

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

**“OBTENÇÃO DE LiFePO_4 VIA SÍNTESE ASSISTIDA POR
MICRO-ONDAS, CARACTERIZAÇÃO E TESTES ELETROQUÍMICOS
VISANDO SUA APLICAÇÃO COMO CATODOS EM
BATERIAS DE ÍONS LÍTIO”**

Pamela Cristina Smecellato*

Tese apresentada como parte dos requisitos para obtenção do título de DOUTOR EM CIÊNCIAS, área de concentração: FÍSICO-QUÍMICA.

Orientadora: Profa. Dra. Sonia Regina Biaggio

*** bolsista CAPES**

São Carlos - SP

2015

Ficha catalográfica elaborada pelo DePT da Biblioteca Comunitária UFSCar
Processamento Técnico
com os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

S637o Smecellato, Pamela Cristina
Obtenção de LiFePO₄ via síntese assistida por micro-ondas, caracterização e testes eletroquímicos visando sua aplicação como catodos em baterias de íons lítio / Pamela Cristina Smecellato. -- São Carlos : UFSCar, 2015.
107 p.

Tese (Doutorado) -- Universidade Federal de São Carlos, 2015.

1. LiFePo₄. 2. Síntese em estado sólido. 3. Síntese por micro-ondas. 4. Catodos. 5. Baterias de íons lítio. I. Título.



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS

Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia
Programa de Pós-Graduação em Química

Folha de Aprovação

Assinaturas dos membros da comissão examinadora que avaliou e aprovou a Defesa de Tese de Doutorado da candidata Pamela Cristina Smecellato, realizada em 24/07/2015:

Profa. Dra. Sonia Regina Braggio Rocha
UFSCar

Profa. Dra. Sheila Cristina Canobre
UFU

Prof. Dr. Neriso Bocchi
UFSCar

Prof. Dr. Artur de Jesus Motheo
IQSC/USP

Profa. Dra. Lúcia Helena Mascaro Sales
UFSCar

Dedico com muito carinho aos meus pais

pelo apoio e incentivo.

“Não se pode ficar esperando que a vida nos tire para dançar,
nós é que temos que persegui-la, enlaçá-la e sair rodopiando.”

(Luis Fernando Veríssimo)

AGRADECIMENTOS

À professora Dra. Sonia R. Biaggio pela orientação, apoio e incentivo para realização deste trabalho, junto a críticas e sugestões científicas, e também pelo carinho, paciência e compreensão durante todo este tempo.

Aos professores Dr. Romeu Cardoso Rocha-Filho, Dr. Nerilso Bocchi e Dr. José Mario de Aquino pelas contribuições científicas, pelo grande profissionalismo e pela oportunidade de realizar este trabalho.

Aos meus pais Cristina e Roberto, por me darem esta oportunidade de estudo, sempre acreditando e confiando, me dando força e apoio nas minhas decisões. À minha irmã e meus sobrinhos Victor e Paola pelos brilhos nos olhos, que me deram forças quando eu mais precisei.

Ao meu melhor amigo e companheiro Daniel pela paciência, incentivo, disposição em me ajudar, amor, diversão, risadas...

Aos meus amigos especiais da GT pela ótima convivência, conversas, aprendizado, amor, carinho, estudos, caféssss. Ah! uma folha seria pequena se eu fosse colocar tudo que tenho para lhes agradecer.

Vou dar destaque a um membro da GT que, a meu ver, representa toda a nossa história. Ao Ricardo, toda minha gratidão pelas inúmeras conversas, puxões de orelha, paciência, confiança, persistência, amizade, cumplicidade, amor e irmandade.

A todos os meus amigos, em especial a Anna Paula Araujo, Ana Claudia dos Anjos, Pablo Muñoz, Thiago Scatena (Bitão), Claudia Silva, Garbas Anacleto, Sheila Canobre, Fábio Amaral, Elaine Marques, Fernanda Moreira, Marisa Moreira e Luis Pereira.

Aos colegas do LaPE: Laís, Naihara, Karina, Daiane, Yves, Douglas, Alyne, Rogério, Kallyni, Gabriel, João Pedro, Adriana, Rafael, Isaac e Carlos pela ótima convivência e discussões científicas.

Ao Adriano Braga, Prof. Dr. Pablo Muñoz, Prof. Dr. Edson Leite, Profa. Dra. Lucia Helena Mascaro e ao Prof. Dr. Marcelo Nalin pela ajuda na realização de diversas análises.

A todos os demais professores, pela contribuição aos meus conhecimentos adquiridos até hoje.

Aos funcionários do Departamento de Química da UFSCar, aos técnicos das oficinas de vidraria e mecânica e às secretárias de Pós-Graduação.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pela bolsa de doutorado concedida.

A todos que, de alguma forma, contribuíram, mas não foram mencionados.

LISTA DE TABELAS

TABELA 3.1 – Primeiras rotas de síntese em estado sólido estudadas e seus materiais precursores.....	27
TABELA 3.2 – Rotas de síntese em estado sólido acoplada com síntese carbotermal e seus precursores.....	29
TABELA 4.1 – Rotas para a síntese em estado sólido do LiFePO_4 via micro-ondas com diferentes precursores a $700\text{ }^\circ\text{C}$, e os respectivos aspectos visuais dos produtos formados a vários tempos de reação.	41
TABELA 4.2 – Dados referentes às temperaturas ($^\circ\text{C}$) medidas a vários tempos (min) tomados na cavidade reacional dentro de um forno de micro-ondas operando a 800 W.	46
TABELA 4.3 – Parâmetros para a síntese em estado sólido do LiFePO_4 com diferentes precursores e condições, em forno de micro-ondas caseiro a vários tempos de reação.	49
TABELA 4.4 – Dados voltamétricos obtidos da Fig. 4.20 para o LiFePO_4	76
TABELA 4.5 – Comparação dos resultados de capacidade específica obtidos neste trabalho com outros encontrados na literatura, considerando o consumo energético durante a calcinação pelo método convencional ou assistido por micro-ondas.....	95

LISTA DE FIGURAS

- FIGURA 1.1 – Comparação entre densidades de energia e energia específica de diferentes dispositivos eletroquímicos recarregáveis, dentre eles Pb-ácido (chumbo-ácido), Ni-Cd (níquel-cádmio), NiMH (níquel-hidreto metálico), PLion (Polimérica de íons lítio), Li ion (íons lítio) e Li metal (lítio metálico) (Adaptada de TARASCON e ARMAND, 2001). 4
- FIGURA 1.2 – Representação do funcionamento de uma bateria de íons lítio (BRUCE, 2008). 6
- FIGURA 1.3 – Potencial e capacidade específica de diferentes materiais de eletrodo, com a janela de estabilidade do eletrólito LiPF_6 1 mol L^{-1} em EC/DEC 1:1 V/V (Adaptada de GOODENOUGH, 2010). 8
- FIGURA 1.4 – Ilustração das estruturas cristalinas de (a) LiCoO_2 (lamelar), (b) LiMn_2O_4 (espinélio) e (c) LiFePO_4 (olivina) (OHZUKU e BRODD, 2007). 9
- FIGURA 1.5 – Comparação entre as densidades de energia de alguns óxidos comercializados e o fosfato de ferro litiado (YAMADA *et al.*, 2003). 10
- FIGURA 1.6 – Representação do mecanismo de funcionamento de uma bateria de íons-lítio e a reação química envolvida durante o processo redox entre o grafite e o espinélio (PARK, 2010). 14
- FIGURA 1.7 – (a) Representação da estrutura poliédrica do LiFePO_4 e (b) Representação da trajetória dos íons lítio na estrutura do LiFePO_4 . O ferro (estrutura octaédrica) é mostrado em azul, o fosfato (estrutura tetraédrica) em amarelo, e os íons lítio em verde (ELLIS *et al.*, 2010). 16

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1.8 – Ilustração adaptada do fenômeno de condução das partículas em LiFePO_4 utilizado como catodo durante o processo de carga (Adaptada de PARK <i>et al.</i> , 2010).....	17
FIGURA 1.9 – Representação das estruturas de (a) LiFePO_4 e (b) FePO_4 (WHITTINGHAM, 2004).....	18
FIGURA 3.1 – Fotografias de: (a) micro-ondas caseiro modificado para a calcinação dos materiais a temperatura fixa de 700 °C, e (b) caixa refratária acoplada ao forno do micro-ondas, contendo em seu interior (foto em detalhe) um susceptor de micro-ondas e um cadinho cerâmico.	28
FIGURA 3.2 – Fotografias de: (a) estufa a vácuo, e (b) interior do forno e o cadinho utilizado.	30
FIGURA 3.3 – Esquema do processo de obtenção do LiFePO_4 (olivina) através de uma rota de síntese em estado sólido assistida por micro-ondas.	31
FIGURA 3.4 – Fotografias de: (a) micro-ondas doméstico utilizado para a calcinação dos materiais a potência máxima de 800 W, e (b) caixa refratária acoplada no interior do micro-ondas, contendo um susceptor de micro-ondas (no detalhe).	32
FIGURA 3.5 – Câmara seca utilizada para a montagem da célula eletroquímica em meio inerte.	37
FIGURA 3.6 – Representação esquemática das células eletroquímicas utilizadas nas medidas eletroquímicas, usando (a) contra eletrodo de platina (Pt) e eletrodo de referência de calomelano saturado (ECS), e (b) contra eletrodo e eletrodo de referência de lítio metálico (Li/Li^+).	38

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 4.1 – Voltamogramas das amostras obtidas com precursores diferentes em diferentes rotas de sínteses: (a) rotas de 1 a 5, e (b) rotas 6 e 7. Todas as amostras foram calcinadas a 20 min. Medidas em solução de LiClO_4 1 mol L^{-1} em EC/DMC 1:1 V/V a 1 mV s^{-1} , após 2 ciclos voltamétricos.	43
FIGURA 4.2 – Difratoformas de raios X das amostras de LiFePO_4 obtidas através dos precursores $\text{Li}_2\text{CO}_3 + \text{FePO}_4$ (rota 1), a vários tempos de reação. ...	44
FIGURA 4.3 – Espectros de FTIR das amostras de LiFePO_4 obtidas com os precursores $\text{Li}_2\text{CO}_3 + \text{FePO}_4$ (rota 1), a vários tempos.....	45
FIGURA 4.4 – Temperatura da cavidade reacional do micro-ondas (800 W) em função do tempo de reação.....	47
FIGURA 4.5 – Voltamogramas das amostras obtidas pela rota 10 a diferentes tempos de calcinação: (a) de 1 a 3 min e (b) 4 e 5 min, após 2 ciclos voltamétricos, a $0,5 \text{ mV/s}$ em solução de LiClO_4 1 mol L^{-1} em EC/DMC 1:1 V/V.....	51
FIGURA 4.6 – Curvas de TGA-DTG (---)(---) e DSC (---) para análises termogravimétricas dos precursores: FePO_4 , LiOH , glicose e grafite, com taxa de aquecimento de $10 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$, em atmosfera de N_2	53
FIGURA 4.7 – Difratoformas de raios X dos materiais precursores e da mistura após pré-tratamento térmico por 3 h.	56
FIGURA 4.8 – Difratoformas de raios X das amostras de LiFePO_4 obtidas a tempos diferentes de calcinação em micro-ondas.....	57
FIGURA 4.9 – Espectros de FTIR dos precursores sem pré-tratamento térmico e com pré-tratamento térmico por 3 h, e dos materiais calcinados em micro-ondas a tempos diferentes.....	60

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 4.10 – Micrografias de MEV para os precursores (a, b) sem pré-tratamento e (c, d) com pré-tratamento térmico.....	61
FIGURA 4.11 – Micrografias de MEV para os produtos obtidos em (a, b) 1, (c, d) 2, e (e, f) 3 min de calcinação em micro-ondas.....	63
FIGURA 4.12 – Micrografias de MEV para os produtos obtidos em (a, b) 4 e (c, d) 5 min de calcinação em micro-ondas.	64
FIGURA 4.13 – Distribuição de tamanho de partícula para (a) 1, 2 e 3 min, e (b) 4 e 5 min de calcinação em micro-ondas.....	65
FIGURA 4.14 – (a) micrografia de MEV; (b, c, d, e) mapeamento dos respectivos elementos; e (f) espectro de EDS do LiFePO ₄ obtido a 3 min de calcinação por micro-ondas.....	68
FIGURA 4.15 – Micrografias de MET para (a, b) campo claro, (c, d) campo escuro, e (e, f) padrões de difração de elétrons do LiFePO ₄ obtido; (---) regiões com camada de carbono (---) regiões de estruturas com planos cristalinos.	70
FIGURA 4.16 – (a, b) imagens de MET na região de aglomerados, e (c) espectro de EDS, para LiFePO ₄ calcinado a 3 min em micro-ondas.....	71
FIGURA 4.17 – (a, b) imagens de MET nas regiões com camadas de carbono, e (c) espectro de EDS, para LiFePO ₄ calcinado a 3 min em micro-ondas.....	72
FIGURA 4.18 – Perfis voltamétricos sucessivos do LiFePO ₄ calcinado a 3 min em micro-ondas, a 0,5 mV s ⁻¹ em solução de LiClO ₄ 1 mol L ⁻¹ em EC/DMC 1:1 V/V.....	74
FIGURA 4.19 – Representação adaptada esquemática do movimento interfacial entre LiFePO ₄ e FePO ₄ durante o processo de inserção de íons lítio (PADHI <i>et al.</i> , 1997).....	75

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 4.20 – Voltamogramas do LiFePO_4 a diferentes velocidades de varredura, em solução de LiClO_4 1 mol L^{-1} em EC/DMC 1:1 V/V.....	76
FIGURA 4.21 – Dependência de I_p vs. $v^{1/2}$ para os picos anódico e catódico dos voltamogramas da Figura 4.20.....	77
FIGURA 4.22 – Voltamograma cíclico do LiFePO_4 a $0,01 \text{ mV s}^{-1}$ em solução de LiClO_4 1 mol L^{-1} em EC/DMC 1:1 V/V.....	80
FIGURA 4.23 – (a) Curvas para taxas de descarga de 1, 2, 3, 4, 5 e 10 horas, em solução de LiClO_4 1 mol L^{-1} em EC/DMC 1:1 V/V; (b) Capacidade específica calculada. C_{esp}^* (teórica) e $C_{\text{esp}} \text{ nom}$ (nominal).	82
FIGURA 4.24 – Difrátogramas de raios X e refinamento Rietveld para duas diferentes propostas de composição.....	83
FIGURA 4.25 – Capacidade específica recalculada para 48,25% de material ativo na amostra obtida. C_{esp}^* (teórica) e $C_{\text{esp}} \text{ nom}$ (nominal).....	84
FIGURA 4.26 – Capacidade específica recalculada para 39,79% de material ativo na amostra obtida. C_{esp}^* (teórica) e $C_{\text{esp}} \text{ nom}$ (nominal).....	85
FIGURA 4.27 – Capacidade específica para várias composições (%) de material ativo na amostra obtida, a partir de curvas de descarga a (C/1), em solução de LiClO_4 1 mol L^{-1} em EC/DMC 1:1 V/V. C_{esp}^* (teórica) e $C_{\text{esp}} \text{ nom}$ (nominal).	86
FIGURA 4.28 – Voltamograma do produto obtido com 8% de grafite, a $0,05 \text{ mV s}^{-1}$ em solução de LiClO_4 1 mol L^{-1} em EC/DMC 1:1 V/V (no destaque) e resultados de capacidade específica calculada através das curvas de descarga a C/5.	88
FIGURA 4.29 – Voltamograma do produto obtido com 10% de grafite, a $0,05 \text{ mV s}^{-1}$ em solução de LiClO_4 1 mol L^{-1} em EC/DMC 1:1 V/V, (no destaque), e	

LISTA DE FIGURAS

resultados de capacidade específica calculada através das curvas de descarga a C/5.	89
FIGURA 4.30 – Voltamograma do material padrão LiFePO_4 97% (Aldrich), a $0,05 \text{ mV s}^{-1}$ em solução de LiClO_4 1 mol L^{-1} em EC/DMC 1:1 V/V (no destaque), e resultados de capacidade específica calculada através das curvas de descarga a C/5.	90
FIGURA 4.31 – Difratoograma de raios X do material padrão LiFePO_4 97% (Aldrich).	91
FIGURA 4.32 – Voltamogramas dos produtos obtidos por calcinação em forno convencional a $750 \text{ }^\circ\text{C}$ por 24 e 48 h, a $0,5 \text{ mV s}^{-1}$ em solução de LiClO_4 1 mol L^{-1} em EC/DMC 1:1 V/V.	93

RESUMO

OBTENÇÃO DE LiFePO_4 VIA SÍNTESE ASSISTIDA POR MICRO-ONDAS, CARACTERIZAÇÃO E TESTES ELETROQUÍMICOS VISANDO SUA APLICAÇÃO COMO CATODOS EM BATERIAS DE ÍONS LÍTIO - Neste trabalho foram realizados estudos de otimização da síntese do LiFePO_4 , buscando obter em menores tempos de calcinação um material com tamanho de partículas menor, com propriedades eletroquímicas promissoras para a aplicação como catodo em baterias de íons lítio, combinando-se uma reação de redução carbotermal à reação em estado sólido assistida por micro-ondas. Uma mistura dos precursores $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$, $\text{FePO}_4\cdot 4\text{H}_2\text{O}$, glicose e grafite foi submetida à redução carbotermal a $200\text{ }^\circ\text{C}$ por 3 h e posteriormente calcinada por radiação de micro-ondas a 800 W, variando-se o tempo de calcinação entre 1 e 5 min. Os produtos obtidos foram investigados por análises térmicas através das curvas de TGA-DTG e DSC. Suas propriedades estruturais, morfológicas e eletroquímicas foram investigadas, respectivamente, por difratometria de Raios X, espectroscopia de infravermelho, microscopia eletrônica de varredura e voltametria cíclica. Dentre os produtos obtidos, o material sintetizado a 3 min, além de apresentar tamanho de partículas menor (100 a 150 nm), foi o único que apresentou a fase cristalina e um perfil voltamétrico característico do LiFePO_4 no intervalo de potencial de 3,2 a 3,7 V *vs.* Li/Li^+ em meio de LiClO_4 1 mol L^{-1} em EC/DMC (1:1 V/V), utilizando um eletrodo constituído de fosfato litiado, negro de acetileno e PVDF (85:10:5 *m/m/m*). O coeficiente de difusão de íons Li no LiFePO_4 obtido foi estimado como $0,29\cdot 10^{-14}\text{ cm}^2\text{ s}^{-1}$. Testes galvanostáticos de carga e descarga foram realizados com este material nas mesmas condições experimentais da voltametria cíclica, com potenciais de corte de 3,8 V e 3,1 V *vs.* Li/Li^+ . Valores de capacidade específica inicial de aproximadamente 100 mA h g^{-1} foram obtidos a C/4, considerando 39,8% de material ativo.

ABSTRACT

PREPARATION OF LiFePO_4 VIA MICROWAVE ASSISTED SYNTHESIS, CHARACTERIZATION AND ELECTROCHEMICAL TESTS AIMING ITS APPLICATION AS CATHODES IN LITHIUM ION BATTERIES - In this work, studies on the optimization of the LiFePO_4 synthesis were performed, aiming to obtain a product, at shorter calcination times, with smaller particle size and promising electrochemical properties for applications as cathode material in lithium ion batteries. Crystalline LiFePO_4 was synthesized through the combination of carbothermal reduction and microwave-assisted solid-state reaction. The precursors $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$, $\text{FePO}_4\cdot 4\text{H}_2\text{O}$, glucose and graphite were exposed to carbothermal reduction at $200\text{ }^\circ\text{C}$ during 3 h and subsequently calcined by irradiation with microwaves at 800 W for varying times, from 1 to 5 min. The obtained products were analyzed through thermal analysis using TGA-DTG and DSC curves. Their structural, morphological and electrochemical properties were investigated by means of X-Ray diffractometry, infrared spectroscopy, scanning electron microscopy and cyclic voltammetry, respectively. The product obtained at 3 min, besides presenting the smallest particle size (100 to 150 nm), was the only one with a crystalline phase and a voltammetric profile characteristic of LiFePO_4 between 3,2 and 3,7 V vs. Li/Li^+ in a solution of $1\text{ mol L}^{-1}\text{LiClO}_4$ in EC/DMC (1:1 V/V). The electrode was prepared with LiFePO_4 , acetylene black and PVDF (85:10:5 m/m/m), and the diffusion coefficient of Li ions in the LiFePO_4 phase was estimated as $0,29\cdot 10^{-14}\text{ cm}^2\text{ s}^{-1}$. Galvanostatic charge-discharge tests were performed with this electrode between 3,8 and 3,1 V vs. Li/Li^+ under the same experimental conditions as in the cyclic voltammetry. The obtained LiFePO_4 presented an initial specific capacity of 100 mA h g^{-1} at C/4, considering 39,8% of active material.

SUMÁRIO

1 – INTRODUÇÃO	1
1.1 – Caracterização do problema	1
1.2 – Aspectos gerais sobre baterias	3
1.3 – Baterias recarregáveis de íons lítio	5
1.3.1 – Mecanismo de funcionamento	5
1.4 – Materiais de eletrodo	7
1.4.1 – Materiais anódicos	10
1.4.2 – Materiais catódicos	11
1.5 – Fosfatos de metais de transição (olivinas)	15
1.5.1 – LiFePO_4	16
1.6 – Métodos de síntese	19
1.6.1 – Síntese em estado sólido	19
1.6.2 – Síntese assistida por micro-ondas	21
2 – OBJETIVOS	25
3 – MATERIAIS E MÉTODOS	27
3.1 – Preparação das amostras de LiFePO_4	27
3.2 – Caracterizações estruturais, térmicas e morfológicas	32
3.2.1 – Difractometria de raios X	32
3.2.2 – Espectroscopia de infravermelho	33
3.2.3 – Análises de termogravimetria e calorimetria de varredura diferencial	33
3.2.4 – Microscopia eletrônica de varredura e espectroscopia de energia dispersiva de raios X	34
3.2.5 – Microscopia eletrônica de transmissão	34
3.2.6 – Área superficial específica (BET)	35
3.3 – Caracterização eletroquímica	35
3.3.1 – Preparação dos eletrodos e montagem da célula eletroquímica	35

SUMÁRIO

3.3.2 – Análises de voltametria cíclica	38
3.3.3 – Testes de carga e descarga	39
4 – RESULTADOS E DISCUSSÃO	40
4.1 – Síntese e caracterização de LiFePO_4	40
4.1.1 – Otimização da síntese em estado sólido	40
4.1.2 – Caracterizações do material mais eletroativo	53
4.1.3 – Caracterizações eletroquímicas do LiFePO_4 sintetizado	73
5 – CONCLUSÕES	96
6 – TRABALHOS FUTUROS	98
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	99

1 – INTRODUÇÃO

1.1 – Caracterização do problema

Os dispositivos eletroquímicos são capazes de converter a energia liberada em uma reação química (fluxo de elétrons através de um circuito externo) em energia elétrica, tendo como função a capacidade de armazenar e liberar essa energia através de reações redox reversíveis envolvidas nos processos de carga e descarga, o que caracteriza sua aplicação como pilhas e baterias (AMARAL, 2005).

Existe atualmente uma necessidade de desenvolver dispositivos eletroquímicos cada vez mais compactos, compostos por materiais eletródicos com alta capacidade de armazenamento e liberação de carga. De forma geral, o grande desafio encontrado no desenvolvimento desses dispositivos é a substituição dos materiais utilizados como catodo devido à limitação do seu desempenho, baixa condução eletrônica e dificuldade de processamento. Os materiais que estão sendo atualmente utilizados como catodos são óxidos de metais de transição litiados, ou seja, óxidos que contêm íons lítio intercalados em sua estrutura (VARELA *et al.*, 2002).

Alguns dos materiais alternativos estudados para a substituição desses óxidos são os fosfatos de metais de transição, tais como Li_2CoPO_4 (PENAZZI *et al.*, 2010), $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ (WANG *et al.*, 2010), LiMnPO_4 (BAKENOV, *et al.*, 2010), LiFePO_4 (BENINATI *et al.*, 2008), $\text{TiNb}(\text{PO}_4)_3$ (MANICKAM *et al.*, 2004), $\text{LiMn}_{0.25}\text{Fe}_{0.75}\text{PO}_4$ (CHEN *et al.*, 2009), $\text{Li}_{0.97}\text{Cr}_{0.01}\text{FePO}_4/\text{C}$ (YING *et al.*, 2006) dentre outros, devido ao elevado desempenho eletroativo, baixo custo e boa estabilidade no decorrer dos

INTRODUÇÃO

processos redox, tornando assim o dispositivo promissor para diversas aplicações como eletroeletrônicos portáteis, dispositivos médicos implantáveis, brinquedos, veículos elétricos, dentre outras (HWANG *et al.*, 2009).

É consenso mundial que as emissões de gases provenientes da queima de combustíveis fósseis e biomassas não são só poluidores do ar, como também responsáveis pelo aquecimento global, com consequências alarmantes (GOODENOUGH *et al.*, 2010).

Essas preocupações estão direcionando as atenções para a reavaliação da utilização de fontes alternativas de energia e a substituição dos motores a combustão por motores elétricos sem fio, que necessitam do armazenamento de energia. Fontes de energia alternativa são também estudadas, porém apresentam algumas desvantagens como: os reatores nucleares, que fornecem uma fonte de energia constante, porém, com o problema de eliminação de resíduos radioativos; a energia geotérmica, porém restrita ao uso por não ser portátil (GOODENOUGH *et al.*, 2010).

A forma mais conveniente encontrada de armazenamento da energia é a da química portátil; as baterias são fontes que fornecem esse tipo de energia e a transforma em energia elétrica com alta eficiência, não emitindo os gases poluidores do meio ambiente. O interesse particular por essa fonte de energia, além do fato de ser ambientalmente benévola, é que ela apresenta baixo custo, segurança, alta densidade de energia, alta capacidade energética e durabilidade. Essas questões estão sendo estudadas visando obter uma bateria bastante promissora para futura substituição dos motores a combustão, diminuindo ou até mesmo cessando a emissão de CO₂ ao meio ambiente (GOODENOUGH *et al.*, 2010; BOCCHI *et al.*, 2010; CHOI *et al.*, 2010).

1.2 – Aspectos gerais sobre baterias

O nascimento da eletroquímica deu-se por volta de 1800 com as primeiras descrições relatadas por Alessandro Volta sobre as pilhas elétricas, como sendo um dispositivo que revolucionaria o conceito da produção de energia (DE PAOLI *et al.*, 2002).

São encontrados hoje dois tipos de baterias: as primárias (não recarregáveis) e as secundárias (recarregáveis). Particularmente, as baterias recarregáveis apresentam um maior interesse originado pela grande demanda atual por aparelhos eletroeletrônicos portáteis. Sabe-se que para o desenvolvimento efetivo de uma bateria recarregável com alta densidade de energia é necessária a utilização de materiais de eletrodo com alta capacidade de carga. Assim, os metais alcalinos são escolhas óbvias neste sentido e a maioria das baterias produzidas atualmente são baseadas nesses metais como eletrodos (SINGHAL *et al.*, 2004).

Nos anos de 1970, descobriu-se que compostos de intercalação de lítio poderiam ser utilizados como eletrodos em baterias secundárias. Estes compostos são sólidos capazes de incorporar reversivelmente átomos, íons ou moléculas dentro de sua estrutura sem sofrer grandes variações estruturais (DEMETS, 2001). No entanto, alguns problemas relacionados aos eletrodos utilizados surgiram, e com eles o interesse por novas investigações. Atualmente, pode-se encontrar uma grande variedade de dispositivos compostos por eletrodos de materiais diferentes, como células de metal-ar, metal-hidreto metálico (Ni-HM), níquel-cádmio (Ni-Cd), íons-lítio, dentre outras (VARELA *et al.*, 2002; TARASCON e ARMAND, 2001), como mostradas na Figura 1.1.

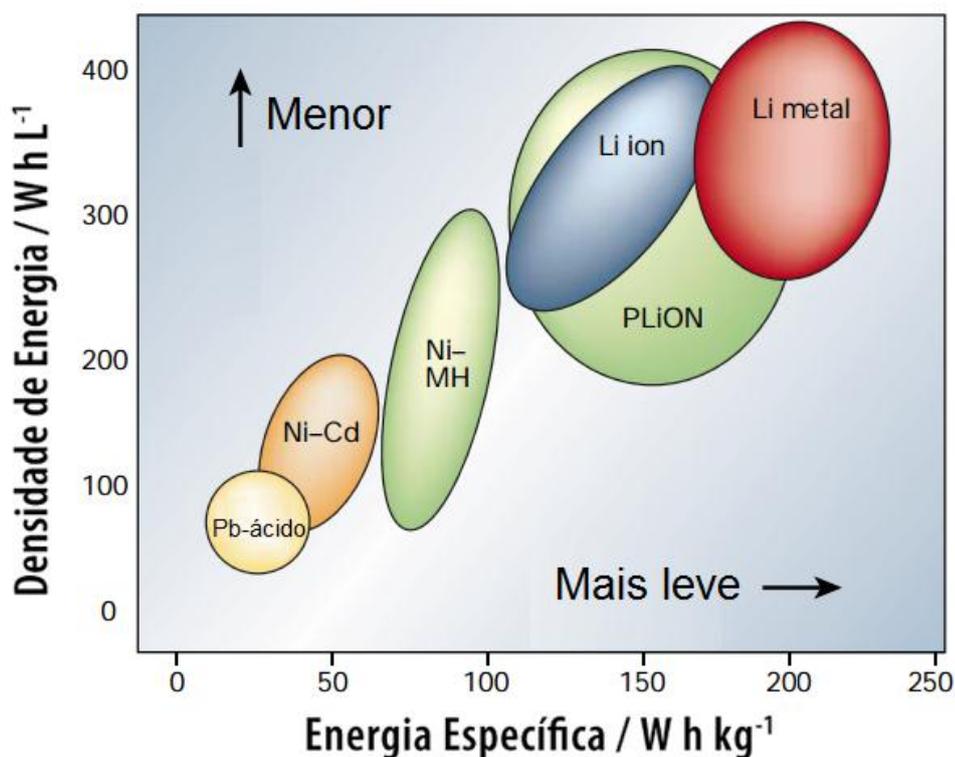


FIGURA 1.1 – Comparação entre densidades de energia e energia específica de diferentes dispositivos eletroquímicos recarregáveis, dentre eles Pb-ácido (chumbo-ácido), Ni-Cd (níquel-cádmio), NiMH (níquel-hidreto metálico), PLiON (Polimérica de íons lítio), Li ion (íons lítio) e Li metal (lítio metálico) (Adaptada de TARASCON e ARMAND, 2001).

Dentre as baterias comercializadas atualmente destacam-se as de lítio. O lítio é um candidato atraente como material anódico, por combinar um potencial de eletrodo favorável, alta densidade de energia ($\sim 200 \text{ W h kg}^{-1}$), alta voltagem de operação ($\sim 3 \text{ V}$) e larga faixa de temperatura de operação em relação às demais disponíveis no mercado (VARELA *et al.*, 2002; SINGHAL *et al.*, 2004; TARASCON e ARMAND, 2001).

No entanto, desafios relacionados com o elevado custo, segurança, taxas de carga e descarga, vida útil e toxicidade de alguns materiais de eletrodos

INTRODUÇÃO

que contêm metais de transição tornam essas baterias de íons lítio um sistema em constante desenvolvimento (GOODENOUGH e KIM, 2010).

1.3 – Baterias recarregáveis de íons lítio

Sabe-se que o principal problema dos dispositivos secundários contendo lítio metálico como anodo pode ser discutido através do aumento da área da interface eletrodo/eletrólito no decorrer dos ciclos de carga e descarga com formação de dendritos. Como esta interface não é termodinamicamente estável, a célula vai se tornando mais sensível as variáveis térmicas, mecânicas e elétricas (TARASCON e ARMAND, 2001). Este problema pode ser contornado facilmente utilizando baterias de íons lítio. O sistema de reações nessas baterias de íons lítio consiste em dois eletrodos de intercalação (catodo e anodo), altamente reversíveis, onde a área superficial dos eletrodos aparentemente não aumenta com os ciclos de carga e descarga. Esse sistema foi fabricado e comercializado na década de 1990 pela Sony, onde também ficou conhecido como sistema secundário *rocking chair* ou *swing* (Varela *et al.*, 2002).

1.3.1 – Mecanismo de funcionamento

Nas baterias de íons lítio, a célula é composta por um anodo, normalmente de grafite com área superficial de aproximadamente $1 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, um catodo constituído por óxidos de metais de transição e um eletrólito contendo em solução um sal de lítio. Os íons lítio liberados através das reações redox são transportados pelo eletrólito de um eletrodo para o outro de forma reversível, eletro-neutralizando o sistema (VARELA *et al.*, 2002; SCROSATI e GARCHE,

INTRODUÇÃO

2010). A Figura 1.2 ilustra o processo de descarga (espontâneo) da bateria de íons lítio atualmente comercializada com eletrodos lamelares de grafite e óxido de cobalto litiado.

