AMn_2O_4 , onde A = cátions metálicos divalentes (Ni , Co , Cu , Zn , Fe e Mn), têm evocado grande interesse por apresentarem em sua composição íons Mn em diferentes estados de valência (Mn^{2+} / Mn^{3+} / Mn^{4+}), conferindo uma grande diversidade de propriedades para esses materiais (LISBOA-FILHO et al., 2005).

Ferreira (2010) descreveu um estudo realizado com espinélios a base de níquel e manganês referente às suas propriedades magnéticas. Os resultados relataram a coexistência de subredes ferromagnéticas e antiferromagnéticas no composto NiMn_2O_4 abaixo da temperatura de transição magnética. Já Lisboa-Filho et al. (2005) demonstraram que no composto NiMn_2O_4 , as interações antiferromagnéticas entre as espécies Mn^{2+} e Mn^{3+} são relevantes em baixas temperaturas, enquanto em temperaturas próximas a transição magnética, as interações ferromagnéticas entre as espécies Mn^{3+} e Mn^{4+} são mais relevantes.

O óxido espinélio ZnMn_2O_4 é um material antiferromagnético em baixa temperatura, sua temperatura de Néel varia entre 200 a 250 K (CHORR et al., 1986). O antiferromagnetismo nesse material é explicado devido ao fato do íon Zn^{2+} , que ocupa os sítios com coordenação tetraedral, não ser magnético e as interações entre os íons Mn^{3+} que ocupam os sítios com coordenação octaedral, serem antiferromagnéticas.

Miyasaka et al. (2012) estudaram as propriedades magnéticas das manganitas de cobalto preparadas por um método químico aquoso. No trabalho realizado, foram analisadas duas estruturas diferentes de CoMn_2O_4 , cúbicas e tetragonais com distorção Jahn-Teller, onde foi observado que as amostras cúbicas apresentaram comportamento ferromagnético em $T = 5$ K, enquanto as amostras tetragonais com distorção Jahn-Teller exibiram comportamento antiferromagnético *canted* em $T = 5$ K. Nas amostras obtidas nesse trabalho, íons *Mn* ocuparam as posições preferenciais dos octaédros e os íons *Co* as posições preferenciais dos tetraédros. Zang e Chen (2006) evidenciaram a importância dos diferentes estados de oxidação apresentados pelos elementos *Co* e *Mn* nas repostas magnéticas do composto CoMn_2O_4 . Nesse trabalho, os autores atestaram a existência desses elementos nos estados de oxidação Co^{2+} , Co^{3+} , Co^{4+} , Mn^{2+} , Mn^{3+} e Mn^{4+} .

Courtel et al. (2011) utilizaram óxidos espinéis AMn_2O_4 ($A = \text{Ni}, \text{Zn}$ e Co) como materiais de ânodo de alta capacidade para baterias de íons de lítio. Em seu trabalho, os autores verificaram melhorias significativas no desempenho das baterias com relação a alta capacidade de descarga, retenção e estabilidade durante a alteração de volume de carga por ciclo. Sendo, o composto ZnMn_2O_4 considerado o mais promissor quando comparado ao CoMn_2O_4 , NiMn_2O_4 e outros materiais óxidos como o ZnO e o Mn_2O_3 .

As manganitas são principalmente utilizadas em termistores termicamente sensíveis, cujas características físicas levam à mudança na resistência elétrica com a variação da temperatura, devido principalmente à concentração de portadores de carga (JUNIOR, 2007). Além disso, esses materiais vêm sendo testados como catalizadores para remoção de fuligem e de NO_x provenientes do diesel (SHANGGUAN; TERAOKA; KAGAWA, 1996).

2.2 Método de Síntese Sol-Gel

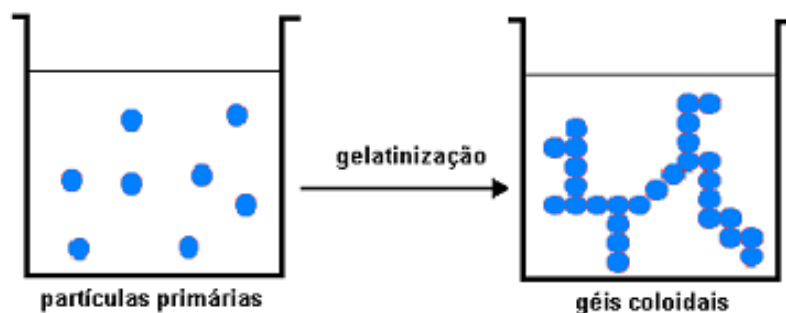
Entre os vários métodos de síntese de óxidos metálicos, o processo sol-gel chama muita atenção, pois apresenta várias vantagens em relação ao método tradicional (reação de estado sólido), que produzem, invariavelmente, amostras pouco homogêneas, com fases cristalinas secundárias, grãos “grandes” e, conseqüentemente, pouco reativos (FERREIRA, 2010).

O método de síntese sol-gel é de natureza sintética, capaz de gerar soluções de alta pureza, envolvendo reagentes que alcançam uma boa homogeneização, proporcionando a produção de amostras homogêneas, superiores às amostras preparadas por outros métodos de síntese (COSTA, 2010).

A síntese via método sol-gel é um procedimento que leva à conversão de um sol em um gel. O sol é descrito como uma suspensão de partículas coloidais, ou seja, um conjunto formado por partículas sólidas dispersas em um líquido que possuem movimento Browniano. O Gel, por sua vez, pode ser definido como um sistema semirrígido que tem um líquido como componente em sua estrutura. As partículas coloidais se caracterizam por serem densas e apresentarem dimensões que variam de (~ 1 a 1000 nm), desta forma, as forças gravitacionais são desprezíveis e as interações são dominadas por forças de curto alcance, tais como atrações de Van de Waals (ATKINS, 1994).

Em uma visão simplificada, uma síntese sol-gel de óxidos é um processo que inicia-se pela preparação de um sol, adicionando-se, posteriormente, um agente geleificante para formar uma rede tridimensional de estruturas rígidas (gel), que imobilizam a fase líquida (Figura 3) e, subsequente, deste para um composto óxido, após o tratamento térmico (SAGATTO, 2011). Esta síntese pode seguir duas rotas distintas, variando-se o líquido da suspensão. Aquelas que utilizam água como suspensão no processo devem partir de sais metálicos (tais como cloretos, nitratos e acetatos), enquanto as que usam um álcool partem de um alcóxido metálico. Todavia, ambos são submetidos a várias formas de reações de hidrólise e de condensação (FERREIRA, 2010).

Figura 3 - Esquema ilustrativo do processo de gelatinização.



Fonte: Sentanin,2008.

Os sais e alcóxidos metálicos apresentam uma propriedade muito notável que é a facilidade de reagir com a água, ou seja, hidrolisar. Essa propriedade é muito importante no processo sol-gel, pois, a condução dos reagentes (precursores) aos produtos finais (sóis), inicia-se por reações de hidrólise. Após a hidrólise e subsequente condensação das espécies hidratadas, pode-se ter a formação de partículas coloidais (BRINKER; SCHERER, 1990).

2.3 Difração de Raios X

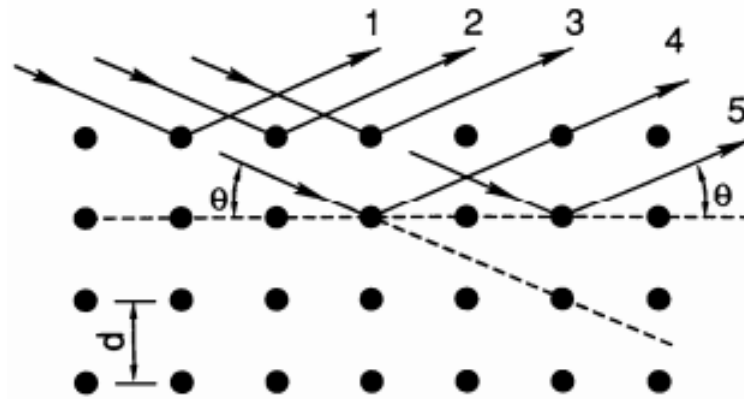
A difração de raios X (DRX) trata-se de uma importante técnica que possibilita a obtenção de informações referentes às amostras cristalinas, tais como a identificação e a quantificação das fases presentes em um sistema policristalino, análise do tamanho do cristalito e a microdeformação da rede cristalina, análise da ocupação de sítios cristalográficos por dopantes adicionados, obtenção das distâncias interatômicas e outros fatores referentes à estrutura cristalina (CULLITY, 1956).

No fenômeno de difração, os raios X ao atingirem um material podem ser espalhados sem perda de energia pelos elétrons de um átomo (espalhamento coerente). O fóton de raios X após a colisão com o elétron muda sua trajetória, mantendo, porém, a mesma fase e energia do fóton incidente. Se os átomos que geram este espalhamento estiverem arranjados de maneira sistemática, como em uma estrutura cristalina, apresentando entre eles distâncias próximas ao do comprimento de onda da radiação incidente, pode-se verificar que as relações de fase entre os espalhamentos tornam-se periódicas e que efeitos de difração dos raios X podem ser observados em vários ângulos. Nesse contexto, considerando-se dois ou mais planos de uma estrutura cristalina, as condições para que ocorra a difração de raios X (interferência construtiva ou numa mesma fase) vão depender da diferença de caminho percorrida pelos raios X e o comprimento de onda da radiação incidente. Essa condição é expressa pela lei de Bragg, dada por:

$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad (1)$$

onde λ corresponde ao comprimento de onda da radiação incidente, “ n ” a um número inteiro (ordem de difração), “ d ” à distância interplanar para o conjunto de planos hkl (índice de Miller) da estrutura cristalina e θ é o ângulo de incidência dos raios X (medido entre o feixe incidente e os planos cristalinos). O processo de difração de raios X é ilustrado na Figura 4.

