

UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA

Instituto de Química

Programa de Pós-Graduação em Química

Wélique Silva Fagundes

**Síntese e caracterização do composto de $\text{LiFePO}_4/\text{PAni}$ para aplicação
em baterias de íons lítio**

Uberlândia

2015

Wélique Silva Fagundes

Síntese e caracterização do compósito de $\text{LiFePO}_4/\text{PAni}$ para aplicação em baterias de íons lítio

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química do Instituto de Química da Universidade Federal de Uberlândia como requisito para a obtenção do título de mestre em Química.

Orientadora: Prof^a Dra. Sheila Cristina Canobre

Uberlândia

2015

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)
Sistema de Bibliotecas da UFU, MG, Brasil.

F156s
2015 Fagundes, Wélique Silva, 1990-
Síntese e caracterização do compósito de $\text{LiFePO}_4/\text{Pani}$ para aplicação em baterias de íons lítio / Wélique Silva Fagundes. - 2015.
90 f. : il.

Orientadora: Sheila Cristina Canobre.
Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Uberlândia,
Programa de Pós-Graduação em Química.
Inclui bibliografia.

1. Química - Teses. 2. Baterias de lítio - Teses. 3. Polímeros condutores - Teses. I. Canobre, Sheila Cristina. II. Universidade Federal de Uberlândia. Programa de Pós-Graduação em Química. III. Título.

CDU: 54



SERVIÇO PÚBLICO FEDERAL
MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA
INSTITUTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA



Ata da defesa de DISSERTAÇÃO DE MESTRADO junto ao Programa de Pós-Graduação em Química, do Instituto de Química da Universidade Federal de Uberlândia
DEFESA DE DISSERTAÇÃO DE MESTRADO ACADÊMICO, NÚMERO 219/PPQUI.

DATA: 15/07/2015

DISCENTE: Wélique Silva Fagundes

MATRÍCULA: 11322QMI012

TÍTULO DO TRABALHO: Síntese e caracterização do compósito de $\text{LiFePO}_4/\text{PAni}$ para aplicação em baterias de íons de lítio.

ÁREA DE CONCENTRAÇÃO: Química

LINHA DE PESQUISA: Eletroquímica Aplicada

PROJETO DE PESQUISA DE VINCULAÇÃO: Síntese e caracterização do compósito de LiFePO_4 e polímeros condutores para aplicação em baterias de íons de lítio.

Às quatorze horas do dia quinze de julho do ano dois mil e quinze, no Auditório Prof. Manuel Gonzalo Hernández Terrones, Bloco 5I, no Campus Santa Mônica, reuniu-se a Banca Examinadora composta pelos Professores Doutores Sonia Regina Biaggio Rocha, da Universidade Federal de São Carlos, Elaine Kikuti, da Faculdade de Ciências Integradas da UFU e Sheila Cristina Canobre, professor(a) orientador(a) e presidente da mesa. Iniciando os trabalhos, o(a) presidente da mesa apresentou o(a) candidato(a) e a Banca Examinadora, agradeceu a presença do público e discorreu sobre as normas e critérios para a realização desta sessão, baseadas na Norma Interna nº 03/2013/PPQUI. Em seguida, o(a) presidente da mesa concedeu a palavra ao(à) candidato(a) para a exposição do seu trabalho e, em seqüência, aos examinadores, em ordem sucessiva, para arguir o(a) apresentador(a). A duração da apresentação e o tempo de arguição e resposta deram-se conforme as normas do Programa. Ultimada a arguição, desenvolvida dentro dos termos regimentais, a Banca, em sessão secreta, atribuiu os conceitos finais e aprovou o(a) candidato(a). Por sugestão da Banca Examinadora, o título do trabalho será mantido.

Esta defesa de Dissertação de Mestrado Acadêmico é parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Mestre. O competente diploma será expedido após cumprimento do estabelecido nas normas do Programa, legislação e regulamentação internas da UFU. As correções observadas pelos examinadores deverão ser realizadas no prazo máximo de 30 dias. Nada mais havendo a tratar, deu-se por encerrada a sessão às 16 horas e 45 minutos e lavrada a presente ata, que após lida e aprovada, foi assinada pela Banca Examinadora.

Profª Dra. Sonia Regina Biaggio Rocha
UFSCar

Profª Dra. Elaine Kikuti – FACIP/UFU

Orientador(a): Profª Dra. Sheila Cristina Canobre – IQUFU

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus, por me dar saúde para cumprir esta importante etapa de minha vida;

À Professora Dra. Sheila Canobre por me acolher no LAETE, pela orientação, paciência e principalmente pela amizade;

Ao Professor Dr. Fábio Amaral pelas dicas e pela amizade;

Aos amigos do LAETE, Leonardo, Ingrid, Layla, Farlon, Bárbara, Guilherme, Laiane, Camille, Jéssica e Iury;

Ao Laboratório Multiusuário de Microscopia da Faculdade de Engenharia Química da Universidade Federal de Uberlândia;

Ao Instituto de Química da Universidade Federal de Uberlândia (IQ-UFU);

Ao técnico Roni do Laboratório Multiusuário do IQ-UFU;

Agradeço especialmente a **CAPES** pelo auxílio financeiro;

A todos que, direta ou indiretamente, contribuíram para a realização deste trabalho.

Dedico aos meus pais, Omar e Maria Helena, pelo amor, apoio e incentivo.

RESUMO

Neste trabalho sintetizou-se o LiFePO_4 pelo método solvotermal empregando-se um reator para propiciar o estudo da influência da temperatura de síntese do LiFePO_4 nas suas propriedades estruturais e morfológicas. Além disso, associou-se o LiFePO_4 com a polianilina visando a obtenção de um compósito com desempenho eletroquímico superior ao de seus materiais constituintes para aplicação como catodos em baterias de íon de lítio. Os difratogramas de raios X (DRX) dos LiFePO_4 sintetizados a diferentes temperaturas (170 - 200 °C), independente da temperatura empregada, apresentaram picos de difração intensos e definidos, os quais foram indexados à estrutura ortorrômbica. Os voltamogramas cíclicos dos LiFePO_4 sintetizados a temperaturas inferiores a 180 °C não apresentaram eletroatividade. O voltamograma cíclico do LiFePO_4 sintetizado a 200 °C apresentou os processos redox mais bem definidos e no DRX foi o que apresentou uma maior intensificação da razão dos picos de difração 211/111 (1,210), indicando um melhor ordenamento das partículas de LiFePO_4 . A partir dos dados de TGA determinou-se a porcentagem dos materiais no compósito: 35% de LiFePO_4 e 55 % de PANi. Baseado nestas proporções, preparou-se uma mistura física entre os materiais constituintes do compósito para efeito comparativo. Os espectros de infravermelho dos compósitos sintetizados via química e a partir da mistura física mostraram as bandas características do LiFePO_4 e PANi. O voltamograma cíclico do compósito sintetizado via química apresentou um perfil predominantemente faradaico, uma boa reversibilidade redox ($\Delta E_p = 0,20 \text{ V}$) e baixos valores de resistência à transferência de carga ($14 \Omega \text{ cm}^2$). Entretanto, o compósito preparado via mistura física apresentou um perfil predominantemente capacitivo e resistivo, o que inviabiliza a sua aplicação como catodo em baterias secundárias. Desta forma, apenas o compósito de $\text{LiFePO}_4/\text{PANi}$ sintetizado via química foi selecionado para os testes de carga e descarga. Os testes galvanostáticos mostraram que o valor de capacidade específica de descarga do $\text{LiFePO}_4 / \text{PANi}$ foi 149 mA h g^{-1} a C/7 e uma eficiência coulômbica de 97 % após 20 ciclos de carga e descarga, indicando uma boa estabilidade eletroquímica do compósito ao longo da ciclagem. Portanto, a síntese solvotermal do LiFePO_4 , bem como a síntese do compósito de $\text{LiFePO}_4/\text{PANi}$, são abordagens eficientes para se contornar o problema da baixa condutividade eletrônica e iônica do LiFePO_4 .

ABSTRACT

This work aims at the synthesis of the LiFePO_4 by solvothermal method and the study of the influence of the synthesis temperature on the structure and morphology of the LiFePO_4 . In addition, the composite $\text{LiFePO}_4/\text{PAni}$ was prepared by chemical synthesis to promote the intensification of the electrochemical properties for use as cathodes in lithium ion batteries. The X-ray diffraction (XRD) of LiFePO_4 synthesized at different temperatures (170-200 °C), regardless of the temperature employed, presented more intense and defined diffraction peaks, which were indexed to the orthorhombic structure. Cyclic voltammograms of LiFePO_4 synthesized at temperatures below 180 °C showed no electroactivity. The cyclic voltammogram of LiFePO_4 synthesized at 200 °C presented the most well-defined redox and its XRD showed the greater intensification of the ratio of the diffraction peaks 211/111 (1.210), indicating a better planning of the LiFePO_4 particles. The cyclic voltammogram of the composite synthesized chemically showed a profile predominantly faradaic, a good redox reversibility ($\Delta E_p = 0.20$) and low charge transfer resistance values ($14 \Omega \text{ cm}^2$). However, the composite prepared via physical mixture showed a predominantly capacitive and resistive profile, which prevents their application as cathode in secondary batteries. Thus, only the LiFePO_4 / polyaniline composite chemically synthesized was selected for the charge and discharge tests. The galvanostatic tests showed that the specific capacity value obtained for the $\text{LiFePO}_4/\text{polyaniline}$ was 149 mA h g^{-1} at C/7 and a coulombic efficiency of 97 % after 20 cycles, indicating a good electrochemical stability. So the solvothermal synthesis of the LiFePO_4 , as well as the synthesis of the composite $\text{LiFePO}_4/\text{PAni}$ are efficient approaches to circumvent the problem of low electronic and ionic conductivity of the LiFePO_4 .

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 –	Representação esquemática de uma bateria de íon de lítio.....	15
Figura 2 –	Representação esquemática da estrutura cristalina do LiCoO_2	18
Figura 3 –	Representação esquemática da estrutura cristalina do espinélio LiMn_2O_4	20
Figura 4 –	Representação esquemática da estrutura cristalina do LiFePO_4	22
Figura 5 –	Diagrama esquemático mostrando o princípio da teoria de bandas.....	30
Figura 6 –	Representação esquemática das estruturas de bandas.....	31
Figura 7 –	Diagrama das estruturas polarônicas e bipolarônicas do polipirrol e as estruturas de banda para o polímero oxidado.....	32
Figura 8 –	Estrutura da PANi.....	34
Figura 9 –	Estados de oxidação da PANi, ilustrados a partir de um octâmero deste polímero.....	35
Figura 10 –	Mecanismo radicalar de polimerização da anilina.....	37
Figura 11 –	Reação de descarga de um cátodo de polianilina no sistema PANi/ LiClO_4	38
Figura 12 –	Reator empregado na síntese do LiFePO_4 pelo método solvotermal.....	42
Figura 13 –	Aparato experimental para a síntese química dos compósitos condutores e seus materiais constituintes.....	43
Figura 14 –	Ilustração de emissão de raios- X por um átomo ao incidir sobre o mesmo elétron de alta energia.....	48
Figura 15 –	Difratograma de raios X das amostras de LiFePO_4 sintetizadas por co-precipitação (a 500 °C por 2 horas) e pelo método solvotermal (a 200 °C por 10 horas).....	50
Figura 16 –	Difratograma de raios X do LiFePO_4 sintetizado a 170, 180, 190, 200 °C por 10 horas.....	51
Figura 17 –	Micrografias de MEV das amostras de LiFePO_4 sintetizadas a diferentes temperaturas: a) 170 °C, b) 180 °C e c) 190 °C com ampliação de 20000 vezes.....	54
Figura 18 –	Micrografia de MEV do LiFePO_4 sintetizado a 200 °C: a) ampliação de 5000 vezes e b) ampliação de 20000 vezes.....	55

Figura 19 –	Esquema do conjunto de etapas que resulta na medida voltamétrica.....	56
Figura 20 –	(a) Voltamogramas cíclicos das amostras de LiFePO_4 sintetizadas a 170, 180 e 200 °C; (b) Ampliação do voltamograma cíclico do LiFePO_4 sintetizado 170 °C em EC/DMC (1:1 v/v) contendo 1 mol L^{-1} de LiClO_4	57
Figura 21 –	Características de uma curva TG de uma reação de decomposição térmica que ocorre numa única etapa.....	60
Figura 22 –	TGA do compósito de LiFePO_4 / PANi e materiais constituintes em ar sintético.....	62
Figura 23 –	Modos de vibração molecular.....	63
Figura 24 –	Espectros de infravermelho do compósito de LiFePO_4 /PANi e da mistura física.....	64
Figura 25 –	Espectros de infravermelho do compósito de LiFePO_4 /PANi, PANi e LiFePO_4	66
Figura 26 –	Voltamograma do LiFePO_4 /PANi e da mistura física de seus materiais constituintes em eletrólito orgânico EC/DMC (1:1 v/v) contendo 1 mol L^{-1} de LiClO_4 a 0,1 mV s^{-1}	67
Figura 27 –	Voltamograma do LiFePO_4 /PANi e de seus materiais constituintes em eletrólito orgânico EC/DMC (1:1 v/v) contendo 1 mol L^{-1} de LiClO_4 a 0,1 mV s^{-1}	68
Figura 28 –	Diagrama de Nyquist ideal para um polímero eletroativo.....	71
Figura 29 –	Diagrama de Nyquist do LiFePO_4 /PANi (via química) e do LiFePO_4 /PANi (via mistura física), intervalo de frequências investigado, 10^4 a 10^{-1} Hz em potencial de circuito aberto em eletrólito orgânico de EC/DMC contendo 1 mol L^{-1} de LiClO_4	74
Figura 30 –	Diagrama de Nyquist do LiFePO_4 , PANi e do LiFePO_4 /PANi, intervalo de frequências investigado, 10^4 a 10^{-1} Hz a potencial de circuito aberto, em eletrólito orgânico de EC/DMC contendo 1 mol L^{-1} de LiClO_4	75
Figura 31 –	Capacidade específica em função do número de ciclos do compósito de LiFePO_4 /PANi e materiais constituintes (densidade de corrente de 0,1 mA cm^{-2}), em eletrólito orgânico de EC/DMC (1:1 v/v) contendo 1 mol L^{-1} de LiClO_4 vs. Li/Li^+	78
Figura 32 –	Curvas de Potencial vs. Capacidade específica do compósito de LiFePO_4 /PANi e seus materiais constituintes em meio de EC/DMC (1:1 v/v) contendo 1 mol L^{-1} de LiClO_4 vs. Li/Li^+ a 0,1 mA cm^{-2}	79

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 –	Valores de densidade de energia e de capacidade específica teórica dos materiais catódicos.....	16
Tabela 2 –	Energia específica teórica e densidade de energia para o LiFePO_4 e outros materiais catódicos.....	23
Tabela 3 –	Energia específica teórica, densidade de energia e capacidade específica para o LiFePO_4 e outros materiais catódicos.....	24
Tabela 4 –	Valores de capacidade específica para o LiFePO_4 (sintetizado por diferentes métodos) e para compósitos de LiFePO_4 -carbono.....	26
Tabela 5 –	Valores de capacidade específica para o LiFePO_4 sintetizado pelo método solvotermal.....	29
Tabela 6 –	Alguns polímeros condutores e seus tipos de dopagem.....	33
Tabela 7 –	Reagentes utilizados nas sínteses e análises.....	40
Tabela 8 –	Parâmetros de célula unitária calculados para o LiFePO_4	52
Tabela 9 –	Valores de potenciais de oxidação e de redução vs. Li/Li^+ do LiFePO_4 e $\text{LiFePO}_4/\text{PAni}$	69
Tabela 10 –	Parâmetros eletroquímicos dos compósitos condutores e seus materiais constituintes.....	76
Tabela 11 –	Capacidade específica e eficiência coulômbica do compósito $\text{LiFePO}_4/\text{PAni}$ e seus materiais constituintes.....	80

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

C/x	Corrente utilizada para carregar ou descarregar o eletrodo em x horas
CP	Carbonato de propileno
DMC	Dimetilcarbonato
DRX	Difração de raios X
EC	Carbonato de etileno
EG	Etilenoglicol
EIE	Espectroscopia de impedância eletroquímica
FTIR	Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier
IBMP	Índice biológico máximo permitido
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
PAni	Polianilina
Ppi	Polipirrol
PTFE	Politetrafluoretileno
PVDF	Fluoreto de polivinilideno
R_{ct}	Resistência a transferência de carga
R_e	Resistência do eletrólito
TEG	Trietilenogilcol
TTEG	Tetraetilenoglicol
VC	Voltametria cíclica

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	14
1.1	Baterias secundárias de íons lítio.....	14
1.2	Materiais catódicos.....	16
1.3	Óxidos de metais de transição.....	17
1.4	LiFePO₄.....	21
1.4.1	<i>Dopagem do LiFePO₄</i>	25
1.4.2	<i>Revestimento com aditivos condutores</i>.....	25
1.4.3	<i>Métodos de síntese do LiFePO₄</i>.....	27
1.5	Polímeros condutores.....	29
1.5.1	<i>Polianilina</i>	33
1.6	Compósito de LiFePO₄/PAni.....	38
2	OBJETIVOS.....	39
3	PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL.....	40
3.1	Materiais utilizados.....	40
3.2	Síntese do LiFePO₄ pelo método solvotermal e pelo método de co-precipitação...	41
3.3	Síntese química da PAni.....	42
3.4	Síntese do compósito LiFePO₄/PAni.....	43
3.5	Preparação do compósito LiFePO₄/PAni a partir da mistura física entre seus materiais constituintes.....	44
3.6	Preparação do eletrodo do compósito de LiFePO₄/PAni e seus materiais constituintes na forma de filme.....	44
3.7	Caracterização do compósito e de seus materiais constituintes.....	44

3.7.1	<i>Caracterização morfológica do compósito condutor e seus materiais constituintes por microscopia eletrônica por varredura (MEV).....</i>	45
3.7.2	<i>Caracterização estrutural do compósito condutores e seus materiais constituintes por difratometria de raios X (DRX).....</i>	45
3.7.3	<i>Caracterização estrutural do compósito condutor e seus materiais constituintes por infravermelho.....</i>	45
3.7.4	<i>Caracterização térmica do compósito condutor e seus materiais constituintes por análise termogravimétrica (TGA).....</i>	46
3.7.5	<i>Caracterização eletroquímica do compósito e seus materiais constituintes.....</i>	46
3.7.6	<i>Caracterização eletroquímica do compósito e seus materiais constituintes por voltametria cíclica.....</i>	46
3.7.7	<i>Testes de carga e descarga do compósito e seus materiais constituintes por cronopotenciometria.....</i>	46
3.7.8	<i>Caracterização eletroquímica do compósito de $\text{LiFePO}_4/\text{PAni}$ e seus materiais constituintes por espectroscopia de impedância eletroquímica.....</i>	47
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	47
4.1	Caracterização estrutural por DRX.....	47
4.1.1	<i>Difratograma do LiFePO_4 obtido pelo método solvotermal e por co-precipitação.....</i>	49
4.2	Caracterização morfológica por MEV.....	52
4.2.1	<i>Caracterização morfológica do LiFePO_4 por MEV.....</i>	53
4.3	Caracterização eletroquímica por voltametria cíclica.....	55
4.3.1	<i>Voltametria cíclica do LiFePO_4.....</i>	56
4.4	Caracterização térmica por análise termogravimétrica (TGA).....	58
4.4.1	<i>Caracterização térmica do compósito e seus materiais constituintes por análise termogravimétrica (TGA).....</i>	60

4.5	Caracterização estrutural do compósito de $\text{LiFePO}_4/\text{PAni}$ obtido via química e a partir da mistura física por espectroscopia no infravermelho.....	62
4.6	Caracterização eletroquímica do compósito de $\text{LiFePO}_4/\text{PAni}$ e da mistura física por voltametria cíclica.....	66
4.6.1	<i>Caracterização eletroquímica do $\text{LiFePO}_4/\text{PAni}$ sintetizado via química e materiais constituintes por voltametria cíclica</i>	67
4.7	Espectroscopia de impedância eletroquímica.....	69
4.8	Caracterização do compósito de LiFePO_4 e seus materiais constituintes pelos testes de carga e descarga.....	76
5	CONCLUSÃO.....	80
	REFERÊNCIAS.....	82

1 INTRODUÇÃO

1.1 Baterias secundárias de íons lítio

Atualmente, a demanda por fontes de energia que sejam renováveis e ambientalmente limpas tem impulsionado a pesquisa e a utilização de fontes alternativas de energia em detrimento da utilização de combustíveis fósseis. Pode-se citar, por exemplo, a energia solar, eólica, entre outras (LEWIS, NOCERA; 2006).

A maioria destas fontes de energia é de natureza incontrolável e/ou intermitente, portanto, associa-se a estas fontes energéticas um custo relativamente elevado. Dentro deste contexto, as baterias de íons lítio são consideradas como uma das soluções em curto prazo por causa da sua elevada densidade de energia e o mecanismo de reação relativamente simples (XU et al., 2012).