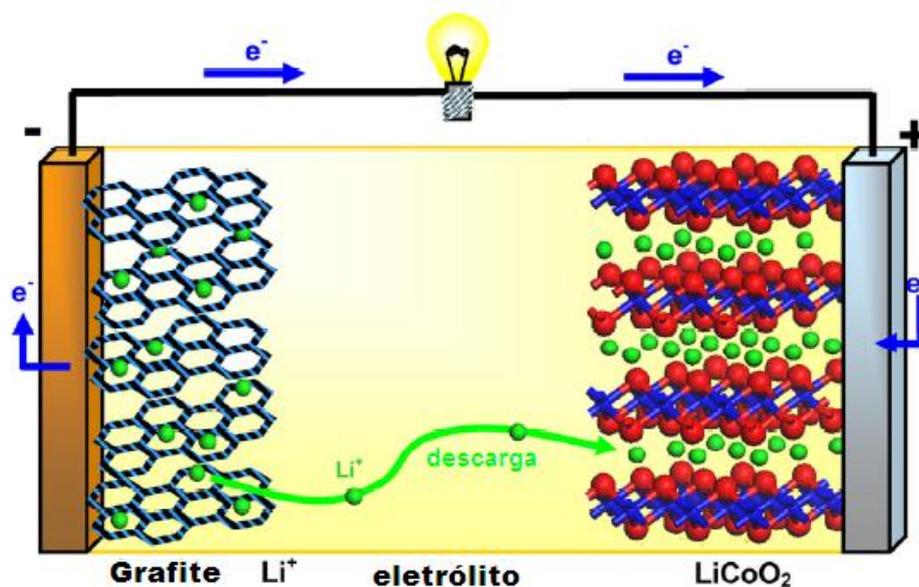


FIGURA 1.2 – Representação do funcionamento de uma bateria de íons lítio (BRUCE, 2008).

Para este tipo de bateria é notável a elevada condutividade eletrônica e iônica entre os materiais de intercalação lamelares, porém, preocupações com a segurança, alto custo e meio ambiente fazem destes dispositivos um sistema em constante desenvolvimento (ELLIS *et al.*, 2012).

Segundo VARELA *et al.* (2002) o desempenho das baterias de íons lítio é limitado principalmente pelos materiais catódico e de eletrólito, tendo em vista as excelentes propriedades do lítio ou grafite como eletrodo negativo.

Diversos materiais catódicos vêm sendo investigados, e dentre eles encontram-se alguns materiais inorgânicos, orgânicos (polímeros intrinsecamente condutores e eletrodos sólidos poliméricos de propriedade

INTRODUÇÃO

redox) e óxidos de metais de transição (OMT). A taxa de capacidade de armazenamento e conversão de energia dos dispositivos eletroquímicos usando estes outros materiais de intercalação pode ser melhorada através da redução do tamanho das partículas dos materiais eletródicos e pela substituição de alguns materiais que atualmente o compõem (KANG *et al.*, 2011). Entretanto, com a tendência de miniaturização desses dispositivos priorizando massa e volume reduzidos, longa durabilidade, alta segurança e baixo potencial de agressão ao meio ambiente quando descartados inadequadamente, novos materiais são investigados principalmente para aplicação como catodos.

1.4 – Materiais de eletrodo

As baterias de íons lítio podem gerar uma voltagem de até aproximadamente 4,5 V, dependendo da combinação dos materiais de intercalação (anodo e catodo) e do eletrólito utilizado na célula eletroquímica, como ilustrado na Figura 1.3.

INTRODUÇÃO

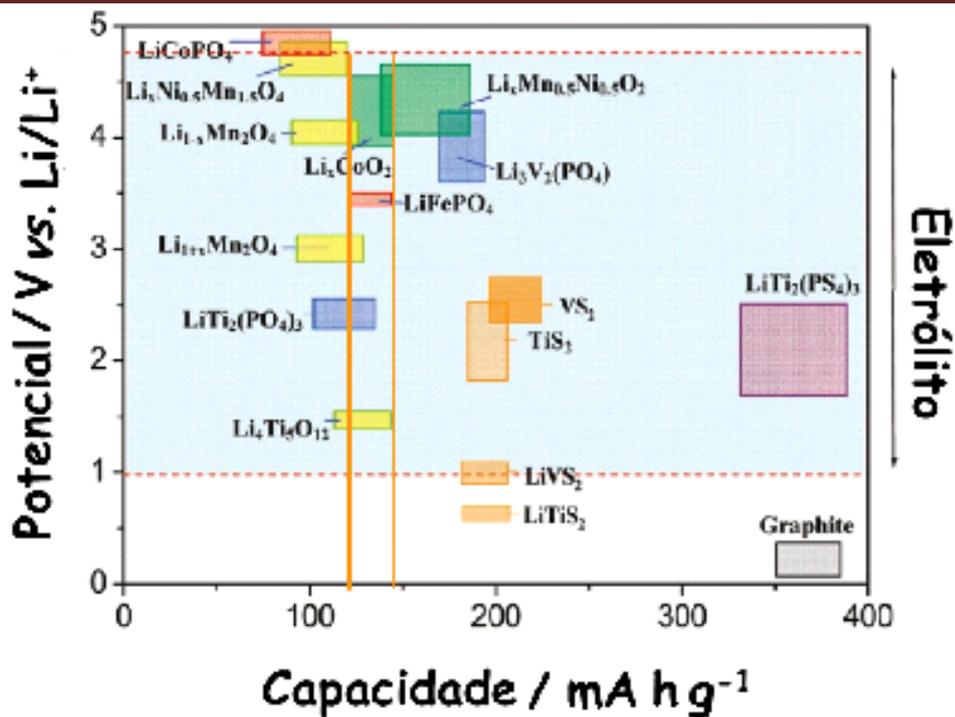


FIGURA 1.3 – Potencial e capacidade específica de diferentes materiais de eletrodo, com a janela de estabilidade do eletrólito LiPF_6 1 mol L^{-1} em EC/DEC 1:1 V/V (Adaptada de GOODENOUGH, 2010).

Como observado na Figura 1.3, a reação eletroquímica de uma bateria comercial de LiCoO_2 /grafite, por exemplo, apresenta um potencial de eletrodo de aproximadamente 4 V vs. Li/Li^+ em solução de LiPF_6 1 mol L^{-1} em EC/DEC 1:1 V/V para o catodo e valor menor que 1 V para o anodo. Isto mostra que a capacidade de energia das baterias é determinada pela diferença de potencial entre diferentes eletrodos (MASAKI *et al.*, 2009). Nota-se que os materiais com potenciais de redução menores são considerados bons para aplicação como anodos, e conseqüentemente os que apresentam potenciais mais positivos são utilizados como catodos (SILVA, D. P. B., 2014).

A diferença de potencial observada entre alguns materiais catódicos deve-se basicamente a suas diferentes estruturas, conforme ilustrado na Figura 1.4 para os materiais mais utilizados como catodos em baterias de íons Li.

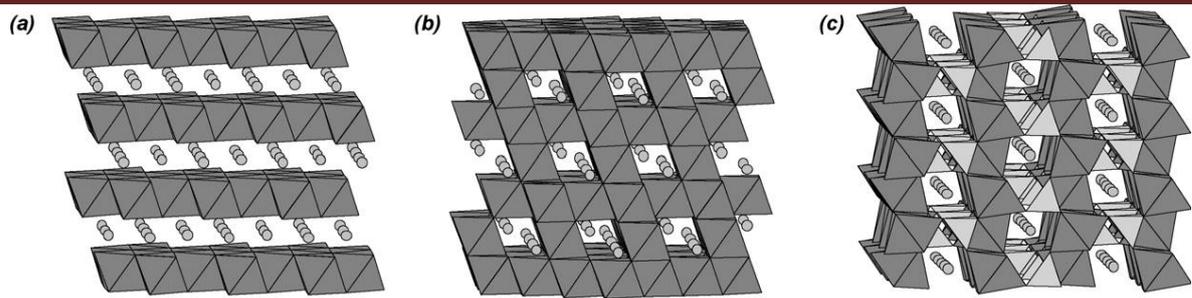
INTRODUÇÃO

FIGURA 1.4 – Ilustração das estruturas cristalinas de (a) LiCoO_2 (lamelar), (b) LiMn_2O_4 (espinélio) e (c) LiFePO_4 (olivina) (OHZUKU e BRODD, 2007).

Considerando apenas as características morfológicas e estruturais dos materiais diferentes, nota-se a influência direta dessas propriedades no transporte dos íons lítio durante a inserção e extração desses íons em sua estrutura, associadas aos processos de carga e descarga da bateria (OHZUKU e BRODD, 2007). Esta influência das propriedades dos materiais permite a obtenção de baterias que operem a diferentes faixas de potenciais, capacidade específica e densidade de energia (Figura 1.5).

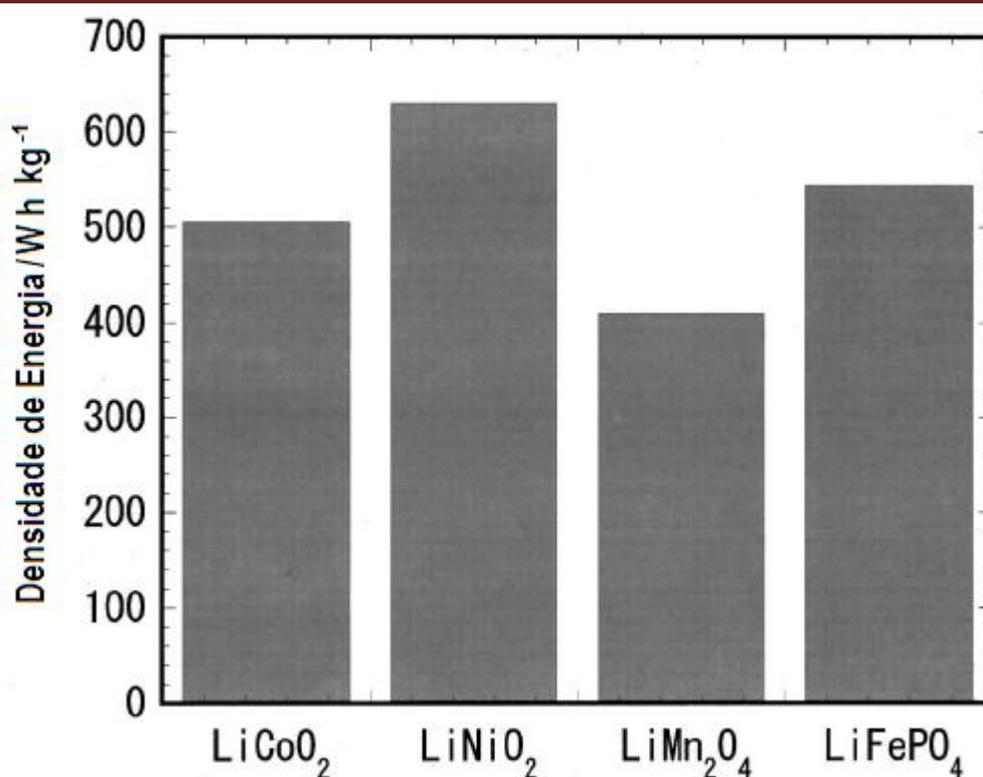


FIGURA 1.5 – Comparação entre as densidades de energia de alguns óxidos comercializados e o fosfato de ferro litiado (YAMADA *et al.*, 2003).

1.4.1 – Materiais anódicos

Conforme já apontado anteriormente, o principal problema das baterias contendo lítio metálico como anodo é visto pelo aumento da área da interface eletrodo/eletrólito no decorrer dos ciclos de carga e descarga, devido à formação de depósitos de Li dendríticos que levam à instabilidade do dispositivo, podendo facilmente levar a um curto-circuito e/ou até mesmo explosão. Este problema é facilmente resolvido com a substituição deste material anódico por outros de estrutura e propriedades diferentes (TARASCON e ARMAND, 2001; YOSHIO *et al.*, 2009).

INTRODUÇÃO

Algumas alternativas foram propostas para a substituição do anodo de lítio metálico: primeiro, o problema da formação de dendritos na superfície do eletrodo foi resolvido com a utilização de ligas de alumínio, silício ou zinco. Porém, a capacidade de armazenamento e conversão de energia destes materiais é comprometida com o decorrer das ciclagens de carga e descarga devido ao estresse (deformação) na estrutura cristalina dessas ligas. Alternativamente, por volta de 1990, a Sony desenvolveu baterias altamente reversíveis utilizando anodos de materiais carbonáceos de baixos potenciais como o grafite (YOSHIO *et al.*, 2009).

Contudo, a qualidade dos anodos de grafite está relacionada com as menores perdas de capacidade de armazenamento de carga durante os primeiros ciclos, devido à decomposição do eletrólito e formação de uma interfase sólida entre o eletrodo e o eletrólito, conhecida como SEI (*solid state interface*). O motivo da formação desta camada passivante é devido ao potencial de oxidação do grafite encontrar-se abaixo da janela de estabilidade eletroquímica dos eletrólitos convencionais utilizados nas baterias de íons Li. Portanto, menores perdas de capacidade são observadas quando se utiliza grafite com maior área superficial, o que inevitavelmente facilita a intercalação de íons lítio entre as camadas do grafite durante os processos redox de carga e descarga (CAO *et al.*, 2000; SILVA, D. P. B., 2014).

1.4.2 – Materiais catódicos

Materiais considerados catódicos possuem como característica principal a inserção e extração dos íons lítio, o que permite a reversibilidade dos processos redox de uma bateria. Os principais requisitos que um material de

INTRODUÇÃO

intercalação deve possuir para que possa ser empregado com êxito como catodo são: (i) permitir inserção/extração de uma quantidade grande de lítio para maximizar a capacidade da célula; (ii) apresentar um mínimo de mudanças estruturais em função da composição de lítio, a qual garante boa reversibilidade do processo redox; (iii) ter estabilidade química; (iv) apresentar perfil de potencial relativamente contínuo, sem grandes variações de voltagem que possam complicar o controle da energia nas baterias. De um ponto de vista comercial, o material de intercalação deve ser de baixo custo, ambientalmente benévolo e leve para minimizar o peso total da bateria, além de alta capacidade de armazenamento e liberação de energia que está diretamente relacionada com sua capacidade de inserção reversível de lítio na estrutura cristalina (PESQUERO *et al.*, 2008).

Os primeiros estudos de materiais catódicos foram realizados com sulfetos de metais de transição. Por volta de 1980, MIZUSHIMA *et al.* (1980) sintetizaram o LiCoO_2 , que foi aplicado como catodos em dispositivos de armazenamento e conversão de energia e que proporcionou um grande avanço nas pesquisas com materiais de intercalação. Desde então, os óxidos de metais de transição litiados têm recebido especial atenção (BROUSSELY, 2009).

O LiCoO_2 apresenta uma estrutura lamelar com excelente estabilidade química, porém, na prática, permite a inserção de menos de um lítio por fórmula unitária o que leva a uma capacidade específica reversível de aproximadamente 130 mA h g^{-1} . Apesar disto, apresenta alto desempenho de carga e descarga, o que o torna um dos materiais catódicos mais utilizados em baterias de íons lítio (KOKSBANG *et al.*, 1996).

Os compostos de intercalação com potencial em torno de 4 V vs. Li/Li^+ fornecem condições de aplicações como catodos em baterias de íons lítio, e dentre eles encontram-se o niquelato e o cobaltato de lítio, que são bastante utilizados. O LiNiO_2 apresenta maior capacidade específica se comparado ao

INTRODUÇÃO

LiCoO_2 , porém sua obtenção é dificultada pela instabilidade do Ni^{3+} , necessitando de condições fortemente oxidantes e muitas etapas durante sua síntese. Além disso, apresenta instabilidade térmica do óxido em sua forma deslitiada (NiO_2), que em condições drásticas (eventual sobrecarga) pode ocasionar sérios problemas (WANG *et al.*, 1998).

Compostos à base de manganês também são encontrados na região de potenciais próximos a 4 V *vs.* Li/Li^+ . Estes materiais apresentam as vantagens de serem menos tóxicos e, devido ao manganês ser abundante na natureza, mais baratos que os compostos de cobalto e níquel (YAMADA *et al.*, 2001). Entre os compostos de manganês situados nessa região de potenciais encontram-se o Li_xMnO_2 e o $\text{Li}_{1-x}\text{Mn}_2\text{O}_4$ (Figura 1.3). Óxidos com fórmula geral LiMO_2 ($\text{M} = \text{V}, \text{Cr}, \text{Co}, \text{Mn}$ e Ni) cristalizam em uma estrutura lamelar, na qual os íons Li^+ e M^{3+} ocupam planos que resultam em camadas, enquanto que óxidos de fórmula geral LiM_2O_4 ($\text{M} = \text{Ti}, \text{V}$ e Mn) cristalizam em uma estrutura tipo espinélio.

A Figura 1.6 ilustra o mecanismo de funcionamento de uma bateria de íons lítio, com eletrodos de grafite e espinélio (LiMn_2O_4), com a respectiva reação redox envolvida. Durante a descarga, processo espontâneo que envolve a oxidação do anodo (C_6), os íons lítio são extraídos de sua estrutura e se difundem pelo eletrólito até sua inserção na estrutura no catodo (LiMn_2O_4) que está reduzindo, mantendo assim por meio da transferência de cargas o equilíbrio redox do sistema. O mesmo ocorre durante a carga (processo não-espontâneo), porém esta reação acontece no sentido inverso.

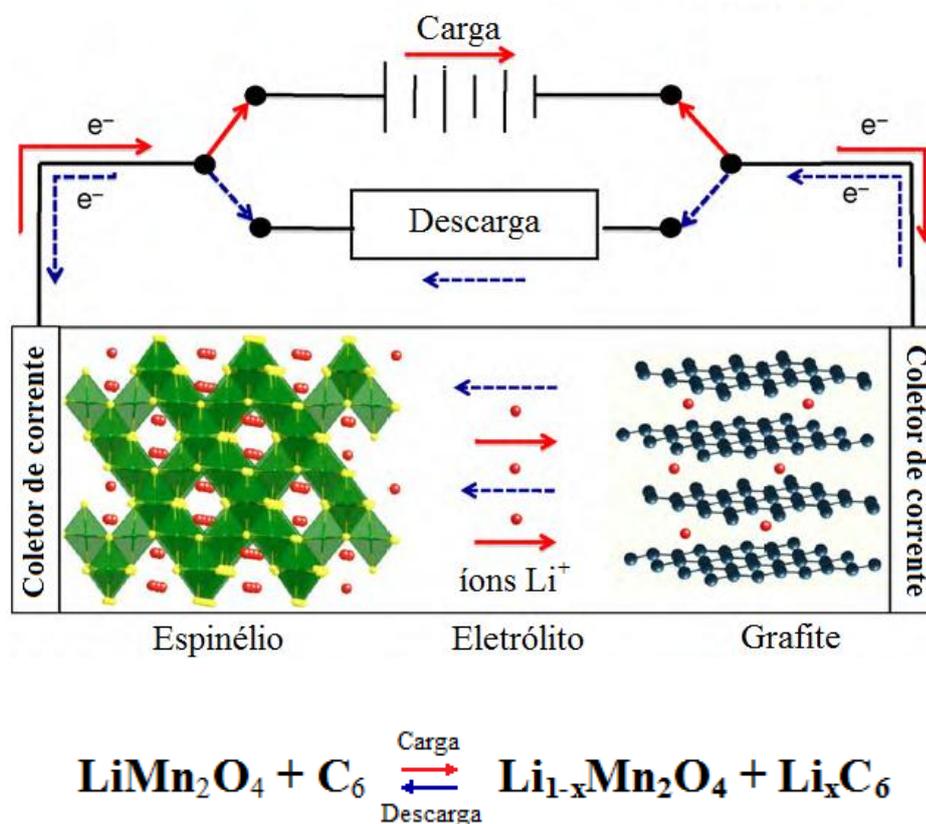


FIGURA 1.6 – Representação do mecanismo de funcionamento de uma bateria de íons-lítio e a reação química envolvida durante o processo redox entre o grafite e o espinélio (PARK, 2010).

Os óxidos de metais de transição da série LiMO_2 e LiM_2O_4 ($M = \text{Co}, \text{Ni}, \text{Mn}$) têm muita repercussão no possível uso como catodos em baterias de íons lítio. É de grande conhecimento que os óxidos de metais de transição litiados se decompõem e liberam O_2 em elevadas temperaturas. Este O_2 liberado pode reagir com os solventes orgânicos (eletrólitos) presentes nas baterias, criando situações perigosas como incêndios e explosões (CHEN *et al.*, 2010). Outro aspecto menos favorável dos óxidos é a dificuldade de síntese e, conseqüentemente, o alto gasto energético e custo. Para superar estas desvantagens, materiais alternativos do tipo fosfatos de metais de transição litiados vêm sendo investigados como materiais para a mesma aplicação.

1.5 – Fosfatos de metais de transição (olivinas)

Alguns fosfatos de metais de transição com estrutura do tipo olivinas LiMPO_4 ($M = \text{Fe, Mn, Co e Ni}$) vêm sendo promovidos como alternativa segura para a aplicação como catodos em baterias de íons lítio.

Devido à forte ligação covalente P-O, acredita-se que esta ligação pode inibir a perda do oxigênio em temperaturas elevadas (CHEN *et al.*, 2010; KALAISELVI *et al.*, 2010) fazendo com que as baterias apresentem extrema segurança em condições abusivas (YAMADA *et al.*, 2003). Outras propriedades de interesse para aplicação desses fosfatos como catodos são: eficiência coulômbica, ou seja, elevada reversibilidade redox no decorrer dos ciclos (ZHU *et al.*, 2008); alta faixa de potencial de atuação, que varia entre 3,4 a 4,1 V vs. Li/Li^+ (YAMADA *et al.*, 2003); apresentação de alta densidade energética se comparada à de alguns óxidos (Figura 1.3); capacidade específica teórica de 170 mA h g^{-1} (YAMADA *et al.*, 2003), enquanto que para os óxidos é de aproximadamente 150 mA h g^{-1} (VARELA *et al.*, 2002).

Os fosfatos de metais de transição possuem estruturas tipo olivinas, ordenadas (YAMADA *et al.*, 2003; CHEN *et al.*, 2010; GOODENOUGH *et al.* 2010; ELLIS *et al.*, 2010), conforme representado na Figura 1.7. Segundo ELLIS *et al.* (2010), a estrutura olivina do fosfato de ferro litiado favorece o transporte dos íons lítio no eixo b, como mostrado na Figura 1.7b.

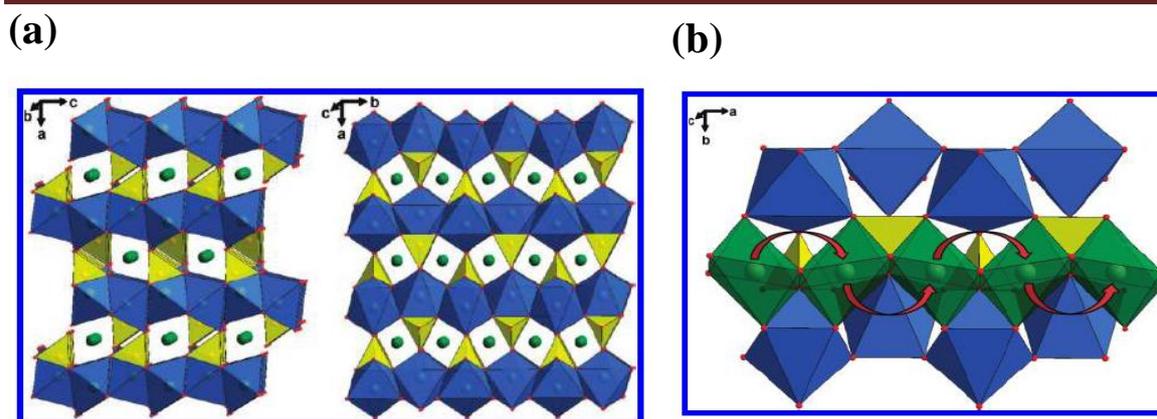


FIGURA 1.7 – (a) Representação da estrutura poliédrica do LiFePO₄ e (b) Representação da trajetória dos íons lítio na estrutura do LiFePO₄. O ferro (estrutura octaédrica) é mostrado em azul, o fosfato (estrutura tetraédrica) em amarelo, e os íons lítio em verde (ELLIS *et al.*, 2010).

1.5.1 – LiFePO₄

O fosfato de ferro litiado (LiFePO₄) é um material catódico promissor para a substituição de LiCoO₂ nas baterias de íons lítio (PADHI *et al.*, 1997; GUO *et al.*, 2009) devido ao seu elevado desempenho eletroativo, baixo custo, estabilidade nos processos redox, alta capacidade específica teórica (170 mA h g⁻¹) além de ser ambientalmente benévolo (BENINATI *et al.*, 2008; LIU *et al.*, 2011; SHI *et al.*, 2011; ZHANG *et al.*, 2009). No entanto, sua baixa condutividade eletrônica ($\sim 10^{-9}$ S cm⁻¹) (TOPRAKCI *et al.*, 2010) e a lenta difusão de íons lítio ($\sim 10^{-14}$ cm² s⁻¹) através dele (KANG *et al.*, 2011) são algumas limitações que comprometem o desempenho eletroativo do LiFePO₄ (GUO *et al.*, 2009).

A Figura 1.8 ilustra o processo de condução iônica que ocorre em LiFePO₄ quando aplicado como catodos em baterias de íons lítio.

INTRODUÇÃO

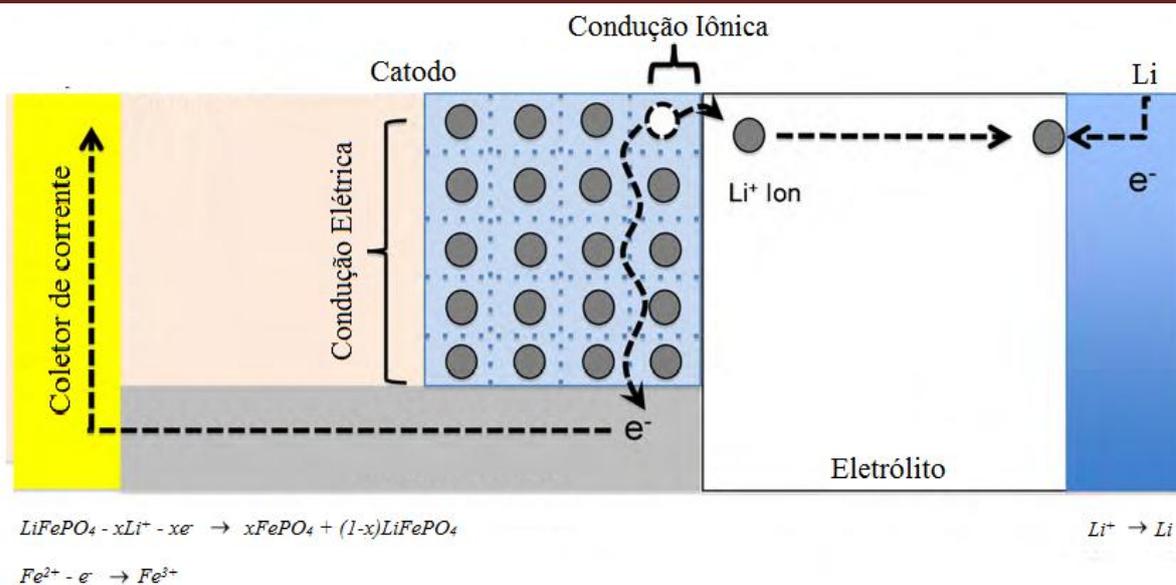


FIGURA 1.8 – Ilustração adaptada do fenômeno de condução das partículas em $LiFePO_4$ utilizado como catodo durante o processo de carga (Adaptada de PARK *et al.*, 2010).

Durante o processo de carga nas baterias de íons lítio ocorre condução iônica quando os íons lítio difundem para fora do material catódico ($LiFePO_4$), levando a alteração de carga do metal de transição, ou seja, oxidando o íon Fe^{2+} a íon Fe^{3+} . Sabendo que a difusão dos íons lítio controla as taxas de carga e descarga, estudos vêm sendo feitos no sentido de melhorar a condutividade iônica através de estruturas que permitem uma difusão rápida dos íons lítio no interior do $LiFePO_4$ (PARK *et al.*, 2010).

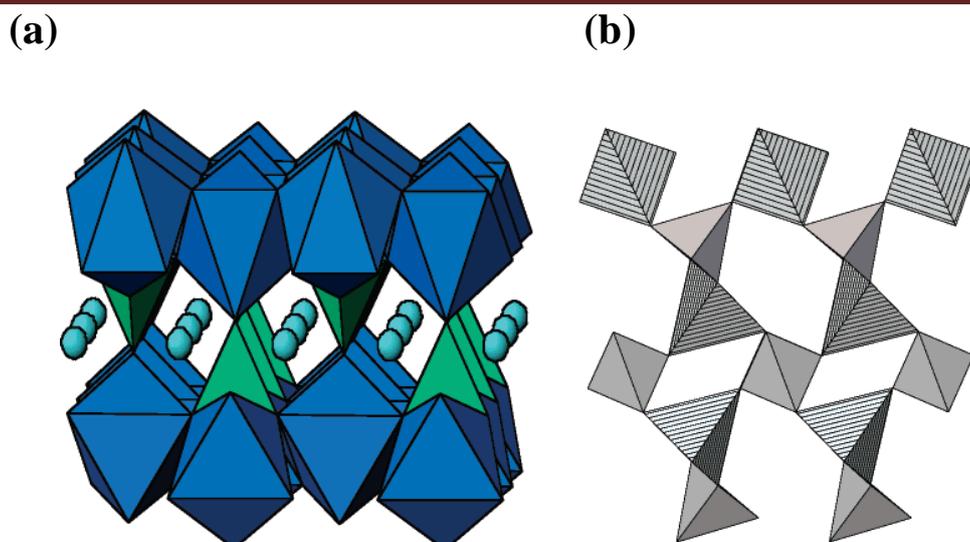


FIGURA 1.9 – Representação das estruturas de (a) LiFePO_4 e (b) FePO_4 (WHITTINGHAM, 2004).

As duas fases ilustradas na Figura 1.9 têm essencialmente a mesma estrutura, mostrando que, com a remoção dos íons lítio do LiFePO_4 , forma-se FePO_4 . Busca-se então manter este sistema sempre em equilíbrio, garantindo 100% da capacidade de inserção e extração dos íons lítio durante um processo exaustivo de carga e descarga (WHITTINGHAM, 2004). Este processo de litiação ocorre até que a superfície do FePO_4 seja tão pequena que leva a uma baixa condutividade dos íons lítio e, conseqüentemente, a uma menor condutividade eletrônica (MURALIGANTH *et al.*, 2008).

Como as propriedades do LiFePO_4 e seu sucesso comercial são fortemente dependentes do método de síntese (MACNEIL *et al.*, 2010), estudos têm sido feitos visando à obtenção de partículas com estrutura e morfologia controladas (WANG *et al.*, 2013).

1.6 – Métodos de síntese

A síntese do LiFePO_4 tem sido proposta sob várias condições diferentes, como reação em estado sólido, hidrotermal, coprecipitação, pirólise-spray *etc* (TOPRAKCI *et al.*, 2010; ZHANG, 2011; JUGOVIC e USKOKOVIC, 2009). Dentre estes métodos, a reação em estado sólido mostra-se especialmente promissora devido ao custo reduzido e facilidade de processamento (JUGOVIC e USKOKOVIC, 2009), porém, esta metodologia inclui várias etapas sucessivas de moagem e recozimento ocasionando um crescimento incontrolável e aglomeração das partículas, limitando a uma área superficial pequena (WANG *et al.*, 2013).

1.6.1 – Síntese em estado sólido

Atualmente mecanismos de sínteses diferentes vêm sendo investigados com intuito de obter fosfatos litiados nanoestruturados, que auxiliam na redução do tempo de intercalação dos íons lítio quando aplicados como catodos, devido ao melhor acesso do eletrólito e maior porosidade interna de sua estrutura. Isso ocorre devido aos metais de transição ocuparem alguns sítios do lítio, resultando na formação de vacâncias de íons lítios mantendo assim a carga do sistema neutralizada (FERGUS, 2010).

JUGOVIC *et al.* (2009) e HIGUCHI *et al.* (2003) mostraram que a síntese em estado sólido do LiFePO_4 , com tamanho de partículas menores e homogêneas, pode ser realizada combinando outros métodos de reação como ativação mecanoquímica, redução carbotermal e aquecimento por micro-ondas. O método de ativação mecanoquímica envolve a renovação contínua das

INTRODUÇÃO

superfícies de contato, proporcionando uma significativa melhora em termos de homogeneidade e de tamanho de partículas, porém esta metodologia exige tempos longos de moagem e/ou aquecimento (JUGOVIC e USKOKOVIC, 2009). A reação por redução carbotermal ocorre com a adição de carbono aos precursores seguido por um tratamento térmico, o que leva à oxidação do material carbonáceo. As partículas reagentes são revestidas com o carbono (GUO *et al.*, 2009; BENINATI *et al.*, 2008; TOPRAKCI *et al.*, 2010; WANG *et al.*, 2013), promovendo uma melhora em seu tamanho e em sua agregação, além de gerar um ambiente redutor (JUGOVIC e USKOKOVIC, 2009; BODOARDO *et al.*, 2009). Alguns materiais carbonáceos tais como glicose, sacarose, negro de acetileno e outros (KIM *et al.*, 2014; GIM *et al.*, 2014; WANG *et al.*, 2014), quando adicionados aos precursores durante a síntese, têm mostrado uma importância fundamental no desempenho eletroquímico do LiFePO_4 (BODOARDO *et al.*, 2009). A necessidade de repetidas calcinações e posterior retificação na síntese, a fim de melhorar a homogeneidade dos produtos finais das reações em estado sólido quando acoplada a estas duas metodologias, exige um longo tempo e um elevado consumo energético, o que a torna comercialmente insustentável (JUGOVIC e USKOKOVIC, 2009; HIGUCHI *et al.*, 2003).

