

Síntese e Caracterização do espinelio reverso LiCoVO_4

Pedro Henrique G. Souza* (IC); Marcelo M. Marques (PG); Eduardo A. Ponzio (PQ)

Departamento de Físico-Química - IQ - UFF - Cep 24020-150, Niterói, RJ.

*belerius@gmail.com

Palavras Chave: LiCoVO_4 , baterias íon Lítio

Introdução

Atualmente, o LiMn_2O_4 destaca-se como material para catodo de baterias secundárias de íon lítio, sendo este um composto de intercalação de estrutura espinélio normal. Porém, o LiMn_2O_4 apresenta uma marcada desvantagem com respeito a sua ciclabilidade. Vários óxidos de metais de transição com diferentes estruturas cristalinas vêm sendo desenvolvidos para melhorar a performance das baterias. Um tipo alternativo de estrutura proposta para utilização em baterias de íon lítio é a de espinélio reversa XY_2O_4 . Nesta, os cátions bivalentes (X) ocupam metade dos campos octaédricos e tetraédricos, enquanto os cátions trivalentes (Y) ocupam os demais espaços tetraédricos e octaédricos.

O LiCoVO_4 é um óxido de estrutura espinélio reversa, usualmente sintetizado pela calcinação do Li_2CO_3 , Co_3O_4 e do V_2O_5 a uma temperatura de 800°C por 12h. A alta demanda de energia e tempo deste processo gera custos tanto econômicos quanto ambientais. A proposta do presente trabalho é sintetizar o LiCoVO_4 em condições reacionárias mais brandas e com menor custo, partindo de uma reação em meio aquoso com o acréscimo de amido para a redução da temperatura de trabalho, pois o mesmo possui entalpia de combustão em torno de -1300 kJmol^{-1} .

Resultados e Discussão

Para a síntese do LiCoVO_4 foram utilizados os seguintes reagentes: LiNO_3 (0,09g), $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ (0,33g), NH_4VO_3 (0,20g), amido (2,0g) e água deionizada (10,00ml). Primeiramente foi feita uma homogeneização em ponteira ultra-sônica, com amplitude de 50% e pulso de 15s a cada 50s, por 10min, sendo observada a formação de um gel. O material foi secado a 120°C em estufa por 1h. O aquecimento foi realizado em mufla, inicialmente a 300°C por 1h, com subsequente homogeneização, para depois promover uma calcinação a temperatura de 600°C por 5h. A mufla foi finalmente desligada e o produto final deixado para resfriar até temperatura ambiente.

Para confirmar a presença do LiCoVO_4 , uma alíquota do produto de coloração negra foi retirada e submetida a análises de Difratomia de Raios-X (DRX) e Espectroscopia Raman, resultados que

podem ser observados, respectivamente nas figuras 1A e 1B.

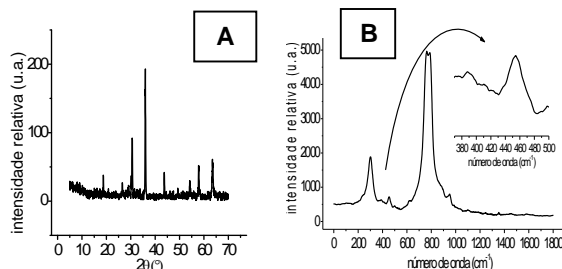


Figura 1. A. DRX LiCoVO_4 . B. Raman LiCoVO_4 .

Analisando a figura 1A, a amostra pode ser indexada como LiCoVO_4 na forma cúbica de face centrada com grupo espacial $\text{Fd}3\text{m}$. Ainda, o pico mais intenso em 2θ igual $36,0^\circ$ coincide com o da literatura¹, enquanto que os picos em $18,0^\circ$ e $30,6^\circ$ indicam a predominância da estrutura de espinélio reverso do LiCoVO_4 ¹.

Em relação a análise Raman, as duas bandas de maior intensidade são em 762cm^{-1} e 791cm^{-1} , correspondentes ao estiramento das ligações V-O do tetraedro VO_4 . Já a banda em 301cm^{-1} é decorrente da vibração angular das ligações V-O, também na formação tetraédrica. Enquanto que as bandas em 455 e 391 cm^{-1} representam respectivamente o estiramento das ligações Li-O-Co e Li-O².

Conclusões

Os resultados das análises DRX e Raman dos produtos obtidos neste trabalho confirmaram que a utilização do amido permite a redução da temperatura da reação. Estas avaliações iniciais positivas apontam para estudos futuros do material. Neste caso, para a caracterização eletroquímica, a fim de avaliar o possível uso do LiCoVO_4 , como catodo de bateria de íon lítio.

Agradecimentos

Ao CNPq pela bolsa concedida e a todos meus companheiros de trabalho.

¹ Chen, W.; Mai, L. Q.; Xu, Q.; Zhu, Q. Y. e Yang, H. P., Materials Science and Engineering **2002**, b100, 221-224.

² Thongtem, t.; Phuruangrat, A. e Thongtem, S., ScienceDirect **2006**, 60, 3776-3781.