



**UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ**  
**CENTRO DE CIÊNCIAS**  
**DEPARTAMENTO DE FÍSICA**  
**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA**

**IAN RODRIGUES DO AMARAL**

**PROPRIEDADES ESTRUTURAIS E VIBRACIONAIS**  
**DE CARBONATOS FOSFATOS ISOESTRUTURADOS (SIDORENKITAS)**

**FORTALEZA**  
**2017**

IAN RODRIGUES DO AMARAL

PROPRIEDADES ESTRUTURAIS E VIBRACIONAIS DE CARBONATOS  
FOSFATOS ISOESTRUTURADOS (SIDORENKITAS)

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física do Departamento de Física da Universidade Federal do Ceará, como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Física. Área de concentração: Física da Matéria Condensada.  
Orientador: Prof. Dr. Antônio Gomes de Souza Filho.

**FORTALEZA**

**2017**

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação  
Universidade Federal do Ceará  
Biblioteca Universitária

Gerada automaticamente pelo módulo Catalog, mediante os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

---

A514p Amaral, Ian Rodrigues do.  
Propriedades estruturais e vibracionais de carbonatos fosfatos isoestruturados  
(Sidorenkitas) / Ian Rodrigues do Amaral. – 2017.  
53 f. : il. color.

Dissertação (mestrado) – Universidade Federal do Ceará, Centro de Ciências, Programa  
de Pós-Graduação em Física, Fortaleza, 2017.

Orientação: Prof. Dr. Antônio Gomes de Souza Filho.

Coorientação: Prof. Dr. Rafael Silva Alencar.

1. Sidorenkita. 2. Espectroscopia Raman. 3. Baterias de Sódio. I. Título.

CDD 530

---

**IAN RODRIGUES DO AMARAL**

**PROPRIEDADES ESTRUTURAIS E VIBRACIONAIS DE CARBONATOS FOSFATOS  
ISOESTRUTURADOS (SIDORENKIKTAS)**

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial para a obtenção do Título de Mestre em Física. Área de Concentração: Física da Matéria Condensada.

Aprovada em 27 / 01 / 2017 .

**BANCA EXAMINADORA**



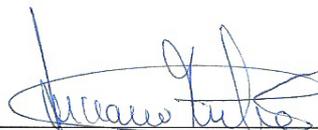
Dr. Antônio Gomes de Souza Filho (Orientador)

Universidade Federal do Ceará (UFC)



Dr. Rafael Silva Alencar

Universidade Federal do Ceará (UFC)



Dr. Luciano Andrey Montoro

Universidade Federal de Minas Gerais (UFMG)

## RESUMO

Carbonatos fosfatos isoestruturados do tipo sidorenkitas são materiais com alto potencial de aplicação em cátodos dos mais modernos tipos de baterias de sódio. Sua estrutura lamelar permite a inserção e extração dos íons de sódio, que são a principal fonte de força eletromotriz da bateria. Utilizando um elemento muito mais abundante na crosta terrestre, esses dispositivos são a grande promessa para substituição da, já bastante difundida, bateria de íons de lítio. Porém, o cátodo que contém as características ideais para produzir o melhor desempenho, propiciando alta densidade de energia e estabilidade química, ainda está em desenvolvimento. A espectroscopia Raman continua sendo o melhor método para caracterizar as propriedades destes compostos, pois contém a grande vantagem de ser altamente sensível ao ambiente molecular das ligações do oxigênio com os metais de transição, o fósforo e o carbono. Nesta linha, realizamos um estudo de espectroscopia Raman em um conjunto de carbonatos fosfatos do tipo  $\text{Na}_3\text{MCO}_3\text{PO}_4$  (M = Mn, Fe, Co e Ni), obtidos por síntese hidrotérmica em microondas a 210 °C por 30 minutos. O sucesso na inserção de variados metais no interior de octaedros  $\text{MO}_6$ , com raios iônicos distintos, produz uma alteração no volume da célula unitária do arranjo cristalino, modificando a distância de equilíbrio das ligações atômicas, provocando uma alteração substancial no número de onda dos seus modos normais de vibração. Por isso, visto que informações essenciais das propriedades químicas e estruturais dos mais variados tipos de carbonatos fosfatos são reveladas pela técnica da espectroscopia Raman de forma confiável, sua utilização se torna indispensável para o desenvolvimento de métodos e o planejamento de um material eficiente e comercialmente viável para as inovadoras baterias de íons de sódio.

**Palavras-chave:** Sidorenkita, espectroscopia Raman, baterias de sódio.

## ABSTRACT

Sidorenkite type isostructured carbonophosphates are the state-of-the-art cathode materials for modern Sodium-ion batteries. The layered structure with monoclinic symmetry offer a unique opportunity to exploit periodic sites in their structures to make possible the insertion and extraction of sodium ions at the cathode, which are the main source of the battery's electromotive force. Making use of one of the most abundant element in the earth's crust, these devices are a great promise to replace the already widespread lithium-ion battery. However, the ideal cathode that produces the best performance, regarding high energy density and chemical stability is still being developed. Raman spectroscopy remains as one of the best method to characterize the properties of these compounds, having the great advantage of being highly sensitive to short-range environment of oxygen coordination around the transition metals, phosphorus and carbon atoms. Here, Raman spectroscopic analysis of a set of  $\text{Na}_3\text{MCO}_3\text{PO}_4$  (M = Mn, Fe, Co e Ni) carbonophosphates, obtained by hydrothermal synthesis in microwave at 210 ° C for 30 minutes, was performed. The insertion success of various metals in  $\text{MO}_6$  octahedra, with diferent ionic radii, produces a unit cell volume change in the crystal lattice, thus modifying the equilibrium distance of the whole structure interatomic bonds, leading to substantial shifting in the normal modes wavenumbers. Raman spectroscopy proved, therefore, to produce essential information for a reliable characterization of carbonophosphates, evidencing structural and chemical properties essential for developing an efficient and commercially viable material for these novel sodium batteries.

**Keywords:** Sidorenkites, Raman spectroscopy, Sodium-ion batteries

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 -	Funcionamento da bateria íons de sódio.....	11
Figura 2 -	Estrutura dos carbonatos fosfatos do tipo sidorenkita .....	13
Figura 3 -	Aproximação clássica de ligação molecular .....	15
Figura 4 -	Stretching simétrico e assimétrico de uma molécula .....	17
Figura 5 -	Scissoring, Rocking, Twisting e Wagging .....	17
Figura 6 -	Representação das transições entre os níveis eletrônicos, virtual e vibracional para o espalhamento Stokes, anti-stokes e Stokes ressonante .....	19
Figura 7 -	Intensidade do espalhamento Stokes, Anti-stokes e Rayleigh .....	20
Figura 8 -	Variação do momento de dipolo com vibração (stretching) de molécula diatômica polar .....	21
Figura 9 -	Momento de dipolo induzido pelo campo elétrico do laser .....	22
Figura 10 -	Exemplos de simetria bidimensional em triângulos .....	23
Figura 11 -	Esquema da seção longitudinal de uma ampola de raios-X .....	25
Figura 12 -	Reflexão pelos planos de Bragg e feixe incidente defletido .....	25
Figura 13 -	Esquema de detector de radiações de um equipamento de XRD	26
Figura 14 -	Difratogramas DRX das amostras, comparadas com a referência PDF: 04-012-5266 .....	31
Figura 15 -	Espectrômetro LabRAM HR Evolution HORIBA .....	32
Figura 16 -	Diagrama esquemático do espectrômetro Alpha300 Witec .....	33
Figura 17 -	Espectros <span style="float: right;"><math>\text{Na}_3\text{MnCO}_3\text{PO}_4</math></span> .....	35
Figura 18 -	Espectros <span style="float: right;"><math>\text{Na}_3\text{FeCO}_3\text{PO}_4</math></span> .....	36
Figura 19 -	Espectros <span style="float: right;"><math>\text{Na}_3\text{CoCO}_3\text{PO}_4</math></span> .....	36
Figura 20 -	Espectros <span style="float: right;"><math>\text{Na}_3\text{NiCO}_3\text{PO}_4</math></span> .....	37
Figura 21 -	Deconvolução 2,33 eV.....	38
Figura 22 -	Deconvolução 1,96 eV .....	39
Figura 23 -	Espectro Raman na região entre 950 e 1080 $\text{cm}^{-1}$ 2,33 eV .....	40
Figura 24 -	Espectro Raman para a região entre 950 e 1080 $\text{cm}^{-1}$ 1,96 eV ....	41
Figura 25 -	Espectro Raman para a região entre 500 e 630 $\text{cm}^{-1}$ 1,96 eV .....	42
Figura 26 -	Espectro Raman para a região entre 100 e 240 $\text{cm}^{-1}$ 1,96 eV .....	43
Figura 27 -	Deslocamento dos picos .....	44

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 -	Análise do grupo espacial .....	27
Tabela 2 -	Análise do grupo fator para a simetria $C_{2h2}$ . $n(N)$ = número de modos vibracionais; $n(T)$ = número de modos acústicos; $n(T')$ = número de modos translacionais; $n(L)$ = número de modos libracionais; $n(i)$ = número de modos internos .....	28
Tabela 3 -	Raio iônico e volume da célula unitária .....	29
Tabela 4 -	Amostras analisadas .....	30
Tabela 5 -	Potência utilizada, número de acumulações e tempo de integração das medidas Raman .....	34
Tabela 6 -	Picos por material .....	43

## SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO .....	8
2	A BATERIA DE ÍONS DE SÓDIO e as sidorenkitas .....	10
2.1	Carbonatos fosfatos isoestruturados com estrutura sidorenkita .....	12
3	FUNDAMENTOS TEÓRICOS .....	15
3.1	Modos Normais de Vibração .....	15
3.2	Coordenadas internas e Tipos de vibração .....	16
3.3	Espectroscopia Raman .....	18
3.3.1	<i>O efeito Raman</i> .....	18
3.3.2	<i>Regras de seleção</i> .....	21
3.4	Estrutura cristalina e simetria .....	22
3.5	Difração de Raios-X (XRD) .....	24
3.6	Modos vibracionais .....	26
3.7	Raio iônico, volume da célula unitária e a energia de vibrações .....	28
4	EXPERIMENTAL .....	30
4.1	Descrição das amostras .....	30
4.2	Resultados de difração de raios-x .....	30
4.3	Medidas de espectroscopia Raman .....	31
4.4	Análises espectrais .....	34
4.4.1	<i>Deconvolução 1,96 e 2,33 eV</i> .....	37
4.4.2	<i>Regiões do espectro</i> .....	39
4.4.3	<i>Deslocamentos e raio iônico</i> .....	43
5	CONCLUSÃO .....	46
	REFERÊNCIAS .....	48
	APÊNDICE A .....	52

## 1 INTRODUÇÃO

As baterias de íons de sódio (BIS) têm despertado bastante interesse da comunidade científica na última década. Este novo dispositivo de armazenamento de energia apresenta um enorme potencial para a substituição das baterias de íons de lítio (BIL), que já são amplamente utilizadas em aparelhos eletrônicos de última geração, bem como, em vários modelos de veículos elétricos. A principal vantagem da BIS frente às BIL, é a utilização do sódio como íon ativo, no lugar do lítio. Sendo o sódio um metal muito mais abundante na crosta terrestre [24], a fabricação de eletrodos deste material reduziria, em princípio, o custo total de produção destas baterias.

No entanto, o desenvolvimento de materiais catódicos de alto rendimento continua sendo um grande desafio para a aplicabilidade comercial das baterias de íons de sódio. Carbonatos fosfatos isoestruturados do tipo sidorenkitas, com a fórmula geral  $\text{Na}_3\text{MCO}_3\text{PO}_4$  (M = Mn, Fe, Co e Ni) demonstram enorme potencial para a construção de baterias de sódio com alta densidade de energia, por apresentar grande estabilidade química e prover duas reações eletrônicas (dois íons de sódio “ativos”) por fórmula química [43], potencializando suas características técnicas para este fim.

A espectroscopia Raman é um método amplamente utilizado para a caracterização destes materiais. Essa técnica permite a análise da energia das vibrações de suas ligações moleculares pelo espalhamento inelástico de radiação eletromagnética, identificando as fases cristalinas e as proporções que os compõem. Este tipo de estudo vibracional tem a finalidade de verificar se processos de síntese química foram eficientes, atingindo os resultados esperados e evidenciando o potencial de sua aplicabilidade para utilização como cátodo na bateria de Na-íon.

Experimentos de difração de raios-X foram realizados para confirmar a estrutura cristalina dos diferentes compostos e, finalmente, três energias de excitação, na faixa da luz visível (1,96 eV, 2,33 eV e 2,54 eV) e uma na faixa infravermelho (1,58 eV) foram utilizadas para caracterizar, via espectroscopia Raman, estes materiais, revelando detalhes de suas fases cristalinas.

Após esta introdução, está descrito no capítulo 2 os princípios de funcionamento da bateria de íons de sódio que é o dispositivo final para a aplicação destes materiais estudados e a descrição da estrutura sidorenkita,. No próximo

capítulo, estão os fundamentos teóricos da estruturas cristalinas dos materiais, das técnicas de espectroscopia vibracional e de difração de raios-X, bem como a análise de grupo espacial. Ao final, serão descritos os experimentos realizados e a apresentação dos resultados obtidos nas amostras estudadas, compostas por carbonatos fosfatos isoestruturados com as fórmulas  $\text{Na}_3\text{MnCO}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{Na}_3\text{FeCO}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{Na}_3\text{CoCO}_3\text{PO}_4$  e  $\text{Na}_3\text{NiCO}_3\text{PO}_4$ .

## 2 A BATERIA DE ÍONS DE SÓDIO E AS SIDORENKITAS

Em meados do século XX, o lítio, metal mais leve encontrado na natureza, começou a ser estudado para utilização na produção de baterias elétricas. Em 1991, a Sony® apresentou comercialmente a primeira bateria recarregável de íons de lítio (BIL), com ânodo de grafite (C) e cátodo de cobaltato de lítio ( $\text{LiCoO}_2$ ), utilizada até os dias de hoje [30].

Diversas pesquisas foram feitas desde então para o aprimoramento dessas baterias, devido a suas vantagens técnicas comparativas frente a outros tipos de baterias, como alta densidade de energia<sup>1</sup> (~100 – 180 Wh/kg) e tensão de operação (3 – 4 V) [7]. Estes são parâmetros fundamentais para baterias desde equipamentos eletrônicos portáteis até os veículos elétricos, itens que, devido à importância que detêm na sociedade atual, tendem a reunir a mais alta tecnologia disponível no mercado em sua industrialização.

Porém, as baterias de íons de sódio (BIS) têm representado um promissor avanço no mercado de baterias recarregáveis para utilização em dispositivos onde o tamanho do armazenamento não é tão crítico (ônibus elétricos, bancos estacionários de bateria etc.), pois sua tecnologia compensa algumas características potencialmente desfavoráveis com baixo custo, por se tratar de um metal muito mais abundante na crosta terrestre<sup>2</sup> e que pode utilizar estruturas que não funcionam bem com as BILs [39].

Uma bateria é um dispositivo que combina diversos tipos de materiais de forma a transformar a energia química destes em energia elétrica, passível a ser utilizada em um circuito externo à mesma para os mais variados fins.

A estrutura da bateria de íons de sódio é bastante similar a de íons de lítio, composta basicamente de dois eletrodos (cátodo e ânodo), um eletrólito e um separador isolante. O cátodo é constituído por um composto que contém átomos de sódio, e o ânodo por um material lamelar que também pode “acomodar” esses íons de sódio. Entre os eletrodos encontra-se um “separador” que é isolante elétrico para forçar que a troca eletrônica aconteça em um circuito externo à bateria, porém com uma estrutura permeável aos íons de sódio, para que estes transitem pelo interior da

---

<sup>1</sup> Quantidade de energia armazenada por unidade de massa.

<sup>2</sup> O sódio é o sétimo elemento mais abundante na crosta terrestre, com aproximadamente 2,8% do seu peso total [22].

bateria por meio do eletrólito do ânodo para o cátodo (durante a descarga) e do cátodo para o ânodo (durante a carga).

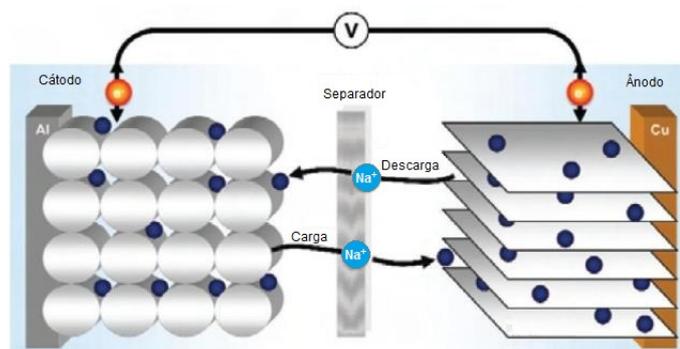
A principal característica dos eletrodos é que eles possuem sítios periódicos em sua estrutura para a “acomodação” dos íons de sódio. Desta forma, os ciclos de descarga e carga (via corrente elétrica reversa) possibilitam a inclusão e extração do sódio em seu interior.

Características técnicas importantes deste tipo de bateria dependem substancialmente dos seus componentes, principalmente do seu cátodo e ânodo. Materiais com alta condutibilidade, permeabilidade e estabilidade são determinantes para a construção de um produto comercialmente viável, e têm sido um objeto de pesquisa recorrente nas últimas décadas.

Óxidos lamelares utilizados com sucesso em baterias de lítio foram estudados substituindo este elemento por sódio, como o  $\text{Na}_x\text{CoO}_2$  e o  $\text{Na}_x\text{MnO}_2$ ,  $\text{Na}_x(\text{Ni}_{1/2}\text{Mn}_{1/2})\text{O}_2$  etc, com resultados não muito satisfatórios, devido à transições de fase estruturais inesperadas durante a ciclagem eletroquímica [4]. Neste trabalho, porém, serão abordados materiais do tipo carbonatos fosfatos isoestruturados (Sidorenkitas), com estrutura lamelar e fórmula química  $\text{Na}_3\text{MCO}_3\text{PO}_4$  (M = Mn, Fe, Co e Ni).

