

# Estructura Cristalina del $\text{Co}_2\text{CO}_3(\text{OH})_2$ : Investigación por DFT y Difracción de Rayos-X

/ JORGE GONZÁLEZ-LÓPEZ (1\*), JEREMY K. COCKCROFT (2), ÁNGELES FERNÁNDEZ-GONZÁLEZ (1), AMALIA JIMÉNEZ (1), RICARDO GRAU-CRESPO (3)

(1) Departamento de Geología., Universidad de Oviedo. C/ Jesús Arias de Velasco s/n 33005 Oviedo (Asturias).

(2) Department of Chemistry, University College of London, 20 Gordon St., London, WC1H 0AJ, United Kingdom.

(3) Department of Chemistry, University of Reading, Whiteknights, Reading, RG6 6AD, United Kingdom.

## INTRODUCCIÓN

El carbonato hidróxido de cobalto  $\text{Co}_2\text{CO}_3(\text{OH})_2$  tiene interés desde el punto de vista tecnológico y medio ambiental. Se utiliza habitualmente como precursor en la síntesis de óxidos de cobalto con multitud de aplicaciones en catálisis, materiales magnéticos, baterías de litio-ion etc (Ando et al., 1997; Yang et al., 2011). Además, el  $\text{Co}_2\text{CO}_3(\text{OH})_2$  puede jugar un papel muy importante como fase inmovilizadora de cobalto (Katsikopoulos et al. 2008; González-López et al., 2016). Por tanto, es factible que el carbonato hidróxido de cobalto esté presente en zonas de la corteza donde anómalamente se acumule el cobalto, actuando de manera efectiva sobre este metal.

La estructura cristalina del carbonato hidróxido está parcialmente resuelta, asignada inicialmente a una estructura tipo malaquita  $[\text{Cu}_2\text{CO}_3(\text{OH})_2]$ , perteneciente al grupo espacial  $P12_1/a1$  (Wang et al., 2009). Alternativamente, en un trabajo reciente, el  $\text{Co}_2\text{CO}_3(\text{OH})_2$  se ha indexado como una estructura monoclinica tipo rosasita,  $[(\text{Cu,Zn})_2\text{CO}_3(\text{OH})_2]$ , perteneciente al mismo grupo espacial  $P12_1/a1$  (Girgsdies & Behrens, 2012). A pesar de pertenecer al mismo grupo espacial, las estructuras tipo malaquita y tipo rosasita no son isoestructurales y se han propuesto varios modelos de estructuras emparentadas a estos dos tipos. En ambas identificaciones, las posiciones atómicas dentro de la estructura no han podido ser refinadas.

En este trabajo se ha realizado un exhaustivo estudio de la estructura cristalina del  $\text{Co}_2\text{CO}_3(\text{OH})_2$  combinando modelización molecular y difracción de rayos-X por el método de polvo de carbonato hidróxido de cobalto sintetizado en condiciones de alta temperatura.

## MÉTODOS

Las energías y geometrías de equilibrio de las fases estudiadas se han determinado siguiendo la Teoría del Funcional de la Densidad (DFT), usando el código VASP. Cada estructura considerada, ha sido completamente relajada (tanto parámetros de celda como posiciones atómicas) hacia su geometría de equilibrio hasta forzar un gradiente de energía de tan solo 0.01 eV/Å.

Para este estudio en particular, se ha sintetizado el  $\text{Co}_2\text{CO}_3(\text{OH})_2$  a alta temperatura con el objetivo de asegurar su cristalización completa. Una disolución 0.05 M de  $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  se ha mezclado con el mismo volumen de una disolución 0.05 M de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ . La mezcla se mantuvo en un reactor de vidrio sellado durante 6 días a 65 °C en constante agitación. Tras el periodo de reacción, el sólido se ha filtrado por vacío con un filtro de 0.45 µm de paso.

Las medidas de difracción de rayos-X por el método de polvo se han llevado a cabo usando un difractómetro Stoe Stadi-P con ánodo de Mo (50 kV, 40 mA) equipado con un detector Mythen 1K. La muestra se montó en un capilar de vidrio de 0.5 mm y los espectros fueron tomados de 1 a 50° de 2θ con un paso de 0.015°.