Figura 4 - Esquema da difração de raios X em um cristal.



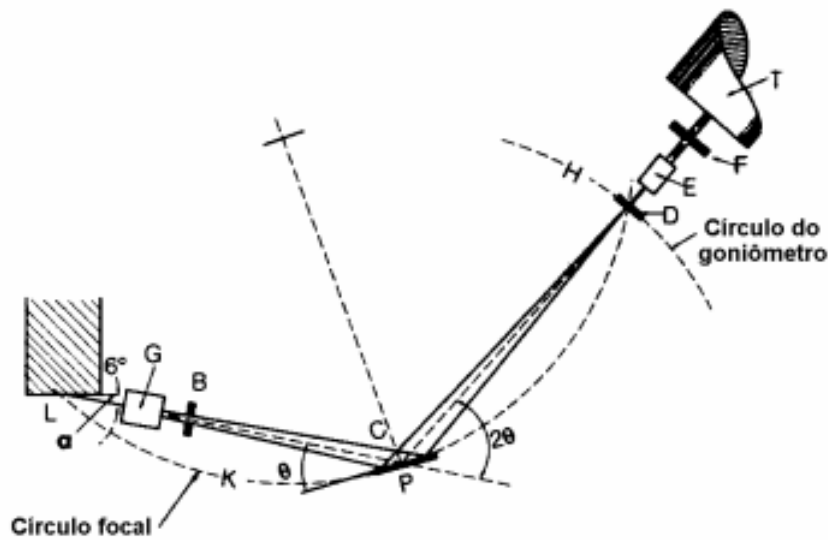
Fonte: Kahn,2009.

Assim, conhecendo o comprimento de onda dos raios X é possível determinar os espaçamentos interplanares e , eventualmente, identificar os planos que causam a difração.

2.3.1 Difratorômetro de Raios X

Os difratômetros de raios X tradicionais que utilizam o método do pó possuem um arranjo geométrico parafocal Bragg-Brentano (Figura 5), esse arranjo geométrico constitui-se de um goniômetro horizontal ($\theta - 2\theta$) ou vertical ($\theta - 2\theta$ ou $\theta - \theta$).

Figura 5 - Geometria parafocal Bragg-Brentano de um difratômetro de raios X.



Fonte: Kahn,2009.

Para a geometria $\theta - 2\theta$, o goniômetro, acoplado aos acessórios de recepção do feixe difratado, move-se (H) com velocidade angular ($2\theta/\text{passo}$) sobre o eixo P e rotaciona

a amostra (P) com metade desta velocidade angular (θ /passo). O raio do círculo do goniômetro é fixo, apresentando iguais distâncias do tubo gerador de raios X à amostra e da amostra à fenda de recepção “D” (LP = PD). O plano do círculo focal contém os raios incidente e difratado, isto é, a fonte, a amostra e a fenda de recepção (KAHN, 2009).

O feixe difratado é normalmente expresso através de picos que se destacam do *background* (ou linha de base), registrados num espectro de intensidade versus o ângulo 2θ , constituindo o padrão difratométrico ou difratograma. As intensidades obtidas em ângulos 2θ , representadas através dos picos nos difratogramas, correspondem à difração do feixe incidente por um determinado conjunto de planos do cristal, que possuem mesma distância interplanar, cada qual com índices de Miller hkl . O padrão difratométrico, por sua vez, representa uma coleção de perfis de reflexões (difrações) individuais (ou picos difratados), cada qual com sua altura, área integrada, posição angular, largura e caudas que decaem gradualmente à medida que se distanciam da posição de altura máxima do pico. E, por fim, a intensidade integrada é proporcional à intensidade de Bragg, I_{hkl} (GOBBO, 2009).

Cada composto cristalino apresenta um padrão difratométrico característico, permitindo sua identificação através das posições angulares e intensidades relativas dos picos difratados. No método do pó, a identificação das estruturas cristalinas é obtida através da comparação do difratograma com padrões difratométricos de fases individuais disponibilizados pelo *International Center for Diffraction Data* (ICDD), sendo possível também calcular os parâmetros de cela unitária, avaliar o grau de cristalinidade, bem como quantificar as fases presentes. A quantificação de fases a partir da difração de raios X se apoia nas intensidades dos picos do difratograma, as quais, além de guardarem uma relação característica da estrutura cristalina de cada fase componente, refletem a proporção das fases na amostra (GOBBO, 2009).

3 METODOLOGIA

3.1 Síntese das Amostras

As sínteses das manganitas NiMn_2O_4 , CoMn_2O_4 e ZnMn_2O_4 foram realizadas empregando-se o método de síntese sol-gel aquoso. Para a produção das amostras foram utilizados os reagentes descritos na Tabela 1.

Tabela 1 - Reagentes utilizados no processo de síntese.

Reagentes de Partida	Fórmula Molecular	Fornecedor
Cloreto de manganês tetrahidratado	$\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	Synth
Cloreto de níquel hexahidratado	$\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Dinâmica
Cloreto de cobalto hexahidratado	$\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Synth
Cloreto de zinco anidro	ZnCl_2	Nuclear
Manitol	$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$	Dinâmica

Fonte: O autor, 2017.

As quantidades estequiométricas dos reagentes de partida para a síntese das manganitas são apresentadas na Tabela 2.

Tabela 2 - Massas dos reagentes de partida utilizadas na síntese das manganitas.

Amostras	Reagentes de partida (g) ($\pm 0,0001$)				
	$\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	$\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	$\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	ZnCl_2	Manitol ($\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$)
NM01	5,2776	3,1695	-	-	0,9109
CM01	5,2776	-	3,1601	-	0,9109
ZM01	5,2776	-	-	1,8170	0,9109

Fonte: O autor, 2017.

3.1.1 Etapas do Processo de Síntese das Amostras

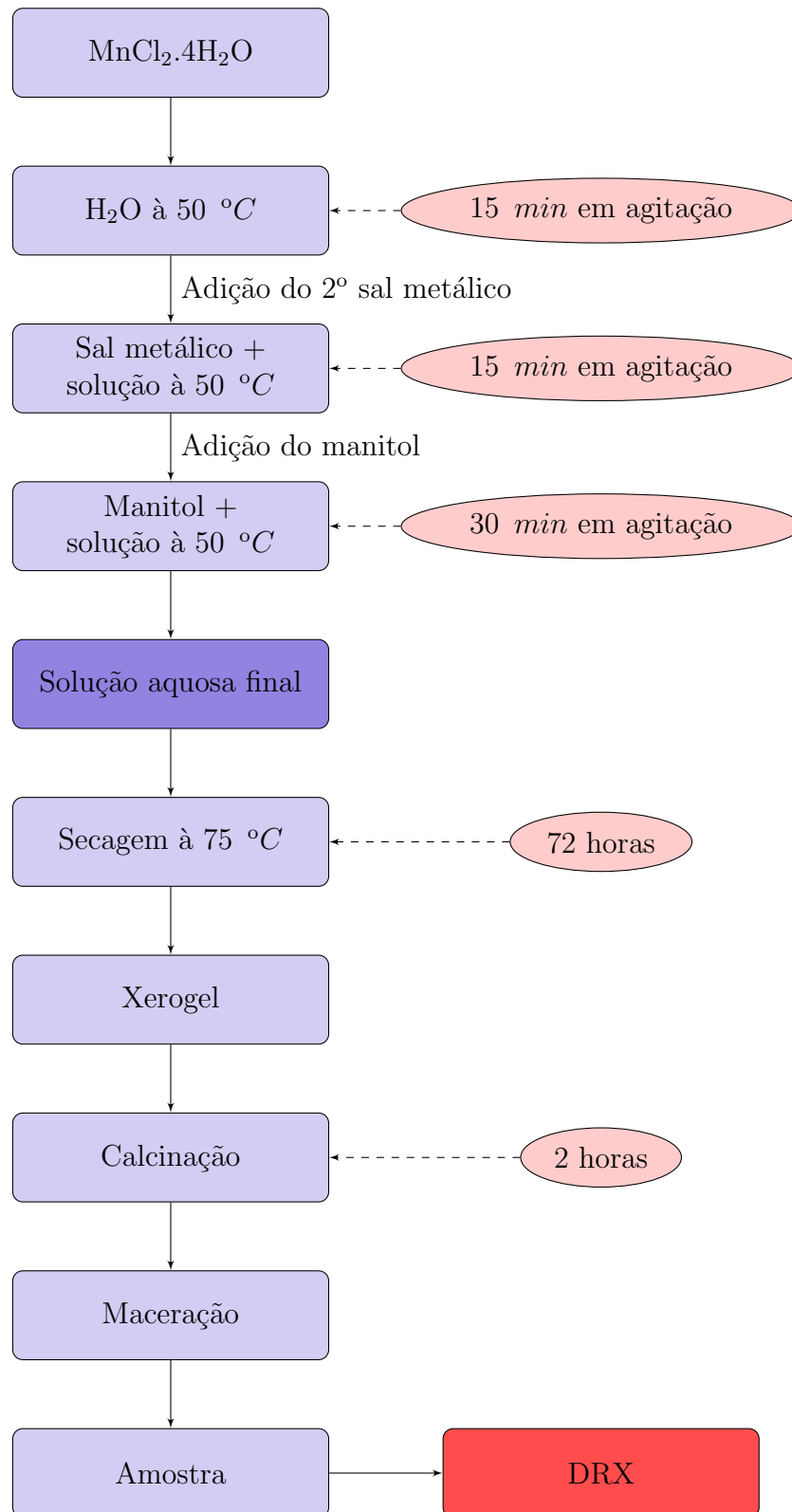
Inicialmente, os reagentes de partida em suas quantidades estequiométricas estabelecidas foram dissolvidos em água destilada a 50°C , sob agitação constante. As etapas

do processo de síntese ocorreram da seguinte forma:

- 1° etapa – Dissolução do cloreto de manganês tetrahidratado em água destilada a 50 °C, sob agitação constante;
- 2° etapa – Adição do segundo sal ($\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ou ZnCl_2 a depender do tipo de manganita que foi sintetizada) à solução aquosa, mantendo a temperatura de 50 °C e agitação constante;
- 3° etapa – Adição de manitol à solução aquosa, mantendo a temperatura de 50 °C e agitação constante;
- 4° etapa – Processo de secagem na estufa (submeteu-se a solução final a uma temperatura de 75 °C por 72 h) para a remoção da água e formação do xerogel;
- 5° etapa – Calcinação do xerogel obtido em temperaturas pré-determinadas. No processo de calcinação foi adotada uma dinâmica de aquecimento de 10 °C/min, com aquecimento de 2 h para cada temperatura de calcinação;

A Figura 6 apresenta um fluxograma de preparação das amostras sintetizadas neste trabalho seguindo a rota química sol-gel aquosa.

Figura 6 - Fluxograma de preparação das amostras.



Fonte: O autor, 2017.

3.2 Caracterização Estrutural por Difração de Raios X

3.2.1 Medidas de Difração de Raios X

A técnica de difração de raios X (DRX) foi utilizada para investigar a formação das fases cristalinas em função da temperatura de calcinação. Para a obtenção dos padrões de DRX das amostras calcinadas foi utilizado um difratômetro de bancada da Bruker (D2-Phaser), com goniômetro (vertical Theta/Theta), detector Lynxeye SSD 160, radiação de cobre ($\lambda = 1,54056 \text{ \AA}$), tensão $U = 30 \text{ kV}$ e corrente de filamento $i = 10 \text{ mA}$.

3.2.2 Identificação de Fases Cristalinas

A identificação de compostos cristalinos é a principal aplicação da difração de raios X. Os planos de difração e suas respectivas distâncias interplanares, bem como as densidades de átomos ao longo de cada plano cristalino são características específicas e únicas de cada material cristalino, assim o padrão de DRX é equivalente a uma “impressão digital” de uma determinada amostra cristalina (KAHN, 2009).

Para proceder na identificação de compostos, um banco de dados contendo informações cristalográficas básicas e algumas propriedades físicas de compostos cristalinos é mantido e, continuamente, atualizado pelo ICDD, com sede nos EUA. Atualmente são disponíveis informações referentes a mais de 70.000 compostos cristalinos, sendo que as informações cristalográficas mais importantes, para fins de identificação de um composto cristalino, são as distâncias interplanares e as intensidades difratadas para os vários planos (hkl) (KAHN, 2009).

O procedimento de identificação tem como base a busca por compostos, presumivelmente, presentes em uma amostra. Quando se desconhece os compostos presentes em uma mostra, o método de Hanawalt é aplicado (KAHN, 2009).

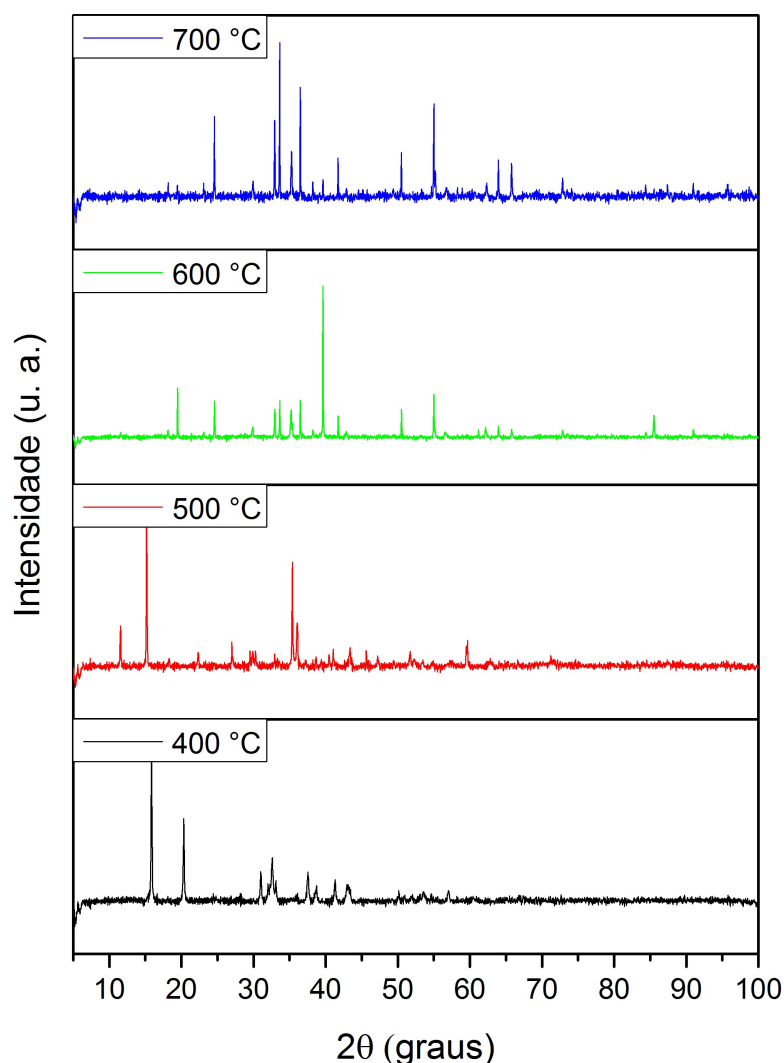
Neste trabalho, a identificação de fases das amostras produzidas foi obtida a partir do software X'Pert High Score Plus[®], que compara as posições dos picos dos dados catalogados nas fichas PDF (*Powder Diffraction File*) com as posições dos picos dos difratogramas obtidos experimentalmente.

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 Amostra NM01

Após a calcinação do xerogel a 400 °C, a amostra NM01 passou a ter um aspecto de pó, o qual foi tratado terminadamente nas temperaturas de 500, 600, 700, 800, 850, 900 e 950 °C. Os difratogramas da amostra NM01 obtidos após os tratamentos térmicos estão apresentados nas Figuras 7 e 8.

Figura 7 - Difratogramas da amostra NM01 obtidos em 400, 500, 600 e 700 °C por 2 h.

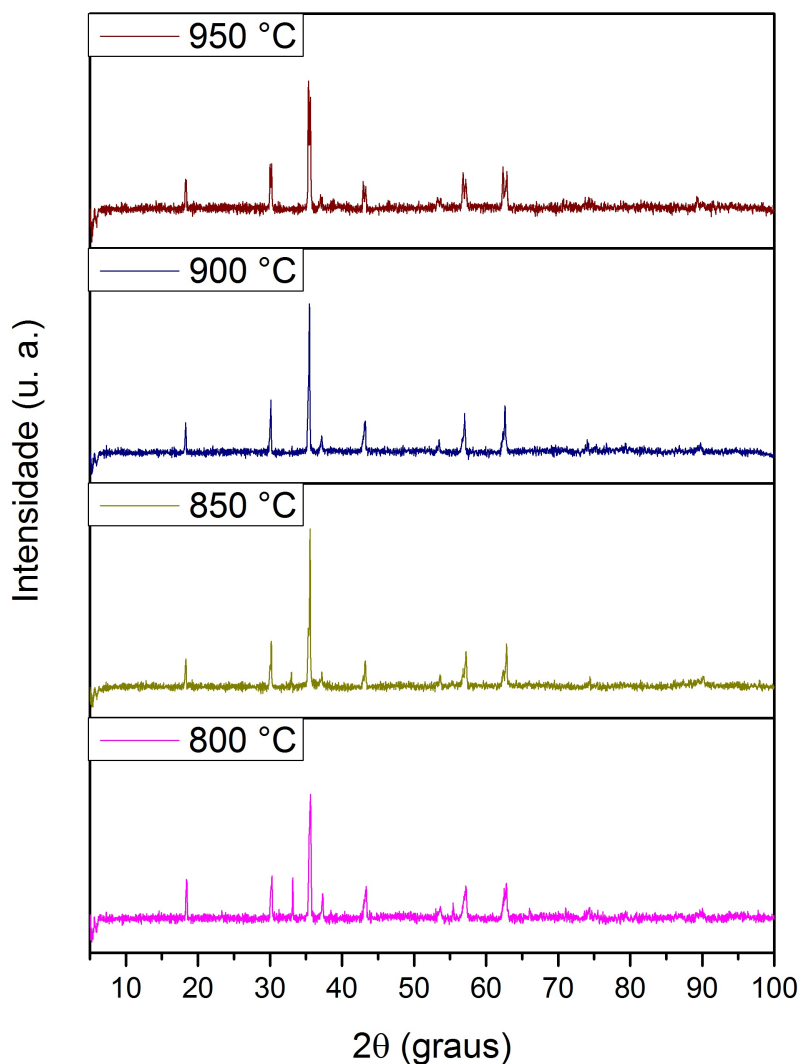


Fonte: O autor, 2017.