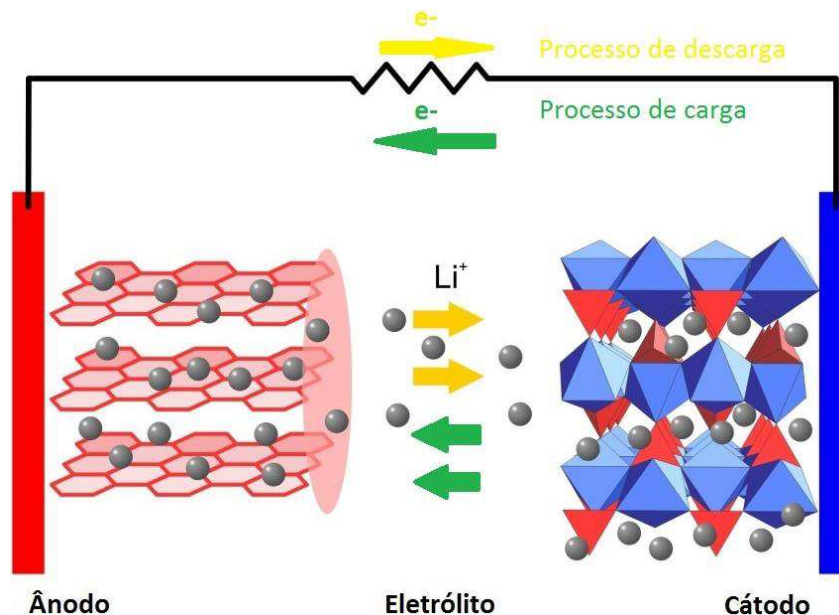
As baterias são dispositivos eletroquímicos que armazenam e convertem a energia oriunda de reações eletroquímicas em energia elétrica. São classificadas em relação ao seu funcionamento, podendo ser de dois tipos: baterias primárias e baterias secundárias. Nas baterias primárias a reação não é reversível, portanto, este tipo de bateria não pode ser recarregado, ou seja, atingindo-se o equilíbrio a bateria é descartada. Nas baterias secundárias, a reação é reversível e, através da utilização de uma fonte externa de energia, reverte-se a reação espontânea e restaura-se a composição inicial dos reagentes (LINARD, 2010).

Dentre os dispositivos secundários de armazenamento de energia, as baterias de íons lítio destacam-se por apresentarem características que incluem: alta voltagem (aproximadamente 3 V), alta densidade de energia (mássica e volumétrica), baixa taxa de auto-descarga (2 a 8 % ao mês) e larga faixa de temperatura de operação (LINDEN e REDDY, 2005). Por apresentarem estas características superiores, as baterias de íons lítio são largamente empregadas em diversos dispositivos eletroportáteis tais como: celulares, “notebooks”, “tablets”, entre outros.

A Figura 1 ilustra o funcionamento de uma bateria de íons lítio. O princípio de funcionamento das baterias de íons lítio é baseado no fenômeno da intercalação iônica, no qual ocorre a difusão dos íons de lítio através da rede cristalina do cátodo e do ânodo nos processos de carga e descarga. No processo de descarga (processo espontâneo) ocorre a oxidação do ânodo e a desintercalação de íons lítio para o eletrólito e a consequente intercalação de íons lítio do eletrólito para o cátodo que,

por sua vez, é reduzido. No processo de carga (processo não espontâneo) ocorre a oxidação do cátodo e a desintercalação de íons lítio para o eletrólito e a intercalação de íons lítio no ânodo que sofre o processo de redução. Como o processo de carga não é espontâneo, é necessário a utilização de uma fonte de energia elétrica externa para sua realização.

Figura 1 – Representação esquemática de uma bateria de íons lítio.



Fonte: www.intechopen.com (Adaptado).

Existem três componentes principais em uma bateria de íons lítio: cátodo, ânodo e eletrólito. Nas baterias comerciais de íons lítio ambos os materiais, catódico e anódico, são materiais de intercalação. Os óxidos de metais de transição (material catódico) e o grafite (material anódico) consistem em uma estrutura que possui sítios que permitem a inserção (ou extração) reversível de íons lítio. A bateria é montada em status "descarregada", ou seja, com o material catódico reduzido. O cátodo e o ânodo são separados pelo separador que consiste em uma membrana micro-porosa que permite a passagem do eletrólito, além de prevenir o curto-circuito entre os dois eletrodos.

Nas baterias de íons lítio atuais, a corrente, a tensão e a capacidade de armazenamento de energia da célula são determinadas principalmente pelo material catódico (XU et al., 2012). Desta forma, o desenvolvimento de novos materiais catódicos torna-se crucial e tem sido objeto de pesquisa nas últimas décadas.

1.2 Materiais catódicos

Desde a década de 80, quando foi demonstrado que o LiCoO_2 poderia ser aplicado como material catódico em baterias recarregáveis de íons lítio (MIZUSHIMA et al., 1980), os óxidos de metais de transição têm sido o principal objeto de pesquisa na área de materiais catódicos para baterias de íons lítio (TARASCON; ARMAND, 2001); (WANG et al., 2014); (XIA et al., 2012). Tais materiais apresentam boa capacidade de armazenamento de carga, alta energia específica e um excelente ciclo de vida (SCHOONMAN, TULLER e KELDER, 1999).

Classificados pela estrutura, os materiais catódicos incluem: compostos lamelares LiMO_2 ($M = \text{Co}, \text{Ni}, \text{Mn}, \text{etc.}$), compostos de espinélio LiM_2O_4 ($M = \text{Mn}, \text{etc.}$) e compostos de olivina LiMPO_4 ($M = \text{Fe}, \text{Mn}, \text{Ni}, \text{Co}, \text{etc.}$).

Alguns critérios são importantes na escolha do material catódico: a densidade de energia, a capacidade específica, o desempenho durante a ciclagem, a segurança e o custo. A densidade de energia é determinada pela capacidade reversível do material e pela voltagem de operação, que são determinadas principalmente pela química intrínseca do material, tal como o par redox e a concentração máxima de íons lítio nos materiais ativos. Os valores de densidade de energia e de capacidade específica teórica de alguns materiais catódicos estão listados na Tabela 1.

Tabela 1- Valores de densidade de energia e de capacidade específica teórica de alguns materiais catódicos.

Material catódico	Capacidade específica teórica (mA h g ⁻¹)	Densidade de energia (W h L ⁻¹)
LiFePO_4	170	2000
LiCoO_2	274	2600
LiMn_2O_4	148	1700

Fonte: XU et al. (2012).

O LiCoO_2 apresenta um valor elevado de densidade de energia, 2600 Wh L⁻¹, além de uma alta capacidade específica de 274 mA h g⁻¹ e energia específica de 510 Wh kg⁻¹. Em virtude da alta

toxicidade do cobalto (IBMP: até 15,0 $\mu\text{g/L}$), diversas pesquisas têm se concentrado na substituição total ou parcial do Co em materiais catódicos por íons de metais de transição menos tóxicos e mais abundantes como o níquel e o manganês (XU et al., 2012).

O LiMn_2O_4 , por sua vez, produz uma alta voltagem de célula (3-4 V vs. Li/Li^+) além de ter menor custo e menor toxicidade quando comparado ao LiCoO_2 . No entanto, em termos de desempenho, o LiMn_2O_4 apresenta menor capacidade específica teórica, 148 mA h g^{-1} , além de menor densidade de energia, 1700 Wh L^{-1} . Desta forma, apesar de ter menor custo e toxicidade quando comparado ao LiCoO_2 , o LiMn_2O_4 possui um desempenho eletroquímico inferior ao desempenho do LiCoO_2 em baterias de íons lítio.

O LiFePO_4 apresenta uma capacidade específica teórica moderada, 170 mA h g^{-1} , quando comparado ao LiCoO_2 , e custo de produção sensivelmente menor, visto que as reservas de minério de ferro são relativamente abundantes. Em relação à segurança, o LiFePO_4 não apresenta o problema de evolução de oxigênio durante as ciclagens, o que é comum no LiCoO_2 e LiMn_2O_4 . Tal vantagem é atribuída à forte ligação covalente entre o fósforo e o oxigênio, que também propicia uma alta estabilidade térmica ao material. Dentre os materiais catódicos citados, o LiFePO_4 apresenta menor toxicidade, que, juntamente com seu baixo custo, viabiliza a sua produção em larga escala (HONG et al., 2009), (JULIEN et al., 2012).

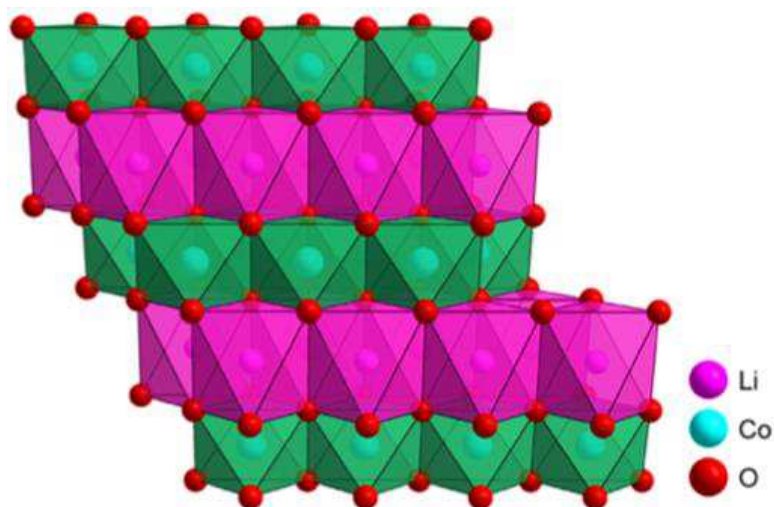
1.3 Óxidos de metais de transição

O LiCoO_2 tem sido usado como material catódico em dispositivos comerciais desde 1990, e ainda é considerado o material com as propriedades eletroquímicas mais favoráveis, apesar do alto custo do cobalto e alta toxicidade (JULIEN, 2003). A rota mais comum para a preparação do LiCoO_2 é a reação em estado sólido, sendo utilizado uma alta temperatura e um longo tempo de tratamento térmico na preparação do LiCoO_2 (900 °C por 48 h). Outros métodos como o processo

sol-gel, reação de formação de complexo, síntese com o *spray drying*¹ e condições hidrotermais² têm sido usados para sintetizar LiCoO_2 . Comparativamente, o processo sol-gel é o mais adequado para a preparação dos óxidos em fase única do que o processo de estado sólido. A reação em estado sólido resulta em óxidos com baixa sinterabilidade, devido à formação de pós altamente aglomerados (formação de partículas secundárias), devido à alta temperatura empregada (600-900°C). Além disso, este método não propicia um bom controle da estequiometria, o que resulta em uma baixa homogeneidade química do óxido sintetizado.

A Figura 2 mostra a representação esquemática da estrutura do LiCoO_2 que é composta por blocos alternados de CoO_2 e lamelas de íons lítio empilhadas. O oxigênio forma uma rede compacta com os cátions localizados em sítios octaédricos (XU et al., 2012).

Figura 2- Representação esquemática da estrutura cristalina do LiCoO_2 .



Fonte: Figura adaptada de ZHANG et al. (2013).

O LiNiO_2 , outro óxido lamelar, também é usado como material catódico em baterias de íons lítio. O LiNiO_2 , que também forma a estrutura similar ao $\alpha\text{-NaFeO}_2$ (estrutura romboédrica com

¹ MASTERS, 1979 define a secagem por atomização (*spray drying*) como a transformação de um produto no estado fluido para o estado sólido em forma de pó, pela dispersão de gotículas do material dentro de uma câmara, que entra em contato com ar aquecido.

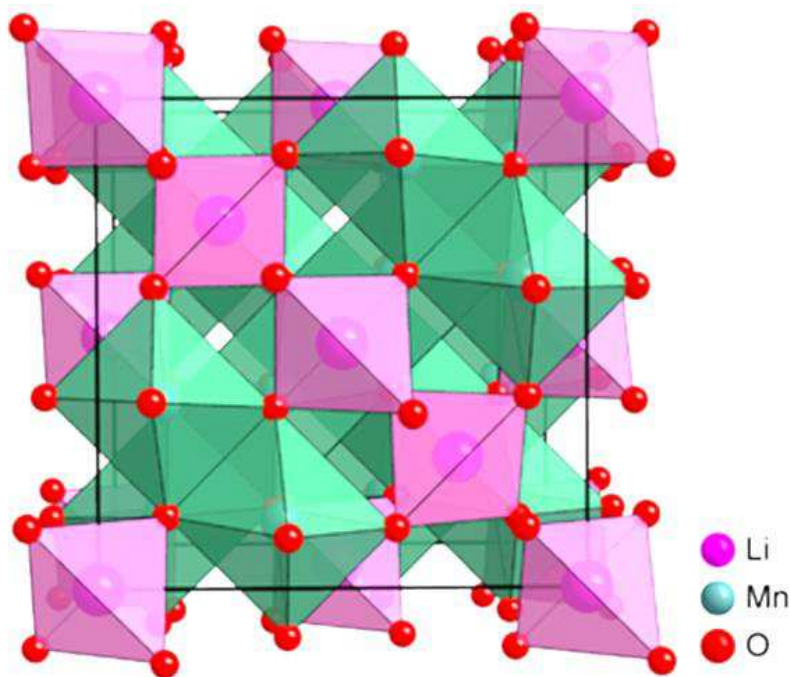
² O termo hidrotermal, usado pela primeira vez pelo geologista britânico Rodderick Murchison, refere-se a uma reação heterogênea em presença de um mineralizador ou de um solvente aquoso de modo a dissolver e recrystalizar materiais que são insolúveis em condições normais de síntese.

grupo espacial R_{3m}), tem menor custo em comparação com LiCoO_2 e possui maior densidade de energia volumétrica e mássica, 3000 Wh L^{-1} e 640 Wh kg^{-1} , respectivamente (YAMADA et al., 2001). No entanto, o LiNiO_2 apresenta menor estabilidade e ordenamento quando comparado ao LiCoO_2 , o que decorre da ocupação parcial dos sítios do níquel pelo íon lítio, o que resulta em uma alta mistura de cátions na estrutura do óxido (ZHANG et al., 2010); (LIU et al., 2007). Devido a este intercâmbio de íons, o LiNiO_2 é obtido praticamente com composição não-estequiométrica, $\text{Li}_{1-y}\text{Ni}_{1+y}\text{O}_2$ (MORALES et al., 1990). A utilização de cobalto e níquel em composições mistas, $\text{LiNi}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_2$, pode contornar o problema dos óxidos LiCoO_2 e LiNiO_2 porque a presença de cobalto estabiliza a estrutura em um arranjo estritamente bidimensional, favorecendo assim a reversibilidade dos processos de intercalação e desintercalação de íons lítio (ROUGIER et al., 1996); (DELMAS e SAADOUNE, 1992); (KANG et al., 2001).

Rougier et al. (1996) relataram que a estabilização do caráter bidimensional da estrutura por substituição dos íons níquel por cobalto no LiNiO_2 está associada a um aumento no desempenho da célula. Pelo fato do valor do raio iônico do Ni^{2+} ($r_{\text{Ni}^{2+}} = 0,69 \text{ \AA}$) ser próximo ao do raio iônico do Li^+ ($r_{\text{Li}^+} = 0,76 \text{ \AA}$), ocorre a mistura de cátions nos sítios interlamelares, o que compromete a difusão de íons lítio. A substituição parcial dos íons níquel por íons cobalto, segundo o autor, facilitaria a difusão de íons lítio.

O LiMn_2O_4 (Figura 3) é um óxido de metal de transição litiado pertencente a classe dos materiais espinélio. Os espinélio são compostos de fórmula geral AB_2O_4 e pertencem ao grupo espacial $Fd3m$. Na estrutura do espinélio $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$, os íons O^{2-} ocupam os sítios 32e do empacotamento cúbico compacto, os íons de manganês (Mn^{3+} e Mn^{4+}) estão localizados nos sítios octaédricos 16d e os íons lítio ocupam sítios tetraédricos 8a (AMARAL, 2005).

Figura 3- Representação esquemática da estrutura cristalina do espinélio LiMn_2O_4 .



Fonte: Figura adaptada de ZHANG et al. (2013).

O LiMn_2O_4 produz uma alta voltagem de célula (3-4 V vs. Li/Li^+), baixo custo e baixa toxicidade. Sabe-se que a estabilidade na ciclagem dos eletrodos de $\text{Li}_{1-y}\text{Mn}_2\text{O}_4$ é maior em 4 V, porém há uma gradual perda de capacidade neste potencial durante a ciclagem. A fadiga do material tem sido atribuída a diversas razões, como por exemplo: dissolução de Mn^{2+} no eletrólito devido à reação de desproporção: $2\text{Mn}^{3+} \rightarrow \text{Mn}^{4+} + \text{Mn}^{2+}$, formação de LiMn_2O_4 na forma tetragonal em uma alta proporção, a não homogeneidade da estrutura espinélio e ao efeito Jahn - Teller³ (AURBACH et al., 1999); (SHIN e MANTHIRAM, 2004). Dentre estas razões, pesquisadores apontam o declínio da capacidade devido à formação de duas fases, LiMn_2O_4 e $\text{Li}_2\text{Mn}_2\text{O}_4$, na reação de intercalação/desintercalação do espinélio. Portanto, o sistema Li-Mn-O é muito complicado e suas propriedades eletroquímicas têm uma alta dependência com as condições de síntese do material e a composição (como a razão Li-Mn-O).

³O *efeito Jahn-Teller* é caracterizado pela deformação espontânea da geometria quando estados orbitais degenerados de moléculas não lineares se subdividem de forma a reduzir a energia do sistema. O efeito foi previsto pela primeira vez em 1937 por Hermann Arthur Jahn e Edward Teller.

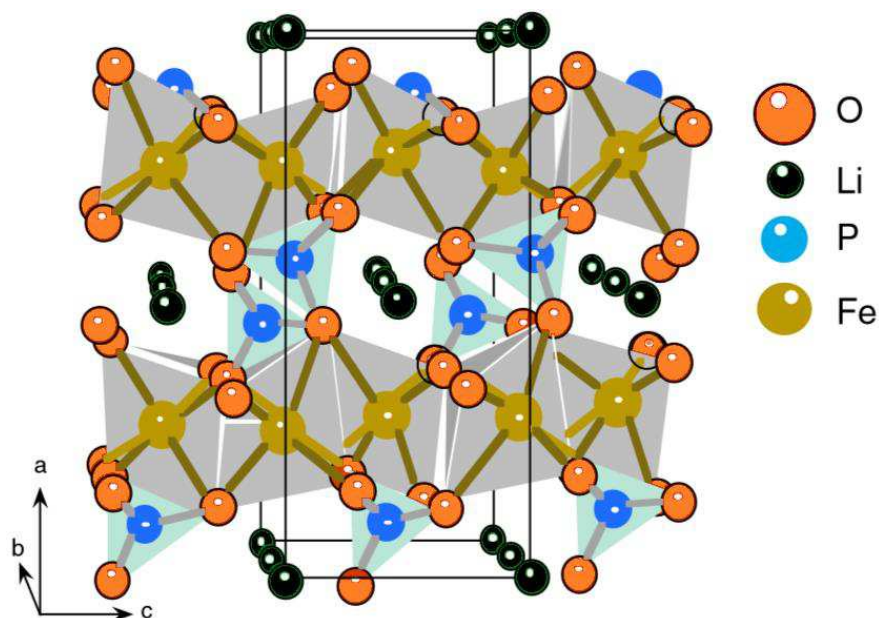
Sanchez e Tirado (1997) reportaram uma nova substituição, uma fase espinélio do tipo $\text{Li}_2\text{O}_{1-y}\text{Mn}_y\text{O}_2$ ($y = 4$), com uma janela de potencial reversível de 2,3 a 3,3 V. A capacidade para os primeiros cinco ciclos foi de 165 mA h g⁻¹. No entanto, ocorreu um declínio abrupto após os cinco primeiros ciclos, atingindo 110 mA h g⁻¹ após 100 ciclos e 85 mA h g⁻¹ após 200 ciclos.

Mesmo tendo em vista os problemas citados, a fase espinélio do LiMn_2O_4 tem sido extensivamente estudada para substituir o LiCoO_2 nos cátodos de baterias de íons lítio devido ao alto custo do cobalto. A substituição do LiCoO_2 por LiMn_2O_4 em baterias comerciais de íons lítio, no entanto, não tem tido um grande êxito, devido à baixa capacidade específica (em torno de 148 mA h g⁻¹) e a grande perda de capacidade durante as ciclagens. A grande perda de capacidade do material está associada à uma distorção da simetria cúbica no espinélio LiMn_2O_4 para uma simetria tetragonal no $\text{Li}_2\text{Mn}_2\text{O}_4$ (SUN et al., 2000).

1.4 LiFePO_4

O LiMPO_4 ($M = \text{Fe}, \text{Mn}, \text{etc.}$) é um produto natural conhecido pelo nome de “Trifilita”. Yakubovich, Simonov e Belov (1977) fizeram a primeira caracterização cristalográfica em uma amostra proveniente de Palermo Mine, New Hampshire, EUA (PROSINI, 2011). A trifilita sintética LiFePO_4 pertence à família olivina de ortofosfatos de lítio. O LiFePO_4 apresenta uma estrutura ortorrômbica com grupo espacial $Pnma$, conforme mostrado na Figura 4.

Figura 4- Representação esquemática da estrutura cristalina do LiFePO_4 .



