

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

**“SÍNTESE DE  $\text{LiFePO}_4$  EM SISTEMA HIDROTHERMAL ASSISTIDO  
POR MICRO-ONDAS, CARACTERIZAÇÃO E TESTES COMO  
CATODO DE BATERIAS DE ÍONS LÍTIO”**

**CARLOS ANDRÉ GOMES BEZERRA\***

Dissertação apresentada como parte  
dos requisitos para a obtenção do  
título de MESTRE EM QUÍMICA  
(área de concentração: FÍSICO-  
QUÍMICA)

**Orientadora: Profa. Dra. Sonia Regina Biaggio**

**\*Bolsista CNPq**

SÃO CARLOS – SP

2018



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS

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

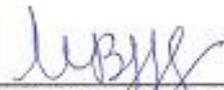
---

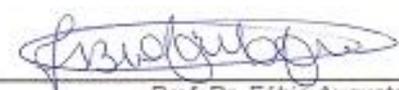
Folha de Aprovação

---

Assinaturas dos membros da comissão examinadora que avaliou e aprovou a Defesa de Dissertação de Mestrado do candidato Carlos André Gomes Bezerra, realizada em 30/07/2018:

  
\_\_\_\_\_  
Profa. Dra. Sonia Regina Biaggio Rocha  
UFSCar

  
\_\_\_\_\_  
Prof. Dr. Marcos Benedito José Geraldo de Freitas  
UFES

  
\_\_\_\_\_  
Prof. Dr. Fábio Augusto do Amaral  
UFU

## **DEDICATÓRIA**

Por todo o amor, incentivo e apoio ao longo dessa caminhada, dedico este trabalho aos meus pais, Antônia e Raimundo, aos meus irmãos e à minha noiva.

## AGRADECIMENTOS

Agradeço de forma especial a minha orientadora Profa. Dra. Sonia Regina Biaggio pela orientação, paciência e confiança durante a realização deste trabalho.

Agradeço ao Dr. Rogério Aparecido Davoglio por seus ensinamentos, críticas e discussões ao longo da realização deste trabalho.

Agradeço ao Prof. Dr. Romeu Cardozo Rocha-Filho, ao Prof. Dr. José Mário de Aquino e ao Prof. Dr. Nerilso Bocchi pela acolhida no Laboratório de Pesquisas em Eletroquímica (LaPE) e pelas oportunidades de discussões acerca de temas relacionados a este trabalho.

Agradeço aos colegas do LaPE pelas discussões científicas, pelas trocas de experiências acerca de diversos temas da química e pelos momentos de companheirismo e descontração que também são fundamentais para o desenvolvimento humano.

Agradeço de forma muito especial aos meus pais Antônia Gomes Bezerra e Raimundo Bezerra, e aos meus irmãos Adriano, Andréia, Agostinho, Antônio Francisco e Maria Adriele por todo amor, carinho e incentivo.

Agradeço à minha noiva Larissa Sousa Pereira pelo amor, companheirismo e incentivo ao longo dessa caminhada.

Agradeço aos funcionários técnicos e administrativos do Departamento de Química da Universidade Federal de São Carlos, em especial ao mecânico Sr. Edilson de Almeida e ao vidreiro Sr. Ademir Aparecido Sertori pelos excelentes trabalhos prestados na confecção das células eletroquímicas.

Por fim, agradeço a todos que me ajudaram ao longo da realização deste trabalho e que não foram aqui mencionados.

Agradeço ao CNPq pelo apoio financeiro.

## LISTA DE TABELAS

TABELA 1.1 - Características estruturais e propriedades eletroquímicas de compostos de intercalação utilizados como materiais de catodo em baterias de íons lítio (adaptado de NITTA et al., 2015).....	9
TABELA 3.1 - Condições experimentais utilizadas na otimização do tempo e da temperatura de síntese. ....	30
TABELA 3.2 - Parâmetros experimentais das rotas de sínteses estudadas ao longo do presente trabalho. ....	33
TABELA 4.1 - Rotas de síntese do $\text{LiFePO}_4$ com melhores resultados obtidos na etapa de caracterização por FTIR.....	51
TABELA 4.2 - Tamanho médio de cristalito estimado a partir da equação de Debye-Scherrer com base nos resultados de DRX ( $D_c$ ) e tamanho médio de partícula/aglomerado estimado pela análise das micrografias de MEV ( $\bar{d}$ ).....	63
TABELA 4.3 - Massas de material ativo utilizadas na confecção dos eletrodos das amostras de $\text{LiFePO}_4$ .....	68
TABELA 4.4 - Valores de capacidade específica obtidos para cada amostra, e respectivas percentagens do valor de capacidade específica teórica do $\text{LiFePO}_4$ . ....	70
TABELA 4.5 - Valores de coeficientes de difusão de íons lítio no $\text{LiFePO}_4$ estimados a partir dos resultados de impedância (equação (14)).....	80
TABELA 4.6 - Parâmetros eletroquímicos obtidos a partir do ajuste de circuito elétrico equivalente para as amostras E1, E2 e K1. ....	84
TABELA 4.7 - Valores de impedância total estimados a partir da equação (16). ....	85
TABELA 4.8 - Resultados de módulo da impedância total para as amostras E1, E2 e K1.....	86

TABELA 4.9 - Valores de coeficiente de difusão de íons $\text{Li}^+$ e capacidade específica antes e depois de sucessivos ciclos de carregamento e descarregamento da amostra K1.....	92
TABELA 4.10 - Comparação entre os valores de capacidade específica a C/10 e os principais parâmetros experimentais de diferentes trabalhos onde o $\text{LiFePO}_4$ foi obtido pela rota hidrotermal assistida por micro-ondas. ....	93

## LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1.1 - Comparação entre diferentes tipos de tecnologias de baterias em termos de densidades energéticas volumétrica e gravimétrica (adaptada de TARASCON; ARMAND, 2001).....	3
FIGURA 1.2 - Representação esquemática do processo de crescimento de dendritos sobre o eletrodo negativo de lítio metálico durante sucessivos ciclos de carregamento e descarregamento da bateria (adaptado de TARASCON; ARMAND, 2001).....	5
FIGURA 1.3 – Esquema ilustrando o processo de: a) carregamento e b) descarregamento típico de uma bateria de íons lítio (adaptado de TOPRAKCI et al., 2010).....	5
FIGURA 1.4 - Estrutura cristalina de a) $\text{LiFePO}_4$ da classe das olivinas (DELMAS et al., 2008), b) $\text{LiCoO}_2$ do tipo lamelar e c) $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ do tipo espinélio (NITTA et al., 2015).....	9
FIGURA 1.5 - Abundância dos metais de transição comumente usados em baterias de íons lítio. Os valores especificados acima de cada elemento referem-se a suas respectivas concentrações em ppm na crosta terrestre (adaptado de GREY; TARASCON, 2017).....	13
FIGURA 1.6 - Representação esquemática da estrutura tridimensional do $\text{LiFePO}_4$ com formação dos túneis de intercalação de íons lítio ao longo do eixo b (adaptado de DELMAS et al., 2008).....	14
FIGURA 1.7 - Representação esquemática do processo de inserção e extração de íons $\text{Li}^+$ nos cristalitos de $\text{LiFePO}_4$ durante o carregamento e o descarregamento de uma bateria de íons lítio (adaptado de DELMAS et al., 2008). ....	15
FIGURA 1.8 - a) Perfil de descarregamento típico a baixas taxas de descarga e b) variação no perfil de descarga para o $\text{LiFePO}_4$ com o aumento da taxa de descarregamento (adaptado de EFTEKHARI, 2017). ....	16

FIGURA 1.9 - Principais rotas de síntese de materiais para catodo de baterias de íons lítio e as principais características do processo de síntese e do material à medida que se altera a metodologia sintética utilizada (adaptado de LARCHER; TARASCON, 2015). .....	19
FIGURA 1.10 – Perfis de temperatura com aquecimento por a) micro-ondas e b) banho de óleo, ambos durante 60 segundos (adaptado de SCHANCHE, 2003).	22
FIGURA 1.11 - Representação esquemática das diferentes regiões do espectro eletromagnético da luz, evidenciando o comprimento de onda e frequência de cada região assinalada. ....	23
FIGURA 1.12 - Representação esquemática das interações entre a radiação de micro-ondas e as espécies do meio reacional durante o aquecimento do sistema (adaptado de AGUILAR-REYNOSA et al., 2017).....	24
FIGURA 1.13 - Resultados de capacidade específica e condições experimentais de tempo e temperatura utilizadas na obtenção do $\text{LiFePO}_4$ pela rota de síntese hidrotermal assistida por micro-ondas. ....	25
FIGURA 3.1 - Fluxograma das principais etapas experimentais desenvolvidas ao longo deste trabalho. ....	29
FIGURA 3.2 – Representação esquemática do sistema utilizado para a mistura dos reagentes precursores na síntese do $\text{LiFePO}_4$ . ....	32
FIGURA 3.3 - Foto ilustrativa do a) reator de micro-ondas Monowave 300 da Anton Paar e do b) vaso reacional de vidro boro-silicato. ....	32
FIGURA 3.4 - Sistema usado na secagem dos eletrodos a $\sim 120^\circ\text{C}$ por $\sim 12$ horas. ....	39
FIGURA 3.5 - Representação esquemática da célula de três eletrodos utilizada na caracterização eletroquímica por voltametria cíclica. ....	40
FIGURA 3.6 - Representação esquemática em seção transversal da célula de dois eletrodos tipo swagelok <sup>®</sup> utilizada na caracterização por espectroscopia de impedância eletroquímica e nos experimentos de C-D.....	41

FIGURA 4.1 – Espectros de FTIR das amostras obtidas na otimização da temperatura de síntese; $\text{Li}_3\text{PO}_4$ foi utilizado como parâmetro de comparação...	44
FIGURA 4.2 – Difratomogramas de raios X das amostras sintetizadas em diferentes temperaturas com tempo de síntese de 5 min. As fases $\text{LiFePO}_4$ e $\text{Li}_3\text{PO}_4$ assinaladas correspondem às fichas JCPDS 40-1499 e JCPDS 15-760, respectivamente.....	45
FIGURA 4.3 – Espectros de FTIR das amostras A3 (5 min), A4 (10 min), A5 (20 min) e A6 (40 min) utilizadas na otimização do tempo de síntese do $\text{LiFePO}_4$ . Em todos os casos a temperatura de síntese foi fixada em 200 °C. ....	46
FIGURA 4.4 - Difratomogramas de raios X das amostras obtidas a diferentes tempos de síntese com temperatura fixada em 200 °C. As fases $\text{LiFePO}_4$ , $\text{Li}_3\text{PO}_4$ e $\text{Fe}_2(\text{PO}_4)(\text{OH})$ assinaladas correspondem às fichas JCPDS 40-1499, JCPDS 15-760 e JCPDS 35-622, respectivamente. ....	48
FIGURA 4.5 – Espectros de FTIR das amostras obtidas na etapa de estudo das rotas de síntese do $\text{LiFePO}_4$ (as amostras estão definidas na Tabela 3.2). ....	50
FIGURA 4.6 - Micrografias de MEV e distribuição de tamanho de partículas das amostras a) E1, b) E2, c) J2, d) J4 e e) K1. Os resultados de tamanho médio de partícula obtidos para cada amostra foram calculados a partir da curva de ajuste LogNormal nos casos a), b) e c) e Gaussiana nas distribuições d) e e). ....	52
FIGURA 4.7 - Micrografia de MEV da amostra E1 evidenciando a formação de aglomerados de partículas. ....	53
FIGURA 4.8 - Representação esquemática das etapas de formação das partículas de $\text{LiFePO}_4$ ilustrando o efeito da possível proteção promovida pelo íon acetato contra a formação de aglomerados de partículas. ....	55
FIGURA 4.9 - Micrografia de MEV ilustrando a formação de aglomerados na amostra E2.....	56
FIGURA 4.10 - Representação esquemática das etapas de formação das partículas de $\text{LiFePO}_4$ ilustrando o possível efeito da proteção promovida pelo carbono contra a formação de aglomerados de partículas da mostra J4.....	58

FIGURA 4.11 - Imagens de MET das amostras: J4 <b>a)</b> e <b>c)</b> , J2 <b>b)</b> e <b>d)</b> . As setas indicam carbono aderido nas bordas das partículas da amostra J2.....	59
FIGURA 4.12 - Comparação entre os espectros de FTIR das melhores amostras de LiFePO <sub>4</sub> obtidas.....	60
FIGURA 4.13 – Difratoogramas de raios X das amostras obtidas em diferentes rotas de síntese. A fase LiFePO <sub>4</sub> corresponde à ficha JCPDS 40-1499. Os picos indicados por ▼ correspondem à fase Li <sub>3</sub> Fe <sub>2</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> segundo a ficha JCPDS 80-1516. ....	61
FIGURA 4.14 – Voltamogramas referentes ao segundo ciclo de voltametria cíclica das amostras de LiFePO <sub>4</sub> realizados em uma célula de três eletrodos com eletrólito LiClO <sub>4</sub> 1,0 mol L <sup>-1</sup> em EC/DMC 1:1 (V/V). $\nu = 0,1 \text{ mV s}^{-1}$ .....	65
FIGURA 4.15 - Perfis de carregamento e descarregamento das amostras de LiFePO <sub>4</sub> obtidos à uma taxa de C/10 em uma célula de 2 eletrodos tipo swagelok® com eletrólito de LiPF <sub>6</sub> 1,0 mol L <sup>-1</sup> em EC/DMC 1:1 (V/V). ....	67
FIGURA 4.16 - Voltamograma referente ao segundo ciclo de voltametria cíclica de Al como eletrodo de trabalho, realizado em célula do tipo swagelok® com eletrólito LiPF <sub>6</sub> 1,0 mol L <sup>-1</sup> em EC/DMC 1:1 (V/V). $\nu = 100 \text{ mV s}^{-1}$ . ....	69
FIGURA 4.17 - Representação esquemática do possível efeito da diminuição da superfície de contato do negro de acetileno e do eletrólito com o LiFePO <sub>4</sub> em aglomerados de partículas. ....	72
FIGURA 4.18 - Imagens de MET das partículas a) E1 e b) E2 ilustrando a região de desordem estrutural da superfície das partículas.....	73
FIGURA 4.19 – Gráficos do plano complexo obtidos a potencial de circuito aberto (3,2, 3,4, 3,4, 3,1 e 3,4 V <i>versus</i> Li/Li <sup>+</sup> para as amostras E1, E2, J2, J4 e K1, respectivamente), na faixa de frequência de 10 mHz a 10 kHz com amplitude de perturbação do potencial AC de 10 mV rms.....	74
FIGURA 4.20 - Gráfico do plano complexo das amostras E1, E2 e K1 obtidos nos respectivos potenciais de circuito aberto, no intervalo de frequência de 10 mHz a 10 kHz com amplitude de perturbação do potencial AC de 10 mV rms. ....	75

- FIGURA 4.21 - Representação esquemática da relação gráfica entre  $Z'$  e  $\omega^{-1/2}$  através da qual é possível obter  $Z_R$  e o coeficiente de Warburg  $\sigma_w$ ..... 77
- FIGURA 4.22 - Relação linear entre  $Z'$  e  $\omega^{-1/2}$  indicando os valores de  $\sigma_w$  obtidos para cada amostra. Os valores de  $r^2$  obtidos para a curva de ajuste foram de 0,999, 0,988 e 0,993 para as amostras E1, E2 e K1, respectivamente..... 78
- FIGURA 4.23 - a) Gráficos do plano complexo com circuito elétrico equivalente e b) gráficos de Bode para as amostras E1 e K1 com ajustes de  $\chi^2$  de  $5 \times 10^{-5}$  e  $3 \times 10^{-5}$ , respectivamente..... 82
- FIGURA 4.24 – Testes de estabilidade eletroquímica para a amostra K1 a) a diferentes taxas de C-D e b) ciclagem prolongada na taxa de C/2. .... 88
- FIGURA 4.25 – Comparação entre uma amostra de pentóxido de fósforo recém colocada com outra após seis dias de contato com o ambiente interno da câmara seca. .... 89

## RESUMO

SÍNTESE DE  $\text{LiFePO}_4$  EM SISTEMA HIDROTERMAL ASSISTIDO POR MICRO-ONDAS, CARACTERIZAÇÃO E TESTES COMO CATODO DE BATERIAS DE ÍONS LÍTIO. Diferentes rotas de síntese do fosfato de ferro litiado ( $\text{LiFePO}_4$ ) foram estudadas em sistema hidrotermal assistido por micro-ondas, com o intuito de diminuir o tempo e a temperatura de síntese com relação aos métodos tradicionais de obtenção desse composto. Para essa síntese foram investigadas diferentes misturas de materiais precursores, mantendo-se a proporção molar  $\text{Li:Fe:P} = 3:1:1$ . Na etapa de otimização do tempo e temperatura de síntese, foram estudados tempos de aquecimento de 5 a 40 min e temperaturas de 100 a 200 °C. Com base nos resultados de caracterização estrutural, por espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier e difratometria de raios X, verificou-se que a partir de 10 min a 200 °C foi possível obter o  $\text{LiFePO}_4$  na sua forma pura e cristalina, com tamanhos de partícula de 57 a 165 nm, verificados pelas micrografias de microscopia eletrônica de varredura. Na caracterização por voltametria cíclica das cinco melhores amostras obtidas, verificou-se o perfil voltamétrico típico do  $\text{LiFePO}_4$  com boa reversibilidade, sendo que três das amostras selecionadas apresentaram alta atividade eletroquímica, o que se refletiu em bons resultados de capacidade específica. Na caracterização por espectroscopia de impedância eletroquímica, verificou-se uma relação inversamente proporcional entre impedância total e valores de capacidade específica. A amostra com melhor desempenho eletroquímico apresentou um valor de 168 mA h g<sup>-1</sup>, na taxa de descarga de C/10, que corresponde a 99% da capacidade específica teórica do  $\text{LiFePO}_4$ . Nesse caso a retenção de carga foi de 74% após 100 ciclos de carga e descarga a C/2, o que foi relacionado à contaminação do eletrólito por água, atribuída à presença de umidade na câmara onde as células eletroquímicas foram montadas.

## ABSTRACT

MICROWAVE-ASSISTED HYDROTHERMAL SYNTHESIS OF  $\text{LiFePO}_4$ , CHARACTERIZATION AND TESTS AS CATHODES FOR LITHIUM ION BATTERIES. Different routes for lithium iron phosphate ( $\text{LiFePO}_4$ ) synthesis were studied in a microwave-assisted hydrothermal system in order to reduce the time and temperature of synthesis in relation to the traditional methods of obtaining this compound. For the synthesis of  $\text{LiFePO}_4$  different mixtures of precursor materials were investigated maintaining the molar ratio Li: Fe: P = 3: 1: 1. In the step of time and synthesis temperature optimization, heating times of 5 to 40 min and temperatures of 100 to 200 °C were investigated. Based on the structural characterization results, by Fourier transform infrared spectroscopy and X-ray diffractometry, it was found that from 10 min at 200 °C it was possible to obtain pure and crystalline  $\text{LiFePO}_4$ , with particle size of 57 to 165 nm, verified by scanning electron microscopy micrographs. Cyclic voltammetry for the five best samples showed the typical voltammetric profile of the  $\text{LiFePO}_4$  with good reversibility; three of the samples selected showed high electrochemical activity, which was reflected in good values of specific capacity. In the characterization by electrochemical impedance spectroscopy, an inversely proportional relation between total impedance and values of specific capacity was verified. The sample with the best electrochemical performance presented a value of 168 mA h g<sup>-1</sup>, at discharge rate of C/10, corresponding to 99% of the specific theoretical capacity of  $\text{LiFePO}_4$ . A capacity retention of 74% was verified after 100 cycles of charge - discharge at C/2, which was related to the electrolyte contamination by water, attributed to the presence of moisture in the chamber where the electrochemical cells were assembled.

## SUMÁRIO

<b>1 - INTRODUÇÃO</b> .....	1
1.1 - Baterias recarregáveis de lítio e de íons lítio.....	3
1.2 - Materiais catódicos para baterias de íons lítio .....	8
1.3 - $\text{LiFePO}_4$ .....	11
1.4 - Metodologias de síntese do $\text{LiFePO}_4$ .....	18
<b>2 - OBJETIVOS</b> .....	27
2.1 - Objetivo Geral .....	28
2.2 - Objetivos Específicos .....	28
<b>3 - MATERIAIS E MÉTODOS</b> .....	29
3.1 - Síntese do $\text{LiFePO}_4$ .....	30
3.2 - Caracterização estrutural e morfológica.....	36
3.2.1 - Espectroscopia de infravermelho.....	36
3.2.2 - Difratomia de raios X .....	36
3.2.3 - Microscopia eletrônica de varredura.....	37
3.2.4 - Microscopia eletrônica de transmissão .....	37
3.3 - Caracterização eletroquímica .....	38
3.3.1 - Preparo dos eletrodos .....	38
3.3.2 - Voltametria cíclica .....	40
3.3.3 - Espectroscopia de impedância eletroquímica e cronopotenciometria .....	41
<b>4 - RESULTADOS E DISCUSSÃO</b> .....	43
4.1 - Otimização da temperatura de síntese .....	43
4.2 - Otimização do tempo de síntese .....	46
4.3 - Estudo das rotas de síntese do $\text{LiFePO}_4$ .....	49
4.4 - Caracterização eletroquímica .....	64
4.4.1 - Caracterização por voltametria cíclica e testes de C-D .....	65

4.4.2 - Caracterização por Espectroscopia de Impedância Eletroquímica	
.....	73
4.5 - Testes de estabilidade eletroquímica.....	87
<b>5 - CONCLUSÕES</b> .....	94
<b>6 - REFERÊNCIAS</b> .....	96
<b>APÊNDICE</b> .....	109

# 1 - INTRODUÇÃO

No cenário global acerca do tema energia, no qual a principal matriz energética é de origem petrolífera, é crescente a preocupação com relação ao esgotamento das reservas de petróleo ao redor do mundo, o que tem motivado muitas discussões sobre novas fontes de energia como alternativas à matriz petrolífera atual (KHALIGH; LI, 2010; LARCHER; TARASCON, 2015; ROMEJKO; NAKANO, 2017).

Além da preocupação com o esgotamento das reservas de petróleo, o chamado aquecimento global tem tornado ainda mais urgente as discussões acerca da matriz energética atual. Isso se deve ao fato de que o principal gás responsável por esse fenômeno climático é o dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>) (ANDERSON et al., 2016; MIKULČIĆ et al., 2016), cuja principal forma de emissão antropogênica é atribuída à queima de combustíveis petroquímicos principalmente pela frota de veículos dedicados ao transporte de pessoas (TIE; TAN, 2013).

Por conta da problemática relacionada à queima de combustível fóssil pelos veículos de motor a combustão interna, uma das alternativas propostas, e já em fase de estudo e implementação, é a substituição gradativa da frota desse tipo de veículo por automóveis elétricos (GRÜNIG et al., 2011; NANAKI; KORONEOS, 2016).

Embora a ideia de utilização de veículos elétricos seja promissora, ainda existem alguns desafios para sua implementação em larga escala no mercado atual. Em termos de viabilidade econômica, os veículos elétricos ainda possuem um alto custo de produção que é refletido no preço de venda desses automóveis (RIESZ et al., 2016). Além disso, do ponto de vista técnico-funcional, ainda são necessárias otimizações com relação à durabilidade e segurança desse tipo de tecnologia (WEISS et al., 2012).

Alguns dos principais desafios de caráter técnico para a implementação dos veículos elétricos estão relacionados com o desenvolvimento

de tecnologias de armazenamento de energia, que devem atender à exigências técnicas e econômicas de modo a tornar os automóveis movidos a eletricidade uma alternativa viável em todos os sentidos (EBERLE; VON HELMOLT, 2010).

Atualmente, as baterias recarregáveis (ou secundárias) são os dispositivos de armazenamento de energia mais utilizados, cujo funcionamento baseia-se em reações eletroquímicas que transformam energia química em energia elétrica (DIVYA; ØSTERGAARD, 2009).

As baterias recarregáveis são dispositivos eletroquímicos nos quais se processam reações do tipo oxi-redução que liberam energia na forma de fluxo de elétrons que pode ser direcionado por meio de um circuito elétrico externo, funcionando dessa forma como uma fonte de energia (SCHERSON; PALENCSÁR, 2006). Entretanto, para que sejam baterias recarregáveis, as reações de oxi-redução que acontecem no interior do dispositivo devem apresentar um caráter reversível, o que está relacionado com os processos de carregamento e descarregamento da bateria, caracterizando, desta forma, a utilização deste tipo de dispositivo como uma fonte de energia viável (DELL; RAND, 2001).

Nesse contexto, as baterias recarregáveis de íons lítio constituem a principal tecnologia de armazenamento de energia que é amplamente utilizada em equipamentos eletroportáteis de modo geral (aparelhos celulares, câmeras fotográficas, computadores portáteis, etc.) e com grande potencial para a utilização em veículos elétricos. Este tipo de bateria possui algumas características atrativas, como por exemplo, alta densidade de energia, custo relativamente baixo, razoavelmente segura, boa capacidade energética e durabilidade (YOSHINO, 2014).

## 1.1 - Baterias recarregáveis de lítio e de íons lítio

As baterias recarregáveis que utilizam o lítio como um de seus componentes durante seu funcionamento eletroquímico podem ser diferenciadas entre aquelas que utilizam o lítio metálico diretamente como eletrodo, e aquelas que usam o lítio na sua forma iônica durante os processos de carregamento e descarregamento (KURZWEIL, 2015). Um dos principais atrativos das baterias recarregáveis de lítio e de íons lítio está relacionado com o seu bom desempenho energético em termos de massa e de volume, quando comparado a outras tecnologias de armazenamento de energia, conforme ilustrado na Figura 1.1.

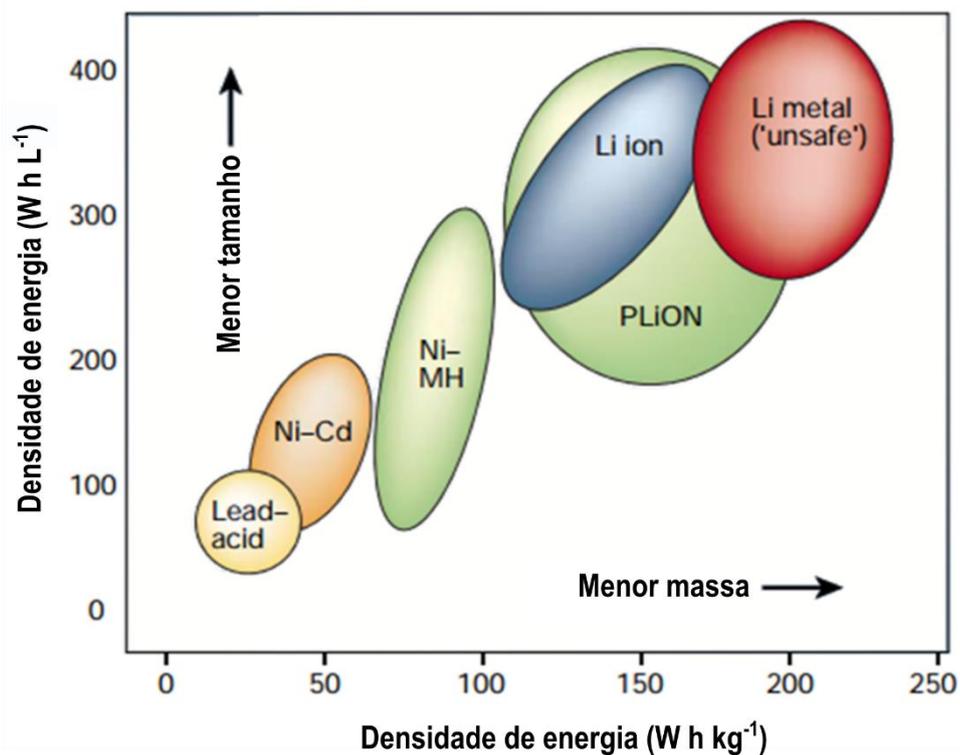


FIGURA 1.1 - Comparação entre diferentes tipos de tecnologias de baterias em termos de densidades energéticas volumétrica e gravimétrica (adaptada de TARASCON; ARMAND, 2001).

A escolha do lítio como material de eletrodo se deve às suas características físico-químicas e eletroquímicas, tais como sua alta capacidade específica teórica ( $3861 \text{ mA h g}^{-1}$ ) e uma massa molar consideravelmente pequena ( $6,941 \text{ g mol}^{-1}$ ), além de seu baixo potencial padrão ( $-3,05 \text{ V}$ ) que conferem à bateria boas especificações em termos de massa e carga (CHAGNES, 2015; TARASCON; ARMAND, 2001).

As primeiras baterias recarregáveis contendo lítio na sua forma metálica foram comercializadas na década de 1980 pela companhia canadense Moli Energy Ltd. O dispositivo eletroquímico desenvolvido tinha como eletrodo negativo o lítio metálico e como eletrodo positivo o óxido de molibdênio ( $\text{MoO}_2$ ) ou o disulfeto de molibidênio ( $\text{MoS}_2$ ) (DANIEL; BESENHARD, 2011; KURZWEIL, 2015). Embora as baterias recarregáveis de  $\text{Li/MoO}_2$  e  $\text{Li/MoS}_2$  possuíssem boas especificações em termos energéticos, esses sistemas de armazenamento sofriam de um problema crônico de segurança (DANIEL; BESENHARD, 2011).

Durante os processos de carregamento e descarregamento da bateria de lítio ocorre a formação de um filme fino de eletrólito sólido sobre o eletrodo negativo, denominado pela sigla SEI (do inglês *Solid Electrolyte Interface*) (PELED, 1979). E por conta da instabilidade da SEI depositada sobre o lítio metálico (ORSINI et al., 1999; PELED, 1979) pode ocorrer o crescimento de dendritos na superfície do eletrodo negativo podendo causar o curto-circuito da bateria e comprometer a segurança do usuário do dispositivo (GUYOMARD; TARASCON, 1994; KURZWEIL, 2015; ORSINI et al., 1999; TARASCON; ARMAND, 2001). A Figura 1.2 ilustra esquematicamente o processo de formação de dendritos nas baterias recarregáveis que utilizam o lítio metálico como eletrodo negativo.

Por conta desse problema de segurança as baterias recarregáveis do tipo  $\text{Li/MoO}_2$  e  $\text{Li/MoS}_2$  foram retiradas do mercado em 1989, sendo substituídas posteriormente pelas baterias recarregáveis de íons lítio (KURZWEIL, 2015).

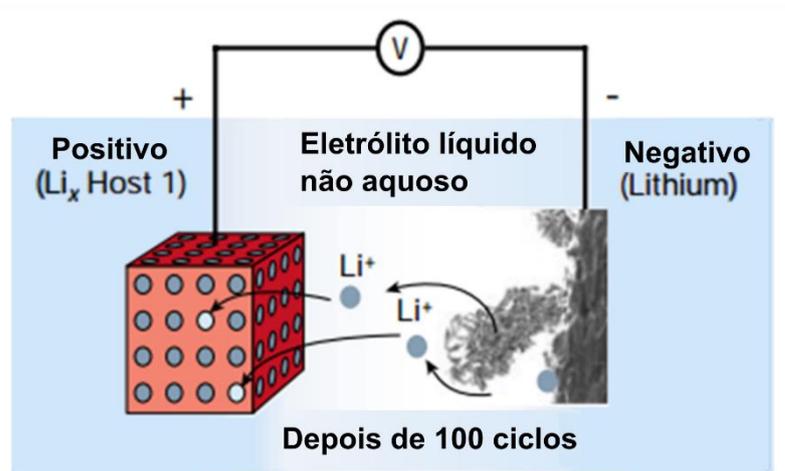


FIGURA 1.2 - Representação esquemática do processo de crescimento de dendritos sobre o eletrodo negativo de lítio metálico durante sucessivos ciclos de carregamento e descarregamento da bateria (adaptado de TARASCON; ARMAND, 2001).

Nas baterias recarregáveis de íons lítio, o lítio metálico é substituído por um composto de intercalação capaz de intercalar reversivelmente íons lítio em sua estrutura (TARASCON; ARMAND, 2001). A Figura 1.3 ilustra esquematicamente a configuração desse tipo de bateria e seus processos de carregamento e descarregamento.

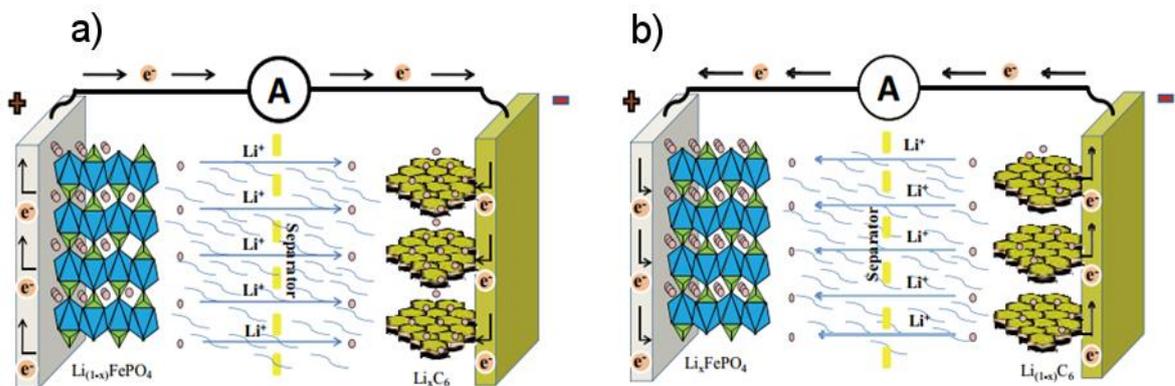


FIGURA 1.3 – Esquema ilustrando o processo de: a) carregamento e b) descarregamento típico de uma bateria de íons lítio (adaptado de TOPRAKCI et al., 2010).

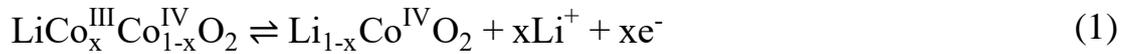
Nesse sistema, durante o processo de carregamento da bateria (processo não espontâneo) os íons lítio saem da estrutura do material ativo que compõe o eletrodo positivo e intercalam na estrutura do material que compõe o eletrodo negativo. No processo de descarregamento (processo espontâneo) os íons lítio saem da estrutura do material que compõe o eletrodo negativo e intercalam novamente no material ativo do eletrodo positivo da bateria. Essa migração dos íons lítio entre o eletrodo positivo e o eletrodo negativo é conhecida como “cadeira de balanço” (GUYOMARD; TARASCON, 1994).

O uso de compostos de intercalação tanto no eletrodo negativo quanto no eletrodo positivo foi implementado comercialmente pela primeira vez em baterias recarregáveis de íons lítio pela Sony<sup>®</sup>, no início da década de 90 (LYU et al., 2017; TARASCON; ARMAND, 2001). Na época o composto utilizado no eletrodo positivo foi o  $\text{LiCoO}_2$ , e como material de eletrodo negativo foi utilizado o grafite (C), ambos com estrutura lamelar capaz de acomodar os íons lítio durante os processos de carregamento e descarregamento da bateria (MOHRI et al., 1989; TARASCON; ARMAND, 2001). Dentre as principais vantagens do sistema C/ $\text{LiCoO}_2$  estão seu bom desempenho energético (120 - 150 Wh  $\text{kg}^{-1}$ ), sua ampla janela de potencial de operação (3,6 V) e sua boa estabilidade durante o funcionamento da bateria (CHAGNES, 2015; NITTA et al., 2015; TARASCON; ARMAND, 2001).

O  $\text{LiCoO}_2$  pertence a uma classe de compostos denominada compostos de intercalação, cuja estrutura cristalina permite que os íons  $\text{Li}^+$  entrem e saiam da estrutura do material durante os processos de carregamento e descarregamento da bateria sem que ocorra a destruição da estrutura cristalina do composto (KURZWEIL, 2015; NITTA et al., 2015). Esse tipo de material, em sua grande maioria, trata-se de um óxido de um metal de transição cuja estrutura cristalina tridimensional é capaz de comportar os íons de lítio em seu interior. As equações (1) e (2) representam os processos de oxi-redução que ocorrem durante

o funcionamento de uma bateria de íons lítio na qual o eletrodo positivo é o óxido  $\text{LiCoO}_2$  e o eletrodo negativo é o grafite (KURZWEIL, 2015).