Na Figura 7 observa-se que o composto exibe estrutura cristalina desde a temperatura inicial, pois os picos indicam a existência de fases cristalinas, porém nenhum padrão de DRX corresponde a fase do material desejado (NiMn_2O_4). Entretanto, é possível observar que na medida em que a temperatura de tratamento térmico aumenta, alterações

na estrutura cristalina da amostra são evidenciadas pela variação de picos.

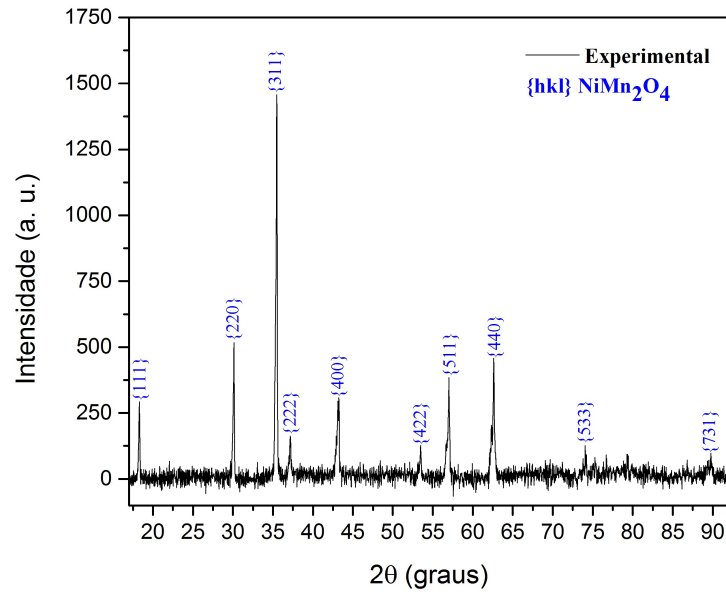
Figura 8 - Difratogramas da amostra NM01 obtidos em 800, 850, 900 e 950 °C por 2 h.



Fonte: O autor, 2017.

Alcançada a temperatura de 800 °C é possível observar na Figura 8, a diminuição da quantidade de picos que, conseqüentemente, implica na diminuição de fases secundárias, bem como identificar picos predominantes da fase NiMn₂O₄ no material. Elevando-se a temperatura, a amostra exhibe apenas um pico de fase secundária em 850 °C e em 900 °C obtêm-se a fase desejada, como pode ser visto nas Figuras 8 e 9. Contudo, após 900 °C observa-se a formação de uma fase secundária, identificada como Mn₃O₄, conforme ilustra as Figuras 8 e 10. Assim, pode-se concluir que a melhor temperatura para a produção da manganita de níquel utilizando a rota de síntese empregada neste trabalho é 900 °C.

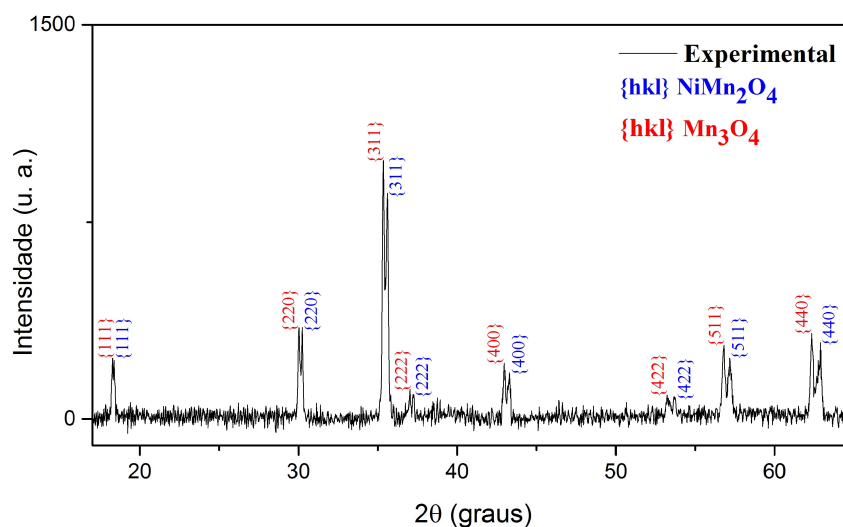
Figura 9 - Difratoograma da amostra NM01 em 900 °C por 2 h.



Fonte: O autor, 2017.

A Figura 9 mostra o padrão de DRX experimental da amostra NM01 calcinada em 900 °C por um período de 2 h. De acordo com o padrão da ficha PDF N° 01-088-0241 (Anexo A) foi possível observar a correlação das posições dos picos e das intensidades relativas correspondentes à família de planos $\{111\}$, $\{220\}$, $\{311\}$, $\{222\}$, $\{400\}$, $\{422\}$, $\{511\}$, $\{440\}$, $\{533\}$ e $\{731\}$, bem como confirmar que o material cristalizou-se em uma estrutura do tipo espinélio NiMn_2O_4 , sistema cristalino cúbico e grupo espacial $Fd\bar{3}m$.

Figura 10 - Difratoograma da amostra NM01 em 950 °C por 2 h.



Fonte: O autor, 2017.

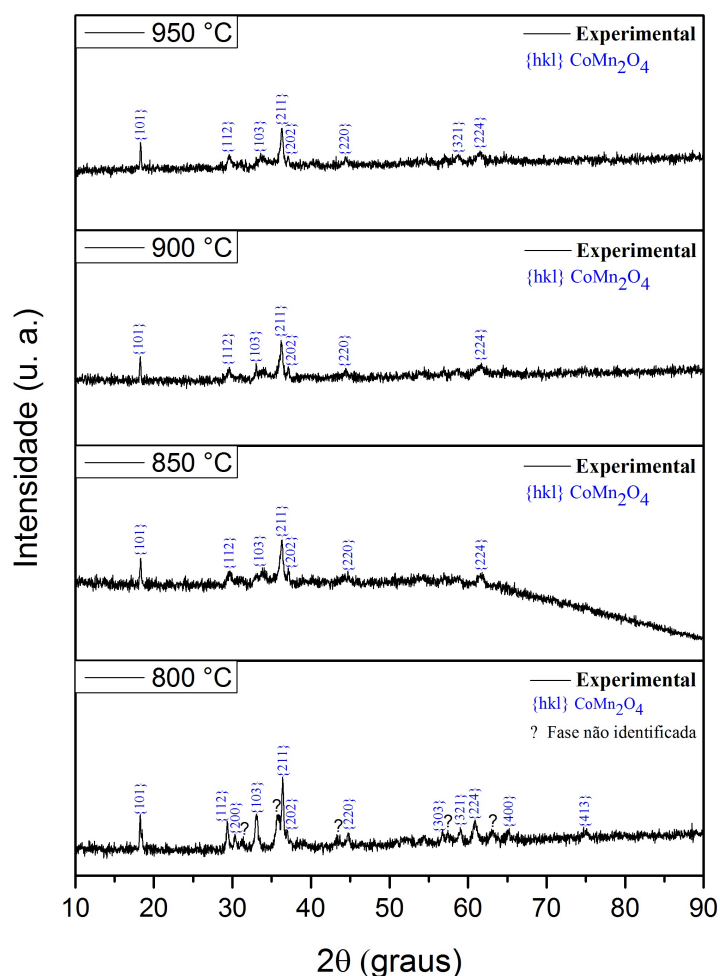
Na Figura 10, é possível verificar que a amostra NM01 calcinada em 950 °C apre-

senta picos duplos. Provavelmente, o aumento da temperatura provocou a decomposição da manganita de níquel, onde o *Mn* sofreu uma segregação, levando à formação de mais uma fase, que foi identificada como Mn_3O_4 , cuja as posições dos picos e das intensidades relativas correlacionam-se muito bem com padrão de DRX contido na ficha PDF N° 00-013-0162 (Anexo B). Acredita-se que a segregação da fase Mn_3O_4 tenha sido ocasionada pelo excesso de energia térmica oferecida ao sistema, pois os resultados obtidos confirmaram relatos na literatura, de que a manganita de níquel decompõe-se em temperaturas acima de $900\text{ }^\circ\text{C}$ (CSETE; REANEY, 2003).

4.2 Amostra CM01

Com a amostra CM01, optou-se pela calcinação do xerogel nas temperaturas de 800 , 850 , 900 e $950\text{ }^\circ\text{C}$. Os difratogramas obtidos após os tratamentos térmicos estão apresentados na Figura 11.

Figura 11 - Difratogramas da amostra CM01 obtida em 800 , 850 , 900 e $950\text{ }^\circ\text{C}$ por 2 h.



Fonte: O autor, 2017.

