

# Absorção de micro-ondas por nanopartículas de ferritas mistas de cobalto e cério

I C Gonçalves<sup>a</sup>, R S de Biasi<sup>\*a</sup>, A B S Figueiredo<sup>a</sup>, C L Oliveira<sup>b</sup> e J B Campos<sup>c</sup>

<sup>a</sup> Instituto Militar de Engenharia (IME)

Praça General Tibúrcio, 80, 22290-270, Praia Vermelha, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

<sup>b,c</sup> Instituto de Física, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, RJ, Brasil

\*rsbiasi@ime.eb.br

**RESUMO:** Partículas nanométricas de  $\text{CoFe}_{2-x}\text{Ce}_x\text{O}_4$ , em que  $0 \leq x \leq 0,29$ , foram sintetizadas pelo método sol-gel/combustão e a absorção de micro-ondas das ferritas foi medida pelo método de Absorção de Micro-ondas Modulada Magneticamente (AMMM). Os resultados mostraram que a absorção é máxima para uma concentração de Ce entre 0,18 e 0,26, um resultado que pode ser útil para aplicações práticas desse material.

**PALAVRAS-CHAVE:** Processo sol-gel. Nanopartículas. Ferritas. Absorção de micro-ondas.

**ABSTRACT:** Nanosized particles of  $\text{CoFe}_{2-x}\text{Ce}_x\text{O}_4$ , where  $0 \leq x \leq 0,29$ , were synthesized by the sol-gel combustion method and the microwave absorption of these ferrites was measured by the Magnetically Modulated Microwave Absorption (MAMMA) method. The results showed that the absorption is highest for a Ce concentration between 0.18 and 0.26, a result that can be useful for practical applications of this material.

**KEYWORDS:** Sol-gel process. Nanoparticles. Ferrites. Magnetic properties.

## 1. Introdução

A ferrita de cobalto ( $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ ) é um espinélio que, na forma nanométrica, tem sido muito estudado nos últimos anos devido ao grande número de aplicações, dentre as quais a absorção de micro-ondas [1]. Resultados recentes obtidos por outros pesquisadores [2,3] sugerem que a dopagem com cério aumenta a absorção de micro-ondas pela ferrita de cobalto, mas apenas até uma fração molar de Ce da ordem de 0,3. O objetivo do presente trabalho foi confirmar esta alegação e determinar a causa da redução da absorção de micro-ondas para frações molares de Ce maiores que certo limite.

## 2. Método experimental

### 2.1 Preparação das amostras

Quantidades estequiométricas de  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  e  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  de alta pureza foram dissolvidas em água deionizada para obter a solução inicial. A esta solução foi acrescentada uma

solução 0,75 molar de ácido cítrico ( $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ ). O béquer contendo a solução final foi posicionado em uma placa quente sob agitação constante e mantido a uma temperatura de aproximadamente 60 °C até se formar um gel. Em seguida, a temperatura foi aumentada para 80 °C até o gel se tornar transparente. A temperatura foi aumentada para ocorrer a evaporação da água e o material entrar em combustão. A combustão produziu um pó, que foi macerado em um almofariz e usado para preparar uma pastilha, que foi tratada a 1000 °C por 2 h. A pastilha foi resfriada até a temperatura ambiente e macerada em um almofariz.

As amostras foram rotuladas de acordo com a composição nominal, como mostra a **tabela 1**.

**Tab. 1** – Composição Nominal das Amostras.

Amostra	Composição Nominal
Ce0	$\text{CoFe}_2\text{O}_4$
Ce1	$\text{CoFe}_{1,9}\text{Ce}_{0,1}\text{O}_4$
Ce2	$\text{CoFe}_{1,8}\text{Ce}_{0,2}\text{O}_4$
Ce3	$\text{CoFe}_{1,7}\text{Ce}_{0,3}\text{O}_4$
Ce4	$\text{CoFe}_{1,6}\text{Ce}_{0,4}\text{O}_4$
Ce5	$\text{CoFe}_{1,5}\text{Ce}_{0,5}\text{O}_4$

