

“Análise do efeito da distribuição de cátions Zn^{2+} na estrutura do espinélio inverso $Zn_7Sb_2O_{12}$ sobre o parâmetro de rede”

Paulo A. R. Pereira* (IC), Iara A. O. Brito (IC), Cibely S. Martin (IC), Silvana Lanfredi (PQ), Marcos A. L. Nobre (PQ).

*paulo.raymundo@uol.com.br

Laboratório de Compósitos e Cerâmicas Funcionais – Departamento de Física, Química e Biologia – Faculdade de Ciências e Tecnologia de Presidente Prudente (FCT/UNESP) – Rua Roberto Simonsen, 305 – CP 467 CEP 19060900.

Palavras Chave: $Zn_7Sb_2O_{12}$, Pechini.

Introdução

Óxidos com fórmula geral AB_2O_4 , que exibem estrutura similar ao $MgAl_2O_4$, são classificados como do tipo espinélio. O antimoniato de zinco com fórmula $Zn_7Sb_2O_{12}$ é classificado como um espinélio do tipo inverso. Na estrutura cúbica ideal, 2/3 dos cátions Zn^{2+} estão localizados nos sítios tetraédricos, 1/3 restante e todos os cátions Sb^{5+} estão localizados nos sítios octaédricos. Estes materiais exibem propriedades com potencial aplicação na área de materiais avançados como materiais magnéticos, sensores de gás e temperatura [1-3].

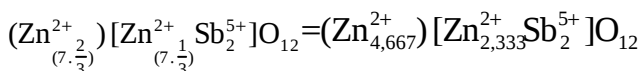
Resultados e Discussão

A fase $Zn_7Sb_2O_{12}$ foi preparada por síntese química, utilizando-se o método Pechini [4]. Pós monofásicos e cristalinos foram obtidos exibindo parâmetros de rede da ordem de 8,601 Å [5].

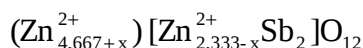
Para a estrutura tipo espinélio, o parâmetro de rede a_{th} pode ser calculado utilizando-se a seguinte equação abaixo, como citado previamente [5]:

$$a_{th} = \frac{8}{3\sqrt{3}} \left[(r_A + r_O) + \sqrt{3}(r_B + r_O) \right] \quad \text{Eq. (1)}$$

onde r_O é o raio do íon oxigênio, r_A e r_B são o raio iônico dos sítios tetraédricos e octaédricos, respectivamente. Para o cálculo de r_A e r_B para o composto $Zn_7Sb_2O_{12}$, a seguinte distribuição (ideal) de cátions é assumida:



Durante a preparação pode-se considerar uma distribuição não ideal de cátions Zn^{2+} , favorecendo a ocupação de sítios tetraédricos, de acordo com a fórmula:



onde x representa a fração de Zn^{2+} oriunda do sítio octaédrico.

Os raios iônicos para cada sítio foram calculados de acordo com as equações abaixo [6]:

$$r_A = \frac{1}{4,667} [(4,667+x) \cdot r_{Zn^{2+}}] \quad r_B = \frac{1}{4,333} [(2,333-x) \cdot r_{Zn^{2+}} + 2 \cdot r_{Sb^{5+}}]$$

onde $r_{Zn^{2+}}$ e $r_{Sb^{5+}}$ são os raios de zinco e antimônio, respectivamente.

A Figura 1 mostra a evolução dos parâmetros de rede em função da ocupação dos sítios tetraédricos e octaédricos por cátions Zn^{2+} .

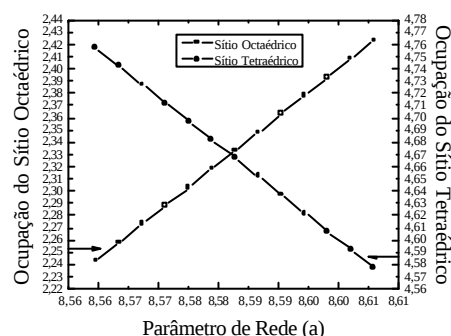


Figura 1: Variação do parâmetro de rede com a ocupação dos sítios tetra e octaédricos.

De acordo com a Fig. 1, o parâmetro de rede (Å) aumenta com o grau de ocupação do sítio tetraédrico.

Conclusões

O método de preparação do $Zn_7Sb_2O_{12}$ influencia a ocupação dos sítios de coordenação dos cátions zinco. Desvios da distribuição ideal resultam em distintos parâmetros de rede.

Agradecimentos

FAPESP, CNPq, CAPES e FINEP.

- [1] Lanfredi, S.; Nobre M. A. L. *Materials Research*, **2003**, 6, 151-155.
- [2] Nobre M. A. L.; Lanfredi, S. *Applied Physics Letters*, **2002**, 81, 451-453
- [3] Nobre M. A. L.; Lanfredi, S. *Journal of Applied Physics*, **2003**, 93, 5576-5581

- [4] Pechini, M. P. – US Patent 3.330.697, 11 July 1967.
[5] Nobre, M.A.L. *Dissertação de Mestrado*, Universidade Federal de São Carlos, Brasil, 1995.
[6] Sattar, A. A.; El-Sayed, H. M.; El-Tabey, M. M.; *Journal of Materials Science*, **2005**, 40, 4873-4879.