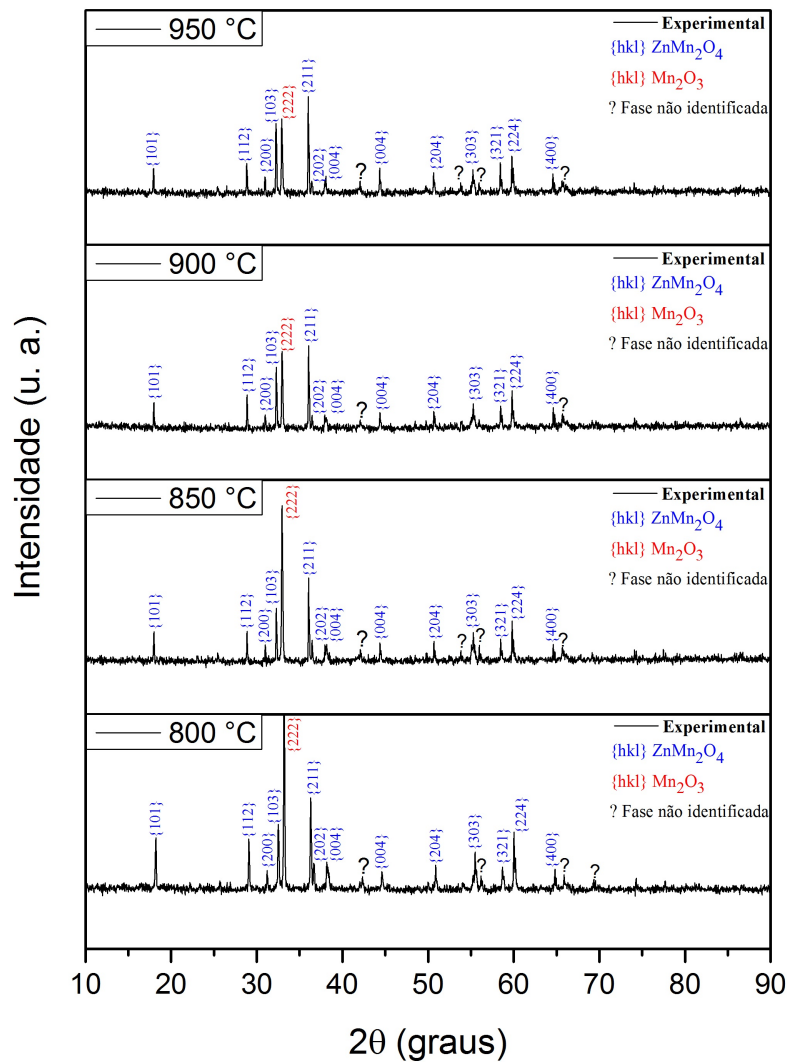
O DRX da amostra calcinada em 800 °C mostra aspecto de uma estrutura cristalina com baixo grau de cristalização, devido à baixa intensidade dos picos. As posições dos picos e das intensidades relativas sugerem a formação do epinélio CoMn_2O_4 com fases secundárias não identificadas. Elevando-se a temperatura, os padrões de difração de raios X evidenciam a formação da manganita de cobalto na faixa de 850 à 950 °C. Nessa faixa de temperatura, os ângulos de difração e intensidades relativas do padrão experimental correlacionou-se muito bem com o padrão de DRX da ficha PDF N° 01-077-0471 (Anexo C). Portanto, com base na ficha PDF consultada, é possível confirmar que o material cristalizou-se em uma estrutura do tipo espinélio CoMn_2O_4 , sistema tetragonal do grupo espacial $I41/amd$.

Importante salientar que, a pequena elevação observada na radiação de fundo (*background*) em altos ângulos dos difratogramas (exceto na temperatura de 850 °C) pode ser atribuída ao fenômeno de fluorescência de raios X, que ocorre quando elementos são irradiados por raios X de energias próximas da sua borda de absorção. Aqui, a fonte de raios X utilizada foi de *Cu*, cujo $\lambda \approx 1,54 \text{ \AA}$, o qual está bem próximo da borda de absorção do *Co*. Em 850 °C acredita-se que a “queda” na radiação de fundo tenha sido resultado da preparação da amostra no porta-amostra.

4.3 Amostra ZM01

Para a amostra ZM01 também optou-se pela calcinação do xerogel nas temperaturas de 800, 850, 900 e 950 °C. Os difratogramas obtidos após a cada aquecimento estão apresentados na Figura 12.

Figura 12 - Difratomogramas da amostra ZM01 obtidos em 800, 850, 900 e 950 °C por 2 h.



Fonte: O autor, 2017.

Como pode-se observar nos difratogramas da Figura 12, não foi possível obter o composto desejado (ZnMn_2O_4) com fase única. Em todas as temperaturas de calcinação adotadas, a amostra exibe estrutura cristalina com a existência de fases distintas. Foram identificadas na amostra, a fase do espinélio ZnMn_2O_4 com sistema cristalino tetragonal do grupo espacial $I41/amd$, de acordo com ficha PDF N° 01-071-2499 (Anexo D), a fase do óxido de manganês Mn_2O_3 de simetria ortorrômbica do grupo espacial $Pbca$, de acordo com a ficha PDF N° 01-071-0635 (Anexo E) e picos de fases não identificadas. Provavelmente, pode ter ocorrido um erro associado às quantidades de massas dos reagentes utilizados no processo de síntese que, culminou na formação das fases secundárias.

5 CONCLUSÕES

Compostos óxidos com a estrutura do tipo espinélio foram sintetizados pelo método sol-gel aquoso com sucesso. Embora não tenha obtido êxito na síntese do material ZnMn_2O_4 puro, os resultados de DRX mostraram que a rota de síntese adotada é uma via eficiente para a produção de compostos monofásicos do tipo NiMn_2O_4 e CoMn_2O_4 , principalmente, para a síntese deste último, que manteve a sua estrutura em uma faixa de temperatura relevante (850 – 950 °C) sem decompor-se.

Através dos resultados de DRX tratados no software X'Pert High Plus[®] foi possível identificar, qualitativamente, as fases cristalográficas das amostras, bem como acompanhar a formação dos materiais em função da temperatura. Desta forma, os resultados obtidos mostraram que o método de síntese adotado possibilitou a obtenção do composto monofásico NiMn_2O_4 a 900 °C/2h e sob temperatura mais elevada, 950 °C/2h, o DRX evidenciou a segregação de uma fase do *Mn*, identificada como Mn_3O_4 , confirmando relatos na literatura de que o material decompõe-se em temperaturas acima de 900 °C (CSETE; REANEY, 2003). Já o composto CoMn_2O_4 , sem a presença de fases secundárias, foi obtido em uma faixa de temperatura compreendida entre 850 e 950 °C. Apenas o composto óxido ZnMn_2O_4 não foi obtido em sua forma pura, no entanto cabe destacar que picos característicos do espinélio estiveram presentes com predominância em todos as temperaturas de calcinação adotadas.

REFERÊNCIAS

- ASBRINK, S. et al. Physical properties and x-ray diffraction of a $NiMn_2O_4$ single crystal below and above the ferromagnetic transition at $T_c = 145K$. *Journal of Physical Chemistry of Solids*, v. 58, p. 728 – 729, 1997.
- ATKINS, P. W. *Físico-Química*: 7. ed. Rio de Janeiro: LTC, 1994.
- BRAGG, W. H. The structure of the spinel group of crystal. *Philosophical Magazine*, v. 30, n. 176, p. 305 – 315, 1915.
- BRINKER, C. J.; SCHERER, G. W. Sol-gel science: The physics and chemistry of sol-gel processing. *Academic Press, INC*, San Diego, p. 912, 1990.
- CHORR, K. et al. Heat capacity and thermodynamic behavior of Mn_3O_4 and $ZnMn_2O_4$ at low temperatures. *Journal Chemistry Thermodynamics*, v. 18, p. 89 – 99, 1986.
- COSTA, A. F. *Síntese e caracterização de espinélios a base de Cu, Fe e Cr para pigmentos cerâmicos*. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) — UFRN, Centro de Ciências Exatas e da Terra, Natal, 2010.
- COURTEL, F. M. et al. High capacity anode materials for li-ion batteries based on spinel metal oxides AMn_2O_4 ($A = Co, Ni$ and Zn). *Journal of Materials Chemistry*, v. 21, p. 10206 – 10218, February 2011.
- CSETE, G. D. C.; REANEY, I. M. Decomposition of $NiMn_2O_4$ spinels. *Journals Materials Research Society*, United Kingdom, v. 18, n. 6, p. 1301 – 1308, Jun 2003.
- CULLITY, D. B. *Elements of X-Ray Diffraction*. Reading, Massachusetts: Addison-Wesley Publishing Company, INC, 1956.
- FERREIRA, R. A. *Estudo de síntese e caracterização em sistemas magnéticos de estrutura do tipo espinélio: $NiMn_2O_4$ e $CoMn_2O_4$* . Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Materiais) — UNESP, Faculdade de Ciências, Bauru, 2010.
- GOBBO, L. A. *Aplicação da Difração de raios-X e Método de Rietveld no Estudo de Cimento Portland*. Dissertação (Doutorado em Recursos Minerais e Hidrogeologia) — USP, São Paulo, 2009.
- JUNIOR, J. M. F. *Síntese e caracterização elétrica de materiais cerâmicos com comportamento termistor à base de óxidos de manganês, de níquel e de cobalto*. Dissertação (Mestrado em Ciências de Materiais na Área de Tecnologia Nuclear) — IPEN, Autarquia associada à Universidade de São Paulo, São Paulo, 2007.
- KAHN, H. Técnicas de caracterização de materiais. *Apostila técnica PMI-2201*, Escola Politécnica - USP, p. 1 – 17, 2009.
- KALAI-SELVAN, R. et al. Combustion synthesis of $CuFe_2O_4$. *Material Research Bulletin*, v. 38, p. 41 – 54, 2003.
- KINGERY, W. D.; BOWEN, H. K.; UHLMANN, D. R. *Introduction to Ceramics*. New York: John Wiley & Sons, 1976.