Inicialmente encontrada em sua forma natural na península de Kola na Rússia na forma  $\text{Na}_3\text{MnCO}_3\text{PO}_4$ , este mineral recebeu o nome de Sidorenkita, se referindo a Alexander Vasilievich Sidorenko, professor e mineralogista russo [19]. Hoje, este minério pode ser sintetizado artificialmente, inclusive com a substituição do Manganês por outros metais [8], com resposta promissora no campo das baterias de sódio recarregáveis [7, 14, 43].

Figura 1 - Funcionamento da bateria de íons de sódio



Fonte: Adaptada de ROSOLEN, 2012

Para a montagem da bateria de sódio, usam-se os materiais dos eletrodos no estado da descarga. Como exemplo, ela é industrializada com o cátodo composto por um carbonofosfato, com os seus sítios internos ocupados por átomos de sódio e o ânodo de grafite<sup>3</sup> lamelar. Antes de produzir energia, uma corrente elétrica é aplicada no sentido inverso ao produzido pela bateria, forçando os íons de sódio a deixarem a estrutura do cátodo e migrarem para o ânodo, fazendo com que a mesma “armazene” energia química durante o processo. Como a estrutura separadora é isolante elétrica, a configuração “carregada” da bateria permanece estável até fluir uma corrente externa. Com isso, elétrons migrarão do ânodo para o cátodo pelo circuito elétrico externo e os íons  $\text{Na}^+$  fluirão pelo eletrólito do ânodo para o cátodo, se recombinando dentro da estrutura original do carbonofosfato.

## 2.1 Carbonatos fosfatos isoestruturados com estrutura sidorenkita

Esta estrutura, com fórmula geral  $\text{Na}_3\text{MCO}_3\text{PO}_4$  ( $\text{M} = \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}$  ou  $\text{Ni}$ ) é encontrada na natureza na forma de sidorenkita ( $\text{Na}_3\text{MnCO}_3\text{PO}_4$ ) como um metal anidro de coloração rósea claro, cujo nome foi dado em homenagem ao mineralogista russo Alexander V. Sidorenko.

Em laboratório, diversos materiais isoestruturais com a sidorenkita foram sintetizados a partir do ano de 2012, utilizando diversos metais de transição e metais alcalinos terrosos [8]. As formas com os metais níquel, ferro, manganês e cobalto foram consideradas bastante promissoras, por resultarem compostos isoestruturados e estáveis [8].

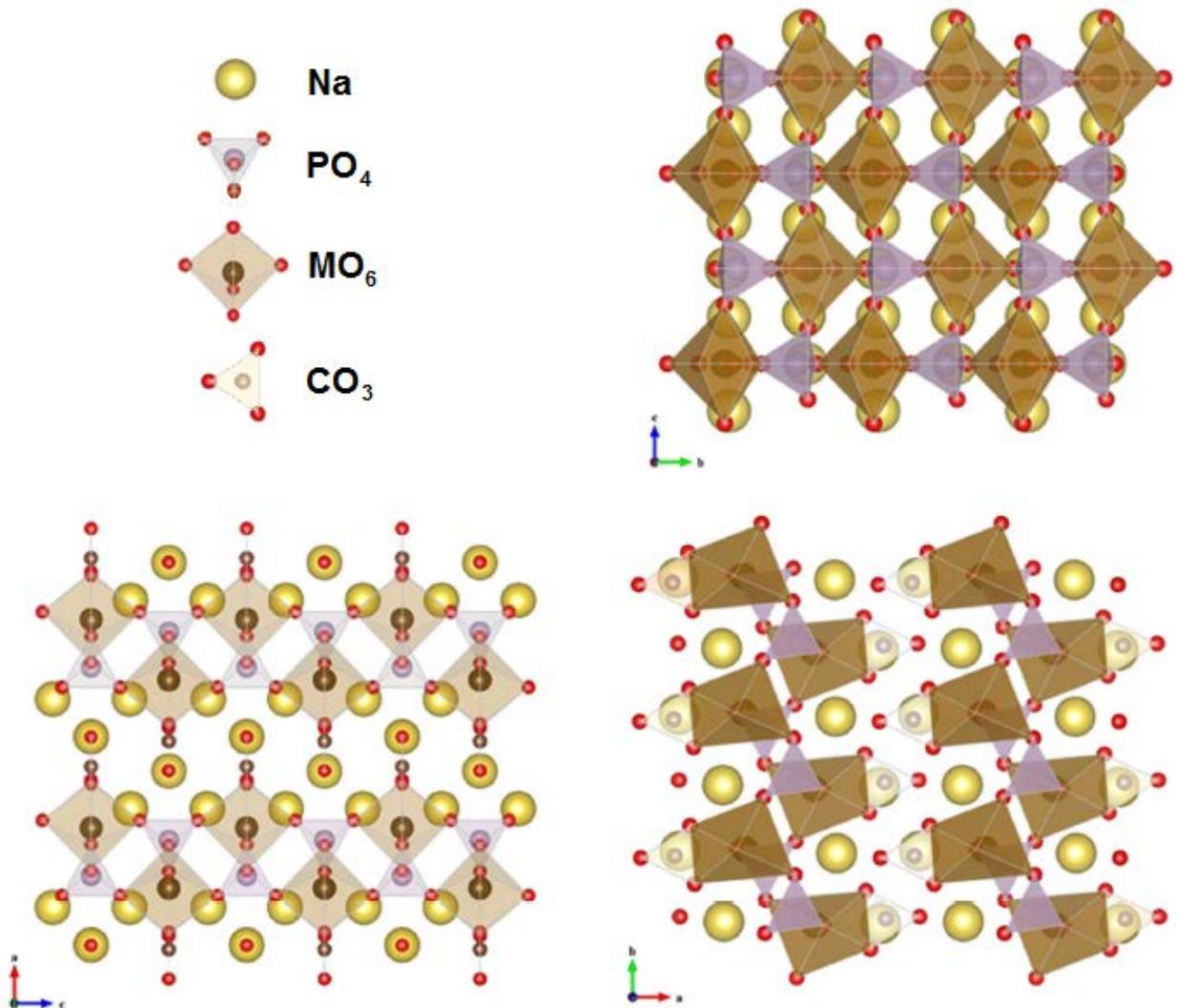
Os materiais estudados nesta dissertação foram obtidos por síntese hidrotérmica em microondas a 210 °C por 30 minutos. Eles são estruturalmente descritos como um arranjo bicamada, composto por octaedros  $[\text{MO}_6]$  ( $\text{M} = \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}$  ou  $\text{Ni}$ ), cadeias de tetraedros  $[\text{PO}_4]^{3-}$  ao longo do eixo b, carbonatos  $[\text{CO}_3]^{2-}$  e dois tipos de sítios ocupados por íons de sódio: um ( $\text{Na}'$ ) coordenado com sete átomos de oxigênio formando um poliedro  $[\text{Na}'\text{O}_7]$  e outro ( $\text{Na}''$ ) com seis átomos de oxigênio, formando um poliedro  $[\text{Na}''\text{O}_6]$ .

---

<sup>3</sup> Na verdade o grafite, diferentemente das baterias de lítio, apresenta um desempenho muito abaixo do esperado nas baterias de sódio, por reter uma quantidade muito pequena de íons de sódio em sua estrutura lamelar ( $\sim\text{NaC}_{70}$ ), outros materiais como o negro de fumo e o coque demonstram ser mais promissores [15].

Uma das grandes vantagens deste arranjo estrutural é que, além de possuir sítios periódicos em suas estruturas moleculares que tornam possível a inserção e extração de íons  $\text{Na}^+$ , a mesma oferece, segundo estudos realizados [7, 14, 43], dois átomos de sódio por unidade de fórmula ( $\text{Na}(\text{Na}')(\text{Na}'')\text{MCO}_3\text{PO}_4$ ) para as reações de carga e descarga, aumentando seu potencial eletroquímico. A oxidação do metal de transição  $\text{M}^{2+} \rightarrow \text{M}^{3+}$  ocorre com a retirada do primeiro átomo de sódio ( $\text{Na}'$ ) da estrutura no momento da carga e a segunda redução  $\text{M}^{3+} \rightarrow \text{M}^{4+}$  ocorre posteriormente na mesma reação, com um potencial mais elevado (aprox. 4V) [43].

Figura 2 – Estrutura dos carbonatos fosfatos do tipo sidorenkita



Fonte: Adaptado de HUANG, 2014, p-2

A possibilidade de variar os íons do metal de transição no processo de síntese desses carbonatos fosfatos é um processo de bastante interesse na busca

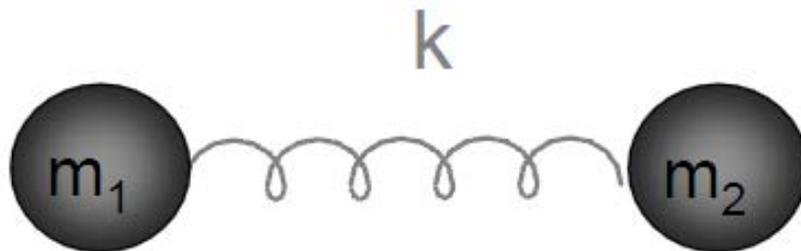
de um composto com propriedades químicas melhoradas para a produção de baterias de sódio eficientes, ou seja, materiais que propiciem uma capacidade de carga elevada, com boa estabilidade a decomposição nos ciclos de carga e recarga, e que consigam aliar um canal molecular eficiente de difusão de íons de sódio pela estrutura lamelar, bem como, propiciar um alta condutibilidade, a fim de otimizar seu desempenho.

### 3 FUNDAMENTOS TEÓRICOS

#### 3.1 Modos Normais de Vibração

A estrutura de uma molécula, de forma simplificada, equivale a um grupo de átomos conectados por ligações elásticas. Esta configuração se aproxima na física clássica a um sistema “massa-mola” cuja principal característica é a realização de movimentos periódicos, que podem ser aproximados por um movimento harmônico simples.

Figura 3 - Aproximação clássica de ligação molecular



Fonte: Elaborado pelo autor

Como parâmetros principais desse sistema temos a constante elástica ( $k$ ) da mola e a massa dos átomos conectados. A variação nesses parâmetros determina a frequência que o sistema realizará o movimento harmônico, ou seja, a frequência de vibração do sistema ( $\nu$ ). Na molécula, o tipo de ligação atômica (iônica, covalente, simples, dupla, etc.) determina a constante de força ( $f$ ) da ligação molecular que equivale à constante elástica ( $k$ ) dessa “mola”. A massa ( $m$ ) do sistema é, portanto, consequência dos átomos constituintes. Partindo da Lei de Hooke e da segunda lei de Newton, a frequência de um oscilador clássico é dada por:

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{f/m},$$

onde  $m$  pode ser considerado a massa reduzida do sistema.

Em espectroscopia, no entanto, é costume usar o número de onda ( $\tilde{\nu}$ ) como unidade de medida, definido por:

$$\tilde{\nu} = \frac{\nu}{c}$$

Logo, quando usamos  $f$  em N/cm e  $m$  em unidade de massa atômica, temos:

$$\tilde{\nu}(cm^{-1}) \cong 1303 \sqrt{f/m},$$

Nota-se, a partir desta última expressão que, quanto maior a força da ligação entre os átomos (uma ligação dupla em relação a uma simples, por exemplo) ou quanto mais leves forem os átomos envolvidos, maior é a frequência da vibração, e, conseqüentemente, seu número de onda.

Cada átomo tem, em princípio, três graus de liberdade, ou seja, ele pode se mover independentemente em qualquer direção no espaço dos três eixos cartesianos. Se uma molécula tem  $n$  átomos em sua composição, dizemos que ela tem  $3n$  graus de liberdade. Porém, devemos eliminar desse conjunto os três movimentos translacionais da molécula como um todo (paralelo aos eixos coordenados) e os três movimentos rotacionais (na direção dos eixos coordenados), pois estes não modificam as distâncias interatômicas da molécula. Restando então  $3n-6$  graus de liberdade que representam vibrações moleculares periódicas, chamadas de modos normais de vibração. Para uma molécula linear, no entanto, estabelecemos  $3n-5$  modos normais de vibração, pois a rotação em torno do eixo principal não provoca movimento na molécula, não sendo considerada, portanto, como um grau de liberdade.

### 3.2 Coordenadas internas e Tipos de vibração

Para facilitar o estudo dos modos vibracionais das moléculas, ao invés de utilizarmos os eixos cartesianos para descrever os movimentos internos moleculares, usamos as coordenadas internas. Os movimentos são descritos pela posição relativa entre os átomos. Como exemplo temos:

Estiramento (*stretching*): Deformação ao longo da linha de ligação.

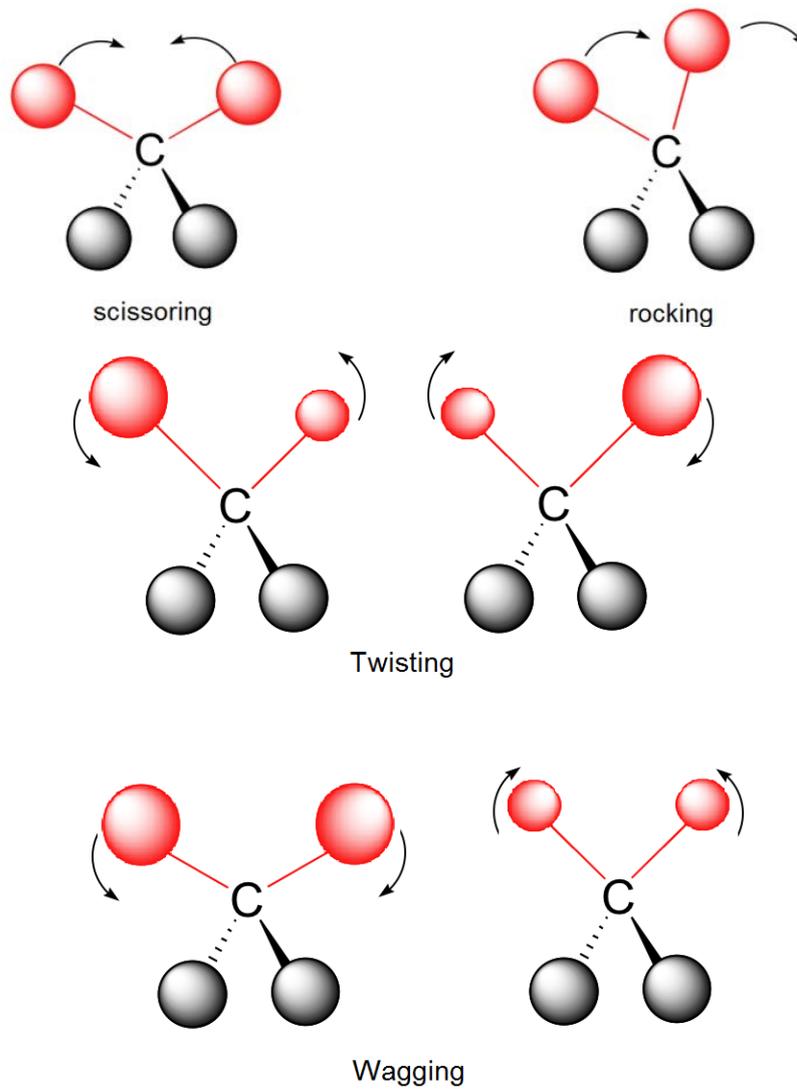
Figura 4 - Stretching simétrico e assimétrico de uma molécula



Fonte: University of California - Chemwiki

Deformação (*bending*): Deformação fora da linha de ligação

Figura 5 - Scissoring, Rocking, Twisting e Wagging



Fonte: University of California - Chemwiki

Como simbologia característica de algumas vibrações tem-se a descrição de Mecke (1932), a seguir:

*Stretching* do grupo XY –  $\nu(\text{XY})$

Scissoring, Wagging, Rocking e Twisting de grupo XY<sub>2</sub> –  $\delta(\text{XY}_2)$ ,  $\omega(\text{XY}_2)$ ,  $\rho(\text{XY}_2)$  e  $\tau(\text{XY}_2)$  respectivamente.

Cada modo de vibração que foi descrito acima tem uma frequência específica de vibração que pode ser calculada e verificada experimentalmente através de métodos de espectroscopia no infravermelho e Raman. Neste trabalho utilizamos a espectroscopia Raman para acessar algumas propriedades vibracionais das amostras estudadas, e assim, inferir sobre propriedades físico-químicas dos carbonatos fosfatos, alvo desta investigação.

### 3.3 Espectroscopia Raman

O efeito do espalhamento inelástico de fótons havia sido previsto matematicamente por diversos cientistas ao longo do tempo, como Smekal (1923), Kramers e Heisenberg (1925), Schrödinger (1926), e Dirac (1927). Porém, em 1928, Chandrashekar Raman e sua equipe conseguiram demonstrar e identificar experimentalmente um efeito de deslocamento do espectro de luz solar incidente em um material, chamado inicialmente de “um novo tipo de radiação secundária” [29]. Esta descoberta deu nome à espectroscopia Raman que, após diversos aprimoramentos em nível técnico e computacional, hoje é amplamente utilizada para caracterização da composição química e propriedades físicas dos mais diversos materiais encontrados na natureza e sintetizados pelo homem.