Fonte: Adaptado de Zaghbi, Mauger e Julien (2012)

Na estrutura olivina é possível observar dois sítios de coordenação octaédrica (Figura 4). O ferro está localizado em sítios octaédricos, estes, por sua vez, separados por meio de pontes de PO_4 através de ligações covalentes. Os íons lítio ocupam sítios octaédricos adjacentes ao longo do eixo c do plano a - c . A aresta compartilhada do octaedro LiO_6 se alinha ao longo do eixo b $[010]$ e forma um canal de difusão contínuo ao longo desta direção. A extremidade dos octaedros FeO_6 é levemente distorcida por causa do compartilhamento da extremidade com os tetraedros PO_4 . Os tetraedros PO_4 se interpõem entre planos vizinhos de octaedros LiO_6 e FeO_6 alternados. O tetraedro PO_4 provoca distorção do octaedro FeO_6 e, além disso, aumenta o comprimento médio da ligação de Fe-O , devido ao forte efeito indutivo do P^{5+} (ROUSSE et al., 2003). O aumento do comprimento da ligação Fe-O e a inserção de grupos PO_4 diminuem a densidade do material quando comparado aos óxidos de ferro litiados (LI; ZHANG; YANG, 2009).

O lítio pode ser quimicamente extraído do LiFePO_4 deixando assim uma nova fase, fosfato de ferro (FePO_4), com o mesmo grupo espacial ($Pnma$) do LiFePO_4 (PROSINI, 2011). Durante a extração do lítio, a estrutura da olivina é mantida e apresenta pequenos deslocamentos. Os parâmetros cristalográficos para o LiFePO_4 e o FePO_4 são apresentados na Tabela 2 (ZHANG, 2011). A extração de lítio leva a uma contração dos parâmetros a e b e um pequeno aumento do

parâmetro c , enquanto o volume da célula diminui em cerca de 6,8% e a densidade aumenta em cerca de 2,59%. Os parâmetros a , b e c correspondem aos eixos da célula unitária, enquanto que o volume da célula unitária é dado pela multiplicação destes parâmetros $V = abc$, considerando-se o sistema ortorrômbico.

Tabela 2- Parâmetros de célula unitária do LiFePO_4 e do FePO_4 .

Material	a (Å)	b (Å)	c (Å)	V (Å³)
LiFePO_4	10,33	6,01	4,69	291,2
FePO_4	9,81	5,79	4,78	271,5

Fonte: Zhang (2011).

No trabalho pioneiro de Padhi, Nanjundaswamy e Goodenough (1997) foi mostrado que o lítio pode ser extraído eletroquimicamente a partir de LiFePO_4 e inserido no FePO_4 em um potencial de 3,5 V versus Li/Li^+ . O processo de inserção e extração de íons lítio na estrutura do LiFePO_4 pode ser descrito genericamente como:



O LiFePO_4 pode ser considerado um condutor misto, eletrônico e iônico, com um *band gap* de 0,3 eV. O LiFePO_4 possui uma capacidade específica teórica de 170 mA h g⁻¹, densidade de energia 2000 Wh L⁻¹ e energia específica de 578 Wh kg⁻¹ (Tabela 3) (PROSINI, 2011).

Tabela 3- Energia específica teórica, densidade de energia e capacidade específica para o LiFePO_4 e outros materiais catódicos.

Material catódico	Energia específica (Wh kg⁻¹)	Densidade de energia (Wh L⁻¹)	Capacidade específica (mA h g⁻¹)
LiFePO_4	578	2000	170
LiCoO_2	510	2600	274
LiNiO_2	640	3000	274
LiMn_2O_4	420	1700	148

Fonte: Prosini (2011).

A Tabela 3 mostra os valores de energia específica e densidade de energia de alguns materiais usados como cátodo em baterias de íons lítio. O LiFePO_4 tem uma energia específica prática próxima ao seu valor teórico, 578 Wh kg⁻¹. O valor de energia específica do LiFePO_4 é bem próximo do valor de energia específica do LiNiO_2 e maior do que o valor dos demais materiais. No entanto, em função da baixa densidade, 3,6 g cm⁻³, o material apresenta um baixo valor de densidade de energia quando comparado aos valores de densidade do LiCoO_2 e LiNiO_2 , 5,1 e 4,8 g cm⁻³, respectivamente.

Apesar destas características superiores, o LiFePO_4 possui baixa condutividade iônica e eletrônica à temperatura ambiente, cerca de 10⁻⁵ S cm⁻¹ e 10⁻¹⁰ S cm⁻¹, respectivamente (ANDERSSON et al., 2000); (PADHI, NANJUNDASWAMY e GOODENOUGH, 1997); (TAKAHASHI et al., 2001). A baixa condutividade está associada à alta valência do fósforo, P⁵⁺, no tetraedro de PO₄, pois diminui a densidade eletrônica sobre o O²⁻, e, por consequência, o caráter covalente da ligação Fe-O é reduzido. A redução do caráter covalente da ligação Fe-O resulta em uma barreira de energia mais elevada para o transporte eletrônico (MURALIGANTH; MANTHIRAM, 2010).

Diversas metodologias têm sido empregadas a fim de superar as limitações intrínsecas do LiFePO_4 , entre as principais pode-se citar: revestimento com agentes condutores e dopagem aniônica e catiônica (PROSINI, 2011), (ZAGHIB, MAUGER e JULIEN, 2012).

1.4.1 Dopagem do LiFePO₄

A dopagem tem sido reportada como um método efetivo para melhorar a ciclabilidade do LiFePO₄. A dopagem iônica dos sítios catiônicos do Li⁺ e Fe²⁺, bem como do sítio aniônico do O²⁻ melhora significativamente a condutividade eletrônica intrínseca do LiFePO₄ (XU; CHEN, 2010).

Os dopantes incluem íons como Zr⁴⁺, Cr³⁺, Co²⁺, etc (dopagem catiônica) e íons Cl⁻ e F⁻ (dopagem aniônica). No trabalho pioneiro de Chiang, Chung e Bloking (2002), foi mostrado que a condutividade eletrônica do LiFePO₄ aumentou em oito ordens de magnitude a partir da dopagem com cátions polivalentes (Mg²⁺, Ti⁴⁺, Nb⁵⁺, Zr⁴⁺). A dopagem do LiFePO₄ foi feita através da adição de pequenas quantidades dos sais dos metais Mg²⁺, Ti⁴⁺, Nb⁵⁺, Zr⁴⁺ em uma reação de estado sólido. O aumento da condutividade foi explicado como a estabilização das vacâncias do Li⁺ pelo cátion dopante nos sítios do Li⁺. Esse mecanismo permite compensação de carga nos sítios de Li⁺ por Fe³⁺ e a coexistência de Fe³⁺ / Fe²⁺ na fase LiFePO₄. Yiming et al. (2015) reportaram a obtenção do LiFePO₄ dopado com íons zinco através de tratamento térmico em atmosfera redutora com performance eletroquímica superior quando comparada ao LiFePO₄ não-dopado. Segundo os autores, as capacidades de descarga específica do LiFePO₄ dopado com zinco e do LiFePO₄ não-dopado foram de 120 mA h g⁻¹ e 100 mA h g⁻¹ a C/10 após 60 ciclos de carga e descarga.

Zhao et al. (2012) reportaram a obtenção do LiFe_{3/4}Co_{1/4}PO₄/C pelo método hidrotermal com alto valor de capacidade específica de descarga (170 mA h g⁻¹). A dopagem foi realizada a partir da adição de pequena quantidade de sal de cobalto. A capacidade de descarga do LiFePO₄ não-dopado foi de 150 mA h g⁻¹ sob a mesma taxa de descarga (C/10).

1.4.2 Revestimento com aditivos condutores

O revestimento com agentes condutores tem sido extensivamente empregado para aumentar a condutividade eletrônica do LiFePO₄ e, por consequência, melhorar seu desempenho eletroquímico. Existe uma gama de agentes condutores, tais como: condutores inorgânicos como metais, óxidos condutores (RuO₂, etc.), além de condutores orgânicos (materiais carbonáceos e polímeros condutores). Os agentes inorgânicos, apesar de altamente condutores, são difíceis de aplicar como revestimento pois agregam um elevado peso ao material (BO, 2014), sendo que a

grande maioria dos revestimentos citados na literatura empregam matérias carbonáceas (MIAO et al., 2014); (LI et al., 2013); (HONG et al., 2012). O carbono condutor é facilmente disponível na forma de pó (carbono black, acetileno black), micro fibras (nanotubo de carbono) ou filme (grafeno). Além de contribuir para o aumento da condutividade eletrônica do LiFePO_4 , os materiais carbonáceos apresentam vantagens a citar: boa estabilidade eletroquímica e flexibilidade em relação à concepção de eletrodos compósitos (material ativo-carbono). Desta forma, um revestimento de qualidade pode minimizar questões relacionadas à baixa condutividade do LiFePO_4 (BO, 2014).

Diversos autores relatam a intensificação das propriedades eletroquímicas do LiFePO_4 a partir da adição de pequenas quantidades de carbono, este por sua vez, pode ser oriundo de diversas fontes. A Tabela 4 apresenta diversos valores de capacidade específica obtidos para o LiFePO_4 e para os compósitos de LiFePO_4 -materiais de carbono relatados na literatura.

Tabela 4- Valores de capacidade específica para o LiFePO_4 (sintetizado por diferentes métodos) e para compósitos de LiFePO_4 -carbono.

Material	Método de síntese	Nº de ciclos	Capacidade específica (mA h g⁻¹)	Referência
LiFePO_4	Hidrotermal	40	130	MIAO et al., 2014
LiFePO_4/C	Sol-gel	40	150	MIAO et al., 2014
LiFePO_4	Solvotermal	70	90	PRANEETHA e MURUGAN, 2013
$\text{LiFePO}_4/\text{grafeno}$	Solvotermal	70	164	PRANEETHA e MURUGAN, 2013
LiFePO_4	Co-precipitação	100	105	WANG et al., 2013
LiFePO_4/C	Co-precipitação	100	135	WANG et al., 2013
LiFePO_4	Hidrotermal	50	29,5	LIANG et al., 2013
$\text{LiFePO}_4/\text{Ppi}$	Hidrotermal	50	153	LIANG et al., 2013

Fonte: O autor.

Independentemente do método de síntese, observa-se um incremento nos valores de capacidade específica dos compósitos de $\text{LiFePO}_4\text{-C}$ em relação aos valores de capacidade específica do LiFePO_4 puro, o que mostra que o revestimento com aditivos condutores é uma abordagem eficiente para aumentar o desempenho eletroquímico do LiFePO_4 , pois o carbono é capaz de aumentar a condutividade eletrônica entre as partículas do LiFePO_4 (CHEN e DAHN, 2002). Observa-se que o valor de capacidade específica do LiFePO_4 reportado por Miao et al. (2014) é consideravelmente alto, e segundo o autor, pode ser atribuído à alta cristalinidade do material obtido. Os compósitos de $\text{LiFePO}_4/\text{Ppi}$ e $\text{LiFePO}_4/\text{grafeno}$ apresentam os maiores valores de capacidade específica devido ao aumento da condutividade do polipirrol carbonizado em comparação com o polipirrol não calcinado ($\text{LiFePO}_4/\text{Ppi}$) e à boa condutividade do grafeno ($\text{LiFePO}_4/\text{grafeno}$), 10^3 S m^{-1} .

1.4.3 Métodos de síntese do LiFePO_4

Apesar das abordagens citadas anteriormente para melhorar o desempenho eletroquímico do LiFePO_4 , contudo, tem havido pouca inovação em relação às rotas de síntese do LiFePO_4 . O método mais comum e tradicional para preparar LiFePO_4 ainda é a síntese por reação em estado sólido. Esta abordagem, apesar de amplamente utilizada, necessita de moagem e subsequente tratamento térmico, geralmente a $400\text{-}700^\circ\text{C}$ sob atmosfera de Ar / H_2 para a formação do LiFePO_4 cristalino, o que, inevitavelmente, provoca o consumo elevado de energia, além da formação de partículas com grandes dimensões e desempenho eletroquímico relativamente baixo. Além da reação em estado sólido convencional, o LiFePO_4 tem sido sintetizado por reação em estado sólido assistida por micro-ondas, que permite uma redução significativa do tempo de síntese em relação ao método tradicional e, por consequência, um menor gasto energético (NAIK et al., 2014)

Além deste método, o método sol-gel e o método hidrotermal são também amplamente utilizados. Embora o método sol-gel produza géis precursores, nos quais vários reagentes são misturados de forma homogênea ao nível molecular, resultando em um bom controle do tamanho de partícula, ainda exige um tratamento térmico subsequente para a obtenção do LiFePO_4 .

O método hidrotermal foi relatado para a síntese de LiFePO_4 cristalino a uma temperatura menor em relação aos métodos citados anteriormente. No entanto, é necessário a utilização de

agentes redutores adicionais e atmosfera de gás inerte, visando minimizar a oxidação de Fe^{2+} à Fe^{3+} devido à sua elevada reatividade em solução aquosa (ELLIS et al., 2007); (DOKKO et al., 2007).

Portanto, torna-se crucial buscar uma rota eficiente, simples e economicamente viável para a obtenção do LiFePO_4 com as propriedades adequadas para aplicação em dispositivos de armazenamento de energia.

O método solvothermal tem sido empregado como uma rota alternativa para a síntese do LiFePO_4 empregando temperaturas relativamente menores quando comparado aos métodos tradicionais de síntese (FEY et al., 2011). No método solvothermal utiliza-se solventes orgânicos sob pressões relativamente elevadas, sendo que o solvente desempenha um papel importante nas propriedades morfológicas do LiFePO_4 (LIM et al., 2011). Os polióis são comumente utilizados como solventes, pois, em função de sua alta viscosidade, podem diminuir a taxa de difusão iônica prevenindo a aglomeração de partículas e garantindo um bom controle morfológico. Além disso, atuam como agentes redutores, prevenindo assim a oxidação do Fe^{2+} a Fe^{3+} (LI et al., 2011). Diversos solventes orgânicos são empregados, tais como: tetraetilenoglicol (TTEG) (MURALIGANTH, MANTHIRAM; 2010), etilenoglicol (EG) (LI et al., 2011), trietilenoglicol (TEG) (LIM et al., 2011), entre outros.

O método solvothermal é extremamente vantajoso em relação aos demais métodos utilizados para obtenção do LiFePO_4 , pois permite a obtenção de nanopartículas com elevada cristalinidade a uma temperatura relativamente baixa por causa da alta pressão. Autores relatam a obtenção de nano e micropartículas de LiFePO_4 empregando-se o método solvothermal. Os dados de capacidade de descarga específica são mostrados na Tabela 5.

Tabela 5- Valores de capacidade específica para o LiFePO_4 sintetizado pelo método solvotermal.

Material	Método de síntese	Nº de ciclos	Capacidade específica (mA h g⁻¹)	Taxa de descarga	Referência
Nanoplacas de LiFePO_4	Solvotermal	60	130	5C	LI et al., 2011
Microesferas de LiFePO_4	Solvotermal	2000	158	C/10	CHUNG et al., 2013
LiFePO_4 (formato de diamante)	Solvotermal	40	70	1C	ZHU et al., 2013
LiFePO_4/C (formato de halteres)	Solvotermal	10	145	C/30	YANG et al., 2009

Fonte: O autor.

A partir dos dados da Tabela 5 pode-se observar que o método solvotermal apresenta uma grande versatilidade em relação à morfologia obtida para o LiFePO_4 . Além disso, autores obtiveram valores de capacidade específica para o LiFePO_4 próximos ao do valor teórico (170 mA h g^{-1}), 130 mA h g^{-1} (CHUNG et al., 2013) e 145 mA h g^{-1} (YANG et al., 2009), o que ressalta que o método solvotermal é um método atrativo para síntese do LiFePO_4 , pois é economicamente viável e permite o controle de propriedades como o tamanho e a morfologia do LiFePO_4 . Estas têm influência direta no desempenho eletroquímico do LiFePO_4 , pois tamanhos de partículas menores favorecem a difusão de íons lítio no material.

1.5 Polímeros condutores

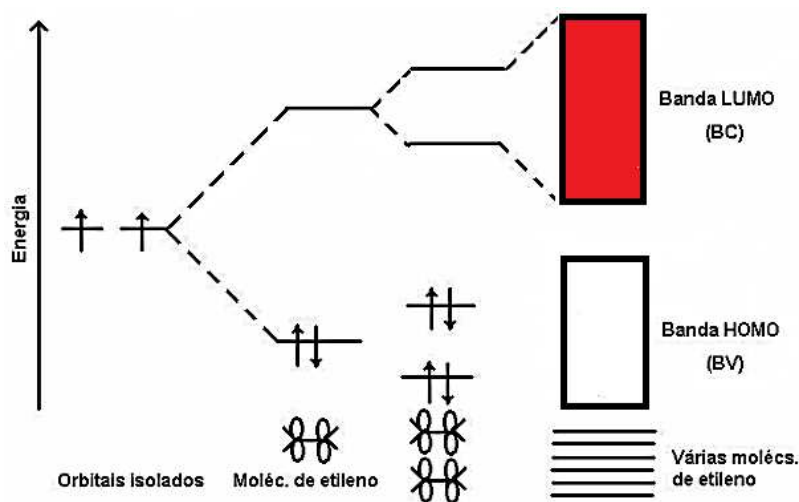
Os polímeros condutores pertencem à classe dos polímeros conjugados. Denominam-se cadeias conjugadas devido ao fato de apresentarem uma sequência de ligações simples e duplas alternadas.

A inserção de agentes oxidantes ou redutores na matriz polimérica é conhecida como dopagem, terminologia usada oriunda dos semicondutores inorgânicos.

Os orbitais π presentes nos polímeros condutores podem receber elétrons (redução) ou doar elétrons (oxidação) formando um cátion radicalar. A dopagem é reversível, e, desta forma, a cadeia polimérica não é alterada de maneira permanente neste processo. Na dopagem tipo *p* ocorre uma oxidação parcial das ligações π do polímero, enquanto que na dopagem tipo *n* ocorre uma redução parcial das ligações. Estes processos resultam em cargas deslocalizadas ao longo da cadeia polimérica e são neutralizadas através da entrada e saída de cátions ou ânions.

Para que um polímero seja condutor, deve apresentar anéis aromáticos ou instaurações alifáticas conjugadas, possuindo um sistema π conjugado de longo alcance em que os elétrons π se movimentam ao longo do sistema, podendo ser adicionados e/ou removidos de modo a formar um íon polimérico, sem a destruição das ligações σ , necessárias para a manutenção da estabilidade da macromolécula (MATTOSO, 1993). A condutividade dos polímeros condutores pode ser explicada através da teoria das bandas. Os níveis eletrônicos ocupados mais altos, HOMO (*highest occupied molecular orbital*), constituem a Banda de Valência (BV) e os níveis de energia desocupados mais baixos, LUMO (*lowest unoccupied molecular orbital*), constituem a Banda de Condução (BC), conforme ilustrado na Figura 5.

Figura 5 – Diagrama esquemático mostrando o princípio da teoria de bandas.

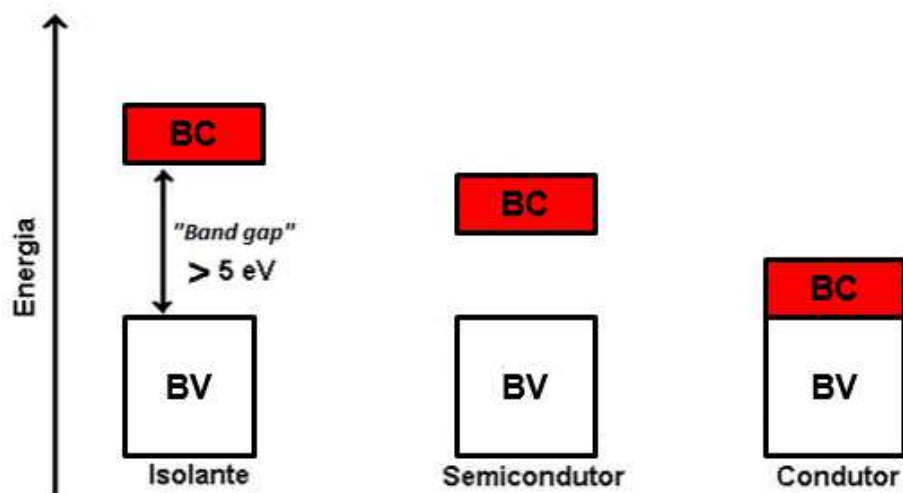


Fonte: Adaptado de Bredas e Street (1985).

Estes níveis estão separados por uma faixa energética proibida denominada “*band-gap*”, conforme a Figura 6. O comportamento apresentado pelos polímeros de cadeias poliheterocíclicas

e poliaromáticas indica que os estados fundamentais são degenerados e o mecanismo mais aceito considera que a condução ocorre via “polarons” e “bipolarons” (AMINOFF; BROMMÉ, 1930). No caso do pirrol, por exemplo, através da dopagem tipo *p*, ocorre a remoção inicial de um elétron da cadeia polimérica, o que leva à formação de um estado eletrônico denominado “polaron”. A formação do “polaron” também pode ser interpretada como uma redistribuição dos elétrons π . Além disso, a formação do “polaron” está associada a uma distorção da cadeia polimérica, que passa da forma aromática para quinoide, e à presença de estados eletrônicos localizados na região de energia no meio do “*band-gap*”.

Figura 6 – Representação esquemática das estruturas de bandas.

