

Síntese e caracterização de materiais para baterias recarregáveis: Pirofosfatos de Fe (III)

Evelyn dos Santos Dutra¹ (IC), José Márcio Siqueira Júnior¹ (PQ), Francisco M. S. Garrido^{2*} (PQ)
Chico@iq.ufrj.br

¹Instituto de Química- UFF- Departamento de Química Inorgânica, Alameda Barros Terra s/n., CEP 24020-150 Valonguinho, Centro, Niterói, RJ, Brasil. ² Instituto de Química - UFRJ, Av. Athos da Silveira Ramos, 19, Centro de Tecnologia, Bloco A, sala 632. CEP 21949-909, Cidade Universitária, Rio de Janeiro, RJ, Brasil

Palavras Chave: baterias recarregáveis, pirofosfatos de ferro (III)

Introdução

Métodos tradicionais para a preparação de compostos cristalinos inorgânicos a temperaturas elevadas vêm sendo estudados de forma satisfatória obtendo excelentes resultados.¹ Entretanto há um novo interesse em síntese através de temperaturas baixas ou moderadas, por exemplo, o pirofosfato de lítio ferro, um precursor de baterias recarregáveis.

Os pirofosfatos de ferro (III) existem como minerais que são freqüentemente básicos ou hidratados.¹ Recentemente, houve um interesse considerável na síntese destes compostos, pois suas estruturas apresentam túneis que são acessíveis para cátions móveis tais como os íons Na⁺ e Li⁺, porém pouco foi estudado sobre seus intermediários.²

Experimental

As amostras foram preparadas por meio da adição da solução aquosa de Fe(NO₃)₃·H₂O à uma solução contendo Li₃PO₄ e NH₄H₂PO₄ sob agitação constante, mantendo-se o pH em torno de 6,00 seguido de aquecimento à 90°C por 42 horas. O sólido isolado foi tratado termicamente por 2 horas nas temperaturas indicadas, as amostras obtidas foram analisadas por DRX e espectroscopia na região do IV.

Resultados e Discussão

Os resultados de DRX para as amostras tratadas em diferentes temperaturas indicam a formação de LiFeP₂O₇ após o aquecimento em 650°C e a formação de fases intermediárias nas temperaturas entre 200-600°C.

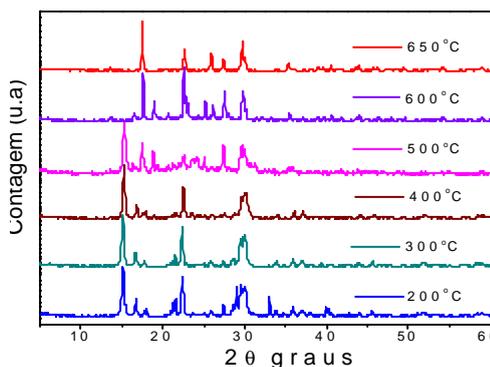


Figura 1. Difratogramas de raios X das amostras tratadas em diferentes temperaturas.

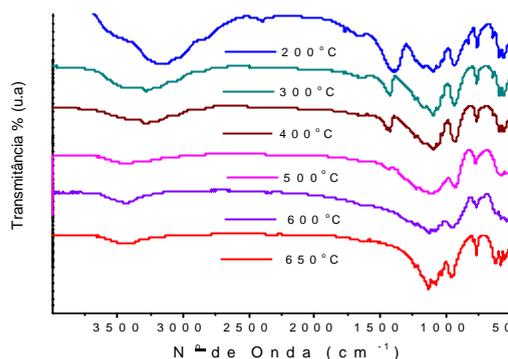


Figura 2. Espectros na região do IV das amostras tratadas em diferentes temperaturas.

A figura 2 (espectros na região do IV) indica que as amostras tratadas a partir de 200°C mostram bandas características da existência de grupos P₂O₇⁴⁻ em 760, 780 e 950 cm⁻¹, aproximadamente, bandas essas atribuídas aos modos de estiramentos simétricos e anti-simétricos das ligações P-O-P, indicando a presença de pirofosfatos com estruturas diferentes da fase obtida a 650°C e indexada como LiFeP₂O₇ (grupo espacial P2₁).^{3,1} Observa-se também que as amostras aquecidas a temperaturas menores do que 500°C apresentam bandas ao redor de 1420 cm⁻¹ que podem ser atribuídas a vibrações do íon NH₄⁺.

Conclusões

Os resultados obtidos indicam que as amostras tratadas termicamente em temperaturas entre 200-600°C formam fases intermediárias que podem ser associadas à novas fases de pirofosfatos de Fe(III) e esses, eventualmente, poderiam ser aplicados em baterias de estado sólido.

Agradecimentos

LDRX- UFF pela obtenção dos dados de DRX.

¹ Trobajo, C.; Espina, A.; Jaimez, E.; Khainakov, S. A.; Garcia, J. R. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **2000**, 787.

² Salah A. A.; Iozwiak, P.; Zaghih, K.; Garbarczyk, I.; Gendron, F.; Mauger, A.; Julien, C. M. A. *Spectrochim. Acta* **65A**, **2006**, 1007.

³ Wurn, C.; Morcrette, M.; Rousse, G.; Dupont, L.; Masquelier, C.
Chem. Mater., Vol. 14, **2002**, 2704.