Visando suprir a necessidade de redução no tamanho das partículas, no consumo de energia, custo e tempo de processamento (JUGOVIC e USKOKOVIC, 2009), estudos foram propostos para a utilização do método de síntese em estado sólido assistida por micro-ondas (HIGUCHI *et al.*, 2003; Guo *et al.*, 2009).

1.6.2 – Síntese assistida por micro-ondas

Já se sabe que o método de síntese empregando as micro-ondas apresenta grande eficiência frente aos métodos convencionais de sínteses. A eficiência deste método está relacionada ao menor gasto energético, que é consequência da interação direta da radiação de micro-ondas com o material de partida, proporcionando um aquecimento mais rápido e uniforme demandando tempos de reação menores (YAN *et al.*, 1999).

As micro-ondas, no espectro eletromagnético, são encontradas entre o infravermelho e a radiofrequência, de frequência entre 300 a 300.000 MHz, com comprimentos de onda de 1 mm a 1 m (LOUPY, 2006). Esta larga faixa de frequência permite às micro-ondas uma variedade de aplicações (NÜCHTER *et al.*, 2004).

Desde 1985, uma das principais áreas de estudo com a radiação de micro-ondas é com a utilização destas em diversos tipos de síntese, variando entre eles o tipo de reação e os reagentes de partida. Diferente do aquecimento convencional em que o calor é transferido das paredes do recipiente para o interior do material por irradiação, condução e convecção, o aquecimento por micro-ondas se dá pela interação direta das micro-ondas com as partículas dos reagentes tornando a reação muito mais rápida (NÜCHTER *et al.*, 2004).

Quando um campo eletromagnético de alta frequência é aplicado a um material, o campo elétrico induz uma polarização de cargas no interior do mesmo. A interação do campo eletromagnético com o material é quantificada por duas grandezas complexas, a permissividade dielétrica e a susceptibilidade magnética. A componente elétrica pode induzir a corrente de cargas livres, bem como a reorganização dos momentos de dipolo, enquanto que a componente

INTRODUÇÃO

magnética pode induzir uma estrutura em momentos magnéticos (LOUPY, 2006; HAYES, 2002).

Atualmente, estudos estão sendo realizados utilizando-se o método de síntese em estado sólido assistida por micro-ondas, onde o processo de aquecimento ocorre através da absorção da energia eletromagnética pelos materiais. O forno de micro-ondas doméstico é uma fonte de irradiação alternativa na síntese do LiFePO_4 por apresentar um baixo consumo de energia, ser eficiente e de baixo custo (JUGOVIC e USKOKOVIC, 2009).

Nota-se que, na prática, alguns materiais só são susceptíveis à radiação de micro-ondas depois de alcançarem uma determinada temperatura, e esta característica de alguns reagentes limita o uso do micro-ondas (TOPRAKCI *et al.*, 2010). Uma alternativa bastante estudada é a adição de materiais susceptores de micro-ondas em temperatura ambiente aos materiais de partida, dando origem a um aquecimento híbrido que expõe simultaneamente os materiais reagentes à transferência de calor e radiações de micro-ondas. Entre os vários materiais susceptores utilizados destacam-se o carvão de silício, grafite e pós finos de carbono (SILVA *et al.*, 2014). Segundo ZHANG *et al.* (2012), a adição de grafite à mistura reacional, além de provocar um aquecimento rápido dos precursores, evita a oxidação do Fe^{2+} em atmosferas aeradas, descartando assim a necessidade de uma atmosfera inerte durante a síntese.

Na grande maioria dos trabalhos científicos relacionados com a síntese de LiFePO_4 ou outros tipos de fosfatos utilizando micro-ondas, a reação mais investigada é a reação em estado sólido (WANG *et al.*, 2004; GUO *et al.*; 2009; CHENG *et al.*, 2011; HONG *et al.*, 2012). Entretanto, outros métodos de reação como sol-gel (PIANA *et al.*, 2004), solvotermal (MURALIGANTH *et al.*, 2008) bem como o método hidrotérmico (ZHANG e LIANG, 2013; HONG *et al.*, 2012) também são utilizados em alguns trabalhos. TOPRAKCI *et al.* (2010) realizaram uma revisão bibliográfica com grande quantidades de trabalhos

INTRODUÇÃO

científicos atuais, sobre diferentes sínteses de LiFePO_4 com aplicação em baterias de íons lítio utilizando micro-ondas.

Para materiais de uso em baterias, sabe-se que a área superficial é um fator de grande importância. TOPRAKCI *et al.* (2010) mostraram que a síntese empregando micro-ondas, aliada ao tipo de reação e ao tipo de material de partida, promove grande influência sobre a morfologia do material resultante, podendo gerar LiFePO_4 com tamanho de partículas menores, mais uniformes e com superior capacidade de descarga. No entanto, sabendo da grande influência que as micro-ondas apresentam sobre a morfologia dos materiais e da possibilidade do uso de uma metodologia simples e de baixo custo, o grande desafio vem sendo em propor rotas de sínteses que sejam promissoras no desenvolvimento de materiais nanoestruturados e uniformes, já que estes são os que apresentam as melhores características para aplicação como materiais de intercalação em baterias de íons lítio.

Muitos trabalhos encontrados na literatura mostram que as sínteses são realizadas em fornos de micro-ondas adaptados desenvolvidos especificamente para este fim, onde aparelhos de micro-ondas de uso doméstico são alterados de acordo com as necessidades requeridas na síntese, como mostra HIGUCHI *et al.* (2003) em seu trabalho com acoplamento de um sistema que mantém o ambiente inerte com Ar. Entretanto, alguns trabalhos recentes mostram que aparelhos de micro-ondas de uso doméstico são utilizados diretamente, sem nenhuma modificação. Por exemplo, partículas de LiFePO_4 nanoestruturadas foram produzidas por GUO *et al.* (2009) pelo método de síntese em estado sólido utilizando um simples forno de micro-ondas. Sínteses com outros métodos e/ou outros materiais com aplicação em baterias utilizando forno de micro-ondas doméstico também são relatadas na literatura (MURALIGANTH *et al.*, 2008; ZHANG *et al.*, 2009; Yang *et al.*, 2010; ZHANG e LIANG, 2013). Entretanto, ainda existe a necessidade de otimização destas metodologias, para

INTRODUÇÃO

um melhor controle na obtenção de LiFePO_4 com as propriedades mais desejáveis para sua aplicação como catodo de alto desempenho em baterias de íons lítio.

2 – OBJETIVOS

Com o aumento da aplicabilidade dos dispositivos eletroquímicos que são tema deste trabalho, observa-se um crescente interesse comercial e científico que ocorre devido à alta demanda da sociedade por eletroeletrônicos. Outras necessidades, considerando também o aspecto ambiental em grandes centros urbanos, têm levado vários laboratórios de pesquisas acadêmicas e industriais em todo o mundo a procurar novas e eficientes fontes de energia.

Há vários anos o nosso grupo – Laboratório de Pesquisas em Eletroquímica do Departamento de Química da UFSCar – vem desenvolvendo trabalhos com várias frentes de pesquisas focadas nessas novas fontes de energia, priorizando a obtenção e caracterização de materiais para baterias secundárias e supercapacitores (LAURINDO *et al.*, 1999; FERRACIN *et al.*, 2000; CANOBRE *et al.*, 2003; DALMOLIN *et al.*, 2005; CANOBRE *et al.*, 2006; AMARAL *et al.*, 2007; AMARAL *et al.*, 2010; DAVOGLIO *et al.*, 2010; DALMOLIN *et al.*, 2010; SILVA *et al.*, 2014).

Portanto, o objetivo central deste projeto de pesquisa está voltado à investigação de materiais nanoestruturados com potencial utilização como catodos em baterias de íons lítio. Para isso, investigou-se e otimizou-se uma nova rota de síntese que levasse à produção de fosfato de ferro litiado, bem como procedeu-se a sua caracterização e testes eletroquímicos.

Neste contexto, visou-se explorar a combinação de diferentes metodologias com o objetivo de obter uma nova rota para a síntese de LiFePO_4 , reduzindo o tempo e custo do processamento. Neste trabalho foram investigados materiais preparados através da síntese em estado sólido assistida por micro-ondas combinada à redução carbotermal, que ocorre com a adição de glicose e

OBJETIVOS

grafite na mistura de precursores. Este último foi utilizado tanto como agente redutor quanto suscepter de micro-ondas, proporcionando um aquecimento mais uniforme do meio reacional. As temperaturas de reação dos materiais precursores durante a síntese em estado sólido foram investigadas através de análises termogravimétricas (TGA-DTG) e de calorimetria de varredura diferencial (DSC). As propriedades morfológicas e estruturais dos materiais obtidos foram analisadas, respectivamente, por microscopia eletrônica de varredura (MEV) e difratometria de raios X (DRX). A caracterização eletroquímica do processo redox de inserção/extração de íons lítio do LiFePO_4 obtido foi feita por voltametria cíclica e correlacionada com a morfologia e o tamanho das partículas obtidas a diferentes tempos de calcinação por micro-ondas. Finalmente, testes galvanostáticos de carga e descarga foram realizados para o LiFePO_4 de melhores propriedades.

3 – MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 – Preparação das amostras de LiFePO_4

Para a otimização do processo de obtenção do LiFePO_4 , algumas rotas de sínteses foram inicialmente estudadas. As mesmas são apresentadas na Tabela 3.1. As amostras foram preparadas através da mistura dos precursores em proporções estequiométricas.

TABELA 3.1 – Primeiras rotas de síntese em estado sólido estudadas e seus materiais precursores.

<i>Rotas</i>	<i>Precursores</i>
(1)	$\text{Li}_2\text{CO}_3 + \text{FePO}_4$
(2)	$\text{LiOH} + \text{FePO}_4$
(3)	$\text{Li}_2\text{CO}_3 + \text{Fe}(\text{NO}_3)_3 + \text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$
(4)	$\text{Li}_2\text{CO}_3 + \text{FeC}_2\text{O}_4 + \text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$
(5)	$\text{Li}_2\text{CO}_3 + \text{FeC}_2\text{O}_4 + \text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4 + \text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$
(6)	$\text{Li}_2\text{CO}_3 + \text{C}_4\text{H}_6\text{FeO}_4 + \text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4 + \text{C}_{16}\text{H}_{34}\text{O}$
(7)	$\text{Li}_2\text{CO}_3 + \text{C}_4\text{H}_6\text{FeO}_4 + \text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4 + \text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$

A homogeneização dos reagentes foi realizada em um almofariz de ágata durante 30 minutos. Em seguida, este material foi colocado em um

MATERIAIS E MÉTODOS

cadinho cerâmico (zircônia/íttria) e calcinado por reação em estado sólido assistida por micro-ondas em um forno doméstico modificado e adaptado para funcionar com temperaturas fixas. Os tempos de calcinação foram variados de 5 a 20 minutos.

Na etapa de calcinação assistida por micro-ondas, a mistura precursora foi colocada em um cadinho de reação e levado para dentro de uma caixa refratária de óxido de alumínio (80%) / óxido de zircônio (20%), vide Figura 3.1b. Para aumentar a eficiência de absorção de micro-ondas, o interior da caixa refratária foi revestido por placas de SiC, material este susceptor que absorve micro-ondas conduzindo a um aumento rápido e uniforme da temperatura da amostra (Figura 3.1b). Detalhes da configuração do forno utilizado são mostrados por SILVA *et al.* (2014) em um trabalho prévio desenvolvido em nosso grupo.

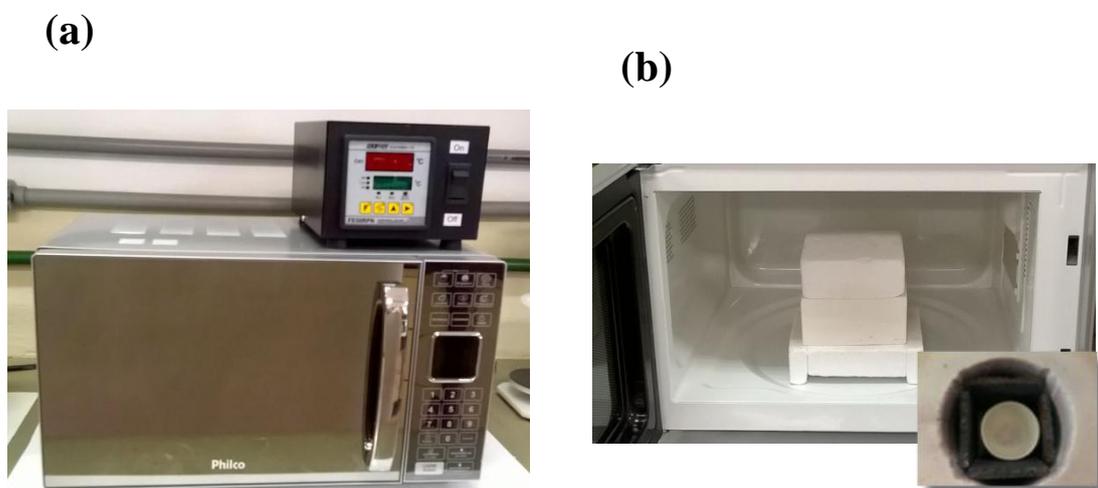


FIGURA 3.1 – Fotografias de: (a) micro-ondas caseiro modificado para a calcinação dos materiais a temperatura fixa de 700 °C, e (b) caixa refratária acoplada ao forno do micro-ondas, contendo em seu interior (foto em detalhe) um susceptor de micro-ondas e um cadinho cerâmico.

MATERIAIS E MÉTODOS

Porém, como o intuito deste trabalho foi otimizar a síntese do LiFePO_4 , outros processos, materiais reagentes e configurações de equipamentos de micro-ondas foram estudados. Na Tabela 3.2 encontram-se outras rotas investigadas.

TABELA 3.2 – Rotas de síntese em estado sólido acoplada com síntese carbotermal e seus precursores.

<i>Rotas</i>	<i>Precursores</i>
(8)	$\text{Li}_2\text{CO}_3 + \text{C}_4\text{H}_6\text{FeO}_4 + \text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4 + \text{C}_{\text{graf}}$
(9)	$\text{LiOH} + \text{FePO}_4 + \text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 + \text{C}_{\text{fuligem}}$
(10)	$\text{LiOH} + \text{FePO}_4 + \text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 + \text{C}_{\text{graf}}$

As amostras foram preparadas da mesma maneira que as amostras das rotas anteriores, através da mistura dos precursores em proporções estequiométricas. Utilizou-se diferentes fontes de carbono com intuito de variar o tamanho das partículas nos precursores. A homogeneização desses materiais foi realizada em um almofariz de ágata durante 30 minutos.

Em seguida, a mistura reacional era colocada em cadinhos cerâmicos, e submetida à redução carbotermal através de um pré-tratamento térmico em estufa a vácuo FANEM, 099EV (Figura 3.2) a 200 °C por 3 horas, a fim de assegurar-se a formação de materiais com partículas menores e mais estáveis, eliminando-se a necessidade de um ambiente inerte (KANG *et al.*, 2011; WHITTINGHAM, 2004).

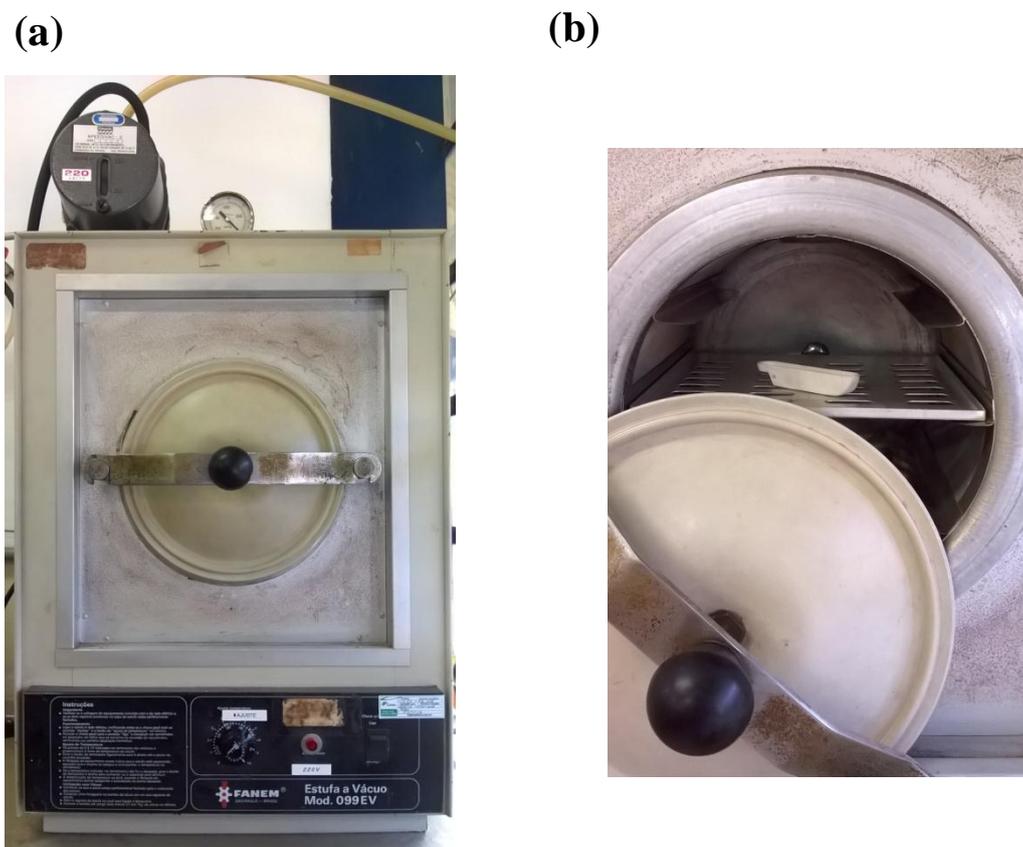


FIGURA 3.2 – Fotografias de: (a) estufa a vácuo, e (b) interior do forno e o cadinho utilizado.

Os materiais pré-tratados termicamente foram calcinados por reação em estado sólido assistida por micro-ondas em um forno doméstico da Panasonic, operando a 2,45 GHz e 800 W de potência máxima. Os tempos de calcinação foram variados de 1 a 5 min. Esta metodologia de síntese (redução carbotermal prévia à calcinação por micro-ondas) está esquematizada na ilustração da Figura 3.3.

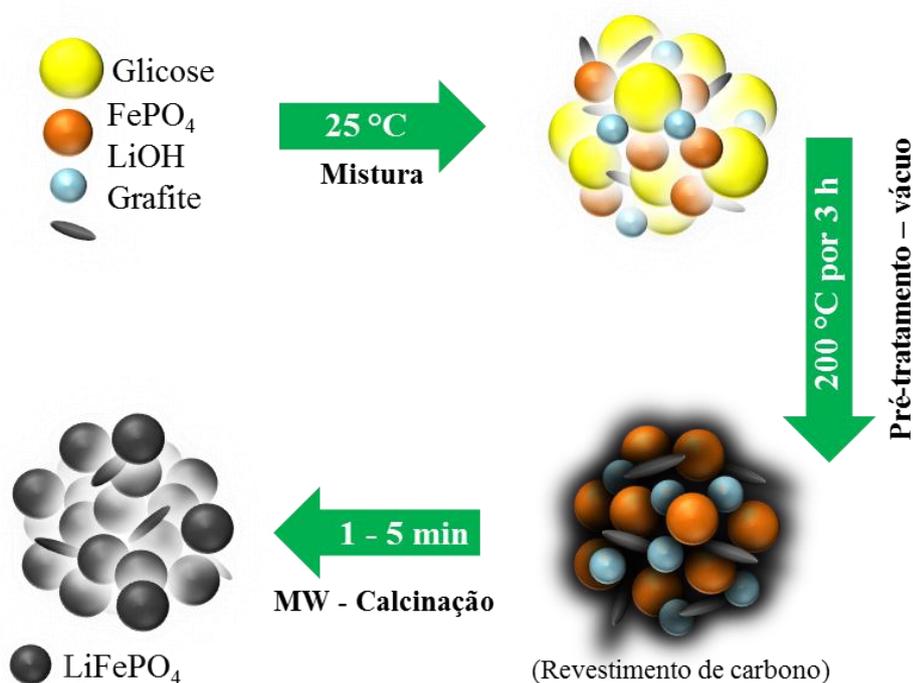


FIGURA 3.3 – Esquema do processo de obtenção do LiFePO₄ (olivina) através de uma rota de síntese em estado sólido assistida por micro-ondas.

Na etapa de calcinação assistida por micro-ondas, os materiais sintetizados foram colocados em cadinhos de reação dentro de uma caixa refratária de óxido de alumínio (80%) / óxido de zircônio (20%) similar à utilizada nas rotas anteriores, vide Figura 3.4b.

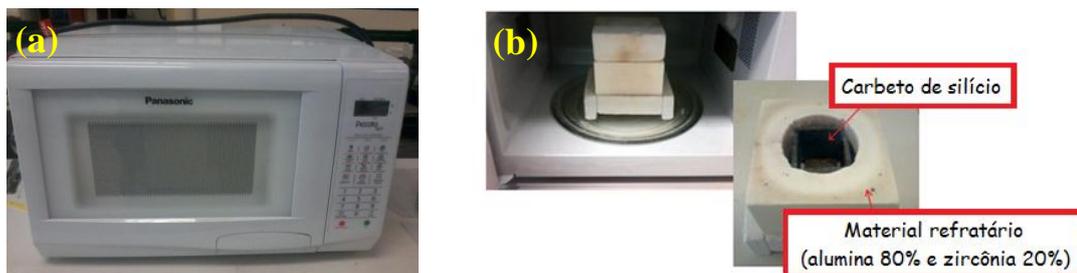


FIGURA 3.4 – Fotografias de: (a) micro-ondas doméstico utilizado para a calcinação dos materiais a potência máxima de 800 W, e (b) caixa refratária acoplada no interior do micro-ondas, contendo um susceptor de micro-ondas (no detalhe).

É importante ressaltar que os materiais obtidos com as melhores propriedades também foram calcinados em forno convencional a 750 °C durante 24 e 48 h, para fins comparativos.

3.2 – Caracterizações estruturais, térmicas e morfológicas

3.2.1 – Difratometria de raios X

As estruturas e composições das amostras foram analisadas por difratometria de raios X (DRX). Para tanto, foram utilizados dois equipamentos diferentes: (i) difratômetro RIGAKU GEIGERFLEX ANALIX, com radiação do tipo $K\alpha$ com comprimento de onda 1,54056 Å emitidas por um tubo de cobre, com velocidade de varredura de 2° min^{-1} em um intervalo de 15° a 70° , e (ii) difratômetro RIGAKU DMAX 2500 PC, com radiação do tipo $K\alpha$ com

MATERIAIS E MÉTODOS

comprimento de onda 1,54056 Å emitidas por um tubo de cobre, com velocidade de varredura de $0,02^\circ \text{ min}^{-1}$ em um intervalo de 5° a 80° . Para a definição das fases em todos os difratogramas utilizou-se o *software* Search-Match e para a aplicação do método Rietveld utilizou-se o *software* EXPGUI.

3.2.2 – Espectroscopia de infravermelho

Com o intuito de estudar as transições entre níveis energéticos que resultam nas vibrações das ligações químicas dos materiais obtidos, foram realizadas medidas espectroscópicas na região do infravermelho. Foi utilizado o equipamento FTIR Spectrometer, modelo Nicolet 6700 da Thermo Scientific. As amostras foram confeccionadas em pastilhas de KBr contendo 0,1 % em massa do material a ser investigado. Os espectros foram obtidos entre 1400 a 400 cm^{-1} .

3.2.3 – Análises de termogravimetria e calorimetria de varredura diferencial

As propriedades térmicas dos precursores foram avaliadas através de análises termogravimétricas (TG) em um equipamento TA Instruments SDT Q600, em uma faixa de temperatura de 25 a 900°C , com taxa de aquecimento de $10^\circ \text{C min}^{-1}$, e de análises de calorimetria de varredura diferencial (DSC) em um equipamento NETZSCH, DSC 404F3 nas mesmas condições.

3.2.4 – Microscopia eletrônica de varredura e espectroscopia de energia dispersiva de raios X

A morfologia dos produtos de síntese foi investigada através de microscopia eletrônica de varredura (MEV) utilizando-se um microscópio FEI, Inspect F50 com detector EDX acoplado.

Amostras dos materiais sintetizados, na forma de pó, foram suspensas em acetona e, após 30 min de agitação em banho de ultrassom, parte do sobrenadante foi gotejada sobre um substrato de silício previamente colado no porta-amostras com fita de carbono. A evaporação do solvente se deu a temperatura ambiente. As imagens foram obtidas a várias ampliações e o tamanho médio das partículas foi obtido através do *software* ImageJ.

3.2.5 – Microscopia eletrônica de transmissão

Para uma visão microscópica da estrutura e da cristalinidade do material obtido, optou-se por caracterizá-lo também por Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET), já que esta técnica permite o entendimento de propriedades macroscópicas dos materiais com base na análise microestrutural. O microscópio utilizado foi um FEI modelo Tecnai G² F20 HRTEM, operando com feixe de elétrons de 200 kV. Foram obtidas imagens de campo claro formadas por elétrons não espalhados e de campo escuro formadas a partir do

MATERIAIS E MÉTODOS

feixe difratado, em diferentes ampliações. O tamanho médio das partículas foi determinado com o auxílio do *software* ImageJ.

Amostras dos materiais sintetizados, na forma de pó, foram suspensas em isopropanol e, após 30 min de agitação em banho de ultrassom, parte do sobrenadante obtido foi gotejada sobre uma grade de cobre recoberta com carbono amorfo de 200 mesh (74 μm). A evaporação do solvente ocorreu em temperatura ambiente.

3.2.6 – Área superficial específica (BET)

A metodologia BET (isotermas de Brunauer, Emmett e Teller) permitiu a medição da área superficial específica (S_{BET}) e volume dos poros da amostra obtida com melhor propriedade eletroativa. A medida foi realizada a partir da absorção de nitrogênio (N_2) pela amostra a 77 K. O aparelho utilizado foi um Micromeritics, Norcross, GA, EUA.

3.3 – Caracterização eletroquímica

3.3.1 – Preparação dos eletrodos e montagem da célula eletroquímica

Para a preparação do eletrodo de trabalho foram misturados LiFePO_4 , negro de fumo (CABOT) e fluoreto de polivinilideno (PVDF) (Aldrich, PA) na proporção 85:10:5 *m/m/m* e dispersos em ciclopentanona (Aldrich, 99%) até a formação de uma pasta. Esta pasta foi espalhada sobre o

MATERIAIS E MÉTODOS

substrato de Pt através de dois métodos diferentes: (i) pincelada manualmente, e (ii) gotejada com o auxílio de uma seringa, em ambos os casos sobre uma placa de platina de aproximadamente $0,5 \text{ cm}^2$. Logo, o eletrodo era aquecido a $120 \text{ }^\circ\text{C}$ durante 20 minutos, e levado a uma estufa a $60 \text{ }^\circ\text{C}$ por 24 horas.

Os fosfatos litiados foram caracterizados eletroquimicamente utilizando-se duas células diferentes de apenas um compartimento: (i) para as caracterizações eletroquímicas preliminares, a célula era constituída por um eletrodo de calomelano saturado como referência (ER), um fio de platina como contra eletrodo (CE) e o material sob investigação como eletrodo de trabalho (ET); (ii) para as caracterizações do material obtido de melhores propriedades eletroativas, a célula era constituída por duas lâminas de lítio metálico (como contra eletrodo e eletrodo de referência), juntamente com o eletrodo de trabalho. Esta célula era montada em uma caixa seca com atmosfera inerte (vide Figura 3.5).

Para todas as análises eletroquímicas, o eletrólito consistiu de uma solução 1 mol L^{-1} de LiClO_4 em carbonato de etileno/carbonato de dimetileno (EC/DMC) na razão volumétrica 1:1. A Figura 3.6 ilustra as células eletroquímicas utilizadas.

MATERIAIS E MÉTODOS

FIGURA 3.5 – Câmara seca utilizada para a montagem da célula eletroquímica em meio inerte.

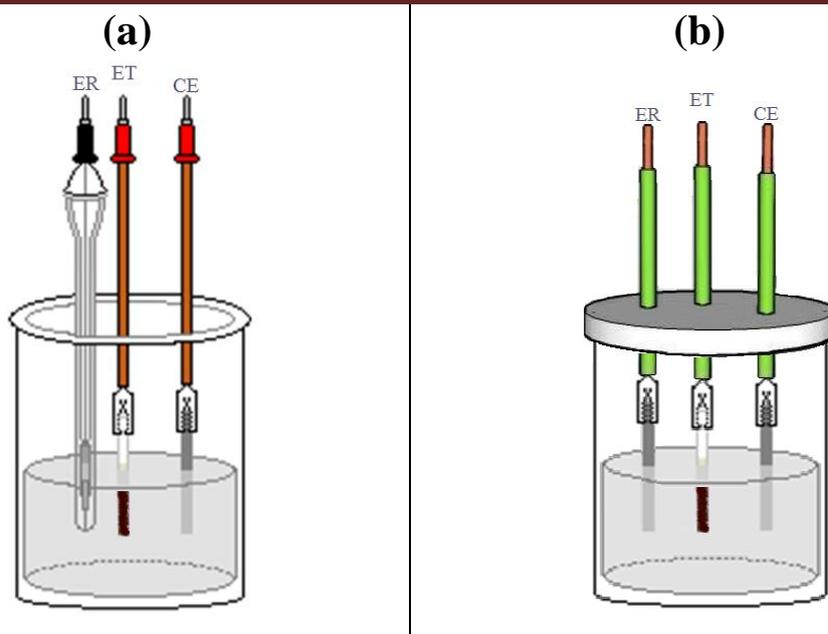


FIGURA 3.6 – Representação esquemática das células eletroquímicas utilizadas nas medidas eletroquímicas, usando (a) contra eletrodo de platina (Pt) e eletrodo de referência de calomelano saturado (ECS), e (b) contra eletrodo e eletrodo de referência de lítio metálico (Li/Li⁺).

3.3.2 – Análises de voltametria cíclica

Investigou-se a eletroatividade das amostras por voltametria cíclica utilizando-se um potenciostato ECOCHEMIE/AUTOLAB, PGSTAT20 em diferentes intervalos de potenciais e velocidade de varredura de acordo com a etapa de desenvolvimento do trabalho: (i) de -1,0 a 1,5 V *vs.* ECS a 1 mV s⁻¹; (ii) de -0,2 a 1,0 V *vs.* ECS a 1 mV s⁻¹; (iii) de 0 a 0,8 V *vs.* ECS a 0,5 mV s⁻¹; e (iv) de 3,2 a 3,7 V *vs.* Li/Li⁺ a 0,01 mV s⁻¹.

3.3.3 – Testes de carga e descarga

Testes de carga e descarga galvanostáticos também foram realizados com o intuito de investigar o processo de armazenamento e conversão de energia do material obtido de melhor propriedade eletroativa. As curvas cronopotenciométricas forneceram gráficos de E vs. t característicos do material em números variados de ciclos. Os valores de capacidade específica do LiFePO_4 foram calculados a diferentes taxas de carga e descarga (no intervalo C/10 – C/1), o que permitiu verificar a estabilidade eletroquímica do material com a evolução dos ciclos.

Os testes de carga e descarga foram realizados a temperatura ambiente (~ 25 °C), utilizando-se um potenciostato/galvanostato EG&G PRINCETON APPLIED RESEARCH (PAR), modelo 263A, interfaciado a um microcomputador para aquisição e registro dos dados por meio do *software* Power Suite. Após a estabilização do valor de potencial de circuito aberto, eram feitos dois ciclos voltamétricos no intervalo de potenciais de 3,2 a 3,7 V vs. Li/Li^+ com velocidade de varredura de $0,01 \text{ mV s}^{-1}$, responsáveis pela ativação do material e, em seguida, os ciclos de carga e descarga a diferentes taxas (C/10, C/5, C/4, C/3, C/2 e C/1). Os potenciais de corte na carga e na descarga foram 3,8 V e 3,1 V vs. Li/Li^+ , respectivamente.

4 – RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 – Síntese e caracterização de LiFePO_4

4.1.1 – Otimização da síntese em estado sólido

Como mencionado anteriormente, o LiFePO_4 vem sendo bastante estudado e aplicado como catodo de baterias de íons lítio. Porém, sua obtenção ainda demanda elevado tempo, custo e gasto energético. Neste contexto, propôs-se investigar e otimizar diferentes rotas de síntese em estado sólido, partindo de diferentes materiais precursores.

Sabe-se que são necessários para a síntese deste material, diferentes reagentes fornecedores de Li, Fe e PO_4 . Baseando-se no trabalho de GAUTHIER *et al.* (2010), diferentes combinações de materiais de partida foram propostas e estudadas neste trabalho e são apresentadas na Tabela 4.1.