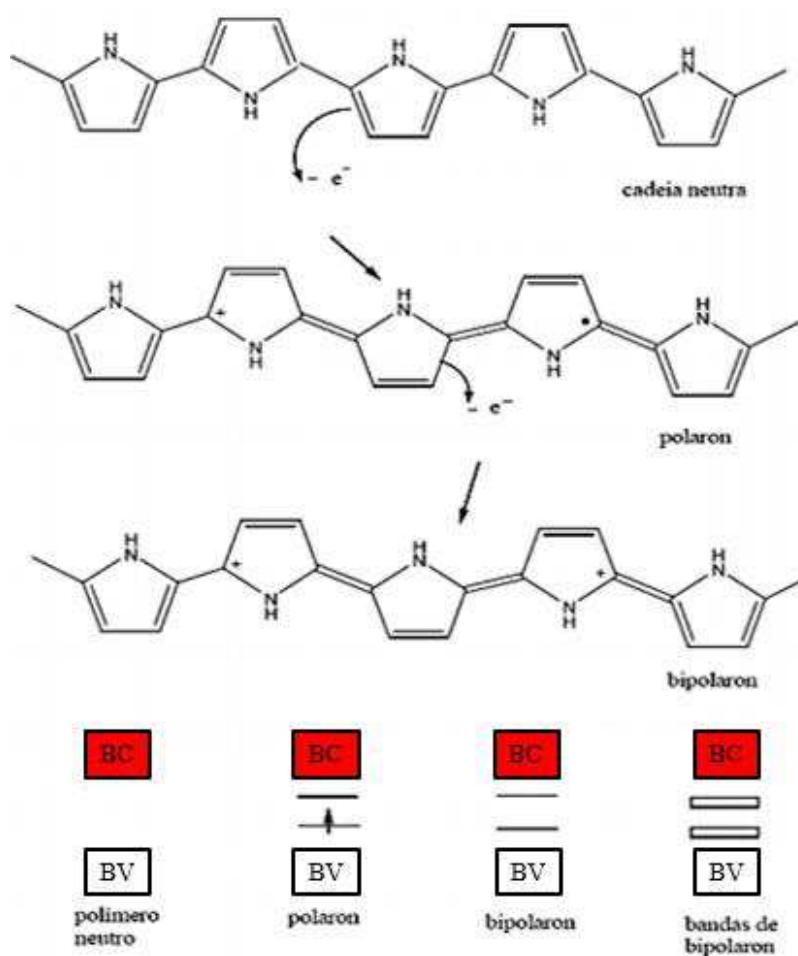


Fonte: Adaptado de Bredas e Street (1985).

A estrutura quinoide apresenta uma menor energia de ionização e maior afinidade eletrônica que a forma aromática. O “pólaron” é quimicamente definido como um íon radical de $\text{spin} = \frac{1}{2}$. Associa-se a formação do pólaron a uma oxidação da cadeia polimérica da forma aromática para semi-quinóide, com a remoção inicial de apenas um elétron da cadeia polimérica. Desta forma, o pólaron é associado a íons radicais ($\text{spin} = \frac{1}{2}$) contendo estados eletrônicos localizados na banda proibida. A remoção de um segundo elétron do polímero já oxidado, uma estrutura contendo dois pólarons independentes pode vir a ocorrer; no entanto, se esse elétron removido for justamente o elétron desemparelhado do primeiro pólaron tem-se a formação de um bipólaron (MELO, 1987).

Assim, os bipólarons transportam a carga movendo-se ao longo da cadeia polimérica ou por saltos entre as cadeias, conforme ilustra a Figura 7, ou seja, à medida que a concentração de “polarons” aumenta, eles tendem a se aniquilar por recombinação, estabilizando a estrutura e formando o “bipolaron”. O “bipolaron” é definido como um par de cargas iguais, dicátions diamagnéticos com $\text{spin} = 0$.

Figura 7- Diagrama das estruturas polarônicas e bipolarônicas do polipirrol e as estruturas de banda para o polímero oxidado.



Fonte: Adaptado de Bredas e Street (1985).

A dopagem é a principal característica que difere os polímeros condutores dos polímeros tradicionais. Os métodos clássicos de dopagem de polímeros envolvem a oxidação química parcial

ou eletroquímica (dopagem tipo *p*, em analogia aos semicondutores) ou (eletroquímica dopagem tipo *n*) da cadeia principal do polímero (Tabela 6) (ZOPPI; PAOLI, 1999).

Tabela 6 – Alguns polímeros condutores e seus tipos de dopagem.

Polímero Conductor	Tipo de dopagem
Poliacetileno (PA)	<i>n, p</i>
Poliparafenileno (PPP)	<i>n, p</i>
Poliparavinileno (PPV)	<i>p</i>
Polipirrol (Ppi)	<i>p</i>
Politiofeno (PT)	<i>p</i>
Polianilina (PAni)	<i>p</i>

Fonte: ZOPPI; PAOLI, 1999.

O polímero condutor adquire uma alta condutividade eletrônica, semelhante à condutividade eletrônica dos metais, após a dopagem, como no caso do poliacetileno (10^3 - 10^6 S cm⁻¹). No entanto, o poliacetileno apresenta baixa solubilidade, infusibilidade, e baixa processabilidade. Em virtude desses empecilhos apresentados pelo poliacetileno, outros polímeros condutores como a polianilina e o polipirrol começaram a ser estudados.

Os polímeros condutores começaram a ser estudados na década de 70 quando, em 1971, foram produzidos filmes finos do polímero poliacetileno $-(CH)-$, com aparência metálica (SHIRAKAWA et al., 1997).

1.5.1 Polianilina

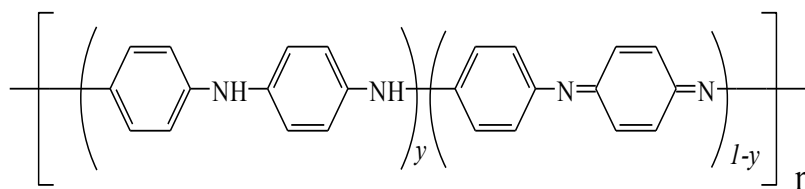
A polianilina (PAni) é um polímero condutor extensivamente estudado em virtude de suas características que incluem facilidade de síntese, alta estabilidade química e térmica.

O método de dopagem da polianilina é conhecido a partir da síntese química através de dopagem por protonação, que consiste na adição de ácido ao polímero para torná-lo condutor, onde o número de elétrons permanece inalterado e o número de prótons é variável.

A polianilina foi sintetizada pela primeira vez em 1835 a partir da oxidação química de uma amina aromática, sendo chamada de “anilina negra” (LETHEBY, 1862), (GREEN; WOO, 1912).

No entanto, apenas na década de 80, após a descoberta dos polímeros condutores, o mecanismo de reação e a estrutura da PANi passaram a ser estudados. As polianilinas representam uma classe de polímeros cuja composição química na forma base, não dopada, consiste de unidades repetitivas alternadas pelas formas reduzida (y) e oxidada ($1-y$), conforme ilustra a Figura 8 (POUGET et al., 1992). Nessa fórmula, y pode variar de 0 a 1. Quando o $y = 1$, as estruturas benzenoides são predominantes e a PANi se encontra totalmente reduzida, contendo apenas nitrogênios amina. Já quando $y = 0$, há um predomínio das estruturas quinoides e a PANi está totalmente oxidada, contendo apenas nitrogênios imina.

Figura 8– Estrutura da Pani.

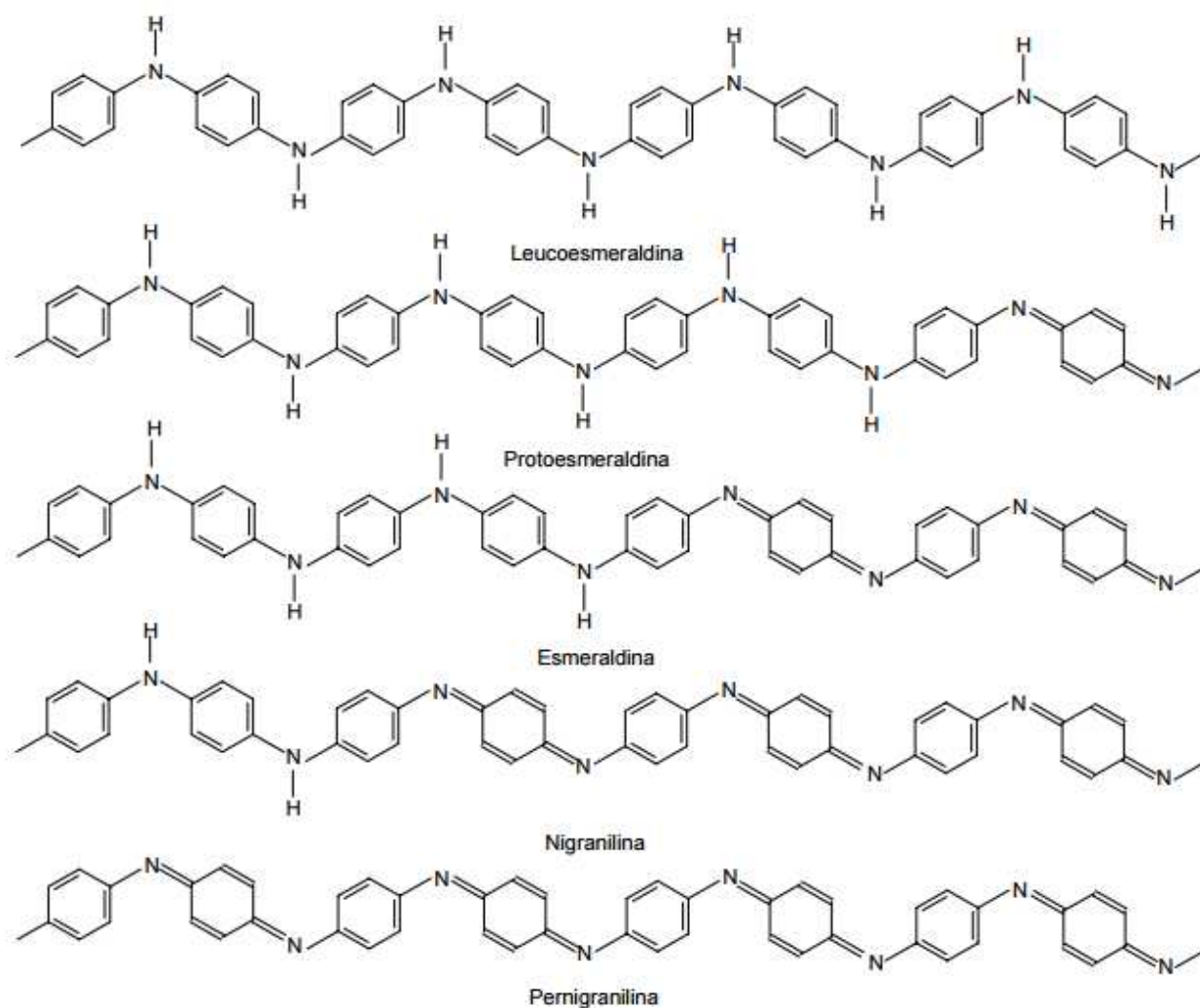


Fonte: POUGET et al. (1992).

A polianilina existe em estados de oxidação bem definidos, sendo que tais estados vão desde a forma completamente reduzida ($y = 1$) que é chamado de leucoesmeraldina, passando pelas formas parcialmente oxidada ($y = 0,75$) ou protoesmeraldina, semi oxidada ($y = 0,50$) ou esmeraldina, parcialmente reduzida ($y = 0,25$) ou nigranilina até a forma completamente oxidada ($y = 0$) ou pernigranilina.

A Figura 9 ilustra os estados de oxidação da polianilina a partir de octâmeros. MacDiarmid et al. (1987) mostraram que os estados intermediários diferentes dos estados mencionados acima ($y = 0; 0,25; 0,50; 0,75$ e 1) consistem, a nível molecular, em misturas de isômeros de dois estados que definem o início e o fim de cada faixa de valores. Por exemplo, um composto cujo estado de oxidação é $y = 0,3$, corresponde, na verdade, à uma mistura dos estados $y = 0,25$ e $y = 0,50$.

Figura 9- Estados de oxidação da PANi, ilustrados a partir de um octâmero deste polímero.



Fonte: MACDIARMID et al. (1987).

A polianilina forma uma nova classe de polímeros condutores pois pode ser dopada por protonação, ou seja, sem alteração no número de elétrons (oxidação ou redução associadas à cadeia polimérica). Os altos valores de condutividade do estado esmeraldina são obtidos após o processo de protonação em solução ácida aquosa (MATTOSO, 1996). A presença de nitrogênios imina protonados na estrutura da cadeia estabiliza os intermediários responsáveis pela condução elétrica enquanto que a eletroneutralidade é assegurada pela inserção de ânions provenientes da solução ácida, num processo conhecido como dopagem aniônica. O estado de oxidação esmeraldina dopada

é conhecido como sal de esmeraldina e esta é a forma na qual a polianilina alcança os maiores valores de condutividade eletrônica.

A polianilina é obtida através da oxidação da anilina. Essa oxidação pode ser feita, via química, utilizando-se um oxidante químico apropriado (síntese química), obtendo-se um pó verde, ou via eletroquímica através da oxidação eletroquímica, obtendo-se filmes finos depositados em diferentes substratos. Segundo Mattoso (1996), a síntese química produz um polímero de alta massa molar e elevada pureza, que pode ser obtido diretamente no estado dopado. Em contrapartida, a síntese eletroquímica dispensa o uso de agente oxidante ou catalisadores, o que facilita a caracterização “*in situ*” por técnicas espectroscópicas.

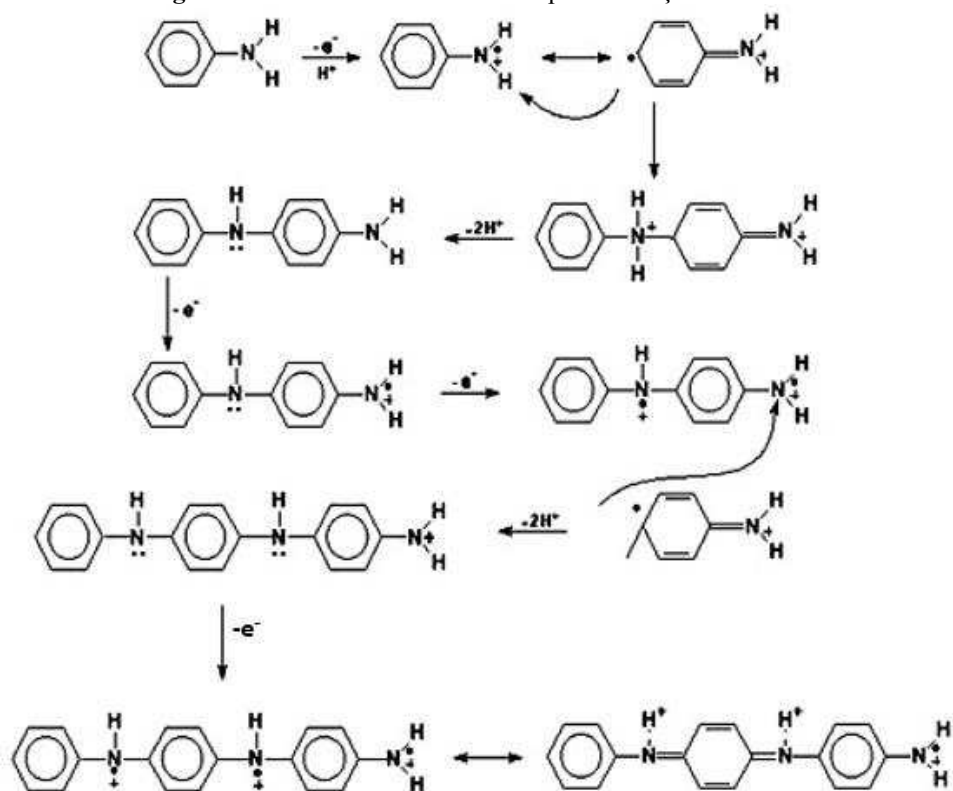
A síntese química consiste na adição lenta de um agente oxidante numa solução de anilina em meio ácido, geralmente HCl, H₂SO₄ ou outros ácidos. Segundo BLINOVA et al. (2007), a PAni sintetizada em H₃PO₄ 1 mol L⁻¹ apresenta um valor de condutividade elétrica em torno de 10 S cm⁻¹, enquanto os valores de condutividade são da ordem de 10³ S cm⁻¹ para a PAni sintetizada em solução de HCl.

O agente oxidante comumente empregado é o persulfato de amônio; (NH₄)₂S₂O₈, entretanto outros oxidantes também já foram utilizados: K₂S₂O₈, FeCl₃, Fe(ClO₄)₃, Cu(BF₄)₂ (NISHIO et al., 1995); (YANG; CHEN, 1995). Segundo Yang e Chen (1995), a melhor razão molar do persulfato de amônio/anilina para o rendimento da reação é 1,25, enquanto que a temperatura da reação deve ser mantida entre -5 e 0°C para a formação de produtos mais solúveis.

Como citado anteriormente, a polianilina também pode ser obtida por métodos eletroquímicos. A polimerização eletroquímica da polianilina ocorre por oxidação anódica da anilina em um eletrodo de metal inerte como platina ou ouro, vidro condutor ou outros materiais como o carbono vítreo (FEAST et al., 1996). Os métodos de eletropolimerização mais utilizados são os de corrente ou de potencial controlados. O eletrólito é uma solução ácida (HCl, H₂SO₄, HNO₃ etc.), que, por sua vez, influi em propriedades como condutividade, massa molar, solubilidade etc., do polímero (BLINOVA et al., 2007). Na Figura 10, nota-se a formação de cátions radicais nas primeiras etapas da polimerização. A formação destes cátions ocorre em 0,8 V (vs. SCE). Esta espécie é atacada por outra molécula de anilina formando um dímero, que é mais fácil de ser oxidado que o monômero. Os dímeros oxidados podem novamente reagir com o

monômero, formando trímeros. A reação continua similarmente, formando as cadeias poliméricas (TANG et al., 1996).

Figura 10 – Mecanismo radicalar de polimerização da anilina.



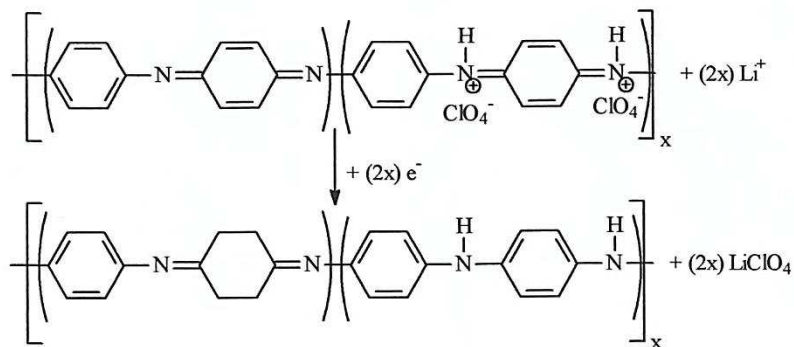
Fonte: GENIES, SYED e TSINTAVIS, 1985.

Andrade (1998) mostrou que a realização de um primeiro ciclo mais lento (2 mV s^{-1}) entre $-0,4 \text{ V}$ e $0,8 \text{ V}$ (vs. SCE), responsável pela ativação dos cátions radicais da anilina, seguido de vários ciclos entre $-0,4 \text{ V}$ e $0,69 \text{ V}$ (vs. ESC) a 100 mV s^{-1} produz filmes com uma morfologia porosa capaz de gerar maior densidade de carga no polímero, pois facilita a entrada e saída dos contra-íons da matriz polimérica, mantendo a reversibilidade redox do polímero condutor. Desta maneira, o método potenciodinâmico (voltametria cíclica) mostrou-se mais eficiente para a produção de filmes de polianilina, com melhores propriedades mecânicas e eletroquímicas (ANDRADE, 1998).

A reação de dopagem aniônica da polianilina no estado sal de esmeraldina é a responsável pelo interesse no uso deste polímero como cátodo de uma bateria de íons lítio, devido ser a forma

condutora da polianilina (sal esmeraldina). A Figura 11 ilustra o processo de descarga de um eletrodo de polianilina.

Figura 11– Reação de descarga de um cátodo de polianilina no sistema Pani/LiClO₄.



Fonte: MACDIARMID e MAXFIELD, 1987.

1.6 Compósito de LiFePO₄/ PAni

Alguns autores reportam a intensificação de propriedades eletroquímicas do LiFePO₄ através da associação com polímeros condutores, que atuam como agentes condutores, vide seção 1.4.2. A maioria dos trabalhos que empregam polímeros condutores os utiliza como fonte de carbono através de tratamentos térmicos.

Avci et al. (2013) relataram a obtenção de um compósito de LiFePO₄/CN utilizando a PAni como precursor de carbono e nitrogênio. Neste trabalho foram obtidas capacidades que variam de 150 mA h g⁻¹ (a C/10) e 70 mA h g⁻¹ (a 10 C), utilizando-se sacarose como precursor. Em contrapartida, o autor relata a obtenção de capacidades que variam de 164 mA h g⁻¹ (a C/10) e 100 mA h g⁻¹ (a 10 C), utilizando-se a PAni como precursor. O aumento na capacidade específica do compósito é atribuído, segundo o autor, ao efeito restritivo do revestimento carbono-nitrogênio sobre as partículas do LiFePO₄, que limita o tamanho das partículas e facilita a difusão de íons lítio na estrutura do material.

