

Síntese de pirofosfato de lítio e ferro (III) pelo método sol-gel

Lívia Gonçalves Leida Soares¹ (IC), José Márcio Siqueira Júnior^{1,2} (PQ), Francisco M. S. Garrido^{1*} (PQ) *Chico@iq.ufrj.br

¹ 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. ² Instituto de Química- UFF- Departamento de Química Inorgânica, Alameda Barros Terra s/n, CEP 24020-150 Valonguinho, Centro, Niterói, RJ, Brasil.

Palavras Chave: sol-gel, pirofosfato de lítio e ferro (III), baterias de lítio.

Introdução

Baterias de íon-lítio apresentam a maior capacidade de armazenamento de energia e são largamente utilizadas em equipamentos eletrônicos portáteis. Compostos contendo o ânion $P_2O_7^{4-}$, como o $LiFeP_2O_7$, têm sido alvo de grande interesse na fabricação de catodos de baterias de íon-lítio, porque formam redes cristalinas que permitem a mobilidade de cátions, além de serem baratos, seguros, não poluidores, estáveis e não tóxicos.¹

Neste trabalho é analisada a síntese do $LiFeP_2O_7$ por um método sol-gel adaptado da literatura², sendo avaliado o efeito da presença do ácido cítrico que atua como um complexante.

As amostras foram preparadas a partir de soluções de $FeC_2O_4 \cdot 2H_2O$ e carbonato de lítio dissolvido em HNO_3 a 80°C, com ou sem a adição de ácido cítrico 66% (m/m). Estas soluções são adicionadas a uma solução de $NH_4H_2PO_4$ 45% (m/m) e aquecidas até atingirem a consistência de gel. Os produtos são secos em estufa a 60°C durante 40 horas. Os xerogeis formados foram calcinados a temperaturas que variaram entre 400°C e 800°C.

Resultados e Discussão

Os resultados de difração de raios X (DRX) para as amostras aquecidas em 400°C, figuras 1 e 2, indicam que ambos os $LiFeP_2O_7$ obtidos são amorfos. Em 500°C o $LiFeP_2O_7$ sintetizado com citrato, figura 1, apresentou maior cristalinidade do que o obtido sem citrato, figura 2.

Em 800°C os dois compostos apresentam figuras de DRX com o mesmo perfil, sendo que os resultados de refinamento de estrutura por Rietveld foram $a=4.824\text{Å}$; $b=8.077\text{Å}$; $c=6.935\text{Å}$ e $\beta=109.40^\circ$, para o Grupo espacial $P2_1$.

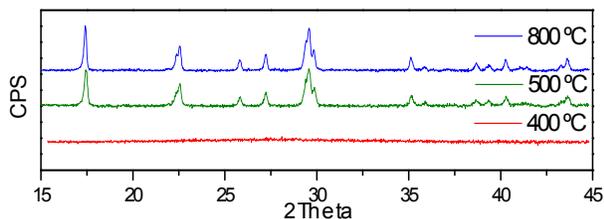


Figura 1. DRX das amostras com ácido cítrico, tratadas em diferentes temperaturas.

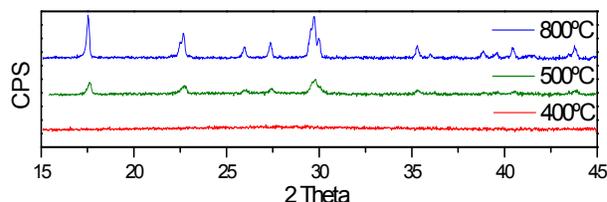


Figura 2. DRX das amostras sem ácido cítrico, tratadas em diferentes temperaturas.

A calcinação a 400°C do $LiFeP_2O_7$ sintetizado com citrato apresenta cor escura, relativa ao depósito de carbono. Já o $LiFeP_2O_7$ sintetizado sem citrato apresenta coloração clara, figura 3.



Figura 3. $LiFeP_2O_7$ sem citrato (PFE400) e $LiFeP_2O_7$ com citrato (PFE400CIT) calcinados à 400°C.

Conclusões

Os resultados obtidos mostram que se pode sintetizar $LiFeP_2O_7$ através do método sol-gel. A presença de citrato induz a formação do $LiFeP_2O_7$ com boa cristalinidade em temperaturas mais baixas.

Assim, o $LiFeP_2O_7$ foi obtido puro por uma rota simples e em temperatura menor que a descrita na literatura³.

Agradecimentos

LDRX-UFF e IMA-UFRJ pelos resultados de DRX.

¹ Salah. A. Ait, Jozwiak. P, Zaghbi. K, Garbarczyk. J, Gendron. F, Mauger. A, Julien. C. M, Spectrochimica Acta Part A, **2006**, 65, 1007.

² Hsu. Kuei-Feng, Tsay. Sun-Yuan, Hwang. Bing-Joe, Journal of Materials Chemistry, **2004**, 14, 2690.

³ Wurm. Calin, Morcrette. Mathieu, Rousse. Gwenaelle, Dupont. Loi"c, Masquelier. Christian, Chem. Mater., **2002**, 14, 2701.