## 2.2 Equipamentos

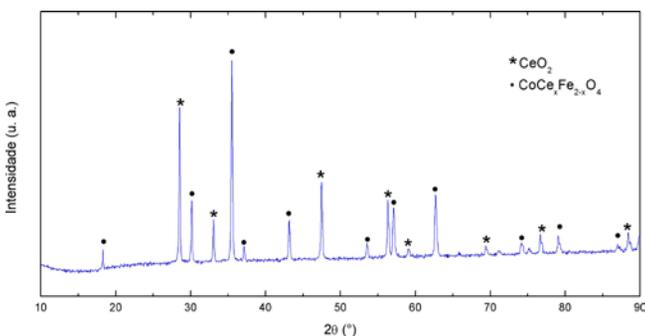
Os difratogramas foram obtidos em difratômetros PANalytical X'Pert Pro da Companhia de Pesquisa de Recursos Minerais (CPRM) e do Centro de Pesquisas de Energia Elétrica (CEPEL). A análise dos difratogramas foi realizada com o auxílio do software TOPAS, utilizando o método de Rietveld.

As medidas da absorção da derivada da curva de absorção de micro-ondas em função do campo magnético foram realizadas no laboratório de ressonância magnética do Instituto Militar de Engenharia (IME) em um espectrômetro de ressonância magnética Varian E-12 trabalhando na Banda X (9,5 GHz).

## 3. Resultados

### 3.1 Medidas de difração de raios X

O objetivo das medidas de difração de raios X foi assegurar que a fase cristalina desejada estava presente. Um difratograma típico é mostrado na **figura 1**. De acordo com os difratogramas, todas as amostras, exceto a amostra de ferrita de cobalto não dopada, continham, além da fase espinélio, uma fração significativa de óxido de cério ( $\text{CeO}_2$ ).



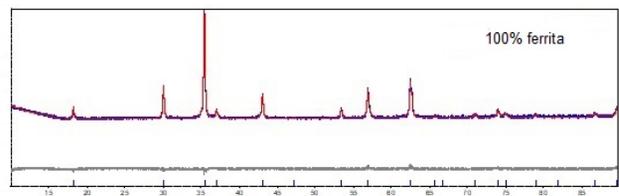
**Fig. 1** – Difratograma da amostra Ce3.

O fato de haver nas amostras uma fração significativa de  $\text{CeO}_2$ , o que também foi observado [2,3] por outros pesquisadores, significa que a concentração de Ce na ferrita mista é menor que a concentração nominal. Para determinar a concentração real de Ce, foi usado o refinamento de Rietveld para determinar as frações

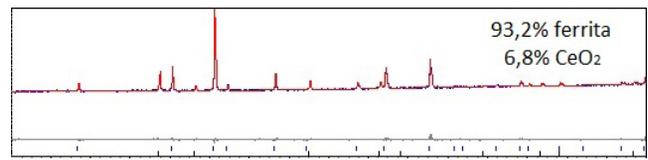
mássicas de ferrita e óxido de cério.

O difratograma da **figura 2** foi ajustado para uma ferrita de cobalto pura, com a ficha ICSD109044, e a concordância foi boa, com um GOF de 1,2.

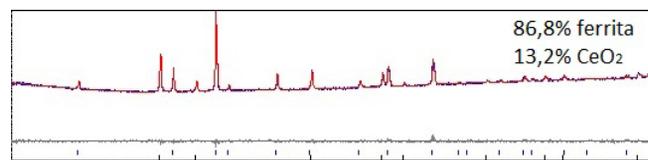
Os difratogramas das **figuras 3 a 7** foram inicialmente ajustados pelo software TOPAS com uma ficha de ferrita de cobalto dopada com cério criada tomando como ponto de partida a ficha ICSD109044 de ferrita de cobalto pura e refinados recursivamente até que as frações mássicas fossem compatíveis com as distribuições catiônicas determinadas por Hashhash et al. [4,5]. Os resultados finais são apresentados nas **tabelas 2 e 3**.



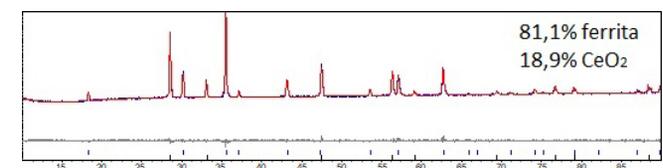
**Fig. 2** – Ajuste do difratograma da amostra Ce0.