No presente trabalho buscamos a associação de duas abordagens utilizadas para melhorar a performance eletroquímica do LiFePO₄, que são o revestimento do LiFePO₄ com o agente condutor

(PAni) e a redução do tamanho e controle da morfologia através da síntese do LiFePO_4 pelo método solvotermal e compará-lo com o método por co-precipitação.

Um ponto a destacar é que o revestimento do LiFePO_4 pela PAni é feito a partir da polimerização da anilina em meio aquoso contendo partículas de LiFePO_4 previamente dispersas, ou seja, comparando-se com a abordagem tradicional de revestimento com carbono, a síntese dispensa a etapa de calcinação. Por outro lado, a síntese do compósito em meio aquoso implica na adequação do meio de polimerização visando minimizar a dissolução do LiFePO_4 .

2 OBJETIVOS

O presente trabalho teve como objetivo principal a síntese do LiFePO_4 pelo método solvotermal e pelo método por co-precipitação e a caracterização eletroquímica do compósito de $\text{LiFePO}_4/\text{PAni}$ para aplicação como material catódico em baterias de íons lítio. De forma mais detalhada, os principais objetivos do presente trabalho foram:

- Levantamento bibliográfico dos métodos de síntese do LiFePO_4 visando a utilização de um método economicamente viável para a síntese do LiFePO_4 ;
- Investigação da influência da temperatura de síntese nas propriedades estruturais e morfológicas do LiFePO_4 visando a otimização da síntese do LiFePO_4 pelo método solvotermal;
- A partir da melhor condição de preparação do LiFePO_4 , sintetizar via química o compósito de $\text{LiFePO}_4/\text{PAni}$ buscando a intensificação das propriedades dos componentes individuais;
- Comparar as propriedades estruturais e eletroquímicas do compósito sintetizado via química com aquele preparado a partir de uma mistura física entre seus materiais constituintes;
- Comparar o desempenho eletroquímico do compósito de $\text{LiFePO}_4/\text{PAni}$ e de seus materiais constituintes, LiFePO_4 e PAni, por voltametria cíclica e cronopotenciometria;

- Caracterizar estruturalmente por difratometria de raios X e por espectroscopia de infravermelho o compósito e seus materiais constituintes;
- Caracterizar termicamente por análise termogravimétrica os compósitos e seus materiais constituintes;
- Realizar testes de carga e descarga do compósito condutor de $\text{LiFePO}_4/\text{PAni}$ e de seus materiais constituintes por cronopotenciometria visando a aplicação como cátodos em baterias de íons lítio;
- Realizar a caracterização elétrica do compósito de $\text{LiFePO}_4/\text{PAni}$ e de seus materiais constituintes por espectroscopia de impedância eletroquímica.

3 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

3.1 Materiais utilizados

Os reagentes utilizados foram em sua maioria reagentes com pureza analítica (P.A.). A anilina foi destilada antes de sua utilização nas reações de polimerização, e os demais foram utilizados como recebidos. Encontram-se na Tabela 7 os reagentes utilizados em cada síntese e suas respectivas fórmulas moleculares, além da marca de cada um deles.

Tabela 7 – Reagentes utilizados nas sínteses e análises.

Reagente	Fórmula molecular	Marca	Grau de pureza
Ácido fosfórico	H_3PO_4	Vetec	P.A.
Anilina	$\text{C}_6\text{H}_7\text{N}$	Sigma-Aldrich	P.A.
Cloreto de sódio	NaCl	Vetec	P.A.
Cicloexanona	$\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}$	Vetec	P.A.
Etilenoglicol	$\text{C}_2\text{H}_4(\text{OH})_2$	Vetec/Acros	P.A.
Hidróxido de lítio	LiOH	Acros	P.A.
Persulfato de amônio	$(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$	Vetec	P.A.
Cloreto férrico	FeCl_3	Sigma – Aldrich	P.A.
Sulfato ferroso heptahidratado	$\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	Sigma – Aldrich	P.A.

Fonte: O autor.

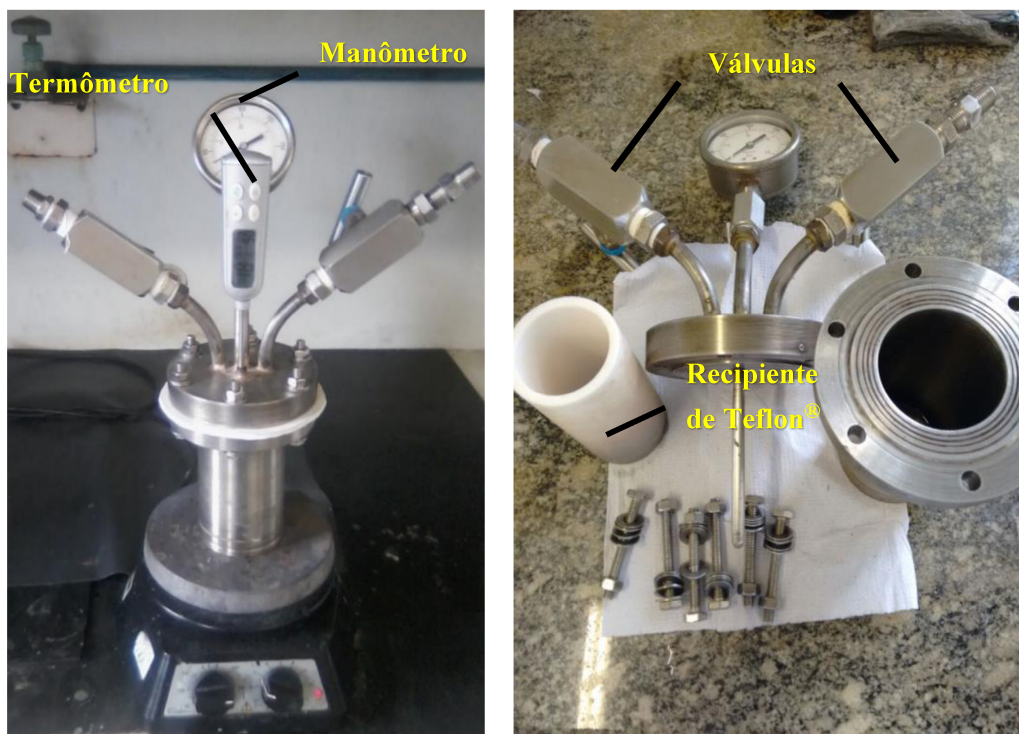
3.2 Síntese do LiFePO_4 pelo método solvotermal e pelo método de co-precipitação

Para a realização da síntese do LiFePO_4 pelo método solvotermal fez-se necessário a construção de um reator (Figura 12), utilizando-se um tarugo de aço usinado para compor o corpo e a tampa do reator, duas válvulas (admissão e exaustão), manômetro inox, termômetro digital e um recipiente de Teflon® com capacidade de 100 mL. Durante a síntese atingiu-se os seguintes valores de pressão: 3,4, 2,6, 2,2 e 1,8 atm a 200, 190, 180 e 170 °C, respectivamente.

O LiFePO_4 foi obtido através da síntese solvotermal utilizando-se os seguintes reagentes: hidróxido de lítio, sulfato ferroso heptahidratado, ácido fosfórico e etilenoglicol. A proporção molar entre os reagentes foi de 3:1:1. Inicialmente, $1,2 \times 10^{-2}$ mol de H_3PO_4 e $1,2 \times 10^{-2}$ mol de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ foram dissolvidos em 40 mL de etilenoglicol. Ao mesmo tempo, $3,6 \times 10^{-2}$ mol de LiOH foram dissolvidos em 30 mL de etilenoglicol. Posteriormente, a solução de LiOH foi lentamente adicionada à solução de $\text{H}_3\text{PO}_4 / \text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ sob agitação constante por 6 minutos. Ao final, a mistura foi colocada em um reator (Figura 12) e aquecida a diversas temperaturas: 150, 170, 180, 190 e 200 °C por 10 horas. Os precipitados obtidos foram lavados diversas vezes com uma solução alcoólica 50% (v/v) e posteriormente secos a 70 °C por 8 horas.

No método por co-precipitação, 1×10^{-2} mol de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ e 1×10^{-2} mol de H_3PO_4 foram dissolvidos em 30 mL de água deionizada sob agitação constante. Posteriormente, 3×10^{-2} mol de LiOH foram dissolvidos em 20 mL de água deionizada. A solução de LiOH foi lentamente adicionada à solução de $\text{H}_3\text{PO}_4 / \text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ sob agitação constante. Após 2 horas, o precipitado foi filtrado e lavado diversas vezes com água deionizada. Ao final, o precipitado foi misturado em uma solução de sacarose que foi usada como fonte de carbono. A solução foi evaporada a 80 °C visando remover o excesso de água. Em seguida a solução foi calcinada a 500 °C por 3 horas em mufla sob um fluxo de N_2 .

Figura 12- Reator empregado na síntese do LiFePO_4 pelo método solvotermal.

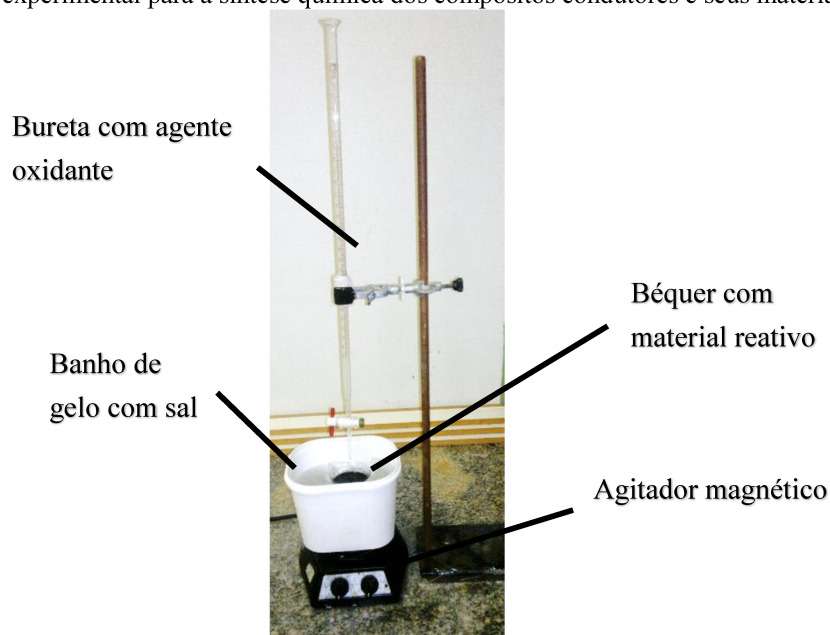


Fonte: O autor.

3.3 Síntese química da PAni

Inicialmente, em um béquer, colocou-se 50,0 mL da solução de H_3PO_4 1,0 mol L^{-1} . Em uma bureta, colocou-se 22,0 mL da solução de H_3PO_4 , contendo 4,1076 g (0,25 mol L^{-1}) de persulfato de amônio (agente oxidante). A solução contida no béquer foi resfriada a $-3\text{ }^{\circ}\text{C}$ em um banho de gelo com NaCl, para melhor controle da cinética de polimerização da anilina, conforme observado na Figura 13. Posteriormente, adicionou-se 1,34 mL (0,200 mol L^{-1}) de anilina à solução contida no béquer. A adição de agente oxidante ocorreu de forma lenta e sob agitação constante. Após a síntese, deixou-se a solução em repouso sob resfriamento e após 48 horas realizou-se a filtração da mesma. O pó escuro (de coloração verde escuro) foi colocado para secar em uma estufa a $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ por 24 horas.

Figura 13 – Aparato experimental para a síntese química dos compósitos condutores e seus materiais constituintes.



Fonte: O autor.

3.4 Síntese do compósito $\text{LiFePO}_4/\text{PAni}$

No estudo realizado visando à obtenção do compósito de $\text{LiFePO}_4/\text{PAni}$ variou-se o eletrólito de polimerização visando a minimizar a dissolução do LiFePO_4 em meio ácido, sem, no entanto, comprometer a condutividade eletrônica do polímero condutor. Para isto, dois eletrólitos foram testados: HCl 1 mol L^{-1} e H_3PO_4 1 mol L^{-1} . Para avaliar a estabilidade do LiFePO_4 frente aos eletrólitos HCl 1 mol L^{-1} e H_3PO_4 1 mol L^{-1} , 2,00 g de LiFePO_4 foram colocados em dois tubos de ensaio contendo os respectivos eletrólitos. Após 24 horas, os eletrólitos contendo o LiFePO_4 foram filtrados, e a massa de LiFePO_4 foi seca e pesada.

Inicialmente, em um béquer, dispersou-se as partículas de LiFePO_4 em 50,0 mL da solução de H_3PO_4 1 mol L^{-1} , contendo aproximadamente $6,25 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ (0,144 g) de dodecilsulfonato de sódio (agente dispersante). Posteriormente, a solução foi colocada em um ultrassom, onde foi deixada por 10 minutos para uma melhor dispersão das partículas do LiFePO_4 . Em uma bureta, colocou-se 22,0 mL da solução de H_3PO_4 1 mol L^{-1} , contendo 4,1076 g ($0,25 \text{ mol L}^{-1}$) de persulfato de amônio (agente oxidante). A solução contida no béquer foi resfriada

a $-3\text{ }^{\circ}\text{C}$ em um banho de gelo com NaCl, para melhor controle da cinética de polimerização da anilina. Posteriormente, adicionou-se 1,34 mL ($0,20\text{ mol L}^{-1}$) de anilina à solução contida no béquer. Sob agitação, abriu-se a torneira da bureta, e a adição de agente oxidante ocorreu de forma lenta. Após a síntese, deixou-se a solução em repouso sob resfriamento e após 48 horas realizou-se a filtração da mesma. O pó escuro foi colocado para secar em uma estufa a $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ por 24 horas.

3.5 Preparação do compósito $\text{LiFePO}_4/\text{PAni}$ a partir da mistura física entre seus materiais constituintes

A preparação de $\text{LiFePO}_4/\text{PAni}$ a partir da mistura física foi realizada na seguinte proporção: 55% de PAni e 35% de LiFePO_4 . Esta proporção foi determinada a partir dos dados de análise termogravimétrica (TGA) do compósito $\text{LiFePO}_4/\text{PAni}$ sintetizado via química.

3.6 Preparação do eletrodo de compósito $\text{LiFePO}_4/\text{PAni}$ e de seus materiais constituintes na forma de filme

Para a confecção do eletrodo foi utilizada a seguinte proporção entre os materiais: 85% (m/m) de material ativo (PAni, LiFePO_4 ou $\text{LiFePO}_4/\text{PAni}$), 10% (m/m) de carbono black, 5 % (m/m) de PVDF (agente aglutinante) e cerca de 1 mL de cicloexanona como solvente. A mistura sob agitação foi aquecida a $120\text{ }^{\circ}\text{C}$ para que o PVDF se fundisse, adquirindo uma consistência gelatinosa. Uma placa de platina ($A = 1,0\text{ cm}^2$) foi pintada com o gel obtido e mantida em repouso ao ar livre por 20 minutos e posteriormente colocada em estufa a $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ por 30 minutos para a total evaporação do solvente.

3.7 Caracterização dos compósitos e de seus materiais constituintes

Para caracterizar o compósito de $\text{LiFePO}_4/\text{PAni}$ e seus materiais constituintes foram utilizadas as seguintes técnicas de caracterização: microscopia eletrônica de varredura, difratometria de raios X, espectroscopia de infravermelho, análise termogravimétrica, voltametria cíclica, testes galvanostáticos e espectroscopia de impedância eletroquímica.

3.7.1 Caracterização morfológica do LiFePO_4 e da PANi por microscopia eletrônica por varredura (MEV)

As micrografias foram registradas utilizando um microscópio eletrônico de varredura Shimadzu SSX-550 SuperScan, operado a 10 kV. As amostras foram suportadas no porta amostra pela dispersão do pó sobre fita adesiva dupla face condutora. Uma cobertura de ouro foi aplicada sobre as amostras antes das medidas, utilizando um Sputter Coater, SCD modelo 50, já que as amostras não apresentavam condutividade suficiente para gerar boas imagens. As imagens de MEV foram ampliadas 5000 e 20000 vezes.

3.7.2 Caracterização estrutural do LiFePO_4 por difratometria de raios X (DRX)

Obtiveram-se difratogramas de raios X em um equipamento Shimadzu XRD-6000, com radiação Cu-K α ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$), e as seguintes condições de trabalho: voltagem 40 kV, corrente 30 mA, velocidade de varredura de 1° min^{-1} , na faixa de valores (2θ) de 20 a 60° . Prepararam-se amostras a partir da amostra em pó, prensando o sólido com placa de vidro em porta amostra de vidro.

3.7.3 Caracterização estrutural dos compósitos condutores e seus materiais constituintes por espectroscopia no infravermelho

Obtiveram-se espectros de Infravermelho por Transformada de Fourier (IV-TF) em um equipamento SHIMADZU IR PRESTIGE-21 Fourier Transform infrared spectrophotometer, na região de 500 a 2000 cm^{-1} , utilizando-se pastilhas de KBr. Maceraram-se os pós-secos em um almofariz com um pistilo. As pastilhas foram feitas com uma proporção de 1:100, de amostra para KBr, a uma pressão de 20 kN.

3.7.4 Caracterização térmica dos compósitos condutores e seus materiais constituintes por análise termogravimétrica (TGA)

Os pós obtidos foram caracterizados utilizando-se um sistema de análise térmica Shimadzu DTG-60H simultaneous DTA-TG apparatus, a uma velocidade de aquecimento de $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ em atmosfera oxidante (ar sintético) em um intervalo de aquecimento de aproximadamente 25 a $900\text{ }^{\circ}\text{C}$. A amostra de referência utilizada foi alumina.

3.7.5 Caracterização eletroquímica dos compósitos e seus materiais constituintes

Para todas as caracterizações eletroquímicas do compósito condutor e seus materiais constituintes foi utilizada uma célula eletroquímica convencional composta por três eletrodos: eletrodo de trabalho e contra eletrodo de platina ou carbono grafite, e eletrodo de referência $\text{Ag(s)}/\text{AgCl(s)}/\text{Cl}^{-}(\text{aq})$ (em KCl saturado). As medidas eletroquímicas foram realizadas em um potenciostato PGSTAT30 AUTOLAB.

3.7.6 Caracterização eletroquímica do compósito e seus materiais constituintes por voltametria cíclica

Realizou-se a caracterização eletroquímica dos compósitos condutores e seus materiais constituintes por voltametria cíclica, aplicando-se 5 ciclos voltamétricos, em um intervalo de potencial de 2,94 a $3,94\text{ V vs. Li/Li}^{+}$ (potencial convertido) a $0,1\text{ mV s}^{-1}$. Realizou-se a caracterização em carbonato de etileno (EC) / dimetilcarbonato (DMC) 1:1 v/v contendo LiClO_4 1 mol L^{-1} .

3.7.7 Testes de carga e descarga do compósito e seus materiais constituintes por cronopotenciometria

Os compósitos e seus materiais constituintes foram submetidos a 20 ciclos de carga e descarga em um intervalo de potencial de 3,34 a $3,94\text{ V vs. Li/Li}^{+}$ usando contra eletrodo de

carbono grafite (ânodo extraído de uma bateria de íons lítio exaurida) a $0,1 \text{ mA cm}^{-2}$, em meio orgânico de carbonato de etileno EC/DMC 1:1 v/v contendo LiClO_4 1 mol L^{-1} , em uma célula eletroquímica convencional. As massas médias de material ativo eram de 10 mg (para PANi), 6,8 mg (para LiFePO_4) e 4 mg (para $\text{LiFePO}_4/\text{PANi}$).

3.7.8 Caracterização eletroquímica do compósito de $\text{LiFePO}_4/\text{PANi}$ e seus materiais constituintes por espectroscopia de impedância eletroquímica

Os espectros de impedância eletroquímica do compósito e de seus materiais constituintes foram obtidos no intervalo de frequência de 10 kHz a 0,1 Hz, superpondo-se uma perturbação *a.c.* de 10 mV a um potencial *d.c.* igual ao potencial de circuito aberto da célula. O potencial de circuito aberto variou conforme o material estudado: 3,51 V para o LiFePO_4 , 3,34 V para a PANi e 3,49 V vs. Li/Li^+ para o compósito de $\text{LiFePO}_4/\text{PANi}$. O eletrólito utilizado na célula eletroquímica foi EC/DMC contendo LiClO_4 1 mol L^{-1} .

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Caracterização estrutural por DRX

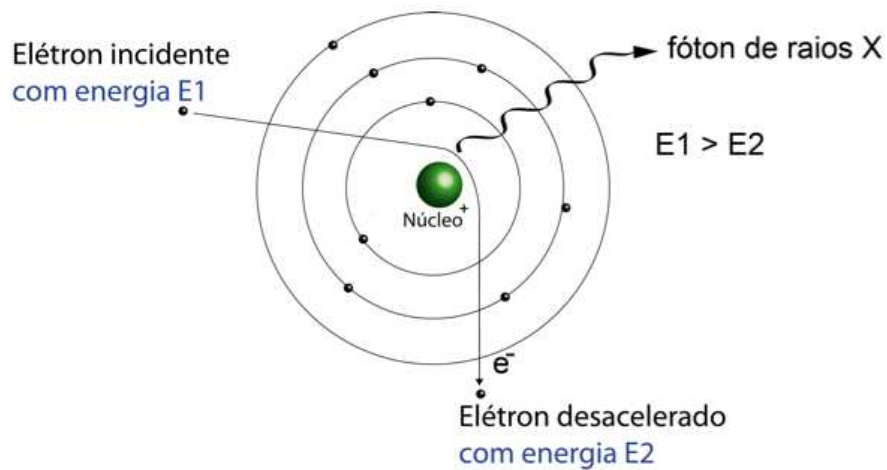
A difratometria de raios X é uma das técnicas empregadas para caracterização microestrutural de materiais cristalinos. A técnica tem uma ampla gama de aplicações em diversas áreas do conhecimento: engenharia, ciências dos materiais, geologia, entre outros.