Eletrodo positivo:



Eletrodo negativo:



Conforme indicado nas equações (1) e (2), a medida que o lítio sai da estrutura do óxido para a solução ocorre a oxidação do metal de transição induzindo um fluxo de elétrons pelo circuito externo em direção ao eletrodo negativo. No processo inverso (descarregamento) os íons  $\text{Li}^+$  migram do eletrodo negativo para o eletrodo positivo. Concomitantemente, o eletrodo negativo sofre um processo de oxidação, liberando elétrons que fluem pelo circuito externo em direção ao eletrodo positivo. Nesse processo ocorre a redução do metal de transição à medida em que os íons  $\text{Li}^+$  intercalam na estrutura cristalina do material ativo do eletrodo positivo. Dessa forma, no processo espontâneo de descarregamento da bateria, o fluxo externo de elétrons pode ser utilizado como fonte de energia no funcionamento de diversos tipos de dispositivos elétricos, tais como celulares, *notebooks* ou mesmo veículos elétricos.

Como cada dispositivo elétrico possui uma exigência diferente com relação à quantidade de energia necessária para seu funcionamento, as baterias de íons lítio são adaptadas de forma particular para cada sistema, possuindo, dessa forma, diversos tamanhos e formatos diferentes. Entretanto, do ponto de vista de seu funcionamento interno, os componentes de uma bateria de íons lítio são os mesmos: eletrodo positivo (também chamado de catodo), eletrodo negativo (conhecido também como anodo), eletrólito e separador.

Dentre os constituintes da bateria, o catodo é apontado como sendo o componente que limita o desempenho energético e que determina os parâmetros de segurança desse dispositivo eletroquímico (KURZWEIL, 2015; NITTA et al., 2015). Dessa forma, boa parte das pesquisas voltadas para a melhoria da performance das baterias de íons lítio tem como foco o melhoramento e desenvolvimento de novos materiais catódicos (GREY; TARASCON, 2017; WHITTINGHAM, 2004).

## **1.2 - Materiais catódicos para baterias de íons lítio**

Embora os materiais catódicos em sua grande maioria sejam óxidos de metais de transição litiados, existem muitos compostos poliânions que também possuem uma estrutura cristalina capaz de hospedar íons lítio em seu interior (NITTA et al., 2015; WHITTINGHAM, 2004).

Em termos de estrutura cristalina, os materiais catódicos mais comuns pertencem à classe de compostos com estruturas tipo lamelares, tipo espinélio, ou do tipo olivina (NITTA et al., 2015; WHITTINGHAM, 2004). A Figura 1.4 ilustra esquematicamente esses tipos de estruturas e alguns dos compostos pertencentes a cada uma dessas classes de materiais.

As estruturas do tipo olivina possuem geometria ortorrômbica enquanto que o  $\text{LiCoO}_2$  e  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  possuem simetria hexagonal e cúbica, respectivamente (NITTA et al., 2015). Embora os compostos  $\text{LiFePO}_4$ ,  $\text{LiCoO}_2$  e  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  sejam os representantes mais conhecidos de cada uma das classes de compostos de intercalação representadas na Figura 1.4, existem outros tipos de materiais que apresentam diferentes características eletroquímicas (vide Tabela 1.1) e que estão sendo utilizados tanto a nível de pesquisa como já em fase de implementação em baterias de íons lítio comerciais.

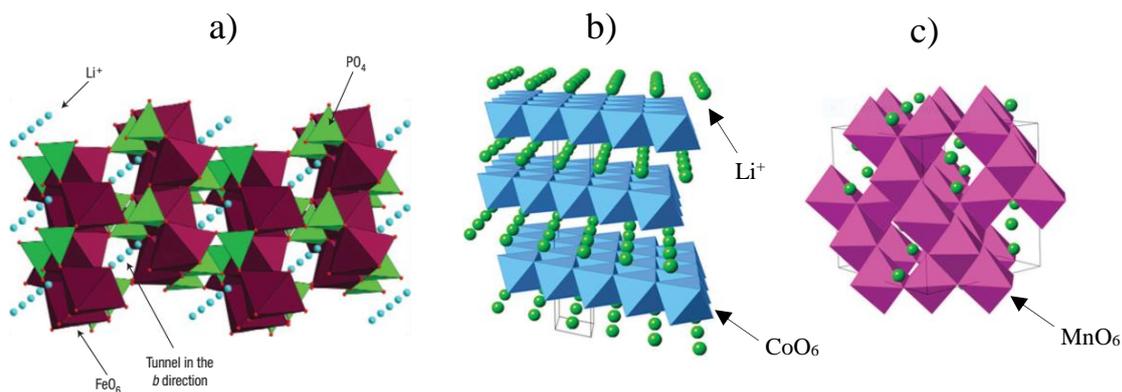


FIGURA 1.4 - Estrutura cristalina de a)  $\text{LiFePO}_4$  da classe das olivinas (DELMAS et al., 2008), b)  $\text{LiCoO}_2$  do tipo lamelar e c)  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  do tipo espinélio (NITTA et al., 2015).

TABELA 1.1 - Características estruturais e propriedades eletroquímicas de compostos de intercalação utilizados como materiais de catodo em baterias de íons lítio (adaptado de NITTA et al., 2015).

Estrutura cristalina	Composto	$c / \text{mA h g}^{-1}$ (teórica/experimental/ típica em células comerciais)	$\bar{E}/\text{V}$ vs. $\text{Li}/\text{Li}^+$	Nível de desenvolvimento
Lamelar	$\text{LiTiS}_2$	225/210	1,9	Comercializado
	$\text{LiCoO}_2$	274/148/145	3,8	Comercializado
	$\text{LiNiO}_2$	275/150	3,8	Pesquisa
	$\text{LiMnO}_2$	285/140	3,3	Pesquisa
	$\text{LiNi}_{0,33}\text{Mn}_{0,33}\text{Co}_{0,33}\text{O}_2$	280/160/170	3,7	Comercializado
	$\text{LiNi}_{0,8}\text{Co}_{0,15}\text{Al}_{0,05}\text{O}_2$	279/199/200	3,7	Comercializado
	$\text{Li}_2\text{MnO}_3$	458/180	3,8	Pesquisa
Espinélio	$\text{LiMn}_2\text{O}_4$	148/120	4,1	Comercializado
	$\text{LiCo}_2\text{O}_4$	142/84	4,0	Pesquisa
Olivina	$\text{LiFePO}_4$	170/165	3,4	Comercializado
	$\text{LiMnPO}_4$	171/168	3,8	Pesquisa
	$\text{LiCoPO}_4$	167/125	4,2	Pesquisa

Para ser introduzido no mercado, um material catódico precisa atender a uma série de exigências, que vão desde às características físico-químicas do material à fatores relacionados à matéria prima, viabilidade econômica e impactos ambientais relacionados ao processo de produção do composto (LARCHER; TARASCON, 2015; WHITTINGHAM, 2004).

Em termos gerais, um candidato a material catódico para baterias de íons lítio deve possuir um bom desempenho energético, que está relacionado à capacidade específica teórica e experimental do material, ter boa estabilidade química e eletroquímica, ser obtido a partir de materiais precursores baratos e ser ambientalmente correto (WHITTINGHAM, 2004). Dessa forma, embora existam diversos materiais com um bom desempenho energético, quando suas propriedades físico-químicas e demais parâmetros ambientais e comerciais são considerados, esses materiais tornam-se pouco viáveis em termos de sua aplicação como material de catodo em baterias de íons lítio.

O próprio  $\text{LiCoO}_2$ , que foi o primeiro composto de intercalação a ser utilizado em baterias de íons lítio, enfrenta problemas relacionados à sua estabilidade química, quando exposto a elevadas temperaturas (DAHN et al., 1994) e apresenta, também, desafios em termos de sua viabilidade econômica e ambiental, já que o cobalto tem abundância reduzida, principalmente quando comparado a outros metais já utilizados em baterias de íons lítio (GREY; TARASCON, 2017), além de toxicidade (DONALDSON; BEYERSMANN, 2005).

O  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ , ao contrário do  $\text{LiCoO}_2$ , tem como metal de transição o Mn, que tem uma abundância natural maior e é menos tóxico do que o Co (GREY; TARASCON, 2017; KURZWEIL, 2015). Porém, esse composto quando usado como material de catodo em baterias de íons lítio sofre com problemas de estabilidade eletroquímica, apresentando baixa retenção de carga ao longo de sucessivos ciclos de carregamento e descarregamento da bateria (KURZWEIL, 2015).

Um outro composto que tem sido amplamente estudado é o  $\text{LiFePO}_4$ , que apresenta algumas vantagens quando comparado ao  $\text{LiCoO}_2$  e ao  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ . Dentre as principais vantagens desse material cabe ressaltar sua boa estabilidade química e eletroquímica, a grande abundância de seus materiais precursores, e sua baixa toxicidade tanto ao ambiente quanto ao homem, sendo dessa forma um dos candidatos mais promissores a material de catodo em baterias de íons lítio (GREY; TARASCON, 2017; LARCHER; TARASCON, 2015; WHITTINGHAM, 2004).

### **1.3 - $\text{LiFePO}_4$**

O fosfato de ferro litiado ( $\text{LiFePO}_4$ ) é encontrado na natureza na forma de um mineral chamado trifilita, cuja estrutura cristalina pertence à classe das olivinas (ZAGHIB et al., 2009). O  $\text{LiFePO}_4$  encontrado naturalmente formou-se em um período em que a atmosfera terrestre era pobre em oxigênio, uma vez que o ferro na sua forma iônica  $\text{Fe}^{2+}$ , encontrado na trifilita, oxida para sua forma  $\text{Fe}^{3+}$  quando exposto ao oxigênio (ZAGHIB et al., 2009).

Os estudos iniciais visando a aplicação do  $\text{LiFePO}_4$  como catodo em baterias de íons lítio foram desenvolvidos ao final da década de 1990 por Padhi et al. (1997). A escolha desse tipo de material para a aplicação como catodo em baterias de íons lítio se deve a uma série de características atrativas que o  $\text{LiFePO}_4$  possui em relação aos demais compostos da classe das olivinas.

Os compostos da família das olivinas têm a fórmula geral  $\text{LiMPO}_4$  ( $\text{M} = \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Mn}$ ), e foram estudados inicialmente por Padhi et al. (1997) que mostraram sua aplicabilidade como materiais para catodos em baterias recarregáveis de íons lítio (KANDHASAMY et al., 2012). Por conta de suas características eletroquímicas e de estabilidade química, os compostos dessa classe de materiais têm sido continuamente estudados, principalmente por conta da possibilidade de sua aplicação no setor de baterias de íons lítio

(GANGULIBABU et al., 2009; SALAH et al., 2005; VADIVEL MURUGAN et al., 2009).

Dentre os representantes da classe das olivinas, os compostos  $\text{LiMnPO}_4$ ,  $\text{LiCoPO}_4$  e  $\text{LiNiPO}_4$  apresentam maiores potenciais de circuito aberto do que o  $\text{LiFePO}_4$ . Entretanto, apresentam valores menores de capacidade específica (SATYAVANI et al., 2016). Além disso, o ferro, que é o metal de transição presente no  $\text{LiFePO}_4$ , é mais abundante do que os demais metais de transição que fazem parte dos compostos que pertencem à família das olivinas, conforme ilustrado na Figura 1.5.

A maior abundância do ferro e sua baixa toxicidade quando comparado aos demais metais de transição da família olivínica tornam o  $\text{LiFePO}_4$  um forte candidato a material catódico em baterias de íons lítio. Além disso, em termos de desempenho eletroquímico, esse composto possui elevado valor de capacidade específica teórica e experimental e apresenta alta estabilidade química e eletroquímica (BAO et al., 2017; GUAN et al., 2017; LI et al., 2017; ZHOU et al., 2017).

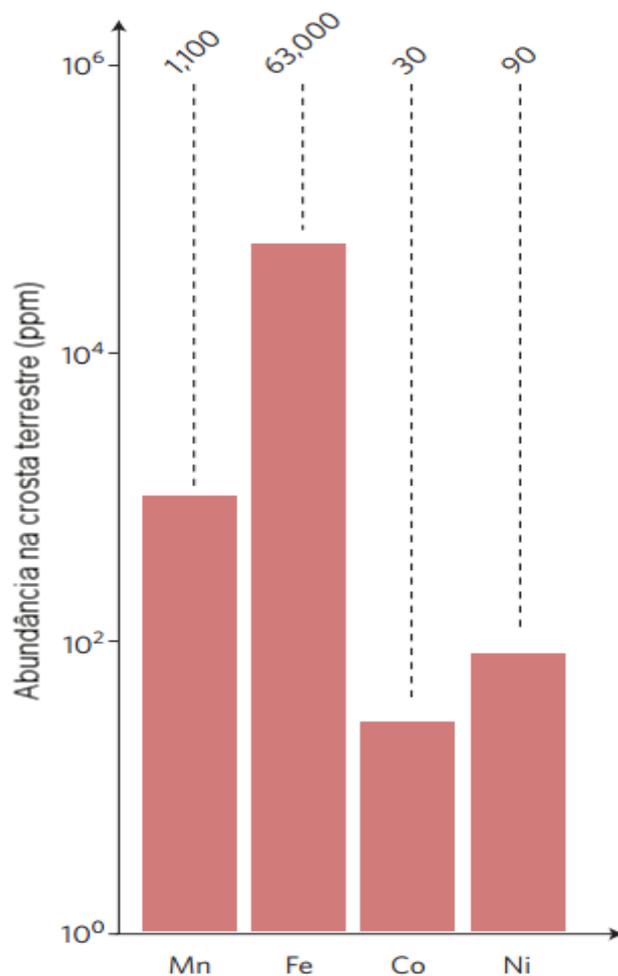


FIGURA 1.5 - Abundância dos metais de transição comumente usados em baterias de íons lítio. Os valores especificados acima de cada elemento referem-se a suas respectivas concentrações em ppm na crosta terrestre (adaptado de GREY; TARASCON, 2017).

Do ponto de vista da estrutura cristalina, o  $\text{LiFePO}_4$  apresenta uma estrutura ortorrômbica caracterizada pela existência de túneis tridimensionais ao longo do eixo b nos quais ocorrem os processos de inserção e extração dos íons lítio (LI et al., 2008; ZHANG, 2011). A Figura 1.6 ilustra esquematicamente a estrutura tridimensional do  $\text{LiFePO}_4$ .

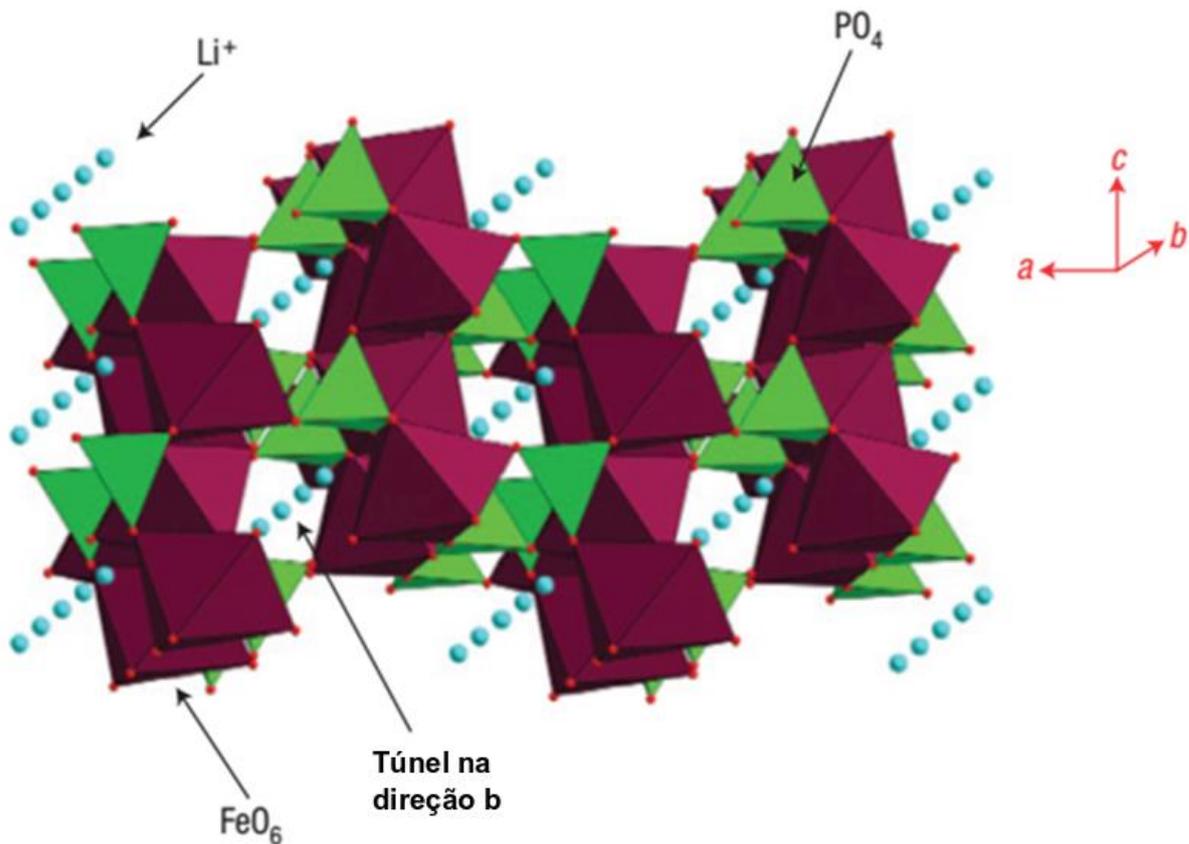


FIGURA 1.6 - Representação esquemática da estrutura tridimensional do  $\text{LiFePO}_4$  com formação dos túneis de intercalação de íons lítio ao longo do eixo b (adaptado de DELMAS et al., 2008).

Na estrutura tridimensional do  $\text{LiFePO}_4$  as ligações P-O são muito fortes e durante os processos de intercalação e extração dos íons lítio as distâncias P-O no tetraedro  $\text{PO}_4$  permanecem inalteradas (DELMAS et al., 2008; ZHANG, 2011). Dessa forma, por conta da variação no estado de oxidação do  $\text{Fe}^{2+}$  para o  $\text{Fe}^{3+}$  durante a mudança de fase  $\text{LiFePO}_4/\text{FePO}_4$ , ocorrem variações nos comprimentos de ligação Fe-O e nas distâncias O-O, fazendo com que haja uma diferença significativa de volume entre as estruturas cristalinas de  $\text{LiFePO}_4$  e  $\text{FePO}_4$  levando à formação de uma região de dupla fase bem definida durante os processos de carregamento e descarregamento da bateria (DELMAS et al., 2008). As fortes ligações P-O no grupo fosfato conferem ao  $\text{LiFePO}_4$  alta estabilidade

química, térmica e eletroquímica, que está por trás do bom desempenho eletroquímico e de segurança desse material quando utilizado como material de catodo em baterias de íons lítio (ZHANG, 2011).

O comportamento eletroquímico do  $\text{LiFePO}_4$  está relacionado com a reação de dupla fase que ocorre durante os processos de carregamento e descarregamento da bateria. A Figura 1.7 ilustra esquematicamente como ocorre o processo extração e inserção dos íons  $\text{Li}^+$  a nível monocristalino no  $\text{LiFePO}_4$  com a formação de duas fases cristalinas.

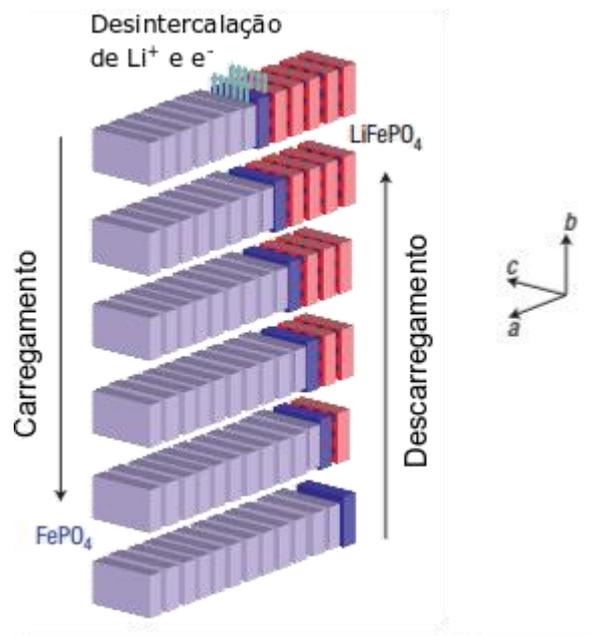


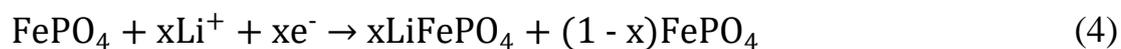
FIGURA 1.7 - Representação esquemática do processo de inserção e extração de íons  $\text{Li}^+$  nos cristais de  $\text{LiFePO}_4$  durante o carregamento e o descarregamento de uma bateria de íons lítio (adaptado de DELMAS et al., 2008).

Essa mudança de fase pode ser representada pelas reações eletroquímicas (3) e (4) (PADHI et al., 1997).

Reação eletroquímica no carregamento



Reação eletroquímica no descarregamento



Por conta da existência da reação de fase dupla, o perfil eletroquímico do  $\text{LiFePO}_4$  durante os processos de carregamento e descarregamento da bateria apresenta-se na forma de um amplo patamar no entorno do potencial de circuito aberto 3,45 V *versus*  $\text{Li}/\text{Li}^+$  (ZAGHIB et al., 2009). Ainda considerando que a atividade eletroquímica do  $\text{LiFePO}_4$  é regulada pelo par redox  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$  o sobrepotencial para a reação de fase dupla é consideravelmente pequeno, o que está relacionado com a boa reversibilidade da reação eletroquímica que influencia o desempenho eletroquímico da bateria (EFTEKHARI, 2017).

A Figura 1.8 ilustra os processos eletroquímicos que ocorrem nas diferentes regiões de um perfil típico de uma bateria contendo o  $\text{LiFePO}_4$  como material catódico.

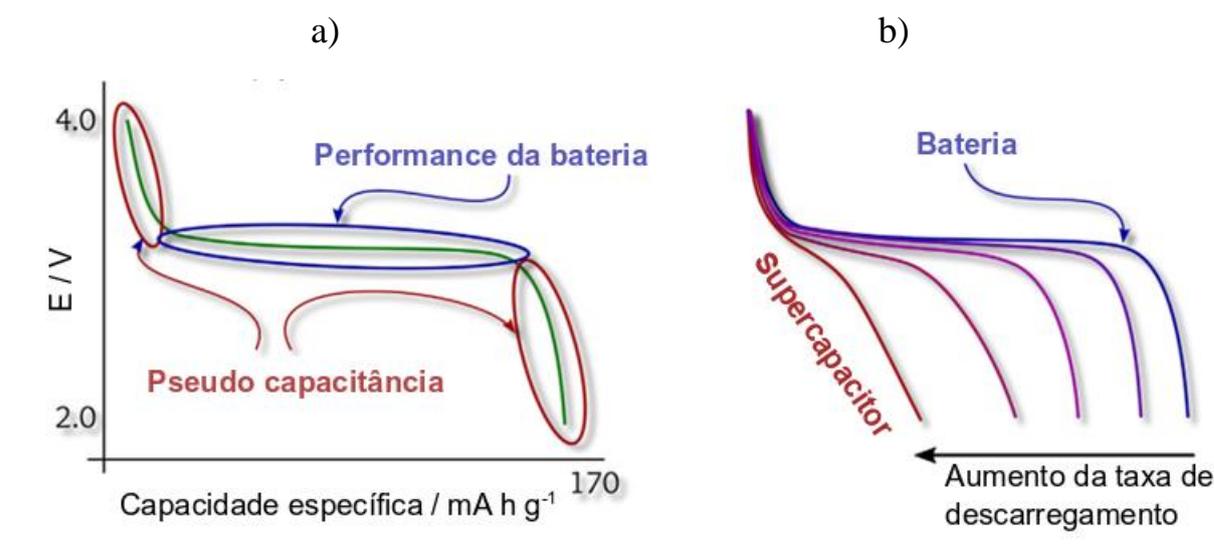


FIGURA 1.8 - a) Perfil de descarregamento típico a baixas taxas de descarga e b) variação no perfil de descarga para o  $\text{LiFePO}_4$  com o aumento da taxa de descarregamento (adaptado de EFTEKHARI, 2017).

A Figura 1.8-a) ilustra um perfil de descarregamento típico de uma bateria de íons lítio na qual o  $\text{LiFePO}_4$  é o material catódico, onde fica evidente a formação do patamar em torno de 3,45 V *versus*  $\text{Li/Li}^+$  ao longo de quase todo o descarregamento do dispositivo eletroquímico. A mudança de perfil de descarregamento ilustrada na Figura 1.8-b) está relacionada com a falta de homogeneidade nos processos de oxi-redução que ocorrem em função do aumento da taxa de descarregamento da bateria e que também estão relacionados com o aumento da área superficial do eletrodo (EFTEKHARI, 2017).

Os perfis de descarregamento obtidos experimentalmente para o  $\text{LiFePO}_4$  são semelhantes ao indicado na Figura 1.8-a), e os valores de capacidade específica obtidos em laboratório são próximos do valor teórico de  $170 \text{ mA h g}^{-1}$  (DU et al., 2017; GUAN et al., 2017; LI et al., 2017; ZHOU et al., 2017). A obtenção de bons resultados eletroquímicos para  $\text{LiFePO}_4$  está relacionada ao melhoramento das características estruturais desse material com relação a sua condutividade eletrônica e iônica (LI et al., 2008; PARK et al., 2011), uma vez que esse composto apresenta baixa condutividade elétrica (AMIN et al., 2007; DELACOURT et al., 2005) e apresenta um baixo valor de coeficiente de difusão para os íons lítio, da ordem de  $10^{-12} - 10^{-16} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$  (MILEV et al., 2016; PARK et al., 2011; PROSINI et al., 2002), enquanto que para o  $\text{LiCoO}_2$  e para o  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  esse valor é de  $10^{-10} - 10^{-11} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$  e  $10^{-8} - 10^{-11} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ , respectivamente (GARCIA et al., 1997; LEE et al., 2014).

Por sua vez, o melhoramento da condutividade iônica e eletrônica está relacionado com a metodologia de síntese desse material, uma vez que através da otimização do processo de síntese é possível alterar características importantes como pureza de fase, cristalinidade, tamanho e distribuição de partículas que estão ligados diretamente com o desempenho eletroquímico do material (DELACOURT et al., 2005; JUGOVIĆ; USKOKOVIĆ, 2009; YANG et al., 2016).

## 1.4 – Metodologias de síntese do LiFePO<sub>4</sub>

Embora o LiFePO<sub>4</sub> seja encontrado naturalmente como o mineral trifilita, o material utilizado em baterias de íons lítio é obtido artificialmente sob certas condições de síntese. Existe uma gama considerável de parâmetros que podem ser ajustados durante a etapa de síntese, sendo que alguns dos parâmetros mais importantes estão relacionados com a temperatura, tempo de síntese e natureza dos reagentes precursores (JUGOVIĆ; USKOKOVIĆ, 2009).

Dentre as metodologias de síntese mais comuns estão a síntese em estado sólido e a síntese hidrotermal convencional (JUGOVIĆ; USKOKOVIĆ, 2009; KULKA et al., 2017; LI et al., 2017; ZHANG et al., 2012). Mais recentemente a síntese hidrotermal assistida por micro-ondas tem despertado interesse por conta de suas vantagens em termos de economia de tempo e energia, quando comparada às metodologias tradicionais de obtenção do LiFePO<sub>4</sub> (CHEN et al., 2014a, 2014b; YANG et al., 2011).

Cada um desses procedimentos de síntese possibilita a obtenção de um material com características eletroquímicas diferentes (CHEN et al., 2014a; GHAFARIAN-ZAHMATKESH et al., 2015; YAMADA et al., 2001) e, dependendo da metodologia utilizada, é possível que se tenha maior ou menor controle sobre o sistema reacional durante a síntese (LARCHER; TARASCON, 2015). A Figura 1.9 ilustra esquematicamente algumas características relacionadas à etapa de síntese considerando a temperatura e o meio reacional como alguns dos principais parâmetros que determinam a qualidade final de materiais catódicos para baterias de íons lítio.

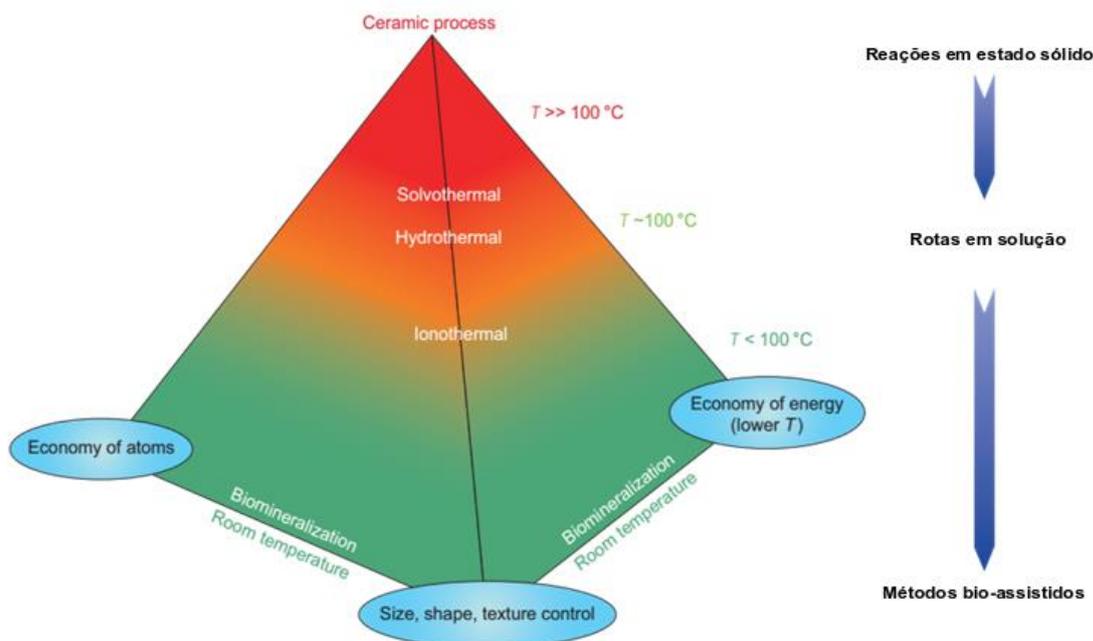


FIGURA 1.9 - Principais rotas de síntese de materiais para catodo de baterias de íons lítio e as principais características do processo de síntese e do material à medida que se altera a metodologia sintética utilizada (adaptado de LARCHER; TARASCON, 2015).

Conforme ilustrado na Figura 1.9, os processos cerâmicos (síntese em estado sólido) consomem maiores quantidades de energia e de matéria prima se comparados aos processos hidrotermais, por exemplo, que têm menor consumo energético e possibilitam maior controle sobre o sistema reacional.

No caso do  $\text{LiFePO}_4$ , a síntese em estado sólido é o método tradicional de obtenção desse material, sendo a metodologia utilizada para a produção desse composto a nível industrial. O procedimento experimental consiste em misturar os materiais precursores em seu estado sólido e submetê-los a um processo de moagem e em seguida a uma etapa de aquecimento em atmosfera inerte com temperaturas que variam entre 400 – 800 °C por períodos de tempo que podem chegar a 24 horas (JUGOVIĆ; USKOKOVIĆ, 2009; SATYAVANI et al., 2016).

Uma das principais vantagens dessa metodologia de síntese está relacionada com a facilidade de adaptação desse método da escala laboratorial para a escala industrial (SATYAVANI et al., 2016). Por conta disso, essa metodologia é atualmente empregada na síntese do  $\text{LiFePO}_4$  utilizado em baterias de íons lítio comerciais. Por outro lado, tem-se pouco controle sobre o sistema reacional durante o processo de síntese. Na síntese em estado sólido obtém-se materiais com partículas não uniformes e com uma ampla faixa de distribuição de tamanhos (YAMADA et al., 2001). Além disso, os materiais obtidos por essa metodologia podem apresentar baixa pureza de fase (TAKAHASHI et al., 2001). Mais ainda, considerando que o desempenho do material catódico depende das características relacionadas a tamanho e uniformidade no tamanho das partículas, e do grau de pureza da fase cristalina  $\text{LiFePO}_4$ , a obtenção desse material por meio da síntese em estado sólido pode resultar em um composto com baixo desempenho eletroquímico (SATYAVANI et al., 2016).

Uma metodologia alternativa à síntese em estado sólido é a obtenção de  $\text{LiFePO}_4$  via rota hidrotermal. A metodologia de síntese hidrotermal consiste basicamente em dissolver os reagentes precursores em sistema aquoso e após a homogeneização da mistura, a solução é submetida a temperaturas que variam de 120 a 220 °C por períodos de tempo em torno de 5 a 10 horas (SATYAVANI et al., 2016). Ao término desse tempo de síntese, o material obtido é submetido a uma etapa de secagem (CHEN; WHITTINGHAM, 2006; DOKKO et al., 2007b; WANG et al., 2014) e, nos casos onde é adicionado algum material carbonáceo ao sistema de síntese, o  $\text{LiFePO}_4$  obtido é submetido a um pós-tratamento térmico a temperaturas acima de 600 °C com o intuito de melhorar a cristalinidade do material obtido e promover o recobrimento carbonáceo das partículas do material (BOLLOJU et al., 2016; CHEN et al., 2014a; QIAO et al., 2013).

As vantagens da síntese em sistema hidrotermal vão desde a economia de energia ao melhoramento das qualidades estruturais do material obtido (JUGOVIĆ; USKOKOVIĆ, 2009).

No sistema hidrotermal a eficiência dos processos de transferência de calor possibilita o aumento na taxa de reação e, conseqüentemente, diminui o tempo no qual o sistema precisa ser mantido sob aquecimento (SATYAVANI et al., 2016; TOPRAKCI et al., 2010). Além disso, o fato de as espécies estarem dissolvidas em meio aquoso permite que o  $\text{LiFePO}_4$  seja obtido em temperaturas menores do que aquelas utilizadas na síntese em estado sólido.

A temperatura é um dos principais parâmetros que influenciam diretamente na qualidade final do material obtido, uma vez que tem relação direta com a taxa de crescimento e tamanho das partículas, que por sua vez influenciam o desempenho eletroquímico do  $\text{LiFePO}_4$  (CHEN; WHITTINGHAM, 2006). Outros parâmetros como cristalinidade e uniformidade no tamanho de partícula também são mais fáceis de serem controlados na síntese em sistema hidrotermal (TOPRAKCI et al., 2010).

Dentre as principais desvantagens dessa metodologia está a alta taxa de desordem Li/Fe nos túneis da estrutura cristalina do  $\text{LiFePO}_4$  por onde os íons lítio são inseridos e extraídos do interior desse material (YANG et al., 2002). Essa desordem cristalina se deve ao fato de que o  $\text{Fe}^{2+}$  pode ocupar sítios de  $\text{Li}^+$  e obstruir os túneis de intercalação dos íons lítio e, por conta disso, comprometer o desempenho eletroquímico do material (YANG et al., 2002). Entretanto, o tratamento térmico pós síntese é capaz de reduzir de forma considerável a percentagem de desordem Li/Fe na estrutura cristalina do  $\text{LiFePO}_4$  (YANG et al., 2002).

Apesar da síntese hidrotermal representar um ganho energético considerável em relação à rota em estado sólido, ainda são necessários longos períodos de aquecimento para que o  $\text{LiFePO}_4$  seja obtido por meio dessa metodologia (CHEN et al., 2007; JIN; GU, 2008; MELIGRANA et al., 2006). A necessidade de longos tempos de aquecimento se deve à forma como o calor é transferido da fonte de aquecimento para a solução. No processo hidrotermal convencional o calor é transferido para o meio reacional via condução, irradiação

e convecção, que podem demorar para tornar a temperatura do sistema alta e homogênea o suficiente para que ocorra a formação do  $\text{LiFePO}_4$  (SCHANCHE, 2003; ZHU; CHEN, 2014). Por conta disso, o acoplamento da metodologia hidrotermal com fonte de aquecimento por micro-ondas tem sido amplamente estudado na síntese de nanomateriais incluindo o  $\text{LiFePO}_4$  (CHEN et al., 2014a, 2014b; GAO et al., 2017; MURUGAN et al., 2008; TOMPSETT et al., 2006; ZHU; CHEN, 2014).