A princípio foram realizadas sete rotas de sínteses diferentes, variando-se os precursores e os tempos de calcinação. O forno de micro-ondas utilizado (Figura 3.2) foi modificado e adaptado para funcionar com temperaturas fixas. A primeira evidência na diferença entre os materiais sintetizados foi a coloração, que pode ser vista na Tabela 4.1. Alguns dos materiais obtidos apresentaram coloração em diferentes tons de marrom e cinza, já outros nem apresentaram mudança na coloração após a calcinação. Com isso, observou-se que sínteses com precursores e tempos diferentes, a temperatura constante, levam à formação de produtos diferentes.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

TABELA 4.1 – Rotas para a síntese em estado sólido do LiFePO_4 via micro-ondas com diferentes precursores a $700\text{ }^\circ\text{C}$, e os respectivos aspectos visuais dos produtos formados a vários tempos de reação.

Precursosores	t / min			
	5	10	15	20
(1) $\text{Li}_2\text{CO}_3 + \text{FePO}_4$				
(2) $\text{LiOH} + \text{FePO}_4$				
(3) $\text{Li}_2\text{CO}_3 + \text{Fe}(\text{NO}_3)_3 + \text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$				
(4) $\text{Li}_2\text{CO}_3 + \text{FeC}_2\text{O}_4 + \text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$				
(5) $\text{Li}_2\text{CO}_3 + \text{FeC}_2\text{O}_4 + \text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4 + \text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$				
(6) $\text{Li}_2\text{CO}_3 + \text{C}_4\text{H}_6\text{FeO}_4 + \text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4 + \text{C}_{16}\text{H}_{34}\text{O}$				
(7) $\text{Li}_2\text{CO}_3 + \text{C}_4\text{H}_6\text{FeO}_4 + \text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4 + \text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$				

Para os produtos obtidos de coloração avermelhada presentes nos diferentes tons de marrom, espera-se encontrar Fe em seu estado de oxidação Fe^{3+} , principalmente pela formação de Fe_2O_3 que apresenta esta coloração característica. Já os materiais de cor cinza possuem coloração característica do LiFePO_4 , segundo relatado por DOEFF *et al.* (2006). Os materiais que não

RESULTADOS E DISCUSSÃO

apresentaram mudança de coloração provavelmente não formaram produtos de interesse na temperatura de calcinação utilizada (700 °C).

Como o interesse do trabalho foi sintetizar um material promissor para aplicação como catodo em baterias de íons lítio, realizou-se inicialmente a caracterização eletroquímica dos produtos obtidos por meio de voltametrias cíclicas, investigando-se as propriedades eletroativas de cada um.

Na Figura 4.1a,b estão mostrados os perfis voltamétricos referentes aos processos redox das amostras em estudo. Nota-se que os voltamogramas das amostras sintetizadas a 5, 10 e 15 min não são apresentados, já que estes mostraram perfis semelhantes ao apresentado de 20 min ou não mostraram propriedades eletroativas de interesse.

Observa-se que na região de -1,0 V a 1,5 V ocorre a presença de processos faradáicos para todas as amostras obtidas pelas rotas 1 a 5 (Figura 4.1a). Estes processos podem estar relacionados com reações do eletrólito ou de outro material diferente do LiFePO_4 , já que com o desenvolver do projeto e revisões bibliográficas constatou-se que as reações do fosfato de ferro litiado ocorrem entre 0 e 0,8 V *vs.* ECS. Assim, a partir da rota 6, utilizou-se um intervalo de potencial menor, de -0,2 a 1,0 V *vs.* ECS como mostrado na Figura 4.1b. Considerando as reações redox neste intervalo, observa-se que apenas o material obtido através da rota 1 apresenta um pico catódico (C1) que pode estar relacionado com a presença de LiFePO_4 .

Logo, estes materiais foram submetidos à análise por DRX, com o intuito de identificá-los estruturalmente. Porém, os produtos resultantes da rota 1 foram os únicos a apresentarem picos correspondentes à fase LiFePO_4 , concordando com os resultados obtidos através de voltametria cíclica; o respectivo difratograma pode ser visto na Figura 4.2.

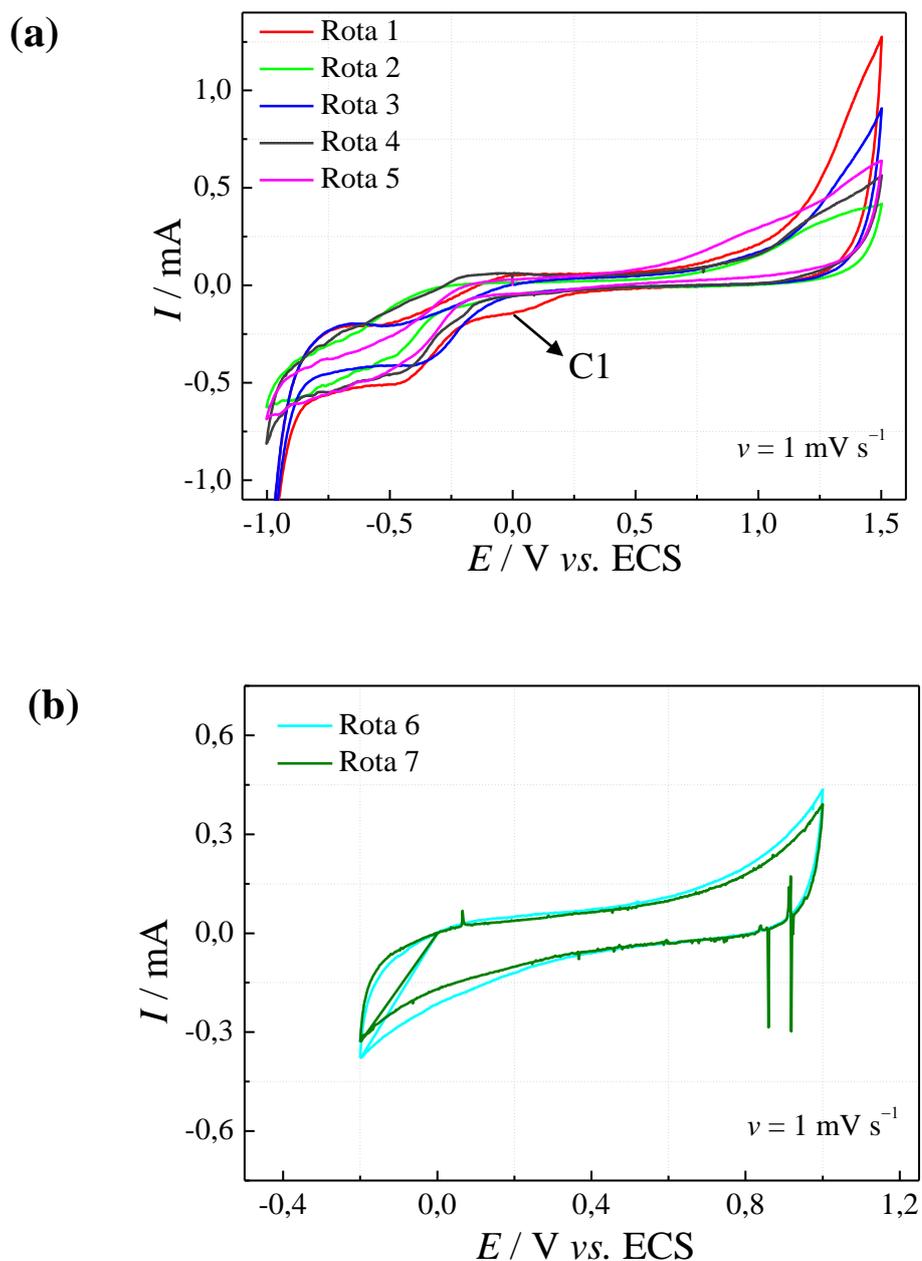


FIGURA 4.1 – Voltamogramas das amostras obtidas com precursores diferentes em diferentes rotas de sínteses: (a) rotas de 1 a 5, e (b) rotas 6 e 7. Todas as amostras foram calcinadas a 20 min. Medidas em solução de LiClO_4 1 mol L^{-1} em EC/DMC 1:1 V/V a 1 mV s^{-1} , após 2 ciclos voltamétricos.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Com o auxílio do *software* Search-match os elementos possíveis de serem encontrados na mistura reacional foram selecionados, e automaticamente gerou-se uma lista com algumas fichas cristalográficas de materiais que apresentam picos de difração condizentes com o perfil da amostra em estudo. Analisando os difratogramas da Figura 4.2, nota-se a princípio que não há formação de outro material até 15 min de reação, porém, a 20 min, picos relativos ao fosfato de ferro litiado (JCPDS 83-2092), na presença de outras fases como óxido de ferro (JCPDS 32-469), carbono (JCPDS 26-1082), ferro-carbono martensita (JCPDS 44-1291), óxido fosfato de lítio (JCPDS 40-943), dentre outras, foram observados.

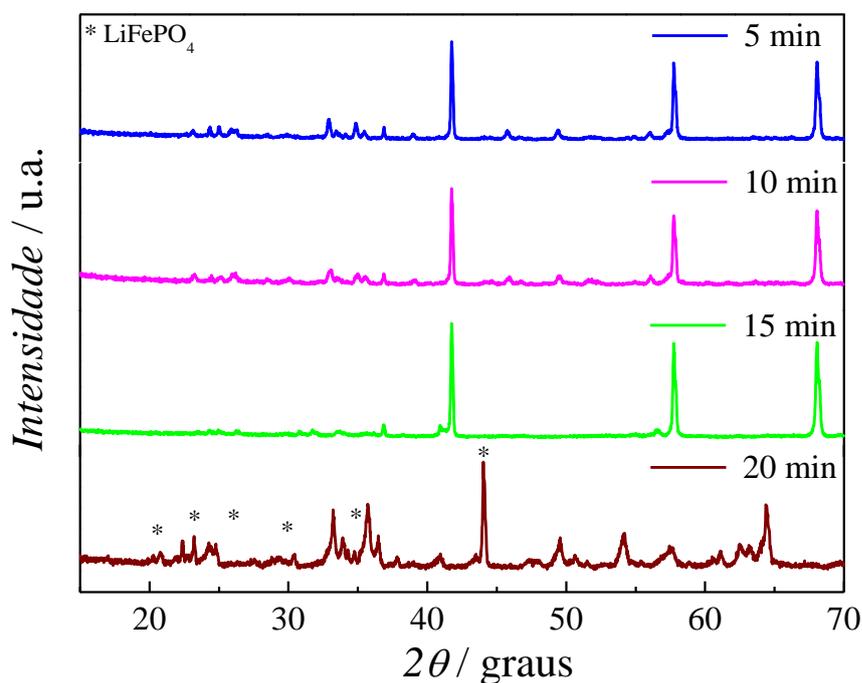


FIGURA 4.2 – Difratogramas de raios X das amostras de LiFePO₄ obtidas através dos precursores Li₂CO₃ + FePO₄ (rota 1), a vários tempos de reação.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Visando investigar mais a fundo a estrutura dos materiais obtidos pela rota 1, as amostras foram submetidas à caracterização por espectroscopia FTIR (vide Figura 4.3).

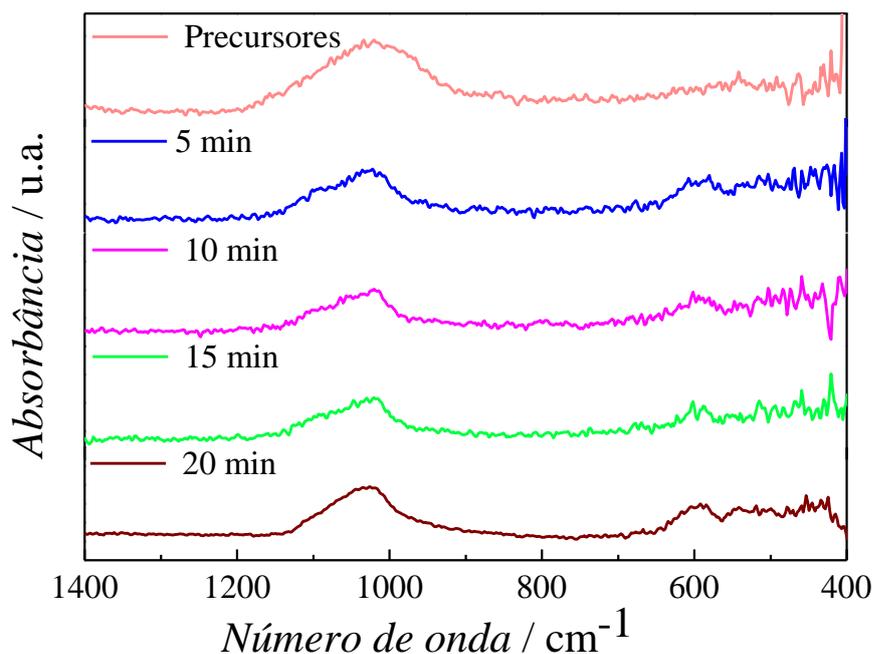


FIGURA 4.3 – Espectros de FTIR das amostras de LiFePO₄ obtidas com os precursores Li₂CO₃ + FePO₄ (rota 1), a vários tempos.

Em todos os espectros mostrados na Figura 4.3 observam-se duas bandas largas nas regiões de 1050 e 600 cm⁻¹, sendo estas características dos grupos funcionais PO₄⁻³ e C-R, respectivamente. Observando os espectros para os diferentes tempos de calcinação, nota-se que não houve reação que indicasse a formação de apenas o produto desejado, já que segundo AIT SALAH *et al.* (2006), os picos característicos de fosfato de ferro litiado cristalino devem aparecer bem definidos a 965, 1050, 1096 e 1146 cm⁻¹, não sendo o caso para estes materiais.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Portanto, através das caracterizações eletroquímicas e estruturais foi possível observar que os produtos obtidos não apresentavam propriedades promissoras que esperávamos obter. Assim, novas rotas e metodologias de síntese foram propostas.

Com o intuito de encontrar uma metodologia simples e rápida para obter o LiFePO_4 , foram realizados alguns experimentos em outro forno micro-ondas, sendo este um forno caseiro que operava a 800 W, já apresentado na Figura 3.4. A reprodutibilidade de fornecimento de energia deste micro-ondas foi investigada com ensaios de aquecimento (em quintuplicata) para cada tempo de síntese estudado. A temperatura foi medida utilizando um sensor digital de infravermelho e os dados obtidos estão apresentados na Tabela 4.2.

TABELA 4.2 – Dados referentes às temperaturas ($^{\circ}\text{C}$) medidas a vários tempos (min) tomados na cavidade reacional dentro de um forno de micro-ondas operando a 800 W.

Ensaio	T / $^{\circ}\text{C}$	t / min					
		0	1	2	3	4	5
(1)		27,2	298,6	527,4	690,1	813,1	912,6
(2)		29,9	348,2	544,6	710,8	822,8	925,8
(3)		24,5	323,3	542,7	692,6	868,8	914,4
(4)		26,4	343,1	552,6	692,6	848,3	966,1
(5)		23,2	337,9	596,5	697,3	838,2	982,1
Média		26,2	330,2	552,8	696,7	838,2	940,2

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Com os valores apresentados na Tabela 4.2 foi possível obter uma curva que mostra a tendência de variação da temperatura no interior do forno em função do tempo de aquecimento. Os resultados apresentados na Figura 4.4, com baixos valores de desvio padrão em cada tempo, indicam que o forno de micro-ondas doméstico reproduz bem as taxas de aquecimento e que, portanto, pode ser utilizado com segurança para a reação em estado sólido a ser investigada.

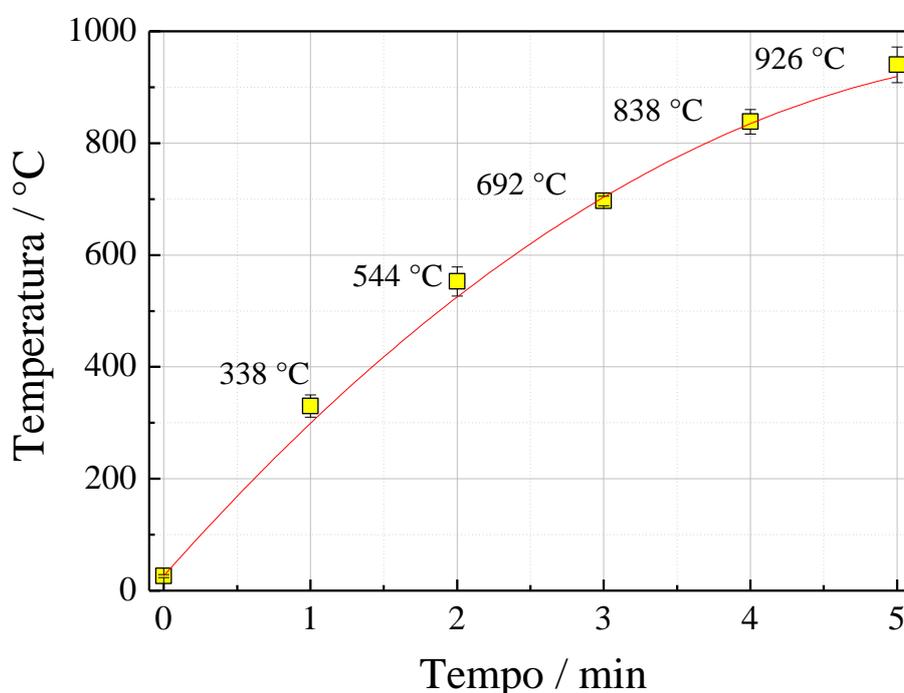


FIGURA 4.4 – Temperatura da cavidade reacional do micro-ondas (800 W) em função do tempo de reação.

Outras rotas de síntese foram propostas, tomando-se como inspiração a sistemática empregada nos trabalhos de JUGOVIC *et al.* (2009) e HIGUCHI *et al.* (2003). Nestes, propõe-se a síntese em estado sólido do LiFePO_4 com tamanho de partículas menores e mais homogêneas, realizada em combinação com outros métodos de reação tais como a ativação mecanoquímica

RESULTADOS E DISCUSSÃO

e a redução carbotermal. Com o método de ativação mecanoquímica ocorre a renovação contínua das superfícies de contato, proporcionando uma eficácia significativa em termos de homogeneidade e de tamanho de partículas (JUGOVIC *et al.*, 2009). Já na reação por redução carbotermal um material carbonáceo é adicionado aos precursores seguido por um tratamento térmico. Este processo torna o carbono um agente redutor que reveste as partículas reagentes (GUO *et al.*, 2009; BENINATI *et al.*, 2008; TOPRAKCI *et al.*, 2010; WANG, J. *et al.*, 2013), promovendo uma melhora na condutividade entre elas, diminuição em seu tamanho e em sua agregação, além de gerar um ambiente redutor (JUGOVIC *et al.*, 2009; BODOARDO *et al.*, 2009). Alguns materiais carbonáceos tais como glicose, sacarose, negro de acetileno e outros (KIM *et al.*, 2014; GIM *et al.*, 2014; WANG *et al.*, 2014), quando adicionados junto aos precursores durante a síntese, têm mostrado uma importância fundamental no desempenho eletroquímico do LiFePO_4 .

Tendo-se em vista estes trabalhos e sabendo que a coloração avermelhada é proveniente do Fe^{3+} que é indesejável, buscou-se algumas alternativas que tornasse o ambiente redutor sem a necessidade da utilização de gases inertes.

Inicialmente, adicionou-se grafite aos precursores, primeiramente por ser um material suscepto de micro-ondas, e também por possivelmente descartar a necessidade de um ambiente de calcinação inerte. A Tabela 4.3 apresenta a composição dos novos precursores contendo materiais carbonáceos, bem como o aspecto visual do produto obtido em cada caso.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

TABELA 4.3 – Parâmetros para a síntese em estado sólido do LiFePO_4 com diferentes precursores e condições, em forno de micro-ondas caseiro a vários tempos de reação.

Precursores	t / min				
	1	2	3	4	5
(8) $\text{Li}_2\text{CO}_3 + \text{C}_4\text{H}_6\text{FeO}_4 + \text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4 + \text{C}_{\text{graf}}$					
(9) $\text{LiOH} + \text{FePO}_4 + \text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 + \text{C}_{\text{fuligem}}$					
(10) $\text{LiOH} + \text{FePO}_4 + \text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 + \text{C}_{\text{graf}}$					

Com a rota 8, observa-se que a adição de apenas o grafite como fonte de carbono não foi suficiente para gerar um ambiente inerte capaz de conter a coloração avermelhada dos produtos formados, provavelmente oriunda da presença de Fe^{3+} , podendo comprometer a condutividade do material. A não formação do material de interesse através da rota 8 pôde ser comprovada através da submissão destes a ciclos voltamétricos, cujos perfis não apresentaram processos de oxidação e redução na faixa de potencial em estudo.

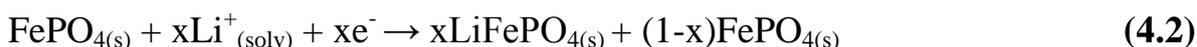
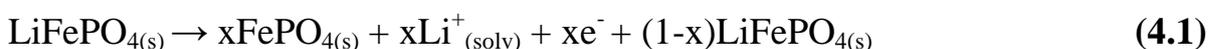
Dando continuidade à otimização da síntese em estado sólido com as informações obtidas nas rotas anteriores, foram propostas as rotas 9 e 10 com algumas modificações. Como indicado na Tabela 4.3, duas fontes de carbonos diferentes foram adicionadas aos precursores, sabendo-se que estas duas fontes apresentam temperaturas de degradação térmica diferentes. Considerando esta propriedade, pensou-se em um acoplamento de duas metodologias de síntese: a reação de redução carbotermal com um pré-tratamento térmico, seguida da

RESULTADOS E DISCUSSÃO

calcinação dos precursores através da reação em estado sólido assistida por micro-ondas.

Os materiais obtidos através das rotas 9 e 10, a tempos de síntese diferentes, foram caracterizados para verificar suas propriedades eletroquímicas. Testes preliminares do processo de intercalação e desintercalação dos íons Li^+ foram realizados através de voltametrias cíclicas obtidas a $0,5 \text{ mV s}^{-1}$. Com esses resultados foi possível concluir que apenas o material obtido através da rota 10 (aquecimento por micro-ondas caseiro) apresentou propriedades eletroativas. A Figura 4.5a,b mostra os perfis voltamétricos do material gerado pela rota 10 a vários tempos de calcinação em micro-ondas; os demais perfis não serão apresentados, já que não mostraram propriedades eletroativas de interesse.

Observa-se nos perfis voltamétricos da Figura 4.5a que, na região de $0,3 \text{ V}$ a $0,45 \text{ V vs. ECS}$, há a presença de um par de picos redox para as amostras obtidas a 1, 2 e 3 min de calcinação, mostrando que as mesmas possuem propriedades eletroativas. Os picos de oxidação e redução estão associados, respectivamente, aos processos de extração e de inserção de íons Li na estrutura da olivina LiFePO_4 , que encontram-se definidos pelas equações 4.1 e 4.2 (HU *et al.*, 2011).



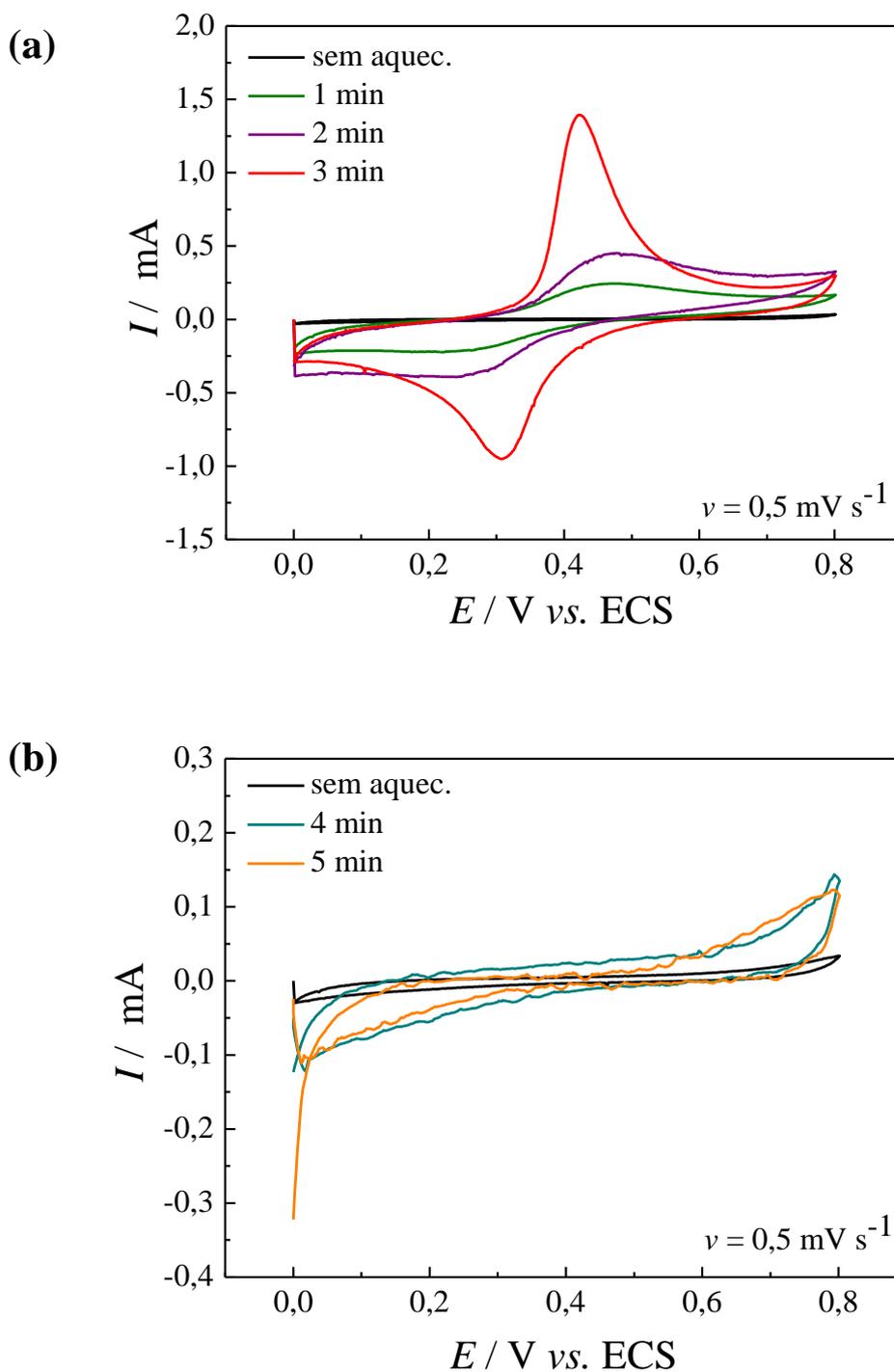


FIGURA 4.5 – Voltamogramas das amostras obtidas pela rota 10 a diferentes tempos de calcinação: (a) de 1 a 3 min e (b) 4 e 5 min, após 2 ciclos voltamétricos, a $0,5 \text{ mV/s}$ em solução de LiClO_4 1 mol L^{-1} em EC/DMC 1:1 V/V.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Observa-se nos voltamogramas da Figura 4.5a que os três materiais, sintetizados em tempos diferentes de 1 a 3 min, mostraram propriedades eletroativas. Entretanto, os picos de oxidação e redução para o material calcinado a 3 min, além de mais bem definidos e com capacidade de carga bastante superior, encontram-se num intervalo de potencial menor ($\Delta E_p \approx 60$ mV), indicando uma melhor reversibilidade do processo de inserção/extração de íons Li associado à oxidação e redução do par Fe^{2+}/Fe^{3+} (DROZD *et al.*, 2009).

Para os materiais calcinados a 4 e 5 min (Figura 4.5b) não se observa o par de picos redox característicos do $LiFePO_4$, mostrando um comportamento capacitivo. O excesso de carbono pode estar interferindo na rede cristalina da olivina e bloqueando alguns sítios, isolando áreas acessíveis do material eletroativo.

É importante ressaltar que esta mesma metodologia desenvolvida, isto é, acoplamento de um pré-tratamento térmico seguido de calcinação assistida por micro-ondas foi testada para as outras combinações de precursores mostradas nas rotas anteriores, porém, não seguem relatadas nesta tese por não apresentarem propriedades eletroativas tão promissoras quanto às dos materiais obtidos através da rota 10.

Portanto, analisando o conjunto de resultados apresentados até este momento, foi possível selecionar a rota 10 ($LiOH + FePO_4 + C_6H_{12}O_6 + C_{graf}$) como a mais promissora para a obtenção do produto $LiFePO_4$. A seguir, caracterizações térmicas, estruturais e morfológicas dos materiais obtidos a diferentes tempos de calcinação são apresentadas e discutidas comparando-as entre si.

4.1.2 – Caracterizações do material mais eletroativo

O conhecimento da temperatura do forno micro-ondas em relação ao tempo de radiação das micro-ondas, junto às diferentes temperaturas de degradação dos materiais precursores, incentivou o estudo do comportamento térmico dos materiais. A princípio, uma mistura dos precursores LiOH, FePO₄, glicose e grafite foi submetida à análise termogravimétrica (TGA), e em seguida à análise de calorimetria de varredura diferencial (DSC), com o intuito de investigar as possíveis reações químicas envolvidas em cada transformação com o aumento da temperatura, simulando um forno convencional (mufla). As curvas termogravimétricas e sua derivada (DTG) estão apresentadas na Figura 4.6.

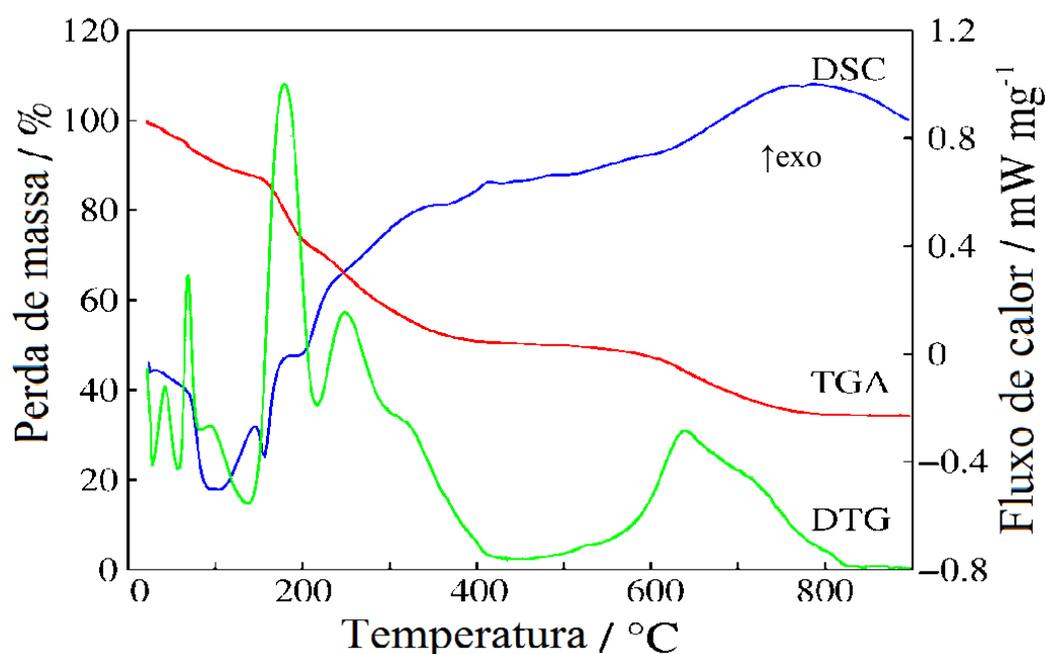


FIGURA 4.6 – Curvas de TGA-DTG (---)(---) e DSC (---) para análises termogravimétricas dos precursores: FePO₄, LiOH, glicose e grafite, com taxa de aquecimento de 10 °C min⁻¹, em atmosfera de N₂.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Através das curvas de TGA–DTG apresentadas pode-se notar que há quatro regiões com perdas de massa significativas. A primeira perda de massa (~11,8%) ocorre entre 25 a 150 °C, que está associada às transformações endotérmicas mostradas no respectivo intervalo de temperatura da curva DSC. Estas transformações podem estar relacionadas à desidratação dos precursores (HE *et al.*, 2013), de acordo com as equações 4.3 a 4.5.



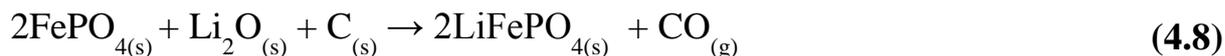
Uma segunda perda de massa contínua (~17,1%) ocorre entre 150 a 200 °C e corresponde ao segundo pico de reações endotérmicas, relacionado à decomposição da glicose (BAGHERI *et al.*, 2011), segundo a equação 4.6. Além disso, na região entre 220 a 420 °C encontra-se a terceira perda de massa (~20,5%) com picos endotérmicos decorrente da decomposição do LiOH (FUJITA *et al.*, 1997), conforme ilustrado pela equação 4.7.



Na região entre 450 e 810 °C foi observada a quarta perda de massa (~16,1%), que pode ser relacionada à reação de formação do LiFePO₄ com liberação de CO gasoso (BARKER *et al.*, 2003), de acordo com a equação 4.8.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Este processo é exotérmico, como mostra a curva de DSC. Nota-se que a reação acontece próxima a 650-700 °C, o que corresponde à temperatura de formação deste material reportada na literatura (BIENDICHO *et al.*, 2012; GAUTHIER *et al.*, 2010; LIU *et al.*, 2008).