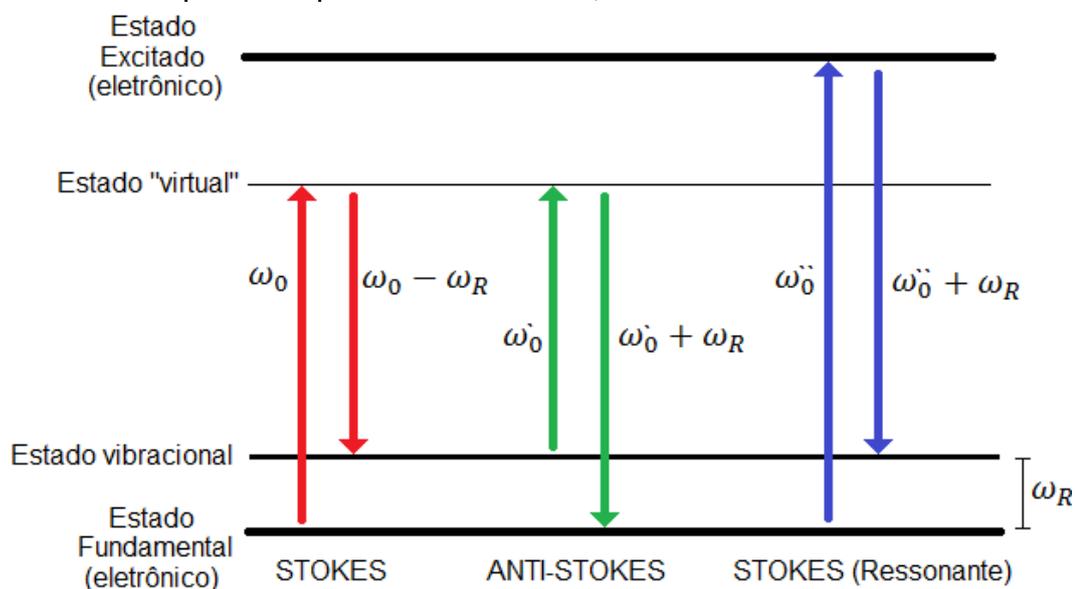
#### 3.3.1 O efeito Raman

Quando uma radiação monocromática de frequência  $\omega_0$  incide em uma amostra de material, duas possibilidades podem ocorrer: i) a radiação é espalhada sem nenhuma mudança de energia (espalhamento elástico ou Rayleigh), com frequência medida igual a  $\omega_0$  ou ser espalhada de forma inelástica, onde a frequência da radiação emitida possui valores de  $\omega_0 \pm \omega_R$ , configurando o espalhamento Raman. Com  $\omega_R$  representando a energia das vibrações atômicas.

Esta alteração na frequência é baseada na descrição eletromagnética do fóton, lembrando que a energia do fóton é função direta de sua frequência, segundo a equação  $E = \hbar\omega$  ( $\hbar$  é a constante reduzida de Planck =  $6,58 \times 10^{-16}$  eV.s). Antes da interação com a molécula, o feixe contém  $n$  fótons de energia  $\hbar\omega_0$  e a molécula possui energia  $E_I$ . Após o espalhamento Raman, há a aniquilação de  $x$  fótons de energia  $\hbar\omega_0$  e criação de  $y$  fótons de energia  $\hbar\omega_1$ , bem como a transição do nível de energia  $E_I$  para o nível  $E_F$  da molécula. A energia final do feixe de fótons é então de  $(n-x) \cdot \hbar\omega_0 + y \cdot \hbar\omega_1$ .

É importante ressaltar que a energia  $\hbar\omega_0$  não corresponde a uma transição eletrônica específica. É apenas uma transição para um estado “virtual” de energia, cuja única finalidade no modelo é apenas perturbar a molécula para que haja uma transição de seu estado inicial para o estado final. Quando  $\hbar\omega_0$  ou  $\hbar\omega_1$  se aproxima da diferença entre o estado inicial (fundamental) da molécula e um estado eletrônico real, há uma enorme intensificação do efeito, denominado de efeito Raman ressonante.

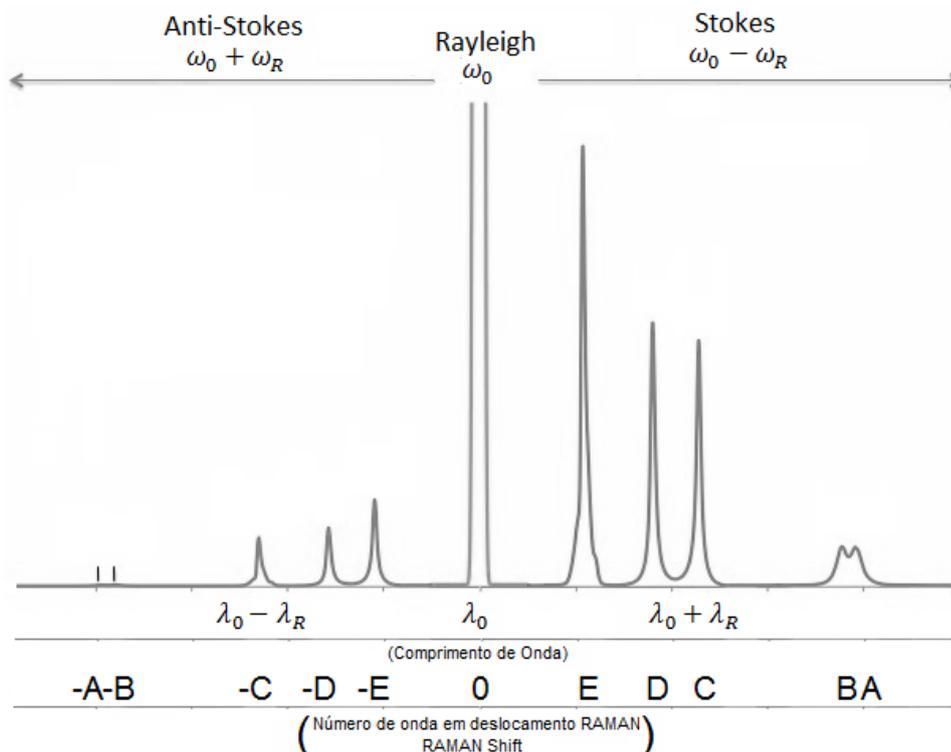
Figura 6 - Representação das transições entre os níveis eletrônicos, virtual e vibracional para o espalhamento Stokes, anti-stokes e Stokes ressonante



O espectro emitido pela amostra irradiada com fótons de frequência  $\omega_0$  apresenta, conforme figura 8, “bandas” de radiação com frequência maior que  $\omega_0$  ( $\omega_0 + \omega_R$ ) e menor que  $\omega_0$  ( $\omega_0 - \omega_R$ ), chamadas, respectivamente, de bandas anti-

Stokes e bandas Stokes<sup>4</sup>. O espectro está representado também pelo comprimento de onda e pelo deslocamento Raman (*Raman Shift*) que representa a diferença entre o número de onda da radiação espalhada e da radiação incidente (Rayleigh). O *Raman Shift* é a unidade de medida mais utilizada na representação dos espectros analisados.

Figura 7 – Intensidade do espalhamento Stokes, Anti-stokes e Rayleigh



Atualmente, a espectroscopia Raman consiste na incidência de radiação monocromática (laser) de comprimento de onda conhecido (luz visível ou não) em uma amostra e a análise posterior da radiação espalhada. A medição de fótons de número de onda diferente<sup>5</sup> do inicial indica que houve um espalhamento Raman, e esta diferença corresponde à frequência de um modo normal de vibração do material. Esta ferramenta possibilita então acessar diversos modos de vibração de um material, o que possibilita identificar diversas características específicas desta

<sup>4</sup> A origem desta nomenclatura deriva da lei de Stokes, que diz que a frequência da luz fluorescente é sempre menor ou igual a da luz excitante. Na banda anti-Stokes estão as frequências que contradizem esta lei, apesar do espalhamento Raman ser diferente fisicamente da fluorescência [26].

<sup>5</sup> Normalmente é utilizada a banda Stokes do espectro para análise, devido a sua intensidade ser, usualmente, maior que a da anti-Stokes. Isto ocorre pois o material possui, proporcionalmente à temperatura, muito mais moléculas em estado fundamental do que em estado excitado, fazendo com que a transição ocorra para um estado final de energia maior que o estado inicial.

amostra, tais como: composição, fase, estrutura, etc. Porém, nem todos os modos de vibração de uma molécula podem ser acessados com espectroscopia Raman, devido às regras de seleção, que discutiremos a seguir.

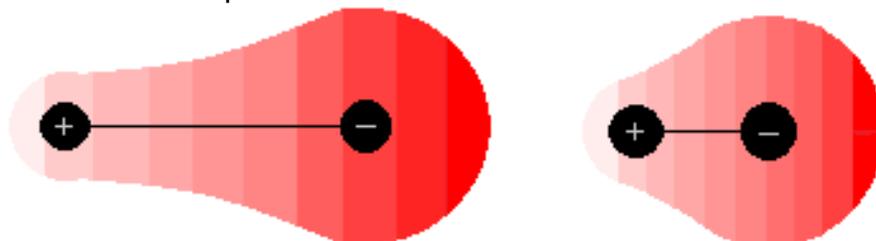
### 3.3.2 Regras de seleção

Outra técnica de espectroscopia, usada para identificar os modos normais de vibração presentes em um material e que frequentemente é apresentada na literatura em conjunto com a espectroscopia Raman é a da absorção no infravermelho. Esta consiste em incidir na amostra uma radiação com ampla faixa de frequência no infravermelho e analisar o espectro da radiação refletida ou transmitida. O material irá absorver parte da energia incidente, emitindo uma radiação com um espectro com “picos” de absorção em comprimentos de onda idênticos aos seus modos normais de vibração.

A teoria da espectroscopia de absorção no infravermelho não será discutida mais a fundo neste trabalho por não fazer parte da experimentação. Porém, existe um conceito importante, descrito como *regras de seleção*, que irá definir se um determinado comprimento de onda (com energia igual a um modo de vibração do material) poderá ser visualizado no espectro emitido pela amostra, dependendo do tipo de técnica de espectroscopia empregada.

Para determinar se uma vibração é ativa no espectro infravermelho ou Raman, as regras de seleção devem ser aplicadas a cada modo normal de vibração, devido à diferença que existe entre esses dois métodos. Basicamente, uma vibração é *ativa no infravermelho* quando o momento de dipolo da molécula se altera durante esta vibração e *ativa Raman* quando é a polarizabilidade que se altera durante a vibração.

Figura 8 - Variação do momento de dipolo com vibração (stretching) de molécula diatômica polar

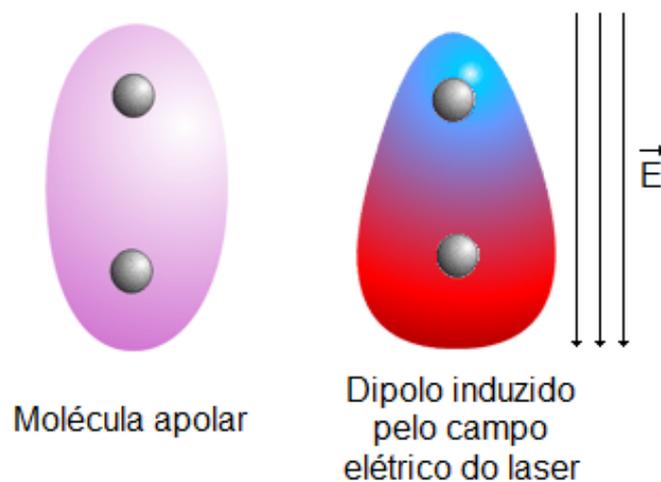


Fonte: Elaborado pelo autor

Esta polarizabilidade ( $\alpha$ ), elemento de importância em nosso estudo é uma propriedade do material estudado e decorrente da expressão  $p = \alpha E$ , onde  $p$  é o momento de dipolo gerado pelo campo elétrico  $E$  da luz.

Dipolos eletromagnéticos oscilam com a mesma frequência da radiação que os originou. Uma vez que o campo elétrico da radiação monocromática incidente oscila com frequência  $\omega_0$ , o momento de dipolo induzido irá emitir uma radiação com a mesma frequência (espalhamento Rayleigh). Porém, uma vez que a resposta dos elétrons e núcleo atômicos depende do arranjo estrutural do material, a polarizabilidade será modulada pela vibração natural da molécula, modulando, com isso, a radiação emitida e gerando o espalhamento Raman.

Figura 9 - Momento de dipolo induzido pelo campo elétrico do laser



Fonte: Elaborado pelo autor

A configuração molecular relacionada ao arranjo dos átomos no material é o parâmetro responsável por definir se um modo de vibração irá provocar resposta em espectroscopia Raman e/ou infravermelho, entre outras propriedades. O estudo da simetria e da estrutura cristalina dos materiais é determinante para esta análise.

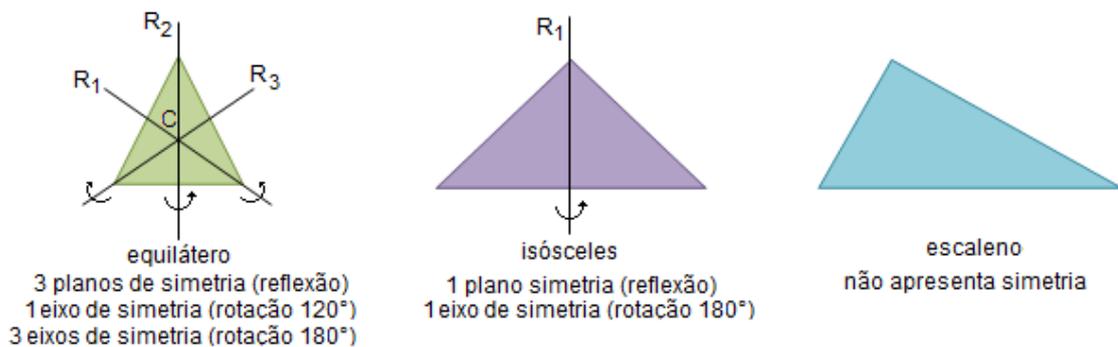
### 3.4 Estrutura cristalina e simetria

Os compostos metálicos, assim como a maioria dos sólidos encontrados na natureza ou fabricados pelo homem estão estruturados, em nível microscópico, de forma cristalina, com seus íons organizados em um arranjo periódico. Estas

características, no entanto, influenciam de forma determinante as propriedades físicas macroscópicas dos materiais, tais como: dureza, reatividade, condutividade elétrica e térmica, etc.

A melhor forma de estudar estas estruturas microscópicas é através da ferramenta denominada teoria de grupos, que organiza os diversos tipos de arranjos microscópicos pela sua simetria. Cada grupo de operações de simetria básicas apresentadas pela estrutura, como reflexão, rotação, translação e suas associações, definem o grupo ao qual este arranjo pertence. Por exemplo: o grupo  $C_{6v}$ <sup>6</sup> apresenta um eixo de simetria rotacional de 60° e planos de simetria de reflexão paralelos a esse eixo.

Figura 10 - Exemplos de simetria bidimensional em triângulos



Fonte: Elaborado pelo autor

Quando avançamos de uma molécula isolada para estudar o arranjo de moléculas na rede cristalina de um sólido, combinamos a simetria de grupo pontual com o padrão de rede deste material, resultando na simetria de grupo espacial<sup>7</sup>. Outro conceito que adotamos quando fazemos esta transição para o sólido é o do *fônon*, utilizado para descrever a onda formada pelo modo normal de vibração que se propaga pelo material devido às ligações contínuas da rede cristalina.

A aplicação do conceito de teoria de grupo é muito importante em dois aspectos da espectroscopia vibracional. Primeiramente, ela ajuda na classificação

<sup>6</sup> Este tipo de representação é denominado *Notação Schönflies*. Também pode ser utilizada a notação cristalográfica do tipo  $P6_3mc$  para grupos espaciais.

<sup>7</sup> Ao todo são 14 redes de Bravais, pertencente a um dos sete sistemas cristalinos. Combinadas com os grupos pontuais, temos 230 grupos espaciais.

do modo normal de vibração, de acordo com a análise da tabela de caracteres<sup>8</sup> do grupo espacial do material. Depois, ela ajuda a classificar se este modo é “ativo” em espectroscopia do tipo Raman, infra-vermelho (IR), em ambos ou é um modo “inativo”. Esta análise em conjunto com o grupo associado ao material descomplica significativamente a tarefa de reconhecimento e denominação de suas bandas de vibração.

### 3.5 Difração de Raios-X (XRD)

Uma técnica utilizada extensivamente para identificar a estrutura cristalina de um material é a difração de raios-X, que consiste em irradiar um material com fótons na faixa de frequência do raio-X, com de milhares de eV e analisar o difratograma dos fótons difratados, também chamado de difratograma. As distâncias interatômicas típicas em um sólido são da ordem de um angström ( $1 \text{ \AA} = 10^{-10} \text{ m}$ ), o comprimento de onda da energia incidente, para que os efeitos da difração sejam mais significativos, deve ser no mínimo tão curto quanto esta distância, correspondendo a uma energia da ordem de diversos milhares de elétrons-volt [2].

$$\hbar\omega = \frac{hc}{\lambda} = \frac{hc}{10^{-8} \text{ cm}} \approx 12,3 \times 10^3 \text{ eV}$$

Em 1913, W. H. Bragg e W. L. Bragg irradiaram metais cristalinos usando radiação X produzida por um tubo de raios catódicos, onde feixes de elétrons eram acelerados com uma alta diferença de potencial e rapidamente desacelerados (FIGURA 10). Analisando a energia espalhada por esses metais, foi observada a presença de picos intensos de radiação, denominados picos de Bragg.