O aquecimento do sistema hidrotermal por meio de micro-ondas acontece de forma mais eficiente se comparado ao aquecimento convencional (SCHANCHE, 2003). Isso ocorre em função do processo de transferência de energia, que no caso das micro-ondas se dá a nível molecular e diretamente no interior da solução, sem a necessidade de processos de condução de calor (AGUILAR-REYNOSA et al., 2017; MENG et al., 2016), conforme ilustrado na Figura 1.10.

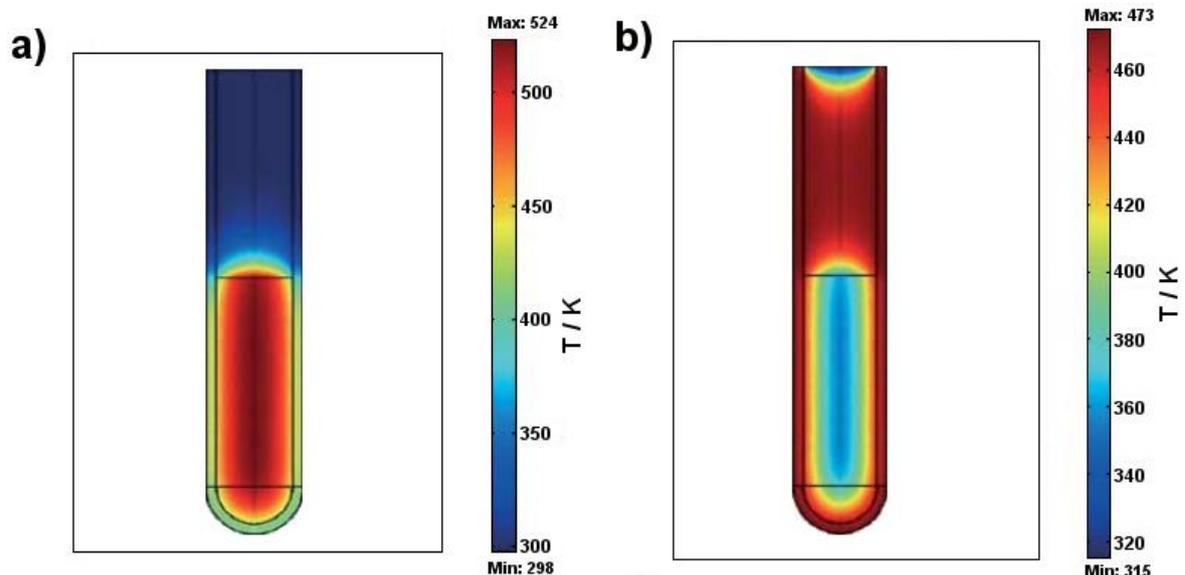


FIGURA 1.10 – Perfis de temperatura com aquecimento por a) micro-ondas e b) banho de óleo, ambos durante 60 segundos (adaptado de SCHANCHE, 2003).

No aquecimento convencional (Figura 1.10 – b), o calor é transferido inicialmente para as paredes do recipiente e em seguida para a solução; dessa forma, o aquecimento do sistema torna-se mais lento e com pouca homogeneidade. Por meio de micro-ondas, por outro lado, o aquecimento acontece de forma homogênea em toda a solução (Figura 1.10 – a) o que permite atingir altas temperaturas em curtos espaços de tempo e manter a temperatura do sistema homogênea ao longo do processo reacional (ZHU; CHEN, 2014).

A alta eficiência no aquecimento do sistema hidrotermal por meio das micro-ondas está relacionada com as propriedades físicas da radiação eletromagnética e com as propriedades físico-químicas das espécies químicas que compõem o sistema reacional (SCHANCHE, 2003; TOMPSETT et al., 2006). As micro-ondas são um tipo de radiação eletromagnética não ionizante que possuem comprimento de onda na faixa de 1 mm – 1 m e com frequência na faixa de 300 MHz – 300 GHz (EL KHALED et al., 2018; MENG et al., 2016). Ou seja, referindo-se ao espectro eletromagnético da luz, as micro-ondas encontram-se entre a radiação de infravermelho e as ondas de rádio, conforme ilustrado na Figura 1.11

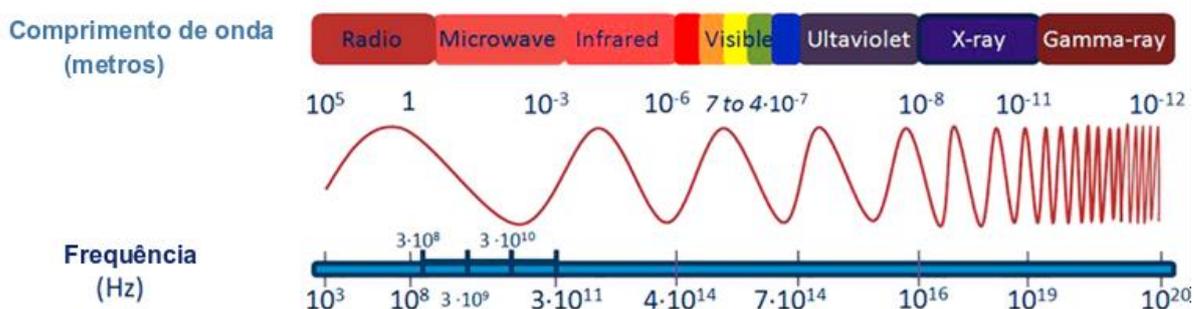


FIGURA 1.11 - Representação esquemática das diferentes regiões do espectro eletromagnético da luz, evidenciando o comprimento de onda e frequência de cada região assinalada.

Durante a síntese, o campo eletromagnético oscilante das micro-ondas interage com o campo elétrico e magnético das espécies químicas do sistema reacional e induz o fenômeno de polarização, seja ela eletrônica, atômica, espacial ou carga-espacial (MENG et al., 2016). E em função da oscilação do campo eletromagnético, os fenômenos de polarização causam a agitação das espécies químicas do meio, aumentando a energia cinética do sistema, o que se manifesta como elevação da temperatura do meio reacional (AGUILAR-REYNOSA et al., 2017; GABRIEL et al., 1998). A Figura 1.12 ilustra esquematicamente a interação das espécies químicas em solução com a radiação de micro-ondas.

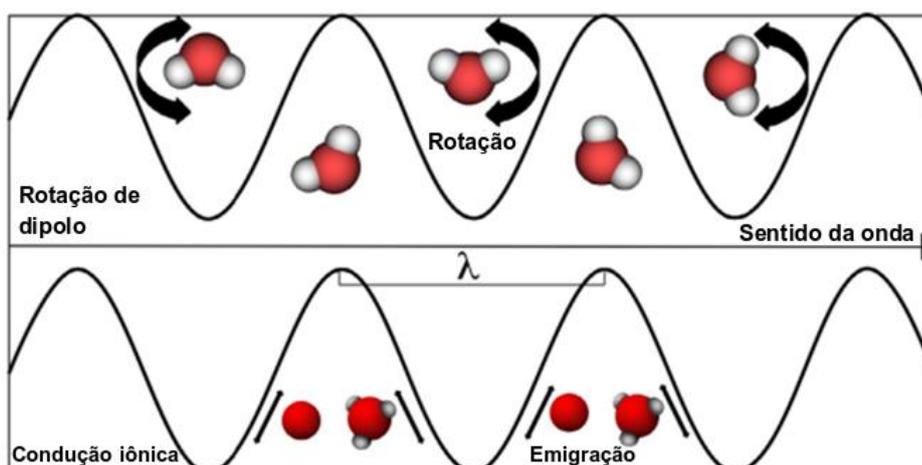


FIGURA 1.12 - Representação esquemática das interações entre a radiação de micro-ondas e as espécies do meio reacional durante o aquecimento do sistema (adaptado de AGUILAR-REYNOSA et al., 2017).

Um outro importante efeito do acoplamento do sistema hidrotermal com o aquecimento por micro-ondas é a redução considerável do tempo de síntese. Na obtenção de LiFePO<sub>4</sub> pelas rotas em estado sólido e em sistema hidrotermal convencional o tempo de síntese pode ser de até 24 horas (ELLIS et al., 2007; JIN; GU, 2008), enquanto que na síntese com fonte de aquecimento por

micro-ondas o  $\text{LiFePO}_4$  pode ser obtido em até 20 min (CHEN et al., 2014a, 2014b; MURUGAN et al., 2008).

Na Figura 1.13 estão indicados os resultados de capacidade específica e as condições experimentais de tempo e temperatura de síntese utilizadas em trabalhos onde o  $\text{LiFePO}_4$  foi obtido pela rota hidrotérmica com aquecimento por micro-ondas.

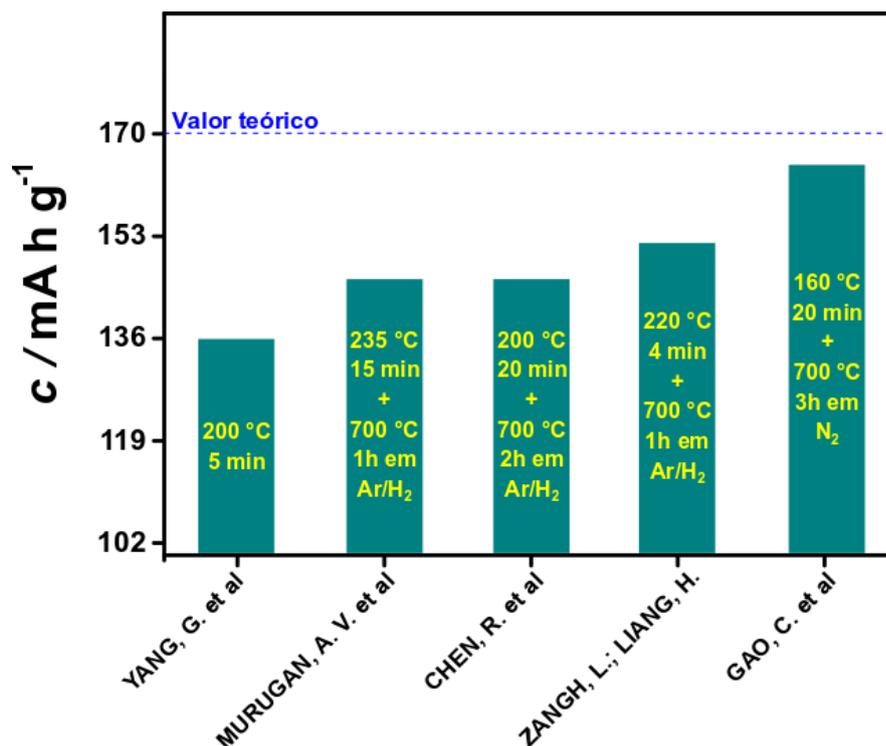


FIGURA 1.13 - Resultados de capacidade específica e condições experimentais de tempo e temperatura utilizadas na obtenção do  $\text{LiFePO}_4$  pela rota de síntese hidrotérmica assistida por micro-ondas.

Nas colunas do gráfico da Figura 1.13, de cima para baixo, os primeiros dados de tempo e temperatura se referem à etapa experimental sob micro-ondas, e os dados de temperatura e de tempo subsequentes se referem a uma etapa de pós tratamento térmico do material obtido no micro-ondas. Dessa forma, é possível verificar que apenas em um dos trabalhos não foi realizado o pós tratamento térmico do material obtido no micro-ondas (YANG et al., 2011).

Nos demais trabalhos foi realizada uma etapa adicional de pós tratamento térmico em atmosfera inerte após a obtenção do  $\text{LiFePO}_4$  no sistema hidrotermal assistido por micro-ondas (CHEN et al., 2014b; GAO et al., 2017; MURUGAN et al., 2008; ZHANG; LIANG, 2013). Ainda conforme mostra a Figura 1.13, foram analisadas diferentes combinações de temperatura e tempo de síntese, que levaram a diferentes resultados de capacidade específica para o  $\text{LiFePO}_4$ .

Apesar dos parâmetros de temperatura e de tempo de síntese serem apontados como os principais responsáveis pelas características estruturais e, conseqüentemente, pelo desempenho eletroquímico do  $\text{LiFePO}_4$  (CHEN; WHITTINGHAM, 2006; YANG et al., 2011), a composição do sistema reacional durante a síntese do  $\text{LiFePO}_4$  também influencia nas propriedades estruturais e eletroquímicas do material catódico obtido (BAZZI et al., 2014; KULKA et al., 2017; SHU et al., 2012). Dessa forma, a escolha adequada das condições de síntese do  $\text{LiFePO}_4$  possibilita a obtenção de um material com boas características morfológicas e estruturais que podem se refletir em um bom desempenho eletroquímico desse composto quando utilizado como material de catodo em baterias de íons lítio.

## 2 - OBJETIVOS

Em função da disseminação do uso de equipamentos eletro-portáteis ao redor do mundo e levando em consideração a crescente busca por fontes de energias alternativas, principalmente no setor automobilístico, as baterias recarregáveis de íons lítio desempenham um papel fundamental nos avanços tecnológicos do setor de eletro-portáteis e representam uma via importante em direção a sustentabilidade. Nesse sentido, nos últimos anos tem havido um interesse crescente na produção de baterias recarregáveis de íons lítio com alto desempenho energético e com o mínimo de impactos ambientais. Essa busca tem sido encabeçada por diferentes grupos de pesquisa ao redor do mundo, sendo que há algum tempo nosso grupo de pesquisa, LaPE (Laboratório de Pesquisas em Eletroquímica do Departamento de Química da UFSCar), vem desenvolvendo várias frentes de investigação focadas nessas novas fontes de energia, através da obtenção e caracterização de materiais alternativos, sejam óxidos, polímeros condutores ou seus compósitos, visando suas aplicações em baterias e supercapacitores. Informações detalhadas podem ser encontradas em várias teses e dissertações realizadas no grupo e em publicações derivadas desses trabalhos ([www.ufscar.br/lape](http://www.ufscar.br/lape)).

Com relação ao tema desta dissertação, destaque especial deve ser dado a trabalhos já realizados no LaPE com alguns dos materiais que podem ser utilizados como catodos em baterias de íons lítio: o  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ , que foi obtido tanto através de reação em estado sólido convencional (AMARAL et al., 2010) como assistida por micro-ondas (SILVA, 2011), e ainda através de reação hidrotérmal assistida por micro-ondas (FALQUETO, 2018; SILVA, 2014); o  $\text{LiFePO}_4$ , que foi sintetizado por reação em estado sólido assistida por micro-ondas (SMECELLATO, 2015; SMECELLATO et al., 2017).

Diante disso, este trabalho teve como objetivos:

## **2.1 – Objetivo Geral**

Obter o fosfato de ferro litiado em sistema hidrotermal assistido por micro-ondas e avaliar o desempenho eletroquímico desse material como catodo em baterias de íons lítio.

## **2.2 – Objetivos Específicos**

-Estudar diferentes rotas de síntese que resultem em  $\text{LiFePO}_4$  nanoestruturado e com alta pureza de fase, em baixas temperaturas e pequenos tempos de síntese.

-Avaliar a pureza de fase, cristalinidade e tamanho de partícula do  $\text{LiFePO}_4$  por diferentes técnicas de caracterização estrutural e morfológica.

-Avaliar o desempenho eletroquímico dos materiais obtidos que apresentem as melhores características estruturais.

-Submeter o  $\text{LiFePO}_4$  com melhor desempenho eletroquímico a testes galvanostáticos prolongados de carregamento e descarregamento a fim de investigar sua estabilidade eletroquímica.

### 3 - MATERIAIS E MÉTODOS

O fluxograma da Figura 3.1 resume as principais etapas experimentais realizadas durante o desenvolvimento deste trabalho.

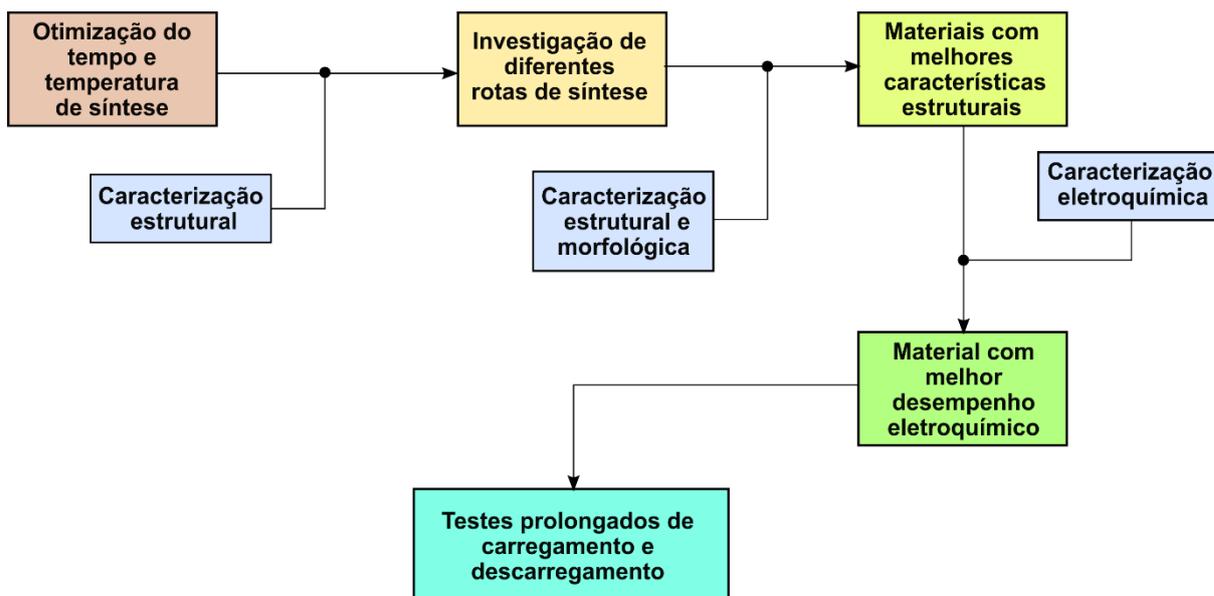


FIGURA 3.1 - Fluxograma das principais etapas experimentais desenvolvidas ao longo deste trabalho.

Conforme ilustrado no fluxograma da Figura 3.1, nas primeiras etapas experimentais do trabalho, as melhores amostras e condições experimentais foram definidas com base nas informações obtidas a partir de técnicas de caracterização estrutural e morfológica, levando em consideração parâmetros como cristalinidade, pureza e tamanho de partícula do  $\text{LiFePO}_4$  sintetizado.

A avaliação inicial das características relacionadas à pureza e cristalinidade foi feita a partir de medidas de espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR). As amostras com melhores perfis de FTIR foram

melhor caracterizadas estrutural e morfológicamente através de outras técnicas de caracterização. E após a escolha das amostras de  $\text{LiFePO}_4$  com melhores características estruturais, procedeu-se à caracterização eletroquímica. Por fim, para a amostra com melhor desempenho eletroquímico, foram realizados testes prolongados de carregamento e descarregamento. Nas próximas seções serão detalhadas cada etapa experimental do fluxograma da Figura 3.1.

### 3.1 – Síntese do $\text{LiFePO}_4$

Inicialmente foi feita a otimização do tempo e temperatura de síntese. Nessa etapa, para a escolha das condições experimentais iniciais, utilizou-se como referência o trabalho de YANG et al. (2011) no qual foram estudados os efeitos dos parâmetros de tempo e temperatura na qualidade do  $\text{LiFePO}_4$  obtido. Com base nos resultados obtidos por YANG et al. (2011) foi feita uma combinação de valores de tempo e temperatura com o intuito de otimizar esses dois parâmetros experimentais para a realização do presente trabalho. Na Tabela 3.1 estão especificadas as condições experimentais estudadas nessa etapa de otimização.

TABELA 3.1 - Condições experimentais utilizadas na otimização do tempo e da temperatura de síntese.

Síntese	$\theta$ (síntese) / °C	$t$ (síntese) / min
A1	200	5
A2	150	5
A3	100	5
A4	200	10
A5	200	20
A6	200	40

Para a realização das sínteses especificadas na Tabela 3.1 foram utilizados como reagentes precursores o hidróxido de lítio mono hidratado ( $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ , Sigma-Aldrich, 99%), o sulfato de ferro hepta hidratado ( $\text{FeSO}_4\cdot 7\text{H}_2\text{O}$ , Sigma-Aldrich, 99%) e o ácido fosfórico ( $\text{H}_3\text{PO}_4$ , 85%) na proporção molar Li:Fe:P de 3:1:1. Dados complementares sobre massas e concentrações de reagentes estão especificados em Apêndice. Essas condições experimentais também foram adaptadas a partir do trabalho de YANG et al. (2011).

Inicialmente o  $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$  foi dissolvido em 8 mL de água deionizada em um sistema semelhante ao ilustrado na Figura 3.2. Em seguida o ácido fosfórico foi gotejado lentamente na solução de  $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$  formando o fosfato de lítio ( $\text{Li}_3\text{PO}_4$ ).

Após o gotejamento do ácido fosfórico, o sistema foi mantido sob agitação e borbulhamento de nitrogênio ( $\text{N}_2$ ) por 20 min, adicionando-se em seguida o  $\text{FeSO}_4\cdot 7\text{H}_2\text{O}$ . Depois da adição do  $\text{FeSO}_4\cdot 7\text{H}_2\text{O}$  manteve-se a agitação e o borbulhamento de  $\text{N}_2$  por mais 10 min, sendo que ao final desse período a mistura reacional foi acondicionada no vaso reacional de vidro boro silicato (Figura 3.3-b) e colocada no interior do forno micro-ondas Monowave 300 da Anton Paar (Figura 3.3-a), onde ocorreu a síntese do  $\text{LiFePO}_4$ . Em todas as sínteses realizadas nesse trabalho a rampa de aquecimento foi configurada de modo que a temperatura desejada fosse alcançada em 5 min de irradiação de micro-ondas.

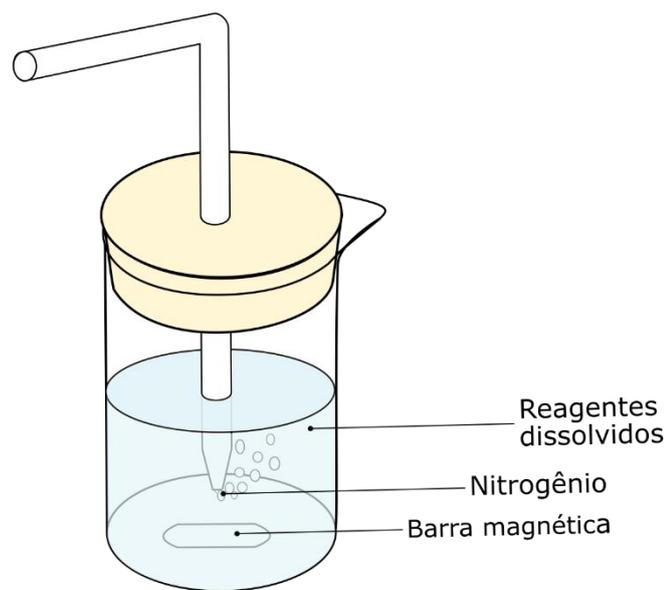


FIGURA 3.2 – Representação esquemática do sistema utilizado para a mistura dos reagentes precursores na síntese do  $\text{LiFePO}_4$ .



FIGURA 3.3 - Foto ilustrativa do a) reator de micro-ondas Monowave 300 da Anton Paar e do b) vaso reacional de vidro boro-silicato.

Ao término do tempo de aquecimento no equipamento de micro-ondas, o material obtido foi retirado do vaso reacional, colocado em um béquer, onde foi feita a aferição do pH da amostra. Em seguida esse material foi lavado várias vezes com água deionizada até que o pH da mistura da água com o  $\text{LiFePO}_4$  ficasse em torno de 7. Após a lavagem, o material foi seco em estufa a  $60\text{ }^\circ\text{C}$  por 24 horas. Os materiais obtidos na etapa de otimização do tempo e temperatura de síntese foram caracterizados por FTIR e Difractometria de Raios-X (DRX).

Após a otimização das condições de temperatura e de tempo de síntese, foram estudadas diferentes rotas de obtenção do  $\text{LiFePO}_4$ . Na TABELA 3.2 estão indicadas as diferentes condições experimentais utilizadas no estudo de diferentes rotas de síntese do  $\text{LiFePO}_4$  ao longo deste trabalho.

TABELA 3.2 - Parâmetros experimentais das rotas de sínteses estudadas ao longo do presente trabalho.

Síntese	Precusores utilizados	Solvente	$\theta$ (síntese) / $^\circ\text{C}$	$t$ (síntese) / min	Agitação na síntese	$\text{N}_2$ durante a mistura
B1	$\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ $\text{H}_3\text{PO}_4$	Água deionizada	200	5	200 rpm	Sim
B2	$\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ $\text{H}_3\text{PO}_4$	Água deionizada	200	5	600 rpm	Sim
E1	$\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{Li}$ $\text{H}_3\text{PO}_4$	Água deionizada	200	10	-----	sim
E2	$\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{Li}$ $\text{H}_3\text{PO}_4$	Água deionizada	200	10	400 rpm	sim
E3	$\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{Li}$ $\text{H}_3\text{PO}_4$	Água deionizada	200	10	-----	não
E4	$\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{Li}$ $\text{H}_3\text{PO}_4$	Água deionizada	200	20	-----	sim
H1	$\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ $\text{H}_3\text{PO}_4$	Água deionizada / Etileno glicol (1:1)	200	5	-----	sim

H2	FeSO <sub>4</sub> .7H <sub>2</sub> O LiOH.H <sub>2</sub> O H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	Água deionizada / Etileno glicol (1:1)	200	10	-----	sim
H3	FeSO <sub>4</sub> .7H <sub>2</sub> O LiOH.H <sub>2</sub> O H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	Água deionizada / Etileno glicol (1:1)	200	10	-----	não
J1	FeSO <sub>4</sub> .7H <sub>2</sub> O LiOH.H <sub>2</sub> O H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> Negro de acetileno	Água deionizada	200	10	-----	sim
J2	FeSO <sub>4</sub> .7H <sub>2</sub> O LiOH.H <sub>2</sub> O H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> Negro de acetileno	Água deionizada	200	10	-----	não
J3	FeSO <sub>4</sub> .7H <sub>2</sub> O LiOH.H <sub>2</sub> O H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> Negro de acetileno	Água deionizada	200	20	-----	sim
J4	FeSO <sub>4</sub> .7H <sub>2</sub> O LiOH.H <sub>2</sub> O H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> Negro de acetileno	Água deionizada	200	10	400 rpm	sim
K1	FeSO <sub>4</sub> .7H <sub>2</sub> O LiOH.H <sub>2</sub> O H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> EDTA	Água deionizada	200	10	----	sim

Os diferentes tempos de síntese foram investigados com o intuito de verificar se os parâmetros relacionados à escolha dos reagentes, ou a realização de agitação no sistema seriam capazes de provocar alterações no tempo de síntese necessário para a obtenção do LiFePO<sub>4</sub>. Além disso, foi analisado o efeito da desaeração da mistura reacional com N<sub>2</sub>, e para tanto foram realizadas sínteses sem o borbulhamento de nitrogênio durante a mistura dos materiais precursores.

As sínteses de E1 a E4 e a amostra K1 foram obtidas com o intuito de se analisar os efeitos da presença dos agentes complexantes íon acetato e EDTA no meio reacional, uma vez que já foi verificado que o uso de agente complexante durante a síntese do LiFePO<sub>4</sub> pode levar à obtenção de materiais com

elevada pureza e, conseqüentemente, com melhores desempenhos eletroquímicos (BROCHU et al., 2012).

Já as sínteses L e de H1 a H3 foram realizadas com o intuito de se avaliar os efeitos da mistura de solventes nos parâmetros estruturais dos materiais obtidos, uma vez que já existem trabalhos sobre a síntese do  $\text{LiFePO}_4$  em sistema solvotermal onde os materiais obtidos apresentaram boas características estruturais e eletroquímicas (GHAFARIAN-ZAHMATKESH et al., 2015; MURUGAN et al., 2008).

No caso das sínteses de J1 a J4, o objetivo foi avaliar os efeitos da presença do carbono como uma impureza do sistema reacional, considerando que esta pode favorecer o processo de nucleação e crescimento do produto (BOISTELLE; ASTIER, 1988). Além disso, levando em consideração que as partículas de carbono serviriam como suporte para a nucleação e crescimento do  $\text{LiFePO}_4$ , poderiam ser obtidas partículas de  $\text{LiFePO}_4$  associadas às partículas de carbono, o que poderia melhorar os aspectos de condutividade do material sintetizado (HONG et al., 2012).

Todas as rotas de síntese apresentadas na Tabela 3.2 foram realizadas com o mesmo volume de solvente e seguindo-se a mesma seqüência experimental utilizada durante as sínteses da etapa de otimização do tempo e da temperatura de síntese. Os materiais precursores utilizados no estudo das diferentes rotas de síntese foram todos de padrão analítico.

Após a etapa de síntese, lavagem e secagem do material, prosseguiu-se com a avaliação das características estrutural e morfológica das amostras obtidas.

## 3.2 – Caracterização estrutural e morfológica

Após a síntese, as amostras de  $\text{LiFePO}_4$  foram caracterizadas estrutural e morfológicamente através de diferentes técnicas de caracterização a partir das quais foram obtidas importantes informações acerca da pureza de fase, cristalinidade, formato e tamanho de partícula.

### 3.2.1 – Espectroscopia de infravermelho

Pela técnica de espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) a caracterização das amostras de  $\text{LiFePO}_4$  foi realizada na região de infravermelho médio ( $4000 - 400 \text{ cm}^{-1}$ ) em um equipamento FTIR Spectrometer modelo Nicolet 6700 da Thermo Scientific, com resolução de  $2 \text{ cm}^{-1}$ . As amostras de  $\text{LiFePO}_4$ , foram analisadas em pastilha de KBr na proporção de 1:100 (*m/m*).

### 3.2.2 – Difratometria de raios X

As medidas por difratometria de raios X (DRX) foram realizadas em dois equipamentos diferentes: (i) Difratomômetro RIGAKU GEIGERFLEX ANALIX com radiação  $\text{Cu K}\alpha$  de comprimento de onda de  $1,54056 \text{ \AA}$ ; (ii) Difratomômetro RIGAKU DMAX-2000PC com radiação  $\text{Cu K}\alpha$  de comprimento de onda de  $1,54056 \text{ \AA}$ . Em ambos os equipamentos as amostras foram analisadas no intervalo  $2\theta$  de  $5^\circ$  a  $80^\circ$  com velocidades de  $1^\circ \text{ min}^{-1}$  ou  $0,2^\circ \text{ min}^{-1}$ . As fases cristalinas foram identificadas através do banco de dados do *Joint Committee of Powder Diffraction Standards* (JCPDS) utilizando-se o *software* SearchMatch<sup>®</sup>.

### **3.2.3 – Microscopia eletrônica de varredura**

A morfologia e tamanho das partículas de  $\text{LiFePO}_4$  foram analisadas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) com diferentes graus de aumento em um microscópio FEI Magellan 400L (2.00 kV) com detector EDX acoplado. Para esse tipo de análise uma pequena quantidade do material sintetizado foi disperso em isoprano em equipamento de banho de ultrassom durante 30 min, e em seguida uma gota do sobrenadante foi depositada sobre um porta amostra de alumínio. A análise do tamanho de partículas foi realizada utilizando-se o *software* ImageJ.

### **3.2.4 – Microscopia eletrônica de transmissão**

A análise das características microscópicas das melhores amostras de  $\text{LiFePO}_4$  foi feita por meio da técnica de microscopia eletrônica de transmissão (MET). A caracterização por MET foi realizada no sistema Supra-35 ZEISS FESEM em um microscópio eletrônico FEI de alta resolução (MET-AR) Tecnai G<sup>2</sup> (200 kV). As micrografias obtidas nesse experimento foram analisadas utilizando-se o *software* ImageJ.

Para a caracterização por MET as amostras foram dispersas em isopropanol em banho de ultrassom durante 30 min, e em seguida foram retiradas duas gotas do sobrenadante e depositadas sobre uma grade de cobre recoberta com carbono amorfo. A evaporação do solvente ocorreu em temperatura ambiente.

### **3.3 – Caracterização eletroquímica**

As propriedades eletroquímicas do  $\text{LiFePO}_4$  foram avaliadas a partir de medidas de voltametria cíclica (VC) e espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE). O desempenho eletroquímico do material obtido foi analisado a partir de medidas cronopotenciométricas simulando sua aplicação como catodo em baterias de íons lítio.

#### **3.3.1 – Preparo dos eletrodos**

Os eletrodos utilizados na caracterização eletroquímica foram preparados a partir da mistura das amostras de  $\text{LiFePO}_4$  com negro de fumo (VULCAN XC72, da CABOT®) e difluoreto de polivinilideno (PVDF, Sigma-Aldrich, PA) na proporção em massa 70:20:10, respectivamente. A mistura de material compósito foi macerada em almofariz de ágata por 10 min e em seguida dispersa em ciclopentanona com o auxílio de um equipamento de banho de ultrassom durante 1 hora, levando à formação de uma pasta viscosa.

Para a confecção dos eletrodos para a análise por VC, o material compósito foi depositado sobre substrato de platina jateada via gotejamento com micropipeta. O volume de material depositado sobre cada eletrodo de platina foi de 10  $\mu\text{L}$ . Em seguida, após a evaporação da ciclopentanona, esses eletrodos foram secos em estufa a vácuo a uma temperatura de aproximadamente 120 °C durante 12 horas.

Para a confecção dos eletrodos utilizados nos experimentos de cronopotenciometria foram depositados aproximadamente 15-20  $\mu\text{L}$  do material compósito sobre discos de alumínio jateado de 1 cm de diâmetro. Após a evaporação da ciclopentanona em temperatura ambiente, os eletrodos foram colocados para secar em estufa a vácuo na temperatura de aproximadamente

120 °C durante 12 horas. O sistema de secagem dos eletrodos está ilustrado na Figura 3.4.



FIGURA 3.4 - Sistema usado na secagem dos eletrodos a ~120 °C por ~12 horas.

Para a determinação da massa de material compósito depositado em cada eletrodo, a massa do substrato metálico foi aferida em balança analítica antes e depois da deposição do material compósito. Dessa forma, por diferença de massa, e considerando a proporção  $\text{LiFePO}_4$ :carbono:PVDF, foi determinada a massa ativa de  $\text{LiFePO}_4$  depositada em cada eletrodo.

A montagem das células eletroquímicas foi realizada em uma câmara Labconco<sup>®</sup> modelo 50600 com atmosfera de argônio (99,9999% de pureza), sendo o lítio metálico usado como contra eletrodo e como eletrodo de referência ao longo de todos os testes eletroquímicos realizados.

### 3.3.2 – Voltametria cíclica

Os experimentos de VC foram realizados em uma célula de três eletrodos semelhante à célula ilustrada esquematicamente na Figura 3.5.

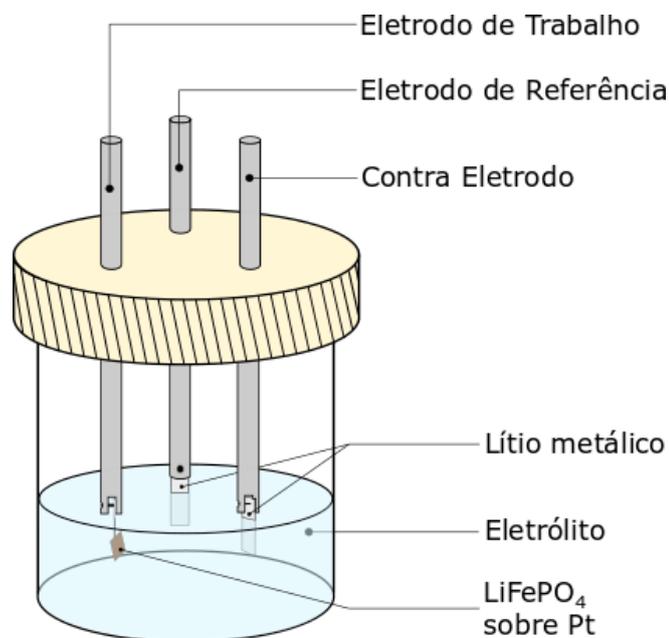


FIGURA 3.5 - Representação esquemática da célula de três eletrodos utilizada na caracterização eletroquímica por voltametria cíclica.

