

MOLIBDATO DE MAGNÉSIO (MgMoO_4) OBTIDO POR SÍNTESE HIDROTÉRMICA ASSISTIDA POR MICRO-ONDAS: ANÁLISE DE DRX E UV-VIS

ANDRÉ RENATO MELLO SANCHES¹; MATHEUS MENEGHETTI FERRER²;
ANANDA RAMIRES DAS NEVES STIGGER³; NATAN MENDES CASERO⁴;
RAMON DADALTO CARVALHO⁵; MÁRIO LÚCIO MOREIRA⁶

¹*Universidade Federal de Pelotas – andrerenatomellosanches@gmail.com*

²*Universidade Federal de Pelotas - mmferrer@ufpel.edu.br*

³*Instituto Federal do Rio Grande do Sul - anandaramires@gmail.com*

⁴*Universidade Federal de Pelotas - natancasero@gmail.com*

⁵*Universidade Federal de São Carlos - ramondadaltocarvalho@gmail.com*

⁶*Universidade Federal de Pelotas – mlucio3001@gmail.com*

1. INTRODUÇÃO

A crescente demanda por fontes de energia renovável tem impulsionado a pesquisa em Células Solares Sensibilizadas por Corantes (DSSCs), que se destacam pelo baixo custo e flexibilidade (GRÄTZEL, 2003; LONGO; PAOLI, 2003). Enquanto óxidos com estrutura Perovskita (ABO_3) são amplamente estudados, a família dos molibdatos de fórmula (ABO_4) permanece com potencial a ser explorado. Em particular, o subgrupo com estrutura tipo-CoMoO₄, um arranjo que combina a coordenação octaédrica da Wolframita (monoclínica) para o **cátion A** com a tetraédrica da Scheelita (tetragonal) para o **cátion B**, resultando em uma estrutura também monoclinica (COELHO, 2014), é comparativamente pouco investigado para aplicações fotovoltaicas.

Neste contexto, o presente trabalho foca na síntese do Molibdato de Magnésio (MgMoO_4), um membro desta classe de materiais, pelo método Hidrotérmico Assistido por Micro-ondas (HAM). O objetivo é avaliar seu potencial como fotoânodo para DSSCs, investigando as fases cristalinas formadas por Difração de Raios X (DRX) e determinando a energia de band gap (Eg) das amostras por Espectroscopia UV-Vis após tratamento térmico.

2. METODOLOGIA

Para análise metodológica deste trabalho, foram realizados a síntese do MgMoO_4 pelo método HAM e a caracterização dessas amostras sintetizadas. Após a síntese HAM constatou-se necessário realizar o tratamento térmico do material através forno tubular para realizar a desidratação. Esta etapa de desidratação das amostras por tratamento térmico foi necessária, pois a secagem em estufa a 100°C é insuficiente para remover a água estrutural do material, que requer temperaturas superiores a 110°C para iniciar a desidratação (SINHAMAHAPATRA; BHATTACHARYYA, 1975).

Síntese do Molibdato de Magnésio (MgMoO_4)

As amostras de MgMoO_4 foram sintetizadas pelo método Hidrotérmico Assistido por Micro-ondas (HAM). Este método utiliza a radiação micro-ondas para um aquecimento volumétrico e rápido do sistema reacional, permitindo a cristalização dos materiais em tempos curtos (aproximadamente 110 minutos) e temperaturas brandas (cerca de 140°C). O processo de síntese está esquematizado na Figura 1.

FLUXOGRAMA



Figura 1: Fluxograma esquemático do procedimento de síntese do MgMoO_4 via método HAM.

A investigação experimental teve foco em obter condições de síntese HAM, já investigadas na literatura realizadas pelo próprio autor, afim de obter-se o MgMoO₄ (SANCHES, 2020). Nesta síntese HAM, o controle de Ph é extremamente essencial, sendo apenas obtida quando superior a 7. Diante dos fatos apresentados realizou-se duas amostras, A001 e A005, com estequiometrias específicas que tornaram possíveis a obtenção do material:

- **Estequiometria do solvente:**
- Amostra A001: 40 mls de etilenoglicol + 40 mls de água destilada;
- Amostra A005: 25 mls de etilenoglicol + 55 mls de água destilada.

Caracterização das Amostras

As amostras sintetizadas foram submetidas a um conjunto de técnicas de caracterização para investigar suas propriedades estruturais, morfológicas, ópticas e térmicas.

- **Difração de Raios X (DRX):** Realizou-se para identificação das fases cristalinas, análise de pureza e determinação dos parâmetros de rede das amostras. Neste trabalho os dados foram obtidos através do refinamento estrutural pelo método de Rietveld, através do Software FullProf, que permitiu obter informações detalhadas sobre a quantificação de fases obtidas.
- **Tratamento térmico das amostras:** Realizou-se tratamento térmico das amostras hidratadas, A001 e A005, através do forno tubular a 800 °C, as amostras foram redesignadas para amostras A011 e A015 após o tratamento.
- **Espectroscopia de Absorção na Região UV-Vis:** Avaliou-se as propriedades ópticas das amostras, determinando sua capacidade de absorção de luz e estimar a energia da banda proibida (band gap).

