

Estudo das correlações entre absorção óptica e parâmetros de síntese de molibdato de cálcio

Ananda Ramires das Neves Stigger¹; Vinicius Fonseca Hernandez²; Mateus Meneghetti Ferrer³; Mario Lucio Moreira⁴

¹Universidade Federal de Pelotas – anandaramires@gmail.com

²Universidade Federal de Pelotas – viniciusfhernandes@gmail.com

³Universidade Federal de Pelotas – mateusmferrer@gmail.com

⁴Universidade Federal de Pelotas – mlucio3001@gmail.com

1. INTRODUÇÃO

O presente trabalho tem como objeto de estudo o molibdato de cálcio (CaMoO_4), este material vem atraindo grande interesse no meio científico devido as suas propriedades física e química que mudam conforme seu método de síntese (SUN, 2012). O molibdato de cálcio por apresentar estas características tem uma vasta aplicação, como por exemplo, lasers, diodos emissores de luz, sensores ópticos, display, entre outros (DING, 2018).

O molibdato de cálcio é um material pertencente à família das scheelitas com a fórmula AMoO_4 , sendo A, Ca, Ba, ou Sr, possui estrutura tetragonal e grupo espacial $I4_1/a$ (MARQUES, 2010). Este tipo de estrutura é composto por clusters dodecaédrico $[\text{CaO}_8]$ e clusters tetraédricos $[\text{MoO}_4]$, conectados por vértices em comum. Os poliedros de $[\text{CaO}_8]$ são conectados por arestas e formam uma estrutura em 3D (MILLER, 2009).

Utilizamos para a síntese desse trabalho o método hidrotérmico assistido por micro-ondas (HAM), este método possui maior homogeneidade no processo de crescimento dos cristais, comparando com o método hidrotérmico convencional, o tempo de síntese passa para poucas horas ou minutos, isto ocorre pois há um aquecimento mais homogêneo da solução. A presença das micro-ondas promove estruturas cristalinas simultaneamente diferente das obtidas por outros métodos devido a polarização da radiação eletromagnética das micro-ondas. Deste modo viabiliza o surgimento de novas propriedades físicas. O equipamento que será utilizado para hidrotermalização do material deste trabalho será um forno-micro-ondas da marca Panasonic, modelo MN-S46B com frequência de 2,45 GHz e 800w de potência.

Após o estudo realizado sobre o material em questão, o mesmo será utilizado como aplicação em foto eletrodos de células solares.

2. METODOLOGIA

Foram sintetizadas 6 amostras de CaMoO_4 , variando os seguintes parâmetros, temperatura e ph de síntese. O processamento das amostras se deu com as temperaturas de 100°C e 140°C e o ph 4, 7 e 10. Para solução base foi misturado os precursores com uma concentração de 0,01 mol de molibdato de sódio bihidratado (MoNaO_4) e 0,01 mol nitrato de cálcio tetrahidratado ($\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$).

Primeiramente foi dissolvido nitrato de cálcio em 25ml de H_2O destilada, logo após adicionado o MoNaO_4 , acrescentado 55ml de H_2O destilada, a solução permaneceu sobe agitação durante 30 minutos. Esta solução foi a mesma para todos os casos, para atingir o ph 4 foi adicionado 0,11ml de ácido nítrico (HNO_3) e para atingir o ph 10, 0,24ml de hidróxido de potássio (KOH), para o ph 7 não foi necessário fazer correção. Após todas as soluções prontas, foram colocadas uma

por vez em uma autoclave de teflon e colocadas no micro-ondas, com as temperaturas determinadas por 40 minutos. Após a síntese foi lavado, centrifugado e colocado na estufa por 24 horas à 100°C, com a finalidade de seca-las.

Com os pós de CaMoO_4 prontos, foi realizada as caracterizações necessárias, afim de descobrir se formou a fase desejada, bem como os modos vibracionais, o espectro de absorção da luz visível e a forma do cristal. Para este fim, utilizamos a técnica de difração de raio X (DRX) nas amostras com o intuito de verificar se indexou a fase esperada. Para obter informação químicas e estruturais das amostras utilizar-se-á a técnica de Raman e para obter a forma do material a técnica de microscopia eletrônica de varredura (MEV).

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A primeira caracterização realizada foi a técnica de difração de raio-x (DRX), com ela é possível indexar se o composto formou a fase esperada. A Figura 1 mostra o difratograma das 6 amostras, comparando com a ficha cristalográfica ICSD-60555, deste modo podemos verificar que o CMO formou a fase tetragonal.