Nessa célula foi utilizado como eletrólito uma solução de  $\text{LiClO}_4$  1,0 mol  $\text{L}^{-1}$  em carbonato de etileno/carbonato de dimetileno (EC/DMC) 1:1 (V/V). O experimento de VC foi realizado com velocidade de varredura de  $0,1 \text{ mV s}^{-1}$  entre os potenciais de 2,4 e 4,2 V *versus*  $\text{Li/Li}^+$ . Para a realização desse experimento foi utilizado um potenciostato Autolab PGSTAT204.

### 3.3.3 – Espectroscopia de impedância eletroquímica e cronopotenciometria

Os experimentos de EIE e de carregamento e descarregamento (C-D) foram realizados em uma célula de dois eletrodos tipo *swagelok*<sup>®</sup> ilustrada esquematicamente na Figura 3.6.

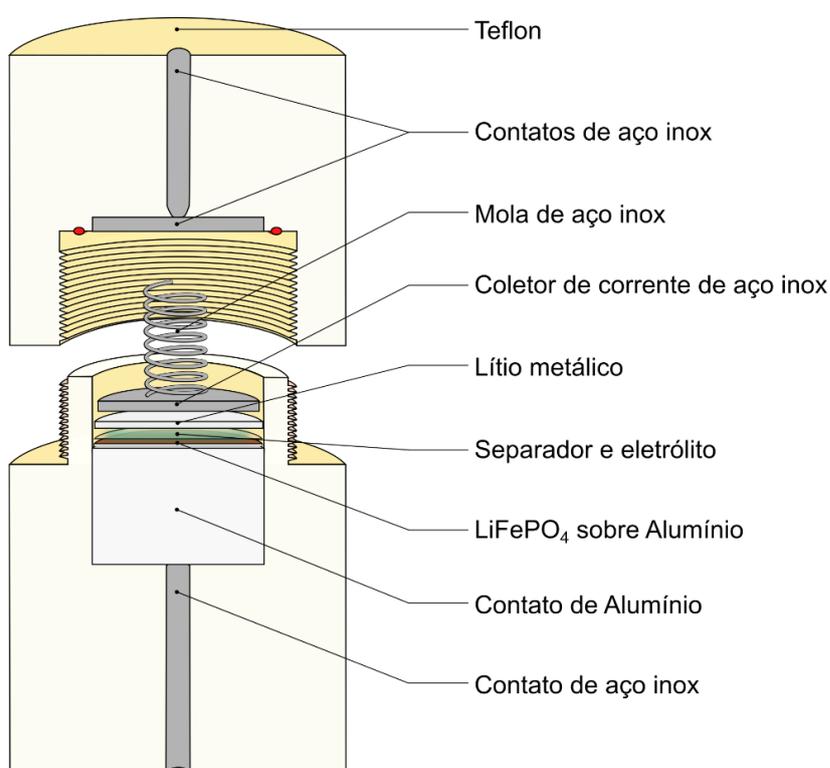


FIGURA 3.6 - Representação esquemática em seção transversal da célula de dois eletrodos tipo *swagelok*<sup>®</sup> utilizada na caracterização por espectroscopia de impedância eletroquímica e nos experimentos de C-D.

Nessa célula foi utilizado como eletrólito uma solução de  $\text{LiPF}_6$  1,0 mol  $\text{L}^{-1}$  em EC/DMC 1:1 (V/V) sendo que o separador foi obtido a partir de uma bateria de íons lítio usada.

O experimento de EIE foi realizado no potencial de circuito aberto após 5 horas de estabilização do potencial. O intervalo de frequência utilizado foi de 10 mHz a 10 kHz, com amplitude de perturbação do potencial AC de 10 mV rms. Para a realização desse experimento foram utilizados os equipamentos ECOCHEMIE / AUTOLAB PGSTAT20 e PGSTAT30. Para análise de circuito elétrico equivalente foi utilizado o *software* ZView<sup>®</sup> na sua versão 3.2c.

Os testes de C-D foram realizados entre os potenciais de corte de 2,4 e 4,5 V *versus* Li/Li<sup>+</sup>. Para a realização desse experimento foram utilizados os equipamentos: (i) potenciostato Autolab PGSTAT204, (ii) cicladores Flyever e (iii) ECOCHEMIE / AUTOLAB PGSTAT30.

## **4 - RESULTADOS E DISCUSSÃO**

Os resultados obtidos ao longo da realização deste trabalho foram organizados de acordo com a sequência já apresentada no Capítulo 3 na Figura 3.1, iniciando com os dados obtidos na etapa de otimização do tempo e da temperatura de síntese por meio do método hidrotermal assistido por micro-ondas.

### **4.1 – Otimização da temperatura de síntese**

Na etapa de otimização da temperatura verificou-se que com o aquecimento do sistema a 100 e 150 °C o material obtido apresentou coloração esbranquiçada, indicando resquícios de  $\text{Li}_3\text{PO}_4$  formado na etapa de mistura dos reagentes. Por outro lado, o material obtido a 200 °C apresentou coloração levemente esverdeada, indicando qualitativamente um rendimento maior na formação de  $\text{LiFePO}_4$  (YANG et al., 2011; ZHANG; LIANG, 2013). Para uma avaliação mais precisa, as amostras A1, A2 e A3 foram analisadas por FTIR e para fins de comparação, foi feita a síntese de  $\text{Li}_3\text{PO}_4$  através da reação de  $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$  com  $\text{H}_3\text{PO}_4$  em solução aquosa a temperatura ambiente (~25 °C). Os resultados de FTIR obtidos estão ilustrados na Figura 4.1.

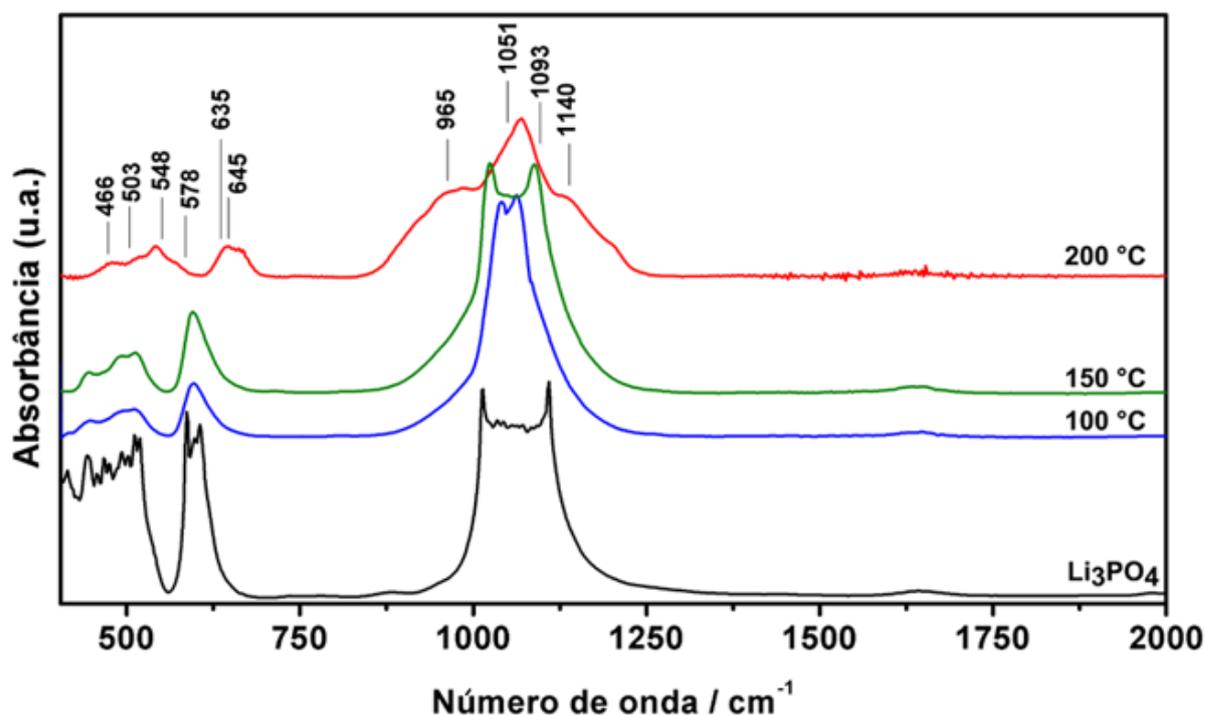


FIGURA 4.1 – Espectros de FTIR das amostras obtidas na otimização da temperatura de síntese;  $\text{Li}_3\text{PO}_4$  foi utilizado como parâmetro de comparação.

Na Figura 4.1 estão ilustrados os espectros das amostras na faixa de 2000 a 400  $\text{cm}^{-1}$ , onde predominam os modos vibracionais internos do grupo fosfato ( $\text{PO}_4^{3-}$ ) (BURBA; FRECH, 2004). As posições assinaladas se referem às bandas características do  $\text{LiFePO}_4$  na sua forma pura e cristalina (AIT SALAH et al., 2006; BURBA; FRECH, 2004). Para as amostras obtidas a 100 e 150  $^\circ\text{C}$  verificam-se bandas características do  $\text{Li}_3\text{PO}_4$  na faixa de 600 a 400  $\text{cm}^{-1}$  (AIT SALAH et al., 2006), indicando que essas temperaturas não são suficientes para a completa conversão dos materiais precursores em  $\text{LiFePO}_4$ . No caso do material obtido a 200  $^\circ\text{C}$ , o espectro de FTIR obtido sugere a formação de  $\text{LiFePO}_4$  com baixa cristalinidade e com a presença de íons fosfatos complexos indicados pela presença de absorvância por volta de 1205  $\text{cm}^{-1}$  (AIT SALAH et al., 2006).

Para uma análise estrutural mais precisa foram realizadas medidas de DRX para essas amostras, cujos resultados estão ilustrados na Figura 4.2.

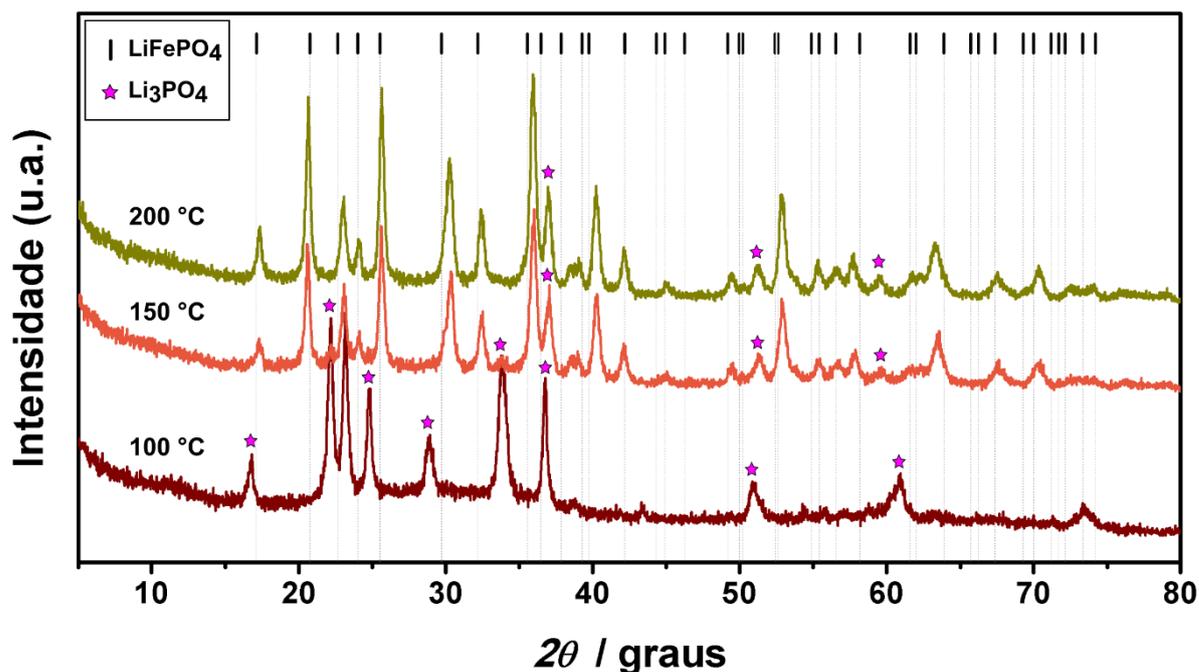


FIGURA 4.2 – Difratomogramas de raios X das amostras sintetizadas em diferentes temperaturas com tempo de síntese de 5 min. As fases  $\text{LiFePO}_4$  e  $\text{Li}_3\text{PO}_4$  assinaladas correspondem às fichas JCPDS 40-1499 e JCPDS 15-760, respectivamente.

Como indicado pelos resultados de FTIR, os dados obtidos por DRX também evidenciam a predominância da fase  $\text{Li}_3\text{PO}_4$  na amostra obtida a 100 °C (A3). Já para as amostras obtidas a 150 e 200 °C, verifica-se a formação de mistura de fases entre  $\text{Li}_3\text{PO}_4$  e  $\text{LiFePO}_4$ , sendo que no caso da amostra A1 (200 °C) os picos apresentam maior coincidência com os picos característicos da fase  $\text{LiFePO}_4$  do que os picos da amostra A2 (150 °C).

Dessa forma, com base nos resultados de FTIR e DRX, pode-se inferir que a temperatura de síntese com melhor rendimento para a obtenção da fase  $\text{LiFePO}_4$  foi a de 200 °C, o que está de acordo com os resultados obtidos por CHEN e WHITTINGHAM (2006) para síntese desse composto em sistema hidrotermal. Entretanto, a 200 °C ainda foram identificados picos de  $\text{Li}_3\text{PO}_4$  no padrão de DRX da Figura 4.2, e o resultado de FTIR da Figura 4.1 indicou a

obtenção de um material com baixa cristalinidade. Por conta disso, foram estudados diferentes tempos de síntese, com o intuito de melhorar a pureza e cristalinidade do material obtido.

## 4.2 – Otimização do tempo de síntese

Para a otimização do tempo de síntese foi tomado como parâmetro de referência o resultado obtido para a amostra A1 (200 °C, 5 min). Do ponto de vista do aspecto visual, as amostras A4 (10 min) e A5 (20 min) apresentaram coloração esverdeada, indicando a presença de  $\text{LiFePO}_4$ , enquanto que a amostra A6 (40 min) exibiu tonalidade marrom escuro, um indicativo da formação de outras fases. Os resultados de FTIR obtidos para esses materiais estão ilustrados na Figura 4.3.

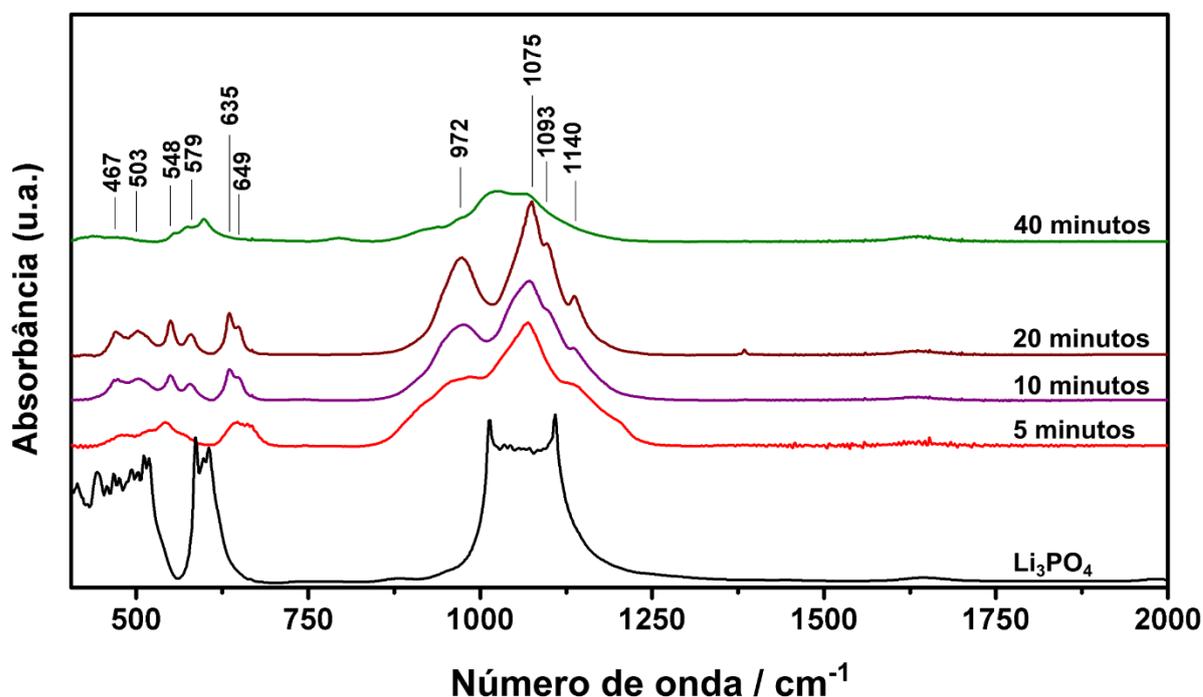


FIGURA 4.3 – Espectros de FTIR das amostras A3 (5 min), A4 (10 min), A5 (20 min) e A6 (40 min) utilizadas na otimização do tempo de síntese do  $\text{LiFePO}_4$ . Em todos os casos a temperatura de síntese foi fixada em 200 °C.

Conforme ilustrado na Figura 4.3, com o aumento do tempo de síntese houve uma mudança significativa no perfil de FTIR das amostras de  $\text{LiFePO}_4$  obtidas. As bandas de absorvância assinaladas referem-se à amostra A4 (10 min), e estão em concordância com os resultados encontrados para o  $\text{LiFePO}_4$  na sua forma pura e cristalina (AIT SALAH et al., 2006; BURBA; FRECH, 2004).

Um outro aspecto verificado nos espectros FTIR da Figura 4.3 é o desaparecimento da banda de absorvância em torno de  $1205\text{ cm}^{-1}$  com o aumento do tempo de síntese, indicando a obtenção de um material com maior pureza de fase. Entretanto, aumentando o tempo de síntese para 40 min, o perfil FTIR obtido indica a obtenção de um material diferente do  $\text{LiFePO}_4$ .

Para a identificação da fase cristalina e análise mais precisa da pureza de fase dessas amostras, também foram realizadas medidas de DRX, cujos resultados estão ilustrados na Figura 4.4.

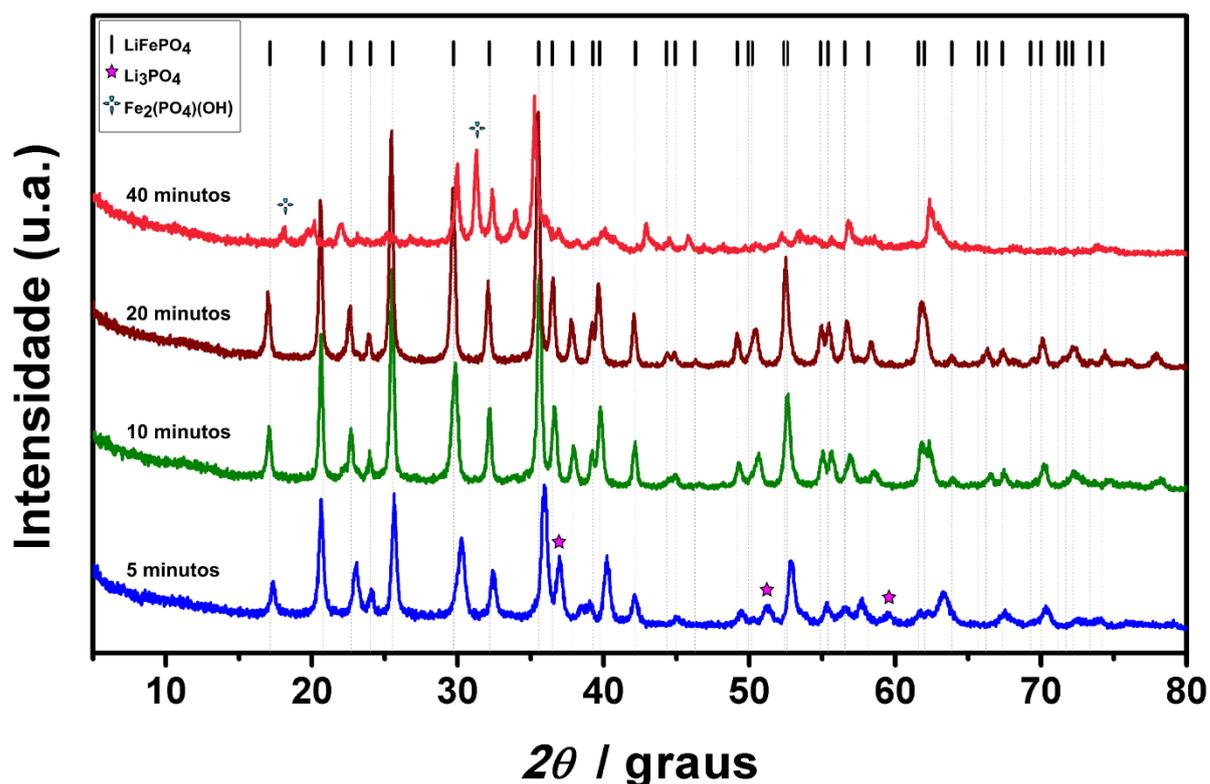


FIGURA 4.4 - Difratoformas de raios X das amostras obtidas a diferentes tempos de síntese com temperatura fixada em 200 °C. As fases  $\text{LiFePO}_4$ ,  $\text{Li}_3\text{PO}_4$  e  $\text{Fe}_2(\text{PO}_4)(\text{OH})$  assinaladas correspondem às fichas JCPDS 40-1499, JCPDS 15-760 e JCPDS 35-622, respectivamente.

Conforme ilustrado na Figura 4.4, com o aumento do tempo de síntese, a posição dos picos de difração das amostras A4 e A5 deslocam-se em direção à posição dos picos do  $\text{LiFePO}_4$  da ficha JCPDS 40-1499. Esse comportamento é um indicativo do aumento da pureza de fase e cristalinidade do material obtido. Já no caso da amostra obtida a 40 min, verifica-se a formação de outras fases, sugerindo que o tempo de síntese deve ser inferior a esse valor na condição de temperatura estudada.

Com base nos resultados de FTIR e DRX ilustrados nas Figuras 4.3 e 4.4, respectivamente, verifica-se que o aumento do tempo de síntese de 5 para 10 min favoreceu a formação do  $\text{LiFePO}_4$  na sua forma pura. O aumento de 10

para 20 min teve efeitos principalmente na cristalinidade do material, corroborado pela melhor definição das bandas de FTIR da Figura 4.3 e pelo aumento da intensidade dos picos de DRX ilustrados na Figura 4.4. Entretanto, com o aumento do tempo de 20 para 40 min é formada uma mistura de fases, com a presença do  $\text{Fe}_2(\text{PO}_4)(\text{OH})$ . Dessa forma, pode-se inferir que a partir de 10 min a 200 °C é possível a obtenção do  $\text{LiFePO}_4$  na sua forma pura, sendo que a elevação desse tempo para 20 min aumenta a cristalinidade do material obtido.

Entretanto, com a elevação do tempo de síntese o tamanho de partícula pode aumentar significativamente, conforme mostrado por Yang *et al.* (2011). Além disso, a elevação do tempo de síntese pode favorecer a formação de aglomerados de partículas (SARAVANAN et al., 2010), sendo que tanto o aumento do tamanho de partícula quanto a formação de aglomerados podem ter impactos negativos no desempenho eletroquímico do material (DOKKO et al., 2007a; HU et al., 2004; SARAVANAN et al., 2010; VEDIAPPAN et al., 2014). Sendo assim, considerando a rota de maior economia em termos de tempo e de temperatura, e que possibilite a obtenção do  $\text{LiFePO}_4$  na sua forma pura e cristalina, adotou-se os resultados de 10 min e 200 °C como valores padrões de tempo e temperatura para a investigação de novas rotas de síntese desse material.

### **4.3 – Estudo das rotas de síntese do $\text{LiFePO}_4$**

As amostras obtidas durante o estudo de diferentes rotas de síntese do  $\text{LiFePO}_4$  foram analisadas inicialmente por FTIR, cujos resultados estão ilustrados na Figura 4.5.

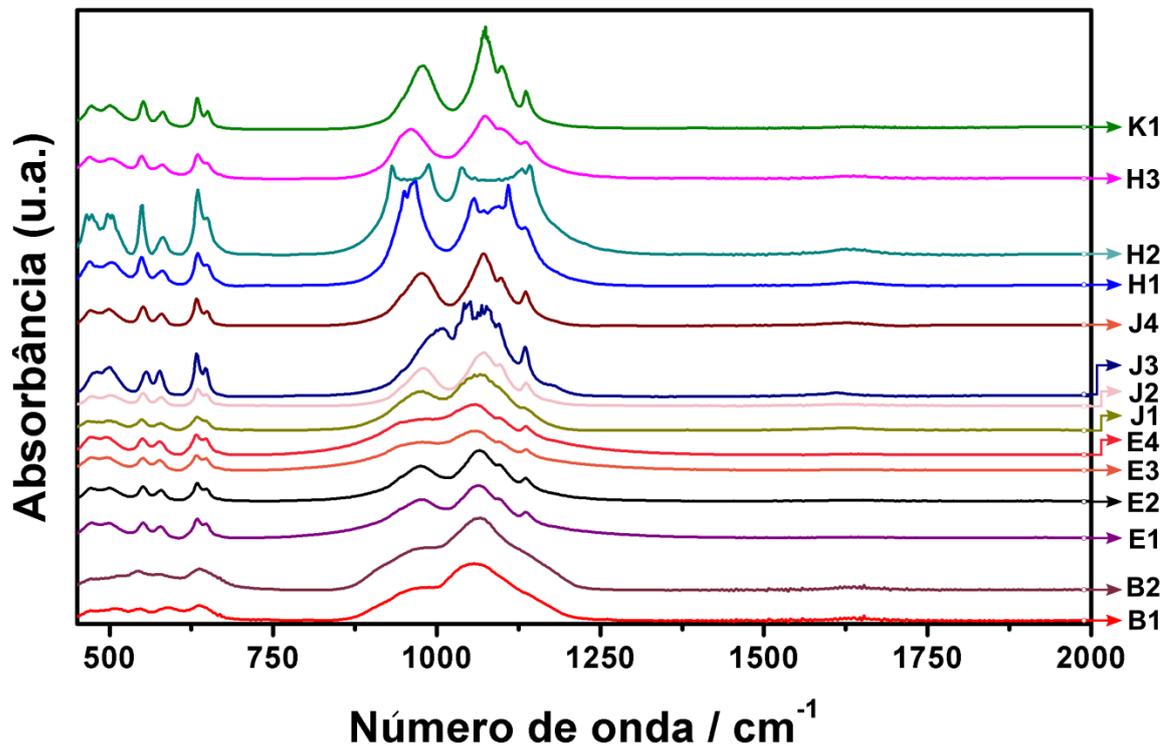


FIGURA 4.5 – Espectros de FTIR das amostras obtidas na etapa de estudo das rotas de síntese do  $\text{LiFePO}_4$  (as amostras estão definidas na Tabela 3.2).

Analisando os perfis FTIR da Figura 4.5 e comparando com àqueles obtidos para o  $\text{LiFePO}_4$  na sua forma pura e cristalina (AIT SALAH et al., 2006; BURBA; FRECH, 2004) verifica-se que em apenas 5 casos o resultado de FTIR indica a formação de  $\text{LiFePO}_4$  com boas características de pureza e cristalinidade. Essas amostras estão nomeadas como E1, E2, J2, J4 e K1. As condições experimentais utilizadas na nessas rotas de síntese estão especificadas na Tabela 4.1.

TABELA 4.1 - Rotas de síntese do  $\text{LiFePO}_4$  com melhores resultados obtidos na etapa de caracterização por FTIR.

Síntese	Precursores utilizados	Solvente	$\theta$ (síntese) / °C	$t$ (síntese) / min	Agitação na síntese	$\text{N}_2$ durante a mistura
E1	$\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{Li}$ $\text{H}_3\text{PO}_4$	Água deionizada	200	10	-----	sim
E2	$\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{Li}$ $\text{H}_3\text{PO}_4$	Água deionizada	200	10	400 rpm	sim
J2	$\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ $\text{H}_3\text{PO}_4$ Negro de acetileno	Água deionizada	200	10	-----	não
J4	$\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ $\text{H}_3\text{PO}_4$ Negro de acetileno	Água deionizada	200	10	400 rpm	sim
K1	$\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ $\text{H}_3\text{PO}_4$ EDTA	Água deionizada	200	10	----	sim

Embora a análise dos dados apresentados na Tabela 4.1 possam indicar que nos casos das rotas de síntese E1 e E2 e também nas rotas J2 e J4, as variações experimentais sejam mínimas para serem consideradas rotas diferentes, os resultados de caracterização indicam que essas pequenas alterações podem ter grandes impactos no resultado final do material obtido. Esse comportamento pode ser observado nas micrografias de MEV ilustrados na Figura 4.6.

A Figura 4.6 apresenta as micrografias e as distribuições de tamanho de partículas para as melhores amostras segundo a caracterização por FTIR. Com base na análise visual das micrografias é possível verificar que para cada condição de síntese o material obtido apresentou características morfológicas diferentes, indicando que mesmo pequenas alterações nas condições experimentais durante a síntese podem levar à obtenção de  $\text{LiFePO}_4$  com características morfológicas distintas. Nesse caso, a morfologia variou de formato globular (E1) a bastonetes

(J4 e K1), sendo que nos casos das amostras E2 e J2 verificou-se a formação de densos aglomerados de partículas, dificultando a determinação do formato das menores partículas do material.

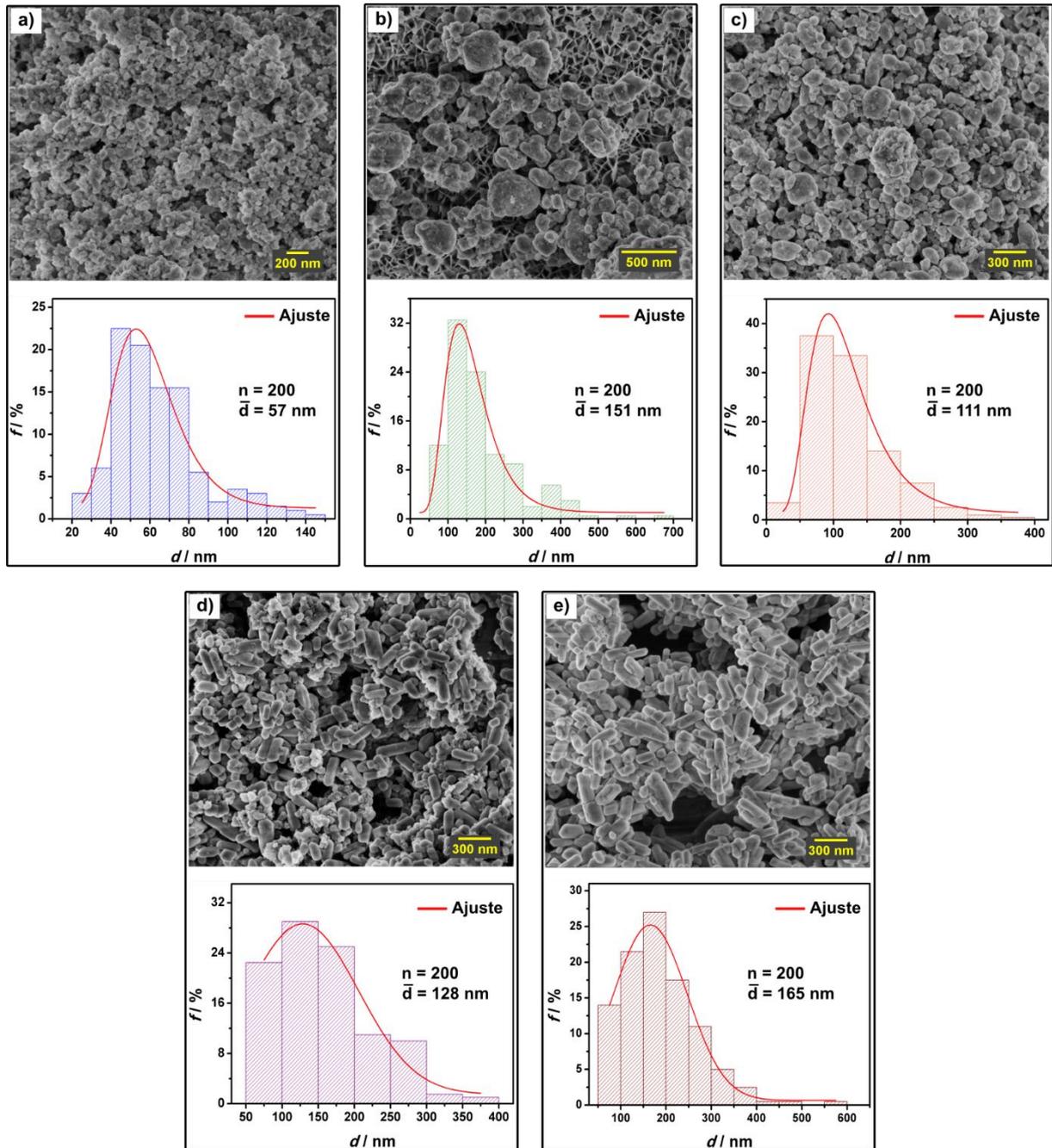


FIGURA 4.6 - Micrografias de MEV e distribuição de tamanho de partículas das amostras a) E1, b) E2, c) J2, d) J4 e e) K1. Os resultados de tamanho médio de partícula obtidos para cada amostra foram calculados a partir da curva de ajuste LogNormal nos casos a), b) e c) e Gaussiana nas distribuições d) e e).

No caso da amostra E1 verificou-se a predominância de partículas no formato globular, cujo tamanho médio foi estimado em 57 nm. Verificou-se também a formação de alguns aglomerados de partículas nessa amostra, conforme indicado na Figura 4.7.

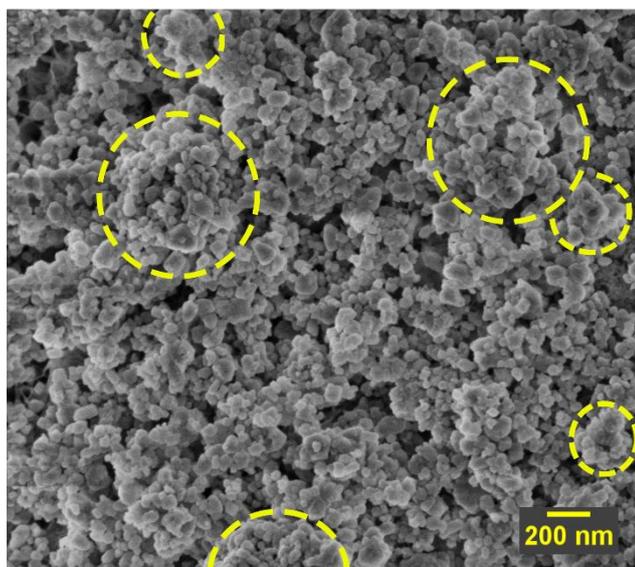


FIGURA 4.7 - Micrografia de MEV da amostra E1 evidenciando a formação de aglomerados de partículas.