- LEE, J. D. *Química inorgânica não tão concisa*: 5. ed. São Paulo: Edgard Blucher, 2003.
- LISBOA-FILHO, P. N. et al. Oxygen stoichiometry effects in spinel-type $NiMn_2O_4$ - delta samples. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, v. 66, n. 7, p. 1206 – 1212, 2005.
- MANZINI, M. C. *Fases nanoscópicas de manganitas magnéticas*. 2013. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Materiais) — UNESP, Faculdade de Ciências, Bauru, 2013.
- MIYASAKA, T. et al. Magnetic properties and x-ray absorption fine-structure spectra of $CoMn_2O_4$ nanoparticles. *e-Journal of Surface Science and Nanotechnology*, v. 10, p. 643 – 646, December 2012.
- NISHIKAWA, S. Structure of some crystals of the spinel group. *Proceedings of the Physico – Mathematical Society*, v. 8, p. 199 – 209, 1915.
- OHUCHI, F. S. et al. Relationship between electronic and crystal structure in cu–ni–co–mn–o spinels part a: Temperature-induced structural transformation. *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, v. 150, p. 275 – 281, 2006.
- QU, W.; JIAN, L.; IVEY, D. G. Electrical and microstructural characterization of spinel phases as potential coatings for soft metallic interconnects. *Journal of Power Sources*, v. 153, p. 114 – 124, janeiro 2006.
- RAVEAU, B. Transition metal oxides: Promising functional materials. *Journal of the European Ceramic Society*, X, n. 25, p. 1965 – 1969, 2005.
- SAGATTO, B. R. *Magnetismo de Ferritas Nanoestruturadas Preparadas por Mecanossíntese e Sol-Gel Protéico*. Dissertação (Doutorado em Ciências Físicas) — UFES, Vitória, 2011.
- SCARR, R. W. A.; SETTERINGTON, R. A. Thermistors, their theory, manufacture and application. *The Institution of Electrical Engineers*, n. Paper No.3176 M, p. 1206 – 1212, Jan 1960.
- SENTANIN, F. C. *Preparação e caracterização de filmes finos de $SnO_2 : Sb$ pelo processo sol-gel*. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) — USP, São Carlos, 2008.
- SHANGGUAN, W. F.; TERAOKA, Y.; KAGAWA, S. Simultaneous catalytic removal of NO_x nox and diesel soot particulates over ternary AB_2O_4 spinel-type oxides. *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 8, n. 2, p. 217 – 227, 1996.
- SILVA, F. B. *Síntese e caracterização de óxidos ternários de Ni-Co-Mn com estrutura espinélio*. 2016. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Ciência de Materiais) — Universidade Federal do Ceará, Centro de Tecnologia, Fortaleza, 2016.
- SUGIMOTO, M. The past, present, and future of ferrites. *Journal American Ceramic Society*, v. 82, p. 69 – 80, 1999.
- XAVIER, C. S. *Pigmentos nanométricos, constituídos por ferritas, obtidos pelo método dos precursores poliméricos*. Dissertação (Mestrado em Química) — Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 2006.

ZANG, H. T.; CHEN, X. H. Size-dependent x-ray photoelectron spectroscopy and complex magnetic properties of $CoMn_2O_4$ spinel nanocrystals. *Nanotechnology*, v. 17, p. 1384 – 2006, 2006.

ANEXO A – Ficha PDF N° 01-088-0241



Name and formula

Reference code: 01-088-0241
Compound name: Nickel Manganese Oxide
ICSD name: Nickel Manganese Oxide
Empirical formula: Mn_2NiO_4
Chemical formula: $(\text{Ni}_{0.13}\text{Mn}_{0.87})(\text{Ni}_{0.87}\text{Mn}_{1.13})\text{O}_4$

Crystallographic parameters

Crystal system: Cubic
Space group: Fd-3m
Space group number: 227
a (Å): 8,3790
b (Å): 8,3790
c (Å): 8,3790
Alpha (°): 90,0000
Beta (°): 90,0000
Gamma (°): 90,0000
Calculated density (g/cm³): 5,25
Volume of cell (10⁶ pm³): 588,27
Z: 8,00
RIR: 4,76

Status, subfiles and quality

Status: Diffraction data collected at non ambient temperature
Subfiles: Corrosion
Inorganic
Modelled additional pattern
Quality: Calculated (C)

Comments

ICSD collection code: 084517
Creation Date: 01/01/1970
Modification Date: 01/01/1970
ICSD Collection Code: 084517
Calculated Pattern Original Remarks: REM TEM 115
Temperature Factor: ITF.

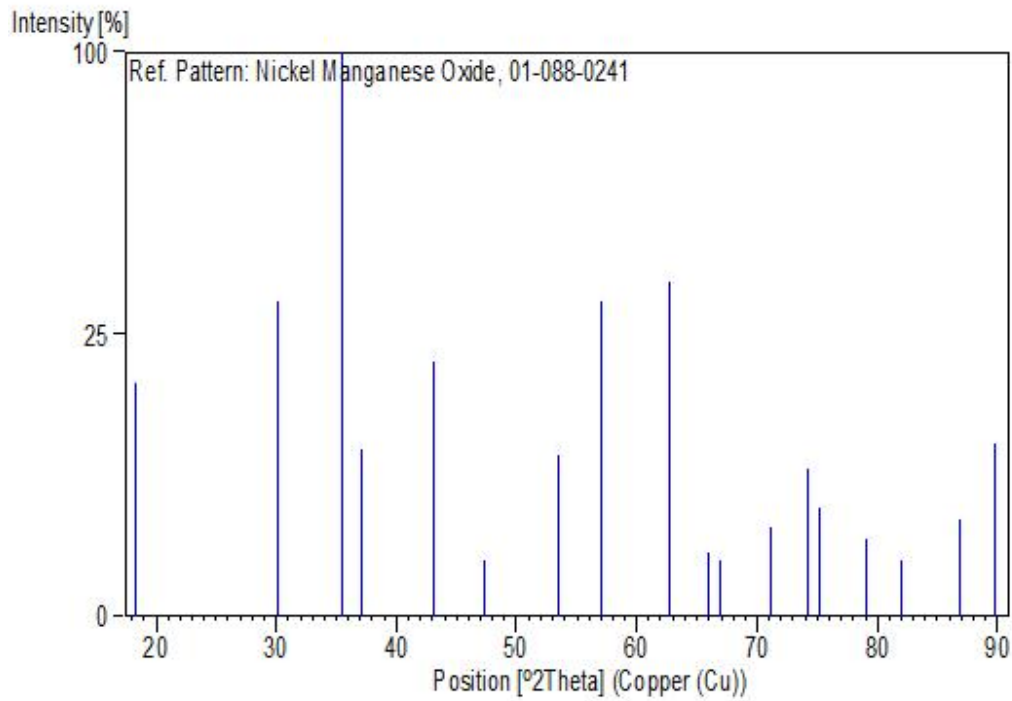
References

Primary reference: *Calculated from ICSD using POWD-12++*
Structure: Asbrink, S., Waskowska, A., Drozd, M., Talik, E., *J. Phys. Chem. Solids*, **58**, 725, (1997)

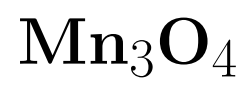
Peak list

No.	h	k	l	d [Å]	2Theta[deg]	I [%]
1	1	1	1	4,83762	18,325	17,2
2	2	2	0	2,96242	30,143	31,4
3	3	1	1	2,52636	35,505	100,0
4	2	2	2	2,41881	37,140	8,7
5	4	0	0	2,09475	43,151	20,5
6	3	3	1	1,92227	47,247	0,2
7	4	2	2	1,71036	53,535	8,2
8	5	1	1	1,61254	57,070	31,1
9	4	4	0	1,48121	62,671	35,3
10	5	3	1	1,41631	65,896	1,3
11	4	4	2	1,39650	66,953	0,1
12	6	2	0	1,32484	71,102	2,5
13	5	3	3	1,27779	74,147	6,9
14	6	2	2	1,26318	75,152	3,7
15	4	4	4	1,20940	79,126	1,9
16	5	5	1	1,17329	82,072	0,7
17	6	4	2	1,11969	86,937	3,0
18	7	3	1	1,09085	89,844	9,3

Stick Pattern



ANEXO B – Ficha PDF N° 00-013-0162



Name and formula

Reference code: 00-013-0162
Compound name: Manganese Oxide
PDF index name: Manganese Oxide
Empirical formula: Mn_3O_4
Chemical formula: Mn_3O_4

Crystallographic parameters

Crystal system: Cubic
Space group: Fd3m
Space group number: 227
a (Å): 8,4200
b (Å): 8,4200
c (Å): 8,4200
Alpha (°): 90,0000
Beta (°): 90,0000
Gamma (°): 90,0000
Calculated density (g/cm³): 5,09
Volume of cell (10⁶ pm³): 596,95
Z: 8,00

RIR: -

Subfiles and Quality

Subfiles: Alloy, metal or intermetallic
Corrosion
Inorganic
Quality: Blank (B)

Comments

Creation Date: 01/01/1970
Modification Date: 01/01/1970
Sample Preparation: Spinel structure, formed by heating cryptomelane above 900 C for a prolonged period (critical temperature of formation about 1050 C). Contains about 4% K₂O as impurity.