## RESULTADOS

Los cálculos de la modelización molecular parten de las estructuras determinadas experimentalmente de la rosasita, malaquita y kolwezita,  $[(\text{Cu,Co})_2\text{CO}_3(\text{OH})_2]$ , en las que los metales (Cu, Zn) han sido sustituidos por cobalto. En el caso de la kolwezita, la estructura relajada converge hacia una estructura tipo malaquita, por lo que se ha abandonado el cálculo en ese punto. La estructura tipo rosasita converge hacia otra estructura diferente de la del

tipo malaquita. La diferencia entre las estructuras tipo malaquita y tipo rosasita se observa claramente en el ángulo monoclinico. Mientras que en el tipo malaquita el ángulo distinto de 90° está entre los parámetros de celda mayor y medio, en el caso del tipo rosasita este ángulo se encuentra entre el parámetro largo y el corto. De este modo para comparar bien estas dos estructuras, se ha hecho una transformación a una celda unidad no estándar en la que la rosasita presenta una configuración lo más parecida a la malaquita con un ángulo monoclinico cercano a 90° (celda sombreada en la Fig. 1).

El cálculo de ambas estructuras sugiere que están prácticamente degeneradas en energía, con una diferencia muy pequeña (~ 0.05 meV por fórmula unidad), que coincide con el grado de error para este tipo de cálculos por DFT.

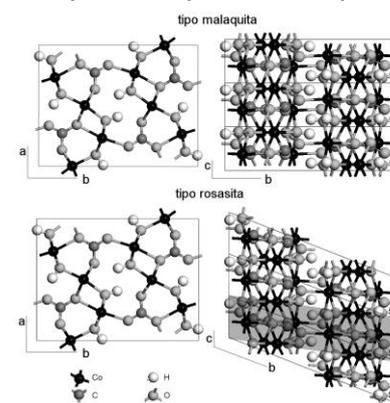


fig 1. Estructuras tipo malaquita y rosasita modeladas por DFT.

Los resultados de nuestros patrones experimentales DRX por el método de polvo se pueden refinar con las estructuras tipo malaquita y rosasita obtenidos por DFT. La Fig. 2 muestra los diagramas de polvo obtenidos para la muestra de  $\text{Co}_2\text{CO}_3(\text{OH})_2$  sintetizada a

<b>palabras clave:</b> $\text{Co}_2\text{CO}_3(\text{OH})_2$ , modelización molecular, DRX.	<b>key words:</b> $\text{Co}_2\text{CO}_3(\text{OH})_2$ , molecular modeling, XRD.
---	--

65 °C junto con los refinamientos Rietveld de las estructuras tipo malaquita y rosasita.

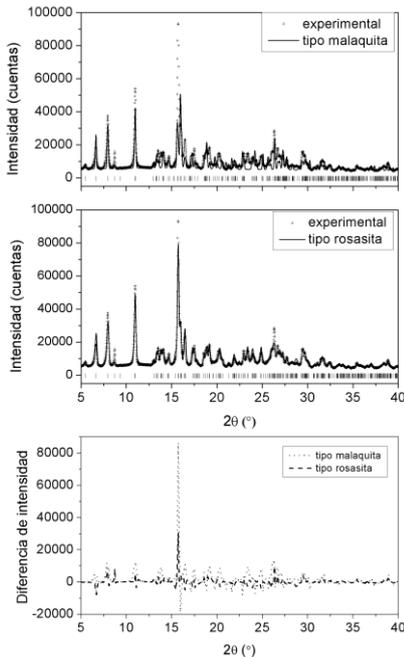


fig 2. Diagramas de difracción de las muestras experimentales junto con las modeladas por DFT.

Aunque no todas las reflexiones experimentales se han podido asignar a un tipo u otro de estructura, el modelo de la rosasita presenta el mayor grado de ajuste entre el patrón experimental y estructura tipo rosasita como se muestra en el gráfico de diferencias de la Fig. 2. Sin embargo, aún existen

diferencias sistemáticas en las intensidades de las reflexiones entre el patrón de DRX experimental y el modelo Rietveld para la estructura tipo rosasita que no pueden ser atribuidas al refinado y que, por tanto, deben ser adscritas a pequeños errores en el modelo molecular considerado. El refinado de las posiciones atómicas no mejora de forma significativa el ajuste y las coordenadas atómicas son en este caso igual de fiables que las calculadas por DFT ya que el refinado se basa principalmente en la intensidad de los picos, parcialmente ajustada.

### CONCLUSIONES

El estudio de la configuración de equilibrio de  $\text{Co}_2\text{CO}_3(\text{OH})_2$  ha puesto de manifiesto la diferencia entre el patrón de difracción experimental y los modelos tipo rosasita y tipo malaquita obtenidos por DFT. Una posible explicación, dado el estrecho margen de energías puesto de manifiesto por los cálculos de DFT, es que ambos tipos de estructura estén presentes en la muestra experimental, lo que explicaría ese ajuste imperfecto para cada estructura por separado. Sin embargo, el porcentaje de malaquita presente en nuestra muestra, resulta ser prácticamente inexistente.