A formação de aglomerados durante sínteses em sistemas hidrotermais está relacionada a uma série de parâmetros, tais como pH, concentração de reagentes, propriedades eletrostáticas, e outras características intrínsecas do sistema (LIN et al., 2012; SPALLA; KEKICHEFF, 1997). De modo geral, a amostra E1 apresentou partículas de tamanho uniforme e com poucos aglomerados. Isso pode estar relacionado com o efeito do íon acetato proveniente do precursor acetato de lítio ( $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{Li}$ ) em conjunto com as condições de pH do meio (aproximadamente 3). Esse pressuposto leva em consideração que em sistemas hidrotermais com pH menores que 5, o íon acetato pode agir como um agente complexante, que ao se ligar a determinados sítios da superfície das

partículas, forma uma barreira que pode impedir que partículas vizinhas se unam a partir de interações químicas e eletrostáticas (SPALLA; KEKICHEFF, 1997).

A presença de sítios reativos na partículas de  $\text{LiFePO}_4$  pode estar relacionada com o mecanismo de crescimento desse material em condições hidrotermais com  $\text{pH} \leq 5$ , onde as principais unidades de crescimento são os complexos  $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$  e  $[\text{Fe}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_5]^{1+}$ , conforme analisado teoricamente por XU et al. (2016). Durante a etapa de nucleação esses complexos sofrem reações de desidratação a partir das quais são formadas ligações do tipo Fe-O-Fe e Fe-O-P, sendo a formação desse último tipo de ligação devido à presença das espécies  $[\text{H}_2\text{PO}_4]^-$  e  $[\text{HPO}_4]^{2-}$  no meio reacional (XU et al., 2016). Dessa forma, durante a síntese podem ser formados sítios reativos sobre as partículas em crescimento que podem levar à formação de ligações químicas entre duas unidades de nucleação ou partículas adjacentes que estão suficientemente próximas, conforme mecanismo de aglomeração sugerido para outros materiais obtidos em sistema hidrotermal (LIN et al., 2012; SI et al., 2006; SPALLA; KEKICHEFF, 1997).

A Figura 4.8 ilustra esquematicamente as etapas do processo de formação das partículas de  $\text{LiFePO}_4$  considerando a possível proteção promovida pelo íon acetato, a qual minimiza a formação de aglomerados de partículas.

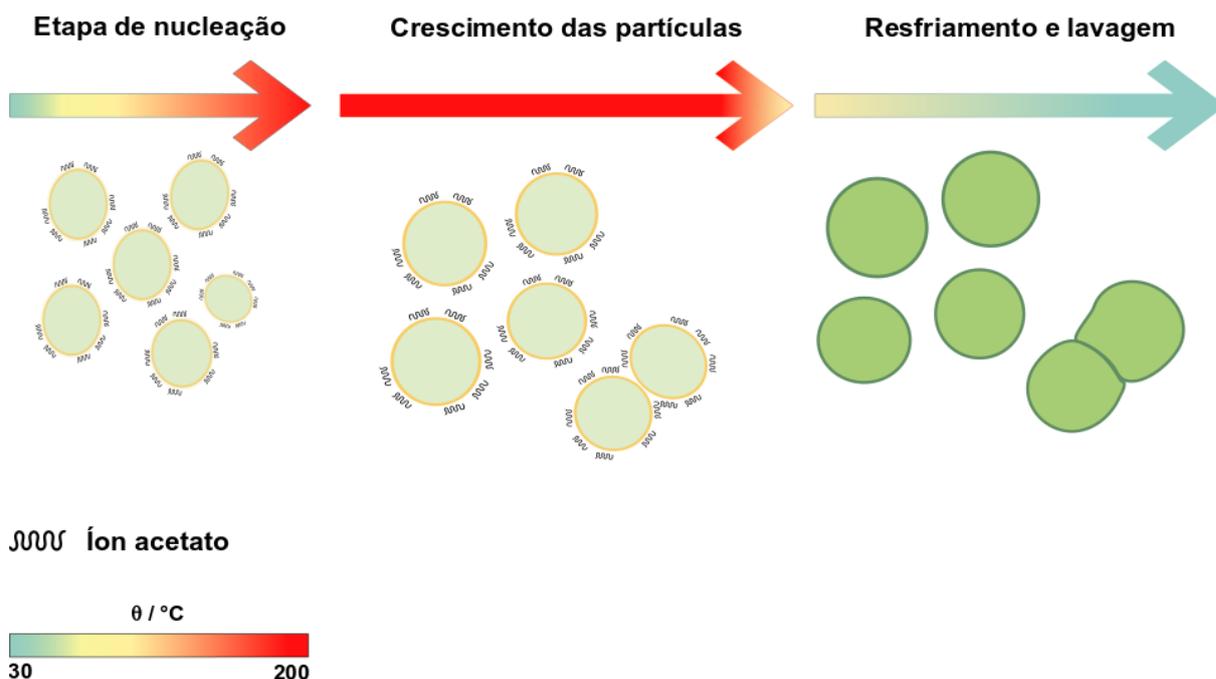


FIGURA 4.8 - Representação esquemática das etapas de formação das partículas de LiFePO<sub>4</sub> ilustrando o efeito da possível proteção promovida pelo íon acetato contra a formação de aglomerados de partículas.

Embora a amostra E1 tenha apresentado poucos aglomerados de partículas, no caso da amostra E2, obtida a partir dos mesmos precursores, verificou-se a presença de densos aglomerados, conforme pode ser verificado mais detalhadamente na Figura 4.9. A presença desses aglomerados pode estar relacionada com os efeitos da agitação durante a síntese, onde as partículas são forçadas a chocarem-se umas contra as outras. Durante os choques ocorre a diminuição da distância entre as partículas o que pode levar ao aumento da força de interação entre sítios reativos adjacentes e, conseqüentemente, favorecer a formação de ligações químicas entre eles, superando os possíveis efeitos de impedimento estérico promovido pelos íons acetato. O efeito da aproximação entre partículas levando à formação de aglomerados já foi verificado por SPALLA e KEKICHEFF (1997) em sistema hidrotermal, no qual o íon acetato também atuava como agente complexante em diferentes faixas de pH.

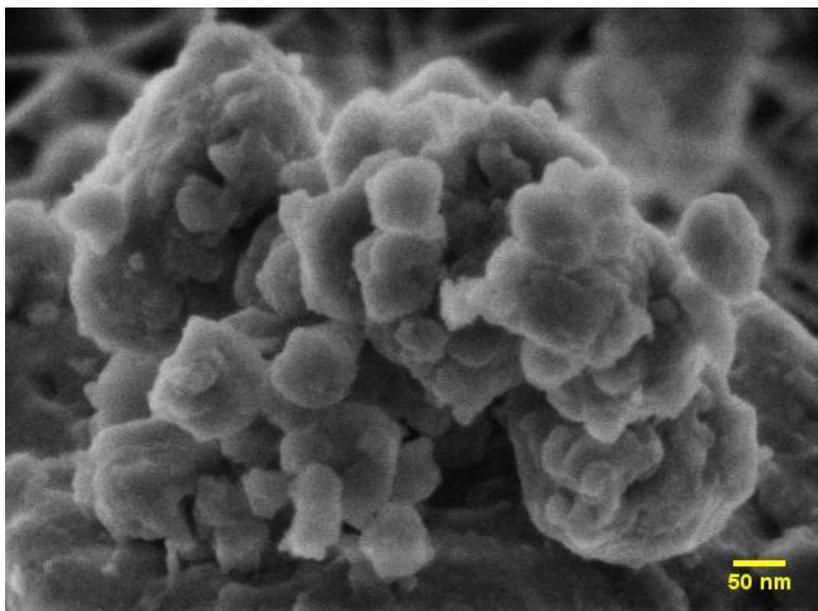


FIGURA 4.9 - Micrografia de MEV ilustrando a formação de aglomerados na amostra E2.

Por outro lado, para as amostras J2 e J4 o pH final do sistema após a síntese ficou em torno de 7. Nessa condição de pH as espécies  $[\text{Fe}(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_4]$ ,  $[\text{Fe}(\text{OH})_3(\text{H}_2\text{O})_3]^{1-}$  e  $[\text{Fe}(\text{OH})_4(\text{H}_2\text{O})_2]^{2-}$  tornam-se estáveis e podem atuar como unidades de nucleação para o crescimento das partículas de  $\text{LiFePO}_4$  (XU et al., 2016). Isso significa que as partículas formadas terão altas concentrações de hidroxilas adsorvidas em suas superfícies, fazendo com que as interações entre sítios reativos de partículas vizinhas aconteça via interações entre hidroxilas adjacentes.

Um mecanismo de interação entre partículas através de grupos hidroxilas em suas superfícies também foi proposto por SPALLA e KEKICHEFF (1997) para as interações entre partículas de céria ( $\text{CeO}_2$ ) a pH em torno de 6. Esses autores propuseram que em condições de pH elevado ocorre a formação de aglomerados por conta de reações de eliminação de água entre sítios reativos na superfície de partículas suficientemente próximas umas das outras. Para o  $\text{LiFePO}_4$  o pH do meio reacional também é um fator importante na determinação

da morfologia e estado de aglomeração das partículas, conforme sugerem resultados obtidos por DOKKO et al. (2007a) em estudos sobre a obtenção de  $\text{LiFePO}_4$  em diferentes condições de pH em sistema hidrotermal.

Entretanto, mesmo a pH 7, não foram verificadas aglomerações de partículas para a amostra J4, conforme ilustrado na Figura 4.6-d), o que não está de acordo com os resultados obtidos por DOKKO et al. (2007a) para a obtenção de  $\text{LiFePO}_4$  nessa condição de pH. É provável que a ausência de aglomerados nessa amostra esteja relacionada com a presença do carbono durante a síntese, juntamente com os efeitos da agitação durante as etapas de obtenção do  $\text{LiFePO}_4$ .

A Figura 4.10 ilustra esquematicamente como seria a atuação do carbono para impedir a formação de aglomerados durante a síntese da amostra J4. Nesse caso, a ausência de aglomerados também pode estar relacionada com os efeitos da agitação, uma vez que na amostra J2, obtida sem agitação, verificou-se a alta incidência de aglomerados, conforme ilustrado na Figura 4.6-c). Os resultados de MET obtidos para as partículas J2 e J4, ilustrados na Figura 4.11, sugerem que as partículas obtidas na síntese J2 interagiram mais fortemente com o carbono.

No caso da amostra J2 a presença do carbono, sem os efeitos da agitação, pode ter favorecido a formação de aglomerados ao possibilitar que as partículas permanecessem próximas o suficiente para crescerem e aderirem umas às outras. Dessa forma, a utilização do carbono durante a síntese do  $\text{LiFePO}_4$  nas condições estudadas deve ser realizada sob agitação durante as etapas de aquecimento da amostra, a fim de evitar a formação de aglomerados de partículas.

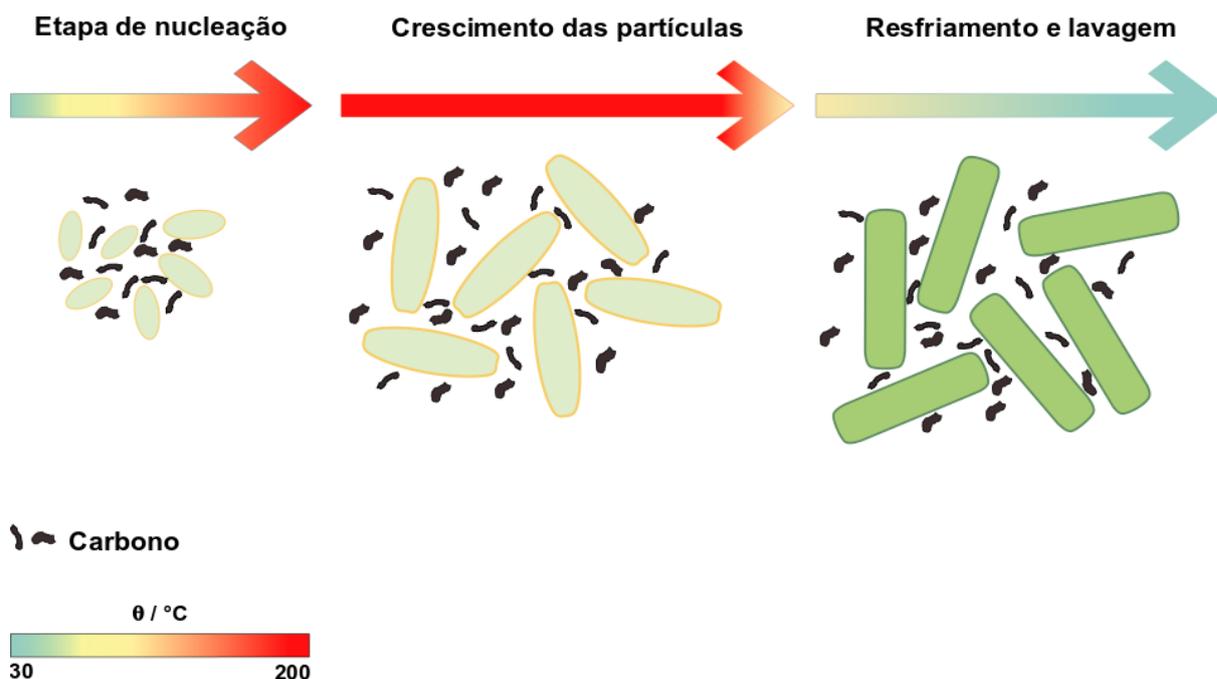


FIGURA 4.10 - Representação esquemática das etapas de formação das partículas de  $\text{LiFePO}_4$  ilustrando o possível efeito da proteção promovida pelo carbono contra a formação de aglomerados de partículas da mostra J4.

Finalmente, para o caso da amostra K1, embora o pH final da mistura reacional tenha ficado em torno de 7, possivelmente o uso do EDTA possibilitou a obtenção de uma amostra com poucos aglomerados de partículas. Esse efeito pode ter ocorrido de forma semelhante ao do íon acetato durante a síntese E1, o que indica que a presença de agentes complexantes durante a síntese, sem a agitação da mistura reacional, pode favorecer a obtenção de amostras com poucos aglomerados de partículas.

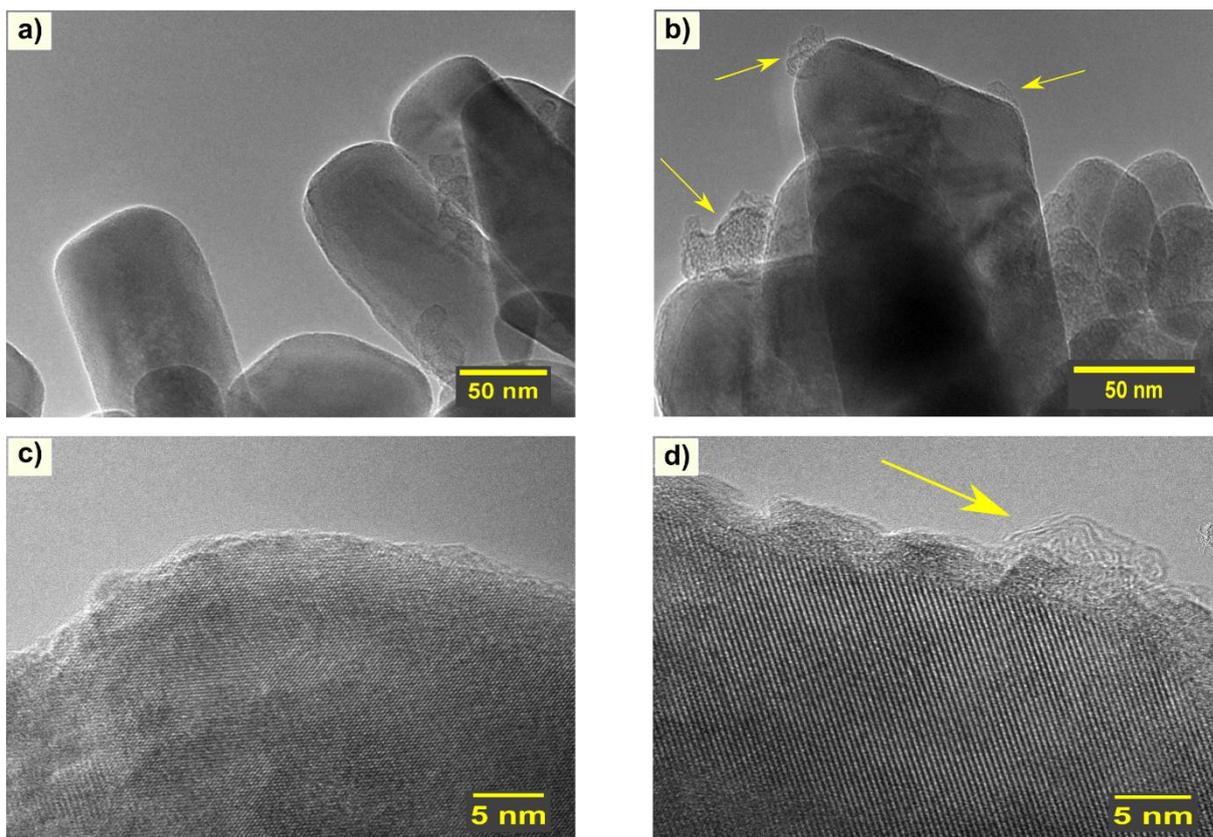


FIGURA 4.11 - Imagens de MET das amostras: J4 **a)** e **c)**, J2 **b)** e **d)**. As setas indicam carbono aderido nas bordas das partículas da amostra J2.

Embora os aspectos morfológicos tenham papel importante no perfil eletroquímico do  $\text{LiFePO}_4$  (DOKKO et al., 2007a; HU et al., 2004; VEDIAPPAN et al., 2014), os parâmetros estruturais e de pureza de fase são apontados como características fundamentais para a obtenção de um bom desempenho eletroquímico para esse material (CHEN; WHITTINGHAM, 2006; GAO et al., 2017). Dessa forma, para a análise da cristalinidade e pureza de fase das amostras E1, E2, J2, J4 e K1, foram realizadas medidas de DRX e avaliados de forma mais detalhada os espectros de FTIR dessas amostras. Os resultados detalhados de FTIR estão ilustrados na Figura 4.12.

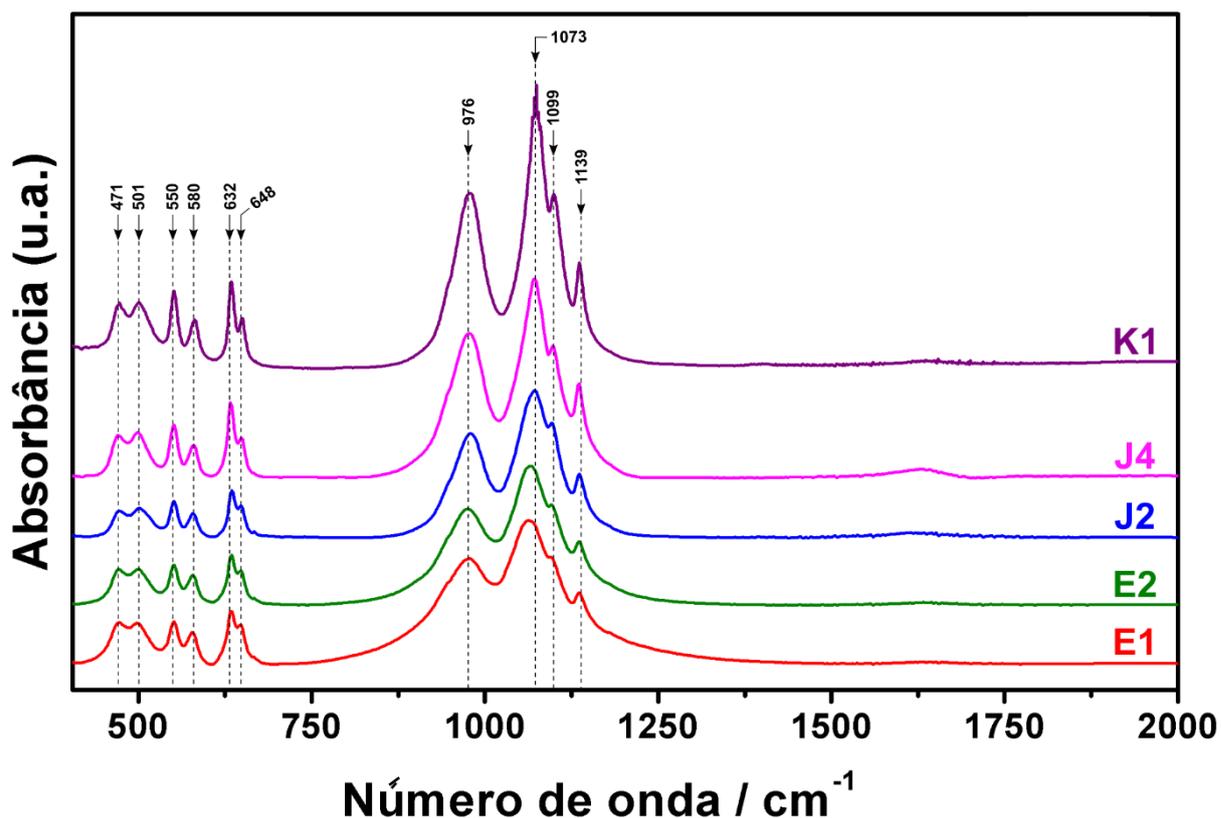


FIGURA 4.12 - Comparação entre os espectros de FTIR das melhores amostras de  $\text{LiFePO}_4$  obtidas.

Pode-se verificar na Figura 4.12 que em todas as amostras as bandas de absorvância observadas coincidem com aquelas típicas de  $\text{LiFePO}_4$  (AIT SALAH et al., 2006; BURBA; FRECH, 2004). Nesta região do espectro, predominam os modos vibracionais internos do grupo fosfato, onde, de acordo com as interações dos átomos do grupo  $\text{PO}_4^{3-}$  com os íons  $\text{Fe}^{2+}$  e  $\text{Li}^+$  no cristal, a posição e intensidade das bandas de absorvância podem variar significativamente, de modo que nos possibilita extrair informações acerca da cristalinidade, pureza e composição do material (AIT SALAH et al., 2006; BURBA; FRECH, 2004; PAQUES-LEDENT; TARTE, 1974; RAVET et al., 2007; ZAGHIB; JULIEN, 2005).

Dessa forma, em função da posição e da boa definição das bandas assinaladas na Figura 4.12, pode-se inferir que as amostras apresentam elevada pureza de fase. Além disso, a ausência de bandas de absorbância na região entre 700 e 900  $\text{cm}^{-1}$  é um indicativo do grau de pureza do material obtido, uma vez que bandas de absorbância nessa região são características de compostos com os íons fosfatos complexos tais como  $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$ ,  $\text{P}_3\text{O}_{10}^{5-}$  e também do  $\text{FePO}_4$  que poderiam ter sido formados durante a síntese do  $\text{LiFePO}_4$  (AIT SALAH et al., 2006; ZAGHIB; JULIEN, 2005).

Os parâmetros de pureza de fase e cristalinidade também foram avaliados com base em medidas de DRX, cujos os resultados estão ilustrados na Figura 4.13.

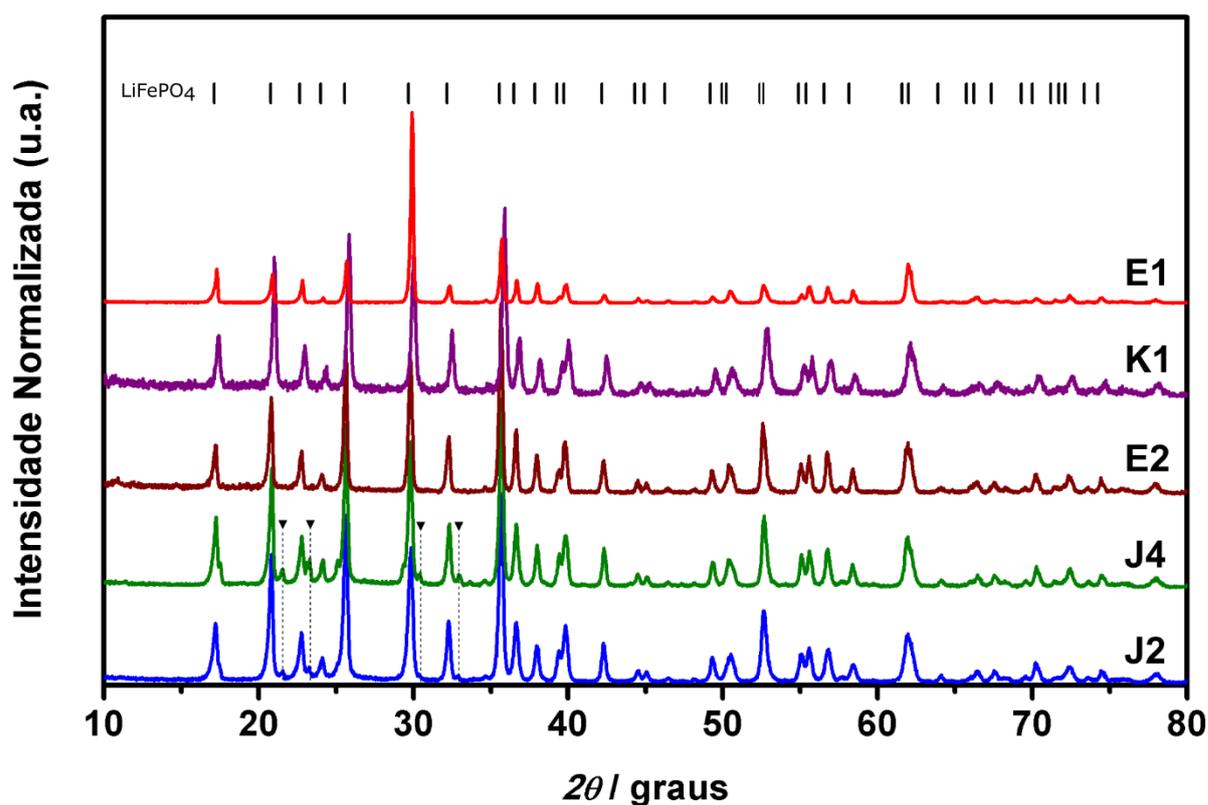


FIGURA 4.13 – Difratomogramas de raios X das amostras obtidas em diferentes rotas de síntese. A fase  $\text{LiFePO}_4$  corresponde à ficha JCPDS 40-1499. Os picos indicados por  $\nabla$  correspondem à fase  $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$  segundo a ficha JCPDS 80-1516.

A identificação das fases cristalinas foi realizada com o auxílio do *software* Search Match, sendo verificado que para todas as amostras houve boa coincidência entre os picos experimentais e aqueles da ficha padrão JCPDS 40-1499 para o LiFePO<sub>4</sub> com geometria ortorrômbica pertencente ao grupo espacial Pnmb. Entretanto, verificou-se a presença de impurezas nas amostras J2 e J4. Essas impurezas foram indexadas segundo a ficha JCPDS 80-1516, que corresponde ao β-fosfato de ferro litiado. Esse tipo de impureza já foi verificada em amostras de LiFePO<sub>4</sub> (RAVET et al., 2007; YAMADA et al., 2001) e é atribuída à presença de contaminação por oxigênio na mistura reacional durante a síntese (YUAN et al., 2011).

Outra informação importante que pode ser obtida a partir da análise do difratograma é o tamanho médio de cristalito. Na verdade, essa informação pode ser extraída a partir da análise do pico de maior intensidade do perfil de DRX de cada amostra. Essa estimativa é feita a partir da equação de Debye-Scherrer (KLUG; ALEXANDER, 1974), que pode ser expressa como:

$$D_c = \frac{K\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (5)$$

onde:  $D_c$  é o tamanho médio de cristalito;  $K$  é uma constante (0,94);  $\lambda$  é o comprimento de onda dos raios X (0,15406 nm);  $\beta$  é a largura a meia altura do pico mais intenso; e  $\theta$  é o ângulo correspondente ao pico mais intenso.

Com base na equação (5), e levando em consideração os difratogramas obtidos para cada amostra, foram estimados os tamanhos médios de cristalitos cujos valores calculados estão indicados na Tabela 4.2.

TABELA 4.2 - Tamanho médio de cristalito estimado a partir da equação de Debye-Scherrer com base nos resultados de DRX ( $D_c$ ) e tamanho médio de partícula/aglomerado estimado pela análise das micrografias de MEV ( $\bar{d}$ ).

Síntese	$D_c$ / nm	$\bar{d}$ / nm
E1	43	57
E2	35	151
J2	31	111
J4	29	128
K1	28	165

Conforme indicado na Tabela 4.2 os tamanhos médios de cristalitos calculados pela equação de Debye-Scherrer para as amostras E1 e E2 ficaram próximos dos tamanhos médios de partículas obtidos a partir da análise das micrografias de MEV, o que indica que para essas amostras, as partículas visualizadas nas micrografias de MEV tratam-se de monocristais de  $\text{LiFePO}_4$ .

No caso das amostras J2, J4 e K1, entretanto, os tamanhos médios de cristalitos indicados na Tabela 4.2 são muito diferentes dos resultados de tamanho médio de partícula obtidos por meio da análise das micrografias de MEV. Essa grande diferença pode estar relacionada à formação de partículas secundárias durante a síntese dessas amostras. A formação de partículas secundárias durante a obtenção do  $\text{LiFePO}_4$  tem sido verificada em diferentes sistemas reacionais (MUNAKATA et al., 2012; ZAGHIB et al., 2008, 2010), e pode estar relacionada com o mecanismo de crescimento das partículas (JU et al., 2013). Dessa forma, o tamanho médio de cristalito calculado pela equação de Debye-Scherrer para as

amostras J2, J4 e K1 refere-se ao tamanho das partículas primárias que compõem as partículas secundárias visualizadas nas micrografias de MEV.

Embora o tamanho de partícula seja apontado como um fator importante para o desempenho eletroquímico do  $\text{LiFePO}_4$  (HU et al., 2004; LIN; CHEN, 2012), os parâmetros de pureza de fase (GAO et al., 2017), formação de aglomerados e morfologia das partículas (DOKKO et al., 2007a; HU et al., 2004; VEDIAPPAN et al., 2014) também exercem grande influência no desempenho eletroquímico desse material. Sendo assim, a análise do tamanho de partícula para essas amostras deve levar em consideração as partículas secundárias visualizadas nas micrografias de MEV, uma vez que são formadas por partículas primárias significativamente menores.

Considerando os parâmetros estruturais, morfológicos e de pureza de fase como indicativos do desempenho eletroquímico do material, espera-se que as amostras E1 e K1 apresentem os melhores resultados eletroquímicos, uma vez que apresentaram alta pureza de fase conforme verificado por medidas de FTIR e DRX e exibiram poucos aglomerados de partículas, conforme indicado pelas micrografias de MEV. Por outro lado, embora a amostra E2 tenha apresentado bons resultados de pureza de fase, verificou-se a formação de densos aglomerados de partículas para essa amostra, o que pode ocasionar um efeito negativo nos testes eletroquímicos conforme mencionado anteriormente. Já para as amostras J2 e J4 foram identificadas impurezas de  $\beta$ -fosfato de ferro litiado, o que pode comprometer o desempenho eletroquímico desses materiais.

#### **4.4 – Caracterização eletroquímica**

Considerando a aplicação do  $\text{LiFePO}_4$  como material catódico em baterias de íons lítio, as amostras E1, E2, J2, J4 e K1 também foram caracterizadas eletroquimicamente por meio de diferentes técnicas eletroquímicas.

#### 4.4.1 - Caracterização por voltametria cíclica e testes de C-D

A atividade eletroquímica das amostras de  $\text{LiFePO}_4$  foi analisada inicialmente através de experimentos de voltametria cíclica. Os voltamogramas obtidos para as cinco amostras em estudo estão ilustrados na Figura 4.14.

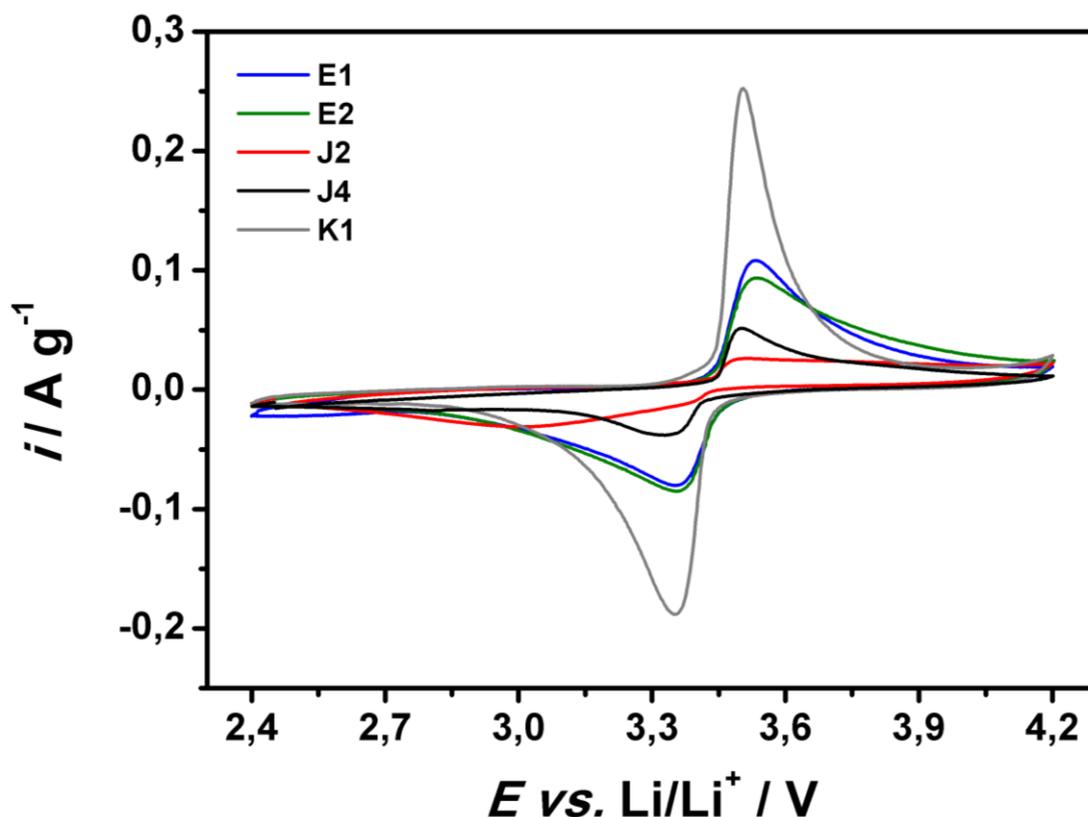
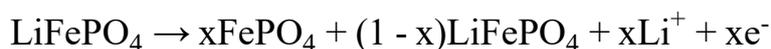


FIGURA 4.14 – Voltamogramas referentes ao segundo ciclo de voltametria cíclica das amostras de  $\text{LiFePO}_4$  realizados em uma célula de três eletrodos com eletrólito  $\text{LiClO}_4$   $1,0 \text{ mol L}^{-1}$  em EC/DMC 1:1 (V/V).  $v = 0,1 \text{ mV s}^{-1}$ .

Na Figura 4.14 os voltamogramas obtidos para as amostras E1, E2 e K1 apresentaram picos de oxidação e redução bem definidos em torno de 3,5 e 3,4 V *versus*  $\text{Li/Li}^+$ , respectivamente. Esses picos correspondem às reações redox do par  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$  que ocorrem durante o processo de carregamento e

descarregamento do  $\text{LiFePO}_4$ . As reações redox ocorrem com simultânea extração e inserção de íons lítio na estrutura cristalina do material. Esses processos podem ser representados pelas equações (3) e (4) apresentadas no Capítulo 1.

Reação eletroquímica na oxidação.



Reação eletroquímica na redução.



Conforme indicado nas equações (3) e (4), a coexistência entre as fases  $\text{LiFePO}_4$  e  $\text{FePO}_4$  é intermediada pelos processos de oxi-redução do par  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ . As equações (6) e (7) representam, respectivamente, os processos de oxidação e redução para esse par redox.



Com base na intensidade dos picos dos voltamogramas da Figura 4.14 verifica-se que a amostra K1 apresentou atividade eletroquímica superior às demais amostras. Já no caso das amostras E1 e E2 a atividade eletroquímica permaneceu praticamente igual. Por outro lado, as amostras J2 e J4 apresentaram atividades eletroquímicas muito inferiores às demais, sendo que o próprio perfil voltamétrico de J2 foi diferente daquele observado para as outras quatro amostras, o que pode estar relacionado com a presença do  $\beta$ -fosfato de ferro litiado conforme identificado nos respectivos difratogramas de DRX.