As principais vantagens da técnica de difração de raios X para a caracterização de fases são: a simplicidade e rapidez do método, a confiabilidade dos resultados obtidos (pois o perfil de difração obtido é característico para cada fase cristalina), a possibilidade de análise de materiais compostos por uma mistura de fases e uma análise quantitativa das possíveis fases.

Nos equipamentos analíticos de difração, a geração de raios X é feita por meio do bombardeamento de um alvo (fonte) com elétrons de alta energia. Ao incidir sobre o alvo, os elétrons provocam a emissão de fótons de radiação X, com características (intensidade e comprimento de onda) dependentes do alvo que está sendo bombardeado. Como o feixe de elétrons

que atinge o alvo emissor de raios X é de alta energia, elétrons próximos ao núcleo são ejetados para regiões distantes do mesmo, seguindo-se um reordenamento eletrônico a partir do espaço gerado pela ejeção daquele elétron. Assim um elétron da camada mais energética passa a ocupar a posição anteriormente ocupada pelo elétron, e ao fazer isto libera energia na forma de um fóton de radiação X (CULLITY, 1978). A Figura 14 apresenta de forma simplificada e esquemática este mecanismo.

Figura 14 – Ilustração de emissão de raios X por um átomo ao incidir sobre o mesmo elétron de alta energia.



Fonte: [http://rle.dainf.ct.utfpr.edu.br/hipermidia/index.php/radiologia-convencional/tecnologia-e-funcionamento-dos-equipamentosrx/tubo-de-raios X/interacoes-no-anodo](http://rle.dainf.ct.utfpr.edu.br/hipermidia/index.php/radiologia-convencional/tecnologia-e-funcionamento-dos-equipamentosrx/tubo-de-raios-X/interacoes-no-anodo).

Na técnica de difração de raios X é necessário que o feixe de radiação seja monocromático, assim de forma equivalente ao ultravioleta, onde a movimentação de prisma permite que apenas faixas estreitas de comprimento de onda incidam sobre a amostra. Ao incidir um feixe de raios X em um cristal, o mesmo interage com os átomos presentes, originando o fenômeno de difração. A difração de raios X ocorre segundo a Lei de Bragg (Equação 1), a qual estabelece a relação entre o ângulo de difração e a distância entre os planos que a originaram (característicos para cada fase cristalina):

$$n \lambda = 2 d \sin \theta \quad \text{eq. (1)}$$

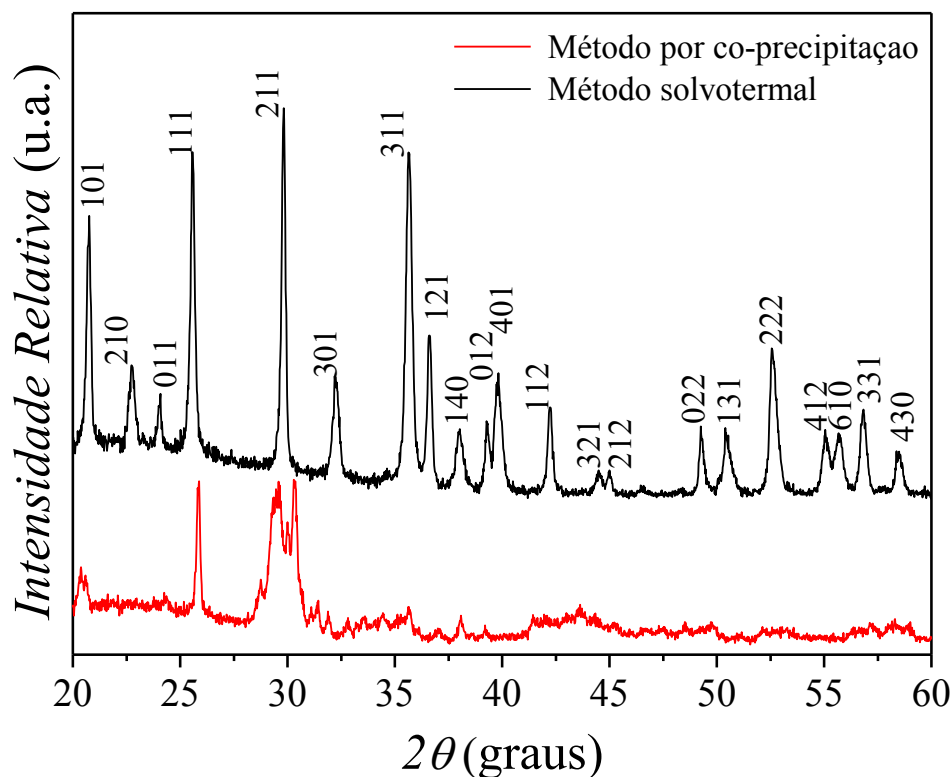
onde n corresponde à ordem de difração, λ ao comprimento de onda da radiação incidente, d ao espaço interplanar do cristal e θ ao ângulo de difração.

Os detectores comumente utilizados são baseados em ionização de sólidos e gases, e se baseiam no fato de que alguns materiais irradiados com raios X emitem fótons os quais podem ser analisados quantitativamente por uma fotomultiplicadora. O sinal elétrico resultante é então representado graficamente, com a intensidade do sinal na ordenada e o ângulo de espalhamento (2θ) na abscissa (CULLITY, 1978).

4.1.1 Difratoograma do LiFePO_4 obtido pelo método solvotermal e por co-precipitação

Para verificar a influência da temperatura de síntese na cristalinidade das amostras, bem como a obtenção da fase única do LiFePO_4 , as amostras foram caracterizadas por difratometria de raios X (Figura 15). No difratograma da amostra sintetizada por co-precipitação com posterior tratamento térmico não se observou a presença de picos de difração atribuíveis à estrutura olivina do LiFePO_4 . Nota-se a presença de picos atribuíveis a diversas fases secundárias como Li_3PO_4 e óxidos de ferro (Fe_2O_3). Já para as amostras sintetizadas pelo método solvotermal observou-se a presença de todos os picos de difração correspondentes aos planos 101, 210, 011, 111, 211, 301, 311, 121, 140, 012, 401, 112, 321, 212, 022, 131, 222, 412, 610, 331 e 430 correspondentes à uma estrutura ortorrômbica com grupo espacial $Pnma$ (LI et al., 2011). Neste método de síntese não se observa a presença de picos atribuídos a fases secundárias como Li_3PO_4 e $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2$, pois o etilenoglicol atua como agente redutor, minimizando a oxidação de Fe^{2+} a Fe^{3+} durante a síntese do LiFePO_4 (LI et al., 2011), além de dificultar a difusão de outros íons que poderiam resultar em fases secundárias não desejáveis. Portanto, a partir da síntese por co-precipitação com tratamento térmico, não foi possível obter o LiFePO_4 . A partir desses resultados, o LiFePO_4 foi obtido pelo método solvotermal, o qual foi adotado como metodologia de síntese para as demais caracterizações do material.

Figura 15- Difratoograma de raios X das amostras de LiFePO_4 sintetizadas por co-precipitação (a 500 °C por 2 horas) e pelo método solvotermal (a 200 °C por 10 horas).

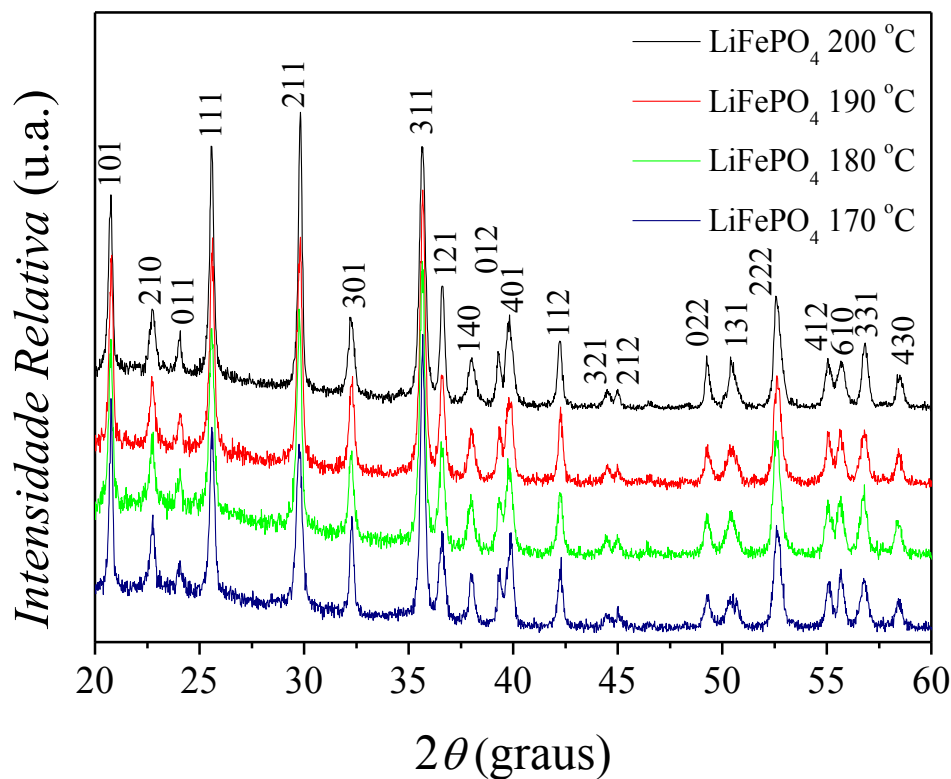


Fonte: O autor.

Com o objetivo de verificar a influência da temperatura e da pressão nas propriedades morfológicas e estruturais do LiFePO_4 , variou-se a temperatura de síntese do LiFePO_4 de 170 a 200 °C por 10 horas.

Observa-se nos difratogramas de raio X das amostras de LiFePO_4 sintetizadas pelo método solvotermal (de 170 a 200 °C) por 10 horas que todas as amostras, independentemente da temperatura de síntese, apresentaram os mesmos picos de difração correspondentes aos planos: 101, 210, 011, 111, 211, 301, 311, 121, 140, 012, 401, 112, 321, 212, 022, 131, 222, 412, 610, 331 e 430 que são atribuídos à estrutura ortorrômbica (JCPDS 81-1173) (Figura 16). Observa-se uma intensificação da razão entre os picos 211/111, principalmente nas amostras sintetizadas a 180 e 200 °C em comparação às demais temperaturas de síntese (Tabela 7) que pode ser atribuído a um maior ordenamento das partículas do LiFePO_4 segundo Li et al. (2011).

Figura 16 – Difratoograma de raios X do LiFePO_4 sintetizado a 170, 180, 190, 200 °C por 10 horas.



Fonte: O autor.

A partir da atribuição dos planos e dos valores dos parâmetros de célula unitária calculados pelo software *Unit Cell* (Tabela 8), pôde-se indexar à estrutura ortorrômbica (grupo espacial *Pnma*), conforme ilustrado na Figura 4 da Introdução. A partir dos valores de parâmetro de célula unitária reportados na literatura pôde-se observar que os valores dos parâmetros de célula unitária obtidos para as amostras sintetizadas, independente da temperatura de síntese empregada, pelo método solvotermal estão em concordância com os parâmetros da literatura. Observa-se que estes mesmos valores obtidos estão em concordância com os parâmetros de célula unitária obtidos para métodos de síntese que empregam altas temperaturas, tais como reação de estado sólido, e método sol-gel (GABERSCEK et al., 2005). Isto indica que o método solvotermal, apesar de utilizar temperaturas mais brandas, é efetivo na obtenção do LiFePO_4 com alta cristalinidade, conforme reportado em diversos trabalhos (HUANG et al., 2014); (ZHU et al., 2013) (Tabela 8).

Tabela 8- Parâmetros de célula unitária calculados para o LiFePO₄.

Material	<i>a</i> (Å)	<i>b</i> (Å)	<i>c</i> (Å)	<i>V</i> (Å³)	<i>I</i>₍₂₁₁₎/<i>I</i>₍₁₁₁₎	Referência
LiFePO ₄ (170 °C)	10,2811	5,9626	4,6814	286,9796	0,958	Este trabalho
LiFePO ₄ (180 °C)	10,3202	5,9902	4,6885	289,8434	1,192	Este trabalho
LiFePO ₄ (190 °C)	10,3215	5,9905	4,6943	290,2530	1,074	Este trabalho
LiFePO ₄ (200 °C)	10,3328	6,0115	4,6958	291,6826	1,210	Este trabalho
LiFePO ₄ (solvothermal)	10,3064	5,9953	4,6949	290,1012	-	HUANG et al., 2014
LiFePO ₄ (solvothermal)	10,3341	6,0101	4,6941	291,5457	-	ZHU et al., 2013
LiFePO ₄ (sol-gel)	10,3333	6,0132	4,6981	291,9221	-	GABERSCEK et al., 2005

Fonte: O autor.

4.2 Caracterização morfológica por MEV

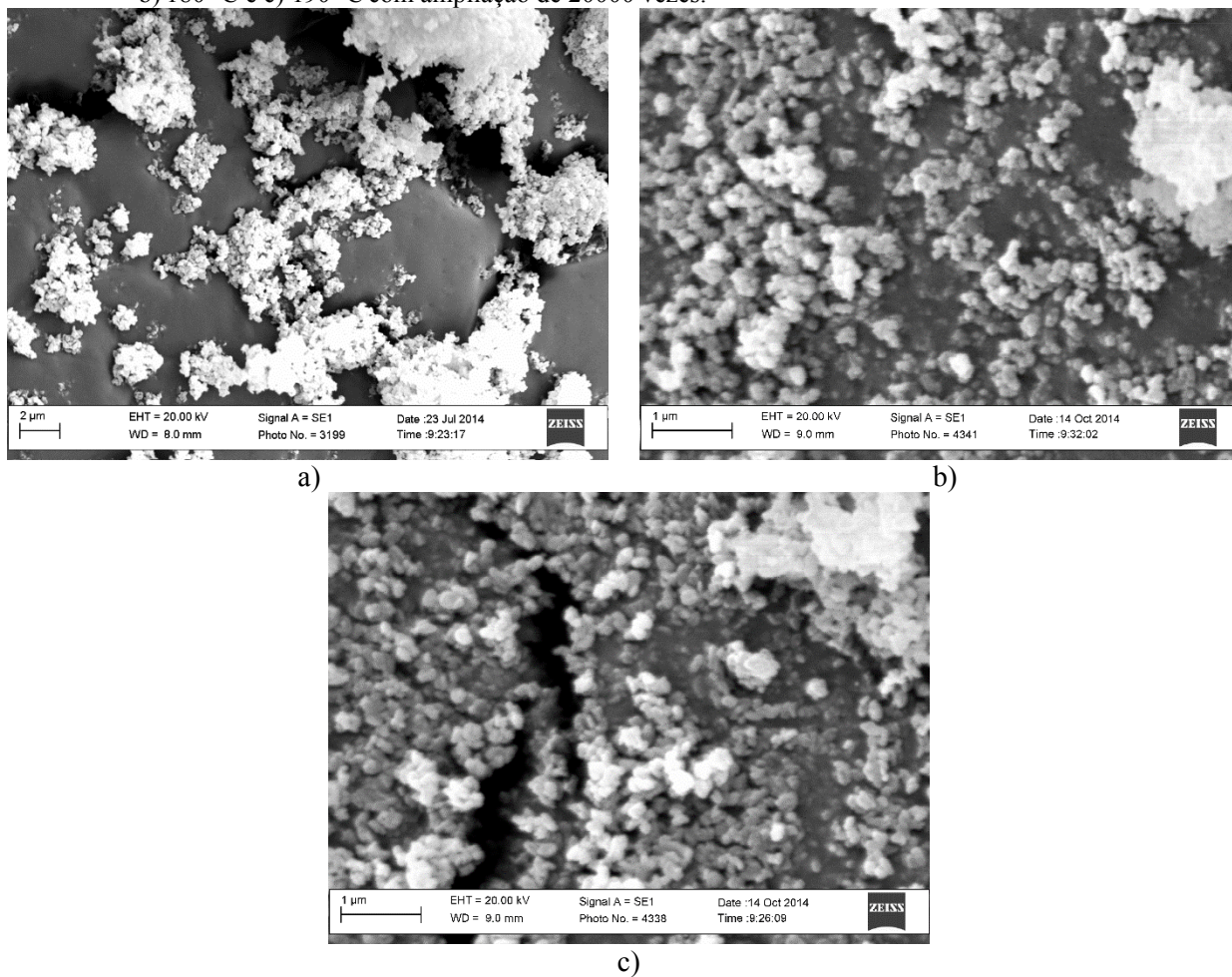
O microscópio eletrônico de varredura (MEV) é um microscópio eletrônico capaz de produzir imagens de alta resolução da superfície de uma amostra. As imagens de MEV têm uma aparência tridimensional característica e são úteis para avaliar a morfologia superficial de uma dada amostra. O microscópio opera com um feixe de elétrons emitidos de um filamento e são acelerados por uma diferença de potencial, comumente na faixa de 1-30 kV. O feixe é direcionado a uma coluna óptica eletrônica, consistindo de duas ou três lentes magnéticas. As lentes produzem um

feixe fino de elétrons e o dirige sobre a superfície da amostra. Dois pares de placas de deflexão colocados antes das lentes finais fazem com que o feixe de elétrons colimados rastreie toda a superfície da amostra (KANE; LARRABEE, 1974). O microscópio eletrônico de varredura é um equipamento versátil que permite a obtenção de informações estruturais de amostras diversas. Um feixe fino de elétrons de alta energia incide na superfície da amostra onde, ocorrendo uma interação, parte do feixe é refletida e coletada por um detector que converte este sinal em imagem de BSE (ou ERE) - elétrons retroespalhados. Se na colisão do feixe com a amostra existir emissão de elétrons da amostra pode-se obter a imagem de ES (elétrons secundários). Além disso, há também a emissão de raios X que fornece a composição química elementar de um ponto ou região da superfície (acessório EDX), possibilitando a identificação de praticamente qualquer elemento presente com resolução espacial.

4.2.1 Caracterização morfológica do LiFePO_4 por MEV

Analisou-se a morfologia do LiFePO_4 sintetizado a diversas temperaturas por microscopia eletrônica de varredura (MEV). A Figura 17 mostra uma morfologia relativamente compacta resultante da presença de algumas partículas primárias aglomeradas com alta cristalinidade, a qual foi comprovada pelo DRX mostrado na Figura 16. Esta morfologia foi observada para as amostras de LiFePO_4 sintetizadas abaixo de 200 °C.

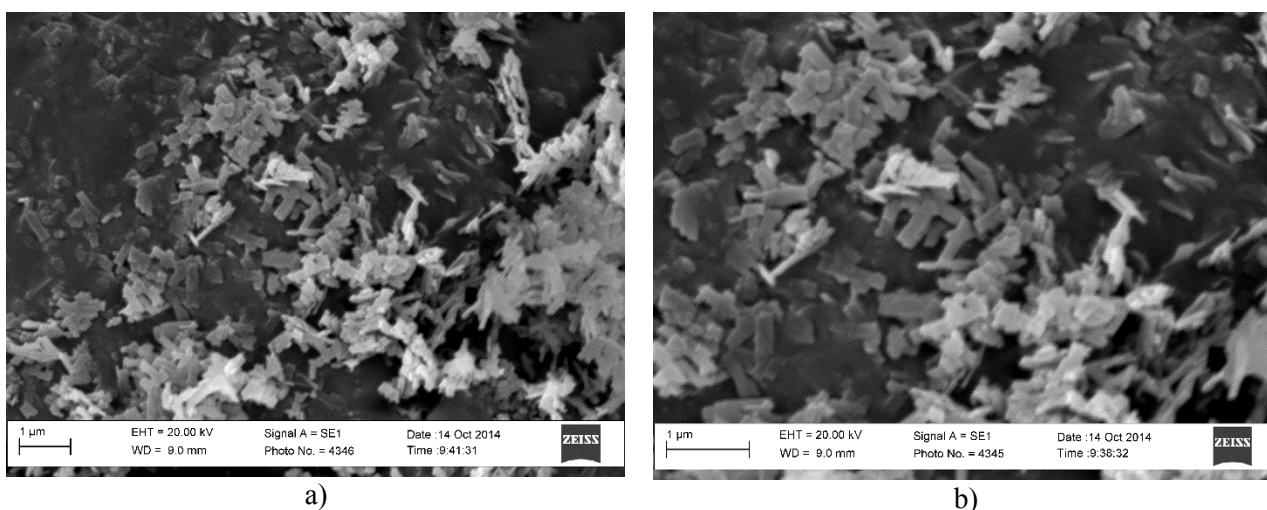
Figura 17 - Micrografias de MEV das amostras de LiFePO_4 sintetizadas a diferentes temperaturas: a) 170 °C, b) 180 °C e c) 190 °C com ampliação de 20000 vezes.



Fonte: O autor.

