

Síntese de fases NASICON a partir de fosfatos lamelares através de reações no estado sólido.

Maria Isabel Spitz Argolo¹ (IC), José Márcio Siqueira Júnior¹ (PQ), Francisco M. S. Garrido^{2*} (PQ)
chico@iq.ufrj.br

¹Instituto de Química- UFF- Departamento de Química Inorgânica, Alameda Barros Terra s/n, CEP 24020-150 Valonguinho, Centro, Niterói, RJ, Brasil. ² Instituto de Química - UFRJ, Av. Athos da Silveira Ramos, 19, Centro de Tecnologia, Bloco A, sala 632. CEP 21949-909, Cidade Universitária, Rio de Janeiro, RJ, Brasil

Palavras Chave: sólidos superiônicos, síntese no estado sólido, NASICON

Introdução

Os materiais NASICON (anagrama de Na⁺ superionic conductor) possuem um arranjo tridimensional de estrutura $A_xM_2(XO_4)_3$, onde cátions monovalentes (K⁺, Na⁺ ou Li⁺) podem ocupar sítios de maneira total ou parcial.¹ São bons condutores servindo como eletrólitos de estado sólido. Essa estrutura apresenta-se quimicamente versátil, podendo ser usada como material fornecedor de lítio em baterias recarregáveis de lítio.

Neste trabalho mostramos a síntese desses materiais a partir dos sólidos lamelares bis-hidrogeno fosfato de titânio (IV) (com estruturas do tipo α e γ) e NaNO₃, caracterizando os produtos por meio das técnicas de difração de raios-X e espectroscopia na região do infravermelho.

Experimental

As amostras foram preparadas adicionando NaNO₃ (s) ao α -TiP (s) e γ -TiP (s), em diferentes proporções molares: 1:0,5, 1:1 e 1:3. Estas foram homogeneizadas e aquecidas durante 17 horas, a 350 °C. Após o aquecimento, fez-se a dispersão aquosa do material, a fim de eliminar NaNO₃, em excesso. As fases sólidas foram isoladas por centrifugação, secas e analisadas por DRX.

Resultados e Discussão

Os resultados indicam que a fase γ -TiP quando tratada com excesso (1:3) com NaNO₃ origina a fase NaTi₂(PO₄)₃, mas ainda há indícios da presença da fase γ -TiP, o que indica que a reação não foi completa.

Quando as proporções molares de γ -TiP e NaNO₃ foram 1:1 e 1:0,5 observa-se mudanças estruturais (Fig 1) provavelmente relacionadas com troca iônica do γ -TiP.

Resultados de espectroscopia na região do infravermelho complementam os resultados de DRX mostrando alterações de bandas associadas aos grupos PO₄³⁻ dos diferentes grupos fosfatos do γ -TiP.

31ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química

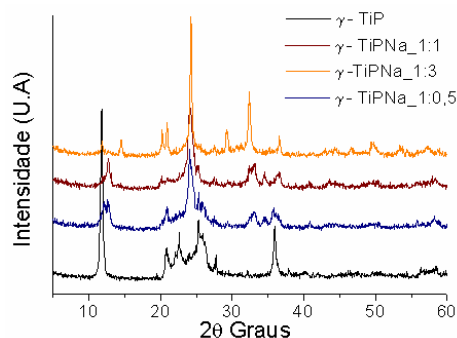


Figura 1. DRX das amostras de γ -TiP tratadas com NaNO₃ e aquecidas a 350 °C.

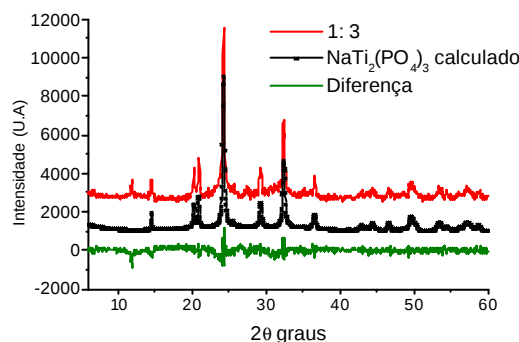


Figura 2. DRX das amostras de γ -TiP 1:3; NaTi₂(PO₄)₃ e diferença.

Conclusões

Foi desenvolvida com êxito uma metodologia simples para obtenção de NaTi₂(PO₄)₃ (NASICON) a partir de reações no estado sólido usando temperaturas mais baixas que o tradicional método cerâmico.

Agradecimentos

LDRX- UFF pela obtenção dos dados de DRX.

¹ Goodenough, J.B; Hong, H.Y.P.; Kafalas, J.A.; *Mater. Res. Bull.* **1976**, *11*, 203.

² Arbi, K.; Mandal, S.; Rojo, J.M.; Sanz, J.; *Chem. Mater* **2002**, *14*, 1901.