As condições para a ocorrência desses picos eram que os raios-X se refletiam de forma especular nos planos dos íons da estrutura periódica do material e que esses raios refletidos por sucessivos planos interferiam construtivamente. Na figura 13 está representada a reflexão de Bragg. A diferença de distância percorrida pelas ondas refletidas é de  $2d \sin\theta$ , onde  $\theta$  é o ângulo entre o raio incidente e o plano de reflexão, representando metade do ângulo total pelo qual o feixe incidente é defletido (FIGURA 11). Para que haja interferência construtiva, essa diferença de distância

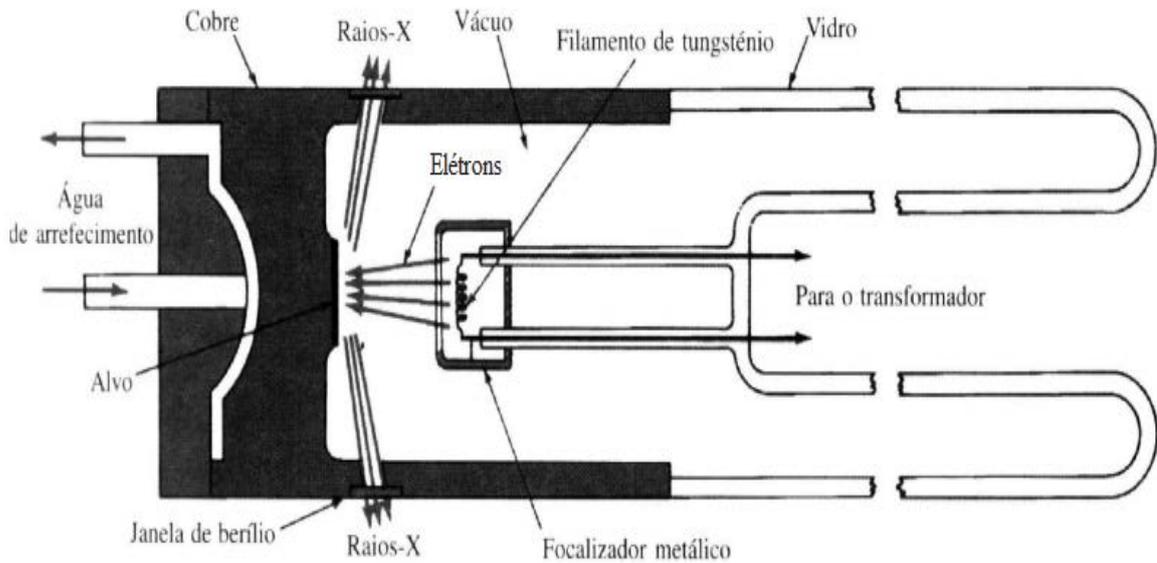
---

<sup>8</sup> Tabela representativa para cada tipo de grupo espacial, calculada matematicamente a partir das operações de simetria e das coordenadas internas dos grupos. Pode ser encontrada no site do Bilbao Crystallographic Server, disponível em: <http://www.cryst.ehu.es> [40]

percorrida deve ser um número inteiro de comprimentos de onda da radiação, levando à condição de Bragg [2]:

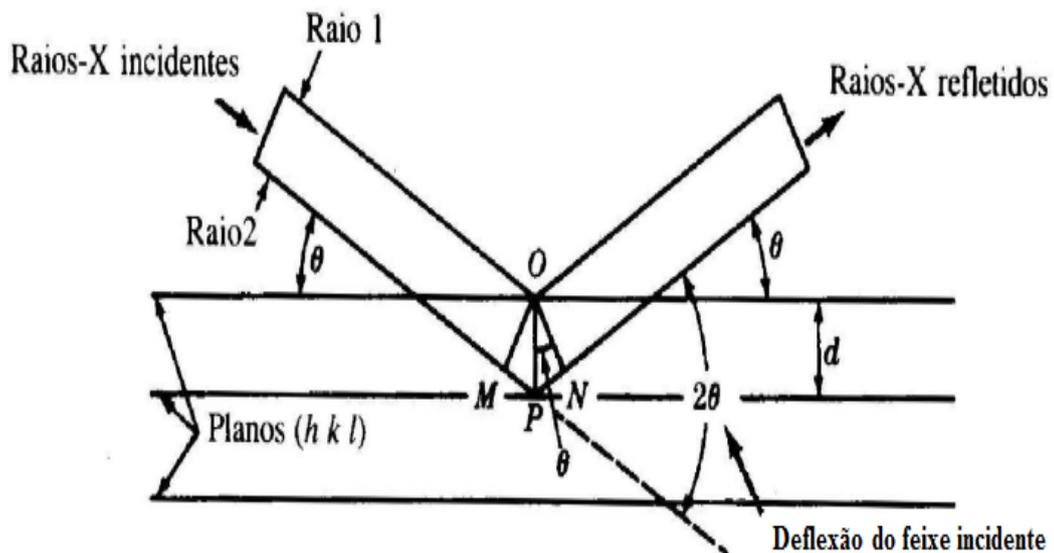
$$n\lambda = 2d\sin\theta$$

Figura 11 - Esquema da seção longitudinal de uma ampola de raios-X



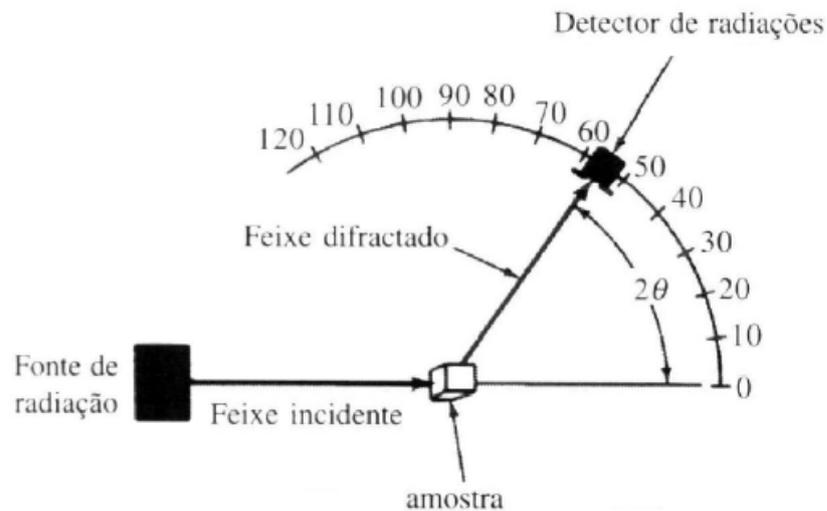
Fonte: Adaptado de CALLISTER, 1997

Figura 12 - Reflexão pelos planos de Bragg e feixe incidente defletido



Fonte: Adaptado de CALLISTER, 1997

Figura 13 - Esquema de detector de radiações de um equipamento de XRD



Fonte: Adaptado de CALLISTER, 1997

Desta forma, registrando simultaneamente os ângulos dos feixes difratados e as respectivas intensidades, se produz um difratograma que, quando interpretado, identifica a estrutura cristalina do material analisado. Picos de Bragg discretos e acentuados indicam, portanto, uma estrutura periódica bem definida, sua ausência é indicativa de materiais sem arranjo atômico rígido e periódico, como sólidos e líquidos amorfos.

### 3.6 Modos vibracionais

Os carbonatos fosfatos deste trabalho, com estrutura sidorenkita, possuem uma simetria monoclínica, pertencente ao grupo espacial  $C_{2h}^2$  (P21/m), com célula unitária de dimensões próximas<sup>9</sup> a:  $a = 8.997 \text{ \AA}$ ,  $b = 6.741 \text{ \AA}$ ,  $c = 5.163 \text{ \AA}$  e  $\beta = 90.16^\circ$ . Possui  $Z=2$ , ou seja, sua célula unitária contém duas vezes o número de átomos de sua fórmula química, totalizando 26 átomos [1]. Para esses 26 átomos, temos 78 modos de vibração, onde a contribuição de cada átomo para o total de modos está descrito na Tabela 1.

<sup>9</sup> Valores para o  $\text{Na}_3\text{MnCO}_3\text{PO}_4$ . Ao alterarmos o metal de transição, o raio iônico do mesmo se altera, modificando as dimensões da célula unitária, vide seção 3.8.

Tabela 1 – Contribuição de cada átomo para a distribuição dos modos em termo das representações irreduzíveis do grupo  $C_{2h}^2$ .

<b>Carbonatos fosfatos (sidorenkita)</b>								
Átomo	x	y	z	Biso	Sítio (Wyckoff)	Simetria	Repres. Irreduzível	Total
Na <sup>1</sup>	0,7409	0,9978	0,7513	1,4400	4f	C <sub>1</sub>	3A <sub>g</sub> + 3A <sub>u</sub> + 3B <sub>g</sub> + 3B <sub>u</sub>	12
Na <sup>2</sup>	0,0822	0,2500	0,7615	1,8800	2e	C <sub>s</sub>	2A <sub>g</sub> + A <sub>u</sub> + B <sub>g</sub> + 2B <sub>u</sub>	6
M	0,3624	0,7500	0,7799	1,0000	2e	C <sub>s</sub>	2A <sub>g</sub> + A <sub>u</sub> + B <sub>g</sub> + 2B <sub>u</sub>	6
P	0,4125	0,2500	0,7011	0,5500	2e	C <sub>s</sub>	2A <sub>g</sub> + A <sub>u</sub> + B <sub>g</sub> + 2B <sub>u</sub>	6
C	0,0605	0,7500	0,7345	0,7600	2e	C <sub>s</sub>	2A <sub>g</sub> + A <sub>u</sub> + B <sub>g</sub> + 2B <sub>u</sub>	6
O <sup>1</sup>	0,1233	0,7500	0,9616	1,3700	2e	C <sub>s</sub>	2A <sub>g</sub> + A <sub>u</sub> + B <sub>g</sub> + 2B <sub>u</sub>	6
O <sup>2</sup>	0,1430	0,7500	0,5317	1,3000	2e	C <sub>s</sub>	2A <sub>g</sub> + A <sub>u</sub> + B <sub>g</sub> + 2B <sub>u</sub>	6
O <sup>3</sup>	0,9195	0,7500	0,7157	1,4800	2e	C <sub>s</sub>	2A <sub>g</sub> + A <sub>u</sub> + B <sub>g</sub> + 2B <sub>u</sub>	6
O <sup>4</sup>	0,3210	0,4345	0,7817	1,2300	4f	C <sub>1</sub>	3A <sub>g</sub> + 3A <sub>u</sub> + 3B <sub>g</sub> + 3B <sub>u</sub>	12
O <sup>5</sup>	0,5684	0,2500	0,8260	1,0500	2e	C <sub>s</sub>	2A <sub>g</sub> + A <sub>u</sub> + B <sub>g</sub> + 2B <sub>u</sub>	6
O <sup>6</sup>	0,5694	0,7500	0,5965	1,0700	2e	C <sub>s</sub>	2A <sub>g</sub> + A <sub>u</sub> + B <sub>g</sub> + 2B <sub>u</sub>	6
<b>MODOS TOTAIS</b>							<b>24A<sub>g</sub> + 15A<sub>u</sub> + 15B<sub>g</sub> + 24B<sub>u</sub></b>	<b>78</b>
<b>MODOS ACÚSTICOS</b>							<b>A<sub>u</sub> + 2B<sub>u</sub></b>	<b>3</b>
<b>MODOS RAMAN</b>							<b>24A<sub>g</sub> + 15B<sub>g</sub></b>	<b>39</b>
<b>MODOS IR</b>							<b>14A<sub>u</sub> + 22B<sub>u</sub></b>	<b>36</b>
<b>NÃO HÁ MODOS INATIVOS</b>								

Fonte: ROUSSEAU, 1981 e AMCSD, 2016

A partir da posição dos átomos na estrutura (x,y,z) foram demarcados seus sítios de ocupação, classificados como: 4f, com simetria C<sub>1</sub> e 12 modos de vibração em sua representação irreduzível e 2e, com simetria C<sub>s</sub> e 6 modos de vibração. Desta forma, atingimos os 78 modos de vibração (graus de liberdade) do cristal, dos quais 3 são modos translacionais (acústicos) nas direções x, y e z e os outros 75 são modos vibracionais, com 39 modos Raman ativos e 36 modos ativos no infravermelho. É comum dividir esses fônons em dois tipos de vibrações: internas e externas. Com as internas representando modos de vibração no interior dos grupos [MO<sub>6</sub>]<sup>2+</sup>, [PO<sub>4</sub>]<sup>3-</sup> e [CO<sub>3</sub>]<sup>2-</sup>, e as externas representando pseudo-rotações (librações) das unidades e translações dos centros de massa dos íons do metal de transição, do sódio e dos próprios fosfatos e carbonatos, conforme tabela 2.

$$\Gamma_{\text{totais}} = 24A_g + 15A_u + 15B_g + 24B_u$$

$$\Gamma_{\text{acústico}} = A_u + 2B_u$$

$$\Gamma_{\text{internos}} = 10A_g + 2A_u + 2B_g + 10B_u$$

$$\Gamma_{\text{externos}} = 14A_g + 12A_u + 13B_g + 12B_u$$

$$\Gamma_{\text{raman}} = 24A_g + 15B_g$$

$$\Gamma_{\text{IR}} = 14A_u + 22B_u$$

Tabela 2 – Análise do grupo fator para a simetria C<sub>2h</sub>. n(N) = número de modos vibracionais; n(T) = número de modos acústicos; n(T') = número de modos translacionais; n(L) = número de modos libracionais; n(i) = número de modos internos

Íon	Sítio (Wickoff)	Simetria	Modos translacionais	Modos Libracionais
Na <sup>+</sup> (1)	4f	C <sub>1</sub>	3A <sub>g</sub> + 3A <sub>u</sub> + 3B <sub>g</sub> + 3B <sub>u</sub>	0
Na <sup>+</sup> (2)	2e	C <sub>s</sub>	2A <sub>g</sub> + A <sub>u</sub> + B <sub>g</sub> + 2B <sub>u</sub>	0
[MnO <sub>6</sub> ] <sup>2+</sup>	2e	C <sub>s</sub>	2A <sub>g</sub> + A <sub>u</sub> + B <sub>g</sub> + 2B <sub>u</sub>	A <sub>g</sub> + 2A <sub>u</sub> + 2B <sub>g</sub> + B <sub>u</sub>
[PO <sub>4</sub> ] <sup>3-</sup>	2e	C <sub>s</sub>	2A <sub>g</sub> + A <sub>u</sub> + B <sub>g</sub> + 2B <sub>u</sub>	A <sub>g</sub> + 2A <sub>u</sub> + 2B <sub>g</sub> + B <sub>u</sub>
[CO <sub>3</sub> ] <sup>2-</sup>	2e	C <sub>s</sub>	2A <sub>g</sub> + A <sub>u</sub> + B <sub>g</sub> + 2B <sub>u</sub>	A <sub>g</sub> + 2A <sub>u</sub> + 2B <sub>g</sub> + B <sub>u</sub>

						Atividade	
C <sub>2h</sub>	n(N)	n(T)	n(T')	n(L)	n(i)	IR	RAMAN
A <sub>g</sub>	24	0	11	3	10		xx, yy, zz, xy
A <sub>u</sub>	15	1	6	6	2	z	
B <sub>g</sub>	15	0	7	6	2		xz, yz
B <sub>u</sub>	24	2	9	3	10	x, y	

Fonte: ROUSSEAU, 1981 e AMCSD, 2016

### 3.7 Raio iônico, volume da célula unitária e a energia de vibrações

É importante ressaltar neste ponto um efeito interessante que ocorre com a variação do metal de transição na estrutura complexa deste tipo de carbonofosfato.

Buscando, como já foi citado, uma otimização das propriedades químicas do material, a alteração do metal de transição que forma o octaedro MO<sub>6</sub> faz com que o volume deste se altere concomitantemente ao raio iônico do metal [37].

Shannon & Prewitt publicaram em 1969, com uma versão revisada em 1976 [38], tabelas com os raios iônicos de diversos elementos químicos, calculados para diferentes arranjos moleculares, oxidação e ocupação eletrônica. Segundo tabela 2, percebe-se que há uma redução constante do raio iônico efetivo quando deslocamos o metal de transição do manganês para o níquel.

Do mesmo modo, ao realizar medidas de difração de raios-X, pode-se calcular o volume da célula unitária a partir ângulos dos domínios de alinhamento cristalino do material, como descrito na seção 3.5. Chen H. et al [8], ao sintetizarem

diversos materiais com estrutura sidorenkita, calcularam o volume da célula para os compostos aqui analisados, conforme descrito na tabela 2. Novamente, existe uma redução constante destes valores quando o metal se altera do manganês para o níquel.

Tabela 3 – Raio iônico e volume da célula unitária

Material	Raio iônico efetivo*		Volume célula unitária
	Low Spin	High Spin	
$\text{Na}_3\text{MnCO}_3\text{PO}_4$	0,67 Å	0,83 Å	312,3 Å <sup>3</sup>
$\text{Na}_3\text{FeCO}_3\text{PO}_4$	0,61 Å	0,78 Å	305,4 Å <sup>3</sup>
$\text{Na}_3\text{CoCO}_3\text{PO}_4$	0,65 Å	0,745 Å	302,8 Å <sup>3</sup>
$\text{Na}_3\text{NiCO}_3\text{PO}_4$	0,69 Å		298,1 Å <sup>3</sup>

\*Utilizado valores para oxidação do metal +2 e coordenação octaédrica.

Fonte: SHANNON, 1976 e CHEN, 2012

Vimos no capítulo sobre os modos normais de vibração, que a oscilação de um átomo (ou um conjunto de átomos) em torno de sua posição de equilíbrio é descrita, em primeira aproximação, por equações de um oscilador harmônico simples (OHS) e que, quanto maior a força da ligação entre os átomos, maior é a frequência da vibração (seu número de onda). Sabemos que a força eletrostática entre partículas (neste caso os átomos da rede cristalina) depende da sua distância, logo, se um arranjo cristalino é mais compacto que outro, espera-se que a distância de equilíbrio entre os átomos seja menor, aumentando o número de onda da vibração.

## 4 EXPERIMENTAL

### 4.1 Descrição das amostras

As amostras analisadas neste trabalho foram produzidas no Departamento de Química da Universidade Federal de Minas Gerais, no grupo do professor Luciano Montoro. Foi utilizado um método de síntese hidrotérmica em microondas a 210 °C, variando o metal de transição aplicado entre o manganês, ferro, cobalto e níquel, resultando na produção de carbonatos fosfatos isoestruturados do tipo sidorenkita, como elencados na tabela 3.