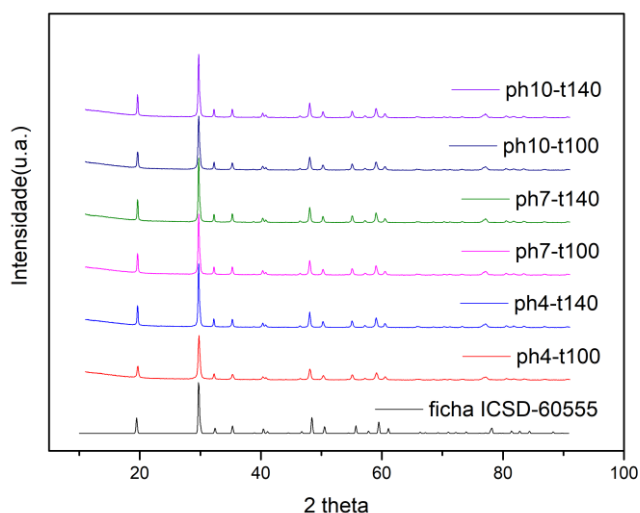


Figura 1: Difratograma

As Figuras 2, 3, 4, 5, 6 e 7 correspondem ao espectro de absorção de luz UV-Visível das amostras, plotado no método de Wood e Tanc. Os valores de band gap resultaram em uma variação de 3,78 a 4,31 eV, esta faixa de valores atendem os valores reportados na literatura. Também foram realizadas medidas para encontrar os modos vibracionais das amostras e microscopia eletrônica de varredura (MEV) afim de descobrir a forma e o tamanho do cristal.

