

Síntese e Caracterizações da estrutura tipo Nasicon $\text{Li}_2\text{Co}_2(\text{MoO}_4)_3$

Marcelo M. Marques¹(PG)*, Rodicéia F. Rodrigues¹(IC), Jackson A.L.C. Resende²(PQ), Eduardo A. Ponzio¹(PQ)

¹Departamento de Físico-química – IQ- Universidade Federal Fluminense - CEP 24020-150, Niterói, RJ.

²Departamento de Química Inorgânica – IQ- Universidade Federal Fluminense - CEP 24020-150, Niterói, RJ.

*marcelomarques19@hotmail.com

Palavras Chave: Nasicon, amido, baterias recarregáveis.

Introdução

Estruturas do tipo Nasicon $\text{M}'_2(\text{XO}_4)_3$ [M' = Ni, Co, Mn, Fe, Ti ou V e X = S, P, As, Mo ou redes W] têm recebido grande atenção nos últimos anos, devido suas aplicações como condutores iônicos ou eletrônicos. Tais propriedades são atribuídas à extraordinária estrutura cristalina desta família, compostas por tetraedros de XO_4 e octaedros de MO_6 , ambos apresentando ligações relativamente fortes^[1].

Estudos recentes^[2] revelam que estruturas do tipo Nasicon são bons candidatos a catodos de baterias de íon lítio, isso devido à alta condutividade iônica que apresentam.

As baterias de íon lítio destacam-se, por possuírem alta densidade de energia gravimétrica e volumétrica, quando comparadas com os demais tipos de baterias recarregáveis, por causa disso são os dispositivos de armazenamento de energia mais estudados desde a década de 90.

Existe na literatura relatos da síntese do $\text{Li}_2\text{Co}_2(\text{MoO}_4)_3$ que possui estrutura tipo Nasicon, utilizando a glicina como precursor, pois o calor local gerado, devido ao valor da entalpia de combustão desse composto ($\Delta H = -532,9 \text{ KJ.mol}^{-1}$) faz com que a temperatura de síntese seja reduzida drasticamente, neste trabalho é utilizado amido solúvel, por ser mais barato comercialmente que a glicina e possuir calor de combustão em torno de $\Delta H = -1300 \text{ KJ.mol}^{-1}$.

Resultados e Discussão

A síntese foi realizada dissolvendo-se em 10 mL de água 1,00g de $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 0,26g de LiNO_3 , 0,91g de $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ e 1,0 g de $(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5)_n$. Em seguida a solução foi homogeneizada em ponteira ultrassônica com amplitude de 50% por 10min com pulso de 15s a cada 50s, após esse tempo observou-se a formação de um gel que foi colocado para secagem em estufa à temperatura de 120°C por 1h. Posteriormente, a amostra seca foi levada a 300°C em mufla por 1h e após nova homogeneização foi levada para calcinação por cerca de 5h a 600°C.

O produto final apresentou coloração azul e foi caracterizado por difratometria de raios X (DRX), espectroscopia Raman e por espectrometria de massa com plasma de argônio induzido (ICP-MS).

34^o Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química

Analisando a estrutura da fase obtida (fig.1A), a amostra pode ser indexada como $\text{Li}_2\text{Co}_2(\text{MoO}_4)_3$ na forma ortorrômbica [grupo espacial: Pnma (62)] (ICSD Ref.#401169). Além disso, os picos estão em boa concordância com a literatura^[2] podemos destacar os picos com 2θ iguais a 26,03; 26,43; 26,75; que são do tetraedro formado pelo oxigênio e molibdênio e os picos com 2θ em 44,05 e 47,17, que são devido a ligação do cobalto com o tetraedro de molibdênio e oxigênio.

Já a fig. 1B mostra o espectro Raman do composto em que observamos na região de 882-995 cm^{-1} vibrações simétricas e assimétricas do tetraedro formado por molibdênio e oxigênio, também observamos em 662 cm^{-1} vibrações referentes às ligações Li-O-Co e, além disso, em 465 cm^{-1} há vibrações correspondentes às ligações Mo-Co-O.

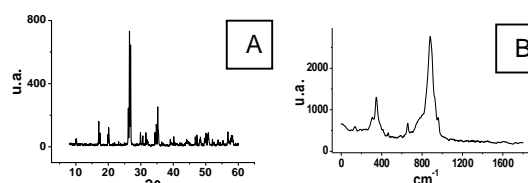


Figura 1: A) Difratoograma de raios X; B) Espectro Raman.

Por fim, a análise por ICP-MS, revelou uma proporção entre cobalto e molibdênio de 1 mol de Co para cada 1,4 mol de Mo, resultado próximo do esperado, que seria de 1:1,5. A diferença entre o teórico e o experimental pode ser atribuída à pureza dos materiais utilizados e a possíveis erros experimentais.

Conclusões

O presente trabalho mostra uma maneira simples e viável de sintetizar o $\text{Li}_2\text{Co}_2(\text{MoO}_4)_3$, que conforme as análises de DRX, Raman e ICP-MS mostraram, foi corretamente sintetizado, em uma única fase pura e cristalina.

Agradecimentos

Os autores agradecem à Faperj (proc. E-26/110.173/2009), LDRX-UFF e Marcelo Monteiro Marques agradece a CAPES pela bolsa concedida.

¹ Alamo, J. Rou, R. J. Mater. Sci., 1986, 21, 444.

² Prabaharam, S. R. S., et al., Mater. Chem. Phys. 2004, 87, 318.