Tabela 4 - Amostras analisadas

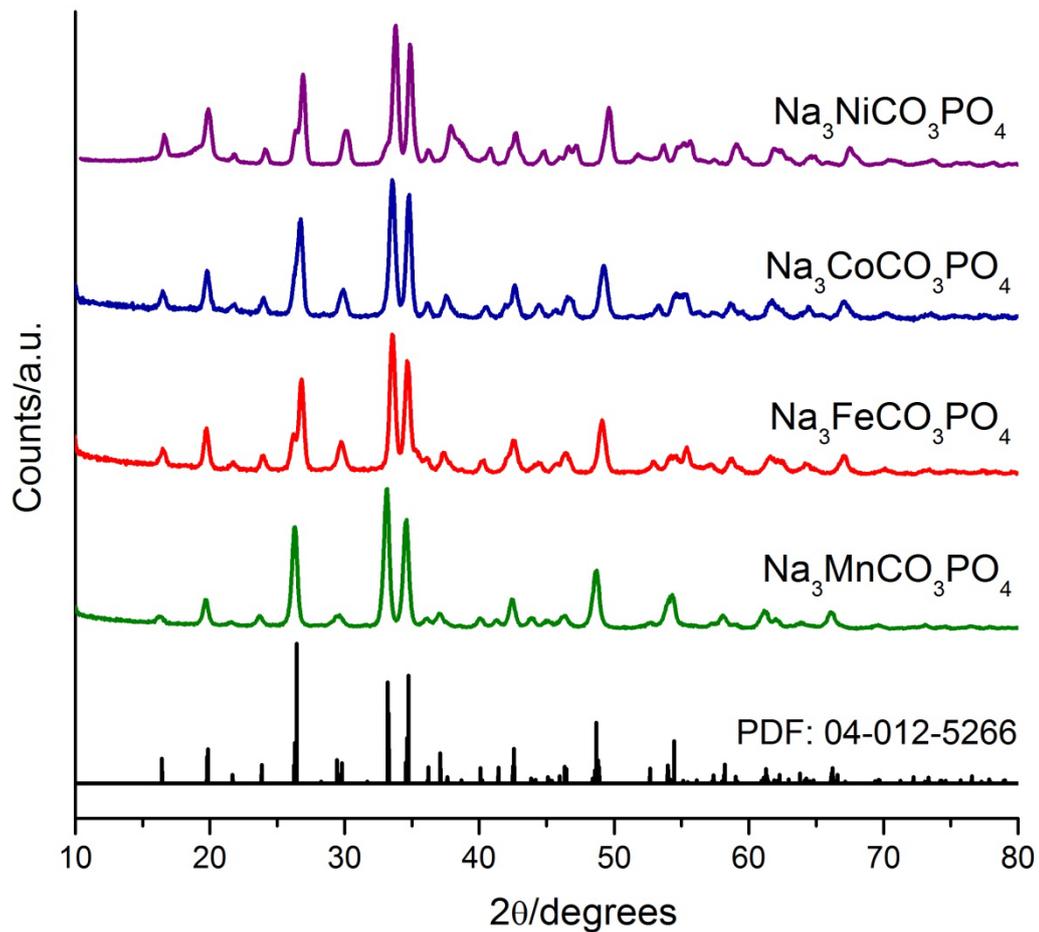
<b>Material</b>
$\text{Na}_3\text{MnCO}_3\text{PO}_4$
$\text{Na}_3\text{FeCO}_3\text{PO}_4$
$\text{Na}_3\text{CoCO}_3\text{PO}_4$
$\text{Na}_3\text{NiCO}_3\text{PO}_4$

O objetivo é, a partir destes dados, verificar a estrutura e a composição dos materiais resultantes, identificando os modos normais de vibração através da espectroscopia Raman e a estrutura por meio da análise de XRD.

### 4.2 Resultados de difração de raios-x

A difração de raios-x foi realizada em todas as amostras deste trabalho no Departamento de Química da Universidade Federal de Minas Gerais, no grupo do professor Luciano Montoro. Os resultados obtidos (FIGURA 14), comparados com a referência ICDD (International Centre for Diffraction Data) PDF (Powder Diffraction File): 04-012-5266, relativa ao mineral sidorenkita, demonstram que a simetria das amostras pertence ao grupo espacial P21/m para todas as amostras. Este fato demonstra o sucesso no processo de síntese, com inclusão do metal de transição no octaedro  $\text{MO}_6$  e demais elementos da estrutura aqui apresentadas.

Figura 14 – Difratoformas de DRX das amostras, comparadas com a referência PDF: 04-012-5266



Fonte: Departamento de Química da UFMG e ICDD

### 4.3 Medidas de espectroscopia Raman

As medidas de espectroscopia Raman deste trabalho foram realizadas no Departamento de Física da Universidade Federal do Ceará, em dois equipamentos distintos.

Um espectrômetro Raman modelo LabRAM Jobin-Yvon da marca Horiba, equipado com dispositivo detector de carga acoplada resfriado com nitrogênio líquido. Neste aparelho foi utilizado para excitação das amostras um laser de íon argônio com comprimento de onda de 488 nm (2,54 eV) da marca Melles Griot, um laser de 633 nm (1,96 eV) de Hélio-Neônio também da marca Melles Griot e um laser de cavidade externa de 785 nm (1,58 eV) na configuração Littman/Metcalf da marca Sacher Lasertechnik. Para focalização dos feixes na amostra foi utilizada uma

lente 100x com abertura numérica de 0,90 da marca Olympus e uma grade com densidade de 1800 linhas/mm. O software utilizado para controlar o equipamento e registrar os espectros adquiridos foi o LabSpec 5.

Figura 15 - Espectrômetro LabRAM HR Evolution HORIBA com Dewar acoplado<sup>10</sup>



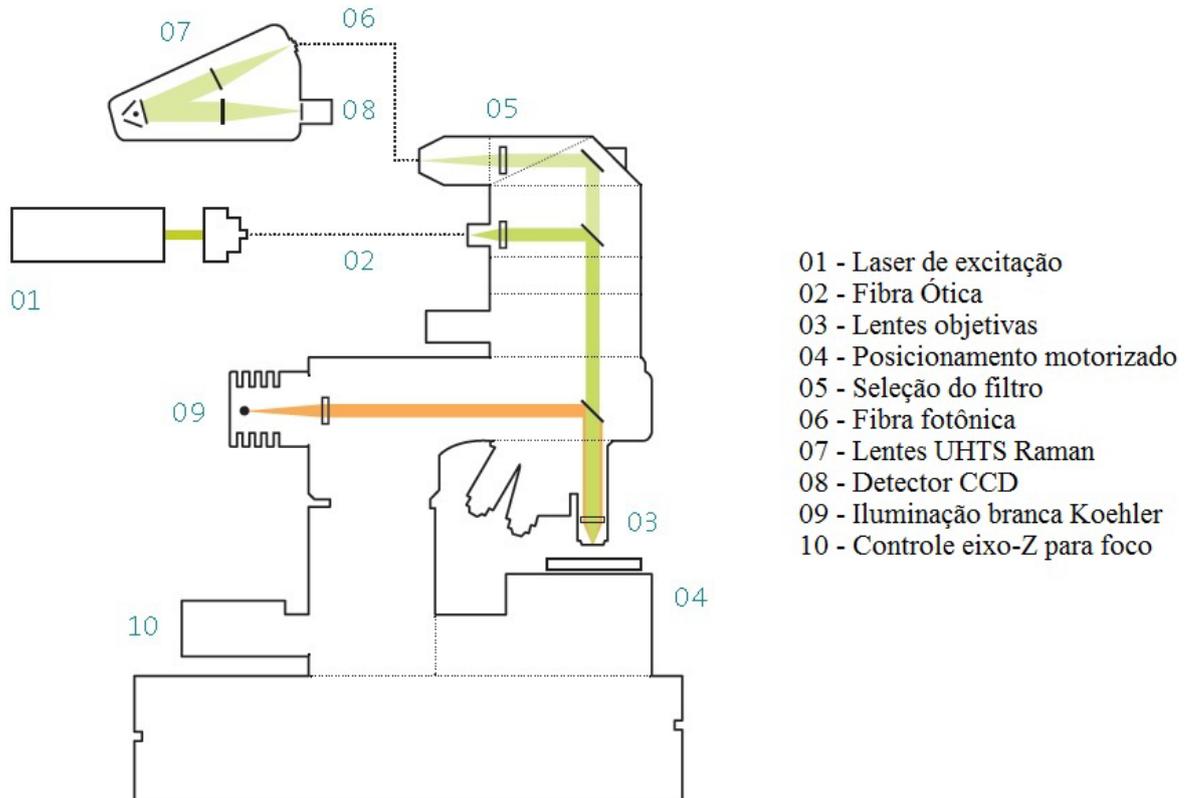
Fonte: Folheto de divulgação LabRAM HR Evolution

Outro aparelho utilizado foi o espectrômetro Alpha300 da Witec (*Wissenschaftliche Instrumente und Technologie GmbH*), com dispositivo detector de carga acoplada (CCD) resfriado termoeletricamente (efeito Peltier). Foi usado um laser de comprimento de onda de 532 nm (2,33 eV) de Nd:YAG (*neodymium-doped yttrium aluminium garnet*) com frequência dobrada da marca Witec. Foi utilizada uma lente de focalização 100x/0,90 *Plan* da marca Nikon e grade com densidade de 1800 linhas/mm. Foi utilizado o software Witec Control versão 1.60 para controlar o equipamento e o software Witec Project versão 2.10 para registrar os espectros produzidos.

---

<sup>10</sup> Equipamento similar com CCD e resfriamento acoplados

Figura 16 - Diagrama esquemático do espectrômetro Alpha300 Witec



Fonte: Folheto de divulgação Witec alpha-300

A potência de todos os feixes de laser incidente nas amostras foi ajustada a fim de produzir um espectro bem definido sem danificar ou alterá-las quimicamente e está descrita na tabela 4. Para o material  $\text{Na}_3\text{FeCO}_3\text{PO}_4$ , a potência do feixe foi reduzida para todos os comprimentos de onda, com exceção do 633 nm. Isto ocorreu pelo fato do composto com o ferro como metal de transição demonstrar maior sensibilidade ao aquecimento local produzido pelo feixe.

Para atingir uma boa relação sinal ruído nos espectros, mantendo a confiabilidade e um controle de homogeneidade nas amostras, cinco pontos distintos foram medidos com tempo de integração e número de acumulações (do mesmo ponto) descritos na tabela 4. O tempo de exposição das amostras ao laser<sup>11</sup>, bem como a potência do feixe aumentam juntamente com o comprimento de onda, devido à relação entre a intensidade do sinal do espalhamento Raman ( $I$ ) e o comprimento de onda ( $\lambda$ ) de excitação, na ordem de  $I \propto \lambda^{-4}$ .

<sup>11</sup> Número de acumulações x tempo de integração

Tabela 5 – Potência utilizada, número de acumulações e tempo de integração das medidas Raman

Comprimento de Onda	Acumulações	Tempo de Integração	Potência do laser ( $\mu\text{W}$ )		Densidade <sup>12</sup> ( $\mu\text{W}/\mu\text{m}^2$ )	
			Mn, Co e Ni	Fe	Mn, Co e Ni	Fe
488 nm	10	15	300	180	873	524
532 nm	10	20	350	180	856	441
633 nm	10	30	450	450	778	778
785 nm	10	40	1000	650	1124	731

Após a aquisição, os espectros foram levados ao programa Origin® (OriginLab Corporation), no qual foram tratados. Inicialmente foi plotado o espectro de todas as medidas e calculado um espectro médio de cada material estudado para cada comprimento de onda. Posteriormente, os dados foram levados ao programa Fityk (Marcin Wojdyr), onde houve a análise da curva média dessas medidas, baseada no algoritmo original de deconvolução não linear conhecido pelo método de Levenberg-Marquard. Os cálculos foram feitos assumindo uma linha de base linear para o espectro e todas as curvas da deconvolução têm uma forma de distribuição Lorentziana.

Optamos por realizar medidas em quatro comprimentos de onda distintos para observar respostas de intensidade diferenciadas de acordo com a energia de excitação.

Com esses procedimentos, foram adquiridos espectros com boa resolução e definição que permitiram identificar diversos modos de vibração das ligações moleculares, possibilitando uma análise minuciosa da estrutura e dispersão do material estudado.

#### 4.4 Análises espectrais

Inicialmente, após todas as medidas realizadas foi verificado o aspecto geral do espectro de todas as amostras, a partir das figuras 17, 18, 19 e 20. Nas quais, o resultado foi agrupado pelo material analisado.

Percebe-se em todos eles que há uma região distinta entre 900 e 1100  $\text{cm}^{-1}$  onde se encontram picos bastante definidos, representando modos internos dos

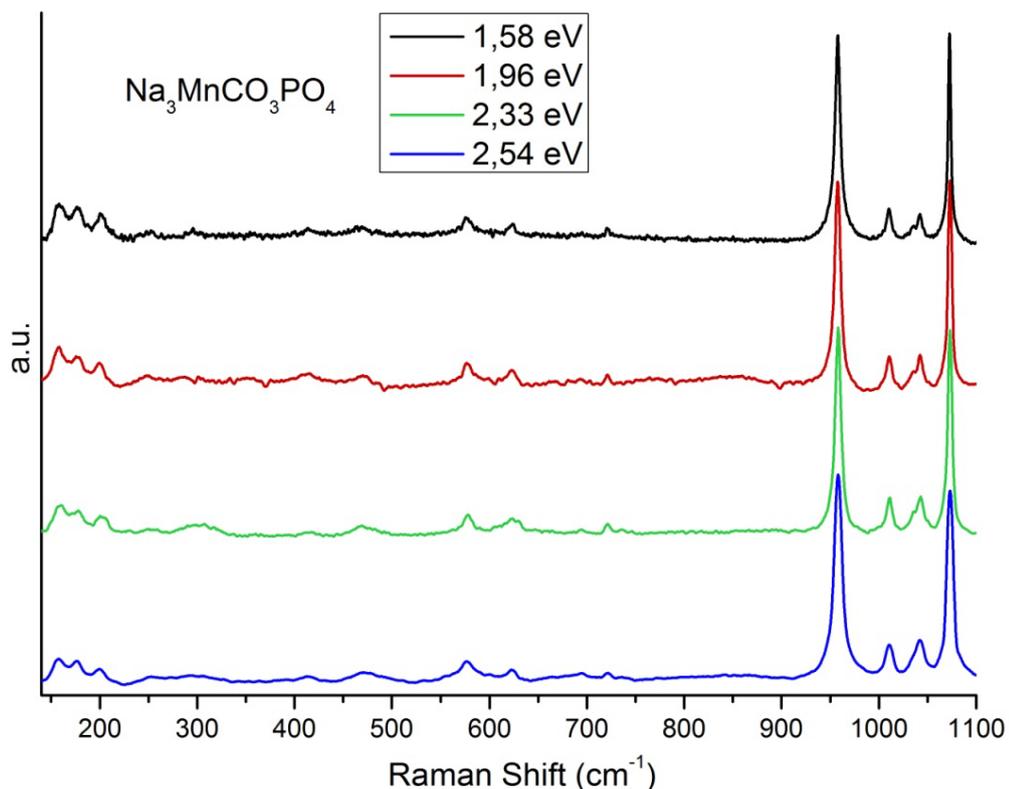
<sup>12</sup> Densidade de potência do laser: potência do laser dividido pela área do *spot* de incidência.

grupos fosfato e carbonato, mais especificamente os *stretchings* simétricos e assimétricos destes grupos. O comprimento de onda destas vibrações se destaca em regiões mais altas pelo fato das constantes de força nos *stretchings* das ligações P-O e C-O serem bem mais altas daquelas referentes a ligações M-O e Na-O, bem como às constantes de força dos modos *bending* e externos<sup>13</sup>.