Una visión más detallada de estos dos tipos de estructura nos da una explicación más interesante a lo que podría estar ocurriendo. Si uno considera las estructuras tipo malaquita

y rosasita en un plano perpendicular al eje *a* de la malaquita (la rosasita la podemos tomar otra vez lo más similar posible a la malaquita como la celda sombreada en la Fig. 1), se puede comprobar que las dos estructuras están formadas por capas individuales pero presentan diferentes secuencias de apilamiento (Fig. 3). El desplazamiento lateral de una capa con respecto a la superior es la misma para ambas estructuras, pero en la malaquita el desplazamiento en el apilamiento se produce consecutivamente hacia un lado y hacia el opuesto (secuencia ABAB), mientras que en la estructura tipo rosasita este desplazamiento se produce siempre en la misma dirección (secuencia ABCD). Estas dos estructuras tipo son politipos, de tal modo que puede existir en la muestra experimental un cierto desorden de apilamiento en el que el desplazamiento lateral no coincide ni con la estructura tipo malaquita y rosasita, lo que explicaría el error en el ajuste de los patrones de DRX.

### AGRADECIMIENTOS

Este trabajo ha sido financiado por los proyectos MINECO (CGL2013 -47988-C2-2-P y CGL2016-77138-C2-2-P).

### REFERENCIAS

- Ando, M., Kobayashi, T., Iijima, S., y Haruta, M., 1997. Optical recognition of CO and H<sub>2</sub> by use of gas-sensitive-Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> composite films. *J. Mater. Chem.* 7, 1779-1783.
- Girgsdies, F. y Behrens, M., 2012. On the structural relations of malachite. I. The rosasite and ludwigite structure families. *Acta Crystallogr. Sect. B: Struct. Sci.* 68, 107-117.
- González-López, J., Fernández-González, A., y Jiménez, A., 2016. Crystallization of nanostructured cobalt hydroxide carbonate at ambient conditions: a key precursor of Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. *Mineral. Mag.* 80, 995 - 1011.
- Katsikopoulos, D., Fernández-González, Á., Prieto, A. C., y Prieto, M., 2008. Co-crystallization of Co (II) with calcite: Implications for the mobility of cobalt in aqueous environments. *Chem. Geol.* 254, 87-100.
- Wang, S. L., Qian, L. Q., Xu, H., Lü, G. L., Dong, W. J., y Tang, W. H., 2009. Synthesis and structural characterization of cobalt hydroxide carbonate nanorods and nanosheets. *J. Alloys Compd.* 476, 739-743.
- Yang, J. J., Cheng, H., y Frost, R. L., 2011. Synthesis and characterisation of cobalt hydroxy carbonate  $\text{Co}_2\text{CO}_3(\text{OH})_2$  nanomaterials. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* 78, 420-428.

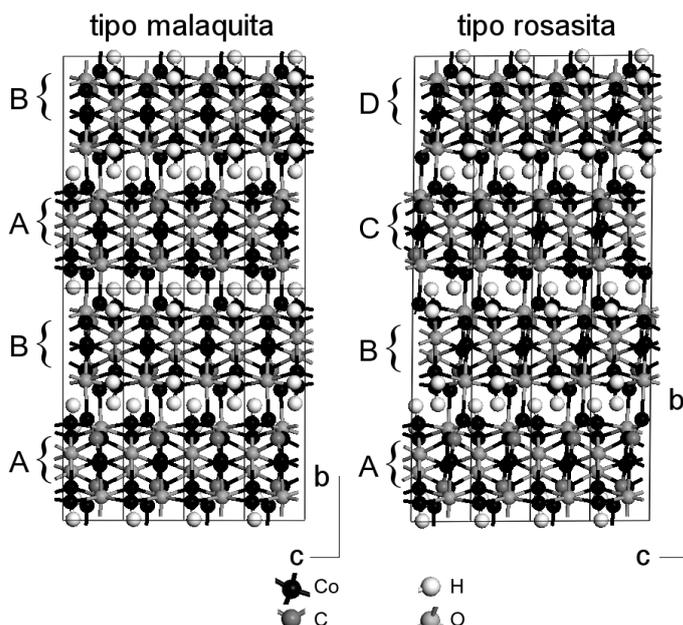


fig 3. Estructuras tipo malaquita y rosasita del  $\text{Co}_2\text{CO}_3(\text{OH})_2$  mostrando dos secuencias diferentes de apilamiento. La estructura tipo rosasita está representada en este caso con una supercelda doble en la dirección de *b*.