Neste trabalho, como relatado anteriormente, o LiFePO_4 foi sintetizado em duas etapas distintas de aquecimento. Na primeira etapa fez-se o pré-tratamento térmico, a 200 °C durante 3 h em estufa a vácuo, dos materiais precursores FePO_4 , LiOH , glicose e grafite depois de serem misturados mecanicamente. Nesta etapa ocorre a redução carbotermal como ilustrado no esquema da Figura 3.3. Esta reação é decorrente da decomposição da glicose próxima a 200 °C, o que corrobora as curvas obtidas de TGA-DTG e DSC (Figura 4.6), podendo gerar um ambiente redutor. Este processo leva à formação de um material estável, dispensando a utilização de gases inertes durante a síntese (BENINATI *et al.*, 2008).

Na Figura 4.7 estão mostrados os difratogramas de raios X da mistura dos precursores e da amostra obtida após o pré-tratamento térmico.

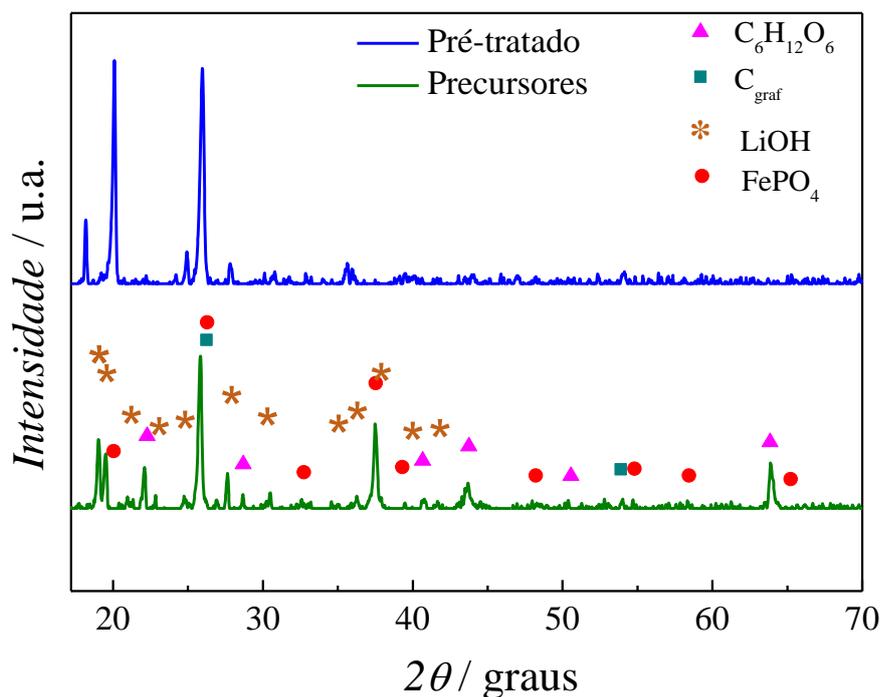


FIGURA 4.7 – Difratoformas de raios X dos materiais precursores e da mistura após pré-tratamento térmico por 3 h.

Analisando os difratogramas, foi possível verificar que ocorre uma mudança significativa na estrutura do material somente com o pré-tratamento térmico dos precursores. Ainda, comparando os dois perfis dos difratogramas observa-se que os principais picos característicos do grafite (JCPDS 24-1964), FePO₄ (JCPDS 50-1635) e LiOH (JCPDS 24-619) se mantêm, porém picos relacionados à presença de glicose (JCPDS 24-1964) não são encontrados após o pré-tratamento.

Com relação à segunda etapa da síntese, a influência do tempo de calcinação em micro-ondas para a obtenção de LiFePO₄ e suas correspondentes estruturas foram também investigadas por difratometria de raios X. A Figura 4.8 ilustra os difratogramas de raios X para cada amostra calcinada entre 1 a 5 min,

RESULTADOS E DISCUSSÃO

mostrando que sínteses com tempos diferentes geram produtos com estruturas diferentes.

Os difratogramas dos produtos obtidos a 1 e 2 min de calcinação apresentam picos relacionados à presença de alguns dos materiais precursores, tais como FePO_4 (JCPDS 50-1635) e grafite (JCPDS 74-2330). Encontram-se também picos que indicam a formação de LiFeO_2 e Fe_3O_4 e outros contaminantes. Com o aumento do tempo de calcinação é possível observar a formação do LiFePO_4 . Outras fases são também encontradas na estrutura, provavelmente oriundas da degradação de alguns dos materiais e possível formação de outros subprodutos, podendo interferir negativamente nas propriedades eletroativas como observado nos voltamogramas da Figura 4.5a.

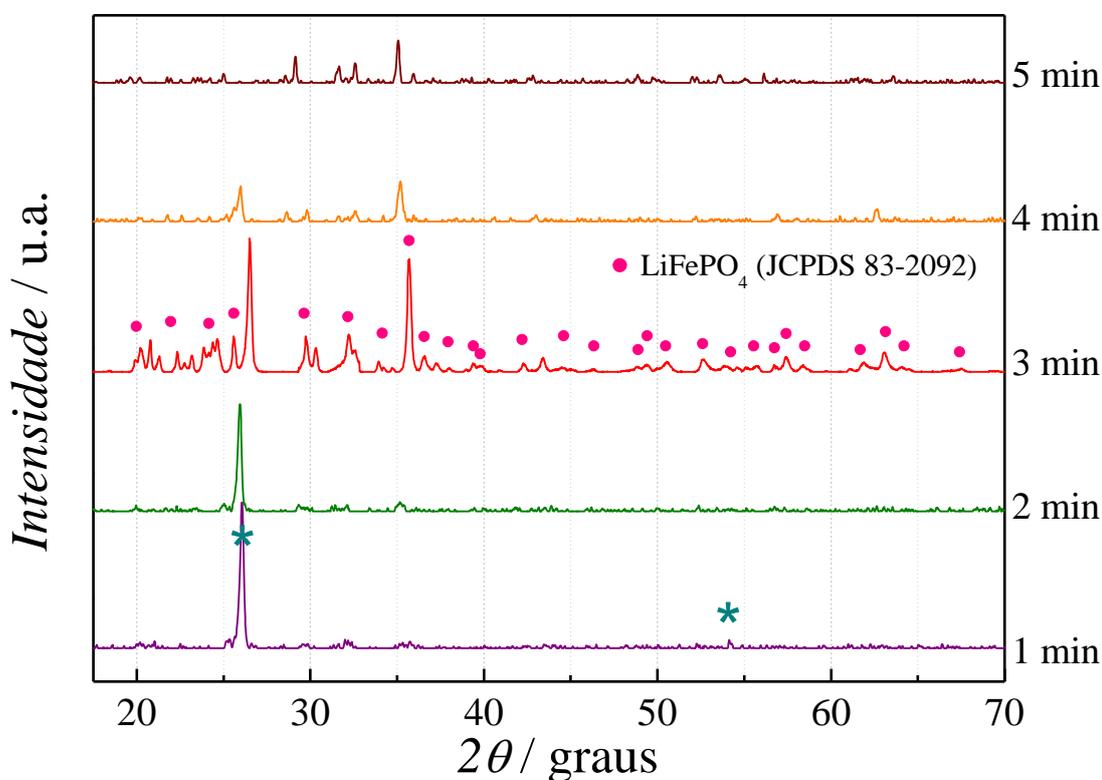


FIGURA 4.8 – Difratogramas de raios X das amostras de LiFePO_4 obtidas a tempos diferentes de calcinação em micro-ondas.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Observa-se que o material obtido a 3 min apresenta intensidade relativa dos picos condizentes ao padrão cristalográfico JCPDS 83-2092 do LiFePO_4 e o pico originado por grafite a 26° (TAKAHASHI *et al.*, 2001 e KUWAHARA *et al.*, 2008), o que já era esperado tendo-se em vista as curvas de TGA-DTG e DSC da Figura 4.6, onde o LiFePO_4 começa a ser formado somente a temperaturas maiores de 650°C . Aqui chama-se a atenção ao fato que, após 3 min de irradiação, a temperatura na cavidade reacional do micro-ondas é de aproximadamente 700°C (Figura 4.4), gerando-se as melhores condições para a síntese em estado sólido da olivina. Alguns picos cristalográficos não foram indexados, e são possivelmente oriundos da contaminação do material com a formação de $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ e Fe_2P (LU *et al.*, 2009; WANG, L. *et al.*, 2013).

O difratograma do material produzido a 4 min de irradiação mostra o desaparecimento dos picos característicos do LiFePO_4 e de outras fases, mantendo alguns picos característicos do grafite. O mesmo é observado no difratograma para o material obtido a 5 min, porém ocorre o desaparecimento dos picos do grafite e a formação de outras fases (como Li_3PO_4 e Fe_2O_3), mostrando que nesta temperatura ($\sim 900^\circ\text{C}$) alguns materiais se decompõem formando outros.

Visando uma investigação complementar da estrutura dos materiais obtidos, realizou-se também a caracterização por espectroscopia de infravermelho (FTIR), cujos resultados são mostrados na Figura 4.9.

Analisando os espectros de infravermelho da Figura 4.9, observa-se que todos os materiais possuem modos vibracionais semelhantes. Segundo FU *et al.* (2011), as bandas em 1136 , 1074 e 965 cm^{-1} são características do estiramento simétrico (ν_1) e assimétrico (ν_3) da ligação P-O do íon PO_4^{3-} , já as bandas na região de 634 e 643 cm^{-1} são provenientes do desdobramento (ν_4) da

RESULTADOS E DISCUSSÃO

ligação P-O-P do íon PO_4^{3-} . Observa-se também que as bandas em 550, 495, 463 cm^{-1} foram encontradas somente nos materiais obtidos a partir de 2 min de calcinação, e são atribuídas à movimentação dos íons lítio no interior da estrutura (FU *et al.*, 2011). Considerando todas as bandas características (marcadas na Figura 4.9) dos grupos funcionais que constituem a estrutura do LiFePO_4 , observa-se que somente o material calcinado a 3 min apresenta estas bandas. Nos espectros dos materiais obtidos a 4 e 5 min de calcinação ocorrem algumas sobreposições de bandas, o que indicaria a formação de outras fases, consistentemente com os achados por outros métodos de análise (TGA e DRX).

Os aspectos morfológicos e o tamanho médio de partículas dos materiais foram analisados por microscopia eletrônica de varredura (MEV). As imagens produzidas através da varredura do feixe de elétrons na superfície dos precursores, antes e após tratamento térmico a 200 °C, estão apresentadas na Figura 4.10.

Para a mistura dos precursores pôde-se observar aglomerados das partículas em várias regiões. Observando estas regiões com maior ampliação (Figura 4.10b) nota-se que estes aglomerados são formados por partículas menores de morfologia globular, porém não foi possível observar as placas de grafite presentes nos precursores, o que mostra a eficiência da maceração dos materiais antes de submetidos ao tratamento térmico.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

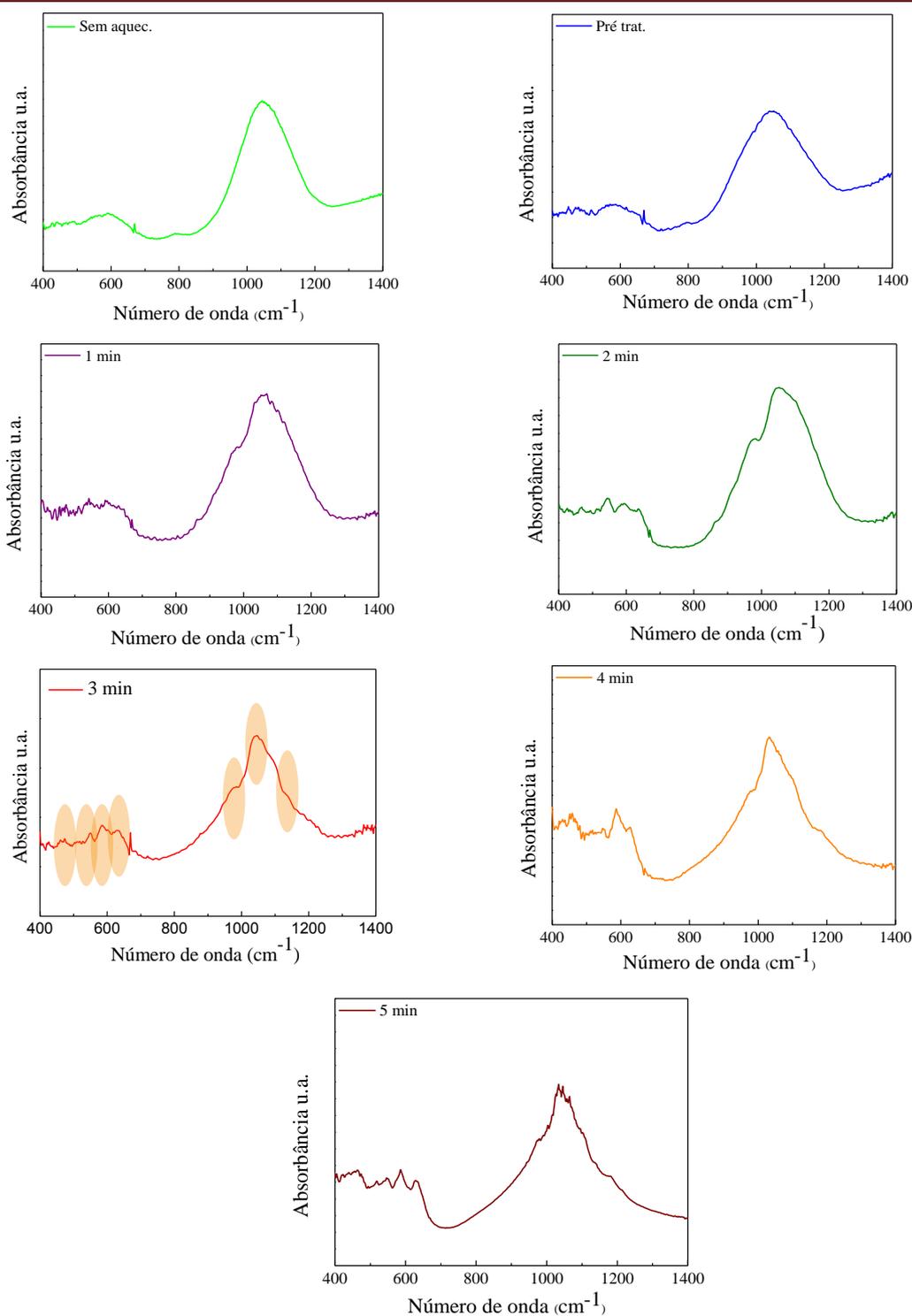


FIGURA 4.9 – Espectros de FTIR dos precursores sem pré-tratamento térmico e com pré-tratamento térmico por 3 h, e dos materiais calcinados em micro-ondas a tempos diferentes.

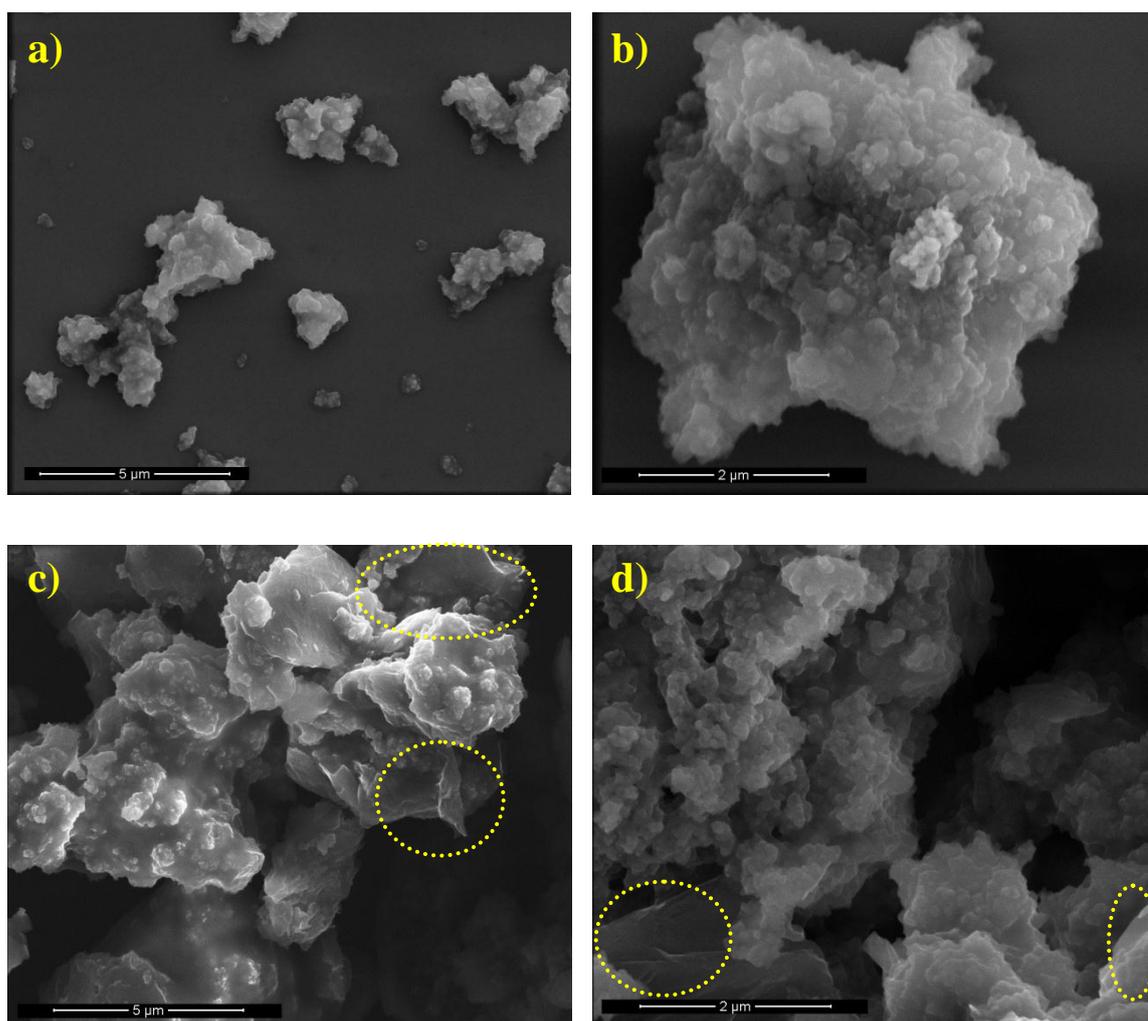


FIGURA 4.10 – Micrografias de MEV para os precursores (a, b) sem pré-tratamento e (c, d) com pré-tratamento térmico.

Comparando as imagens obtidas dos precursores com as do material pré-tratado termicamente (Figura 4.10c,d), observam-se regiões com placas de grafite expostas (em destaque) mostrando que transformações no material já ocorrem a 200 °C, como fora previsto com a análise das curvas de TGA-DTG e DSC e das caracterizações estruturais.

Por outro lado, a Figura 4.11 mostra as imagens obtidas por MEV dos produtos gerados a diferentes tempos de calcinação em micro-ondas. A

RESULTADOS E DISCUSSÃO

indicação mais contundente é uma diferença na uniformidade morfológica e no tamanho médio das partículas entre os produtos obtidos a diferentes tempos de reação. Conforme esperado, observa-se um crescimento preferencial do produto na superfície das placas de grafites por ser este um susceptor de micro-ondas, capaz de atingir de forma rápida e uniforme a temperatura necessária para se obter o LiFePO_4 .

As micrografias a e b da Figura 11 mostram o material obtido a 1 min de calcinação, e indicam a formação de um novo material que leva a uma alteração na morfologia dos precursores, porém apresentam várias regiões com aglomerados de partículas menores parecidas com as observadas nas micrografias do material somente pré-tratado. Isto pode estar relacionado à temperatura da cavidade do forno de micro-ondas após 1 min de irradiação (aproximadamente $350\text{ }^\circ\text{C}$), a qual não é suficiente para a reação de estado sólido com formação de LiFePO_4 .

Nas micrografias c e d (2 min de calcinação) nota-se o mesmo comportamento de crescimento das partículas ocorrendo preferencialmente na superfície do grafite, porém observam-se regiões com partículas de morfologia mais definida, homogênea e menos aglomerada.

Já para o material obtido a 3 min de calcinação, observam-se nas micrografias (Figura 4.11e,f) partículas de morfologia globular, homogênea e de superfície lisa, além de poucas regiões com aglomerados de pequenas partículas. Constatou-se também que o crescimento do material ocorre preferencialmente na superfície do grafite, chegando a revesti-lo totalmente. Similar morfologia foi observada por HIGUCHI *et al.* (2003) e GUO *et al.* (2009), quando relataram a produção de LiFePO_4 via síntese em estado sólido assistida por micro-ondas.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

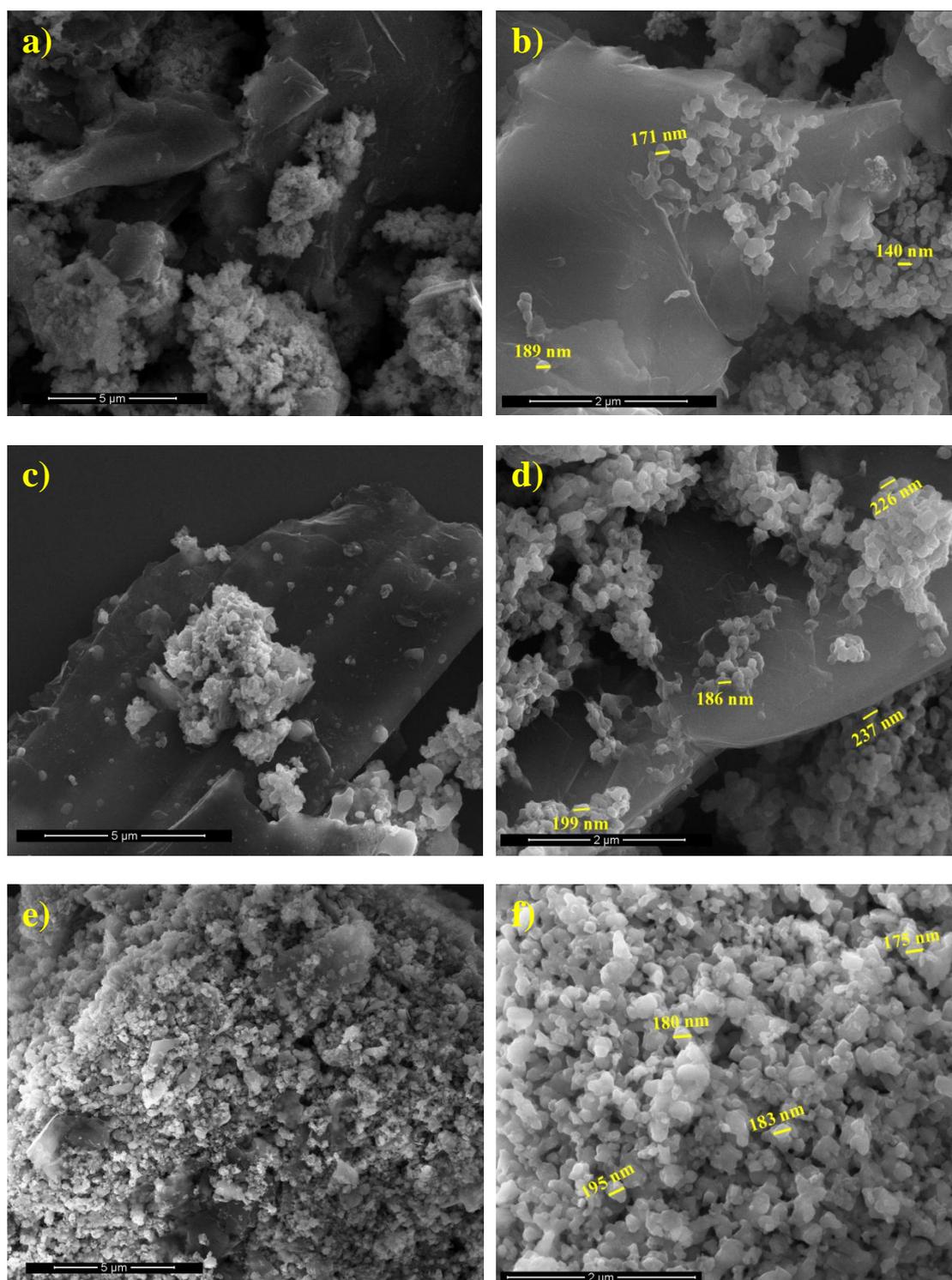


FIGURA 4.11 – Micrografias de MEV para os produtos obtidos em (a, b) 1, (c, d) 2, e (e, f) 3 min de calcinação em micro-ondas.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A morfologia dos materiais obtidos a tempos maiores de calcinação (4 e 5 min) também foi investigada através de MEV, cujas imagens estão apresentadas pela Figura 4.12.

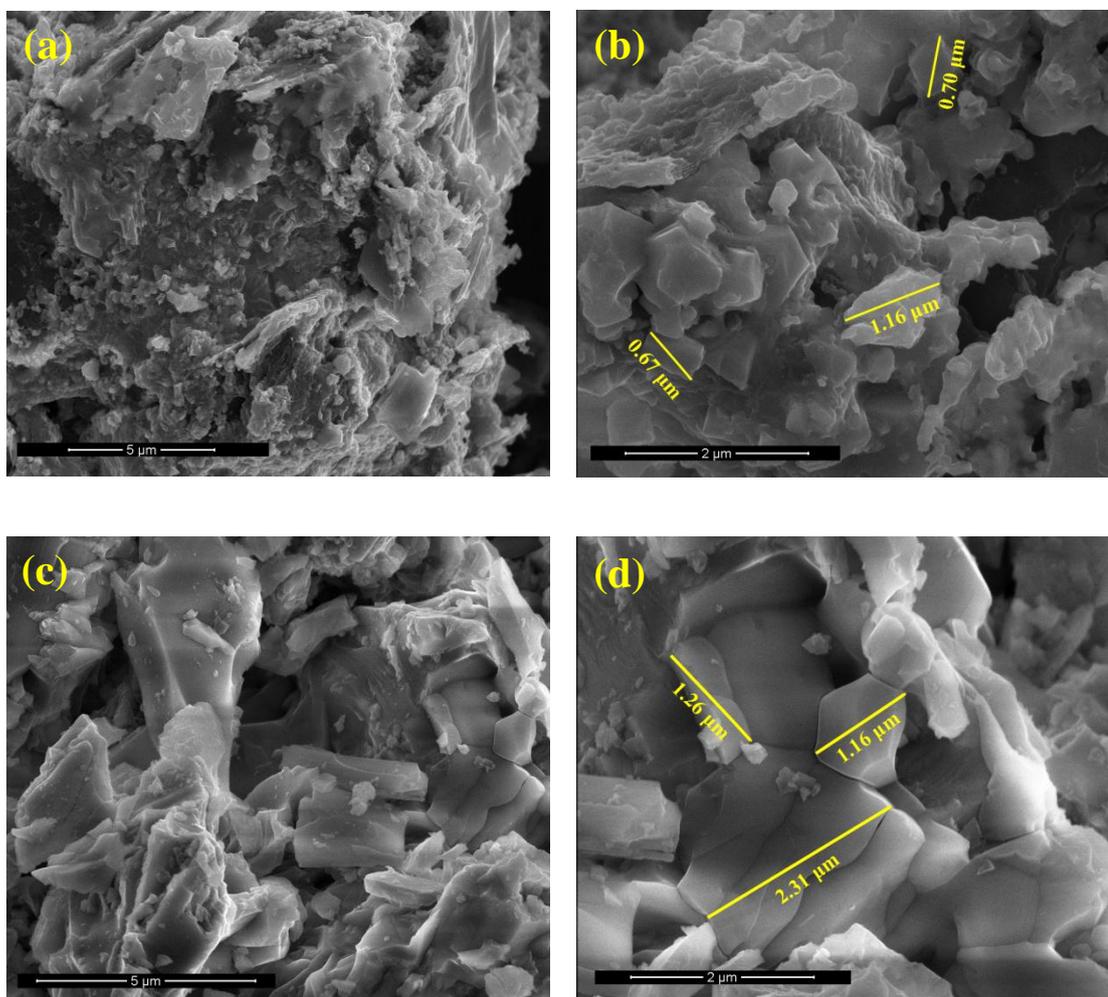


FIGURA 4.12 – Micrografias de MEV para os produtos obtidos em (a, b) 4 e (c, d) 5 min de calcinação em micro-ondas.

Através das micrografias mostradas na Figura 4.12a,b nota-se que para o material calcinado em 4 min ocorre uma alteração na morfologia, que pode ser explicada por um processo de sinterização decorrente do tempo de irradiação e, conseqüentemente, do aumento excessivo da temperatura (Fig. 4.4). O mesmo efeito morfológico foi observado para o material calcinado em 5 min

RESULTADOS E DISCUSSÃO

(Figura 4.12c,d), porém com formação de partículas ainda maiores, o que reforça a premissa de sinterização com o aumento da temperatura e contribui também para o comportamento capacitivo como observado nos voltamogramas da Figura 4.5b.

Para melhores informações sobre o tamanho das partículas obtidas, análises das micrografias de MEV (vide Figuras 4.11 e 4.12) foram realizadas com auxílio do *software* Image J, o que tornou possível a contagem da quantidade (f) e medição do tamanho (d) das partículas, visualizados na Figura 4.13a,b. O número de partículas consideradas na contagem, para cada tempo de calcinação, foi de 100. A contagem foi feita com cinco micrografias diferentes do mesmo material para garantir maior confiabilidade dos resultados.

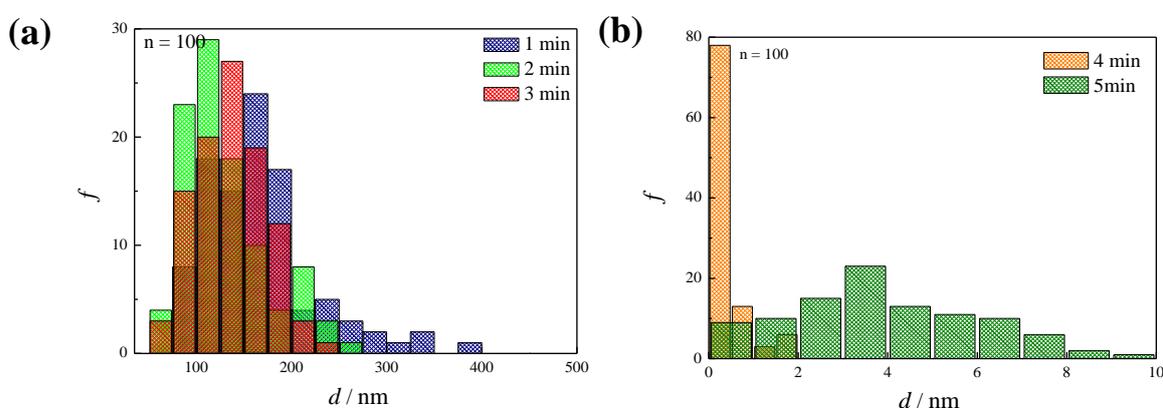


FIGURA 4.13 – Distribuição de tamanho de partícula para (a) 1, 2 e 3 min, e (b) 4 e 5 min de calcinação em micro-ondas.

A distribuição do tamanho das partículas obtidas para os materiais calcinados no intervalo de 1 a 3 minutos está apresentada na Figura 4.13a. Nota-se tamanhos de partícula em escala nanométrica, sendo que para o material obtido a 1 min de calcinação os tamanhos das partículas são menos uniformes e

RESULTADOS E DISCUSSÃO

maiores, variando de 150 a 400 nm. Por outro lado, observa-se que para os materiais obtidos a 2 e 3 min de calcinação a maior fração das partículas está na ordem de 100 a 150 nm, indicando uma grande uniformidade no tamanho das partículas e também elevada área superficial, sendo estas características de grande interesse eletroquímico. Já a Figura 4.13b mostra que, para os produtos obtidos a 4 e 5 min de calcinação, o tamanho das partículas encontra-se na ordem de micrômetros, indicando uma menor área superficial com a sinterização do material.

Considerando todas as informações prévias, o produto obtido a 3 min de calcinação por micro-ondas foi o que apresentou estrutura e propriedades características do LiFePO_4 , destacando-se dentre os demais como candidato aos testes eletroquímicos como catodo em baterias de íons lítio. Logo, com intuito de uma investigação mais aprofundada, outras caracterizações foram realizadas com este material e serão apresentadas a seguir.

Analisando uma nova micrografia de MEV do produto obtido a 3 min (Figura 4.14a), e sabendo que para o LiFePO_4 a distribuição do carbono também afeta sua performance eletroquímica, foram realizados mapeamentos da distribuição dos elementos Fe, P, O e C (Figura 4.14b-e). As imagens geradas com este mapeamento confirmam a uniformidade da distribuição destes elementos por todo o material. Além disso, observa-se que o carbono apresenta regiões expostas (em destaque) mostrando que o crescimento do material ocorre predominantemente em sua superfície, porém de maneira não uniforme.

Ainda analisando a mesma região da micrografia apresentada na Figura 4.14a, como complemento gerou-se um espectro de energia dispersiva (EDS), apresentado na Figura 4.14f, onde são mostrados os picos característicos desses elementos (C, Fe, P e O). Observa-se a obtenção de um material com algumas impurezas, uma vez que outros picos (não identificados) aparecem no

RESULTADOS E DISCUSSÃO

respectivo espectro e que essas medidas foram realizadas em diferentes regiões do material. Impurezas foram também encontradas no material sintetizado por GAUTHIER *et al.* (2010).