Para a análise da atividade eletroquímica, considerando a utilização desse material como material de catodo em baterias de íons lítio, foram realizados

testes de C-D com uma corrente específica de  $17 \text{ mA g}^{-1}$ . Essa densidade de corrente corresponde, teoricamente, à taxa de descarga de C/10, que significa um descarregamento completo do  $\text{LiFePO}_4$  em 10 horas. A Figura 4.15 ilustra os resultados de C-D para as 5 amostras de  $\text{LiFePO}_4$  analisadas.

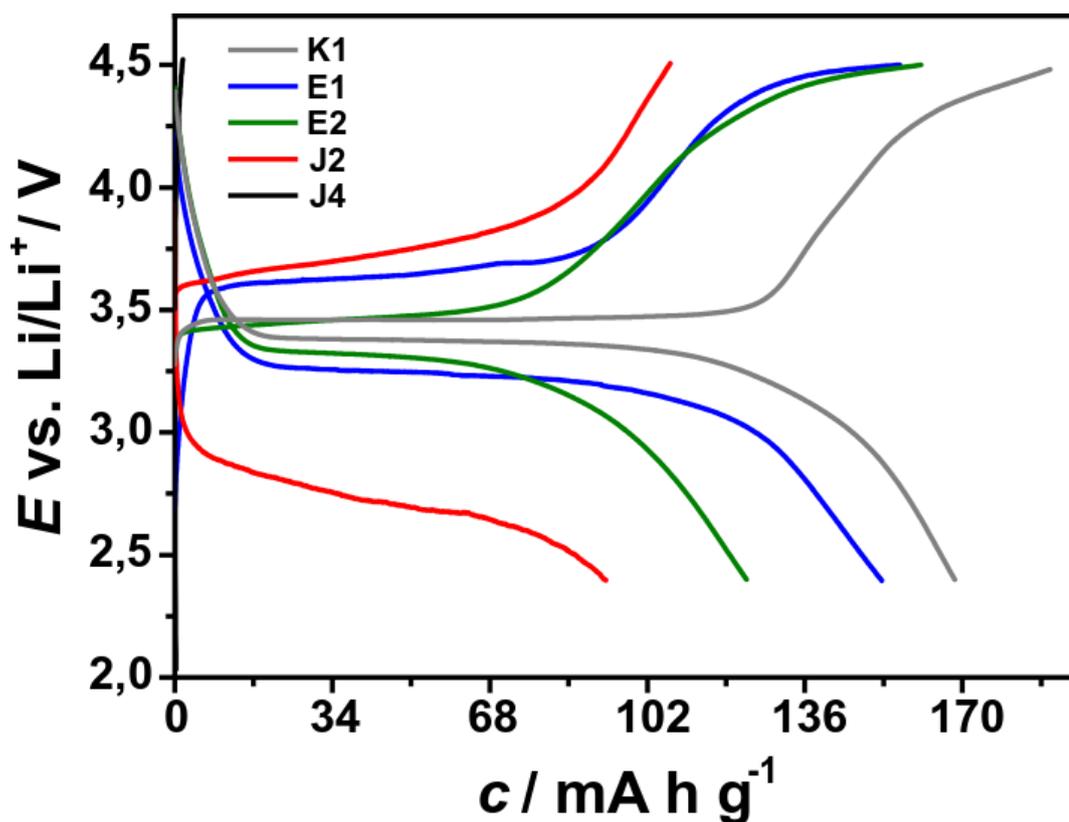


FIGURA 4.15 - Perfis de carregamento e descarregamento das amostras de  $\text{LiFePO}_4$  obtidos à uma taxa de C/10 em uma célula de 2 eletrodos tipo *swagelok*<sup>®</sup> com eletrólito de  $\text{LiPF}_6$   $1,0 \text{ mol L}^{-1}$  em EC/DMC 1:1 (V/V).

Para a obtenção dos resultados ilustrados da Figura 4.15 foram preparados eletrodos cujas massas de material ativo estão especificadas na Tabela 4.3.

TABELA 4.3 - Massas de material ativo utilizadas na confecção dos eletrodos das amostras de  $\text{LiFePO}_4$ .

<b>Síntese</b>	<b><i>m</i> / mg</b>
E1	0,71
E2	0,79
J2	0,78
J4	0,77
K1	0,88

Conforme ilustrado na Figura 4.15, houve uma variação significativa no formato dos perfis de C-D das amostras de  $\text{LiFePO}_4$ . No caso das amostras J2 e J4 o desempenho eletroquímico foi significativamente menor em comparação com os resultados das outras amostras. Provavelmente esse baixo desempenho eletroquímico esteja relacionado com a presença de impurezas nessas amostras, o que ressalta a importância da obtenção de materiais com alto grau de pureza.

Para as amostras E1, E2 e K1 os perfis de C-D apresentaram um amplo patamar no qual o potencial permaneceu praticamente constante ao longo do experimento. A formação desse patamar está relacionada à reação de fase dupla  $\text{LiFePO}_4/\text{FePO}_4$  conforme indicado pelas equações (3) e (4). O potencial permanece constante pelo fato de que a transição entre  $\text{LiFePO}_4$  e  $\text{FePO}_4$  ser uma transição de fase de primeira ordem em que o potencial químico dos íons lítio permanece constante ao longo dessa mudança de fase (MALIK et al., 2013; VAN DER VEN et al., 2013).

Observa-se ainda que nos perfis de carregamento e descarregamento das amostras E1, E2 e K1 há uma ligeira mudança de inflexão na curva de carregamento próximo de 4,2 V, o que pode estar relacionado com a oxidação do eletrólito. Essa oxidação do eletrólito também foi verificada em experimento de

voltametria cíclica em que o eletrodo de trabalho era apenas do substrato de alumínio. Esse resultado de voltametria cíclica está ilustrado na Figura 4.16. Nessa figura observa-se um aumento da corrente anódica a potenciais maiores que 4,2 V, o que é indicativo de oxidação do eletrólito.

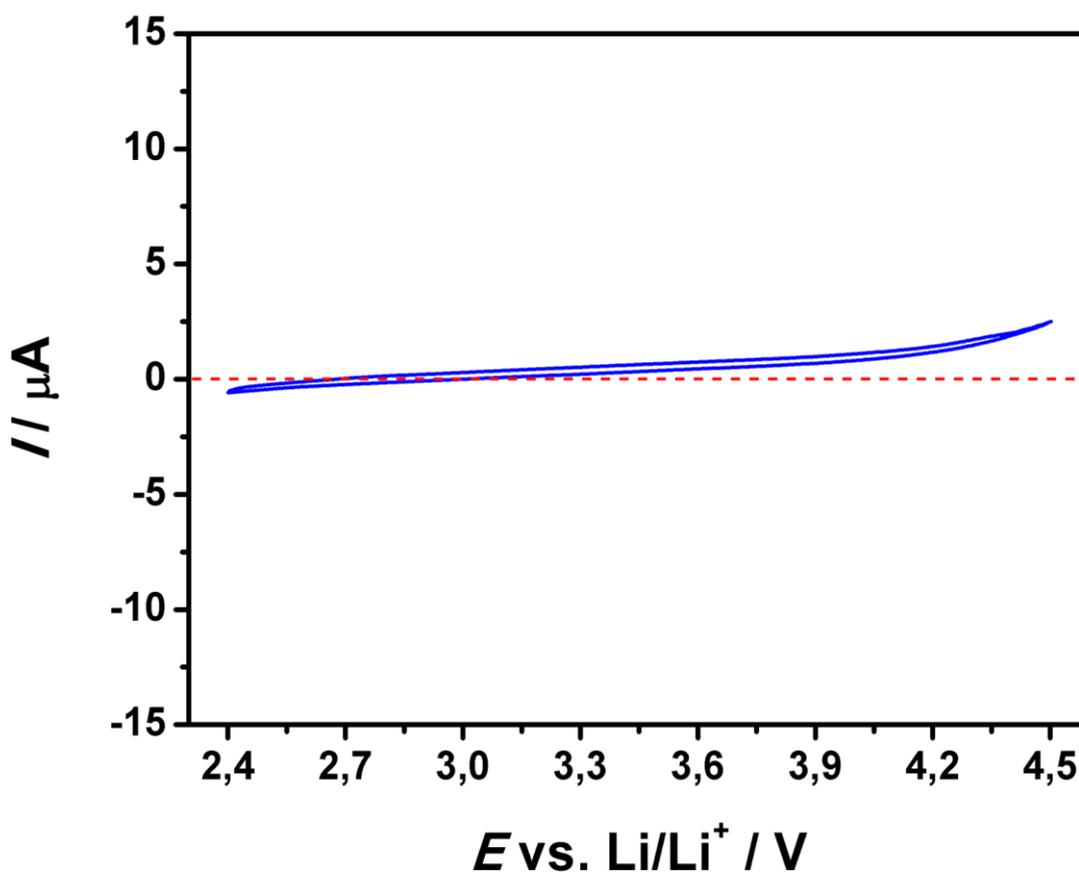


FIGURA 4.16 - Voltamograma referente ao segundo ciclo de voltametria cíclica de Al como eletrodo de trabalho, realizado em célula do tipo *swagelok*<sup>®</sup> com eletrólito LiPF<sub>6</sub> 1,0 mol L<sup>-1</sup> em EC/DMC 1:1 (V/V).  $\nu = 100 \text{ mV s}^{-1}$ .

A oxidação do eletrólito pode diminuir a eficiência coulômbica ( $Q_{\text{carga}}/Q_{\text{descarga}} \times 100\%$ ) durante os testes de C-D do LiFePO<sub>4</sub>, uma vez que a carga no processo de oxidação (carregamento) não será apenas referente ao processo de

oxidação do  $\text{Fe}^{2+}$  do  $\text{LiFePO}_4$ , mas também recebe a contribuição da carga do processo de oxidação do eletrólito.

Com relação ao processo de descarregamento, os valores de capacidade específica para as cinco amostras analisadas estão indicados na Tabela 4.4, onde nota-se uma grande variação nos valores de capacidade específica entre as cinco amostras analisadas. Os menores valores de capacidade específica foram obtidos para as amostras J2 e J4, correspondendo a 55 e 0,16% da capacidade específica teórica do  $\text{LiFePO}_4$ , respectivamente. Esse baixo desempenho eletroquímico é atribuído à presença de impurezas nessas amostras conforme detectado nos experimentos de DRX e verificado por outros autores, durante os testes de C-D (BOLLOJU et al., 2016; MELIGRANA et al., 2006; MURUGAN et al., 2008; VEDIAPPAN et al., 2014).

TABELA 4.4 - Valores de capacidade específica obtidos para cada amostra, e respectivas percentagens do valor de capacidade específica teórica do  $\text{LiFePO}_4$ .

Síntese	$c / \text{mA h g}^{-1}$	$\%C_{\text{teórica}} / \%$
E1	153	90
E2	123	72
J2	93	55
J4	0,28	0,16
K1	168	99

Com relação aos resultados de capacidade específica obtidos para as amostras E1 e E2, o desempenho inferior ao da amostra K1 pode estar relacionado com fatores morfológicos, estruturais e eletroquímicos desses materiais, uma vez que para essas três amostras foram obtidos bons resultados de pureza de fase conforme já analisado anteriormente.

Do ponto de vista morfológico, a amostra E2 apresentou a formação de densos aglomerados de partículas, o que pode explicar o desempenho inferior ao das amostras E1 e K1, que apresentaram partículas com melhor dispersão. A formação de aglomerados pode afetar significativamente o desempenho eletroquímico do  $\text{LiFePO}_4$  (DOKKO et al., 2007a; HU et al., 2004; VEDIAPPAN et al., 2014), o que está relacionado à baixa condutividade iônica e eletrônica desse material. A formação de aglomerados leva à diminuição da área de contato das partículas com o eletrólito e com o negro de acetileno usado na preparação do material compósito empregado na confecção dos eletrodos, o que pode diminuir ainda mais as condutividades iônica e eletrônica desse material. A Figura 4.17 ilustra esquematicamente o efeito da diminuição da área de contato das partículas em função da formação de aglomerados.

Além do efeito da formação de aglomerados, um outro fator que pode ter influenciado o desempenho eletroquímico das amostras E2 e E1 está relacionado ao tamanho e à estrutura das partículas dessas amostras. Segundo JULIEN et al. (2011), o perfil eletroquímico do  $\text{LiFePO}_4$  pode ser significativamente afetado pela desordem estrutural da superfície das partículas, principalmente para partículas menores que 100 nm. Esses autores identificaram impurezas de  $\text{Fe}^{3+}$  na superfície de partículas com tamanho médio da ordem de 40 nm, e verificaram que após a recristalização da região da superfície das partículas, o patamar típico do carregamento e descarregamento do  $\text{LiFePO}_4$  aumentou significativamente.

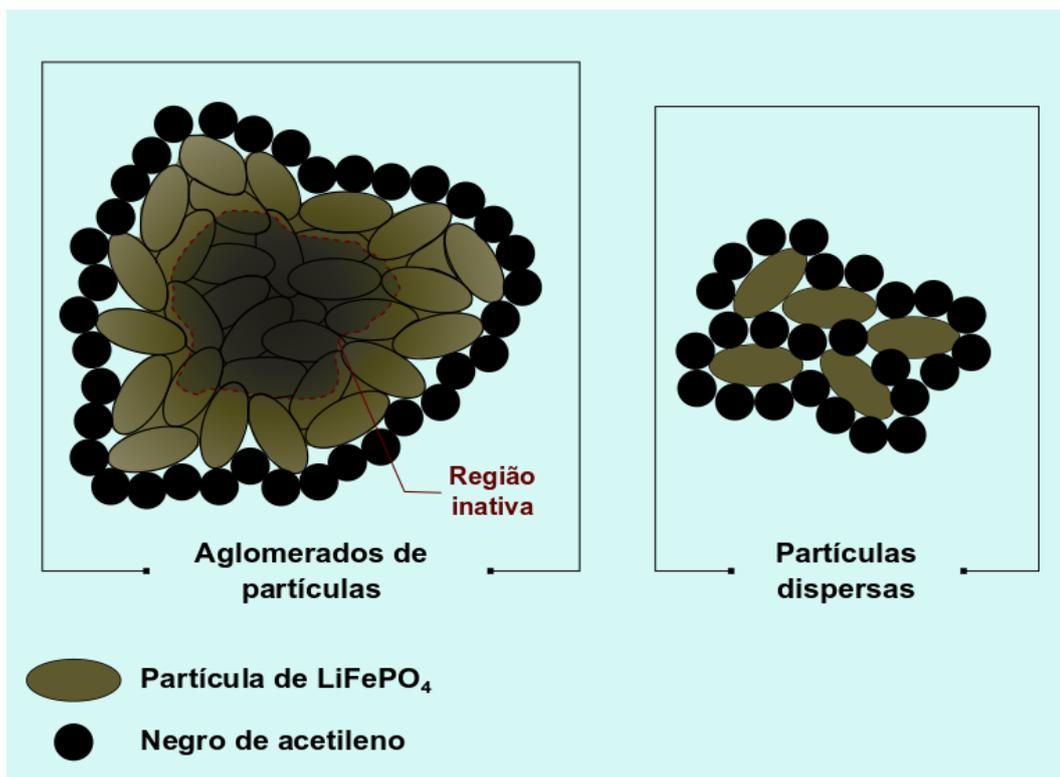


FIGURA 4.17 - Representação esquemática do possível efeito da diminuição da superfície de contato do negro de acetileno e do eletrólito com o LiFePO<sub>4</sub> em aglomerados de partículas.

Dessa forma, a análise da desordem estrutural da superfície das partículas das amostras E1 e E2 foi realizada através de MET, cujos resultados obtidos estão ilustrados nas imagens da Figura 4.18. Essas imagens mostram que as partículas das amostras E1 e E2 apresentam uma região de desordem estrutural em suas superfícies, o que pode estar relacionado à diminuição do patamar em seus perfis de C-D, conforme verificado por outros autores para o LiFePO<sub>4</sub> (JULIEN et al., 2011).

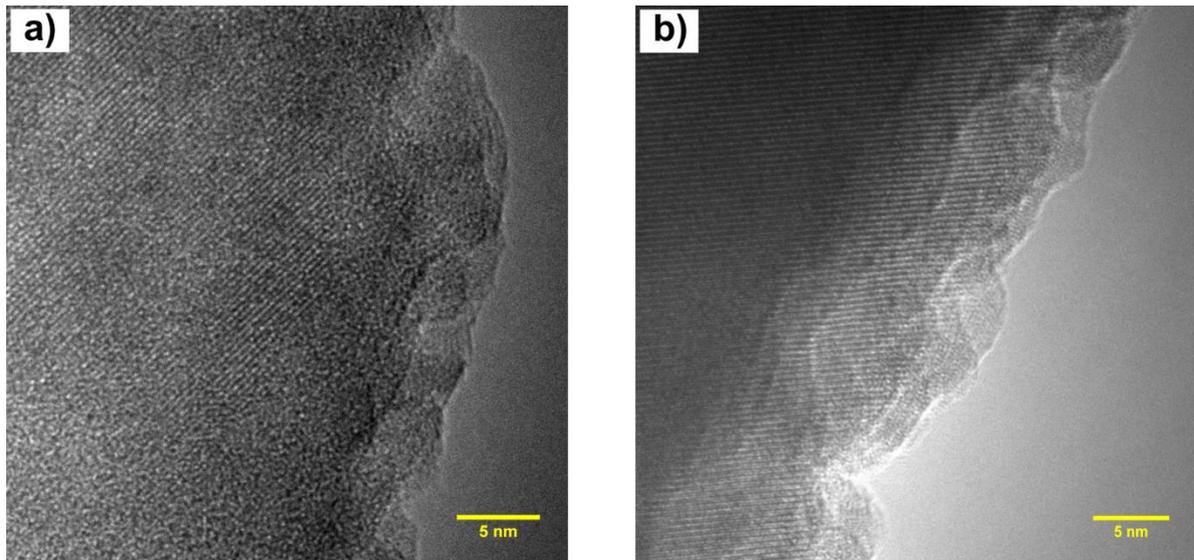


FIGURA 4.18 - Imagens de MET das partículas a) E1 e b) E2 ilustrando a região de desordem estrutural da superfície das partículas.

No caso da amostra K1, o tamanho médio de partícula, segundo os resultados de MEV, foi da ordem de 165 nm, que é consideravelmente maior do que o tamanho de partícula para as amostras E1 e E2. Devido a isso, o efeito da desordem estrutural na superfície das partículas não afetou de forma significativa o perfil de C-D da amostra K1, uma vez que o efeito da desordem de superfície é significativo apenas para partículas menores que 100 nm (JULIEN et al., 2011).

#### **4.4.2 – Caracterização por Espectroscopia de Impedância Eletroquímica**

Além da análise do desempenho eletroquímico das amostras de  $\text{LiFePO}_4$  levando em consideração suas propriedades estruturais e morfológicas, é possível obter informações eletroquímicas importantes através da caracterização desse material por EIE (CUI et al., 2010; SHU et al., 2012). A Figura 4.19 ilustra os gráficos do plano complexo com os perfis de impedância para as cinco

amostras de  $\text{LiFePO}_4$  analisadas. Com base nesses perfis verifica-se que a amostra J4 apresentou os maiores valores de impedância eletroquímica.

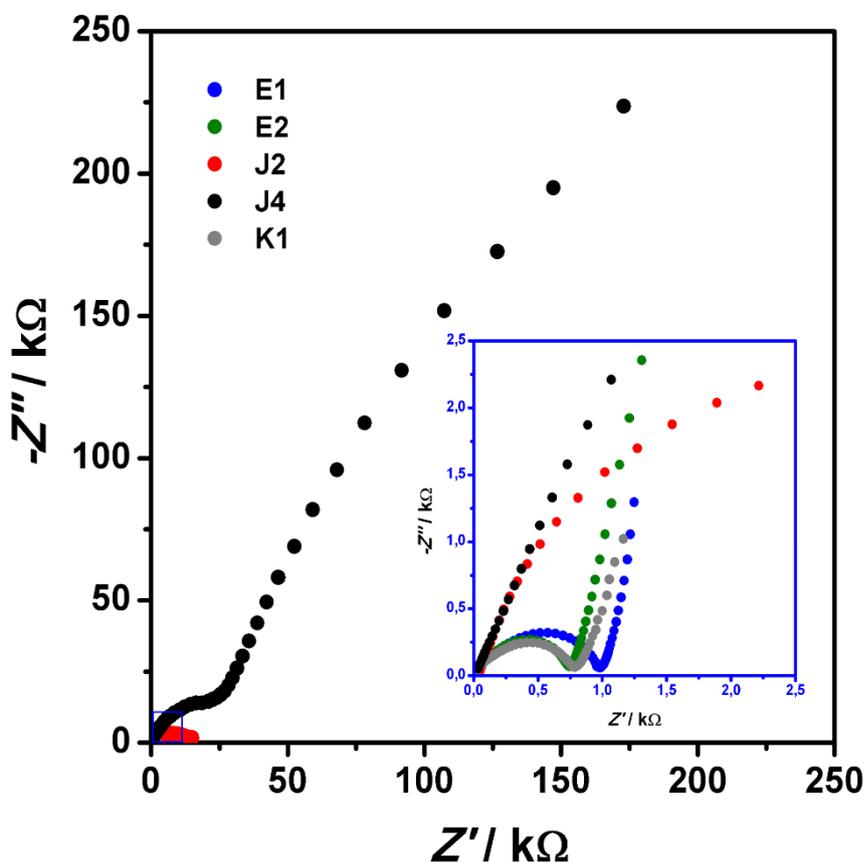


FIGURA 4.19 – Gráficos do plano complexo obtidos a potencial de circuito aberto (3,2, 3,4, 3,4, 3,1 e 3,4 V *versus*  $\text{Li}/\text{Li}^+$  para as amostras E1, E2, J2, J4 e K1, respectivamente), na faixa de frequência de 10 mHz a 10 kHz com amplitude de perturbação do potencial AC de 10 mV rms.

Dessa forma, é possível associar esse valor de impedância ao menor resultado de capacidade específica dessa amostra dentre as 5 analisadas. A amostra J2, que apresentou o segundo menor valor de capacidade específica, também foi a que exibiu o segundo maior resultado de impedância eletroquímica. Embora a relação entre o perfil de impedância e o resultado de capacidade específica tenha sido

facilmente identificada no caso das amostras J2 e J4, uma análise mais detalhada é necessária para o caso das amostras E1, E2 e K1, que apresentaram perfis de impedância eletroquímica semelhantes. A Figura 4.20 ilustra os perfis de EIE, juntamente com o circuito elétrico equivalente proposto para o caso das amostras E1, E2 e K1. Considerando que os perfis de EIE para essas amostras foram semelhantes, em todos esses casos foi feita a análise dos resultados utilizando-se o circuito elétrico equivalente indicado na Figura 4.20. Nesse circuito, R1 refere-se à resistência ôhmica do eletrólito; R2 e C1 à resistência e à capacitância espacial, respectivamente, de um filme sobre o eletrodo de trabalho; R3 e C2 à resistência ao processo de transferência de carga e à capacitância da dupla camada elétrica, respectivamente, que ocorrem na interface LiFePO4 / solução; e finalmente Zw à resistência ao processo de difusão dos íons Li no material eletroativo. Uma análise mais precisa desses elementos será dada mais adiante.

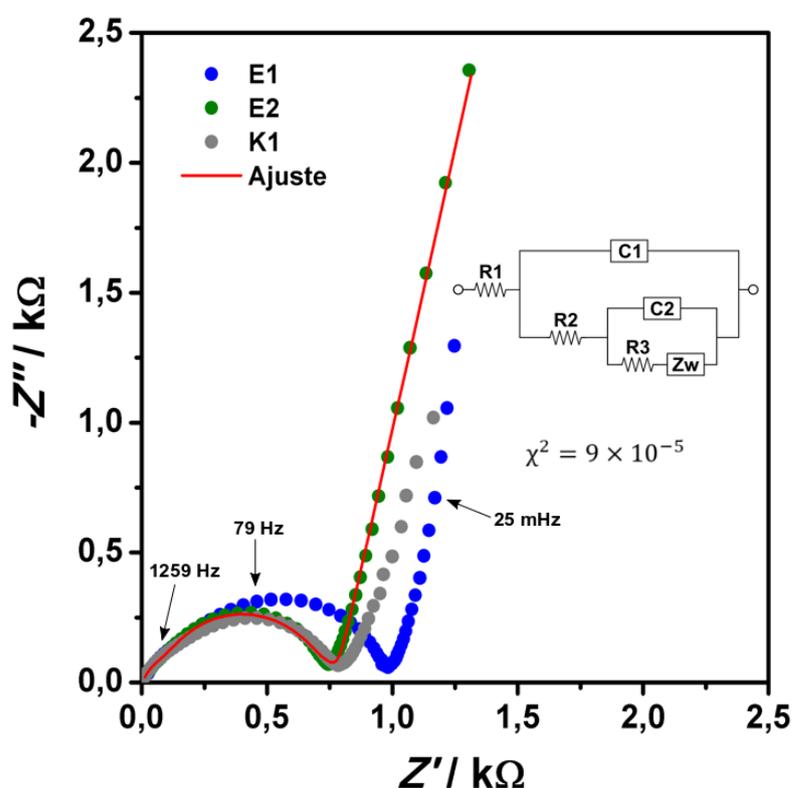


FIGURA 4.20 - Gráfico do plano complexo das amostras E1, E2 e K1 obtidos nos respectivos potenciais de circuito aberto, no intervalo de frequência de 10 mHz a 10 kHz com amplitude de perturbação do potencial AC de 10 mV rms.

Para o circuito elétrico ajustado, o valor baixo de chi-quadrado ( $\chi^2 = 9 \times 10^{-5}$ ) indica um excelente ajuste do modelo aos dados experimentais (LASIA, 2014, p. 315), o que possibilita a utilização dos valores obtidos para os elementos do circuito para a obtenção de informações eletroquímicas acerca do sistema em análise.

Um dos parâmetros que será estimado de imediato é o coeficiente de difusão das espécies eletroativas do sistema, uma vez que o circuito elétrico equivalente proposto apresenta um elemento de Warburg ( $Z_w$ ) que está relacionado a processos difusionais no sistema eletroquímico (LASIA, 2014, p. 86).

Para a obtenção das informações acerca dos processos difusionais do sistema em estudo, é necessário que sejam feitas algumas aproximações a partir da expressão da impedância total do circuito equivalente (SHI et al., 1999). Dessa forma, considerando os elementos do circuito equivalente da Figura 4.20, a impedância total ( $Z_T$ ) pode ser expressa por:

$$Z_T = R_1 + \frac{R_2[1+i\omega(C_2 \times R_3 + C_2 \times Z_w)] + R_3 + Z_w}{i\omega C_1 \{R_2[1+i\omega(C_2 \times R_3 + C_2 \times Z_w)] + R_3 + Z_w\} + 1+i\omega(C_2 \times R_3 + C_2 \times Z_w)} \quad (8)$$

onde  $i$  é número complexo;  $\omega$  é a frequência angular;  $R_1$ ,  $R_2$  e  $R_3$  são as resistências do circuito equivalente;  $C_1$  e  $C_2$  são as capacitâncias dos capacitores presentes no circuito proposto; e  $Z_w$  é a impedância de Warburg composta de uma parte real e outra imaginária, que pode ser representada da forma (LASIA, 2014, p. 92):

$$Z_w = \sigma_w \omega^{-1/2} (1 - i) \quad (9)$$

onde  $\sigma_w$  é o coeficiente de Warburg.

Avaliando a impedância total no limite quando  $\omega \rightarrow 0$  a equação (9) resulta numa expressão simplificada da forma:

$$Z_T = R_1 + R_2 + R_3 + Z_W \quad (10)$$

Dessa forma, considerando apenas a parte real da impedância de Warburg e agrupando a notação correspondente às resistências como  $Z_R$ , tem-se:

$$Z'_W = \sigma_w \omega^{-1/2} \quad (11)$$

$$Z_R = R_1 + R_2 + R_3 \quad (12)$$

$$Z' = Z_R + \sigma_w \omega^{-1/2} \quad (13)$$

Sendo assim, de acordo com a equação (13), é possível construir um gráfico de  $Z'$  versus  $\omega^{-1/2}$  cuja relação resulta em uma reta, onde o coeficiente angular corresponde a  $\sigma_w$  e o coeficiente linear será  $Z_R$ . A Figura 4.21 ilustra esquematicamente a relação gráfica entre  $Z'$  e  $\omega^{-1/2}$ . Dessa forma, construindo um gráfico dos valores de  $Z'$  versus  $\omega^{-1/2}$  para os dados de EIE das amostras E1, E2 e K1 na faixa de frequência de 0,1 a 0,01 Hz foi possível verificar que há relação linear semelhante à ilustrada na Figura 4.21. Esse resultado está ilustrado na Figura 4.22.

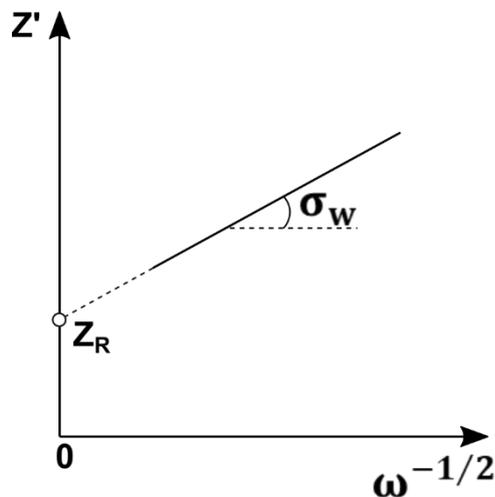


FIGURA 4.21 - Representação esquemática da relação gráfica entre  $Z'$  e  $\omega^{-1/2}$  através da qual é possível obter  $Z_R$  e o coeficiente de Warburg  $\sigma_w$ .

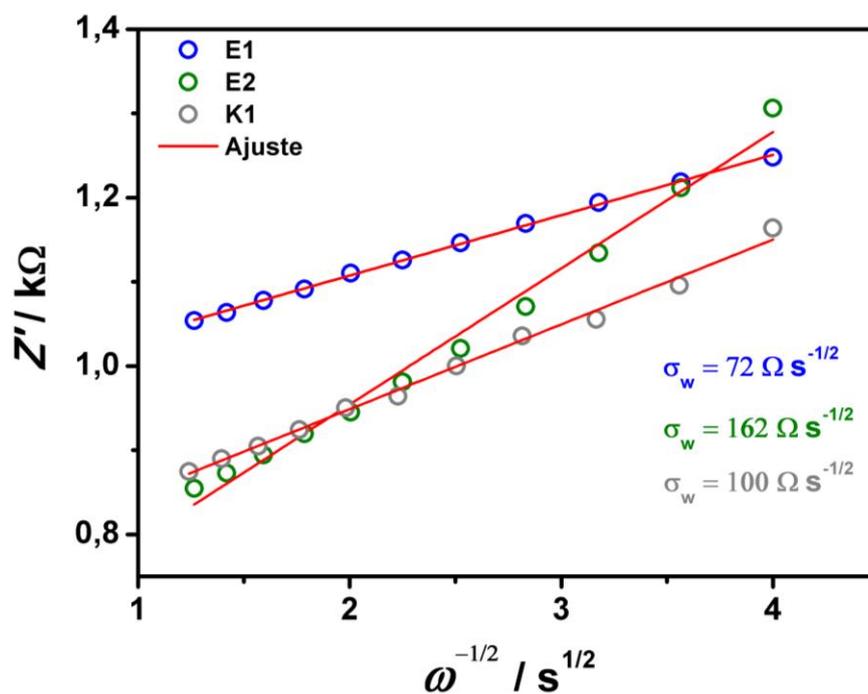


FIGURA 4.22 - Relação linear entre  $Z'$  e  $\omega^{-1/2}$  indicando os valores de  $\sigma_w$  obtidos para cada amostra. Os valores de  $r^2$  obtidos para a curva de ajuste foram de 0,999, 0,988 e 0,993 para as amostras E1, E2 e K1, respectivamente.

Um indicativo da coerência das aproximações realizadas pode ser verificado através da comparação dos resultados de  $Z_R$  obtidos pelo ajuste do circuito equivalente e pelo coeficiente linear da reta do gráfico da Figura 4.22. Dessa forma, considerando a amostra E1 que apresentou o maior resultado de  $r^2$  na relação linear entre  $Z'$  e  $\omega^{-1/2}$ , o valor de  $Z_R$  obtido pelo ajuste do circuito equivalente foi de  $962 \Omega$  enquanto que pela equação (13) foi de  $964 \Omega$ , o que confirma a razoabilidade das aproximações realizadas.

Sendo assim, os valores de  $\sigma_w$  podem ser usados para o cálculo do coeficiente de difusão de íons  $\text{Li}^+$  no  $\text{LiFePO}_4$ . Para tanto, considerando que o  $\text{Fe}^{2+}$  está preso na estrutura cristalina do  $\text{LiFePO}_4$  (portanto, em estado sólido) o  $\text{Li}^+$  é a espécie eletroativa que apresenta transporte de massa durante os processos eletroquímicos do material de eletrodo. Dessa forma o coeficiente de difusão dos

íons  $\text{Li}^+$  pode ser estimado a partir da equação (14) (BARD; FAULKNER, 2001, p. 383).

$$D_{\text{Li}} = \frac{R^2 T^2}{2A^2 n^4 F^4 c^2 \sigma_w^2} \quad (14)$$

onde  $D_{\text{Li}}$  é o coeficiente de difusão de íons  $\text{Li}^+$  em  $\text{cm}^2\text{s}^{-1}$ ;  $R$  é a constante universal dos gases ( $8,314 \text{ J K}^{-1}\text{mol}^{-1}$ );  $T$  é a temperatura do experimento ( $\sim 298 \text{ K}$ );  $A$  é a área geométrica do eletrodo ( $0,785 \text{ cm}^2$ );  $n$  é o número de elétrons transferidos no processo redox ( $=1$  para o par  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ );  $F$  é a constante de Faraday ( $96485 \text{ C mol}^{-1}$ );  $c$  é a concentração de lítio no  $\text{LiFePO}_4$  ( $2,28 \times 10^{-2} \text{ mol cm}^{-3}$ ); e  $\sigma_w$  é o coeficiente de Warburg em  $\Omega \text{ s}^{-1/2}$ .

O comportamento difusional do elemento de Warburg dos perfis de EIE da Figura 4.20 refere-se ao processo de difusão dos íons  $\text{Li}^+$  na fase sólida  $\text{LiFePO}_4$  uma vez que o valor de  $D_{\text{Li}}$  no eletrólito é da ordem de  $\sim 10^{-5} - 10^{-6} \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$  (CAPIGLIA et al., 1999; LEE et al., 2002; VALØEN; REIMERS, 2005) enquanto que na estrutura do  $\text{LiFePO}_4$  esse valor é de  $\sim 10^{-12} - 10^{-16} \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$  (MILEV et al., 2016; PARK et al., 2011; PROSINI et al., 2002). Dessa forma, os valores de  $D_{\text{Li}}$  calculados pela equação (14) e listados na Tabela 4.5, refletem o processo de difusão dos íons  $\text{Li}^+$  na estrutura cristalina do  $\text{LiFePO}_4$ .

TABELA 4.5 - Valores de coeficientes de difusão de íons lítio no LiFePO<sub>4</sub> estimados a partir dos resultados de impedância (equação (14)).

<b>Síntese</b>	<b>D<sub>Li</sub> / cm<sup>2</sup> s<sup>-1</sup></b>
<b>E1</b>	2,1×10 <sup>-14</sup>
<b>E2</b>	4,2×10 <sup>-15</sup>
<b>K1</b>	1,1×10 <sup>-14</sup>

Os valores de D<sub>Li</sub> indicados na Tabela 4.5 estão de acordo com os resultados de D<sub>Li</sub> obtidos através de outras técnicas eletroquímicas (CHURIKOV et al., 2010; PROSINI et al., 2002; ZHANG et al., 2016) indicando a aplicabilidade da equação (14) para esse tipo de estimativa.