As análises de tamanho e forma de partícula, espectroscopia Raman e parâmetros fotovoltaicos, serão realizados no futuro com a montagem das células e permitiram correlacionar as propriedades caracterizadas do MgMoO₄ sintetizado apresentado neste trabalho com o desempenho fotovoltaico das células.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

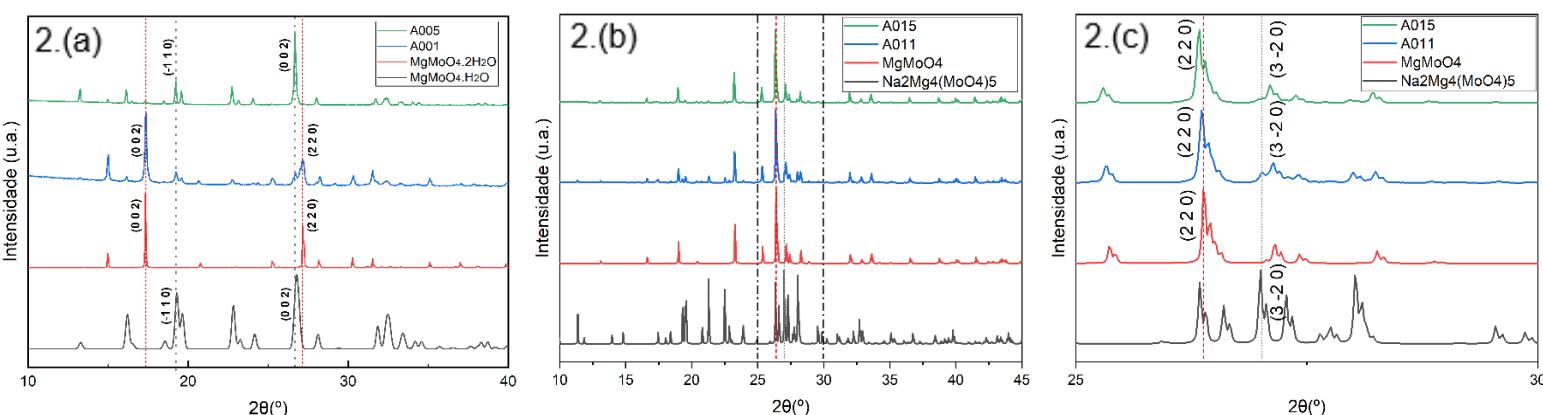
A identificação das fases cristalinas presentes nas amostras foi realizada por Difração de Raios X (DRX). A Figura 2.a apresenta os difratogramas das amostras hidratadas A001 e A005, os quais confirmam a síntese bem-sucedida das fases do molibdato de magnésio (MgMoO₄). A análise individual de cada padrão, descrita a seguir, revela as diferentes proporções entre as formas mono-hidratada e di-hidratada.

O difratograma para a amostra A001 (Figura 2.a) evidencia a presença de múltiplas fases do molibdato de magnésio. A reflexão de maior intensidade ocorre em $2\theta = 17,36^\circ$ e corresponde ao plano de Miller (0 2 0) da fase di-hidratada ($\text{MgMoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$). Esta fase principal possui estrutura monoclínica, grupo espacial $P\bar{1}/c$, de acordo com o cartão cristalográfico nº 00-031-0799 (MEULLEMEESTRE; PENIGAULT, 1972). O padrão de difração revela também a presença de uma fase secundária, identificada como a forma mono-hidratada ($\text{MgMoO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$), que possui estrutura triclínica de grupo espacial $P\bar{1}$ e cartão nº 00-020-2695 (AMBERG; GUENTER, 1988). O pico mais intenso desta fase secundária está em $2\theta = 26,70^\circ$, correspondente ao plano (0 0 2). A análise quantitativa pelo método de Rietveld, realizada com o software FullProf (RODRIGUEZ-CARVAJAL, 1993), indicou que a

amostra é composta por **66,75%** da fase di-hidratada (monoclínica) e **33,25%** da fase mono-hidratada (triclínica).

O segundo difratograma referente a amostra A005, exibido na Figura 2.a, é predominantemente composto pela fase mono-hidratada ($\text{MgMoO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$) de estrutura triclínica. A reflexão de maior intensidade desta fase ocorre em $2\theta = 26,70^\circ$, correspondente ao plano de Miller (0 0 2). Adicionalmente, o padrão revela **vestígios** de uma fase secundária, identificada como a forma di-hidratada ($\text{MgMoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) monoclinica. A reflexão mais proeminente desta fase **minoritária** está localizada em $2\theta = 17,36^\circ$ no plano de Miller (0 2 0). A análise quantitativa por refinamento Rietveld (software FullProf) confirmou a composição da amostra, que consiste em **99,42%** da fase mono-hidratada (triclínica) e **0,58%** da fase di-hidratada (monoclínica).