Como caracterização complementar do material sintetizado, outra análise microestrutural e morfológica foi realizada através da microscopia eletrônica de transmissão (MET). Na Figura 4.15 são mostradas as imagens obtidas em campo claro e em campo escuro, junto aos padrões de difração de duas regiões distintas. Observam-se regiões de maior concentração de carbono, o que pode estar relacionado com o processo de redução carbotermal durante o pré-tratamento térmico dos precursores antes da calcinação em micro-ondas. Nas imagens a e b da Figura 4.15 evidenciam-se camadas de carbono com espessuras de aproximadamente 12 nm (em destaque). A presença de carbono encontrado ao redor das partículas foi também comprovada através do padrão de difração de elétrons desta região específica (vide Figura 4.15e).

RESULTADOS E DISCUSSÃO

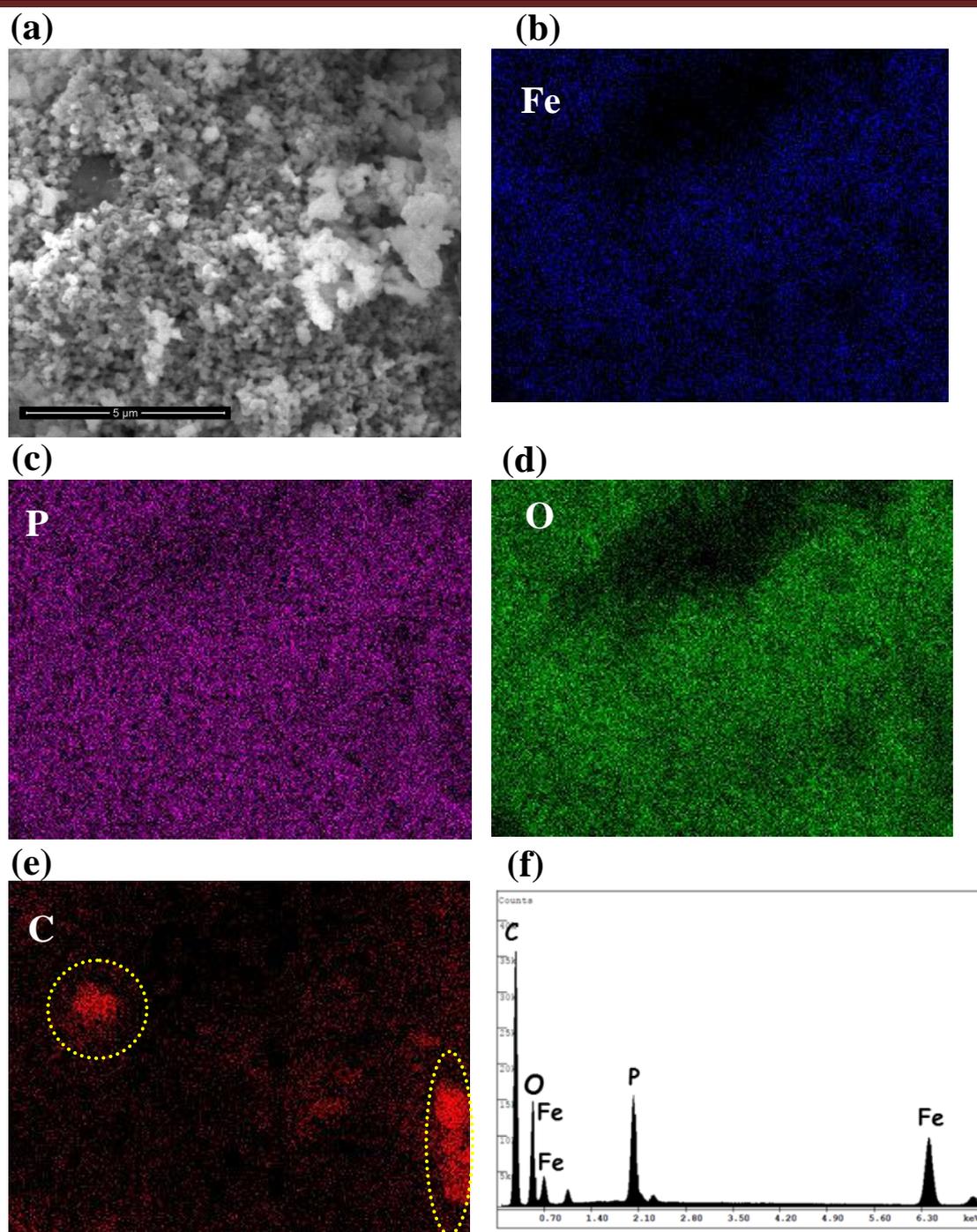


FIGURA 4.14 – (a) micrografia de MEV; (b, c, d, e) mapeamento dos respectivos elementos; e (f) espectro de EDS do LiFePO_4 obtido a 3 min de calcinação por micro-ondas.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

O padrão luminoso observado na Figura 4.15e é formado por anéis concêntricos devido ao fato do feixe de elétrons incidente sobre a amostra ser circular. Estes anéis concêntricos foram relacionados à presença de um material cristalino, onde as distâncias interplanares das camadas de grafites são responsáveis pelos dois anéis mais internos de difração, medindo $d_1 = 2,10$ e $d_2 = 1,49$ Å, respectivamente. Estes valores são próximos ao esperado para o comprimento da ligação C-C das camadas de grafite (LARRUDÉ, 2007).

Ainda analisando as imagens da Figura 4.15, observa-se também regiões de aglomerados mesmo após 3 minutos de calcinação por micro-ondas, formados por partículas menores que variam de 10 a 50 nm. Analisando o padrão de difração de elétrons desta região, observa-se um perfil de difração característico de um material policristalino (Figura 4.15f), o que pode estar relacionado com as impurezas formadas por outras fases.

Estas duas regiões destacadas do material aglomerado junto à camada de grafite também foram analisadas por EDS, cujos resultados encontram-se na Figura 4.16.

A primeira região analisada foi a de aglomerados com partículas menores (vide Figura 4.16 a,b), que mostrou ter em sua estrutura Fe, P e O. Porém, observam-se também os elementos Na e Cu, os quais provavelmente estejam relacionados, respectivamente, à manipulação da amostra e ao porta amostra utilizado para a análise de TEM. Nota-se que C está presente no material, mas não em grandes quantidades. As regiões com probabilidade de maior concentração de C também foram analisadas por EDS e seguem apresentadas na Figura 4.17.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

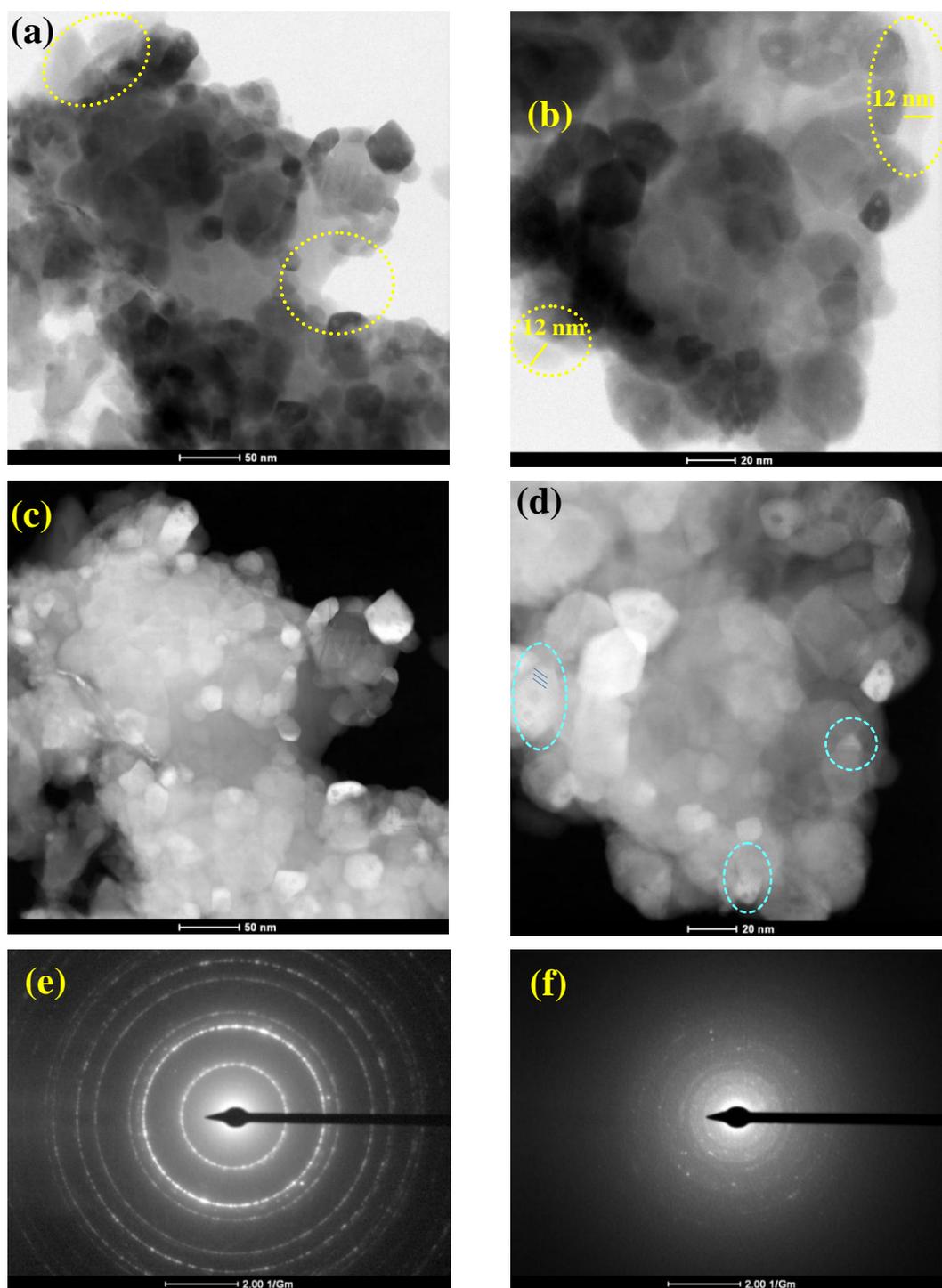


FIGURA 4.15 – Micrografias de MET para (a, b) campo claro, (c, d) campo escuro, e (e, f) padrões de difração de elétrons do LiFePO₄ obtido; (---) regiões com camada de carbono (---) regiões de estruturas com planos cristalinos.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

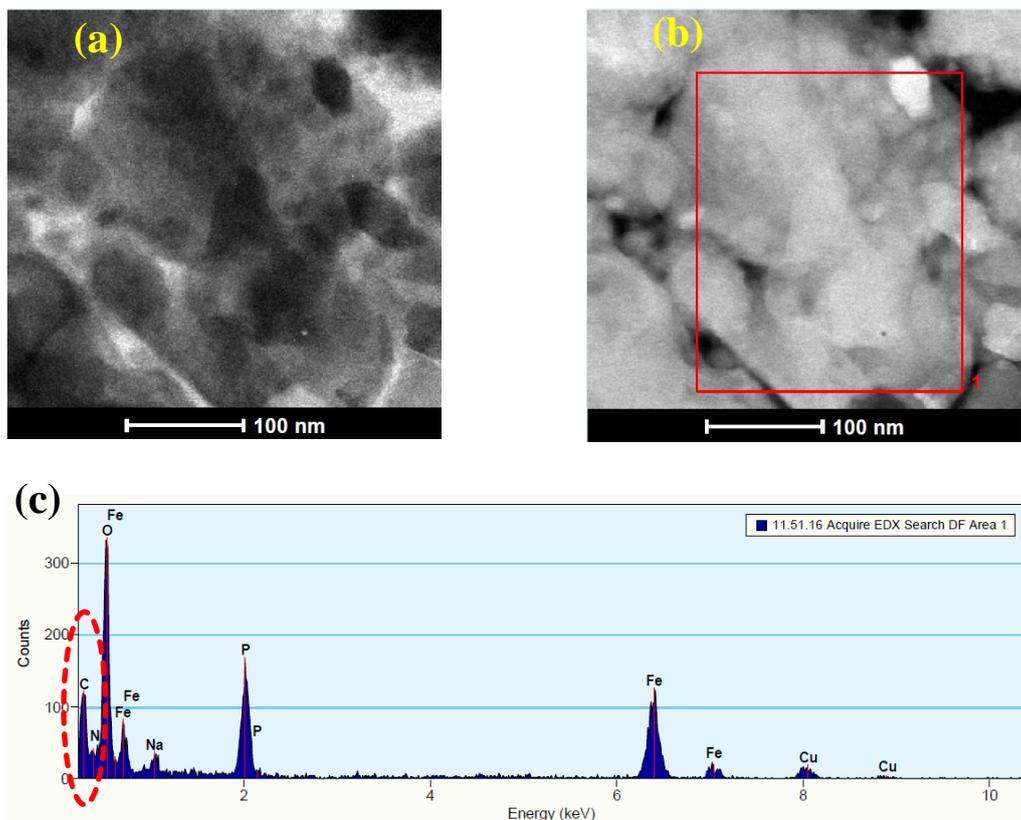


FIGURA 4.16 – (a, b) imagens de MET na região de aglomerados, e (c) espectro de EDS, para LiFePO_4 calcinado a 3 min em micro-ondas.

Comparando os espectros de EDS obtidos da região que envolve as partículas (Figuras 4.16c e 4.17c), fica claro o aumento da quantidade de carbono perante aos outros elementos compostos pelo material sintetizado. Este resultado confirma a eficiência durante o processo de redução carbotermal do pré-tratamento realizado nesta proposta de metodologia (vide mais detalhes nos itens 3.1 e 4.1).

RESULTADOS E DISCUSSÃO

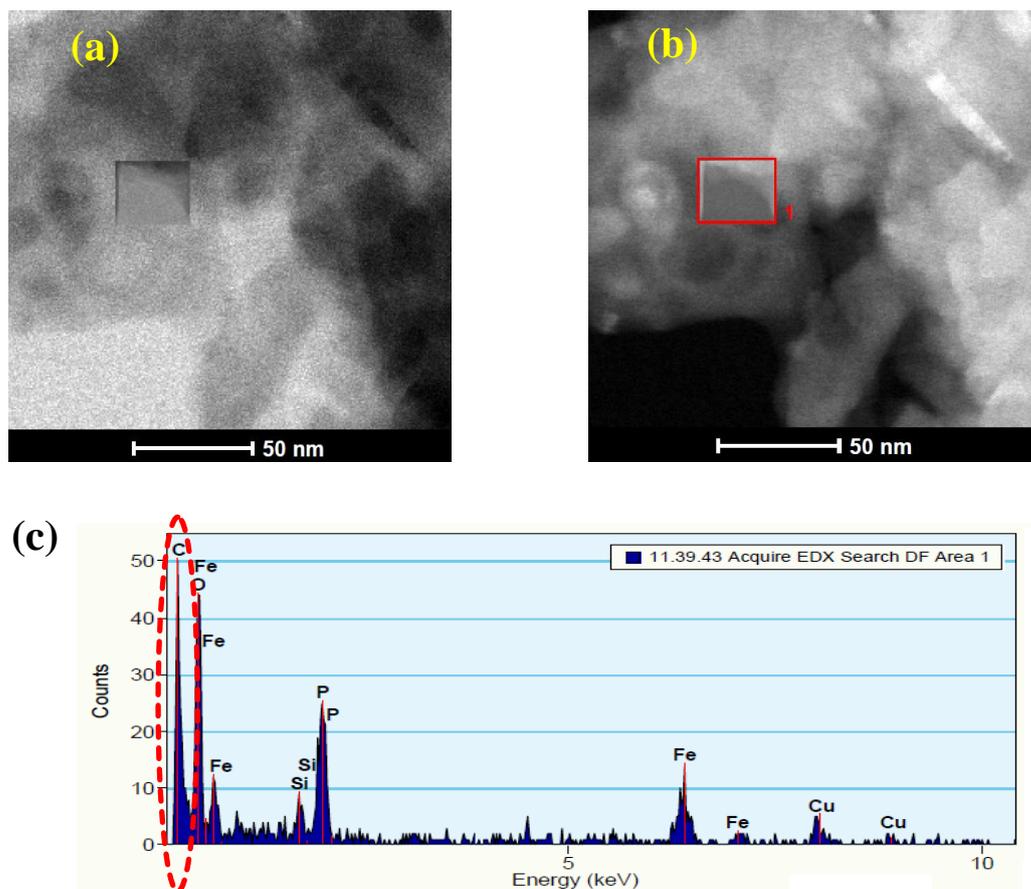


FIGURA 4.17 – (a, b) imagens de MET nas regiões com camadas de carbono, e (c) espectro de EDS, para LiFePO_4 calcinado a 3 min em micro-ondas.

Com as informações morfológicas e estruturais do LiFePO_4 obtido, o conhecimento da área superficial deste material foi de suma importância. A análise de área de superfície por isotermas de Brunauer, Emmett e Teller (BET) foi realizada, permitindo a medição da área superficial específica (S_{BET}) e o volume dos poros da amostra com melhor propriedade eletroativa. A medida foi realizada a partir da adsorção de nitrogênio (N_2) pela amostra a 77 K.

Para o material investigado, a área superficial obtida foi de $S_{\text{BET}} = 19,50 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, sendo significativamente maior se comparada a outros dados

RESULTADOS E DISCUSSÃO

encontrados na literatura: $16 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ (BENINATI *et al.*, 2008) e $7,71 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ (YIM *et al.*, 2012) para materiais preparados, respectivamente, pelos métodos de síntese em estado sólido assistida por micro-ondas e de síntese solvotermal. Segundo YIM *et al.* (2012), a quantidade de carbono ainda presente no material pode afetar grandemente a área superficial do LiFePO_4 , ou seja, quanto maior a quantidade de carbono menor sua área superficial, podendo inclusive interferir na rede cristalina da olivina, bloqueando alguns caminhos e isolando grandes áreas superficiais que seriam acessíveis do material eletroativo.

Considerando que o objetivo do nosso trabalho foi sintetizar um material que pudesse ser testado como catodo em baterias de íons lítio, caracterizações eletroquímicas específicas e mais detalhadas foram realizadas para o LiFePO_4 de melhores propriedades, isto é, aquele produzido a 3 min de calcinação em micro-ondas, e são mostradas a seguir.

4.1.3 – Caracterizações eletroquímicas do LiFePO_4 sintetizado

Procurando investigar a estabilidade eletroquímica do LiFePO_4 , vários ciclos sucessivos de oxidação e redução foram analisados por voltametria cíclica, cujos resultados encontram-se na Figura 4.18. Com base nos perfis voltamétricos com o decorrer da ciclagem observa-se que, até o décimo ciclo, ocorrem diminuições de corrente e deslocamento para menores valores de potencial dos picos redox. Isto pode estar relacionado tanto a acomodações estruturais como a perda de área ativa do LiFePO_4 . Após o décimo ciclo os perfis apresentados mostram uma tendência à estabilidade.

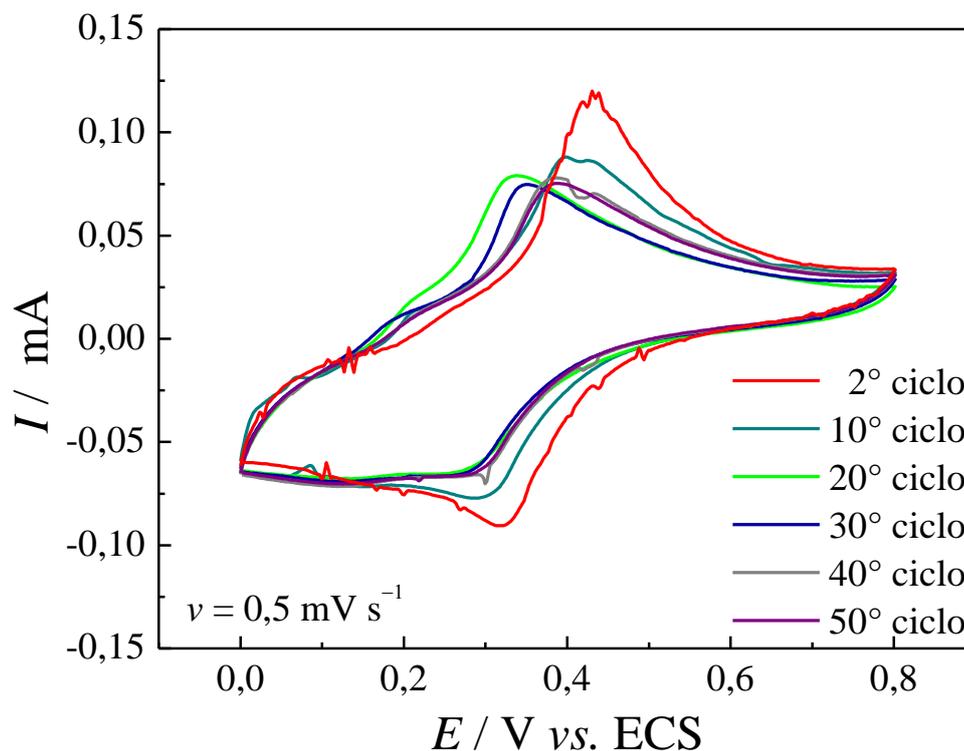


FIGURA 4.18 – Perfis voltamétricos sucessivos do LiFePO₄ calcinado a 3 min em micro-ondas, a $0,5 \text{ mV s}^{-1}$ em solução de LiClO₄ 1 mol L^{-1} em EC/DMC 1:1 V/V.

Este processo de estabilidade pode ser relacionado com o processo de litiação descrito por PADHI *et al.* (1997), que ocorre entre as fases LiFePO₄ e FePO₄ (vide desenho esquemático na Figura 4.19). Isto ocorre até a superfície do FePO₄ ser tão pequena (conhecida como superfície crítica) que o transporte de íons lítio não é mais possível, ocorrendo então a queda de corrente. Porém, este processo é reversível e o material pode ser deslitiado através da redução da densidade de corrente emitida pela célula.

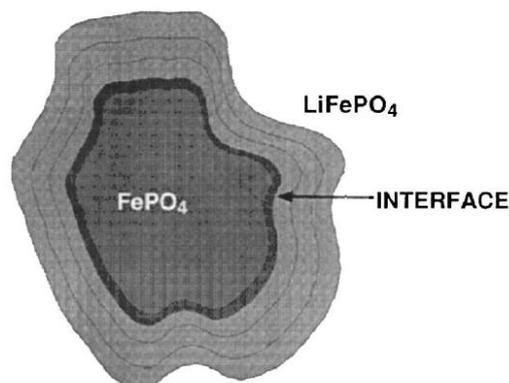


FIGURA 4.19 – Representação adaptada esquemática do movimento interfacial entre LiFePO_4 e FePO_4 durante o processo de inserção de íons lítio (PADHI *et al.*, 1997).

Analisando a cor do LiFePO_4 obtido, observa-se que o material é predominantemente cinza, porém com resquícios de marrom tijolo, provavelmente pelo fato de haver as duas fases, o LiFePO_4 (cinza) junto com FePO_4 (marrom tijolo), cabendo então a justificativa mostrada por PADHI *et al.* (1997). Isto levou a um interesse na análise do processo de difusão dos íons lítio em LiFePO_4 . Assim, voltametrias cíclicas a diferentes velocidades de varredura foram analisadas, cujos perfis voltamétricos estão apresentados na Figura 4.20.

Valores de correntes de pico anódico (I_{pa}) e catódico (I_{pc}) e de potenciais de pico anódico (E_{pa}) e catódico (E_{pc}) para cada velocidade de varredura foram obtidos desses voltamogramas e são mostrados na Tabela 4.4.

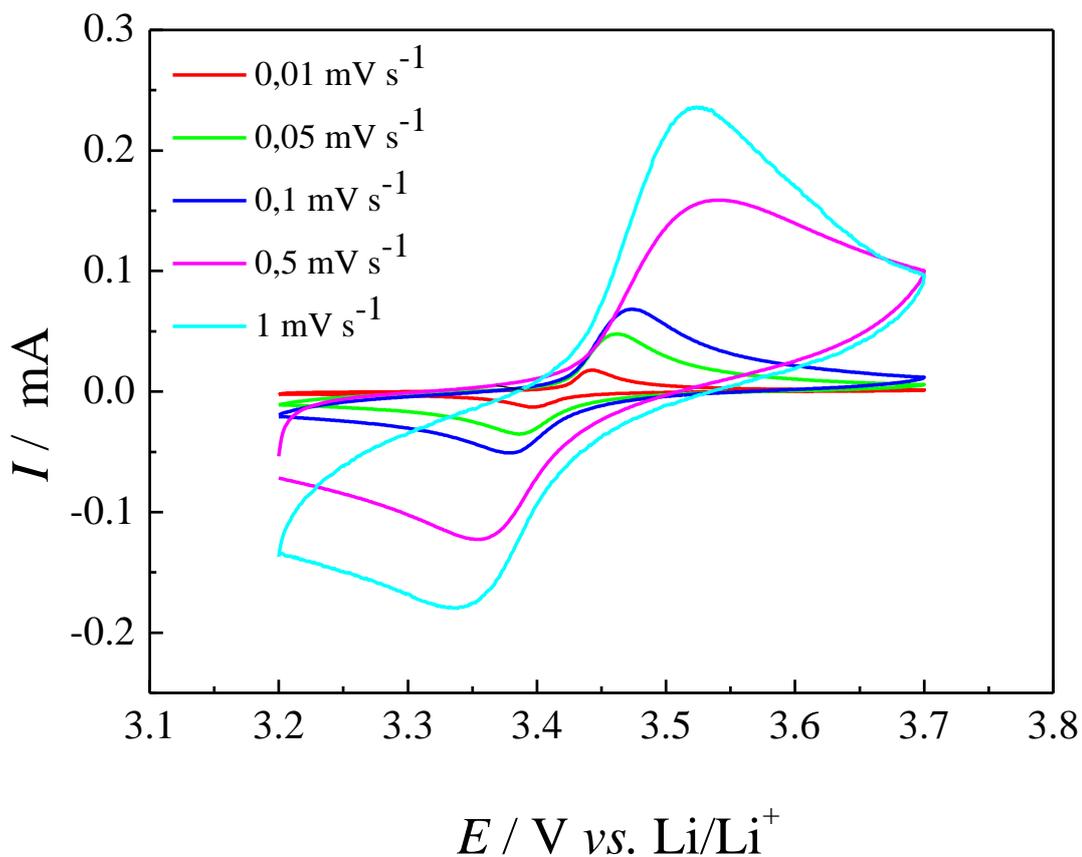


FIGURA 4.20 – Voltamogramas do LiFePO_4 a diferentes velocidades de varredura, em solução de LiClO_4 1 mol L^{-1} em EC/DMC 1:1 V/V.

TABELA 4.4 – Dados voltamétricos obtidos da Fig. 4.20 para o LiFePO_4 .

$\nu / \text{mV s}^{-1}$	$I_{\text{pa}} / \text{mA}$	$-I_{\text{pc}} / \text{mA}$	$ I_{\text{pa}} / I_{\text{pc}} $	E_{pa} / V	E_{pc} / V
0,01	0,02	0,02	1,0	3,44	3,40
0,05	0,05	0,04	1,2	3,46	3,39
0,1	0,07	0,06	1,2	3,47	3,38
0,5	0,16	0,16	1,0	3,52	3,36
1	0,24	0,23	1,0	3,52	3,34

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Fazendo-se uma análise dos dados da Tabela 4.4 é possível observar indícios que confirmam a hipótese do processo de intercalação dos íons lítios ser reversível. Primeiramente, observa-se que o módulo da razão entre as correntes dos picos anódico e catódico é independente da velocidade de varredura (v), ou seja, de aproximadamente 1,0. Em segundo lugar, os valores de $\Delta E_p = E_{pa} - E_{pc}$ para as duas velocidades menores são de 40 e 70 mV, o que também reforça a indicação de um processo reversível, isto é, $\Delta E_p \approx 60$ mV, nestas condições.

De modo a confirmar os testes preliminares de reversibilidade para o processo redox, baseando-se nas teorias clássicas para processos reversíveis (BARD e FAULKNER, 1980), tanto I_{pa} como I_{pc} foram representados graficamente contra a raiz quadrada da velocidade de varredura $v^{1/2}$, e são mostrados na Figura 4.21.

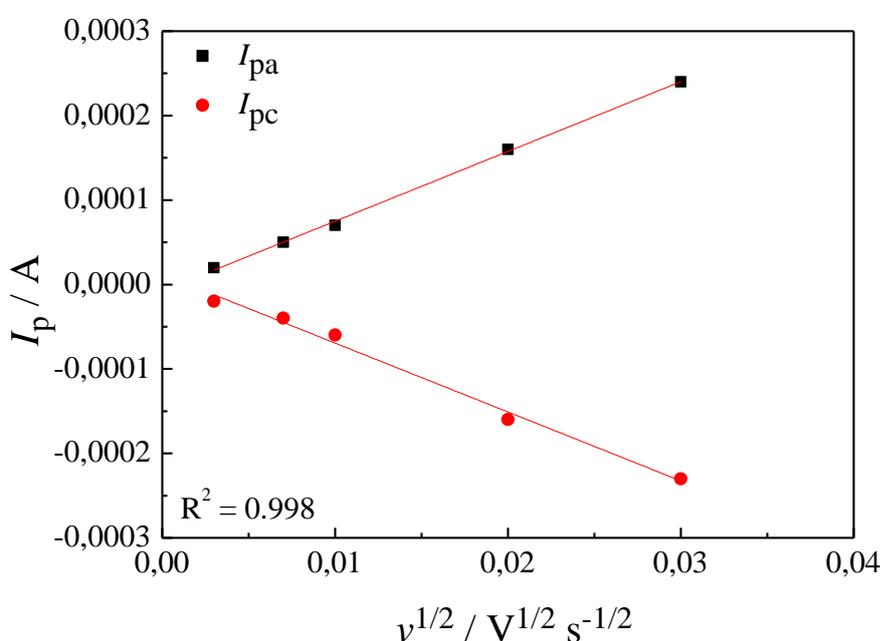


FIGURA 4.21 – Dependência de I_p vs. $v^{1/2}$ para os picos anódico e catódico dos voltamogramas da Figura 4.20.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Ambas as retas apresentaram coeficiente de correlação $R^2 = 0,998$, sugerindo uma excelente relação linear entre as duas grandezas. Os ajustes lineares, junto às outras evidências da Tabela 4.4, confirmam que o processo de inserção/extração de íons Li na estrutura do LiFePO_4 sintetizado pela metodologia proposta é reversível. Esta relação linear entre I_p e $v^{1/2}$ permitiu uma estimativa do valor do coeficiente de difusão associado ao transporte dos íons Li, utilizando-se a equação de Randles-Sevcik (equação 4.9) para processos reversíveis (BARD e FAULKNER, 1980):

$$I_p = 0.4463 n F \left(\frac{nF}{RT} \right)^{1/2} S c D_o^{1/2} v^{1/2} \quad (4.9)$$

onde: $0.4463 n F \left(\frac{nF}{RT} \right)^{1/2}$ é uma constante que depende da temperatura T e do número de carga n envolvido no processo, S é a área geométrica do eletrodo de trabalho, c é a concentração de íons Li na fase LiFePO_4 , tomando sua densidade igual a $3,6 \text{ g cm}^{-3}$, D_o é o coeficiente de difusão, e v é a velocidade de varredura. Considerando temperatura de $25 \text{ }^\circ\text{C}$, S em cm^2 , D_o em $\text{cm}^2 \text{ s}^{-1}$, c em mol cm^{-3} , v em V s^{-1} e I_p em ampères tem-se que

$$I_p = \frac{2,69 \cdot 10^5 \text{ A}}{\text{mol V}^{1/2} \text{ s}^{-1}} S n^{3/2} c D_o^{1/2} v^{1/2} \quad (4.10)$$

Utilizando a equação 4.10 com a equação de reta obtida da Figura 4.21 foi possível determinar o coeficiente de difusão dos íons Li através do LiFePO_4 , cujas etapas de cálculo são resumidas a seguir.

$$\frac{I_p}{v^{1/2}} = \frac{2,69 \cdot 10^5 \text{ A}}{\text{mol V}^{1/2} \text{ s}^{-1}} S n^{3/2} c D_o^{1/2}$$

RESULTADOS E DISCUSSÃO

$$1,6446 \cdot 10^{-4} \text{ A V}^{-1/2} \text{ s}^{1/2} = \frac{2,69 \cdot 10^5 \text{ A}}{\text{mol V}^{1/2} \text{ s}^{-1}} 0,5 \text{ cm}^2 \text{ l}^{3/2} 2,28 \cdot 10^{-2} \frac{\text{mol}}{\text{cm}^3} D_o^{1/2}$$

$$\left(\frac{1,6446 \cdot 10^{-4} \text{ cm s}^{-1/2}}{10^5 10^{-2}} \right)^2 = \left(2,69 \cdot 0,5 \cdot 2,28 D_o^{1/2} \right)^2$$

$$\frac{2,7047 \cdot 10^{-14} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}}{9,4040} = D_o$$

$$D_o = 0,29 \cdot 10^{-14} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$$

Com isso, pôde-se observar um processo de difusão do íons lítio no LiFePO_4 sintetizado com valor da mesma ordem de grandeza do LiFePO_4 encontrado na literatura, de $10^{-14} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ (GUO *et al.*, 2009).