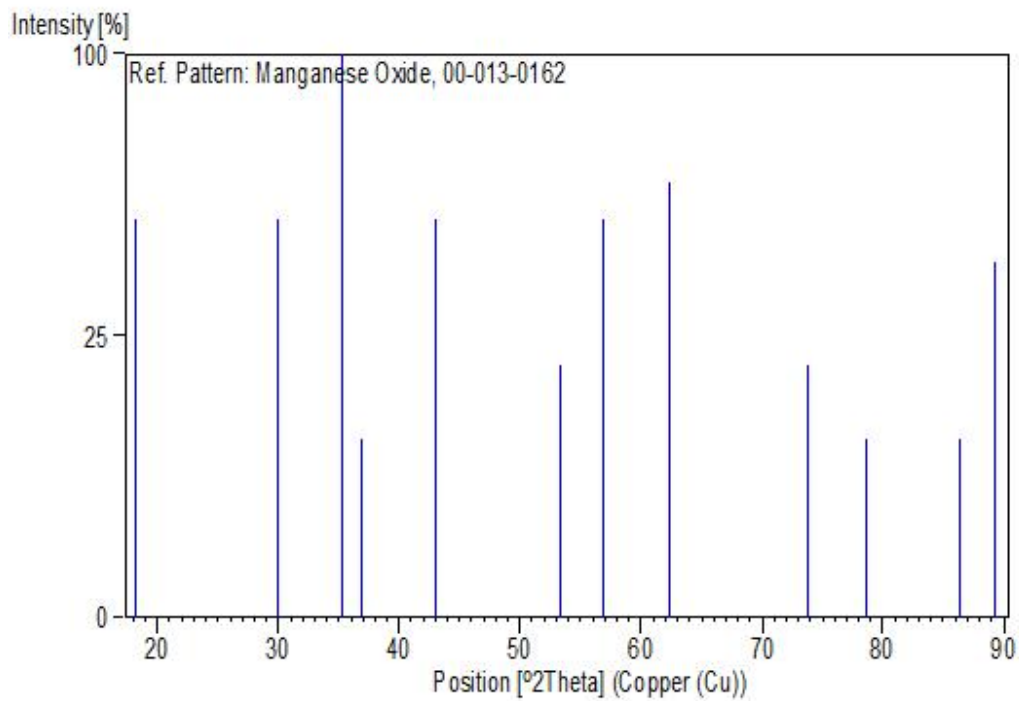
References

Primary reference: Faulring, Zwicker, Forgeng., *Am. Mineral.*, **45**, 947, (1960)

Peak list

No.	h	k	l	d [Å]	2Theta [deg]	I [%]
1	1	1	1	4,86000	18,239	50,0
2	2	2	0	2,98000	29,961	50,0
3	3	1	1	2,54000	35,308	100,0
4	2	2	2	2,43000	36,963	10,0
5	4	0	0	2,10000	43,038	50,0
6	4	2	2	1,71800	53,278	20,0
7	5	1	1	1,62000	56,783	50,0
8	4	4	0	1,48800	62,353	60,0
9	5	3	3	1,28400	73,729	20,0
10	4	4	4	1,21500	78,690	10,0
11	6	4	2	1,12600	86,330	10,0
12	7	3	1	1,09600	89,309	40,0

Stick Pattern



ANEXO C – Ficha PDF N° 01-077-0471



Name and formula

Reference code: 01-077-0471
Compound name: Cobalt Manganese Oxide
ICSD name: Cobalt Manganese Oxide
Empirical formula: CoMn_2O_4
Chemical formula: CoMn_2O_4

Crystallographic parameters

Crystal system: Tetragonal
Space group: I41/amd
Space group number: 141
a (Å): 5,7840
b (Å): 5,7840
c (Å): 9,0910
Alpha (°): 90,0000
Beta (°): 90,0000
Gamma (°): 90,0000
Calculated density (g/cm³): 5,08
Volume of cell (10⁶ pm³): 304,14
Z: 4,00
RIR: 2,89

Subfiles and Quality

Subfiles: Corrosion
Inorganic
Modelled additional pattern
Quality: Calculated (C)

Comments

ICSD collection code: 039197
Creation Date: 01/01/1970
Modification Date: 01/01/1970
ICSD Collection Code: 039197
Temperature Factor: ITF.

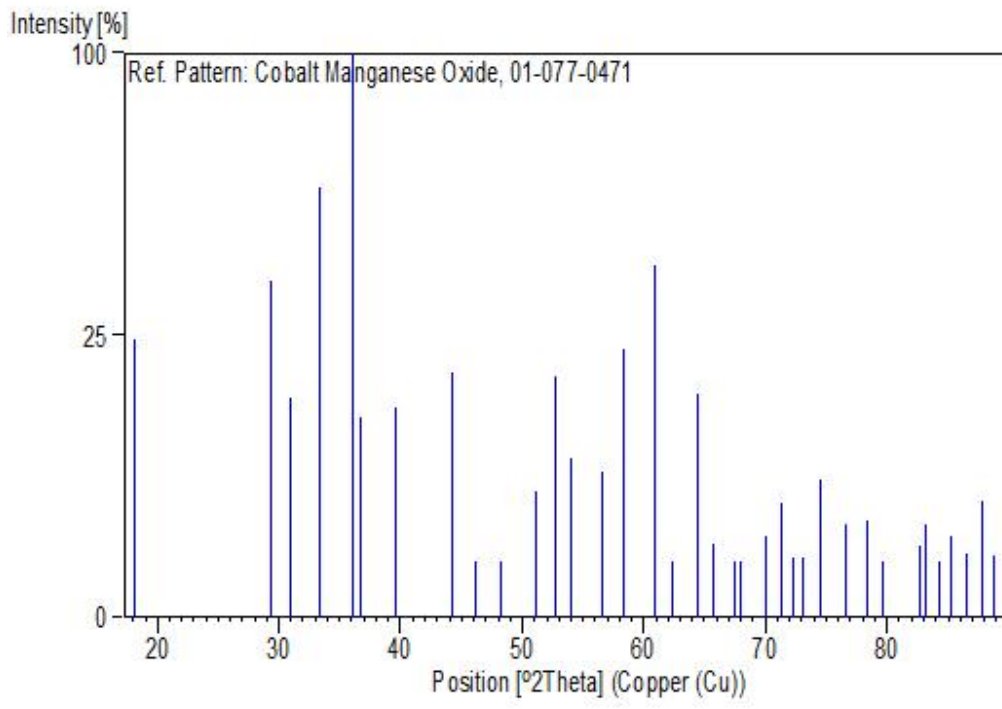
References

Primary reference: *Calculated from ICSD using POWD-12++, (1997)*
Structure: Yamamoto, N., Kawano, S., Achiwa, N., Higashi, S., *Funtai oyobi Funmatsu Yakin*, **30**, 48, (1983)

Peak list

No.	h	k	l	d [Å]	2Theta[deg]	I [%]
1	1	0	1	4,88003	18,164	24,3
2	1	1	2	3,04035	29,353	35,8
3	2	0	0	2,89200	30,895	15,1
4	1	0	3	2,68425	33,353	58,2
5	2	1	1	2,48793	36,072	100,0
6	2	0	2	2,44001	36,806	12,5
7	0	0	4	2,27275	39,623	13,8
8	2	2	0	2,04495	44,257	19,0
9	2	1	3	1,96740	46,100	0,1
10	3	0	1	1,88605	48,211	0,1
11	2	0	4	1,78697	51,070	5,0
12	1	0	5	1,73452	52,732	18,3
13	3	1	2	1,69684	53,996	7,9
14	3	0	3	1,62668	56,529	6,6
15	3	2	1	1,57979	58,365	22,7
16	2	2	4	1,52018	60,891	39,0
17	2	1	5	1,48749	62,377	1,0
18	4	0	0	1,44600	64,378	15,6
19	1	1	6	1,42080	65,662	1,7
20	3	2	3	1,41779	65,819	1,2
21	4	1	1	1,38642	67,505	0,5
22	4	0	2	1,37796	67,975	0,1
23	2	0	6	1,34212	70,051	2,1
24	3	0	5	1,32278	71,230	4,1
25	3	3	2	1,30583	72,299	1,1
26	4	2	0	1,29334	73,109	1,1
27	4	1	3	1,27304	74,470	5,9
28	4	2	2	1,24397	76,519	2,7
29	4	0	4	1,22001	78,305	3,0
30	3	2	5	1,20292	79,637	0,7
31	3	1	6	1,16682	82,626	1,6
32	2	1	7	1,16064	83,163	2,7
33	5	0	1	1,14755	84,328	0,3
34	0	0	8	1,13638	85,352	2,1
35	4	2	4	1,12408	86,514	1,3
36	4	1	5	1,11067	87,823	4,3
37	5	1	2	1,10058	88,839	1,2

Stick Pattern



ANEXO D – Ficha PDF N° 01-071-2499



Name and formula

Reference code: 01-071-2499
Mineral name: Hetaerolite
Compound name: Zinc Manganese Oxide
ICSD name: Zinc Manganese Oxide
Empirical formula: Mn_2O_4Zn
Chemical formula: $ZnMn_2O_4$

Crystallographic parameters

Crystal system: Tetragonal
Space group: I41/amd
Space group number: 141

a (Å): 5,7220
b (Å): 5,7220
c (Å): 9,2360
Alpha (°): 90,0000
Beta (°): 90,0000
Gamma (°): 90,0000

Calculated density (g/cm³): 5,25
Volume of cell (10⁶ pm³): 302,40
Z: 4,00

RIR: 3,22

Subfiles and Quality

Subfiles: Corrosion
Inorganic
Mineral
Modelled additional pattern
Quality: Calculated (C)

Comments

ICSD collection code: 015305
Creation Date: 01/01/1970
Modification Date: 01/01/1970
ICSD Collection Code: 015305
Temperature Factor: ITF
Additional Patterns: See PDF 24-1133.