**Fig. 3** – Ajuste do difratograma da amostra Ce1.



**Fig. 4** – Ajuste do difratograma da amostra Ce2.



**Fig. 5** – Ajuste do difratograma da amostra Ce3.

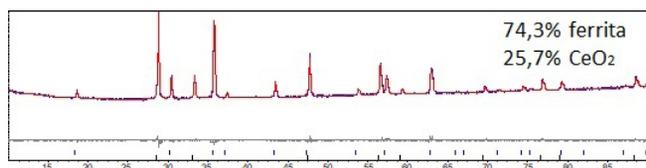


Fig. 6 – Ajuste do difratograma da amostra Ce4.

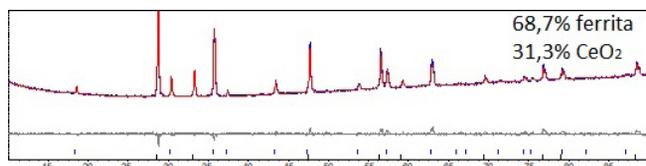


Fig. 7 – Ajuste do difratograma da amostra Ce5.

**Tab. 2** – Tamanhos médios dos cristalitos,  $d$ , parâmetros de rede,  $A$ , Frações mássicas,  $f_m$ , e valores do GOF obtidos a partir de refinamentos de Rietveld.

	$d$ (nm)	$A$ (nm)	$f_m$ (%)		GOF
			$\text{CoFe}_{2-x}\text{Ce}_x\text{O}_4$	$\text{CeO}_2$	
Ce0	61	0,839	100,0	-	1,2
Ce1	121	0,839	93,2	6,8	1,2
Ce2	79	0,838	86,8	13,2	1,3
Ce3	87	0,837	81,1	18,9	1,7
Ce4	72	0,837	74,3	25,7	1,6
Ce5	68	0,836	68,7	31,3	1,8

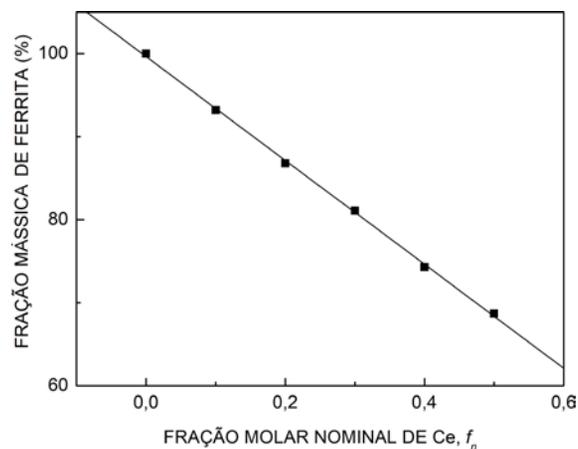
**Tab. 3** – Composição real e distribuição catiônica das amostras.

	Composição	Sítio A		Sítio B		
		Co	Fe	Co	Fe	Ce
Ce0	$\text{CoFe}_2\text{O}_4$	$\text{Co}_{0,20}$	$\text{Fe}_{0,80}$	$\text{Co}_{0,80}$	$\text{Fe}_{1,20}$	$\text{Ce}_0$
Ce1	$\text{CoFe}_{1,91}\text{Ce}_{0,09}\text{O}_4$	$\text{Co}_{0,29}$	$\text{Fe}_{0,71}$	$\text{Co}_{0,71}$	$\text{Fe}_{1,20}$	$\text{Ce}_{0,09}$
Ce2	$\text{CoFe}_{1,84}\text{Ce}_{0,16}\text{O}_4$	$\text{Co}_{0,36}$	$\text{Fe}_{0,64}$	$\text{Co}_{0,64}$	$\text{Fe}_{1,20}$	$\text{Ce}_{0,16}$
Ce3	$\text{CoFe}_{1,78}\text{Ce}_{0,22}\text{O}_4$	$\text{Co}_{0,42}$	$\text{Fe}_{0,58}$	$\text{Co}_{0,58}$	$\text{Fe}_{1,20}$	$\text{Ce}_{0,22}$
Ce4	$\text{CoFe}_{1,74}\text{Ce}_{0,26}\text{O}_4$	$\text{Co}_{0,46}$	$\text{Fe}_{0,54}$	$\text{Co}_{0,54}$	$\text{Fe}_{1,20}$	$\text{Ce}_{0,26}$
Ce5	$\text{CoFe}_{1,71}\text{Ce}_{0,29}\text{O}_4$	$\text{Co}_{0,49}$	$\text{Fe}_{0,51}$	$\text{Co}_{0,51}$	$\text{Fe}_{1,20}$	$\text{Ce}_{0,29}$