Considerando que a atividade eletroquímica do LiFePO<sub>4</sub> está relacionada com a reação de oxi-redução do par Fe<sup>3+</sup>/Fe<sup>2+</sup> que depende dos processos de inserção e extração dos íons Li<sup>+</sup> nesse material, é possível correlacionar o menor desempenho eletroquímico da amostra E2 nos testes de C-D com o menor valor de D<sub>Li</sub> calculado para essa amostra, conforme indicado na Tabela 4.5. Esse menor valor de D<sub>Li</sub> da amostra E2 pode estar relacionado com a formação de densos aglomerados de partículas, uma vez que no interior desses aglomerados a condutividade elétrica diminui e, conseqüentemente, os processos de inserção e extração dos íons lítio também são dificultados.

Embora seja possível correlacionar o resultado de C-D da amostra E2 com o seu valor de D<sub>Li</sub>, essa relação não fica clara para o caso das amostras E1 e K1, uma vez que ambas apresentaram valores de D<sub>Li</sub> praticamente iguais e exibiram diferentes resultados nos experimentos de C-D. Dessa forma, optou-se por uma análise mais detalhada dos perfis de EIE a fim de identificar de forma

mais clara a relação entre os resultados de impedância dessas amostras e seus resultados de capacidade específica. A Figura 4.23 ilustra o gráfico do plano complexo e os gráficos de Bode (módulo da impedância e ângulo de fase) para as amostras E1 e K1.

Para essa análise mais detalhada, o circuito elétrico equivalente ilustrado na Figura 4.23 é o mesmo da Figura 4.20, porém identificando os elementos que compõem o circuito de acordo com os seus respectivos significados considerando o sistema eletroquímico em estudo.

Correlacionando os elementos do circuito equivalente com o comportamento do sistema eletroquímico, atribui-se a impedância na região de alta frequência à resistência ôhmica do sistema ( $R_{\Omega}$ ), que embora não esteja bem definida no gráfico de Bode (Figura 4.23-b), está presente no sistema eletroquímico em estudo. Além disso, pelo gráfico do plano complexo (Figura 4.23-a) e pela tendência de  $|Z|$  no gráfico de Bode na região de altas frequências, verifica-se que  $R_{\Omega}$  possui valores consideravelmente menores do que as demais resistências do sistema, o que já era esperado considerando o bom contato elétrico do material compósito com o substrato metálico, a pequena distância de separação entre o eletrodo de trabalho e o eletrodo de referência, e a alta condutividade do eletrólito utilizado.

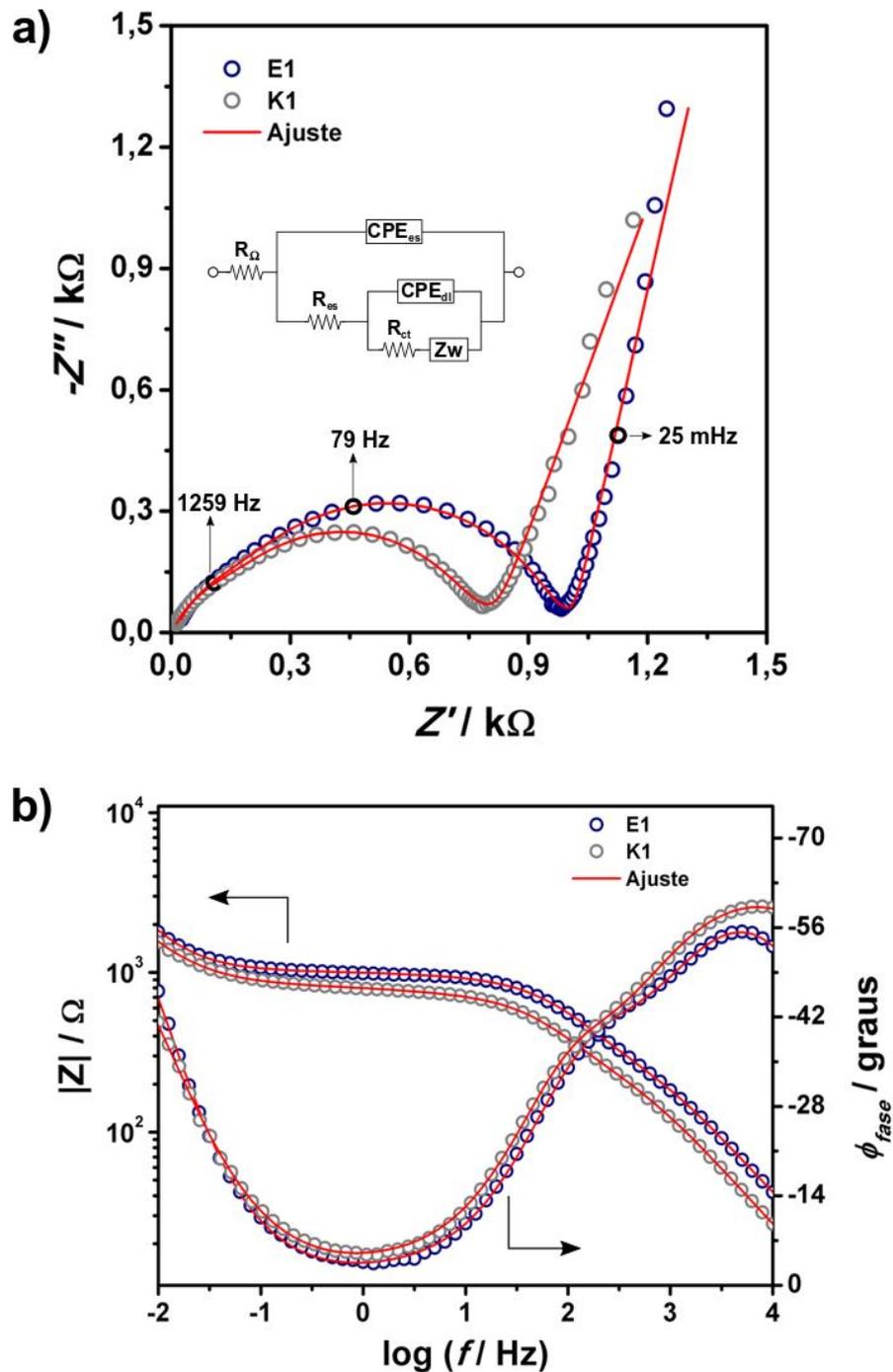


FIGURA 4.23 - a) Gráficos do plano complexo com circuito elétrico equivalente e b) gráficos de Bode para as amostras E1 e K1 com ajustes de  $\chi^2$  de  $5 \times 10^{-5}$  e  $3 \times 10^{-5}$ , respectivamente.

Analisando os gráficos do plano complexo e de Bode, verifica-se que com a diminuição da frequência o sistema começa a apresentar uma resposta

capacitiva, representada no circuito equivalente por um elemento de fase constante denominado  $CPE_{cs}$ . Esse comportamento capacitivo está relacionado à formação de uma camada de eletrólito sólido permeável sobre o material catódico, denominada SPI (do inglês *Solid Permeable Interface*) (EDSTRÖM et al., 2004; ERIKSSON et al., 2002; MALMGREN et al., 2013). A utilização do elemento CPE, ao invés do capacitor puro, leva em consideração heterogeneidades da camada SPI. Essa camada SPI também possui um componente resistivo ( $R_{cs}$ ), cuja associação em paralelo com o  $CPE_{cs}$  dá origem a uma constante de tempo ( $\tau_1$ ) na região de alta frequência, que pode ser identificada como uma inflexão no gráfico de Bode (ângulo de fase).

No gráfico de Bode (Figura 4.23-b), além da constante de tempo  $\tau_1$  na região de altas frequências, é possível identificar também uma segunda constante de tempo ( $\tau_2$ ) em frequências em torno de 100 Hz. Essa segunda constante de tempo está relacionada aos processos faradâicos do eletrodo, sendo formada por um elemento de fase constante ( $CPE_{dl}$ ), referente à dupla camada elétrica, em paralelo com a resistência à transferência de carga ( $R_{ct}$ ), conforme indicado no circuito equivalente da Figura 4.23-a).

Além disso, considerando que o processo de transferência de carga ocorre com a simultânea inserção e extração de íons lítio do  $LiFePO_4$ , em série com  $R_{ct}$  existe uma impedância relacionada ao processo difusional dos íons lítio no material, que é representada por um elemento de Warburg ( $Z_w$ ). O comportamento da impedância de Warburg, na região de baixas frequências do gráfico de Bode, corresponde à mudança no ângulo de fase tendendo ao valor de  $-45^\circ$  (BARD; FAULKNER, 2001; LASIA, 2014).

Dessa forma, considerando o circuito equivalente proposto, a passagem da corrente pelo sistema eletroquímico em estudo depende da impedância relacionada a diferentes elementos. A Tabela 4.6 contém os resultados dos parâmetros eletroquímicos extraídos a partir do ajuste desse circuito elétrico equivalente.

TABELA 4.6 - Parâmetros eletroquímicos obtidos a partir do ajuste de circuito elétrico equivalente para as amostras E1, E2 e K1.

Síntese	$R_{\Omega} / \Omega$	$T_{es} / \mu F s^{\delta_{es}-1}$	$\delta_{es}$	$R_{es} / \Omega$	$T_{dl} / \mu F s^{\delta_{dl}-1}$	$\delta_{dl}$	$R_{ct} / \Omega$
E1	11	3,8	0,80	388	6,5	0,85	563
E2	4,5	6,2	0,80	256	4,6	0,93	452
K1	2,7	9,8	0,75	414	7,6	0,93	333

Na Tabela 4.6, os parâmetros  $T_{es}$  e  $T_{dl}$  estão relacionados à resposta capacitiva dos elementos  $CPE_{es}$  e  $CPE_{dl}$ , respectivamente. Já os parâmetros  $\delta_{es}$  e  $\delta_{dl}$  correspondem aos expoentes de fase constante relacionados aos elementos  $CPE_{es}$  e  $CPE_{dl}$ , respectivamente. Com base nesses parâmetros é possível estimar a capacitância relacionada a cada CPE, considerando o eletrodo de trabalho como sendo um eletrodo polarizado não ideal (BRUG et al., 1984; LASIA, 2014).

$$C_i = T_i^{\frac{1}{\delta_i}} \times \left( \frac{1}{R_{\Omega}} + \frac{1}{R_{ct}} \right)^{1 - \frac{1}{\delta_i}} \quad (15)$$

Na equação (15),  $C_i$  corresponde à capacitância do elemento  $CPE_i$ ;  $T_i$  é o parâmetro relacionado com a capacitância  $C_i$  e  $\delta_i$  é o expoente de fase constante do elemento  $CPE_i$ .

Com relação aos resultados da Tabela 4.6, não é possível identificar um único parâmetro que poderia explicar a diferença de desempenho eletroquímico de C-D entre as amostras E1, E2 e K1. Dessa forma, foi realizada a análise da impedância total para cada sistema eletroquímico, considerando que

a impedância total carrega a contribuição da impedância de cada elemento que compõe o circuito equivalente proposto, conforme indicado pela equação (16).

$$Z_T = R_{\Omega} + \frac{1}{i\omega \times T_{es}^{\frac{1}{\delta_{es}}} \times \left(\frac{1}{R_{\Omega}} + \frac{1}{R_{ct}}\right)^{1 - \frac{1}{\delta_{es}}} + \frac{1}{R_{es} + \frac{1}{i\omega \times T_{dl}^{\frac{1}{\delta_{dl}}} \times \left(\frac{1}{R_{\Omega}} + \frac{1}{R_{ct}}\right)^{1 - \frac{1}{\delta_{dl}}} + \frac{1}{R_{ct} + (1 - i) \times \frac{\sigma_w}{\sqrt{\omega}}}} \quad (16)$$

Aplicando os resultados de  $\sigma_w$  apresentados na Figura 4.22 e os valores dos demais parâmetros da Tabela 4.6 na equação (16), foi possível estimar os valores de  $Z_T$  no limite de menor frequência estudada, cujos resultados encontram-se na Tabela 4.7.

TABELA 4.7 - Valores de impedância total estimados a partir da equação (16).

Síntese	$Z_T$	
	$Z' / \Omega$	$-Z'' / \Omega$
E1	1251	289
E2	1362	651
K1	1148	399

Conforme indicado na equação (16) e verificado na Tabela 4.7, a impedância total é composta de uma parte real e outra imaginária, o que dificulta análise dos resultados obtidos. Entretanto, é possível interpretar esse parâmetro considerando o seu resultado em módulo, que corresponde à magnitude do vetor  $Z_T$  (LASIA, 2014).

$$|Z_T| = \sqrt{(Z')^2 + (Z'')^2} \quad (17)$$

e os resultados de  $|Z_T|$  estão indicados na Tabela 4.8.

TABELA 4.8 - Resultados de módulo da impedância total para as amostras E1, E2 e K1.

Síntese	$ Z_T  / k\Omega$
E1	1,3
E2	1,5
K1	1,2

A partir da análise dos resultados apresentados na Tabela 4.8 é possível estabelecer uma relação entre os valores de capacidade específica e os resultados de EIE. A amostra E2, que apresentou o menor valor de  $D_{Li}$ , também foi a que exibiu o maior valor de  $|Z_T|$ , indicando que os processos eletroquímicos para o eletrodo confeccionado a partir dessa amostra estão mais dificultados do que no caso das amostras E1 e K1, o que justificaria o seu menor desempenho eletroquímico nos testes de C-D.

Para as amostras E1 e K1, que apresentaram valores de  $D_{Li}$  praticamente iguais, verificou-se que a amostra E1 apresentou o maior valor de  $|Z_T|$  em relação a amostra K1. Dessa forma, embora os valores de  $D_{Li}$  para as amostras E1 e K1 tenham sido praticamente iguais, os resultados de  $|Z_T|$  indicam que os processos eletroquímicos na amostra E1 são mais dificultados em relação a amostra K1. Esse resultado pode ser correlacionado com o desempenho de C-

D, onde a amostra K1 apresentou maior valor de capacidade específica do que a amostra E1.

Com base nesses resultados, verifica-se que os desempenhos eletroquímicos de C-D das amostras E1, E2 e K1 podem estar relacionados tanto com as propriedades estruturais das partículas do material, como também com relação a impedância total do sistema eletroquímico, sendo verificado que quanto maior os valores de impedância eletroquímica, menores os resultados de capacidade específica obtidos.

#### **4.5 – Testes de estabilidade eletroquímica**

Considerando que a amostra K1 foi a que apresentou o melhor desempenho nos experimentos de C-D, foram realizados testes de estabilidade eletroquímica para essa amostra ao longo de sucessivos ciclos de C-D. A Figura 4.24 ilustra os resultados obtidos ao longo desses experimentos.

Os resultados da Figura 4.24-a) foram obtidos em diferentes taxas de C-D. As diferentes taxas de C-D utilizadas são indicadas pela legenda “C/X”, onde X é a quantidade de horas previstas teoricamente para a realização de cada etapa de um ciclo. No caso da Figura 4.24-b), o experimento de C-D foi realizado apenas na taxa de C/2, que significa que a densidade de corrente utilizada foi tal que, teoricamente, o material deveria carregar em 2 horas e descarregar em 2 horas.

Em termos de estabilidade eletroquímica, para o experimento realizado a diferentes taxas de C-D, após um total de 24 ciclos, verificou-se retenção de carga de 77%. Para o caso do experimento realizado na taxa de C/2 a retenção de carga após um número bem maior de ciclos (100 ciclos) foi de 74%. O tempo de experimento foi de aproximadamente 9 dias para o caso do teste a diferentes taxas de C-D, e de aproximadamente 7 dias para o caso do experimento realizado a C/2.

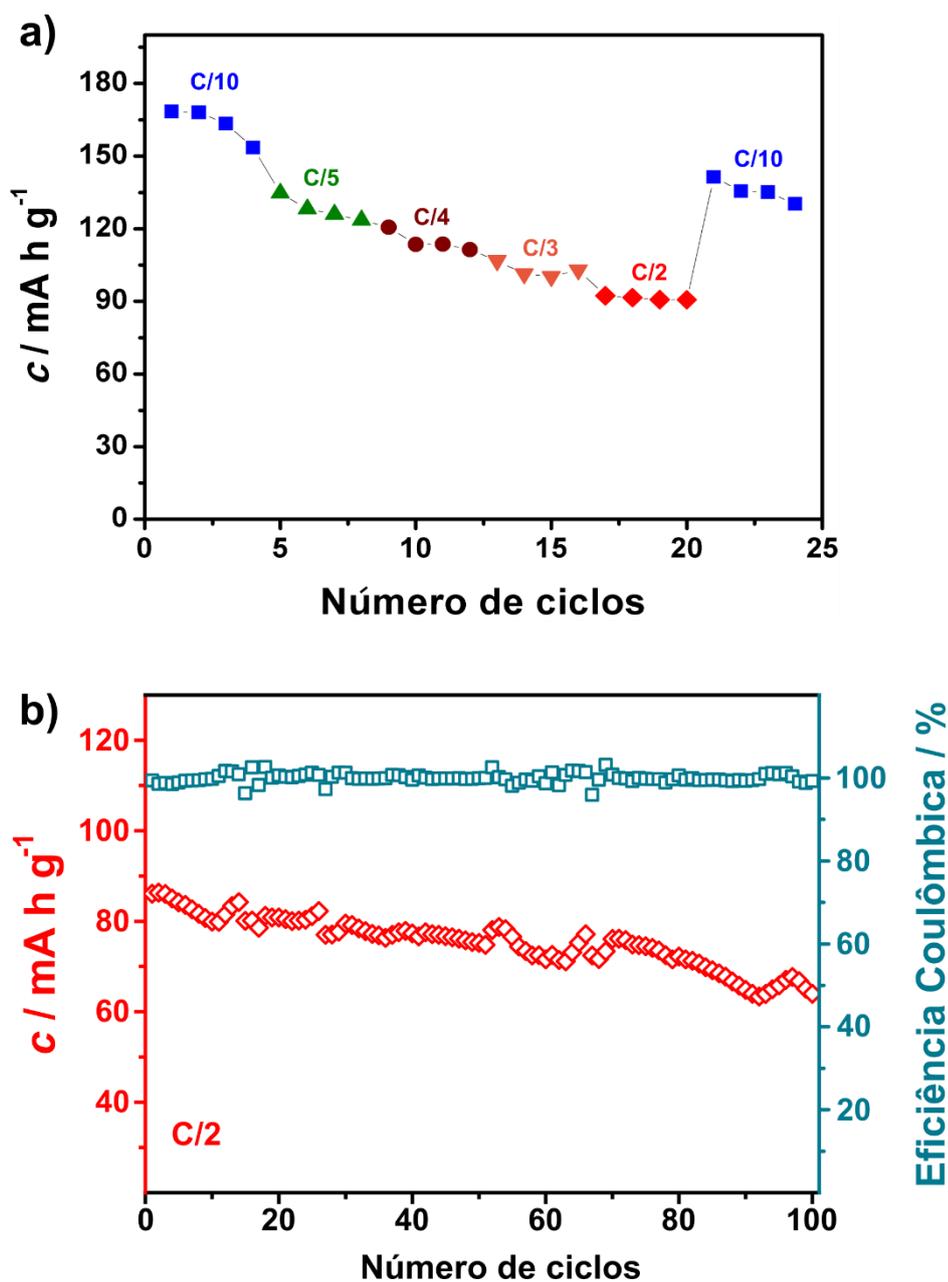


FIGURA 4.24 – Testes de estabilidade eletroquímica para a amostra K1 a) a diferentes taxas de C-D e b) ciclagem prolongada na taxa de C/2.

Os resultados obtidos, entretanto, estão abaixo dos valores de retenção de carga que comumente são reportados para o  $\text{LiFePO}_4$ , geralmente  $\geq 90\%$  (JUNG et al., 2018; WANG et al., 2017; ZHOU et al., 2017). Essa perda de desempenho eletroquímico da amostra K1 pode estar relacionada à contaminação das células eletroquímicas por água, pois a presença de água na

câmara seca, utilizada na montagem das células eletroquímicas, foi posteriormente detectada através da colocação de amostras de pentóxido de fósforo dentro desse equipamento. O pentóxido de fósforo é um importante agente deliquescente que assume o aspecto de um líquido viscoso quando exposto a ambientes úmidos. Na Figura 4.25 estão ilustradas as fotos das amostras de pentóxido de fósforo após serem colocadas no interior da câmara seca.

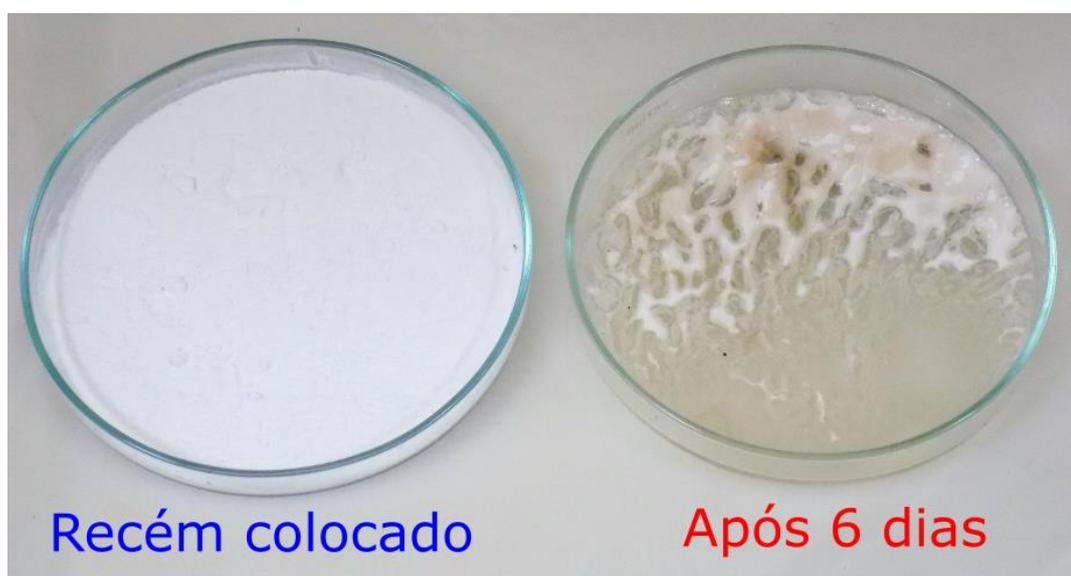
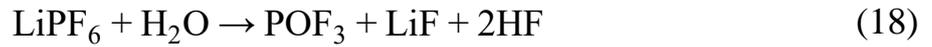


FIGURA 4.25 – Comparação entre uma amostra de pentóxido de fósforo recém colocada com outra após seis dias de contato com o ambiente interno da câmara seca.

Conforme ilustrado na Figura 4.25, a formação de um líquido viscoso sobre a amostra de pentóxido de fósforo é um indicativo da presença de água no ambiente da câmara seca. Além disso, o curto período de tempo necessário para mudança no aspecto da amostra indica uma quantidade de água considerável no ambiente interno do equipamento.

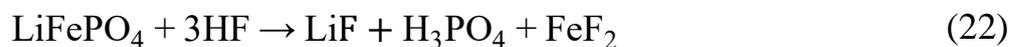
O problema relacionado à contaminação por água está refere-se à reação entre o água e o eletrólito utilizado na célula eletroquímica empregada nos testes de C-D. A água pode reagir com o  $\text{LiPF}_6$ , levando à formação de ácido fluorídrico (HF), conforme indicado na equação (18) (ZABAN et al., 1996).

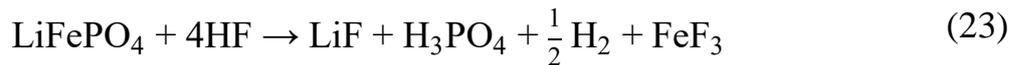


Dentro da célula eletroquímica, o HF gerado na reação com a água pode reagir tanto com o substrato de alumínio (coletor de corrente do catodo) (MYUNG et al., 2009), como também com o eletrodo negativo de lítio (anodo) (AURBACH et al., 2007), segundo as reações (19) e (20), respectivamente.



As reações do HF com o material de ambos os eletrodos, além de causarem a corrosão dos materiais, também apresentam comportamento autocatalítico, liberando água como produto de reação. A água liberada no eletrólito pode reagir novamente levando à formação de mais HF. Embora as reações representadas nas equações (19) e (20) sejam limitadas pela formação de filmes de passivação em ambos os eletrodos, o HF pode reagir também com o  $\text{LiFePO}_4$ , o que leva à degradação do material ativo, conforme indicado nas possíveis reações representadas nas equações (21), (22) e (23) (WANG et al., 2013).





Por conta da reação do  $\text{LiFePO}_4$  com o HF ocorre a dissolução do Fe para a solução eletrolítica, conforme verificado por AURBACH et al. (2007) ao acompanharem o aumento da concentração de Fe em uma solução de  $\text{LiPF}_6$  que havia sido previamente contaminada com água. WANG et al. (2013) também verificaram a dissolução do Fe em uma solução de  $\text{LiPF}_6$  contaminada com água, quando acompanharam o ataque do HF à superfície do  $\text{LiFePO}_4$  através de medidas de MEV, verificando-se a mudança gradativa da superfície do material ativo com o aumento do tempo de exposição à solução ácida. Em ambos os estudos, os autores verificaram que a promoção de um recobrimento carbonáceo na superfície do  $\text{LiFePO}_4$  era suficiente para impedir a reação com o HF e, conseqüentemente, impedir a dissolução do Fe.

Diante disso, considerando o ataque do HF à superfície das partículas de  $\text{LiFePO}_4$ , conforme mostrado no estudo de WANG et al. (2013), é possível que a dissolução do Fe leve à destruição da estrutura cristalina do material nessa região, o que poderia dificultar os processos de inserção e extração dos íons  $\text{Li}^+$  nas partículas atacadas por HF. Conseqüentemente, isto poderia implicar na diminuição do coeficiente de difusão dos íons  $\text{Li}^+$  no  $\text{LiFePO}_4$ . Com o intuito de avaliar esse possível efeito, foram realizados experimentos de EIE antes e depois do teste de C-D ilustrado na Figura 4.24-a). A partir dos dados de EIE obtidos, foi realizado o cálculo de  $D_{\text{Li}}$  com base na equação (14). Os resultados obtidos estão indicados na Tabela 4.9.

TABELA 4.9 - Valores de coeficiente de difusão de íons  $\text{Li}^+$  e capacidade específica antes e depois de sucessivos ciclos de carregamento e descarregamento da amostra K1.

<b>K1</b>	<b><math>D_{\text{Li}} / \text{cm}^2 \text{s}^{-1}</math></b>	<b><math>c / \text{mA h g}^{-1}</math></b>
Antes do C-D	$1,1 \times 10^{-14}$	168
Após o C-D	$8,4 \times 10^{-16}$	130

Conforme indicado na Tabela 4.9, após os 24 ciclos de C-D o valor de  $D_{\text{Li}}$  diminuiu por uma ordem de grandeza com relação ao valor calculado inicialmente. Essa diminuição no valor de  $D_{\text{Li}}$  provavelmente pode ter levado à diminuição no resultado de capacidade específica verificada ao final do experimento de C-D. Dessa forma, acredita-se que a baixa retenção de carga da amostra K1 esteja relacionada com o ataque do HF à superfície das partículas de  $\text{LiFePO}_4$ , que deve ter levado ao aumento da impedância relacionada ao processo difusional dos íons  $\text{Li}^+$  na estrutura do material ativo e, conseqüentemente, diminuído os valores de capacidade específica ao final do experimento prolongado de C-D.

Embora os testes prolongados de estabilidade eletroquímica não sejam conclusivos acerca da estabilidade eletroquímica da melhor amostra de  $\text{LiFePO}_4$  obtida, na comparação com os demais trabalhos relatando a síntese desse material em sistema hidrotermal assistido por micro-ondas, verificou-se que o melhor resultado de capacidade específica obtido nesse trabalho foi ligeiramente maior do que aqueles verificados na literatura científica, conforme indicado na Tabela 4.10.

TABELA 4.10 - Comparação entre os valores de capacidade específica a C/10 e os principais parâmetros experimentais de diferentes trabalhos onde o LiFePO<sub>4</sub> foi obtido pela rota hidrotermal assistida por micro-ondas.

Referência	Mistura reacional	t (síntese) / min	θ (síntese) / °C	Tratamento térmico	Melhor resultado de c / mA h g <sup>-1</sup>
ZANG, L.; LIANG,H. (2013)	FeSO <sub>4</sub> ; LiOH; H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> ; Ácido Ascórbico	4	220	700 °C por 1h em atmosfera de H <sub>2</sub> / Ar	152
CHEN, R. et al. (2014)	LiH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> ; C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> FeO <sub>7</sub>	20	200	+ Sacarose 700 °C por 1h em atmosfera de H <sub>2</sub> / Ar	148
MURUGAN, A. V. et al. (2008)	FeSO <sub>4</sub> ; LiOH; H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> ; Glucose	15	235	700 °C por 1h em atmosfera de H <sub>2</sub> / Ar	146
YANG, G. et al. (2011)	FeSO <sub>4</sub> ; LiOH; H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	5	200	-----	136
GAO, C. et al. (2016)	FeSO <sub>4</sub> ; LiOH; H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> ; Ácido Ascórbico	20	160	+ Glucose- 700 °C por 3h em atmosfera de N <sub>2</sub>	165
<b>Este trabalho</b>	<b>FeSO<sub>4</sub>; LiOH; H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>; EDTA</b>	<b>10</b>	<b>200</b>	<b>-----</b>	<b>168</b>

## 5 - CONCLUSÕES

A investigação da síntese do  $\text{LiFePO}_4$  por meio da metodologia hidrotermal assistida por micro-ondas possibilitou a proposta de novas rotas para a obtenção desse material em tempo e temperatura bastante reduzidos, 10 min a  $200\text{ }^\circ\text{C}$ , o que significa uma importante economia de energia se comparada à obtenção desse material pelos métodos em estado sólido e hidrotermal convencional.

As amostras de  $\text{LiFePO}_4$  selecionadas com base nos resultados de FTIR apresentaram elevada pureza de fase e alta cristalinidade, que foram corroborados com os resultados de DRX. Apenas em duas das amostras selecionadas foram identificadas impurezas de fase atribuídas ao  $\beta$ -fosfato de ferro litiado.

As amostras com os melhores desempenhos eletroquímicos foram sintetizadas na presença dos agentes complexantes EDTA e íon acetato, o que pode ser relacionado com os efeitos de estabilização dos sítios reativos das unidades de crescimento das partículas de  $\text{LiFePO}_4$  por esses agentes complexantes. Entretanto, o efeito da agitação pode ter limitado a atuação do íon acetato no caso da amostra E2, para a qual medidas de MEV mostraram a formação de densos aglomerados de partículas, resultado que não é interessante para materiais a serem empregados como catodo em baterias de íons lítio.

Na caracterização eletroquímica por voltametria cíclica, foi possível identificar os processos de oxi-redução típicos do  $\text{LiFePO}_4$  para todas as amostras. Entretanto, a atividade eletroquímica das amostras analisadas variou de forma significativa, sendo que a amostra K1 foi a que apresentou os maiores picos de oxi-redução correspondentes ao par  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$  do  $\text{LiFePO}_4$ .

Na avaliação do desempenho eletroquímico por meio de testes de C-D verificou-se que as amostras J2 e J4, nas quais foram detectadas impurezas de fase e atividade eletroquímica bem inferior às demais, apresentaram valores de

capacidade específica menores do que aqueles das demais amostras. Por outro lado, embora a amostra E2 tenha apresentado excelentes resultados de pureza de fase e cristalinidade, a formação de densos aglomerados de partícula nessa amostra parece ter afetado seu desempenho eletroquímico durante os testes de C-D.

Na caracterização por EIE, as amostras J2 e J4 exibiram os perfis com os maiores resultados de impedância, o que foi relacionado à presença do  $\beta$ -fosfato de ferro litiado, resultando em baixos desempenhos eletroquímicos nos testes de C-D. No caso das amostras E1, E2 e K1 a análise da impedância total mostrou-se coerente com os resultados de C-D, onde a amostra K1, que apresentou o maior valor de capacidade específica, foi a que exibiu o menor resultado de impedância total, seguida das amostras E1 e E2.

Com base nos resultados de EIE também foi possível estimar os valores de coeficientes de difusão dos íons lítio no  $\text{LiFePO}_4$ , cujos resultados se mostraram coerentes com os valores obtidos por meio de outras técnicas eletroquímicas.

A amostra K1, para a qual obteve-se 99% do valor da capacidade específica teórica do  $\text{LiFePO}_4$ , foi submetida a testes prolongados de carregamento e descarregamento, sendo verificada a retenção de carga de 77% e 74% após 24 e 100 ciclos, respectivamente. Estes resultados, inferiores ao esperado para a amostra, foram relacionados à destruição de sítios do  $\text{LiFePO}_4$  por HF, sendo que a presença desse ácido no sistema foi atribuída à contaminação da solução de  $\text{LiPF}_6$  por pequenas quantidades de água proveniente da câmara seca utilizada durante a montagem das células eletroquímicas na câmara seca.

## 6 - REFERÊNCIAS

AGUILAR-REYNOSA, A.; ROMANÍ, A.; MA. RODRÍGUEZ-JASSO, R.; AGUILAR, C. N.; GARROTE, G.; RUIZ, H. A. “Microwave heating processing as alternative of pretreatment in second-generation biorefinery: An overview”. *Energy Conversion and Management*, **136**, p. 50–65, 2017.

AIT SALAH, A.; JOZWIAK, P.; ZAGHIB, K.; GARBARCZYK, J.; GENDRON, F.; MAUGER, A.; JULIEN, C. M. “FTIR features of lithium-iron phosphates as electrode materials for rechargeable lithium batteries”. *Spectrochimica Acta - Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, **65**: 5, p. 1007–1013, 2006.

AMARAL, F. A.; BOCCHI, N.; BROCCENSCHI, R. F.; BIAGGIO, S. R.; ROCHA-FILHO, R. C. “Structural and electrochemical properties of the doped spinels  $\text{Li}_{1.05}\text{M}_{0.02}\text{Mn}_{1.98}\text{O}_{3.98}\text{N}_{0.02}$  ( $\text{M}=\text{Ga}^{3+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ , or  $\text{Co}^{3+}$ ;  $\text{N}=\text{S}^{2-}$  or  $\text{F}^-$ ) for use as cathode material in lithium batteries”. *Journal of Power Sources*, **195**: 10, p. 3293–3299, 2010.

AMIN, R.; BALAYA, P.; MAIER, J. “Anisotropy of Electronic and Ionic Transport in  $\text{LiFePO}_4$  Single Crystals”. *Electrochemical and Solid-State Letters*, **10**: 1, p. A13, 2007.

ANDERSON, T. R.; HAWKINS, E.; JONES, P. D. “ $\text{CO}_2$ , the greenhouse effect and global warming: from the pioneering work of Arrhenius and Callendar to today’s Earth System Models”. *Endeavour*, **40**: 3, p. 178–187, 2016.

AURBACH, D.; MARKOVSKY, B.; SALITRA, G.; MARKEVICH, E.; TALYOSSEF, Y.; KOLTYPIN, M.; NAZAR, L.; ELLIS, B.; KOVACHEVA, D. “Review on electrode–electrolyte solution interactions, related to cathode materials for Li-ion batteries”. *Journal of Power Sources*, **165**: 2, p. 491–499, 2007.

BAO, L.; XU, G.; SUN, X.; ZENG, H.; ZHAO, R.; YANG, X.; SHEN, G.; HAN, G.; ZHOU, S. “Mono-dispersed  $\text{LiFePO}_4$ @C core-shell [001] nanorods for a high power Li-ion battery cathode”. *Journal of Alloys and Compounds*, **708**, p. 685–693, 2017.

BARD, A. J.; FAULKNER, L. R. “ELECTROCHEMICAL METHODS Fundamentals and Applications”. 2a ed. Nova Iorque, John Wiley & Sons, 2001.

