

## Síntese e comportamento eletroquímico de $\text{LiFePO}_4$ -MWCNT como material do cátodo para baterias de íons-lítio

Rodrigo L. Lavall (PQ)<sup>1,2\*</sup>, Stefania Ferrari (PG)<sup>2</sup>, Doretta Capsoni (PQ)<sup>2</sup>, Eliana Quartarone (PQ)<sup>2</sup>, Aldo Magistris (PQ)<sup>2</sup>, Piercarlo Mustarelli (PQ)<sup>2</sup>, Patrizia Canton (PQ)<sup>3</sup>. \*rllavall@yahoo.com.br.

<sup>1</sup>Departamento de Química, Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, MG, Brasil, CEP.: 36570-000.

<sup>2</sup>Dipartimento di Chimica Fisica "M. Rolla", Università degli Studi di Pavia, and IENI-CNR, Pavia, Italy, CEP.: 27100

<sup>3</sup>Dipartimento di Chimica Fisica, Università Ca' Foscari, Venezia, Italy, CEP.: 30170

Palavras Chave:  $\text{LiFePO}_4$ , nanotubos de carbono de paredes múltiplas, bateria de íons-lítio.

### Introdução

Nas baterias recarregáveis de íons-lítio, o material ativo do cátodo é um componente chave, ligado principalmente ao desempenho da bateria. Recentemente, o  $\text{LiFePO}_4$  tem atraído grande atenção devido a uma elevada capacidade específica teórica ( $170\text{mAhg}^{-1}$ ), alta estabilidade, baixo custo e alta compatibilidade com o ambiente. Entretanto, essa capacidade total é difícil de ser atingida, uma vez que a condutividade eletrônica do  $\text{LiFePO}_4$  é muito baixa. Isso acarreta uma perda de capacidade inicial, com a difusão dos íons  $\text{Li}^+$  através da interface  $\text{LiFePO}_4/\text{FePO}_4$  lenta, devido ao seu caráter intrínseco [1]. Pesquisas têm sugerido soluções para este problema. Uma delas é a adição de uma fonte de carbono para aumentar a condutividade eletrônica, com a formação de uma camada condutora em torno das partículas de  $\text{LiFePO}_4$ . De acordo com Chen e Whittingham [2], a adição de nanotubos MWCNT's ao  $\text{LiFePO}_4$  puro aumenta a condutividade eletrônica do produto final. Assim, nesse trabalho, partículas de  $\text{LiFePO}_4$ -MWCNT foram sintetizadas por reação hidrotermal a  $170^\circ\text{C}$  e 5h utilizando uma suspensão de MWCNT em poli(vinilpirrolidona) (PVP) e tratamento térmico subsequente a  $600^\circ\text{C}$  por 5h em atmosfera de  $\text{N}_2$ . Esse material foi caracterizado por análise elementar, difração de raios X de pó, MEV, MET e o desempenho da cela  $\text{Li}/\text{eletrólito}/\text{LiFePO}_4$ -MWCNT/negro de fumo foi avaliado por técnicas eletroquímicas.

### Resultados e Discussão

Os dados de difração de raios X do  $\text{LiFePO}_4$ -MWCNT, antes do tratamento térmico, revelaram um  $\text{LiFePO}_4$  monofásico, com estrutura ortorrômbica de grupo espacial  $\text{Pnma}$  [cartão JCPDS n° 40-1499], sem a presença de impurezas cristalinas (nível de impurezas < 1%), com uma orientação cristalina, revelada pela intensidade do pico em  $22,66^\circ/2\theta$ , relacionada ao plano (020). A amostra obtida após o tratamento térmico possui 1,06% (em massa) de carbono, resultante de resíduo carbonoso do polímero e da presença do MWCNT, o que previne a oxidação do  $\text{Fe}^{2+}$  a  $\text{Fe}^{3+}$  e é a fonte do

33ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química

recobrimento de carbono. No entanto, a orientação do cristal é perdida após o esse tratamento. As imagens de MEV mostram que as partículas de olefina antes do tratamento térmico possuem forma tipo placa, com uma face larga no plano ac paralelo ao plano (020), responsável pela forte intensidade do pico a  $22,66^\circ/2\theta$  e tamanho médio de  $3\ \mu\text{m}$ . Após o tratamento térmico, as partículas se tornaram mais arredondadas e, imagens de TEM de alta resolução mostram a presença de uma camada de carbono amorfo de 2-3 nm, uniformemente distribuída em torno das partículas de  $\text{LiFePO}_4$ . Além disso, essas imagens forneceram algumas evidências de que os MWCNT's podem estar conectando diferentes partículas, com a formação de um caminho eletrônico entre elas. Para as medidas eletroquímicas, dois catodos foram preparados utilizando-se 70% de: i)  $\text{LiFePO}_4$ -MWCNT após o tratamento térmico ou ii) uma amostra de  $\text{LiFePO}_4$  sem os nanotubos, 20% de negro de fumo e 10% de um aglutinante (PVdF). A cela preparada com  $\text{LiFePO}_4$  sem o nanotubo apresentou uma capacidade de  $42\ \text{mAhg}^{-1}$  a C/10 (temperatura ambiente) e uma perda de capacidade intensa após alguns ciclos de carga/descarga. A cela preparada com o  $\text{LiFePO}_4$ -MWCNT possui uma capacidade na descarga de  $133\ \text{mAhg}^{-1}$  a C/10 (temp. ambiente), com perda de cerca de 25% após 45 ciclos.

### Conclusões

Em acordo com a literatura [2], nossos dados demonstram o potencial dos nanotubos de carbono na síntese de  $\text{LiFePO}_4$ . Embora as partículas sejam maiores do que  $1\ \mu\text{m}$ , os MWCNT's contribuíram para o recobrimento de carbono efetivo em torno das mesmas, o que proporcionou um valor de capacidade para a cela eletroquímica próximo ao valor teórico.

### Agradecimentos

Fundação Cariplo/Itália e CAPES/Brasil.

<sup>1</sup> Jin, B.; Gu, H-B.; Zhang, W.; Park, K-H.; Sun, G. *J. Solid State Electrochem.* **2008**, *12*, 1549.

<sup>2</sup> Chen, J.J.; Whittingham, M.S. *Electrochem. Commun.* **2006**, *8*, 855.