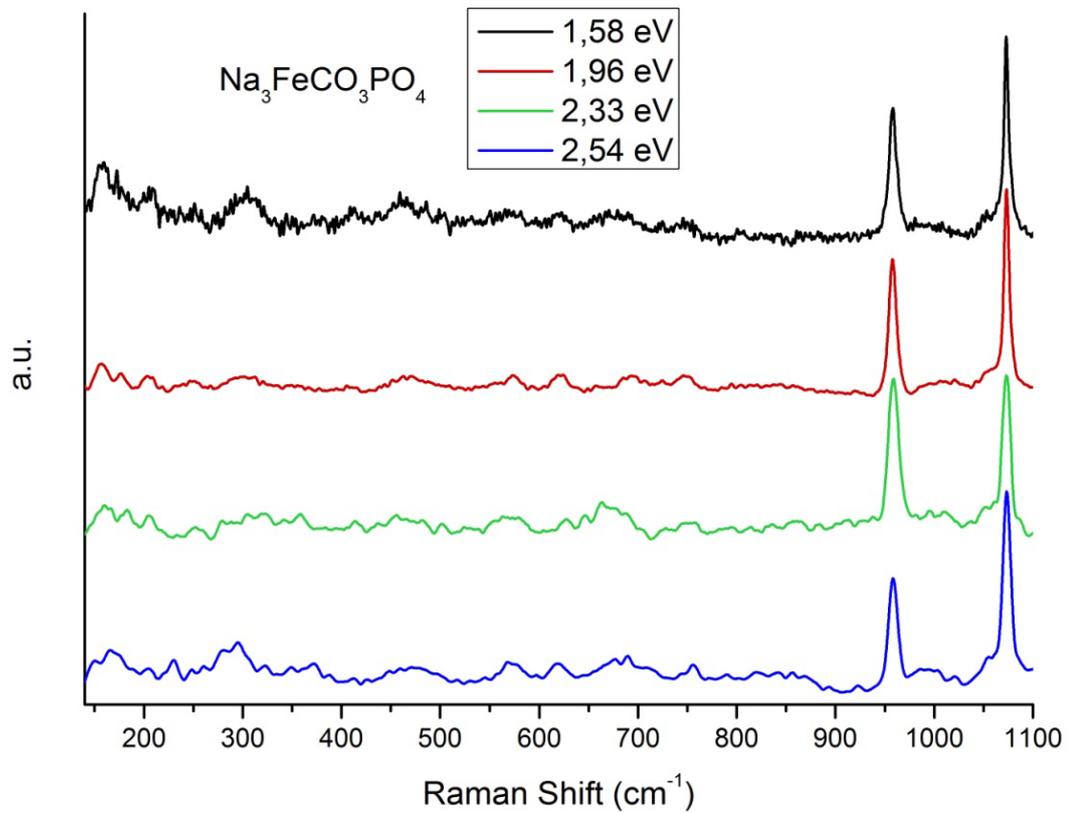
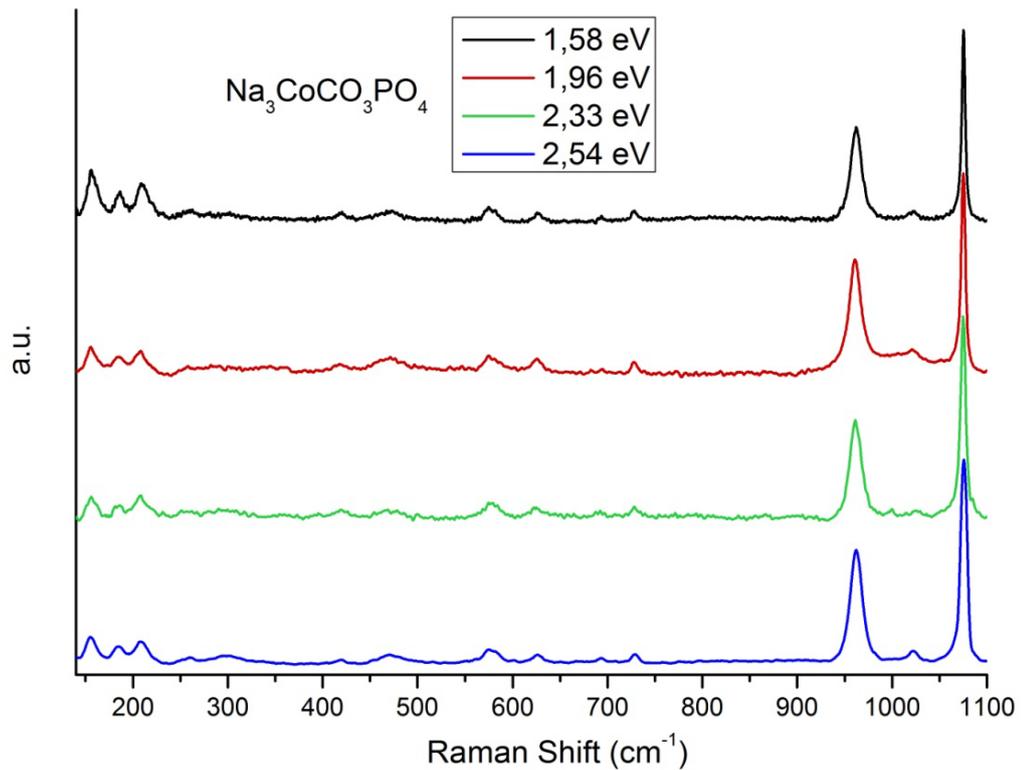
Outra região, que apresenta picos com menor intensidade, é aquela compreendida entre 100 e 250  $\text{cm}^{-1}$ , com três ou quatro modos de vibração externos, bem como uma grande região central com picos de baixa intensidade, representando modos *bending* dos fosfatos e carbonatos.

Como esperado, alguns picos específicos apresentam melhor resposta para determinado comprimento de onda. Considerando os espectros mais representativos, sem perda de informação significativa, foram selecionados aqueles referentes aos comprimentos de onda de 532 nm e 633 nm para deconvolução e análise qualitativa dos picos, a fim de identificar seus comportamentos específicos e compará-los entre as amostras estudadas.

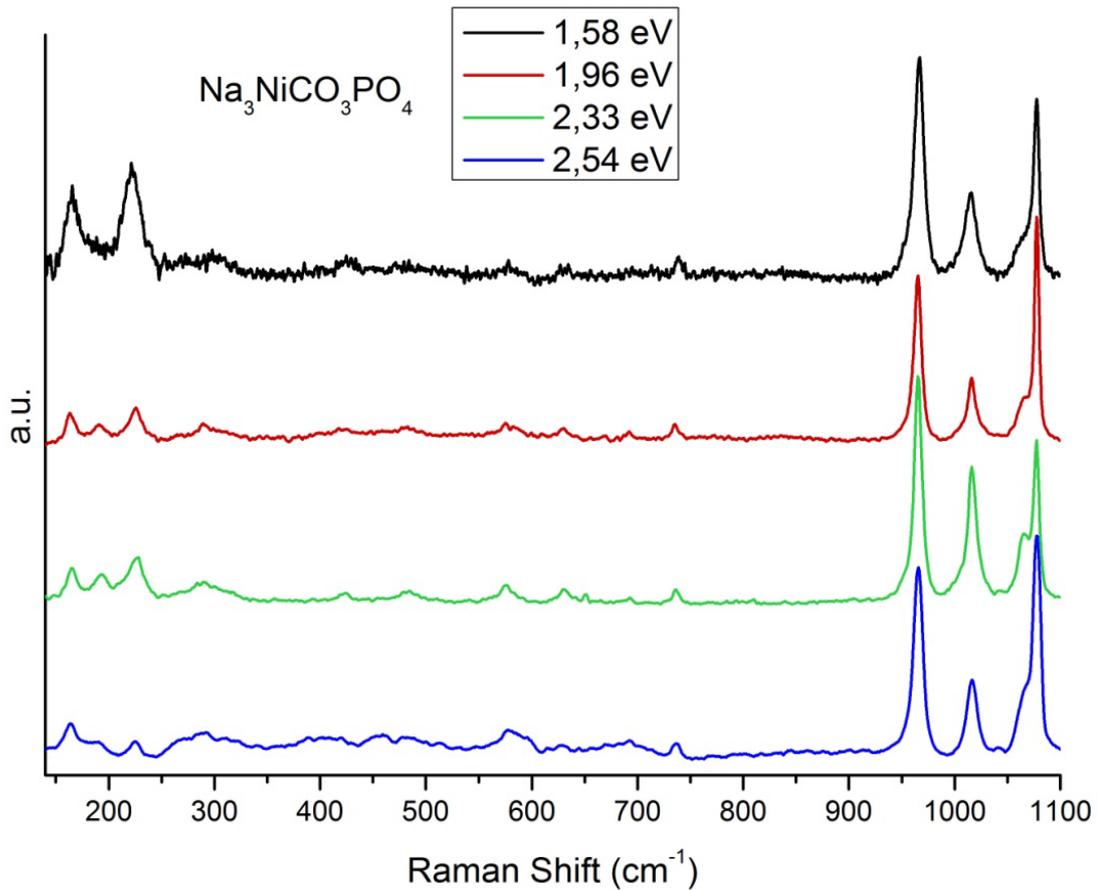
Figura 17 – Espectros  $\text{Na}_3\text{MnCO}_3\text{PO}_4$



<sup>13</sup> Como visto na seção 3.1:  $\tilde{\nu}(\text{cm}^{-1}) \cong 1303 \sqrt{f/m}$ , com  $f = \text{constante de força da ligação}$ .

Figura 18 - Espectros  $\text{Na}_3\text{FeCO}_3\text{PO}_4$ <sup>14</sup>Figura 19 - Espectros  $\text{Na}_3\text{CoCO}_3\text{PO}_4$ 

<sup>14</sup> Baixa resolução do espectro em 1,58, 2,33 e 2,54 devido à alta sensibilidade do material

Figura 20 - Espectros  $\text{Na}_3\text{NiCO}_3\text{PO}_4$ 

#### 4.4.1 Deconvolução para os espectros excitados com 1,96 e 2,33 eV

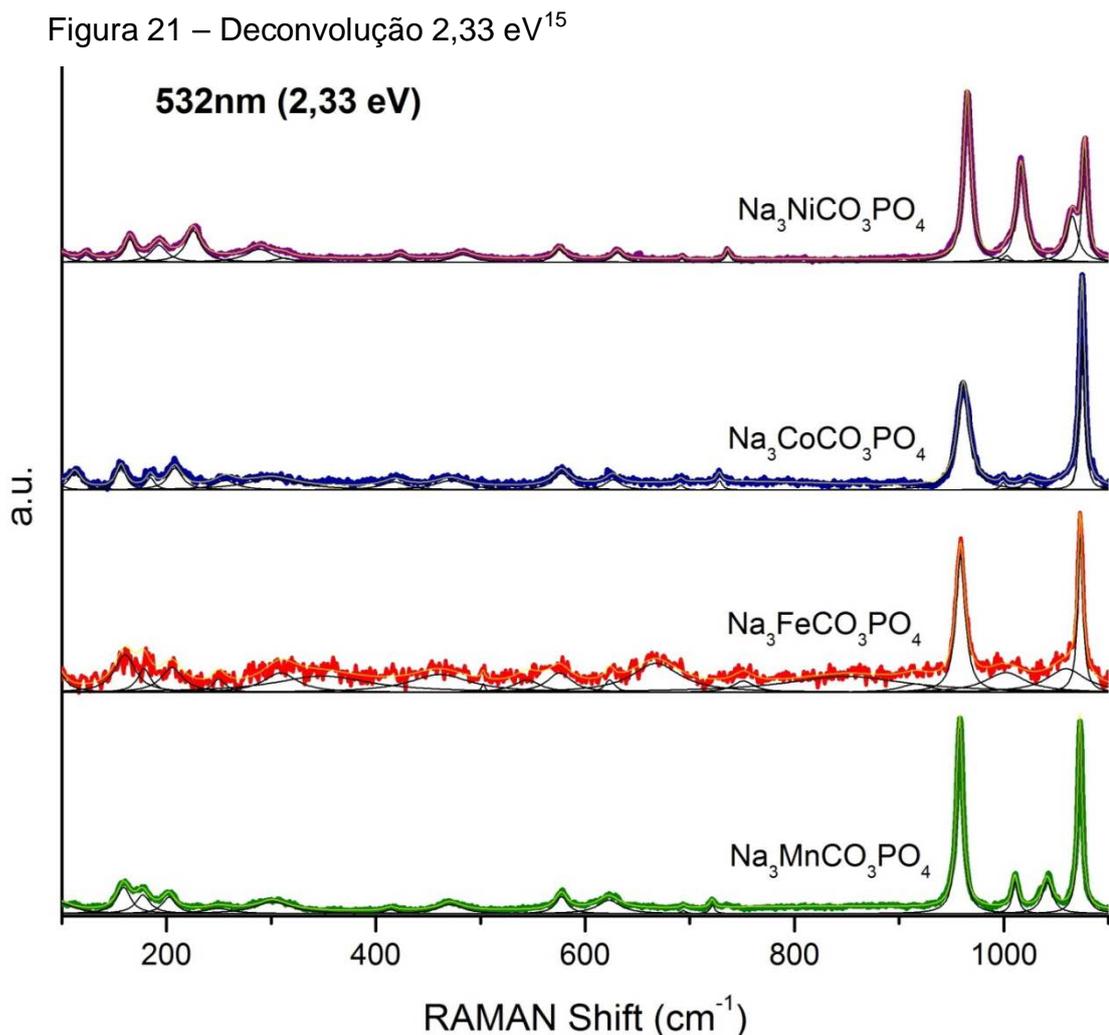
Os dados dos espectros excitados com os feixes de energia 1,96 eV e 2,33 eV foram então tratados no programa Fityk (Marcin Wojdyr), no qual foi realizada a análise da curva média, baseada no algoritmo original de deconvolução não linear (Levenberg-Marquard) com curvas do tipo Lorentziana.

Com este método, pode-se verificar os picos individualmente, como representantes da energia dos modos de vibração, como definido na seção 3.3.1. Aqueles com maior destaque, na região de mais alto número de onda possuem um erro horizontal (Raman shift) pequeno, identificando o número de onda de seus modos de vibração com maior precisão (APÊNDICE A). Já os picos com menor intensidade, quando não estão ocultos no ruído da medida, apresentam um erro mais significativo na sua posição horizontal. Os modos que foram identificados neste trabalho são, portanto, aqueles cujo valor pôde ser atribuído com precisão suficiente para que a caracterização do material permaneça confiável.

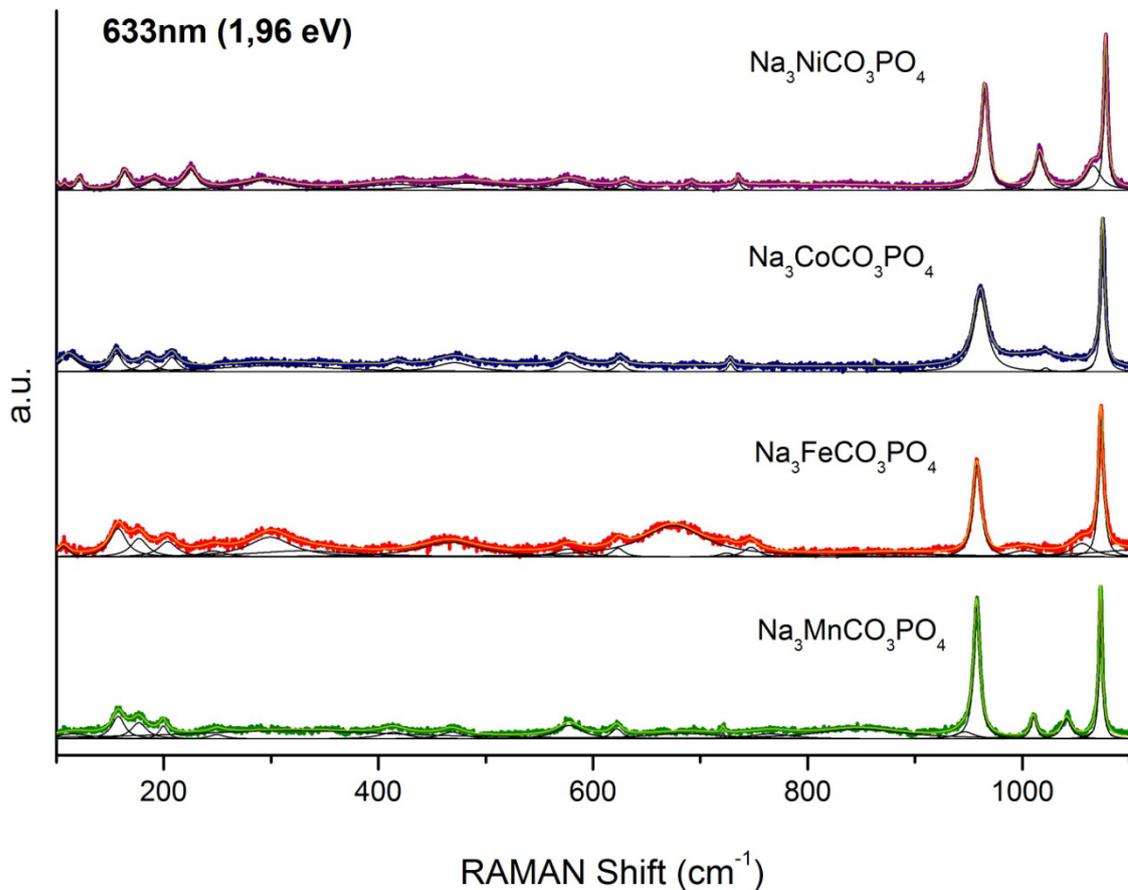
Percebe-se pelas figuras 21 e 22 que há uma pequena diferença entre os valores dos picos nas duas linhas de laser analisadas. Esta pequena diferença é atribuída, no entanto, ao próprio algoritmo de deconvolução, bem como a pequenas diferenças de calibração dos equipamentos utilizados. Fato que não prejudica a caracterização correta e a identificação das propriedades das amostras.

As regiões características de energia mais alta, mais baixa e a região central do espectro foram analisadas individualmente para melhor identificação dos picos.

Percebe-se na sidorenkita  $\text{Na}_3\text{FeCO}_3\text{PO}_4$  que há, na região central, em ambos os comprimentos de onda, um pico amplo por volta de  $675\text{ cm}^{-1}$  que não corresponde especificamente a um modo de vibração. Este pico foi atribuído a um efeito de uma desordem estrutural, provocada por uma ligeira falta de estequiometria na síntese do material que, no entanto, não prejudica a análise vibracional seguinte.



<sup>15</sup> Os dados dimensionais e os erros relacionados a estes espectros estão disponíveis no apêndice A.

Figura 22 - Deconvolução 1,96 eV<sup>16</sup>

#### 4.4.2 Regiões do espectro

Na região entre 950 e 1080 cm<sup>-1</sup>, como já foi dito, estão os picos com a maior intensidade do espectro. Nesta faixa encontram-se os modos de vibração relativos aos modos *stretching* simétrico e assimétrico dos grupos carbonatos e fosfatos [11].