Como o perfil voltamétrico obtido a menor velocidade de varredura ($0,01 \text{ mV s}^{-1}$) apresentou os picos redox mais bem definidos e com o melhor critério de reversibilidade, este foi separado para melhor análise, sendo mostrado na Figura 4.22. Pode-se observar um perfil característico do LiFePO_4 , análogo aos encontrados na literatura para sistemas experimentais usando lítio metálico como eletrodo de referência (GUO *et al.*, 2009; WI *et al.*, 2012; CABALLERO *et al.*, 2006 e HU *et al.*, 2011).

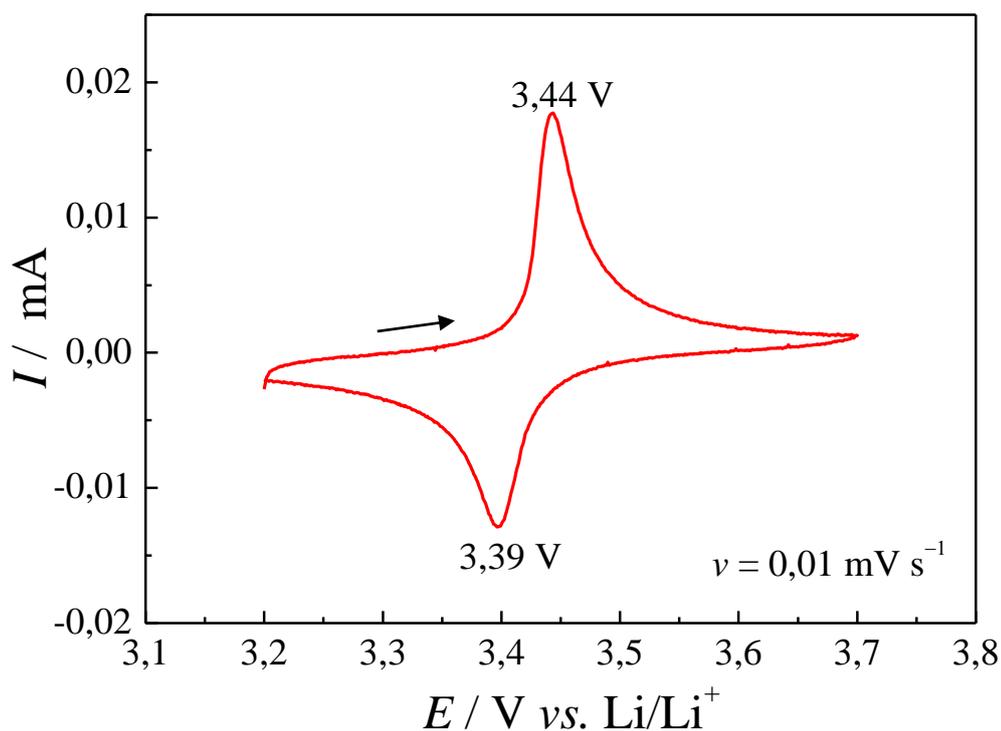
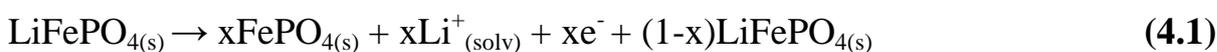
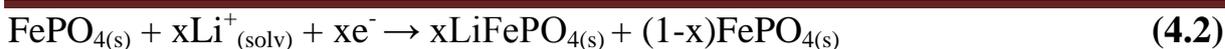


FIGURA 4.22 – Voltamograma cíclico do LiFePO₄ a 0,01 mV s⁻¹ em solução de LiClO₄ 1 mol L⁻¹ em EC/DMC 1:1 V/V.

Nota-se que, no perfil voltamétrico, aparece um pico anódico e outro catódico referentes aos processos de extração e inserção dos íons Li⁺, respectivamente, na estrutura do material. Segundo HU *et al.* (2011), o pico anódico observado a 3,44 V corresponde ao processo não espontâneo de oxidação do LiFePO₄ em que são extraídos íons Li⁺ da sua estrutura, eletroneutralizando o sistema, representado pela equação 4.1. Já o pico catódico, observado a 3,39 V, é oriundo do processo espontâneo de redução do LiFePO₄, onde íons Li⁺ são inseridos na estrutura, mostrado pela equação 4.2.



RESULTADOS E DISCUSSÃO



Para verificar a capacidade de armazenamento e conversão de energia do material produzido, o LiFePO_4 foi submetido a testes de carga e descarga. Sabendo que o LiFePO_4 apresenta uma capacidade específica teórica de 170 mA h g^{-1} foi possível obter curvas de descarga a diferentes taxas, variando-se de 1 a 10 horas. Na Figura 4.23a estão mostradas as curvas de descarga obtidas.

A partir das curvas de carga/descarga, foi possível calcular a capacidade específica C_{esp} para cada taxa de descarga, utilizando a equação 4.11.

$$C_{esp} = \frac{i \cdot \Delta t}{m} \quad (4.11)$$

onde: i é a corrente aplicada (A), Δt é a variação de tempo (s) e m é a massa do material ativo (g). Os valores obtidos são apresentados na Figura 4.23b.

A princípio nota-se uma dependência da capacidade específica com as taxas de descarga. Observa-se, porém, que esta capacidade de armazenamento e conversão de energia para o material obtido apresenta valores muito baixos se comparados ao valor teórico. A primeira aproximação para explicar esses valores foi o fato do material sintetizado não ser puro. Baseado nisto, optou-se por realizar uma outra análise de difratometria de raios X no material, desta vez em condições de velocidade de varredura lenta, o que permite a aplicação do método Rietveld para quantificar as fases cristalinas presentes na amostra.

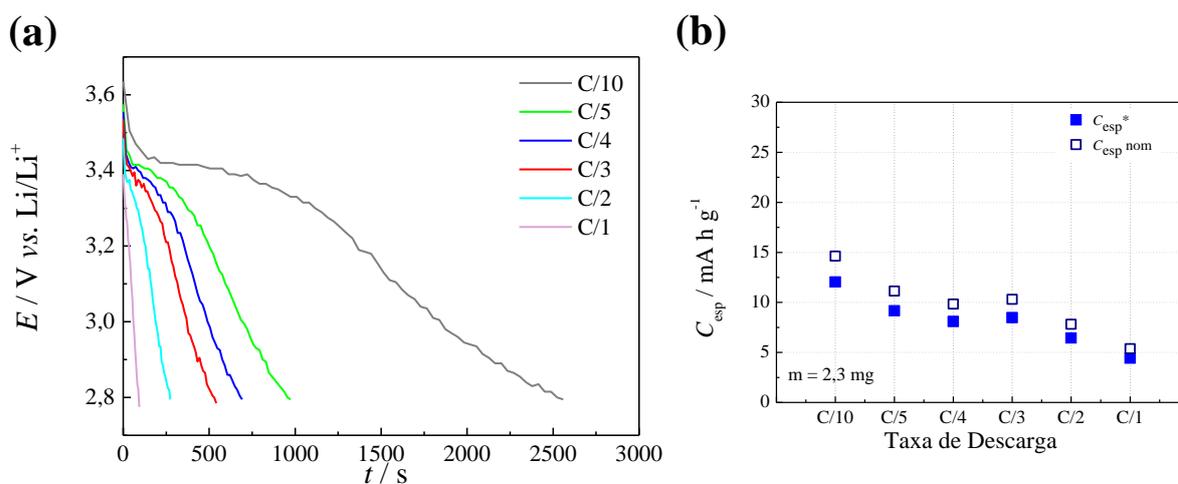


FIGURA 4.23 – (a) Curvas para taxas de descarga de 1, 2, 3, 4, 5 e 10 horas, em solução de LiClO_4 1 mol L^{-1} em EC/DMC 1:1 V/V; (b) Capacidade específica calculada. C_{esp}^* (teórica) e $C_{\text{esp nom}}$ (nominal).

Para aplicar com sucesso o método Rietveld, todos os picos do difratograma têm que ser identificados, porém, observa-se que ambos os espectros da Figura 4.24 apresentaram duas regiões (em destaque) com picos que não foram indexados pelo *software* (Search-Match) utilizado, o que torna a análise menos precisa. Considerando isto, o espectro foi analisado e duas propostas de composições para o material puderam ser geradas através dos cálculos de Rietveld adaptados pelo *software* (EXPGUI). Com o intuito de facilitar a análise, estas composições aparecem juntamente aos espectros da Figura 4.24 para cada caso.

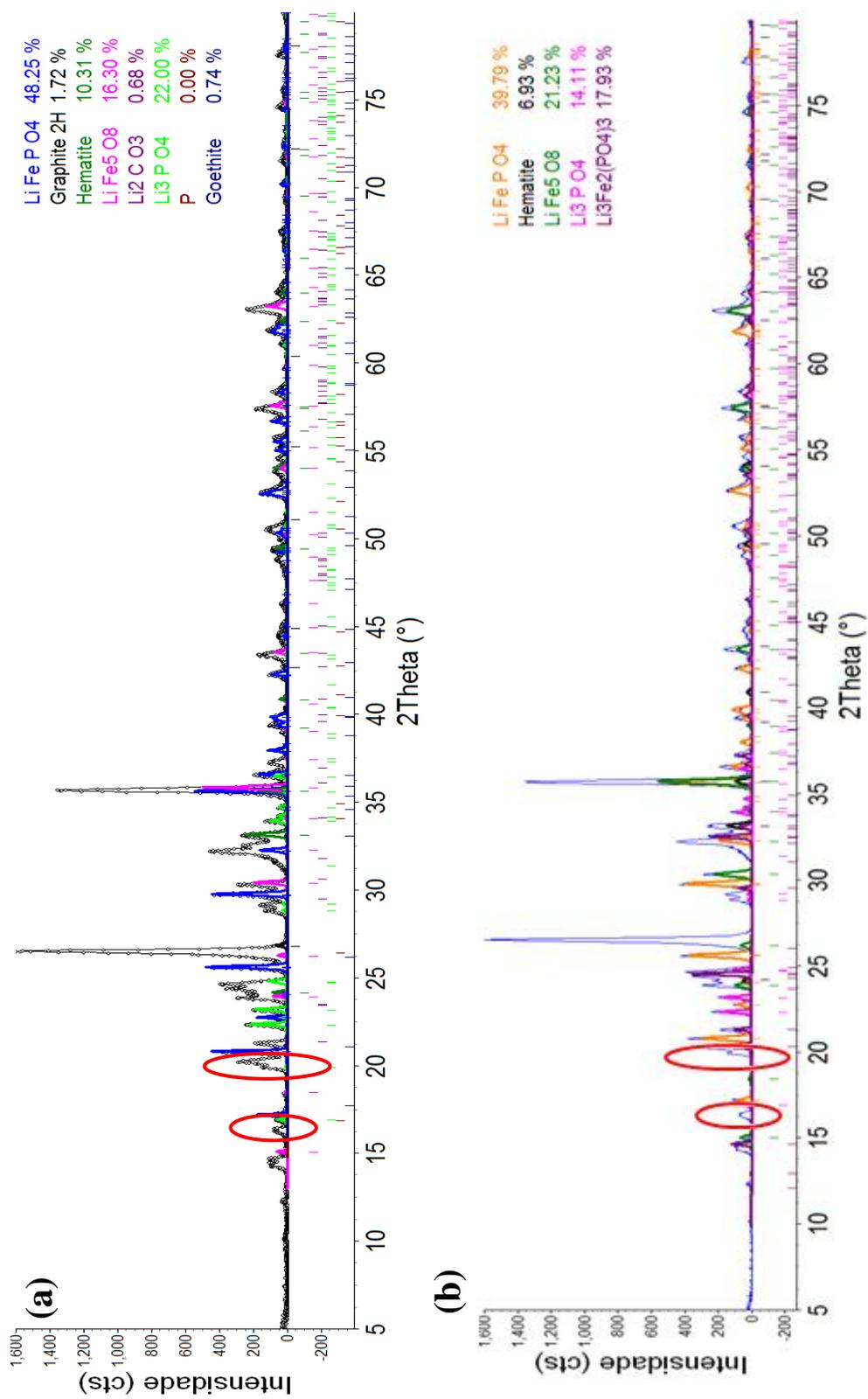


FIGURA 4.24 – Difratogramas de raios X e refinamento Rietveld para duas diferentes propostas de composição.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Logo, considerando a primeira composição proposta pelo método Rietveld (Figura 4.24a), a capacidade específica do LiFePO_4 , antes mostrada na Figura 4.24b, foi recalculada considerando 48,25% de material ativo na amostra, e segue apresentada na Figura 4.25. É importante ressaltar que ao considerar menores quantidades de material ativo, a corrente aplicada foi muito maior que a necessária para cada caso de taxa de descarga. Para 48,25% de material ativo na amostra a corrente aplicada para C/10 deveria ser de 0,01836 mA valor este quase duas vezes menor do que foi aplicado (0,039 mA), uma reanálise permite dizer que o material eletroativo apresentaria uma capacidade específica de aproximadamente 60 mA h g^{-1} a taxa de descarga de 5 h (C/5).

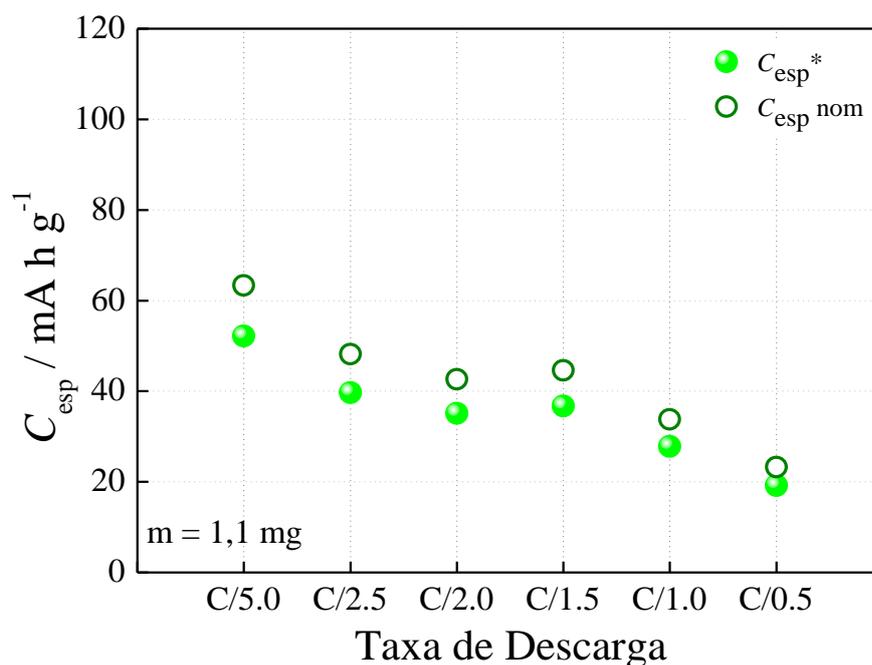


FIGURA 4.25 – Capacidade específica recalculada para 48,25% de material ativo na amostra obtida. C_{esp}^* (teórica) e $C_{\text{esp nom}}$ (nominal).

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Como esperado, observa-se uma notável diferença nos valores de capacidade específica a C/10, saltando de 15 mA h g⁻¹ para 60 mA h g⁻¹. Esta mesma adaptação foi realizada para 39,79% de material ativo (Figura 4.24b) e o gráfico gerado com os cálculos refeitos estão mostrados na Figura 4.26.

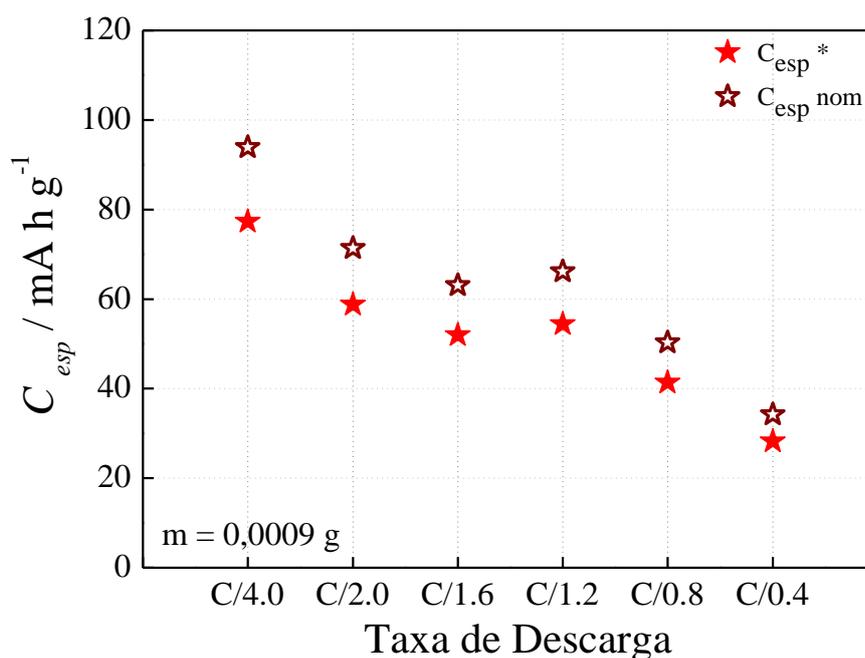


FIGURA 4.26 – Capacidade específica recalculada para 39,79% de material ativo na amostra obtida. C_{esp}^* (teórica) e $C_{esp\ nom}$ (nominal).

Considerando também que para 39,79% de material ativo na amostra a corrente aplicada para C/10 deveria ser de 0,0153 mA, valor este quase três vezes menor do que foi aplicado (0,039 mA), uma reanálise permite dizer que o material eletroativo chegaria a apresentar uma capacidade específica de aproximadamente 100 mA h g⁻¹ a taxa de descarga de 4 horas (C/4).

Para entender a estabilidade do material frente a maiores números de ciclos, foram realizados testes de carga e descarga para o material obtido

RESULTADOS E DISCUSSÃO

durante 80 ciclos. O gráfico gerado de C_{esp} em função do número de ciclos (obtido pelas respectivas curvas de descarga) é mostrado na Figura 4.27, junto com os valores de C_{esp} recalculados para o material ativo em menores quantidades percentuais.

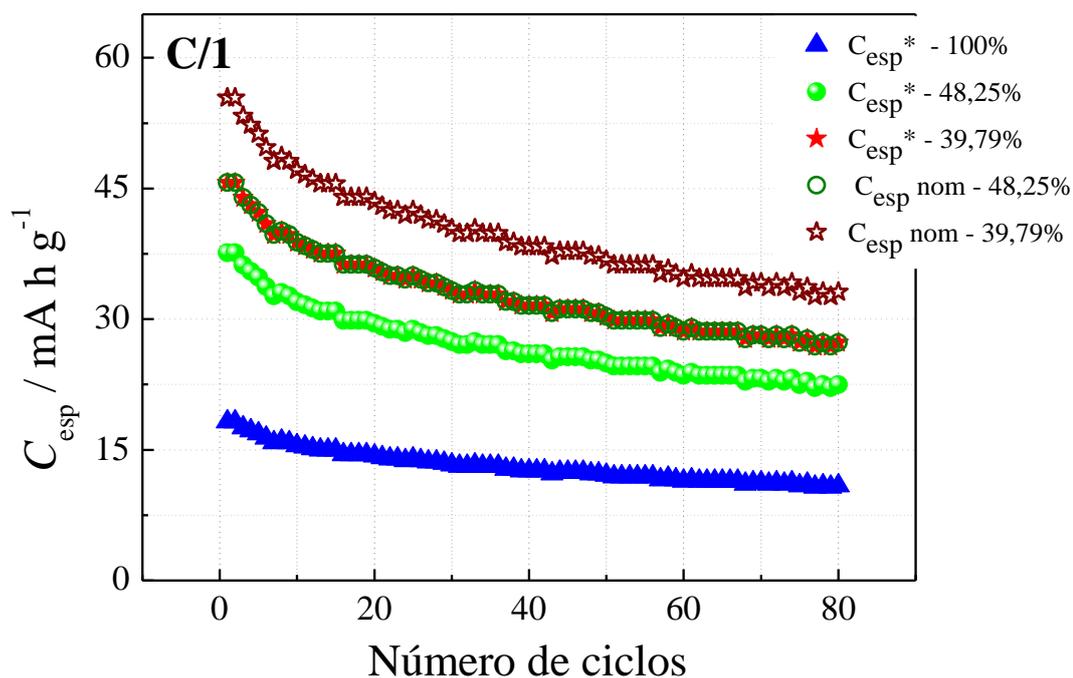


FIGURA 4.27 – Capacidade específica para várias composições (%) de material ativo na amostra obtida, a partir de curvas de descarga a (C/1), em solução de LiClO_4 1 mol L^{-1} em EC/DMC 1:1 V/V. C_{esp}^* (teórica) e $C_{\text{esp nom}}$ (nominal).

Uma análise da Figura 4.27 indica que o LiFePO_4 tende a estabilizar os processos de armazenamento e liberação de carga a partir do 20º ciclo, apresentando uma capacidade específica aproximada de 12 mA h g^{-1} , com eficiência coulômbica de 86% calculada através da equação 4.12.

$$\eta = \frac{t_D \times 100}{t_C} \quad (4.12)$$

onde t_D é o tempo de descarga (s) e t_C refere-se ao tempo de carga (s).

Com o intuito de melhorar o desempenho de carga e descarga do LiFePO_4 produzido, foi proposta uma alteração no processo de síntese com a adição de quantidades de grafite não mais em excesso, mas sim variando de 8 a 10% *m/m*. A premissa aqui é que o grafite em excesso ainda presente na amostra calcinada pudesse dificultar a mobilidade dos íons lítio na estrutura (KANG *et al.*, 2011).

Na Figura 4.28 são apresentados o perfil voltamétrico e os valores de C_{esp} calculados para o material obtido com 8% de grafite. Apesar do perfil voltamétrico ser característico do LiFePO_4 , nota-se que os valores de C_{esp} apresentados por este material são também baixos (aproximadamente 10 mA h g^{-1}), tal como observado para o material obtido com grafite em excesso.

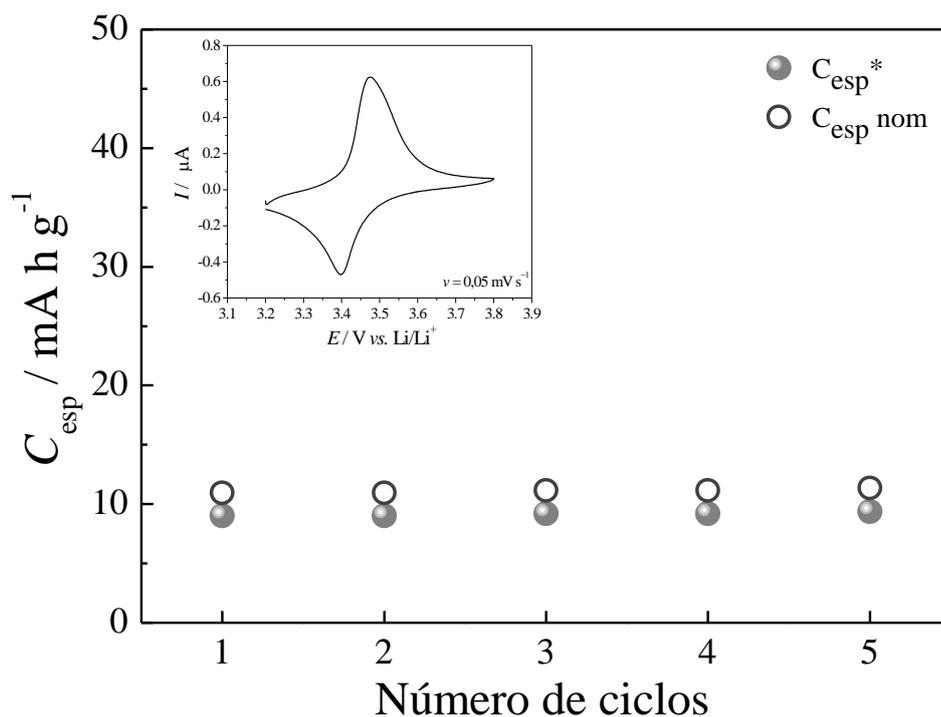


FIGURA 4.28 – Voltamograma do produto obtido com 8% de grafite, a $0,05 \text{ mV s}^{-1}$ em solução de LiClO_4 1 mol L^{-1} em EC/DMC 1:1 V/V (no destaque) e resultados de capacidade específica calculada através das curvas de descarga a C/5.

A mesma análise foi realizada para o material preparado com 10% de grafite, cujos resultados encontram-se na Figura 4.29. Observa-se pelo perfil voltamétrico que o material obtido também apresenta os picos característicos do processo redox do LiFePO_4 , evidenciando propriedades eletroativas de interesse. O respectivo teste de carga e descarga resultou em valores de C_{esp} aproximadamente três vezes superiores aos obtidos para 8% de grafite, porém, ainda assim muito inferiores aos teóricos, o que abre perspectivas para estudos futuros com outros teores de grafite na mistura reacional.

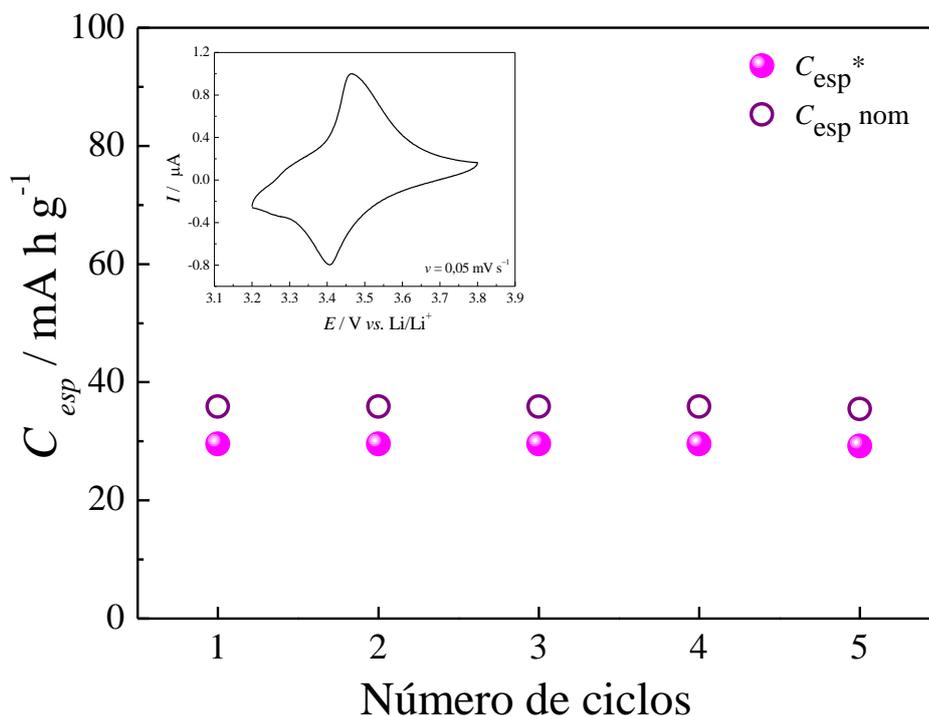


FIGURA 4.29 – Voltamograma do produto obtido com 10% de grafite, a $0,05 \text{ mV s}^{-1}$ em solução de LiClO_4 1 mol L^{-1} em EC/DMC 1:1 V/V, (no destaque), e resultados de capacidade específica calculada através das curvas de descarga a C/5.

Visando descartar que o modo de preparação do eletrodo de trabalho tivesse alguma influência nos resultados até aqui obtidos de capacidade específica da olivina produzida, testes de carga e descarga também foram realizados para o LiFePO_4 (97%) comercializado pela Aldrich, considerando-o como um material padrão para fins comparativos. Os respectivos resultados encontram-se representados na Figura 4.30.

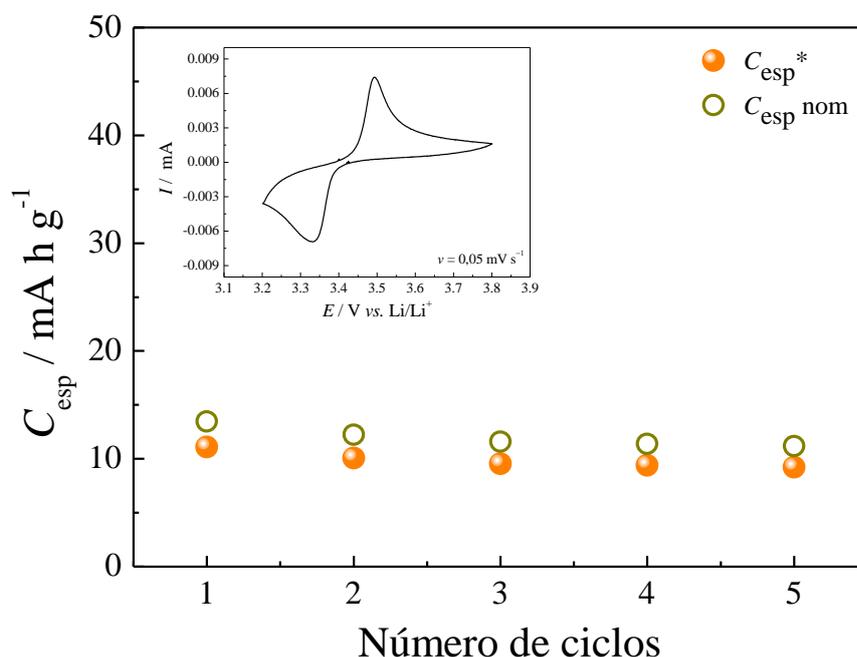


FIGURA 4.30 – Voltamograma do material padrão LiFePO_4 97% (Aldrich), a $0,05 \text{ mV s}^{-1}$ em solução de LiClO_4 1 mol L^{-1} em EC/DMC 1:1 V/V (no destaque), e resultados de capacidade específica calculada através das curvas de descarga a C/5.

Observa-se que o LiFePO_4 padrão apresentou valores de C_{esp} próximos a 10 mA h g^{-1} a uma taxa de C/5, valor este também obtido com o material sintetizado neste trabalho. Nota-se também que o perfil voltamétrico obtido para este material mostrou picos de oxidação e redução em um intervalo de potencial maior do que esperado. Com isso, optou-se por realizar a análise de difratometria de raios X no material comercializado (Figura 4.31).

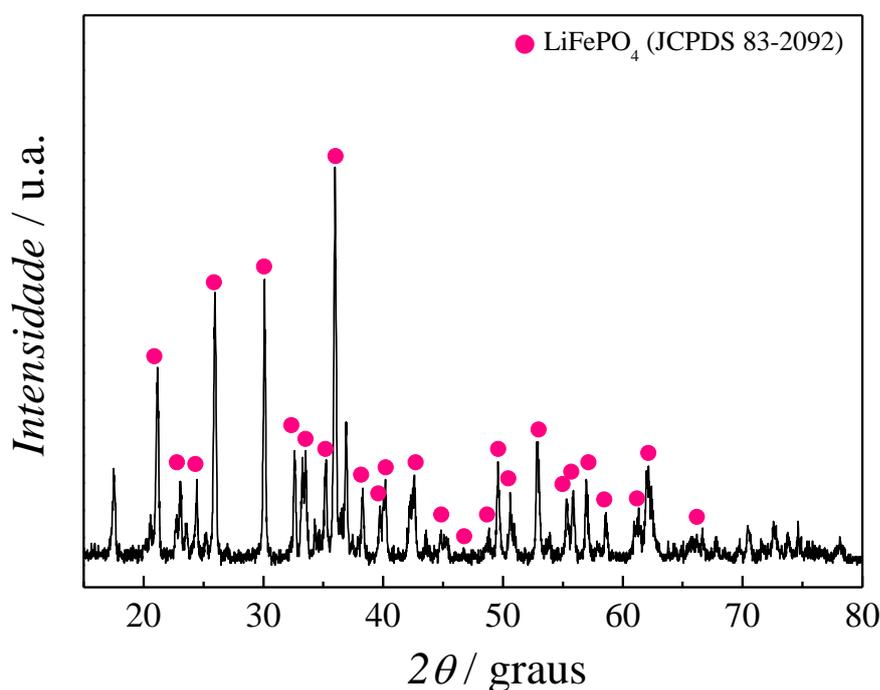


FIGURA 4.31 – Difratoograma de raios X do material padrão LiFePO₄ 97% (Aldrich).

No difratograma obtido para o material padrão LiFePO₄ 97%, comercializado pela Aldrich, foram encontrados alguns picos não correspondentes à ficha cristalográfica do LiFePO₄ (JCPDS 83-2092). Porém, não foi possível indexar estes picos característicos de impurezas utilizando somente o *software* Search-Match, pois seria necessária uma análise de difratometria de raios X em uma velocidade de varredura mais lenta, o que tornaria possível a aplicação do refinamento pelo método Rietveld para determinar os tipos de impurezas presentes e suas respectivas concentrações.

Além disso, investigou-se outras metodologias de preparação do eletrodo de trabalho, variando-se tanto a composição dos elementos da mistura quanto o modo de aplicação da mistura sobre o substrato metálico, tais como:

RESULTADOS E DISCUSSÃO

- (i) diminuindo a quantidade de PVdF (< 5%);
- (ii) substituindo o PVdF por TEFLON[®];
- (iii) removendo ou diminuindo o negro de acetileno da amostra;
- (iv) moendo o material sintetizado através de um moinho de bolas por 30 minutos;
- (v) prensando ou não prensando o eletrodo;
- (vi) substituindo o pincelamento por gotejamento na aplicação ao substrato.