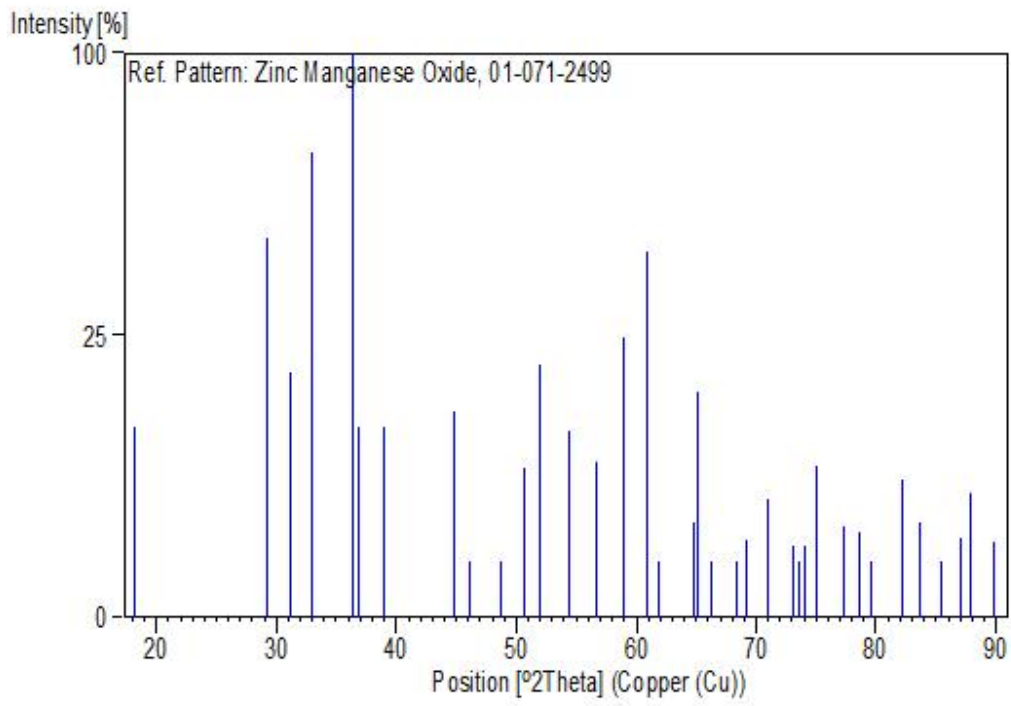
References

Primary reference: *Calculated from ICSD using POWD-12++, (1997)*
Structure: Nogues, M., Poix, P., *Ann. Chim. (Paris)*, **1972**, 301, (1972)

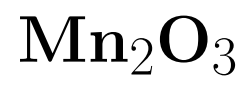
Peak list

No.	h	k	l	d [Å]	2Theta[deg]	I [%]
1	1	0	1	4,86416	18,224	11,4
2	1	1	2	3,04324	29,324	45,2
3	2	0	0	2,86100	31,238	18,9
4	1	0	3	2,71115	33,013	68,3
5	2	1	1	2,46605	36,403	100,0
6	2	0	2	2,43208	36,930	11,5
7	0	0	4	2,30900	38,976	11,3
8	2	2	0	2,02303	44,762	13,3
9	2	1	3	1,96792	46,087	0,3
10	3	0	1	1,86792	48,709	0,1
11	2	0	4	1,79682	50,770	7,1
12	1	0	5	1,75787	51,978	20,1
13	3	1	2	1,68474	54,416	11,0
14	3	0	3	1,62139	56,730	7,6
15	3	2	1	1,56408	59,009	24,7
16	2	2	4	1,52162	60,827	42,2
17	2	1	5	1,49775	61,902	0,4
18	1	1	6	1,43873	64,742	2,8
19	4	0	0	1,43050	65,161	15,9
20	3	2	3	1,41061	66,196	0,3
21	4	1	1	1,37238	68,290	0,2
22	2	0	6	1,35558	69,256	1,9
23	3	0	5	1,32692	70,974	4,4
24	3	3	2	1,29461	73,026	1,6
25	1	0	7	1,28569	73,616	0,1
26	4	2	0	1,27948	74,032	1,6
27	4	1	3	1,26519	75,012	7,2
28	4	2	2	1,23303	77,323	2,6
29	4	0	4	1,21604	78,610	2,3
30	3	2	5	1,20375	79,571	0,4
31	2	1	7	1,17272	82,120	6,0
32	0	0	8	1,15450	83,705	2,8
33	5	0	1	1,13572	85,414	0,2
34	4	2	4	1,11914	86,991	2,0
35	4	1	5	1,10954	87,935	4,9
36	5	1	2	1,09044	89,887	1,8

Stick Pattern



ANEXO E – Ficha PDF N° 01-071-0635



Name and formula

Reference code: 01-071-0635
Mineral name: Partridgeite
Compound name: Manganese Oxide
ICSD name: Manganese Oxide
Empirical formula: Mn_2O_3
Chemical formula: Mn_2O_3

Crystallographic parameters

Crystal system: Orthorhombic
Space group: Pbc_a
Space group number: 61
a (Å): 9,4157
b (Å): 9,4233
c (Å): 9,4047
Alpha (°): 90,0000
Beta (°): 90,0000
Gamma (°): 90,0000
Calculated density (g/cm³): 5,03
Volume of cell (10⁶ pm³): 834,45
Z: 16,00
RIR: 5,05

Subfiles and Quality

Subfiles: Alloy, metal or intermetallic
Corrosion
Inorganic
Mineral
Modelled additional pattern
Quality: Calculated (C)

Comments

ICSD collection code: 009090
Creation Date: 01/01/1970
Modification Date: 01/01/1970
ICSD Collection Code: 009090
Temperature Factor: ATF
Calculated Pattern Original Remarks: PICT
Additional Patterns: See PDF 24-508.

References

Primary reference: *Calculated from ICSD using POWD-12++*, (1997)
Structure: Geller, S., *Acta Crystallogr., Sec. B*, **27**, 821, (1971)

Peak list

No.	h	k	l	d [Å]	2Theta[deg]	I [%]
1	1	1	1	5,43550	16,294	0,1
2	2	0	0	4,70235	18,856	1,1
3	2	1	0	4,20689	21,101	6,8
4	2	1	1	3,84371	23,121	0,2
5	2	2	0	3,33030	26,747	0,1
6	1	2	2	3,13722	28,427	6,1
7	2	2	2	2,71775	32,930	100,0
8	3	0	2	2,60998	34,331	1,8
9	3	1	2	2,51576	35,660	7,6
10	0	4	0	2,35583	38,171	12,0
11	0	0	4	2,35117	38,249	12,0
12	4	1	0	2,28375	39,424	5,0
13	4	1	1	2,21710	40,661	0,2
14	1	3	3	2,15900	41,806	0,1
15	2	4	0	2,10677	42,893	0,6
16	4	1	2	2,05316	44,071	5,1
17	2	3	3	2,00677	45,145	3,8
18	4	2	2	1,92073	47,287	1,1
19	4	3	0	1,88369	48,275	1,5
20	4	3	1	1,84700	49,298	0,4
21	5	1	1	1,81203	50,314	0,1
22	2	4	3	1,74752	52,309	3,2
23	1	5	2	1,71918	53,239	0,7
24	1	2	5	1,71744	53,297	0,6
25	4	4	0	1,66515	55,110	25,7
26	4	1	4	1,63817	56,097	2,2
27	4	3	3	1,61423	57,005	0,1
28	1	3	5	1,59054	57,933	0,1
29	0	6	0	1,57055	58,742	0,4
30	0	6	1	1,54910	59,637	0,6
31	1	0	6	1,54617	59,762	0,8
32	6	1	1	1,52741	60,572	0,3
33	2	6	0	1,48983	62,268	0,7
34	0	2	6	1,48731	62,385	0,6
35	6	1	2	1,47035	63,187	3,3
36	5	4	1	1,45328	64,017	0,2
37	5	3	3	1,43577	64,892	0,1
38	2	6	2	1,41942	65,733	10,5
39	5	2	4	1,40313	66,595	1,7
40	6	3	1	1,38798	67,419	0,1
41	4	4	4	1,35887	69,064	2,7
42	2	6	3	1,34517	69,869	1,2
43	3	5	4	1,33162	70,686	0,2
44	1	5	5	1,31823	71,513	0,1
45	6	0	4	1,30499	72,353	0,9
46	1	4	6	1,29263	73,156	1,3
47	7	1	2	1,28122	73,915	0,8
48	2	6	4	1,25846	75,483	0,7
49	5	4	4	1,24678	76,316	0,6
50	3	5	5	1,22563	77,878	0,1
51	3	4	6	1,20498	79,474	1,3
52	2	3	7	1,19475	80,292	0,5
53	0	8	0	1,17791	81,681	0,9
54	8	0	0	1,17696	81,761	1,0
55	0	0	8	1,17559	81,877	1,0

56	6	5	2	1,16815	82,511	1,0
57	7	1	4	1,15868	83,335	0,1
58	7	3	3	1,15025	84,085	0,1
59	0	8	2	1,14261	84,778	0,8
60	0	2	8	1,14057	84,965	0,6
61	8	1	2	1,13345	85,626	0,6
62	1	2	8	1,13234	85,730	0,7
63	3	5	6	1,12483	86,442	0,1
64	2	8	2	1,11037	87,853	0,4
65	2	2	8	1,10855	88,034	0,4
66	6	6	1	1,10245	88,648	0,6
67	3	1	8	1,09346	89,572	0,1

Stick Pattern

