

# Influência na sensibilidade da dopagem aniônica do óxido de manganês tipo espinélio de um sensor potenciométrico para íons lítio

Diego N. D. Parra\*<sup>1</sup> (PG), Nerilso Bocchi<sup>2</sup> (PQ) e Marcos F. S. Teixeira<sup>1</sup> (PQ) – funcao@fct.unesp.br

1 – Grupo de Pesquisa em Eletroanalítica e Sensores (GPES) – Departamento de Física, Química e Biologia. – Faculdade de Ciências e Tecnologia – UNESP – Campus Presidente Prudente.

2 - Departamento de Química – Universidade Federal de São Carlos.

Palavras Chave: óxido de manganês, espinélio dopado, lítio, potencimetria.

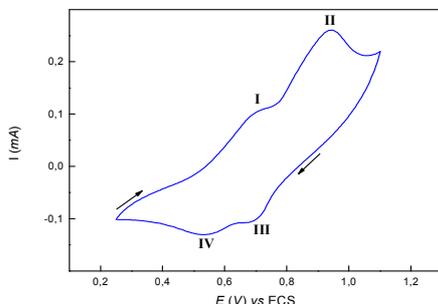
## Introdução

Este trabalho estuda o desempenho de um eletrodo de pasta de carbono modificado com  $\text{Li}_{1,05}\text{Mn}_{1,98}\text{Ga}_{0,02}\text{O}_{3,98}\text{X}_{0,02}$  (X é ânion dopante F e S) como sensor potenciométrico para íons lítio. O óxido de manganês(IV) tem a propriedade intrínseca de possuir lacunas que alojam o lítio na estrutura, porém esta propriedade tem seu desempenho prejudicado quando o sensor passa por diversas ciclagens, ocorrendo uma distorção na rede cristalina, devido ao efeito Jahn-Teller [1]. Portanto, estudou-se a dopagem do óxido com gálio, variando o dopante aniônico com flúor e enxofre para minimizar este efeito e proporcionar ao sensor maior sensibilidade para íons lítio.

## Resultados e Discussão

O eletrodo de pasta de carbono modificado (EPCM) foi preparado pela mistura de 55% (m/m) de pó de grafite, 20% (m/m) de aglutinante (óleo mineral) e 25% (m/m) de óxido de manganês dopado.

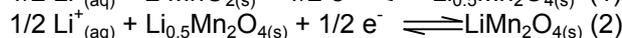
A ativação do sensor foi executada por voltametria cíclica em um potenciostato/galvanostato  $\mu\text{AUTOLAB}$  type III, em uma faixa de potencial entre 0,25 V a 1,1 V vs ECS em uma célula eletroquímica convencional de três eletrodos (eletrodo auxiliar de platina, eletrodo de referência e eletrodo de trabalho) em solução de Tris  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  (eletrólito de suporte) contendo  $\text{LiCl } 1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$



**Figura 1.** Voltamograma cíclico obtido em uma velocidade de varredura de  $5 \text{ mV s}^{-1}$  para o EPCM em solução tampão Tris (pH 10) contendo  $1,0 \times 10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$  de íons de lítio.

O voltamograma da **Figura 1** apresenta dois picos para ambos os sentidos da varredura de potenciais, 35ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química

indicando que as reações de inserção/extração de íons lítio no óxido ocorrem em duas etapas, a etapa 1 representando o par redox II e III e a etapa 2 representando o par redox I e IV:



A **Tabela 1** apresenta a avaliação do desempenho potenciométrico do eletrodo, analisando a linearidade, limite de detecção e sensibilidade para cada óxido dopado estudado.

**Tabela 1.** Avaliação do desempenho potenciométrico obtida para os eletrodos modificados em solução tampão Tris  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ .

Dopante	Limite de Detecção ( $\text{mol L}^{-1}$ )	Intervalo Linear ( $\text{mol L}^{-1}$ )	Sensibilidade (mV/dec)
Ga	$1,09 \times 10^{-5}$	$5,96 \times 10^{-5}$ a $1,62 \times 10^{-3}$	80,16
Ga e S	$1,62 \times 10^{-5}$	$3,49 \times 10^{-5}$ a $1,62 \times 10^{-3}$	87,02
Ga e F	$3,16 \times 10^{-5}$	$3,80 \times 10^{-4}$ a $1,62 \times 10^{-3}$	94,39

## Conclusões

A dopagem aniônica do óxido de manganês tipo espinélio com enxofre e flúor proporcionou um incremento na sensibilidade de 80,16 mV/dec para o óxido dopado apenas com gálio, para 87,02 mV/dec para o óxido dopado com gálio e enxofre e 94,39 mV/dec para o óxido dopado com gálio e flúor em pH 10. Foi observado o aumento do limite de detecção de acordo com a dopagem aniônica e uma diferença na faixa linear de resposta para cada óxido de manganês estudado como sensor potenciométrico para íons lítios.

## Agradecimentos

Pró-Reitoria de Pós-Graduação e CNPq: 474367/2004-5

<sup>1</sup> Kanoh, H.; Feng, Q.; Miyai, Y.; Ooi, K. J. Electrochem. Soc. 140 (1993) 3162.