A **figura 8** mostra a variação da fração mássica de ferrita com a concentração nominal de cério. A variação é praticamente linear. A reta mostra o resultado de um ajuste por mínimos quadrados, segundo qual variação pode ser descrita com boa aproximação pela equação

$$f_m = 99,65 - 62,54f_n \quad (1)$$

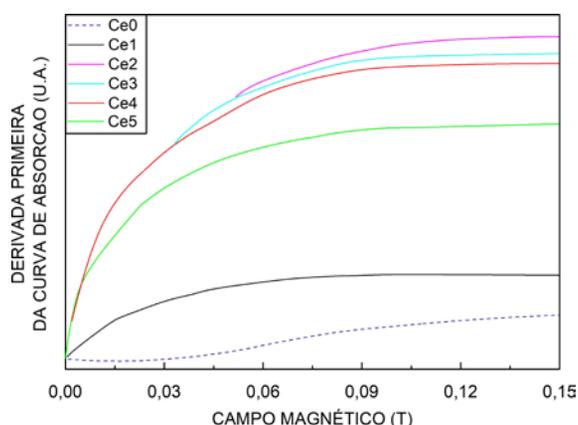
em que  $f_m$  é a fração mássica de ferrita e  $f_n$  é a fração molar nominal de cério.



**Fig. 8** – Fração mássica da ferrita mista com a fração molar nominal de cério. A reta é o resultado de um ajuste por mínimos quadrados (equação 1) aos pontos experimentais.

### 3.2 Medidas de absorção de micro-ondas

A **figura 9** mostra a absorção não ressonante de micro-ondas conhecida como Absorção de Micro-ondas Modulada Magneticamente (AMMM) de  $\text{CoFe}_{2-x}\text{Ce}_x\text{O}_4$  à temperatura ambiente, obtida em um espectrômetro de ressonância magnética Varian E-12. Os parâmetros usados foram os seguintes: frequência de micro-ondas, 9,5 Hz; potência de micro-ondas, 10 mW.

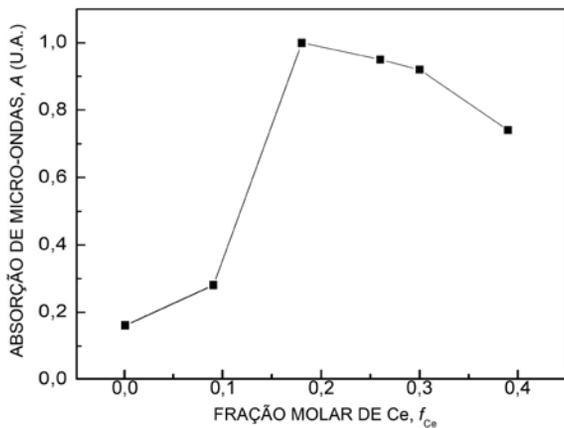


**Fig. 9** – Absorção de micro-ondas das ferritas mistas  $\text{CoFe}_{2-x}\text{Ce}_x\text{O}_4$  em função do campo magnético aplicado.

A intensidade relativa da absorção de micro-ondas em função da concentração de cério é mostrada na **tabela 4** e na **figura 10**.

**Tab. 4** – Absorção relativa de micro-ondas das amostras de  $\text{CoFe}_{2-x}\text{Ce}_x\text{O}_4$ , A, em função da fração molar de cério,  $f_{\text{Ce}}$ .

