

Síntese de $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ pelo método sol-gel assistido por amido.

Fernanda R. R. Caldas¹ (PG), Eduardo Ariel Ponzio¹ (PQ), Marta E. Medeiros² (PQ) e Francisco M. S. Garrido² * (PQ).
*chico@iq.ufrj.br

¹Instituto de Química – UFF, Outeiro de São João Batista s/n, Campus do Valonguinho, CEP: 24.020-150, Centro, Niterói, RJ, Brasil.

²Instituto 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: bateria secundária de íon-lítio, LTO, anodo.

Introdução

Nas últimas décadas, a busca de novas tecnologias alternativas para produção de energia elétrica é cada vez mais emergencial em todo o mundo. Essa motivação é decorrente da preocupação com o meio ambiente e do esgotamento dos recursos não renováveis usados como fonte de energia. Dentro desta perspectiva, vem sendo desenvolvidas inúmeras pesquisas com dispositivos eletroquímicos, destacando-se nesse estudo a bateria de íon-lítio. Este trabalho tem como objetivo sintetizar fases $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, do tipo espinélio, para serem utilizados como anodos para baterias secundárias de íon-lítio.¹

Os materiais $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (LTO) foram sintetizados pelo método sol-gel em presença de amido. Uma solução aquosa de TiCl_4 (0,010 mol/L) foi preparada em banho de gelo, e nessa solução foi adicionado o ácido oxálico, $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$, (razão molar Ti/Ac.Ox.=1:2) sob agitação e a temperatura ambiente.² Posteriormente, foi feito ajuste do pH da solução (pH=2,0) com NH_4OH . Para a obtenção das fases LTO foram adicionadas diferentes quantidades de Li^+ (Li_2CO_3) e de amido solúvel. A síntese com quantidades estequiométricas de Li^+ (razão molar Ti/Li = 1:0,8) e de amido solúvel (razão molar cátions/amido = 1:1), recebeu o código LTO_1. As sínteses LTO_2 e LTO_3 foram realizadas com excesso de Li^+ (razão molar Ti/Li = 1:1,5) e quantidades estequiométrica (razão molar cátions/amido = 1:1) e com excesso de amido solúvel (razão molar cátions/amido = 1:2), respectivamente. As soluções foram aquecidas à $90^\circ\text{C}/2\text{h}$ formando o gel, que foi seco em estufa a $50^\circ\text{C}/12\text{h}$ e pré-calcinadas a $300^\circ\text{C}/2\text{h}$, em presença de ar, formando os xerogéis. Os xerogéis foram calcinados em forno tipo mufla, em presença de ar, nas temperaturas de 500, 700 e 800°C por 4h. As amostras foram caracterizadas por Difração de Raios X (DRX), método do pó e Espectroscopia no Infravermelho (IV).

Resultados e Discussão

Na análise por DRX, observa-se o afinamento dos picos de difração com aumento da temperatura da calcinação, indicando a influência do tratamento térmico na cristalinidade da amostra. Foi verificada a formação de picos referentes à fase anatase (Base de Dados Crystmet - ID 133735) no aquecimento a 300°C . No aquecimento a 500°C observa-se o início da formação da fase LTO (ID 488292) em todas as sínteses. Na Figura 1, na síntese LTO_1 verifica-se picos referentes à fase rútilo do TiO_2 (ID 134635). Comparando as sínteses com excesso de lítio (LTO_2 e LTO_3), observa-se o aparecimento de um pico de baixa intensidade referente ao excesso de Li_2CO_3 , que é solúvel em água. Também pode ser verificado que

adição do amido em excesso na síntese LTO_3 provoca o aparecimento de TiO_2 em duas fases distintas, sendo a anatase predominante. Desta forma, comprova-se que o esse excesso de lítio e a utilização do amido estequiométrico são necessárias para a obtenção da fase pura de LTO. Verificamos que nas amostras tratadas termicamente a 700° e 800°C não houve alteração nos picos de difração, mostrando que a fase com estrutura tipo espinélio (MgAl_2O_4) da LTO é preservada, ocorrendo apenas a diminuição do TiO_2 .

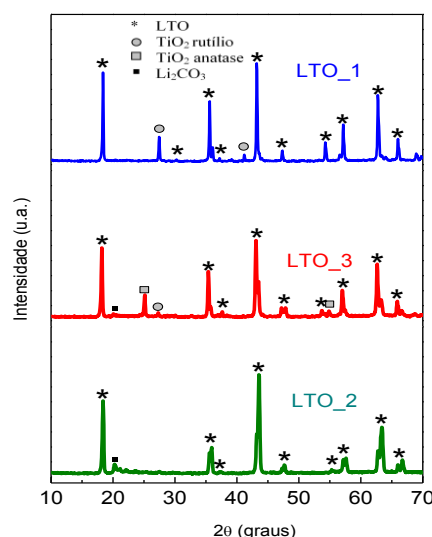


Figura1. Difratogramas das sínteses de LTO a 800°C .

Nos espectros de IV observam-se bandas fortes e largas, entre 3600 e 2500 cm^{-1} , relativas ao estiramento da ligação O–H nas amostras de LTO calcinadas a 300 e a 500°C . Nos espectros de IV identificam-se também bandas correspondentes aos modos de estiramento C–O atribuídas a grupos carbonato, entre 1800 e 1300 cm^{-1} , observa-se a diminuição progressiva dessas bandas com o aumento da temperatura de calcinação, sendo estas de baixa intensidade nas amostras calcinadas a 500°C .

Conclusões

Pelo ajuste da quantidade de amido e da utilização de excesso do sal de lítio é possível a obtenção da fase $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ pura (sem a presença de óxidos de titânio) pelo método sol-gel assistido por amido.

Agradecimentos

IMA/UFRJ, CNPq/CT-Energ, FAPERJ e CAPES.

1. Park, S. D.; Cho, Y. H.; Kim, W. Whoe and Kim; S., *Journal of Solid State Chemistry*, Vol 146, pp. 230-238, 1999.
2. Velde, V. G. M. H.; Harkema, S.; Gellings, P.J., *Inorg. Nucl. Chem. Letters*, Vol. 9, pp.1169- 4173, 1973.