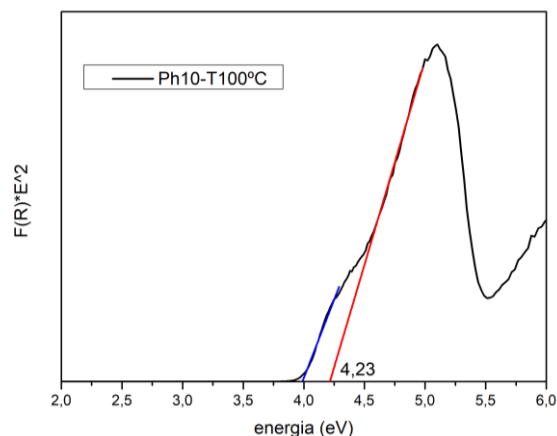


Figura 2: Espectro de absorção de luz UV-Visível

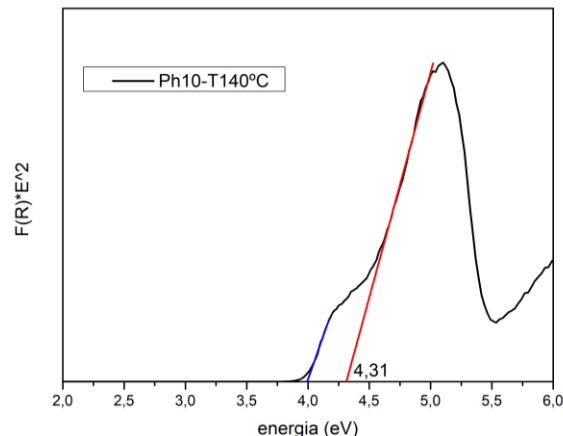


Figura 3: Espectro de absorção de luz UV Visível

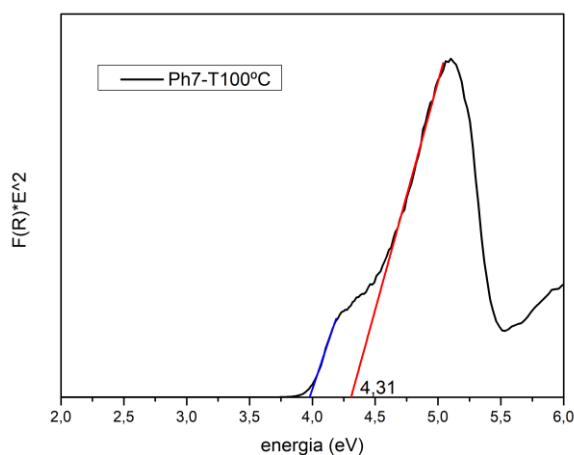


Figura 4: Espectro de absorção de luz UV- Visível

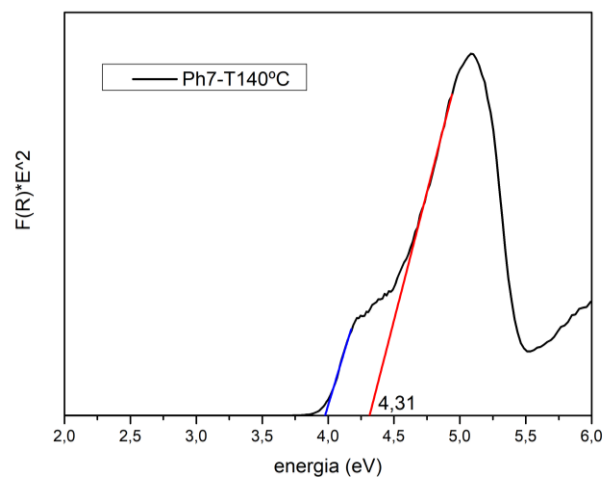


Figura 5: Espectro de absorção de luz UV- Visível

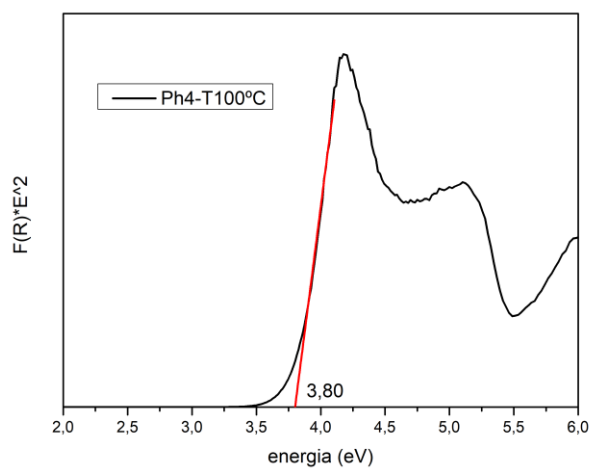


Figura 6: Espectro de absorção de luz UV-Visível

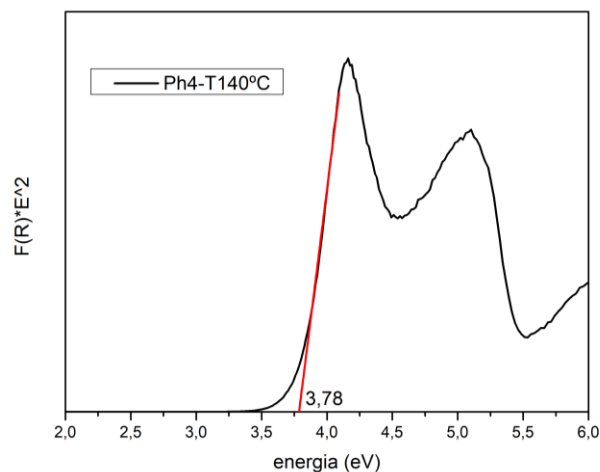


Figura 7: Espectro de absorção de luz UV-Visível

Após o estudo realizado com os pós de molibdato de cálcio, visamos a aplicação em células solares

4. CONCLUSÕES

Com o presente estudo, pode-se dizer que conseguimos obter o composto (CMO) através do método hidrotérmico assistido por micro-ondas, pois a difração de raio-x indexou com a ficha cristalográfica, bem como os resultados obtidos a partir das medidas de luz UV-Visível corresponderam com as reportadas na literatura, portanto este material se torna promissor na aplicação em células solares.

Para dar continuidade a este trabalho necessitamos fazer mais algumas caracterizações, como por exemplo a técnica de refinamento Rietveld, este método é ideal para caracterizar as fases existentes no material, já que através da difração de raio x não foi possível verificar alguma possível mudança de fase das amostras. Também pretende-se fazer medidas de fotoluminescência.

5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

SUN, Y.; LI, C.; ZHANG, Z.; MA, X.; WANG, L.; WANG, Y.; SONG, M.; MA, P.; JIANG, L.; GUO, Y. Persimmon-like camoo4 micro/nanomaterials: A rapid microwave-assisted fabrication, characterization, and the growth mechanism. *Solid State Sciences*, v. 14, n. 2, p. 219-224, 2012.

DING, Y.; LIU, J.; ZHU, Y.; NIE, S.; WANG, W.; SHI, J.; MIU, Y.; YU, X. Brightly luminescent and color-tunable camoo4: Re 3+(re= eu, sm, dy, tb) nano-bers synthesized through a facile route for e-cient light-emitting diodes. *Journal of materials science*, v. 53, n. 7, p. 4861-4873, 2018

MARQUES, V.; CAVALCANTE, L.; SCZANCOSKI, J.; ALCÂNTARA, A.; ORLANDI, M. O.; MORAES, E.; LONGO, E.; VARELA, J. A.; SIU LI, M.; SANTOS, M. Effect of different solvent ratios (water/ethylene glycol) on the growth process of camoo4 crystals and their optical properties. *Crystal Growth & Design*, v. 10, n. 11, p. 4752-4768, 2010

MILLER, W.; SMITH, C.; MACKENZIE, D.; EVANS, K. Negative thermal expansion: a review. *Journal of materials science*, v. 44, n. 20, p. 5441-5451, 2009.