Amostra	fCe	A
Ce0	0	0,16
Ce1	0,09	0,28
Ce2	0,18	1,00
Ce3	0,26	0,95
Ce4	0,30	0,92
Ce5	0,39	0,74



**Fig. 10** – Absorção de micro-ondas em função da fração molar de cério.

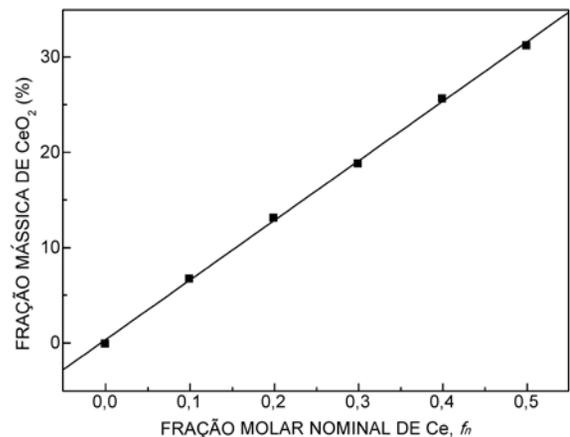
## 4. Discussão

Os resultados de absorção de micro-ondas mostram que a absorção é máxima para uma concentração de cério entre 0,18 e 0,26, o que está razoavelmente próximo dos resultados obtidos por Jing et al. [3]. Quanto à causa do aumento da absorção de micro-ondas da ferrita mista, em relação à ferrita pura de cobalto para frações de cério até 0,3 e uma redução da absorção para frações superiores a 0,3, as medidas de tamanho de cristalito parecem eliminar a possibilidade de que essa grandeza seja responsável pela variação observada, já que não existe uma correlação entre o tamanho de cristalito e a concentração de cério (veja a **tabela 2**).

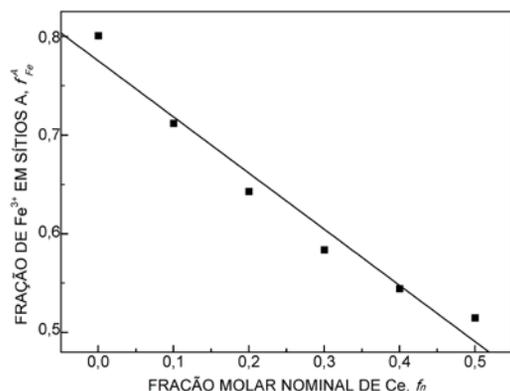
Os dados de condutividade em altas frequências apresentados por Kamran e Anis-ur-Rehman [3] mostram uma variação semelhante à da absorção de micro-ondas. De acordo com esses autores, o aumento da condutividade em altas frequências das amostras com fração nominal de Ce menor ou igual a 0,3 se deve à diminuição da fração molar de íons de  $\text{Fe}^{3+}$  nos sítios tetraédricos, enquanto

a redução da condutividade em altas frequências para frações nominais de Ce maiores que 0,3 é atribuída à presença de  $\text{CeO}_2$ , que, acima de uma certa fração mássica, produz uma redução de condutividade que não é mais compensada pela redução da concentração de  $\text{Fe}^{3+}$  nos sítios tetraédricos. Para analisar matematicamente este fenômeno, foram analisadas separadamente a variação da fração mássica de  $\text{CeO}_2$  com a fração nominal de Ce (**tabela 4** e **figura 11**) e a variação da fração molar de Fe nos sítios tetraédricos  $f_{\text{Fe,A}}$  com a fração nominal de Ce nas amostras (**tabela 5** e **figura 12**). Nos dois casos, a variação é aproximadamente linear com a fração nominal da Ce nas amostras, mas a variação da absorção de micro-ondas com a fração nominal de Ce não é linear.