Já na Figura 18 observa-se que a morfologia do LiFePO_4 sintetizado a 200 °C está no formato de placas da ordem de 0,5 a 1 μm . Esta morfologia obtida para o LiFePO_4 foi reportada por Li et al. (2011), e segundo este autor propiciou a obtenção de capacidades em torno de 100 mA h g^{-1} . Além disso, Li et al. (2011) relatam que o etilenoglicol é responsável pela obtenção de partículas bem definidas, uma vez que o mesmo atua retardando a taxa de difusão dos íons.

Figura 18- Micrografia de MEV do LiFePO_4 sintetizado a 200 °C: a) ampliação de 5000 vezes e b) ampliação de 20000 vezes.



Fonte: Fagundes (2015)

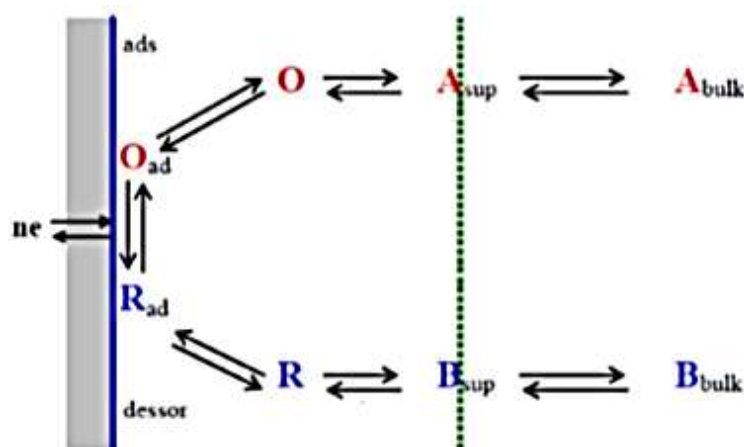
Em função da diferença nas morfologias observadas para o LiFePO_4 houve um interesse de avaliar o perfil voltamétrico das amostras obtidas a diferentes temperaturas.

4.3 Caracterização eletroquímica por voltametria cíclica.

A voltametria cíclica (VC) corresponde a uma técnica eletroanalítica que apresenta grande importância quando se deseja adquirir informações qualitativas no estudo de processos eletroquímicos. Dentre as técnicas voltamétricas, a VC é a mais utilizada na investigação de processos eletródicos, já que é capaz de fornecer rapidamente informações sobre a termodinâmica de processos redox, a cinética de reações heterogêneas de transferência de elétrons e sobre a ocorrência de reações químicas acopladas a processos adsorptivos. Esta técnica é baseada em fenômenos que ocorrem na interface entre a superfície do eletrodo de trabalho e a camada fina de solução adjacente (BARD; FAULKNER, 2000). O potencial é aplicado de maneira controlada entre o eletrodo de trabalho e um eletrodo de referência. Entre o eletrodo de trabalho e o contra-eletrodo mede-se a magnitude da corrente elétrica que passa pelo sistema eletroquímico e consequentemente são obtidas informações sobre os processos da interface, originando o voltamograma, que implica em um gráfico que relaciona a densidade de corrente em função do

potencial. Para se descrever qualquer processo eletródico deve ser considerado primeiro o transporte das espécies até a superfície do eletrodo e segundo, a reação que ocorre no eletrodo. Assim, a corrente (ou velocidade de reação eletródica) é governada por processos como: (i) transferência de massa, que pode ocorrer por difusão, migração ou convecção (transferência da espécie do corpo da solução para a interface eletrodo-superfície); (ii) transferência de carga (transferência de elétrons na superfície do eletrodo); (iii) reações químicas que precedem ou sucedem a transferência de elétrons, que podem por sua vez, ser homogêneos (protonação, dimerização, etc.) ou heterogêneos (decomposições catalíticas, adsorção, dessorção, cristalização). A Figura 19 exemplifica esse conjunto de etapas.

Figura 19- Esquema do conjunto de etapas que resulta na medida voltamétrica.



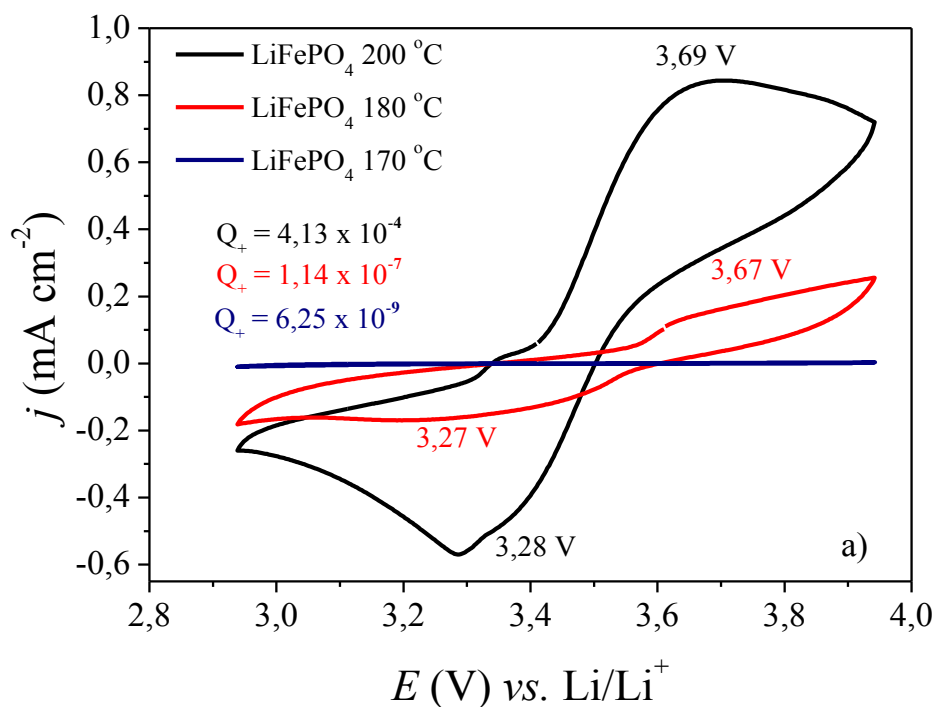
Fonte: Pacheco et al. (2013).

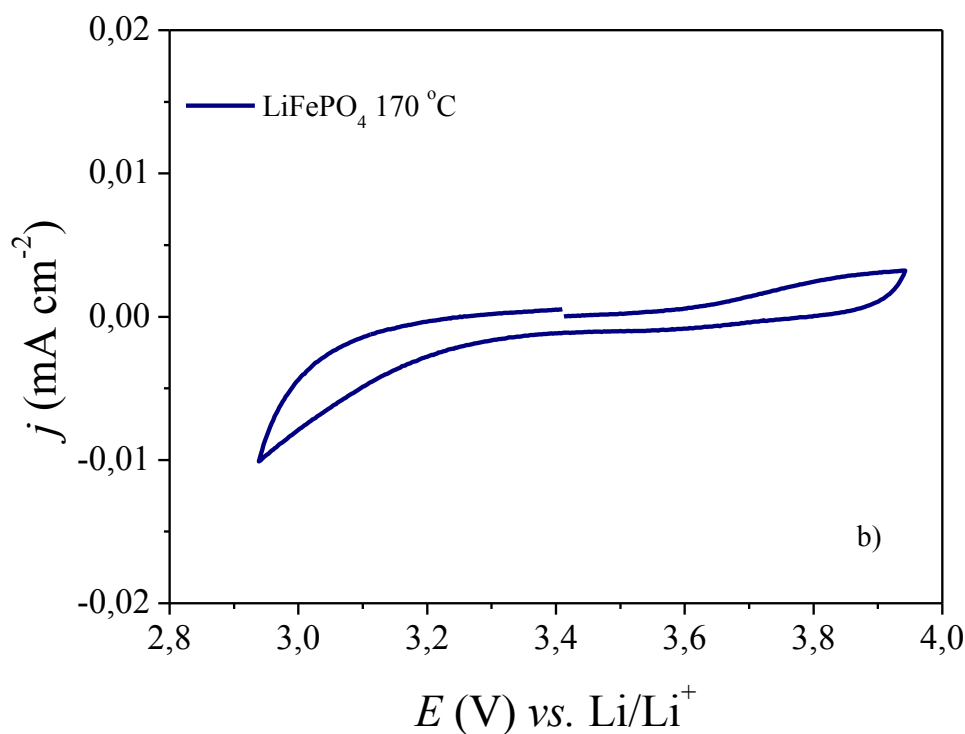
4.3.1 Voltametria cíclica do LiFePO_4

Na Figura 20 observa-se os perfis voltamétricos do LiFePO_4 sintetizado a 170, 180 e 200°C. No voltamograma da amostra sintetizada a 200 °C observa-se a presença de picos de oxidação e redução associados ao par redox $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$. Para a amostra sintetizada a 180 °C observa-se picos poucos definidos, bem como uma menor densidade de corrente em relação à amostra sintetizada a 200 °C. A amostra sintetizada a 170 °C não apresentou os picos redox atribuídos ao par $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$. Desta forma, pode-se inferir que, embora os perfis de DRX do LiFePO_4 sintetizado a diferentes

temperaturas sejam semelhantes, as morfologias observadas no MEV foram diferentes: globular para o LiFePO_4 sintetizado a 170 e 180 °C e na forma de placas para aquele sintetizado a 200 °C. Então, como a morfologia no formato de placas foi bem mais porosa do que na forma de glóbulos, esta provavelmente favoreceu a difusão de íons lítio na estrutura do LiFePO_4 , resultando em uma maior definição dos processos redox do LiFePO_4 (Figura 20 a)). Portanto, o LiFePO_4 sintetizado a 200 °C foi selecionado para as posteriores sínteses dos compósitos $\text{LiFePO}_4/\text{PAni}$ (via química e a partir da mistura física) por apresentar a maior carga anódica e a melhor definição dos processos redox.

Figura 20- (a) Voltamogramas cíclicos das amostras de LiFePO_4 sintetizadas a 170, 180 e 200 °C; (b) Ampliação do voltamograma cíclico do LiFePO_4 sintetizado 170 °C em EC/DMC 1:1 v/v contendo 1 mol L^{-1} de LiClO_4 .





Fonte: O autor.

4.4 Caracterização térmica por análise termogravimétrica (TGA)

A análise térmica é aplicada a uma gama de materiais e para o desenvolvimento de uma enorme variabilidade de estudos. As técnicas termoanalíticas podem ser aplicadas em diversas áreas da ciência e tecnologia. Na maioria das vezes, o uso de uma única técnica de análise térmica pode não fornecer informações suficientes sobre um dado sistema.

A termogravimetria (TG) é uma técnica de análise térmica na qual a variação da massa da amostra (perda) é determinada em função da temperatura e/ou tempo, enquanto a amostra é submetida a uma determinada programação controlada de temperatura. Esta técnica permite analisar as alterações de massa das substâncias em decorrência do aquecimento, permitindo estabelecer a faixa de temperatura em que elas adquirem composição química, fixa, definida e constante, a temperatura em que começam a se decompor, acompanhar o andamento de reações de desidratação, desidroxilação, oxidação, combustão, decomposição, etc. O modo de TG mais comumente utilizado é o da dinâmica ou convencional, em que a amostra é aquecida num ambiente cuja temperatura varia de maneira pré-determinada, de preferência, à razão de aquecimento linear.

Os experimentos para se avaliar as variações de massa de uma dado material em função da temperatura são executados mediante uma termobalança (associação forno-balança), que deve permitir o trabalho sob as mais variadas condições experimentais (diferentes atmosferas gasosas e massa de amostra, variadas razões de aquecimento e/ou condições isotérmicas em temperatura específicas, etc). As curvas geradas fornecem informações quanto à estabilidade térmica da amostra, à composição e à estabilidade dos compostos intermediários e do produto final. Obviamente que, durante os processos térmicos, a amostra deve liberar um produto volátil devido a processos físicos ou químicos, tais como desidratação, vaporização, dessorção, oxidação, redução, etc. As variações de massa podem ser determinadas quantitativamente, enquanto outras informações obtidas a partir de uma curva TG são de natureza empírica, visto que as temperaturas dos eventos térmicos são dependentes de parâmetros relacionados às características da amostra e/ou fatores instrumentais (CANEVAROLO, 2004).

No método termogravimétrico convencional ou dinâmico, são registradas curvas de massa da amostra (m) em função da temperatura (T) ou do tempo (t), conforme a Equação 2.

$$m = f(T \text{ ou } t) \quad \text{eq. (2)}$$

Essas curvas são denominadas curvas termogravimétricas ou, simplesmente, curvas TG. A Figura 21 ilustra as características de uma curva TG para um processo de decomposição térmica que ocorre em uma única etapa. Nesta curva, é observado que a substância X é termicamente estável entre os pontos a e b (patamar inicial). No ponto b, que corresponde à T_i (temperatura na qual as variações acumuladas de massa totalizam o valor que a balança é capaz de detectar), inicia-se o processo de decomposição térmica com a liberação do componente volátil Z. No ponto c, que corresponde a T_f (temperatura na qual as variações acumuladas de massa atingem o valor máximo), há o término da decomposição térmica, com a liberação do volátil Z e a completa formação da substância Y, que a partir desse ponto é termicamente estável (patamar final). O degrau bc, que corresponde a diferença $T_f - T_i$ (intervalo de reação), permite obter dados quantitativos sobre a variação de massa sofrida pela amostra (Δm) em relação ao eixo de ordenadas. A temperatura *onset* (T_{onset}) é definida como o início extrapolado do evento térmico e corresponde ao ponto de intersecção da linha de base extrapolada, antes do evento, com a tangente à curva produzida no

intervalo de reação, de modo que a reta passe pelo ponto de inflexão. Na prática, a T_{onset} é usada com o propósito de comparação, visto que ela é mais fácil de ser determinada que a T_i . Semelhantemente, a temperatura *endset* (T_{endset}) corresponde ao final extrapolado do evento térmico. Esse hipotético processo de decomposição térmica ilustrado na Figura 21 pode ser representado pela Equação 3.

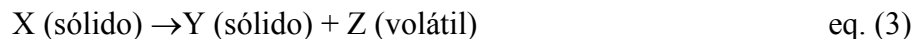
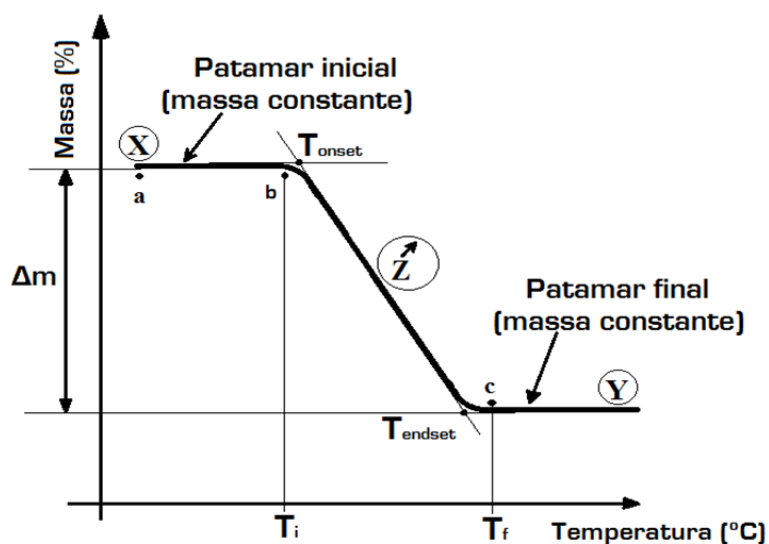


Figura 21 – Características de uma curva TG de uma reação de decomposição térmica que ocorre numa única etapa.

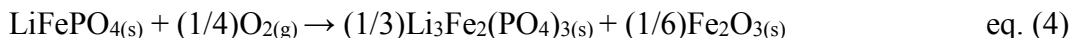


Fonte: CANEVAROLO, 2004.

4.4.1 Caracterização térmica do compósito e seus materiais constituintes por análise termogravimétrica (TGA)

Caracterizou-se o compósito de $\text{LiFePO}_4/\text{PAni}$ e seus materiais constituintes por Análise Termogravimétrica em ar sintético visando determinar a porcentagem de polianilina e LiFePO_4 no compósito para posteriormente preparar uma mistura física entre esses materiais, bem como verificar a porcentagem de Fe^{2+} no LiFePO_4 e os patamares de perda de massa dos materiais. O método de determinação aplicado foi a partir da T_i (temperatura inicial).

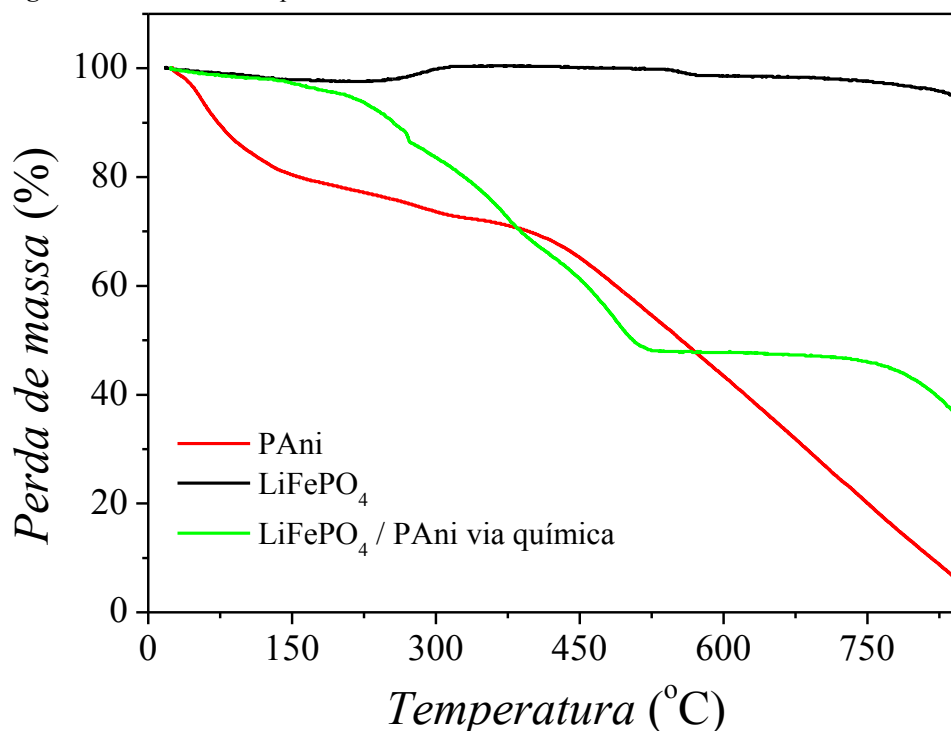
A curva de TGA do LiFePO_4 (Figura 22) apresenta um pequeno aumento de massa em torno de 300 °C, que é atribuído a oxidação do Fe^{2+} ao ar e pode ser representada pela Equação 4 (GONG et al., 2014), (YIM et al., 2012):



Na curva de TGA da PANi (Figura 22) observa-se três estágios de perda de massa abaixo de 600 °C. O primeiro estágio de perda de massa na faixa de 33 a 100 °C pode ser atribuído às moléculas de água fortemente ligadas aos polímeros e que provavelmente não tenham sido removidas. O segundo estágio de perda de massa varia de 160 a 270 °C e foi atribuído à eliminação de dopantes (H_2PO_4^- presentes no eletrólito) e o último estágio de 374 a 850 °C atribui-se a decomposição térmica das cadeias dos polímeros (BEKRI-ABBES e SRASRA, 2010). Ao final da análise não restou resíduo dos polímeros condutores analisados

Para o TGA do compósito de $\text{LiFePO}_4/\text{PANi}$ (Figura 22) observa-se 10% de perda de massa até 270 °C atribuída à evaporação da água e degradação dos contra íons dopantes (ânions fosfatos). A partir de 270 °C até 511 °C observa-se uma perda de massa de 55% correspondente à decomposição térmica das cadeias da PANi e restando, aproximadamente 35% em massa, correspondente aos produtos de oxidação do LiFePO_4 , $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ e Fe_2O_3 . A partir da porcentagem obtida de cada material (LiFePO_4 e PANi) no compósito sintetizado via química, realizou-se um estudo comparativo em relação àquele preparado a partir da mistura física entre os materiais constituintes.

Figura 22 – TGA do compósito de LiFePO_4 / PANi e materiais constituintes em ar sintético



Fonte: O autor.

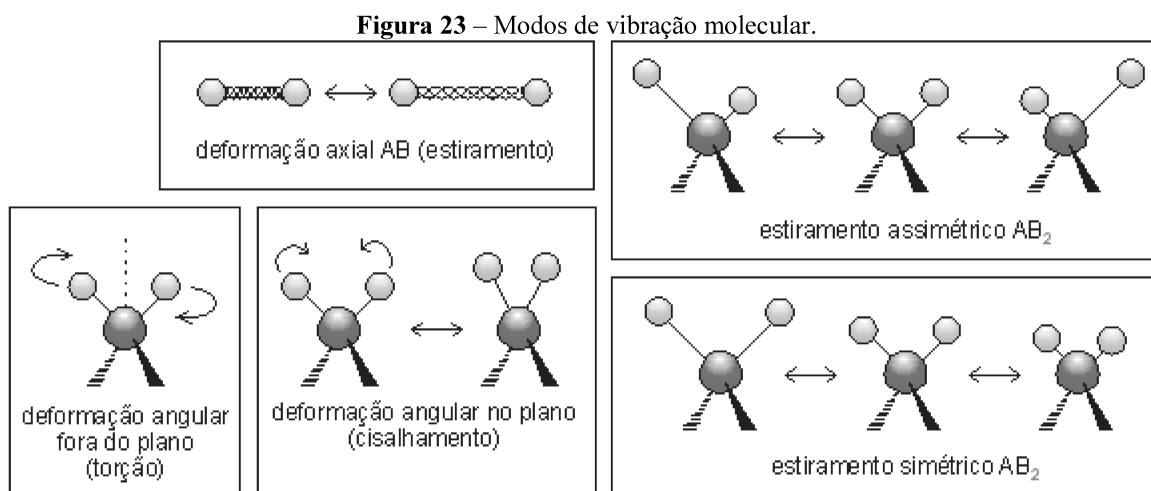
4.5 Caracterização estrutural do compósito de LiFePO_4 /PANi obtido via química e a partir da mistura física por espectroscopia no infravermelho

A espectroscopia estuda a interação da radiação eletromagnética com a matéria, sendo um dos seus principais objetivos o estudo dos níveis de energia de átomos ou moléculas.