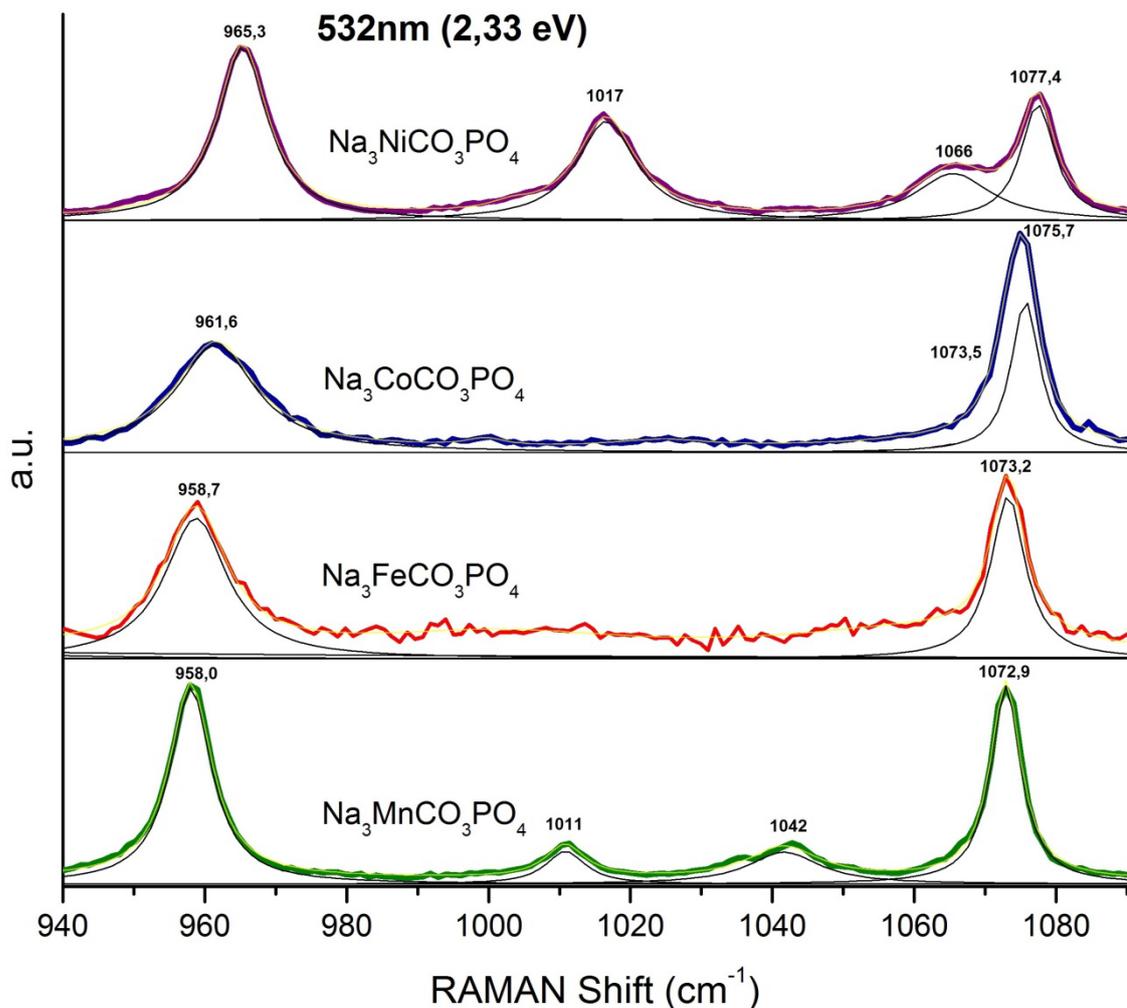
No Na<sub>3</sub>MnCO<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, todos estes modos estão bem visíveis, com valores em 958, 1011, 1042 e 1072,9 cm<sup>-1</sup>, referentes aos modos de vibração  $\nu_1$ (P-O) simétrico,  $\nu_3$ (P-O) assimétrico (grupo PO<sub>4</sub>),  $\nu_1$ (C-O) simétrico e  $\nu_3$ (C-O) assimétrico (grupo CO<sub>3</sub>), respectivamente [11, 28]. O mesmo ocorre no composto com o níquel, com os números de onda se elevando para 965,3, 1017, 1066 e 1077,4 cm<sup>-1</sup>. Nas amostras contendo ferro e cobalto, apenas os modos relativos ao  $\nu_1$ (P-O) simétrico e  $\nu_3$ (C-O) assimétrico estão bem caracterizados, com *Raman shift* em 958,7 e 1073,2 cm<sup>-1</sup> para o Na<sub>3</sub>FeCO<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> e 961,6 e 1075,7 cm<sup>-1</sup> para o Na<sub>3</sub>CoCO<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>.

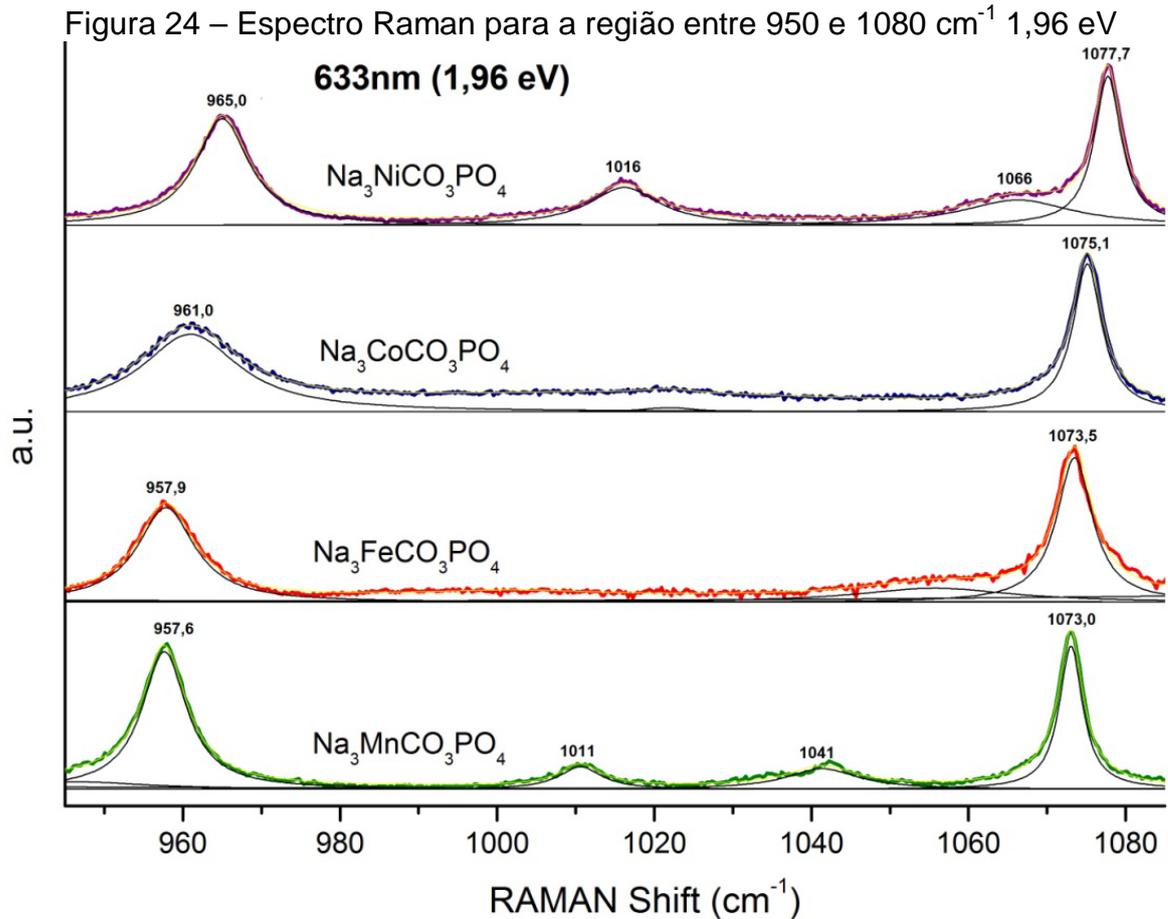
<sup>16</sup> Idem.

Os valores aqui apresentados são os obtidos com energia de excitação em 2,33 eV, com a potência reduzida para a medida da amostra com ferro, a fim de evitar danos a mesma. Seu espectro, com isso é aparenta uma menor relação sinal/ruído. O mesmo não ocorre com a o laser com 1,96 eV, no qual percebe-se uma resolução similar dos espectros.

Como foi citado, há uma pequena diferença nos valores dos picos, quando se varia a linha de laser, devido ao processo de deconvolução e mudança no equipamento. O valor final foi, porém, deixado com uma casa decimal para que a tendência constante de aumento na energia de vibração dos modos principais seja facilmente percebida, conforme deslocamos do manganês para o níquel nas amostras. Os valores exatos dos picos e respectivos erros estão no apêndice A.

Figura 23 – Espectro Raman na região entre 950 e 1080  $\text{cm}^{-1}$  2,33 eV

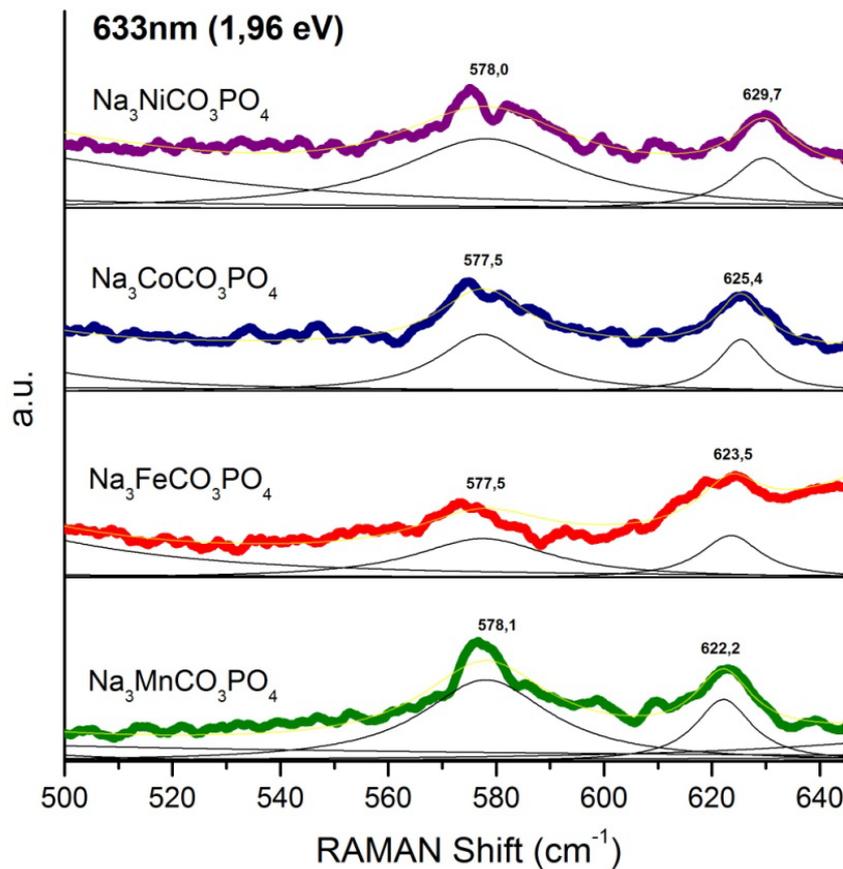




Na região entre 500 e 630  $\text{cm}^{-1}$  encontram-se os modos de vibração com intensidade muito baixas, relativos a modos *bending* dos grupos fosfato e carbonato, com valores próximos a 578  $\text{cm}^{-1}$  para o primeiro e 625  $\text{cm}^{-1}$  para este último [11, 28, 35]. Estes modos de baixa intensidade apresentam um erro considerável na deconvolução (APÊNDICE A). Outros modos de intensidade ainda mais baixa entre 240 e 560  $\text{cm}^{-1}$  não foram caracterizados neste trabalho.

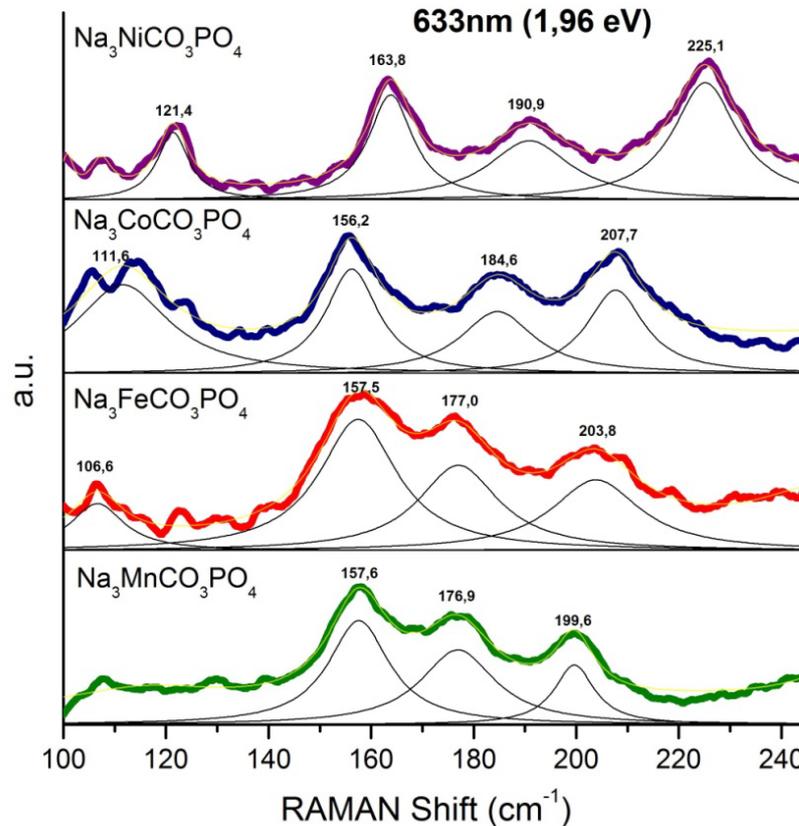
Percebe-se, assim como nos modos de maior intensidade entre 950 e 1080  $\text{cm}^{-1}$ , um constante deslocamento do pico próximo a 625  $\text{cm}^{-1}$  para uma frequência de vibração mais alta. Tal fato não pôde ser claramente percebido no pico próximo a 578  $\text{cm}^{-1}$ , devido ao erro horizontal ser maior do que o aparente deslocamento.

Figura 25 – Espectro Raman para a região entre 500 e 630  $\text{cm}^{-1}$  1,96 eV



Entre 100 e 240  $\text{cm}^{-1}$  encontram-se picos referentes aos modos externos, relativos a vibrações (librações, translações) dos grupos da estrutura como um todo. Por este motivo, suas energias costumam ser menores do que a dos outros modos (*bending, stretching*), devido à massa reduzida do grupo ser bem maior do que a de átomos isolados.

Nesta região encontramos três modos para o  $\text{Na}_3\text{MnCO}_3\text{PO}_4$  e quatro para os outros materiais, como representado na figura 26. Com exceção do modo próximo a 157  $\text{cm}^{-1}$ , que não está muito claro, todos os outros desta região apresentam novamente uma tendência nítida de deslocamento para energias mais altas com a alteração do metal de transição do manganês para o níquel, com valores precisos de centro e erro dos picos descritos no apêndice A.

Figura 26 – Espectro Raman para a região entre 100 e 240  $\text{cm}^{-1}$  1,96 eV

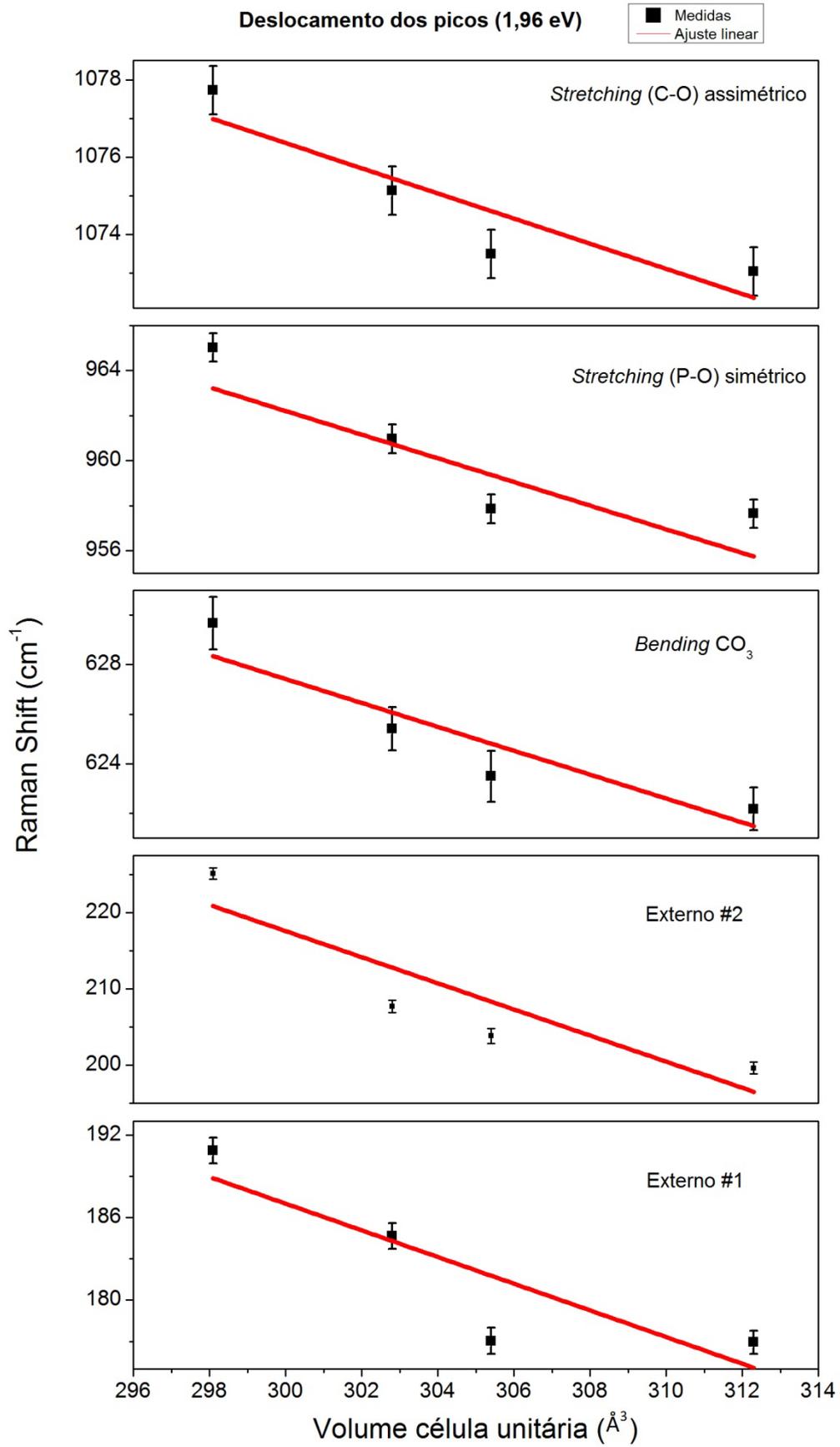
#### 4.4.3 Deslocamentos Raman e raio iônico

Foram traçados os gráficos de todos os picos significativos no espectro, segundo tabela 6. Após isso, foi traçada uma tendência linear, para identificar o comportamento destes valores.