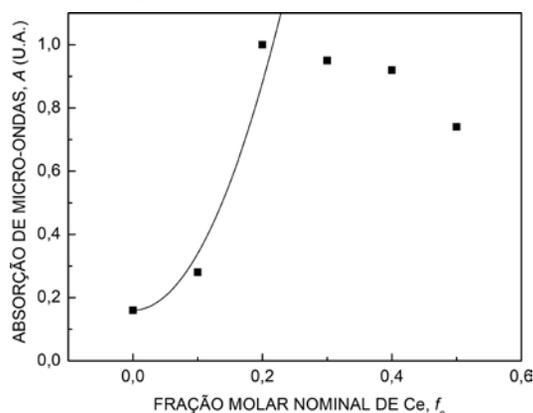
Como mostra a **figura 13**, é possível dividir a curva de absorção em duas regiões. Para uma fração de cério nominal menor que 0,2, a absorção é dominada pela redução da fração molar de  $\text{Fe}^{3+}$  em sítios tetraédricos e pode ser descrita por uma função normalizada de segundo grau  $A = 0,16 + 18 f_{\text{Ce}}^2$ , em que  $f_{\text{Ce}}$  é a fração nominal de Ce. Para uma fração de cério maior que 0,3, a absorção é reduzida em virtude do aumento da fração mássica de  $\text{CeO}_2$  e a absorção tende a diminuir. Os resultados mostram, portanto, que a fração nominal de Ce para que a absorção de micro-ondas seja máxima é da ordem de 0,2 a 0,3 e que, para frações de Ce até 0,3, a absorção de micro-ondas nas amostras investigadas pode ser descrita por uma função razoavelmente simples, o que pode ser útil para futuras pesquisas.



**Fig. 11** – Fração mássica de  $\text{CeO}_2$  em função da fração nominal de Ce. A reta é um ajuste por mínimos quadrados aos resultados experimentais.



**Fig. 12** – Fração molar de Fe nos sítios tetraédricos da ferrita  $CoFe_{2-x}Ce_xO_4$  em função da fração nominal de Ce. A reta é um ajuste por mínimos quadrados aos dados experimentais.



**Fig. 13** – Absorção de micro-ondas de amostras da ferrita  $CoFe_{2-x}Ce_xO_4$  em função da fração nominal de Ce. A curva é um ajuste dos resultados experimentais para  $f_{Ce} \leq 0,3$  a uma função do segundo grau (veja o texto).

## 5. Conclusões

Neste trabalho foram investigadas as propriedades da ferrita de cobalto dopada com cério como um possível material para absorção de micro-ondas.

Os resultados mostraram que nem todos os átomos de cério são incorporados à estrutura da ferrita das amostras dopadas, pois também é produzida uma certa quantidade de  $CeO_2$ , que aumenta linearmente com a fração molar nominal de Ce.

Observou-se que as amostras de ferrita mista de cobalto e cério apresentam uma absorção de micro-ondas maior que a ferrita de cobalto pura. A absorção aumenta com a concentração de Ce até uma fração molar de 0,22, provavelmente devido à redução da fração molar de átomos de  $Fe^{3+}$  em sítios tetraédricos. Nas amostras com concentração maior que 0,22 o valor da absorção diminui, o que é atribuído à grande quantidade de  $CeO_2$  presente no material.

## Agradecimentos

Os autores agradecem ao CNPq e à CAPES pelo apoio financeiro.

## Referências Bibliográficas

- [1] H. Bayrakdar, Complex permittivity, complex permeability and microwave absorption properties of ferrite-paraffin polymer composites, J. Magn. Mater. 323 (2011) 1882.
- [2] H. Jing, M. Gao, X. Wang, W. Pei e W. Jiao, Preparation and Properties of Ce-doped Cobalt Ferrite, Chin. J. Mater. Res. 32 (2018) 449.
- [3] M. Kamran e M. Anis-ur-Rehman, Enhanced transport properties in Ce doped cobalt ferrites nanoparticles for resistive RAM applications, J. Alloys Compd. 822 (2020) 153583.
- [4] A. Hashhash e M. Kaiser, Influence of Ce-Substitution on Structural, Magnetic and Electrical Properties of Cobalt Ferrite Nanoparticles, J. Electron. Mater. 45 (2016) 462.
- [5] A. Hashhash, I. Bobrikov, M. Yehia, M. Kaiser e E. Uyanga, Neutron diffraction and Mössbauer spectroscopy studies for Ce doped  $CoFe_2O_4$  nanoparticles, J. Magn. Mater. 503 (2020) 166624.