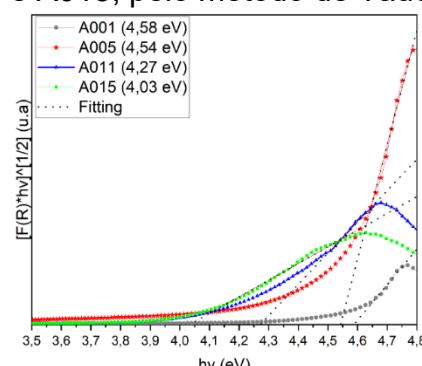
Figura 2: Difratogramas de raios X das amostras. **(a)** Amostras A001 e A005 comparadas com o padrão de referência; **(b)** Amostras A011 e A015 comparadas com o padrão de referência; **(c)** Detalhe da região entre $2\theta = 25^\circ$ e 30° para as amostras A011 e A015.



Fonte: O autor.

Após tratamento térmico no forno tubular a 800°C , as amostras hidratadas (A001 e A005) foram convertidas nas amostras anidras A011 e A015. A análise de DRX (Figura 2.b e 2.c) revelam que a fase principal formada foi a MgMoO_4 (monoclínica, $C2/m$), identificada por sua reflexão principal no plano (2 2 0). No entanto, ambas as amostras apresentaram uma fase secundária de $\text{Na}_2\text{Mg}_4(\text{MoO}_4)_5$ ($P - 1$, triclínica), atribuída à recristalização de resíduos do precursor de sódio. O refinamento Rietveld mostrou que a amostra A015 apresenta 84,71% de MgMoO_4 e atingiu uma pureza significativamente maior que a A011 que apresentou 67,66% de MgMoO_4 .

Figura 3: Resultados do bandgap óptico indireto das amostras A001, A005, A011 e A015, pelo método de Tauc.



Fonte: O autor.

O band gap óptico (E_g) das amostras foi determinado pelo método de Tauc para transições indiretas (Figura 3). As fases hidratadas A001 e A005 apresentaram os maiores valores de band gap, **4,58 eV** e **4,54 eV**, respectivamente. Após o tratamento térmico para formação das fases anidras, observou-se uma redução significativa desta energia para as amostras A011 (**4,27 eV**) e A015 (**4,03 eV**). O menor valor de band gap obtido para a amostra A015 pode ser diretamente correlacionado à sua maior pureza estrutural, como indicado pela análise de DRX.

4. CONCLUSÕES

Conclui-se que o método de síntese foi bem-sucedido em obter as fases hidratadas e anidra do MgMoO₄. As amostras tratadas termicamente, contudo, apresentaram fase secundária de sódio, originada do precursor. A análise de band gap indireto, em acordo com a literatura (SPASSKII, 2016), revelou uma diminuição de energia de ~5,4 eV para **4,03 eV** após a desidratação, com a amostra mais pura (A015) apresentando o menor valor. A presença de sódio é considerada promissora para a aplicação em DSSCs, a construção da mesma será o próximo passo do trabalho no futuro, juntamente com a análise morfológica por MEV e a avaliação fotovoltaica dos dispositivos.

5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- AMBERG, M.; GUENTER, J. R.; SCHMALLE, H. W. Preparation, crystal structure, and luminescence of magnesium molybdate and tungstate monohydrates, MgMoO₄ ·H₂O and MgWO₄·H₂O. **Journal of Solid State Chemistry**, New York, v. 77, n. 1, p. 162-169, nov. 1988.
- GRÄTZEL M. Photoelectrochemical cells. **Nature**. 2001 Nov 15;414(6861):338-44. doi: 10.1038/35104607. PMID: 11713540.
- LONGO, C.; DE PAOLI, M. A. Dye-sensitized solar cells: a successful combination of materials. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, São Paulo, v. 14, n. 3, p. 354-367, jun. 2003.
- MEULLEMEESTRE, J.; PENIGAULT, E. Les molybdates neutres de zinc. **Bulletin de la Société Chimique de France**, n. 10, p. 3669-3674, 1972.
- RODRÍGUEZ-CARVAJAL, J. Recent advances in magnetic structure determination by neutron powder diffraction. **Physica B: Condensed Matter**, Amsterdam, v. 192, n. 1-2, p. 55-69, maio 1993
- SANCHES, A. R. M.; MOREIRA, M. L. Study of the growth of the polycrystalline structure MgMoO₄·H₂O. In: INTERNATIONAL CONFERENCE ON DEFECTS IN INSULATING MATERIALS, 20., 2020, Aracaju. UFS, 2020.
- SINHAMAHAPATRA, P. K.; BHATTACHARYYA, S. K. Physico-chemical properties of solid catalysts: Studies on thermal analysis of the molybdates of magnesium, manganese and silver. **Journal of Thermal Analysis**, v. 8, n. 1, p. 45-56, ago. 1975.