Tabela 6 – Picos por material

Modos de vibração	Picos ( $\text{cm}^{-1}$ ) por material			
	Na <sub>3</sub> MnCO <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	Na <sub>3</sub> FeCO <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	Na <sub>3</sub> CoCO <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	Na <sub>3</sub> NiCO <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>
Externo #1	176,9	177,0	184,6	190,9
Externo #2	199,6	203,8	207,7	225,1
<i>Bending</i> CO <sub>3</sub>	622,2	623,5	625,4	629,7
<i>Stretching</i> (P-O) simétrico	957,6	957,9	961,0	965,0
<i>Stretching</i> (C-O) assimétrico	1073,0	1073,5	1075,1	1077,7

Figura 27 – Deslocamento dos picos



Quanto aos picos do espectro analisado (FIGURA 27), percebemos que, em todos os gráficos, há um deslocamento para valores mais altos do número de onda dos modos de vibração, concomitante com a redução do volume da célula unitária, provocado pela redução do raio iônico efetivo do metal de transição no octaedro  $MO_6$ .

Este fenômeno decorre, aparentemente, da redução da distância de equilíbrio da ligação covalente P-O e C-O, bem como das ligações entre os grupos da rede cristalina, da qual decorrem os modos externos de vibração.

Como a oscilação atômica é descrita, em primeira aproximação, por equações de um oscilador harmônico simples, temos que a maior proximidade entre os átomos, causada pela redução do volume da célula unitária, aumenta a força eletrostática entre essas partículas. Do mesmo modo, como o número de onda da vibração, descrito na seção 3.1, é diretamente proporcional à raiz da força da ligação entre os átomos, há um deslocamento esperado da energia das vibrações para valores mais altos.

Percebe-se, com isso, que o padrão obtido por espectroscopia Raman destes quatro materiais descreve com precisão o ambiente molecular das ligações internas e externas dos grupos moleculares da rede cristalina, refletindo satisfatoriamente o comportamento dos modos vibracionais da estrutura sidorenkita com metais de transição distintos no octaedro  $MO_6$ .

## 5 CONCLUSÃO

Neste trabalho utilizamos espectroscopia de espalhamento inelástico de luz (espectroscopia Raman) com energias de excitação em 1,58 eV, 1,96 eV, 2,33 eV e 2,54 eV para caracterização de amostras de carbonatos fosfatos isoestruturados do tipo sidorenkita, com as fórmulas  $\text{Na}_3\text{MnCO}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{Na}_3\text{FeCO}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{Na}_3\text{CoCO}_3\text{PO}_4$  e  $\text{Na}_3\text{NiCO}_3\text{PO}_4$ , sendo este um material de alto desempenho para potencial aplicação na produção de baterias recarregáveis de íons de sódio. Não observamos, no entanto, diferenças nos espectros em função da energia de excitação, demonstrando que não foram induzidos efeitos ressonantes.

As medidas de espectroscopia Raman revelaram um espectro bastante característico para as quatro amostras, com regiões espectrais distintas abrangendo modos de vibração com números de onda variando entre 100 e 1100  $\text{cm}^{-1}$ . Como esperado, pequenas diferenças na aparência geral dos espectros foram percebidas.

A amostra contendo o ferro como metal de transição ( $\text{Na}_3\text{FeCO}_3\text{PO}_4$ ), apresentou maior sensibilidade ao aquecimento local induzido pelo feixe de luz e, em todas as energias de excitação, com exceção de 1,96 eV, a potência utilizada foi reduzida, a fim de evitar danos ao material.

Considerando os espectros mais representativos, sem perda de informação, foram selecionadas as medidas com energia de excitação de 1,96 e 2,33 eV para a realização da deconvolução e análise qualitativa de seus picos, a fim de identificar seus comportamentos específicos e características espectrais (frequência e largura de linha) e compará-los entre todas as amostras estudadas.

Na região de maior energia do espectro (entre 950 e 1080  $\text{cm}^{-1}$ ), estão os modos *stretching* simétrico e assimétrico dos grupos  $[\text{CO}_3]^{2-}$  e  $[\text{PO}_4]^{3-}$ , que apresentam os picos de maior intensidade. Na região central, entre 500 e 630  $\text{cm}^{-1}$ , encontram-se diversos picos de baixa intensidade relativa, dificultando a deconvolução. Os modos *bending* dos grupos fosfato e carbonato foram demarcados para análise. Na região entre 100 e 250  $\text{cm}^{-1}$  estão alguns modos externos de vibração, com três ou quatro picos bem definidos, dependendo do material, cujo comportamento e variação de número de onda entre as amostras também foi analisado.

A escolha do metal entre manganês, ferro, cobalto e níquel para compor o arranjo cristalino destas estruturas com simetria monoclinica  $P21/m$  e  $Z=2$ <sup>17</sup>, devido a seus raios iônicos distintos, provoca uma variação significativa não só no volume do octaedro  $MO_6$  como também de toda a célula unitária. Este novo volume da célula altera, aparentemente, todas as distâncias de equilíbrio das ligações atômicas, inclusive das ligações covalentes de seus grupos fosfatos e carbonatos, externos ao octaedro, modificando, por consequência direta, a energia de seus modos normais de vibração, e sugerindo uma maior aproximação dos átomos nesta rede cristalina.

Devido à técnica da espectroscopia Raman ser altamente sensível ao ambiente das ligações moleculares do oxigênio, uma pequena variação na distância de equilíbrio destas ligações, decorrente da mudança do metal de transição, provoca um deslocamento mensurável dos valores dos picos representativos, observados no seu espectro Raman.

Realizada estas análises, percebemos que, com o sucesso desta técnica de síntese química nas etapas de produção do material, possibilitando a inclusão de elementos metálicos distintos em sua estrutura, o potencial para desenvolvimento de um material eficiente para aplicação neste tipo de bateria é evidente, visto que o cátodo que contém a estrutura e as características ideais para produzir o melhor desempenho nas baterias de íons de sódio, propiciando alta densidade de energia e estabilidade química compatível com a utilização deste dispositivo, ainda está sendo estudado.

Desta forma, como uma vasta gama de informações essenciais das propriedades químicas e estruturais destes carbonatos fosfatos isoestruturados são reveladas pela técnica da espectroscopia Raman de forma confiável, sua utilização se torna indispensável para o desenvolvimento de métodos e o planejamento da produção em larga escala destes materiais inovadores.

---

<sup>17</sup>  $Z=2$  significa que a célula unitária contém duas vezes o número de átomos de sua fórmula química

## REFERÊNCIAS

- [1] AMERICAN MINERALOGIST CRYSTAL STRUCTURE DATABASE. **Sidorenkite**. Disponível em: <http://rruff.geo.arizona.edu>. Acesso em 01.11.2016.
- [2] ASHCROFT, N. W.; MERMIN, N. D. **Física do Estado Sólido**. São Paulo: Cengage Learning, p.103-118, 2011.
- [3] BADDOUR-RADJEAN, R.; PEREIRA-RAMOS, J. P. Raman Microspectrometry Applied to the Study of Electrode Materials for Lithium Batteries. **Chemical Reviews**, v.110, 2010.
- [4] BERTHELOT, R. CARLIER, D.; DELMAS, C. Electrochemical investigation of the  $P_2\text{-Na}_x\text{CoO}_2$  phase diagram. *Nature Materials*. v.10, p. 74. 2011.
- [5] BRASIL. Conselho Nacional do Meio Ambiente. Resolução CONAMA nº 420 de 28 de dezembro de 2009. **Diário Oficial da União**. Poder Executivo, Brasília, DF, 30 dez. 2009. p. 81-84.
- [6] CALLISTER JR., W. D. **Materials science and engineering: an introduction**. 4. New York: J. Wiley & Sons, 1997.
- [7] CHEN, H. et al Sidorenkite ( $\text{Na}_3\text{MnPO}_4\text{CO}_3$ ): A New Intercalation Cathode Material for Na-Ion Batteries. **Chemistry of Materials**. v. 25, p. 2777–2786. 2013.
- [8] CHEN, H. et al Synthesis, Computed Stability, and Crystal Structure of a New Family of Inorganic Compounds: Carbonophosphates. **Journal of the American Chemical Society**. v. 134, p. 19619–19627. 2012.
- [9] DA SILVA, A. L. S. **Magnetismo dos Complexos**. Disponível em: <<http://www.infoescola.com>> Acesso em: 30 jun. 2016.
- [10] DEWHURST, J. K.; SHARMA, S.; NORDSTRÖM, L. **The Spacegroup Manual**. v. 1.2.1. Disponível em: <<http://elk.sourceforge.net/>> Acesso em: 30 jun. 2016.
- [11] FROST, R. et al. A vibrational spectroscopic study of the anhydrous phosphate mineral sidorenkite  $\text{Na}_3\text{Mn}(\text{PO}_4)(\text{CO}_3)$ . **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**. v. 137, p. 930-934, 2015.
- [12] GAO, J. et al. Compressibility of carbonophosphate bradleyite  $\text{Na}_3\text{Mg}(\text{CO}_3)(\text{PO}_4)$  by X-ray diffraction and Raman spectroscopy Crystallite size effects on the Raman spectra of  $\text{Mn}_3\text{O}_4$ . **Physics and Chemistry of Minerals**. v. 42. p. 191-201, 2015.
- [13] HORIBA. LabRAM HR Evolution: disclosure brochure. **HORIBA Scientific**, 2015.

- [14] HUANG, W. et al. Detailed investigation of  $\text{Na}_{2.24}\text{FePO}_4\text{CO}_3$  as a cathode material for Na-ion batteries; XU, C.; LIU, Y.; QISN, Y. Crystallite size effects on the Raman spectra of  $\text{Mn}_3\text{O}_4$ . **Electronical Materials Batteries**. v. 4, p. 4188, 2014.
- [15] INFOMINE INC. **Market Data**. Disponível em: < <http://www.infomine.com/>> Acesso em: 30 jun. 2016.
- [16] KIM, S. et al. Electrode Materials for Rechargeable Sodium-Ion Batteries: Potential Alternatives to Current Lithium-Ion Batteries. **Advanced Energy Materials**. v. 2, p.710–721. 2012.
- [17] KEETLE, S. **Symmetry and Structure: Readable Group Theory for Chemists**. John Wiley & Sons, Nova Jersey, US. 2007.
- [18] KITTEL, C. **Introduction to Solid State Physics**. Wiley, 8. Ed, 2004.
- [19] KHOMYAKOV, A. et al. Sidorenkite  $\text{Na}_3\text{Mn}(\text{PO}_4)(\text{CO}_3)$ , a new mineral. **Zap Vsesoyuznogo Min**. v. 109, p 592–594. 1980.
- [20] LAFUENTE, B. et al. **The power of databases: the RRUFF project**. Berlin: p. 1-30, 2015.
- [21] LI, Wei-Jie. **Investigation on the promising electrode materials for rechargeable sodium ion batteries**. Tese (Doutorado em Filosofia) Institute for Superconducting and Electronic Materials, University of Wollongong. Wollongong, AU.
- [22] LONG, D. A. **The Raman Effect: A Unified Treatment of the Theory of Raman Scattering by Molecules**. England: Wiley, 2002.
- [23] MASON, B. MOORE, C. **Principles of Geochemistry**. 1985. John Wiley & Sons. New Jersey, US. 1966.
- [24] MCDONOUGH, W. F. **Composition of Earth**. Department of Earth and Planetary Science, Harvard, US, 2010.
- [25] NAKAMOTO, K. et al. Infrared Spectra of Metallic Complexes. IV. Comparison of the Infrared Spectra of Unidentate and Bidentate Metallic Complexes. **Bulletin of the Chemical Society of Japan**. v. 29, p. 311. 1956.
- [26] PALOMARES, V. et al. Na-ion batteries, recent advances and present challenges to become low cost energy storage systems. **Energy & Environmental Sciences**. v. 5. p. 5884-5901. 2012.
- [27] PARAGUASSU, W. et al. Phonon calculation on olivine-like  $\text{LiMPO}_4$  (M = Ni, Co, Fe) and Raman scattering of the iron-containing compound. **Journal of Raman Spectroscopy**. v. 36. p. 213–220. 2005.

- [28] PYE, Cory. RUDOLPH, W. An ab Initio, Infrared, and Raman Investigation of Phosphate Ion Hydration. **Journal of Physical Chemistry**. V. 107, n. 41. p. 8746-8755, 2003.
- [29] RAMAN, C. V.; KRISHNAN, K. S. A New Type of Secondary Radiation. **Nature** v.121, p.501, 1928.
- [30] ROSOLEN, M. N. C. et al. Bateria de Lítio-Íon Conceitos Básicos e Suas Potencialidades. **Saber Eletrônica**, Ano 48, v. 464, set. / out. 2012.
- [31] ROUSSEAU, D. BAUMAN, R. PORTO, S. Normal Mode Determination in Crystals. **Journal of Raman Spectroscopy**. JOURNAL OF RAMAN SPECTROSCOPY, v. 10, p. 253-290. 1981.
- [32] SACHER LASERTECHNIK. Lion Series: TEC-510-0785-100: Technical Documentation. **Sacher Lasertechnik**, 2016.
- [33] SARAIVA, G. **Irreversibilidade Estrutural em Cristais de KSc(MoO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> Induzida por Pressão Hidrostática**. 2004. Dissertação (Mestrado em Física) Universidade Federal do Ceará. Fortaleza – CE.
- [34] SATHYANARAYANA, D. N. **Vibrational Spectroscopy: Theory and Applications**. New Delhi: New Age International, 2004.
- [35] SCHEETZ, B. WHITE, W. Vibrational spectra of the alkaline earth double carbonates. **American Mineralogist**. v. 62, p. 36-50. 1977.
- [36] SCHRADER, B. et al. **Infrared and Raman spectroscopy: methods and applications**. Germany: VCH, 1995.
- [37] SHANG, S. et al. Lattice dynamics, thermodynamics, and bonding strength of lithium-ion battery materials LiMPO<sub>4</sub> (M  $\frac{1}{4}$  Mn, Fe, Co, and Ni): a comparative first-principles study. **Journal of Materials Chemistry**. V. 22. p. 1142–1149 2012.
- [38] SHANNON, R. D. Revised Effective Ionic Radii and Systematic Studies of Interatomic Distances in Halides and Chalcogenides. **Acta Crystallographica Section A**. v. 32, p. 751, 1976.
- [39] TARASCON, J. ARMAND, M. Building Better Batteries. **Nature**. v.451, p. 652-657. 2008.
- [40] UNIVERSIDAD DEL PAIS VASCO. Facultad de Ciencia y Tecnología. **Bilbao Crystallographic Server**. Disponível em: <<http://www.cryst.ehu.es>> Acesso em: 30 jun. 2016.

- [41] UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ. Comissão de Normalização. **Guia de Normalização de Trabalhos Acadêmicos da Universidade Federal do Ceará**. Fortaleza: Ed. Biblioteca Universitária, 2013.
- [42] UNIVERSITY OF CALIFORNIA. **Chemwiki**. Disponível em: <<http://chemwiki.ucdavis.edu/>> Acesso em: 30 jun. 2016.
- [43] WANG, C. et al.  $\text{Na}_3\text{MnCO}_3\text{PO}_4$  – A High Capacity, Multi-Electron Transfer Redox Cathode Material for Sodium Ion Batteries. **Electrochimica Acta**. v. 161, p. 322-328, 2015.
- [44] WEBMINERAL. Sidorenkite Mineral Data. Disponível em: <http://http://webmineral.com>. Acesso em 01.11.2016.
- [45] WITEC GMBH. Witec Alpha300: disclosure brochure. **Wissenschaftliche Instrumente und Technologie GmbH**, 2013.

**APÊNDICE A – DADOS DIMENSIONAIS E ERROS<sup>18</sup> DOS PICOS PRINCIPAIS  
REALIZADOS COM  $\lambda = 532$  nm e 633 nm**

<b>532 nm</b>				
<b>Picos (cm<sup>-1</sup>)</b>	<b>Manganês</b>	<b>Ferro</b>	<b>Cobalto</b>	<b>Níquel</b>
<b>Ext #0</b>	158,9	160,3	156,5	165,0
err	1,56	2,67	1,58	1,48
<b>Ext #1</b>	177,3	178,5	184,5	192,8
err	1,69	2,59	1,83	1,62
<b>Ext #2</b>	202,4	205,3	208,0	225,5
err	1,63	2,71	1,70	1,46
<b>Bending PO<sub>4</sub></b>	577,4	575,7	577,4	577,7
err	1,57	3,35	1,83	1,64
<b>Bending CO<sub>3</sub></b>	622,8	623,7	626,6	631,0
err	1,78	2,74	2,11	1,73
<b>Stretching (P-O) simétrico</b>	958,0	958,7	961,6	965,3
err	1,31	1,41	1,36	1,31
<b>Stretching (C-O) assimétrico</b>	1072,9	1073,2	1075,7	1077,4
err	1,30	1,37	1,48	1,32
<b>633 nm</b>				
<b>Picos (cm<sup>-1</sup>)</b>	<b>Manganês</b>	<b>Ferro</b>	<b>Cobalto</b>	<b>Níquel</b>
<b>Ext #0</b>	157,6	157,5	156,2	163,8
err	0,76	0,84	0,75	0,74
<b>Ext #1</b>	176,9	177,0	184,6	190,9
err	0,85	0,96	0,92	0,95
<b>Ext #2</b>	199,6	203,8	207,7	225,1
err	0,79	0,98	0,81	0,75
<b>Bending PO<sub>4</sub></b>	578,1	577,5	577,5	578,0
err	0,90	1,29	0,95	1,19
<b>Bending CO<sub>3</sub></b>	622,2	623,5	625,4	629,7
err	0,86	1,03	0,88	1,06
<b>Stretching (P-O) simétrico</b>	957,6	957,9	961,0	965,0
err	0,63	0,64	0,65	0,63
<b>Stretching (C-O) assimétrico</b>	1073,0	1073,5	1075,1	1077,7
err	0,62	0,63	0,62	0,62

<sup>18</sup> Erro aparelho + erro deconvolução