- BAZZI, K.; MANDAL, B. P.; NAZRI, M.; NAIK, V. M.; GARG, V. K.; OLIVEIRA, A. C.; VAISHNAVA, P. P.; NAZRI, G. A.; NAIK, R. “Effect of surfactants on the electrochemical behavior of  $\text{LiFePO}_4$  cathode material for lithium ion batteries”. *Journal of Power Sources*, **265**, p. 67–74, 2014.
- BOISTELLE, R.; ASTIER, J. P. “Crystallization mechanisms in solution”. *Journal of Crystal Growth*, 90: 1–3, p. 14–30, 1988.
- BOLLOJU, S.; ROHAN, R.; WU, S. T.; YEN, H. X.; DWIVEDI, G. D.; LIN, Y. A.; LEE, J. T. “A green and facile approach for hydrothermal synthesis of  $\text{LiFePO}_4$  using iron metal directly”. *Electrochimica Acta*, **220**, p. 164–168, 2016.
- BROCHU, F.; GUERFI, A.; TROTTIER, J.; KOPEĆ, M.; MAUGER, A.; GROULT, H.; JULIEN, C. M.; ZAGHIB, K. “Structure and electrochemistry of scaling nano C- $\text{LiFePO}_4$  synthesized by hydrothermal route: Complexing agent effect”. *Journal of Power Sources*, **214**, p. 1–6, 2012.
- BRUG, G. J.; VAN DEN EEDEN, A. L. G.; SLUYTERS-REHBACH, M.; SLUYTERS, J. H. “The analysis of electrode impedances complicated by the presence of a constant phase element”. *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*, 176: 1–2, p. 275–295, set. 1984.
- BURBA, C. M.; FRECH, R. “Raman and FTIR Spectroscopic Study of  $\text{Li}_x\text{FePO}_4$  ( $0 \leq x \leq 1$ )”. *Journal of The Electrochemical Society*, 151: 7, p. A1032, 2004.
- CAPIGLIA, C.; SAITO, Y.; KAGEYAMA, H.; MUSTARELLI, P.; IWAMOTO, T.; TABUCHI, T.; TUKAMOTO, H. “ $^7\text{Li}$  and  $^{19}\text{F}$  diffusion coefficients and thermal properties of non-aqueous electrolyte solutions for rechargeable lithium batteries”. *Journal of Power Sources*, **81–82**, p. 859–862, 1999.
- CHAGNES, A. *Lithium Battery Technologies*. In: *Lithium Process Chemistry*. Elsevier, 2015. p. 167–189.
- CHEN, J.; WANG, S.; WHITTINGHAM, M. S. “Hydrothermal synthesis of cathode materials”. *Journal of Power Sources*, 174: 2, p. 442–448, 2007.
- CHEN, J.; WHITTINGHAM, M. “Hydrothermal synthesis of lithium iron phosphate”. *Electrochemistry Communications*, 8: 5, p. 855–858, 2006.
- CHEN, R.; WANG, X.; KONG, X. “Electrochemical performances of nonstoichiometric  $\text{Li}_{1+x}\text{FePO}_4$  microspheres by microwave-assisted hydrothermal synthesis”. *Materials Letters*, **120**, p. 76–78, 2014a.

CHEN, R.; WU, Y.; KONG, X. Y. “Monodisperse porous  $\text{LiFePO}_4/\text{C}$  microspheres derived by microwave-assisted hydrothermal process combined with carbothermal reduction for high power lithium-ion batteries”. *Journal of Power Sources*, **258**, p. 246–252, 2014b.

CHURIKOV, A. V.; IVANISHCHEV, A. V.; IVANISHCHEVA, I. A.; SYCHEVA, V. O.; KHASANOVA, N. R.; ANTIPOV, E. V. “Determination of lithium diffusion coefficient in  $\text{LiFePO}_4$  electrode by galvanostatic and potentiostatic intermittent titration techniques”. *Electrochimica Acta*, **55**: 8, p. 2939–2950, 2010.

CUI, Y.; ZHAO, X.; GUO, R. “Improved electrochemical performance of  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$  and carbon co-coated  $\text{LiFePO}_4$  synthesized by freeze-drying process”. *Electrochimica Acta*, **55**: 3, p. 922–926, 2010.

DAHAN, J.; FULLER, E.; OBROVAC, M.; VONSACKEN, U. “Thermal-Stability of  $\text{Li}_x\text{CoO}_2$ ,  $\text{Li}_x\text{NiO}_2$  and  $\lambda\text{-MnO}_2$  and Consequences for the Safety of Li-Ion Cells”. *Solid State Ionics*, **69**: 3–4, p. 265–270, 1994.

DANIEL, C.; BESENHARD, J. O. “Handbook of Battery Materials”. Weinheim, Germany: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2011.

DELACOURT, C.; LAFFONT, L.; BOUCHET, R.; WURM, C.; LERICHE, J.-B.; MORCRETTE, M.; TARASCON, J.-M.; MASQUELIER, C. “Toward Understanding of Electrical Limitations (Electronic, Ionic) in  $\text{LiMPO}_4$  (M=Fe, Mn) Electrode Materials”. *Journal of The Electrochemical Society*, **152**: 5, p. A913, 2005.

DELL, R. M.; RAND, D. A. J. “Understanding Batteries”. Cambridge, Royal Society of Chemistry, 2001.

DELMAS, C.; MACCARIO, M.; CROGUENNEC, L.; LE CRAS, F.; WEILL, F. “Lithium deintercalation in  $\text{LiFePO}_4$  nanoparticles via a domino-cascade model”. *Nature Materials*, **7**: 8, p. 665–671, 20 2008.

DIVYA, K. C.; ØSTERGAARD, J. “Battery energy storage technology for power systems - An overview”. *Electric Power Systems Research*, **79**: 4, p. 511–520, 2009.

DOKKO, K.; KOIZUMI, S.; NAKANO, H.; KANAMURA, K. “Particle morphology, crystal orientation, and electrochemical reactivity of  $\text{LiFePO}_4$  synthesized by the hydrothermal method at 443 K”. *Journal of Materials Chemistry*, **17**: 45, p. 4803, 2007a.

- DOKKO, K.; KOIZUMI, S.; SHARAISHI, K.; KANAMURA, K. “Electrochemical properties of LiFePO<sub>4</sub> prepared via hydrothermal route”. *Journal of Power Sources*, 165: 2, p. 656–659, 2007b.
- DONALDSON, J. D.; BEYERSMANN, D. Cobalt and Cobalt Compounds. In: *Ullmann’s Encyclopedia of Industrial Chemistry*. Weinheim, Germany: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2005. p. 467–497.
- DU, Y.; TANG, Y.; CHANG, C. “Enhanced electrochemical performance from 3DG/LiFePO<sub>4</sub>/G sandwich cathode material”. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, **107**, p. 36–41, 2017.
- EBERLE, D. U.; VON HELMOLT, D. R. “Sustainable transportation based on electric vehicle concepts: a brief overview”. *Energy & Environmental Science*, 3: 6, p. 689, 2010.
- EDSTRÖM, K.; GUSTAFSSON, T.; THOMAS, J. O. “The cathode–electrolyte interface in the Li-ion battery”. *Electrochimica Acta*, 50: 2–3, p. 397–403, 2004.
- EFTEKHARI, A. “LiFePO<sub>4</sub>/C nanocomposites for lithium-ion batteries”. *Journal of Power Sources*, **343**, p. 395–411, 2017.
- EL KHALED, D.; NOVAS, N.; GAZQUEZ, J. A.; MANZANO-AGUGLIARO, F. “Microwave dielectric heating: Applications on metals processing”. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, **82**, p. 2880–2892, 2018.
- ELLIS, B.; KAN, W. H.; MAKAHNOUK, W. R. M.; NAZAR, L. F. “Synthesis of nanocrystals and morphology control of hydrothermally prepared LiFePO<sub>4</sub>”. *Journal of Materials Chemistry*, 17: 30, p. 3248, 2007.
- ERIKSSON, T.; ANDERSSON, A M.; GEJKE, C.; GUSTAFSSON, T.; THOMAS, J. O. “Influence of Temperature on the Interface Chemistry of Li<sub>x</sub>Mn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> Electrodes”. *Langmuir*, 18: 9, p. 3609–3619, 2002.
- FALQUETO, J. B. “Desenvolvimento de uma nova rota de síntese hidrotermal assistida por micro-ondas para a obtenção de nanopartículas de espinélios de manganês e lítio dopados com alumínio para aplicação em baterias de íons lítio”. PROGRAMA DE PÓS GRADUAÇÃO EM QUÍMICA - UFSCar, 2018. Dissertação de Mestrado, 95 p.
- GABRIEL, C.; GABRIEL, S.; H. GRANT, E.; H. GRANT, E.; S. J. HALSTEAD, B.; MICHAEL P. MINGOS, D. “Dielectric parameters relevant to microwave dielectric heating”. *Chemical Society Reviews*, 27: 3, p. 213, 1998.

- GANGULIBABU; BHUVANESWARI, D.; KALAISELVI, N.; JAYAPRAKASH, N.; PERIASAMY, P. “CAM sol-gel synthesized  $\text{LiMPO}_4$  (M=Co, Ni) cathodes for rechargeable lithium batteries”. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 49: 2, p. 137–144, 2009.
- GAO, C.; ZHOU, J.; LIU, G.; WANG, L. “Microwave-assisted synthesis and surface decoration of  $\text{LiFePO}_4$  hexagonal nanoplates for lithium-ion batteries with excellent electrochemical performance”. *Journal of Materials Science*, 52: 3, p. 1590–1602, 2017.
- GARCIA, B.; FARCY, J.; PEREIRA-RAMOS, J. P. “Electrochemical Properties of Low Temperature Crystallized  $\text{LiCoO}_2$ ”. *Journal of The Electrochemical Society*, 144: 4, p. 1179, 1997.
- GHAFARIAN-ZAHMATKESH, H.; JAVANBAKHT, M.; GHAEMI, M. “Ethylene glycol-assisted hydrothermal synthesis and characterization of bow-tie-like lithium iron phosphate nanocrystals for lithium-ion batteries”. *Journal of Power Sources*, 284: 2, p. 339–348, 2015.
- GREY, C. P.; TARASCON, J. M. “Sustainability and in situ monitoring in battery development”. *Nature Materials*, 16: 1, p. 45–56, 2017.
- GRÜNIG, M.; WITTE, M.; MARCELLINO, D.; SELIG, J.; VAN ESSEN, H. “An overview of Electric Vehicles on the market and in development”. *Journal of Nanomaterials*, **2013**, p. 87, 2011.
- GUAN, X. M.; LI, G. J.; LI, C. Y.; REN, R. M. “Synthesis of porous nano/micro structured  $\text{LiFePO}_4/\text{C}$  cathode materials for lithium-ion batteries by spray-drying method”. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China (English Edition)*, 27: 1, p. 141–147, 2017.
- GUYOMARD, D.; TARASCON, J.-M. “Rocking-chair or lithium-ion rechargeable lithium batteries”. *Advanced Materials*, 6: 5, p. 408–412, 1994.
- HONG, S. A.; KIM, S. J.; KIM, J.; LEE, B. G.; CHUNG, K. Y.; LEE, Y. W. “Carbon coating on lithium iron phosphate ( $\text{LiFePO}_4$ ): Comparison between continuous supercritical hydrothermal method and solid-state method”. *Chemical Engineering Journal*, **198–199**, p. 318–326, 2012.
- HU, Y.; DOEFF, M. M.; KOSTECKI, R.; FIÑONES, R. “Electrochemical Performance of Sol-Gel Synthesized  $\text{LiFePO}_4$  in Lithium Batteries”. *Journal of The Electrochemical Society*, 151: 8, p. A1279, 2004.
- JIN, B.; GU, H. B. “Preparation and characterization of  $\text{LiFePO}_4$  cathode materials by hydrothermal method”. *Solid State Ionics*, 178: 37–38, p. 1907–1914, 2008.

- JU, S.; LIU, T.; PENG, H.; LI, G.; CHEN, K. “A facile synthesis route for porous spherical  $\text{LiFePO}_4/\text{C}$  microscale secondary particles”. *Materials Letters*, **93**, p. 194–198, 2013.
- JUGOVIĆ, D.; USKOKOVIĆ, D. “A review of recent developments in the synthesis procedures of lithium iron phosphate powders”. *Journal of Power Sources*, **190**: 2, p. 538–544, 2009.
- JULIEN, C. M.; MAUGER, A.; ZAGHIB, K. “Surface effects on electrochemical properties of nano-sized  $\text{LiFePO}_4$ ”. *Journal of Materials Chemistry*, **21**: 27, p. 9955, 2011.
- JUNG, W. K.; BAEK, C.; KIM, J. H.; MOON, S.; KIM, D. S.; JUNG, Y. H.; KIM, D. K. “A highly-aligned lamellar structure of ice-templated  $\text{LiFePO}_4$  cathode for enhanced rate capability”. *Materials and Design*, **139**, p. 89–95, 2018.
- KANDHASAMY, S.; NALLATHAMBY, K.; MINAKSHI, M. “Role of structural defects in olivine cathodes”. *Progress in Solid State Chemistry*, **40**: 1–2, p. 1–5, 2012.
- KHALIGH, A.; LI, Z. “Battery, ultracapacitor, fuel cell, and hybrid energy storage systems for electric, hybrid electric, fuel cell, and plug-in hybrid electric vehicles: State of the art”. *IEEE Transactions on Vehicular Technology*, **59**: 6, p. 2806–2814, 2010.
- KLUG, H. P.; ALEXANDER, L. E. “X-ray diffraction procedures for polycrystal-line and amorphous materials”. 2a ed. Nova Iorque, Wiley, 1974.
- KULKA, A.; WALCZAK, K.; ZAJAC, W.; MOLENDNA, J. “Effect of reducing agents on low-temperature synthesis of nanostructured  $\text{LiFePO}_4$ ”. *Journal of Solid State Chemistry*, **253**, p. 367–374, 2017.
- KURZWEIL, P. Lithium Battery Energy Storage. In: *Electrochemical Energy Storage for Renewable Sources and Grid Balancing*. Elsevier, 2015. p. 269–307.
- LARCHER, D.; TARASCON, J.-M. M. “Towards greener and more sustainable batteries for electrical energy storage”. *Nature Chemistry*, **7**: 1, p. 19–29, 2015.
- LASIA, A. “Electrochemical Impedance Spectroscopy and its Applications”. New York, Springer New York, 2014.
- LEE, S. I.; JUNG, U. H.; KIM, Y. S.; KIM, M. H.; AHN, D. J.; CHUN, H. S. “A study of electrochemical kinetics of lithium ion in organic electrolytes”. *Korean Journal of Chemical Engineering*, **19**: 4, p. 638–644, 2002.

- LEE, M.-J.; LEE, S.; OH, P.; KIM, Y.; CHO, J. “High Performance  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  Cathode Materials Grown with Epitaxial Layered Nanostructure for Li-Ion Batteries”. *Nano Letters*, 14: 2, p. 993–999, 2014.
- LI, J.; YAO, W.; MARTIN, S.; VAKNIN, D. “Lithium ion conductivity in single crystal  $\text{LiFePO}_4$ ”. *Solid State Ionics*, 179: 35–36, p. 2016–2019, 2008.
- LI, X.; SHAO, Z.; LIU, K.; ZHAO, Q.; LIU, G.; XU, B. “Influence of synthesis method on the performance of the  $\text{LiFePO}_4/\text{C}$  cathode material”. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, **529**, p. 850–855, 2017.
- LIN, J. H.; CHEN, J. S. “Synthesis and electrochemical characterization of  $\text{LiFePO}_4/\text{C}$  composites prepared by the microemulsion method”. *Electrochimica Acta*, **62**, p. 461–467, 2012.
- LIN, M.; FU, Z. Y.; TAN, H. R.; PEI, J.; TAN, Y.; NG, S. C.; TEO, E. “Hydrothermal Synthesis of  $\text{CeO}_2$  Nanocrystals : Ostwald Ripening or Oriented Attachment ?”. *Crystal Growth & Design*, 12: 6, p. 3296–3303, 2012.
- LYU, Y.; LIU, Y.; CHENG, T.; GUO, B. “High-throughput characterization methods for lithium batteries”. *Journal of Materiomics*, 3: 3, p. 221–229, 2017.
- MALIK, R.; ABDELLAHI, A.; CEDER, G. “A Critical Review of the Li Insertion Mechanisms in  $\text{LiFePO}_4$  Electrodes”. *Journal of the Electrochemical Society*, 160: 5, p. A3179–A3197, 2013.
- MALMGREN, S.; CIOSEK, K.; HAHLIN, M.; GUSTAFSSON, T.; GORGOI, M.; RENSMO, H.; EDSTRÖM, K. “Comparing anode and cathode electrode/electrolyte interface composition and morphology using soft and hard X-ray photoelectron spectroscopy”. *Electrochimica Acta*, **97**, p. 23–32, 2013.
- MELIGRANA, G.; GERBALDI, C.; TUEL, A.; BODOARDO, S.; PENAZZI, N. “Hydrothermal synthesis of high surface  $\text{LiFePO}_4$  powders as cathode for Li-ion cells”. *Journal of Power Sources*, 160: 1, p. 516–522, 2006.
- MENG, L.-Y.; WANG, B.; MA, M.-G.; LIN, K.-L. “The progress of microwave-assisted hydrothermal method in the synthesis of functional nanomaterials”. *Materials Today Chemistry*, **1–2**, p. 63–83, 2016.
- MIKULČIĆ, H.; KLEMEŠ, J. J.; VUJANOVIĆ, M.; URBANIEC, K.; DUIĆ, N. “Reducing greenhouse gasses emissions by fostering the deployment of alternative raw materials and energy sources in the cleaner cement manufacturing process”. *Journal of Cleaner Production*, **136**, p. 119–132, 2016.

- MILEV, A.; GEORGE, L.; KHAN, S.; SELVAM, P.; KANNANGARA, K. S. K. “Li-ion kinetics in LiFePO<sub>4</sub>/carbon nanocomposite prepared by a two-step process: The role of phase composition”. *Electrochimica Acta*, **209**, p. 565–573, 2016.
- MOHRI, M.; YANAGISAWA, N.; TAJIMA, Y.; TANAKA, H.; MITATE, T.; NAKAJIMA, S.; YOSHIDA, M.; YOSHIMOTO, Y.; SUZUKI, T.; WADA, H. “Rechargeable lithium battery based on pyrolytic carbon as a negative electrode”. *Journal of Power Sources*, 26: 3–4, p. 545–551, 1989.
- MUNAKATA, H.; TAKEMURA, B.; SAITO, T.; KANAMURA, K. “Evaluation of real performance of LiFePO<sub>4</sub> by using single particle technique”. *Journal of Power Sources*, **217**, p. 444–448, 2012.
- MURUGAN, A. V.; MURALIGANTH, T.; MANTHIRAM, A. “Comparison of Microwave Assisted Solvothermal and Hydrothermal Syntheses of LiFePO<sub>4</sub>/C Nanocomposite Cathodes for Lithium Ion Batteries”. *The Journal of Physical Chemistry C*, 112: 37, p. 14665–14671, 2008.
- MYUNG, S. T.; SASAKI, Y.; SAKURADA, S.; SUN, Y.-K.; YASHIRO, H. “Electrochemical behavior of current collectors for lithium batteries in non-aqueous alkyl carbonate solution and surface analysis by ToF-SIMS”. *Electrochimica Acta*, 55: 1, p. 288–297, 2009.
- NANAKI, E. A.; KORONEOS, C. J. “Climate change mitigation and deployment of electric vehicles in urban areas”. *Renewable Energy*, **99**, p. 1153–1160, 2016.
- NITTA, N.; WU, F.; LEE, J. T.; YUSHIN, G. “Li-ion battery materials: present and future”. *Materials Today*, 18: 5, p. 252–264, 2015.
- ORSINI, F.; DU PASQUIER, A.; BEAUDOUIN, B.; TARASCON, J. M.; TRENTIN, M.; LANGENHUIZEN, N.; DE BEER, E.; NOTTEN, P. “In situ SEM study of the interfaces in plastic lithium cells”. *Journal of Power Sources*, **81–82**, p. 918–921, 1999.
- PADHI, A. K. K.; NANJUNDASWAMY, K. S. S.; GOODENOUGH, J. B. B. “Phospho-olivines as Positive-Electrode Materials for Rechargeable Lithium Batteries”. *Journal of The Electrochemical Society*, 144: 4, p. 1188–1194, 1997.
- PAQUES-LEDENT, M. T.; TARTE, P. “Vibrational studies of olivine-type compounds-II Orthophosphates, -arsenates and -vanadates A<sup>I</sup>B<sup>II</sup>X<sup>V</sup>O<sub>4</sub>”. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular Spectroscopy*, 30: 3, p. 673–689, 1974.

PARK, C. K.; PARK, S. BIN; SHIN, H. C.; CHO, W. IL; JANG, H. “Li ion diffusivity and rate performance of the LiFePO<sub>4</sub> modified by Cr doping”. *Bulletin of the Korean Chemical Society*, 32: 1, p. 191–195, 2011.

PELED, E. “The Electrochemical Behavior of Alkali and Alkaline Earth Metals in Nonaqueous Battery Systems—The Solid Electrolyte Interphase Model”. *Journal of The Electrochemical Society*, 126: 12, p. 2047, 1979.

PROSINI, P. P.; LISI, M.; ZANE, D.; PASQUALI, M. “Determination of the chemical diffusion coefficient of lithium in LiFePO<sub>4</sub>”. **148**, p. 45–51, 2002.

QIAO, Y.; GUO, H.; LIU, G.; GAO, J. “Optimization of hydrothermally synthesized LiFePO<sub>4</sub> nanoscaled particles for lithium-ion batteries”. *Russian Journal of Electrochemistry*, 49: 5, p. 466–469, 2013.

RAVET, N.; GAUTHIER, M.; ZAGHIB, K.; MAUGER, A; GENDRON, F.; GOODENOUGH, J. B. “Mechanism of the Fe<sup>3+</sup> Reduction at Low Temperature for LiFePO<sub>4</sub> Synthesis from a Polymeric Additive”. *Chemistry of Materials*, 19: 8, p. 2595–2602, 2007.

RIESZ, J.; SOTIRIADIS, C.; AMBACH, D.; DONOVAN, S. “Quantifying the costs of a rapid transition to electric vehicles”. *Applied Energy*, **180**, p. 287–300, 2016.

ROMEJKO, K.; NAKANO, M. “Portfolio analysis of alternative fuel vehicles considering technological advancement, energy security and policy”. *Journal of Cleaner Production*, **142**, p. 39–49, 2017.

SALAH, A. A.; JOZWIAK, P.; GARBARCZYK, J.; BENKHOUSA, K.; ZAGHIB, K.; GENDRON, F.; JULIEN, C. M. “Local structure and redox energies of lithium phosphates with olivine- and Nasicon-like structures”. *Journal of Power Sources*, 140: 2, p. 370–375, 2005.

SARAVANAN, K.; BALAYA, P.; REDDY, M. V.; CHOWDARI, B. V. R.; VITTAL, J. J. “Morphology controlled synthesis of LiFePO<sub>4</sub>/C nanoplates for Li-ion batteries”. *Energy & Environmental Science*, 3: 4, p. 457, 2010.

SATYAVANI, T. V. S. L.; SRINIVAS KUMAR, A.; SUBBA RAO, P. S. V. “Methods of synthesis and performance improvement of lithium iron phosphate for high rate Li-ion batteries: A review”. *Engineering Science and Technology, an International Journal*, 19: 1, p. 178–188, 2016.

SCHANCHE, J.-S. “Microwave synthesis solutions from personal chemistry”. *Molecular Diversity*, **7**: 2–4, p. 291–298, 2003.

SCHERSON, D. A.; PALENCŠÁR, A. “Batteries and Electrochemical Capacitors”. *The Electrochemical Society Interface*, 1: 15, p. 17-22, 2006.

SHI, M.; CHEN, Z.; SUN, J. “Determination of chloride diffusivity in concrete by AC impedance spectroscopy”. *Cement and Concrete Research*, 29: 7, p. 1111–1115, 1999.

SHU, H.; WANG, X.; WU, Q.; LIU, L.; LIANG, Q.; YANG, S.; JU, B.; YANG, X.; ZHANG, X.; WANG, Y.; WEI, Q.; HU, B.; LIAO, Y.; JIANG, H. “The effect of ammonia concentration on the morphology and electrochemical properties of  $\text{LiFePO}_4$  synthesized by ammonia assisted hydrothermal route”. *Electrochimica Acta*, **76**, p. 120–129, 2012.

SI, R.; ZHANG, Y. W.; YOU, L. P.; YAN, C. H. “Self-organized monolayer of nanosized ceria colloids stabilized by poly(vinylpyrrolidone)”. *Journal of Physical Chemistry B*, 110: 12, p. 5994–6000, 2006.

SILVA, D. P. B. “Síntese e caracterização de espinélios de lítio e manganês obtidos via rota hidrotermal assistida por micro-ondas”. PROGRAMA DE PÓS GRADUAÇÃO EM QUÍMICA - UFSCar, 2014. Tese de Doutorado, 135 p.

SILVA, J. P. “Síntese assistida por microondas de  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ , caracterização e testes como catodo para dispositivos de armazenamento de energia”. PROGRAMA DE PÓS GRADUAÇÃO EM QUÍMICA - UFSCar, 2011. Dissertação de Mestrado, 98 p.

SMECELLATO, P. C. “Obtenção de  $\text{LiFePO}_4$  via síntese assistida por micro-ondas, caracterização e testes eletroquímicos visando sua aplicação como catodos em baterias de íons lítio”. PROGRAMA DE PÓS GRADUAÇÃO EM QUÍMICA - UFSCar, 2015. Tese de Doutorado, 125 p.

SMECELLATO, P. C.; DAVOGLIO, R. A.; BIAGGIO, S. R.; BOCCHI, N.; ROCHA-FILHO, R. C. “Alternative route for  $\text{LiFePO}_4$  synthesis: Carbothermal reduction combined with microwave-assisted solid-state reaction”. *Materials Research Bulletin*, **86**, p. 209–214, 2017.

SPALLA, O.; KEKICHEFF, P. “Adhesion between oxide nanoparticles: Influence of surface complexation”. *Journal of Colloid and Interface Science*, 192: 1, p. 43–65, 1997.

TAKAHASHI, M.; TOBISHIMA, S.; TAKEI, K.; SAKURAI, Y. “Characterization of  $\text{LiFePO}_4$  as the cathode material for rechargeable lithium batteries”. *Journal of Power Sources*, **97–98**, p. 508–511, 2001.

TARASCON, J.-M.; ARMAND, M. “Issues and challenges facing rechargeable lithium batteries”. *Nature*, 414: 6861, p. 359–367, 2001.

TIE, S. F.; TAN, C. W. “A review of energy sources and energy management system in electric vehicles”. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, **20**, p. 82–102, 2013.

TOMPSETT, G. A.; CONNER, W. C.; YNGVESSON, K. S. “Microwave Synthesis of Nanoporous Materials”. *ChemPhysChem*, **7**: 2, p. 296–319, 2006.

TOPRAKCI, O.; TOPRAKCI, H. A. K.; JI, L.; ZHANG, X. “Fabrication and Electrochemical Characteristics of LiFePO<sub>4</sub> Powders for Lithium-Ion Batteries”. *KONA Powder and Particle Journal*, **28**: 28, p. 50–73, 2010.

VADIVEL MURUGAN, A.; MURALIGANTH, T.; FERREIRA, P. J.; MANTHIRAM, A. “Dimensionally modulated, single-crystalline LiMPO<sub>4</sub> (M= Mn, Fe, Co, and Ni) with nano-thumblike shapes for high-power energy storage”. *Inorganic Chemistry*, **48**: 3, p. 946–952, 2009.

VALØEN, L. O.; REIMERS, J. N. “Transport Properties of LiPF<sub>6</sub>-Based Li-Ion Battery Electrolytes”. *Journal of The Electrochemical Society*, **152**: 5, p. A882, 2005.

VAN DER VEN, A.; BHATTACHARYA, J.; BELAK, A. A. “Understanding Li diffusion in Li-intercalation compounds”. *Accounts of Chemical Research*, **46**: 5, p. 1216–1225, 2013.

VEDIAPPAN, K.; GUERFI, A.; GARIÉPY, V.; DEMOPOULOS, G. P.; HOVINGTON, P.; TROTTIER, J.; MAUGER, A.; JULIEN, C. M.; ZAGHIB, K. “Stirring effect in hydrothermal synthesis of nano C-LiFePO<sub>4</sub>”. *Journal of Power Sources*, **266**, p. 99–106, 2014.

WANG, H.; WANG, R.; LIU, L.; JIANG, S.; NI, L.; BIE, X.; YANG, X.; HU, J.; WANG, Z.; CHEN, H.; ZHU, L.; ZHANG, D.; WEI, Y. “Nano Energy In-situ self-polymerization restriction to form core-shell LiFePO<sub>4</sub>/C nanocomposite with ultrafast rate capability for high-power Li-ion batteries”. *Nano Energy*, **39**, p. 346–354, 2017.

WANG, J.; YANG, J.; TANG, Y.; LI, R.; LIANG, G.; SHAM, T.-K.; SUN, X. “Surface aging at olivine LiFePO<sub>4</sub>: a direct visual observation of iron dissolution and the protection role of nano-carbon coating”. *J. Mater. Chem. A*, **1**: 5, p. 1579–1586, 2013.

WANG, Y.; ZHANG, D.; CHANG, C.; DENG, L.; HUANG, K. “Controllable growth of LiFePO<sub>4</sub> microplates of (010) and (001) lattice planes for Li ion batteries: A case of the growth manner on the Li ion diffusion coefficient and electrochemical performance”. *Materials Chemistry and Physics*, **148**: 3, p. 933–939, 2014.

WEISS, M.; PATEL, M. K.; JUNGINGER, M.; PERUJO, A.; BONNEL, P.; VAN GROOTVELD, G. “On the electrification of road transport - Learning rates and price forecasts for hybrid-electric and battery-electric vehicles”. *Energy Policy*, **48**, p. 374–393, 2012.

WHITTINGHAM, M. S. “Lithium Batteries and Cathode Materials”. *Chemical Reviews*, 104: 10, p. 4271–4302, 2004.

XU, C.; WANG, L.; HE, X.; LUO, J.; SHANG, Y.; WANG, J. “Formation Mechanism and Growth Habit of Olivine-LiFePO<sub>4</sub> Materials by Hydrothermal Synthesis”. *International Journal of Electrochemical Science*, **11**, p. 1558–1567, 2016.

YAMADA, A.; CHUNG, S. C.; HINOKUMA, K. “Optimized LiFePO<sub>4</sub> for Lithium Battery Cathodes”. *Journal of The Electrochemical Society*, 148: 3, p. A224, 2001.

YANG, G.; JI, H.; MIAO, X.; HONG, A.; YAN, Y. “Crystal Growth Behavior of LiFePO<sub>4</sub> in Microwave-Assisted Hydrothermal Condition: From Nanoparticle to Nanosheet”. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 11: 6, p. 4781–4792, 2011.

YANG, S.; SONG, Y.; ZAVALIJ, P. Y.; STANLEY WHITTINGHAM, M. “Reactivity, stability and electrochemical behavior of lithium iron phosphates”. *Electrochemistry Communications*, 4: 3, p. 239–244, 2002.

YANG, Z.; DAI, Y.; WANG, S.; YU, J. “How to make lithium iron phosphate better: a review exploring classical modification approaches in-depth and proposing future optimization methods”. *Journal of Materials Chemistry A*, 4: 47, p. 18210–18222, 2016.

YOSHINO, A. “Development of the Lithium-Ion Battery and Recent Technological Trends”. In: *Lithium-Ion Batteries Advances and Applications*. Elsevier, p. 1-20, 2014.

YUAN, L.-X.; WANG, Z.-H.; ZHANG, W.-X.; HU, X.-L.; CHEN, J.-T.; HUANG, Y.-H.; GOODENOUGH, J. B. “Development and challenges of LiFePO<sub>4</sub> cathode material for lithium-ion batteries”. *Energy & Environmental Science*, 4: 2, p. 269–284, 2011.

ZABAN, A.; ZINIGRAD, E.; AURBACH, D.; V, B. U.; GAN, R. “Impedance Spectroscopy of Li Electrodes . 4 . A General Simple Model of the Li - Solution Interphase in Polar Aprotic Systems”. *The Journal of Physical Chemistry*, 100: 8 p. 3089–3101, 1996.

ZAGHIB, K.; CHAREST, P.; DONTIGNY, M.; GUERFI, A.; LAGACÉ, M.; MAUGER, A.; KOPEC, M.; JULIEN, C. M. "LiFePO<sub>4</sub>: From molten ingot to nanoparticles with high-rate performance in Li-ion batteries". *Journal of Power Sources*, 195: 24, p. 8280–8288, 2010.

ZAGHIB, K.; JULIEN, C. M. "Structure and electrochemistry of FePO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O hydrate". *Journal of Power Sources*, 142: 1–2, p. 279–284, 2005.

ZAGHIB, K.; MAUGER, A.; GENDRON, F.; JULIEN, C. M. "Surface effects on the physical and electrochemical properties of thin LiFePO<sub>4</sub> particles". *Chemistry of Materials*, 20: 2, p. 462–469, 2008.

ZAGHIB, K.; MAUGER, A.; GENDRON, F.; JULIEN, C. M.; GOODENOUGH, J. B. "SECONDARY BATTERIES – LITHIUM RECHARGEABLE SYSTEMS – LITHIUM-ION | Positive Electrode: Lithium Iron Phosphate. In: *Encyclopedia of Electrochemical Power Sources*". Elsevier, p. 264–296, 2009.

ZHANG, L.; LIANG, H. "Rapid synthesis of LiFePO<sub>4</sub> nanoparticles by microwave-assisted hydrothermal method". *Russian Journal of Electrochemistry*, 49: 5, p. 492–495, 2013.

ZHANG, Q.; HUANG, S.-Z.; JIN, J.; LIU, J.; LI, Y.; WANG, H.-E.; CHEN, L.-H.; WANG, B.-J.; SU, B.-L. "Engineering 3D bicontinuous hierarchically macro-mesoporous LiFePO<sub>4</sub>/C nanocomposite for lithium storage with high rate capability and long cycle stability". *Scientific Reports*, 6: 1, p. 25942, 2016.

ZHANG, W. J. "Structure and performance of LiFePO<sub>4</sub> cathode materials: A review". *Journal of Power Sources*, 196: 6, p. 2962–2970, 2011.

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<sub>4</sub> for lithium-ion batteries". *Synthetic Metals*, 162: 13–14, p. 1315–1326, 2012.

ZHOU, D.; QIU, X.; LIANG, F.; CAO, S.; YAO, Y.; HUANG, X.; MA, W.; YANG, B.; DAI, Y. "Comparison of the effects of FePO<sub>4</sub> and FePO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O as precursors on the electrochemical performances of LiFePO<sub>4</sub>/C". *Ceramics International*, 43: 16, p. 13254–13263, 2017.

ZHU, Y.; CHEN, F. "Microwave-Assisted Preparation of Inorganic Nanostructures in Liquid Phase". *Chemical Reviews*, 114: 12, p. 6462–6555, 2014.

## APÊNDICE – Quantidades de materiais precursores utilizados na síntese das amostras

Síntese	Precursores utilizados	[Precursor de Li] / mol L <sup>-1</sup>	[Precursor de Fe] / mol L <sup>-1</sup>	[H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> ] / mol L <sup>-1</sup>	Observação
A1 - A6	FeSO <sub>4</sub> .7H <sub>2</sub> O LiOH.H <sub>2</sub> O H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	3,2	1,1	1,3	
B1 - B2	FeSO <sub>4</sub> .7H <sub>2</sub> O LiOH.H <sub>2</sub> O H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	3,2	1,1	1,3	
E1 - E4	FeSO <sub>4</sub> .7H <sub>2</sub> O CH <sub>3</sub> CO <sub>2</sub> Li H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	3,3	1,1	1,3	
H1 - H3	FeSO <sub>4</sub> .7H <sub>2</sub> O LiOH.H <sub>2</sub> O H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	3,2	1,1	1,3	
J1 - J4	FeSO <sub>4</sub> .7H <sub>2</sub> O LiOH.H <sub>2</sub> O H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> Negro de acetileno	3,2	1,1	1,3	<i>m</i> (negro de acetileno) = 0,2344 g
K1	FeSO <sub>4</sub> .7H <sub>2</sub> O LiOH.H <sub>2</sub> O H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> EDTA	3,2	1,1	1,3	<i>m</i> (EDTA) = 0,22319 g