Apesar de todos os esforços, os eletrodos de LiFePO_4 assim preparados não apresentaram melhora significativa de suas propriedades eletroativas e, portanto, os resultados dos testes eletroquímicos com todos eles não serão apresentados.

Ainda para fins comparativos, sínteses em estado sólido do LiFePO_4 foram realizadas utilizando pré-tratamento dos precursores a 200 °C, seguido por calcinação em forno convencional a 750 °C durante 24 e 48 h. Os perfis voltamétricos obtidos para os materiais preparados através dessas duas sínteses estão apresentados na Figura 4.31.

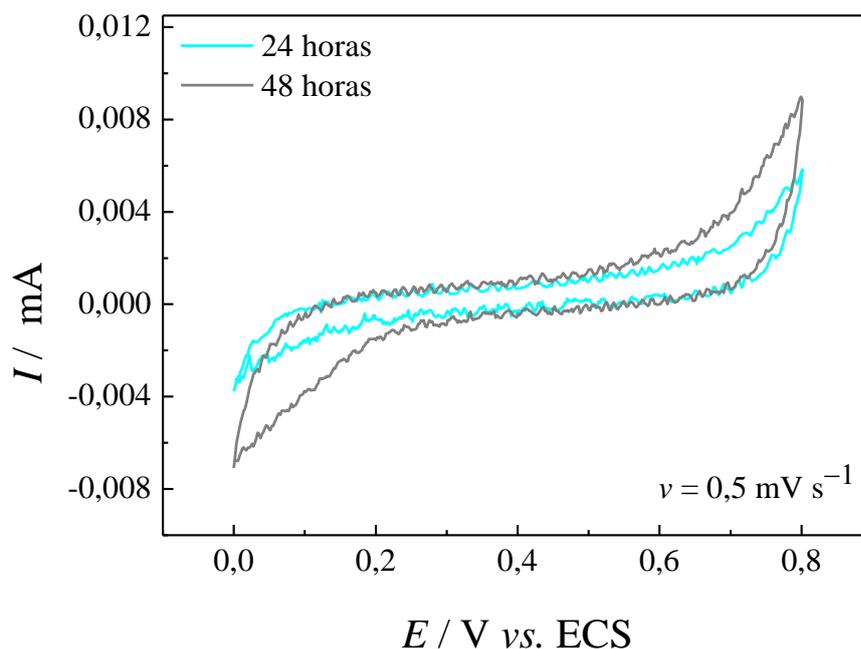


FIGURA 4.32 – Voltamogramas dos produtos obtidos por calcinação em forno convencional a 750 °C por 24 e 48 h, a $0,5 \text{ mV s}^{-1}$ em solução de LiClO_4 1 mol L^{-1} em EC/DMC 1:1 V/V.

Observa-se que os dois materiais sintetizados a tempos de calcinação diferentes não apresentaram picos redox característicos do LiFePO_4 , podendo com isto mostrar que: (a) o pré-tratamento térmico só funciona estabilizando as partículas quando a calcinação em seguida é de cinética rápida, como ocorre sob irradiação de micro-ondas; ou (b) os tempos de calcinação de 24 e 48 h em forno convencional não foram suficientes para a obtenção do material de interesse.

Como já mostrado, os valores de capacidade específica para o LiFePO_4 produzidos pela rota proposta nesta tese são relativamente baixos quando comparados com outros trabalhos que descrevem a obtenção do LiFePO_4 pelas rotas de síntese com aquecimento convencional por mufla e assistida por micro-ondas. Porém, observando a Tabela 4.5, os materiais obtidos

RESULTADOS E DISCUSSÃO

via calcinação pelo método convencional por mufla apresentam valores de capacidade específica sempre maiores que 130 mA h g^{-1} . O material obtido por CHENG *et al.* (2011) atingiu um valor de capacidade específica de 132 mA h g^{-1} a uma taxa de descarga C/10, enquanto que o obtido por DROZD *et al.* (2009) atingiu um valor de 152 mA h g^{-1} também com uma taxa C/10. É importante ressaltar que para a obtenção destes materiais o consumo energético durante a síntese foi bastante elevado em consequência da calcinação pelo método convencional por mufla. Já nos trabalhos de HIGUCHI *et al.* (2003) e BENINATI *et al.* (2008) pode-se observar valores de 120 mA h g^{-1} e 117 mA h g^{-1} a taxas C/11 e C/10, respectivamente. Para esses trabalhos, o consumo energético diminuiu drasticamente devido à calcinação assistida por micro-ondas. O material obtido por GUO *et al.* (2009), que partiu dos mesmos precursores utilizados nesta tese, porém empregando o método mecanoquímico de síntese seguido por calcinação em micro-ondas, apresentou um valor de capacidade específica de 150 mA h g^{-1} com taxa de descarga C/10, com baixo consumo energético durante a calcinação via micro-ondas. Cabe enfatizar que para um sistema eletroquímico baseado nos processos de inserção/extração de íons lítio, C/4 representa taxa de descarga relativamente elevada, mostrando que o material obtido neste trabalho apresenta um valor de capacidade específica de 100 mA h g^{-1} , o que é bastante significativo para uma descarga de 4 h.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

TABELA 4.5 – Comparação dos resultados de capacidade específica obtidos neste trabalho com outros encontrados na literatura, considerando o consumo energético durante a calcinação pelo método convencional ou assistido por micro-ondas.

Referência	Tempo de calcinação	Consumo (kW h)	C_{esp} (mA h g⁻¹)	Taxa de Descarga
Cheng <i>et al.</i>	15 h	22,5	132	C/10
Drozd <i>et al.</i>	8 h	12,0	152	C/10
Higuchi <i>et al.</i>	10 min	0,08	120	C/11
Guo <i>et al.</i>	4 min	0,05	150	C/10
Beninati <i>et al.</i>	5,5 min	0,04	117	C/10
Este trabalho	3 min	0,04	100	C/4

5 – CONCLUSÕES

A reação em estado sólido entre os precursores $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$, $\text{FePO}_4\cdot 4\text{H}_2\text{O}$, glicose e grafite iniciada através da calcinação por redução carbotermal, e acoplada à reação assistida por micro-ondas, possibilitou a produção da fase cristalina do LiFePO_4 em apenas 3 min de aquecimento em forno de micro-ondas doméstico, que corresponde a uma temperatura de $700\text{ }^\circ\text{C}$ na cavidade reacional. Comparando os produtos obtidos a diferentes tempos de calcinação, de 1 a 5 min, somente o obtido a 3 min apresentou propriedades características do LiFePO_4 .

As análises de DRX confirmaram que o fosfato de ferro litiado foi obtido em sua forma cristalina, porém como a cinética de reação dos materiais submetidos à radiação de micro-ondas é muito rápida, o LiFePO_4 obtido a 3 min apresentou algumas impurezas que foram constatadas nos difratogramas. O refinamento pelo método de Rietveld não foi possível devido à presença de picos não indexados, porém duas composições diferentes foram propostas pelo *software* utilizado, permitindo assim a quantificação destas fases presentes no material.

A morfologia, bem como a distribuição de tamanho de partículas dos produtos obtidos foram analisadas por MEV, verificando-se que, quanto maior o tempo de calcinação, maior o tamanho das partículas em virtude da sinterização do material a elevadas temperaturas. Esta sinterização levou as partículas do LiFePO_4 da escala nanométrica para a micrométrica, limitando, portanto, a realização da síntese a tempos de calcinação que permitissem menores tamanhos de partículas.

CONCLUSÕES

Análises microestrutural e morfológica foram realizadas para o LiFePO_4 calcinado a 3 min utilizando MET, o que indicou que este material apresentou regiões com aglomerados de partículas e também de grandes concentrações de carbono, o que pôde ser relacionado às camadas de carbono formadas durante o pré-tratamento térmico. Entretanto, este material apresentou perfil voltamétrico característico do LiFePO_4 , com picos redox bem definidos e com alta reversibilidade. O coeficiente de difusão para os processo de inserção e extração de íons lítio nessa estrutura foi estimado como igual a $0,29 \cdot 10^{-14} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ através da equação de Randles-Sevcik.

Os testes de carga e descarga mostraram que os valores de capacidade específica iniciais são fortemente dependentes da corrente elétrica empregada durante a descarga (C/1 - C/10). Considerando as impurezas na olivina obtida, mais as propostas de composição do material eletroativo pelo método de Rietveld, calculou-se uma capacidade específica com valores próximos a 100 mA h g^{-1} a taxa de descarga de 4 horas (C/4).

De modo geral, as propriedades do LiFePO_4 obtido pela reação de redução carbotermal acoplada à reação em estado sólido assistida por micro-ondas indicaram que esta metodologia de síntese é uma forma alternativa, rápida e de baixo custo para a produção do LiFePO_4 com propriedades promissoras para utilização como catodos em baterias de íons lítio.

6 – TRABALHOS FUTUROS

Embora o desenvolvimento desta tese tenha possibilitado uma proposta de condições de síntese em estado sólido do LiFePO_4 com boas propriedades eletroquímicas, ainda há muitos desafios a serem vencidos em trabalhos futuros, sugerindo-se:

- Otimização da metodologia de síntese aqui proposta, visando-se a diminuição ou até mesmo o desaparecimento das outras fases presentes;
- Utilizar outras metodologias de síntese como a hidrotermal e em estado sólido em forno convencional para fins comparativos, dando continuidade a trabalhos já iniciados;
- Desenvolvimento de uma nova metodologia de preparação do catodo, já que as baixas capacidades específicas obtidas para o padrão da Aldrich podem sugerir problemas de adesão e/ou condutividade do material eletroativo com o coletor de corrente;
- Realização de testes de carga e descarga considerando maiores número de ciclos para melhor previsão da estabilidade do LiFePO_4 ;
- Medidas de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE) com intuito de investigar a resistência ôhmica e a resistência à transferência de carga do material;
- Substituir o metal de transição Fe por outros metais, por exemplo Mn, com o intuito de obter outros materiais com propriedades eletroquímicas adequadas para aplicação como catodos em baterias de íons lítio.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AIT SALAH, A.; JOZWIAK, P.; ZAGHIB, K.; GARBARCZYK, J.; GERDRON, F.; MAUGER, A. & JULIEN, C. M. "FTIR features of lithium-iron phosphates as electrode materials for rechargeable lithium batteries". *Spectrochim. Acta*, **65**: A1007, 2006.

AMARAL, F. A. "Propriedades Estruturais e Eletroquímicas de Espinélios de Lítio e Manganês Dopados para Uso em Baterias de Lítio". São Carlos, Programa de Pós-Graduação em Química-UFSCar, 2005. Tese de doutorado, 170 p.

AMARAL, F. A.; DALMOLIN, C.; CANOBRE, S. C.; BOCCHI, N.; ROCHA-FILHO, R.C. & BIAGGIO, S. R. "Electrochemical and physical properties of poly(acrylonitrile)/poly(vinyl acetate)-based gel electrolytes for lithium ion batteries". *J. Power Sources*, **164**: 379, 2007.

AMARAL, F. A.; BOCCHI, N.; BROCCENSCHI, R. F.; BIAGGIO, S. R. & ROCHA-FILHO, R. C. "Structural and electrochemical properties of the doped spinels $\text{Li}_{1.05}\text{M}_{0.02}\text{Mn}_{1.98}\text{O}_{3.98}\text{N}_{0.02}$ ($\text{M} = \text{Ga}^{3+}$, Al^{3+} , or Co^{3+} ; $\text{N} = \text{S}^{2-}$ or F^-) for use as cathode material in lithium batteries". *J. Power Sources*, **195**: 3293, 2010.

BAGHERI, S. R. & SHAW, J. M. "Observation of liquid-crystal formation during melting of D-(+)-glucose". *J. Agr. Food Chem.*, **59**: 12605, 2011.

BAKEVOV, Z. & TANIGUCHI, I. "Electrochemical performance of nanocomposite LiMnPO_4/C cathode materials for lithium batteries". *Electrochem. Commun.*, **12**: 75, 2010.

BARD, A. J. & FAULKNER, L. R. "Electrochemical methods: fundamentals and applications". John Wiley & Sons. New York, 1980, p. 213-248.

BARKER, J.; SAIDI, M. Y. & SWOYER, J. L. "Lithium iron II phospho-olivines prepared by a novel carbothermal reduction method". *Electrochem. Solid St.*, **6**: A53, 2003.

BENINATI, S.; DAMEN, L. & MASTRAGOSTINO, M. "MW-assisted synthesis of LiFePO_4 for high power applications". *J. Power Sources*, **180**: 875, 2008.

BIENDICHO, J. J. & WEST, A. R. "Impedance characterization of LiFePO_4 ceramics". *Solid State Ionics*, **226**: 41, 2012.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

BOCCHI, N., ROCHA-FILHO, R. C. & BIAGGIO, S. R. "Veículos elétricos: perspectivas de uso de baterias de íons lítio". Cadernos Fórum Nacional 10. Rio de Janeiro-RJ, 2010, p. 158-180.

BODOARDO, S.; GERBALDI, C.; MELIGRANA, G.; TUEL, A.; ENZO, S. & PENAZZI, N. "Optimisation of some parameters for the preparation of nanostructured LiFePO₄/C cathode". Ionics, **15**: 19, 2009.

BROUSSELY, M. Li-ion batteries for EV, HEV and other industrial applications. in: lithium batteries science and technology. Nazri and Pistoia Eds. Springer, 2009.

BRUCE, P. G. "Energy storage beyond the horizon: Rechargeable lithium batteries". Solid State Ionics, **179**: 752, 2008.

CABALLERO, A.; CRUZ-YUSTA, M.; MORALES, J.; SANTOS-PEÑA, J. & RODRIGUES-CASTELLÓN, E. "A new and fast synthesis of nanosized LiFePO₄ electrode material". Eur. J. Inorg. Chem., **9**: 1758, 2006.

CANOBRE, S. C.; BIAGGIO, S. R.; ROCHA-FILHO, R. C. & BOCCHI, N. "Influence of the preparation procedure on the electrochemical properties of pani(DMcT-cu ion)/carbon fiber composites". J. Braz. Chem. Soc., **14** (4): 621, 2003.

CANOBRE, S. C.; DAVOGLIO, R. A.; BIAGGIO, S. R.; ROCHA-FILHO, R. C. & BOCCHI, N. "Performance of a polyaniline (DMcT)/carbon fiber composite as cathode for rechargeable lithium batteries". J. Power Sources, **154** (1): 281, 2006.

CAO, F.; BARSUKOV, I. V.; BANG, H. J.; ZALESKI, P. & PRAKASH, J. "Evaluation of graphite materials as anodes for lithium-ion batteries". J. Electrochem. Soc., **147** (10): 3579, 2000.

CHEN, G. & RICHARDSON, T. J. "Thermal instability of olivine-type LiMnPO₄ cathodes". J. Power Sources, **195**: 1221, 2010.

CHEN, Y. C.; CHEN, J. M.; HSU, C. H.; LEE, J. F.; YEH, J. W. & SHIH, C. "In-situ synchrotron X-ray absorption studies of LiMn_{0.25}Fe_{0.75}PO₄ as a cathode material for lithium ion batteries". Solid State Ionics, **180**: 1215, 2009.

CHENG, F.; WAN, W.; TAN, Z.; HUANG, Y. & ZHOU, H. "High power performance of nano-LiFePO₄/C cathode material synthesized via lauric acid-assisted solid-state reaction. Electrochim. Acta, **56**: 2999, 2011.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

CHOI, D.; WANG, D.; BAE, I. T.; XIAO, J.; NIE, Z.; WANG, W.; VISWANATHAN, V. V.; LEE, Y. J.; ZHANG, J. G.; GRAFF, G. L.; YANG, Z. & LIU, J. "LiMnPO₄ nanoplate grown via solid-state reaction in molten hydrocarbon for Li-ion battery cathode". *Am. Chem. Soc.*, **10**: 2799, 2010.

DALMOLIN, C.; CANOBRE, S. C.; BIAGGIO, S. R.; ROCHA-FILHO, R. C. & N. BOCCHI. "Electropolymerization of polyaniline on high surface area substrates". *J. Electroanal. Chem.*, **578** (1): 9, 2005.

DALMOLIN, C.; BIAGGIO, S. R.; ROCHA-FILHO, R. C. & BOCCHI, N. "Reticulated vitreous carbon/polypyrrole composites as electrodes for lithium batteries: preparation, electrochemical characterization and charge-discharge performance". *Synthetic Met.*, **160**: 173, 2010.

DAVOGLIO, R. A.; BIAGGIO, S. R.; ROCHA-FILHO, R. C. & BOCCHI, N. "Bilayered nanofilm of polypyrrole and poly(DMCT) for high-performance battery cathodes". *J. Power Sources*, **195**: 2924, 2010.

DEMETS, G. J. F. "Desenvolvimento de Interfaces Eletroquímicas à Base de Nanocompósitos de Poli(pirrol) e Xerogel Lamelar de Pentóxido de Vanádio". São Paulo, Programa de Pós-Graduação em Química-USP, 2001. Dissertação de mestrado, 149 p.

DE PAOLI, M. A. & GAZOTTI, W. A. "Electrochemistry, polymers and optoelectronic devices: a combination with a future". *J. Braz. Chem. Soc.*, **13** (4): 410, 2002.

DOEFF, M. M.; WILCOX, J. D.; KOSTECKI, R. & LAU, G. "Optimization of carbon coatings on LiFePO₄". *J. Power Sources*, **163**: 180, 2006.

DROZD, V.; LIU, G. Q.; LIU, R. S.; KUO, H. T.; SHEN, C. H.; SHY, D. S. & XING, X. K. "Synthesis, electrochemical properties, and characterization of LiFePO₄/C composite by a two-source method". *J. Alloy. Compd.*, **487**: 58, 2009.

ELLIS, B. L.; TOWN, K. & NAZAR, L. F. "New composite materials for lithium-ion batteries". *Electrochim. Acta*, **84**: 145, 2012.

FERGUS, J. W. "Recent developments in cathode materials for lithium ion batteries". *J. Power Sources*, **195**: 939, 2010.

FERRACIN, L. C.; AMARAL, F. A. & BOCCHI, N. "Characterization and electrochemical performance of the spinel LiMn₂O₄ prepared from ε-MnO₂". *Solid State Ionics*, **130**: 215, 2000.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- FU, Z. W.; GUAN, X. F.; LI, L. P.; LI, G. S. & ZHENG, J. "Microstructural characteristics of hydrothermally synthesized LiFePO_4 and relevant impacts on the electrochemical performance". *Chin. J. Struct. Chem.*, **30**: 975, 2011.
- FUJITA, Y.; AMINE, K.; MARUTA, J. & YASUDA, H. "LiNi_{1-x}Co_xO₂ prepared at low temperature using $\beta\text{-Ni}_{1-x}\text{Co}_x\text{OOH}$ and either LiNO_3 or LiOH ". *J. Power Sources*, **68**: 126, 1997.
- GAUTHIER, M.; MICHOT, C.; RAVET, N.; DUCHESNEAU, M.; DUFOUR, J.; LIANG, G.; WONTCHEU, J.; GAUTHIER, L. & MACNEIL, D. D. "Melt casting LiFePO_4 : I. synthesis and characterization". *J. Electrochem. Soc.*, **157**: A453, 2010.
- GIM, J.; SONG, J.; NGUYEN, D.; ALFARUQI, M. H.; KIM, S.; KANG, J.; RAI, A. K.; MATHEW, V. & KIM, J. "A two-step solid state synthesis of LiFePO_4/C cathode with varying carbon contents for Li-ion batteries. *Ceram. Int.*, **40**: 1561, 2014.
- GOODENOUGH, J. B. & KIM, Y. "Challenges for rechargeable Li batteries". *Chem. Mat.*, **22**: 587, 2010.
- GUO, X. F.; ZHAN, H. & ZHOU, Y. H. "Rapid synthesis of LiFePO_4/C composite by microwave method". *Solid State Ionics*, **180**: 386, 2009.
- HAYES, B. L. "Microwaves synthesis: chemistry at the speed of light". CEM publishing, USA. 2002.
- HE, L.; LIU, X. & ZHAO, Z. "Non-isothermal kinetics study on synthesis of LiFePO_4 via carbothermal reduction method. *Thermochim. Acta*, **566**: 298, 2013.
- HIGUCHI, M.; KATAYAMA, K.; AZUMA, Y.; YUKAWA, M. & SUHARA, M. "Synthesis of LiFePO_4 cathode material by microwave processing". *J. Power Sources*, **119**: 258, 2003.
- HONG, S. A.; KIM, S. J.; KIM, J.; LEE, B. G.; CHUNG, K. Y. & LEE, Y. W. "Carbon coating on lithium iron phosphate (LiFePO_4): comparison between continuous supercritical hydrothermal method and solid-state method". *Chem. Eng. J.*, **198-199**: 318, 2012.
- HU, Y.; LIU, H.; ZHANG, Y. & LIU, K. "Charging method research for lithium iron phosphate battery". *Procedia Eng.*, **15**: 4367, 2011.
- HWANG, B. J.; HSU, K. F.; HU, S. K.; CHENG, M. Y.; CHOU, T. C.; TSAY, S. Y. & SANTHANAM, R. "Template-free reverse micelle process for the

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

synthesis of a rod-like LiFePO_4/C composite cathode material for lithium batteries". *J. Power Sources*, **194**: 515, 2009.

JUGOVIC D. & USKOKOVIC, D. "A review of recent developments in the synthesis procedures of lithium iron phosphate powders". *J. Power Sources*, **190**: 538, 2009.

KALAISELVI, N. & MANTHIRAM, A. "One-pot, glycine-assisted combustion synthesis and characterization of nanoporous LiFePO_4/C composite cathodes for lithium-ion batteries". *J. Power Sources*, **195**: 2894, 2010.

KANG, F. Y.; JUN, M. A. & BAO-HUA, L. I. "Effects of carbonaceous materials on the physical and electrochemical performance of a LiFePO_4 cathode for lithium-ion batteries". *New Carbon Mat.*, **26**: 161, 2011.

KIM, J. K.; KIM, D. S.; LIM, D. H.; MATIC, A.; CHAUHAN, G. S. & AHN, J. H. "Effect of carbon coating methods on structural and electrochemical properties of carbon-coated lithium iron phosphate". *Solid State Ionics*, **262**: 25, 2014.

KOKSBANG, R.; BARKER, J.; SHI, H. & SAÏDI, M. Y. "Cathode materials for lithium rocking chair batteries". *Solid State Ionics*, **84** (1–2): 1, 1996.

KUWAHARA, A.; SUZUKI, S. & MIYAYAMA, M. "High-rate properties of LiFePO_4 /carbon composites as cathode materials for lithium-ion batteries". *Ceram. Int.*, **34**: 863, 2008.

LARRUDÉ, D. R. G. "Nanotubos de Carbono Decorados com Partículas de Cobalto". Rio de Janeiro, Programa de Pós-Graduação em Física-PUC, 2007. Dissertação de mestrado, 95 p.

LAURINDO, E. A.; AMARAL, F. A.; SANTOS, M. L.; FERRACIN, L. C.; CARUBELLI, A.; BOCCHI, N. & ROCHA-FILHO, R. C. "Produção de dióxido de manganês eletrolítico para uso em baterias de lítio". *Quím. Nova*, **22**: 600, 1999.

LIU, H.; WANG, Z.; LI, X.; GUO, H.; PENG, W.; ZHANG, Y. & HU, Q. "Synthesis and electrochemical properties of olivine LiFePO_4 prepared by a carbothermal reduction method". *J. Power Sources*, **184**: 469, 2008.

LIU, Y.; LIU, D.; ZHANG, Q.; YU, D.; LIU, J. & CAO, G. "Lithium iron phosphate/carbon nanocomposite film cathodes for high energy lithium ion batteries". *Electrochim. Acta*, **56**: 2559, 2011.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

LOUPY, A. "Microwaves in organic synthesis". WILEY-VC H, Weinheim, 2006.

LU, C. Z.; FEY, G. T. K. & KAO, H. M. "Study of LiFePO₄ cathode materials coated with high surface area carbon". J. Power Sources, **189**: 155, 2009.

MACNEIL, D. D.; DEVIGNE, L.; MICHOT, C.; RODRIGUES, I.; LIANG, G. & GAUTHIE, M. "Melt casting LiFePO₄ II- particle size reduction and electrochemical evaluation". J. Electrochem. Soc., **157**: A463, 2010.

MANICKAN, M.; MINATO, K. & TAKATA, M. "Synthesis and electrochemical properties of TiNb(PO₄)₃ cathode materials for lithium secondary batteries". J. Electroanal. Chem., **562**: 01, 2004.

MIZUSHIMA, K.; JONES, P. C. & WISEMAN, P. J. "A new cathode material for batteries of high energy density". Mater. Res. Bull., **15**: 783, 1980.

MURALIGANTH, T.; MURUGAN, A. V. & MANTHIRAM, A. "Nanoscale networking of LiFePO₄ nanorods synthesized by a microwave-solvothermal route with carbon nanotubes for lithium ion batteries". J. Mat. Chem., **18**: 5661, 2008.

NÜCHTER, M.; ONDRUSCHKA, B.; BONRATH, W. & GUM, A. "Microwave assisted synthesis – a critical technology overview". Green Chem., **6**: 128, 2004.

OHZUKU, T. & BRODD, R. J. "An overview of positive-electrode materials for advanced lithium-ion batteries". J. Power Sources, **174**: 449, 2007.

PADHI, A. K.; NANJUNDASWAMY, K. S. & GOODENOUGH, J. B. "Phospho-olivines as positive-electrode materials for rechargeable lithium batteries". J. Electrochem. Soc., **144**: 1189, 1997.

PARK, M.; ZHANG, X.; CHUNG, M.; LESS, G. B. & SASTRY, A. M. "A review of conduction phenomena in Li-ion batteries". J. Power Sources, **195** (24): 7904, 2010.

PENAZZI, N.; ARRABITO, M.; PIANA, M.; BODOARDO, S.; PANERO, S. & AMADEI, I. "Mixed lithium phosphates as cathode materials for Li-ion cells". J. Eur. Ceram. Soc., **24**: 1381, 2004.

PESQUERO, N. C.; BUENO, P. R.; VARELA, J. A. & LONGO, E. "Materiais cerâmicos de inserção aplicados a baterias de íons lítio". Cerâmica, **54**: 233, 2008.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- PIANA, M.; CUSHING, B. L.; GOODENOUGH, J. B. & PENAZZI, N. "A new promising sol-gel synthesis of phospho-olivines as environmentally friendly cathode materials for Li-ion cells". *Solid State Ionics*, **175**: 233, 2004.
- SCROSATI, B. & GARCHE, J. "Lithium batteries: status, prospects and future". *J. Power Sources*, **195**: 2419, 2010.
- SHI, Z.; HUANG, M.; HUAI, Y.; LIN, Z.; YANG, K.; HU, X. & DENG, Z. "Synthesis of LiFePO_4/C cathode material from ferric oxide and organic lithium salts". *Electrochim. Acta*, **56**: 4263, 2011.
- SILVA, D. P. B. "Síntese e Caracterização de Espinélios de Lítio e Manganês Obtidos via Rota Hidrotermal Assistida por Micro-ondas". São Carlos, Programa de Pós-Graduação em Química-UFSCar, 2014. Tese de doutorado, 107 p.
- SILVA, J. P.; BIAGGIO, S. R.; BOCCHI, N. & ROCHA-FILHO, R. C. "Practical microwave-assisted solid-state synthesis of the spinel LiMn_2O_4 ". *Solid State Ionics*, **268**: 42, 2014.
- SINGHAL, A.; SKANDAN, G.; AMATUCCI, G.; BADWAY, F.; YEC, N.; MANTHIRAM, A.; YE, H. & XU, J. J. "Nanostructured electrodes for next generation rechargeable electrochemical devices". *J. Power Sources*, **129**: 38, 2004.
- TAKAHASHI, M.; TOBISHIMA, S.; TAKEI, K. & SAKURAI, Y. "Characterization of LiFePO_4 as the cathode material for rechargeable lithium batteries". *J. Power Sources*, **97**: 508, 2001.
- TOPRAKCI, O.; TOPRAKCI, H. A. K.; JI, L. & ZHANG, X. "Fabrication and electrochemical characteristics of LiFePO_4 powders for lithium-ion batteries". *KONA*, **28**: 50, 2010.
- TARASCON, J. M. & ARMAND, M. "Issues and challenges facing rechargeable lithium batteries". *Nature*, **414**: 359, 2001.
- VARELA, H., HUGUENIN, F., MALTA, M. & TORRESI, R.M. "Materiais para Cátodos de Baterias Secundárias de Lítio". *Quím. Nova*, **25** (2): 287, 2002.
- WANG, G. X.; ZHONG, S.; BRADHURST, D. H.; DOU, S. X. & LIU, H. K. "Synthesis and characterization of LiNiO_2 compounds as cathodes for rechargeable lithium batteries". *J. Power Sources*, **76** (2): 141, 1998.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

WANG, G. X.; BEWLAY, S. L.; KONSTANTINOV, K.; LIU, H. K.; DOU, S. X. & AHN, J. H. "Physical and electrochemical properties of doped lithium iron phosphate electrodes". *Electrochim. Acta*, **50**: 443, 2004.

WANG, J.; YANG, J.; ZHANG, Y.; LI, Y.; TANG, Y.; BANIS, M. N.; LI, X.; LIANG, G.; LI, R. & SUN, X. "Interaction of carbon coating on LiFePO₄: a local visualization study of the influence of impurity phases". *Adv. Funct. Mater.*, **23**: 806, 2013.

WANG, J.; SHAO, Z. & RU, H. "Influence of carbon sources on LiFePO₄/C composites synthesized by the high-temperature high-energy ball milling method". *Ceram. Int.*, **40**: 6979, 2014.

WANG, L.; ZHANG, L. C.; LIEBERWIRTH, I.; XU, H. W. & CHEN, C. H. "A Li₃V₂(PO₄)₃/C thin film with high rate capability as a cathode material for lithium-ion batteries". *Electrochem. Commun.*, **12**: 52, 2010.

WANG, L.; SUN, W.; TANG, X.; HUANG, X.; HE, X.; LI, J.; ZHANG, Q.; GAO, J.; TIAN, G. & FAN, S. "Nano particle LiFePO₄ prepared by solvothermal process". *J. Power Sources*, **244**: 94, 2013.

WHITTINGHAM, M. S. "Lithium batteries and cathode materials". *Chem. Rev.*, **104**: 4271, 2004.

WI, S.; NAM, S.; OH, Y.; KIM, J.; CHOI, H.; HONG, S.; BYUN, S.; KANG, S.; CHOI, D. J.; AHN, K.; KIM, Y. H. & PARK, B. "Facile synthesis of porous-carbon/LiFePO₄ nanocomposites". *J. Nanopart. Res.*, **14**: 1327, 2012.

YAMADA, A.; HOSOYA, M.; CHUNG, S. C.; KUDO, Y. H.; HINOKUMA, K.; LIU, K. Y. & NISHI, Y. "Olivine-type cathodes achievements and problems". *J. Power Sources*, **119**: 232, 2003.

YAN, H.; HUANG, X. & CHEN, L. "Microwave synthesis of LiMn₂O₄ cathode material". *J. Power Sources*, **647**: 81, 1999.

YANG, G.; LIU, H.; JI, H.; CHEN, Z. & JIANG, X. "Microwave solid-state synthesis and electrochemical properties of carbon-free Li₃V₂(PO₄)₃ as cathode materials for lithium batteries". *Electrochim. Acta*, **55**: 2951, 2010.

YIM, C. H.; BARANOVA, E. A.; ABU-LEBDEH, Y. & DAVIDSON, I. "Highly ordered LiFePO₄ cathode material for Li-ion batteries template by surfactant-modified polystyrene colloidal crystals". *J. Power Sources*, **205**: 414, 2012.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

YING, J.; LEI, M.; JIANG, C.; WAN, C.; HE, X.; LI, J.; WANG, L. & REN, J. "Preparation and characterization of high-density spherical $\text{Li}_{0.97}\text{Cr}_{0.01}\text{FePO}_4/\text{C}$ cathode material for lithium ion batteries". *J. Power Sources*, **158**: 543, 2006.

YOSHIO, M.; BRODD, R. J. & KOZAWA, A. "Lithium-ion batteries". *Science and Technologies*. New York-USA, 2009, p. 9-48.

ZHANG, L. & LIANG, H. "Rapid synthesis of LiFePO_4 nanoparticles by microwave-assisted hydrothermal method". *Russ. J. Electrochem.*, **49** (5): 492, 2013.

ZHANG, W. J. "Structure and performance of LiFePO_4 cathode materials: a review". *J. Power Sources*, **196**: 2962, 2011.

ZHANG, Y.; FENG, H.; WU, X.; WANG, L.; ZHANG, A.; XIA, T.; DONG, H. & LIU, M. "One-step microwave synthesis and characterization of carbon-modified nanocrystalline LiFePO_4 ". *Electrochim. Acta*, **54**: 3206, 2009.

ZHANG, Y.; HUO, Q. Y.; DU, P. P.; WANG, L. Z.; ZHANG, A. Q.; SONG, Y. H.; LV, Y. & LI, G. Y. "Advances in new cathode material LiFePO_4 for lithium-ion batteries". *Synthetic Met.*, **162**: 1315, 2012.

ZHU, X. J.; LIU, Y. X.; GENG, L. M. & CHENL, B. "Synthesis and performance of lithium vanadium phosphate as cathode materials for lithium ion batteries by a sol-gel method". *J. Power Sources*, **184**: 578, 2008.