A espectroscopia de infravermelho é baseada nas vibrações moleculares, e mede diferentes tipos de vibrações entre átomos de acordo com suas ligações interatômicas, observando-se a absorção ou espalhamento dessa radiação (STUART, 2004).

Para que ocorra a absorção da radiação infravermelha é necessário que haja variação do momento de dipolo elétrico da molécula como consequência de seu movimento vibracional ou rotacional (o momento de dipolo é determinado pela magnitude da diferença de carga e a distância entre dois centros de carga). Somente nessas circunstâncias, o campo elétrico alternante da radiação incidente interage com a molécula, originando os espectros (STUART, 2004).

A vibração dos átomos no interior de uma molécula apresenta energia coerente com a região do espectro eletromagnético correspondente ao infravermelho (100 a 10000 cm^{-1}). As vibrações moleculares podem ser classificadas em estiramento (assimétrico e simétrico) e deformação (fora e dentro do plano). Os diferentes tipos de vibração são mostrados na Figura 23.

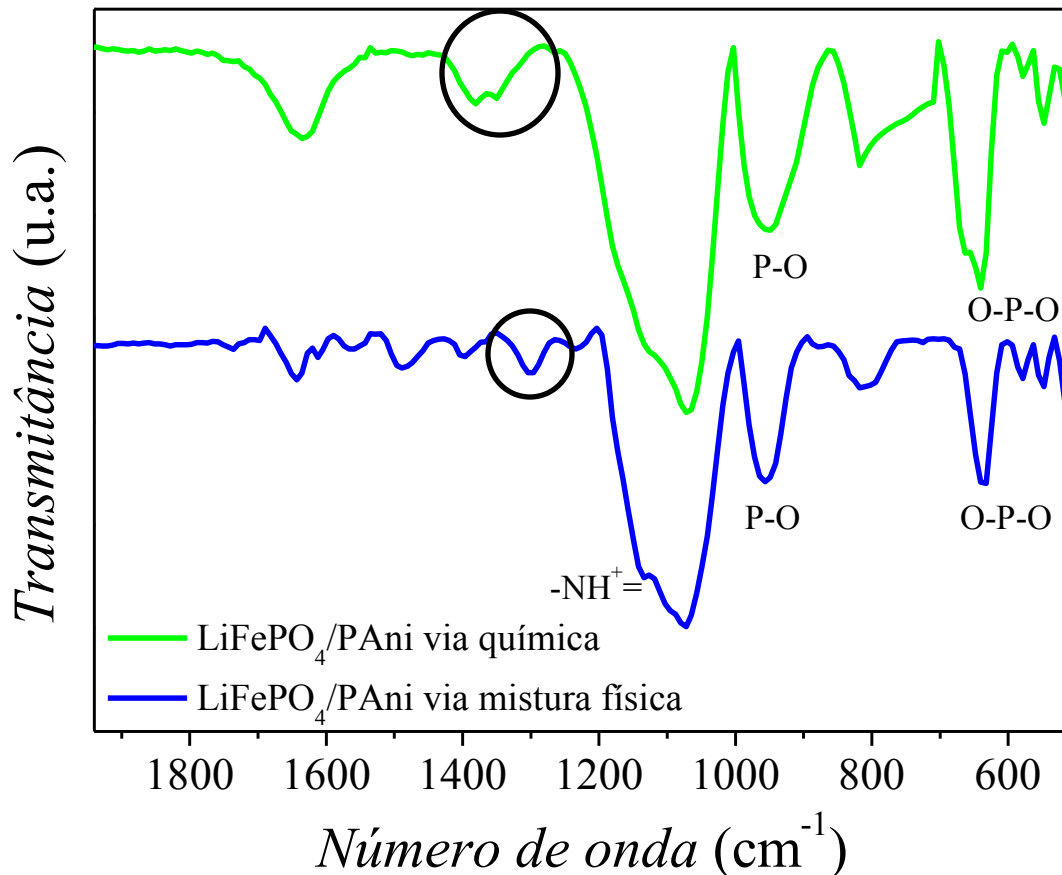


Fonte: Silverstein e Welbster, 1996.

Com objetivo de obter informações acerca da estrutura molecular local dos materiais, o compósito de $\text{LiFePO}_4/\text{PAni}$ e a mistura dos materiais foram caracterizados por FTIR na faixa espectral de $500\text{-}2000\text{ cm}^{-1}$.

Em ambos os espectros, do $\text{LiFePO}_4/\text{PAni}$ via química e da mistura física, observa-se a presença de bandas características do LiFePO_4 e da PAni (Figura 24). No entanto, não se observa nenhum deslocamento de bandas que possa ser associado à uma interação mais efetiva entre os materiais constituintes no compósito sintetizado quimicamente.

Figura 24 – Espectros de infravermelho do compósito de $\text{LiFePO}_4/\text{PAni}$ e da mistura física.



Fonte: O autor.

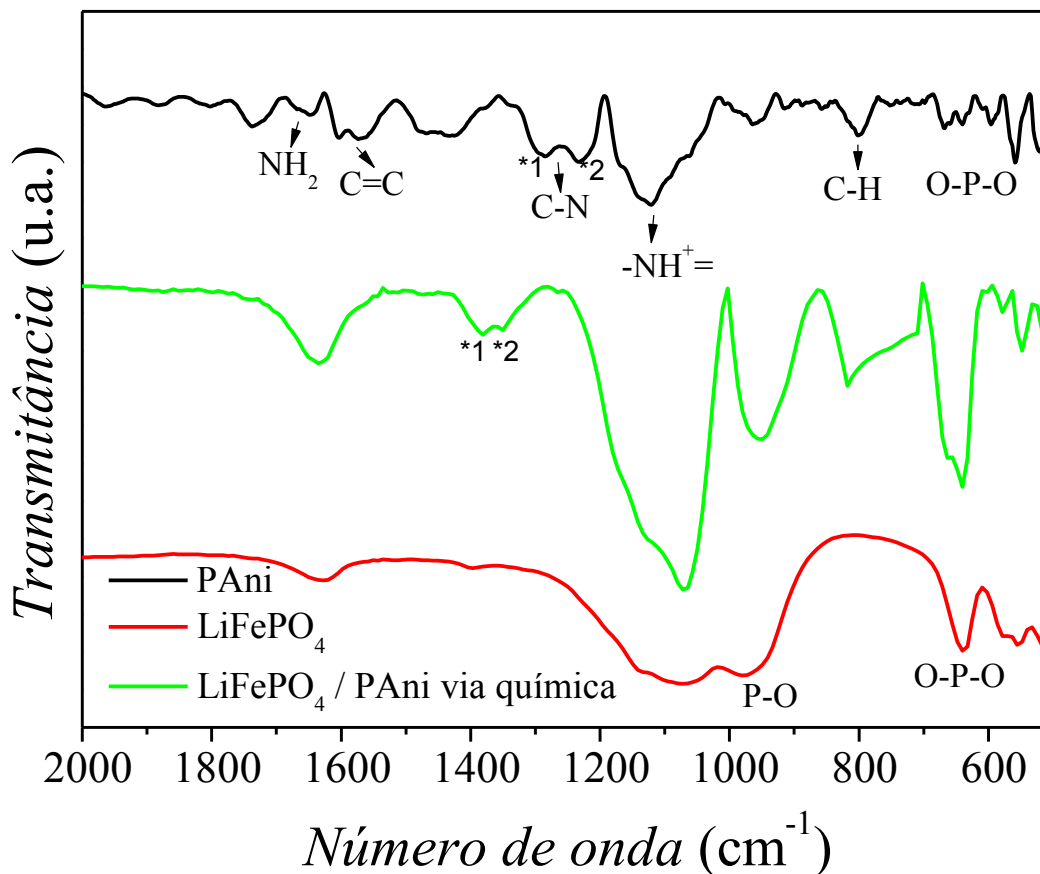
Na Figura 25, observa-se no espectro de infravermelho do LiFePO_4 uma região de 500 a 1139 cm^{-1} correspondente aos modos internos resultantes das vibrações intramoleculares do $(\text{PO}_4)^{3-}$. Na região de 500-647 cm^{-1} observa-se bandas atribuídas aos modos de flexão (ν_2 e ν_4) assimétrico e simétrico das ligações O-P-O, bem como vibrações de íons lítio (MURUGAVEL; SHAHID, 2013). As bandas presentes no intervalo de 945-1139 cm^{-1} correspondem aos modos de estiramento simétrico e assimétrico (ν_1 e ν_3) da ligação P-O. A banda em torno de 547 cm^{-1} corresponde à vibração de íons lítio nos sítios octaédricos do PO_4^{3-} . Além disso, não se observa quaisquer outras bandas vibracionais que estão associados com Li_3PO_4 , P_2O_7 ou P_3O_{10} , o que reflete a ausência de fases secundárias no LiFePO_4 , bem como evidenciado anteriormente no difratograma de raios X do LiFePO_4 sintetizado a 200 °C.

No espectro de infravermelho da PANi observa-se a presença de uma banda ao redor de 1130 cm^{-1} , que é denominada na literatura como uma “banda eletrônica”, sendo associada, portanto, à forma dopada da PANi, mais especificamente ao modo de vibração das estruturas --NH^+ (NEOH et al., 1993). Além disso, observa-se que no espectro de IV do compósito $\text{LiFePO}_4/\text{PANi}$, sintetizado via química, existe uma relação de intensidade inversa em 1382 cm^{-1} - 1354 cm^{-1} em comparação com os da PANi e da mistura física assinalada na Figura 24, revelando que a PANi no compósito (sintetizado via química) é mais rica em unidades quinoides do que a PANi pura, provavelmente porque a cadeia de PANi depositada sobre a superfície do LiFePO_4 apresenta uma maior conjugação (NAGARAJA et al., 2012).

A banda correspondente à deformação C-H fora do plano decorrente da presença de anéis benzênicos mono-substituídos não foi observada, indicando o elevado grau de polimerização, tanto na obtenção da PANi quanto do seu compósito (Figura 26). Esta interpretação também é confirmada pela presença, em ambos os materiais, de uma banda ao redor de 1300 cm^{-1} , a qual é frequentemente associada com o estiramento C–N de grupamentos aminas aromáticos secundários (RYU et al., 2001). A banda observada ao redor de 1232 cm^{-1} pode ser atribuída ao estiramento vibracional C–N das espécies benzênicas (QUILLARD et al., 1994).

A maior definição da banda ao redor de 1130 cm^{-1} atribuída ao estiramento NH^+ nos compósitos (via química ou física) pode ser considerada como indício de uma maior extensão da conjugação da cadeia polimérica da PANi na superfície do LiFePO_4 , como reportado em outros sistemas (XIA & WANG, 2002).

Figura 25 – Espectros de infravermelho do compósito de LiFePO₄/PAni, PAni e LiFePO₄.



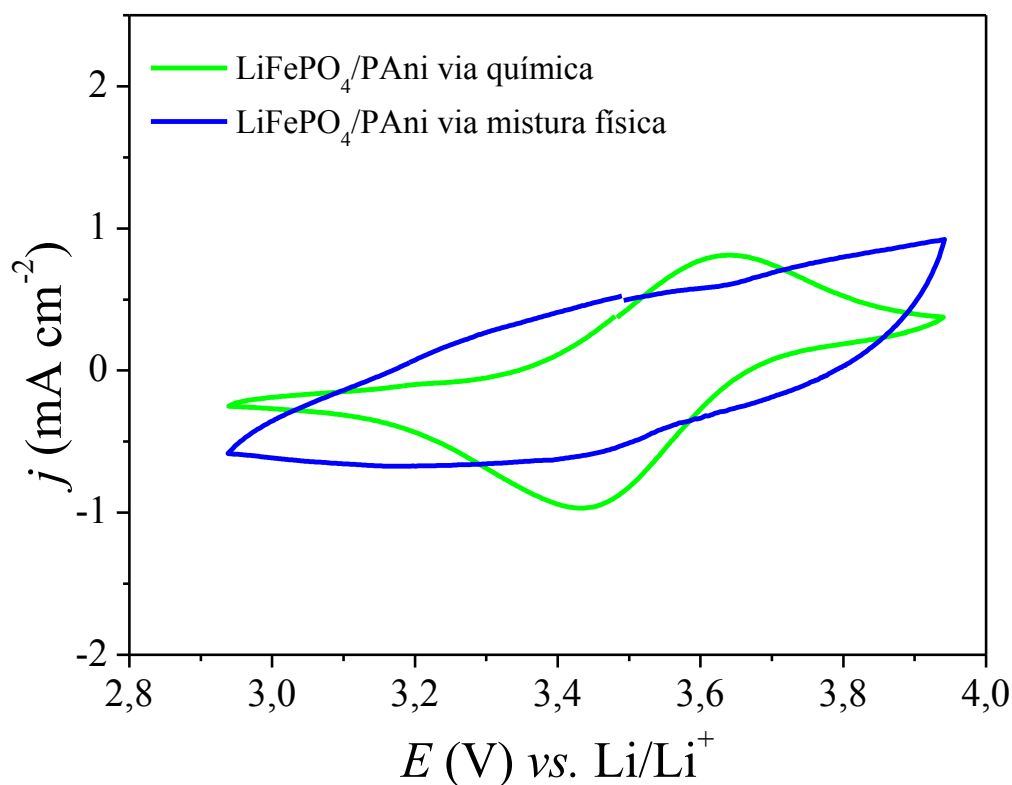
Elaboração: FAGUNDES, W. S., 2015.

4.6 Caracterização eletroquímica do compósito de LiFePO₄/PAni e da mistura física por voltametria cíclica.

A técnica de voltametria cíclica foi utilizada para avaliar o perfil voltamétrico predominante no compósito de LiFePO₄/PAni e na mistura física dos materiais constituintes (Figura 26). Observa-se no voltamograma do compósito de LiFePO₄/PAni via química um perfil predominantemente faradaico, apresentando os picos de oxidação e redução do par Fe²⁺/Fe³⁺ bem definidos. Já para a mistura física dos materiais observa-se um perfil predominantemente capacitivo e resistivo. Tendo em vista que neste trabalho busca-se um material para aplicação como catodo em baterias recarregáveis, o compósito de LiFePO₄/PAni sintetizado via química foi

selecionado para os testes de carga e descarga em detrimento daquele preparado a partir da mistura física dos seus materiais constituintes.

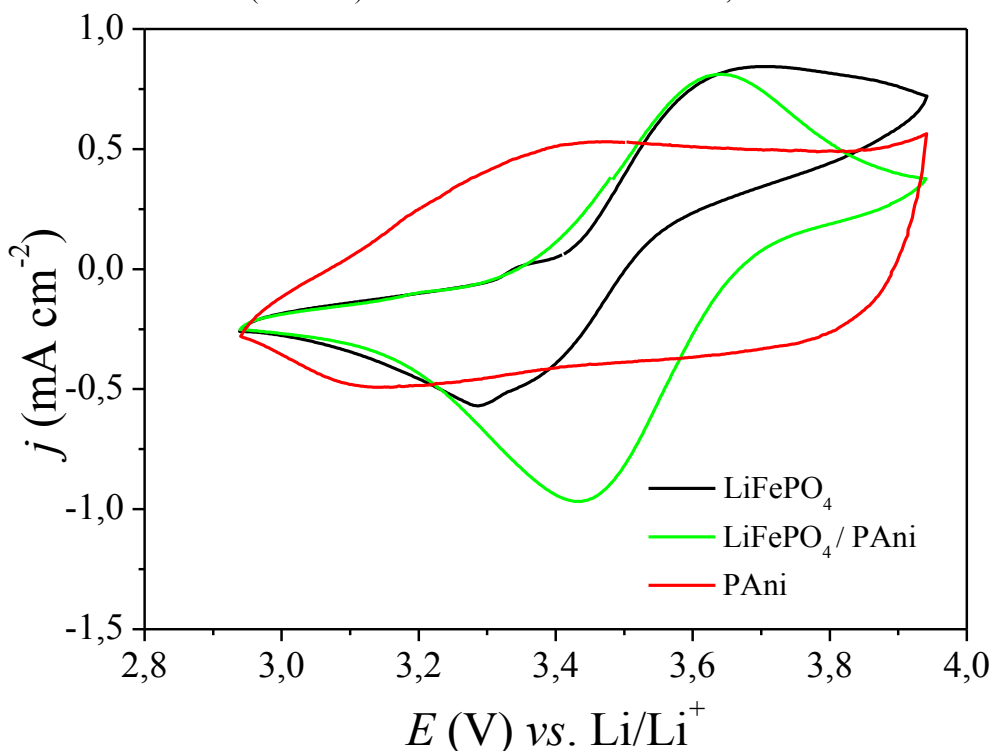
Figura 26– Voltamograma do $\text{LiFePO}_4/\text{PAni}$ e da mistura física de seus materiais constituintes em eletrólito orgânico EC/DMC (1:1 v/v) contendo 1 mol L^{-1} de LiClO_4 a $0,1 \text{ mV s}^{-1}$.



4.6.1 Caracterização eletroquímica do $\text{LiFePO}_4/\text{PAni}$ sintetizado via química e materiais constituintes por voltametria cíclica

A técnica de voltametria cíclica foi empregada para a obtenção de informações acerca dos processos redox do compósito e de seus materiais constituintes (Figura 27), visando identificar os potenciais de oxidação e redução dos materiais, bem como avaliar qual é o perfil voltamétrico predominante para cada material.

Figura 27– Voltamograma do LiFePO₄/PAni e de seus materiais constituintes em eletrólito orgânico EC/DMC (50 % v/v) contendo 1 mol L⁻¹ de LiClO₄ a 0,1 mV s⁻¹.



Fonte: O autor.

No voltamograma do LiFePO₄ (Figura 27) observa-se o processo de deintercalação de íons lítio associado à oxidação do Fe²⁺ para Fe³⁺ (3,69 V vs. Li/Li⁺) e o processo de intercalação de íons lítio associado à redução Fe³⁺ para Fe²⁺ (3,28 V vs. Li/Li⁺). No voltamograma do LiFePO₄/PAni observa-se os mesmos picos de oxidação e redução, em 3,61 e 3,42 V, respectivamente. Nos voltamogramas do LiFePO₄/PAni e LiFePO₄, o perfil é predominantemente faradaico, ou seja, observa-se os picos de oxidação e redução bem evidentes. No voltamograma da PAni o perfil é predominantemente capacitivo, ou seja, não há picos de oxidação ou redução evidentes e o perfil do voltamograma é do tipo “caixa”. No voltamograma do LiFePO₄/PAni os picos redox estão melhor definidos, e, cabe ressaltar que a distância entre os picos de oxidação e redução ($E_{pa} - E_{pc} = 0,19$ V) é significativamente menor quando comparado ao LiFePO₄ ($E_{pa} - E_{pc} = 0,41$ V). Isto se deve ao fato que o material compósito apresenta uma maior reversibilidade redox quando comparado ao LiFePO₄ puro, visto que a PAni contribui efetivamente para a condutividade eletrônica do material compósito (Tabela 9). Observa-se em compósitos

similares o aumento da reversibilidade a partir da utilização adição de agentes condutores, o que reforça a potencialidade desta abordagem (KUMAR et al., 2009); (LI et al. 2011).

Tabela 9- Valores de potenciais de oxidação e de redução vs. Li/Li⁺ do LiFePO₄ e LiFePO₄/PAni.

Material	E_{pa}	E_{pc}	$(E_{pa} - E_{pc})$	Referência
LiFePO ₄	3,69	3,28	0,41	Este trabalho
LiFePO ₄ /PAni	3,61	3,42	0,19	Este trabalho
LiFePO ₄ (reação de estado sólido)	~3,9	~3,1	0,8	KUMAR et al., 2009
LiFePO ₄ /C (reação de estado sólido)	~3,8	~3,4	0,4	KUMAR et al., 2009
LiFePO ₄ /C/grafeno (solvothermal)	3,51	3,36	0,15	ZHANG et al., 2012

Fonte: O autor

Cabe ressaltar que o compósito de LiFePO₄/PAni apresentou uma redução de ΔE_p ($E_{pa} - E_{pc}$) em comparação com o LiFePO₄/C sintetizado a altas temperaturas, e além disso, este valor foi similar ao obtido para LiFePO₄/C/grafeno. Isto demonstra que a síntese do LiFePO₄ com polímero é uma abordagem promissora, em comparação com a tradicional metodologia de revestimento com carbono, pois permite a obtenção do material compósito a uma temperatura relativamente menor e com propriedades eletroquímicas intensificadas.

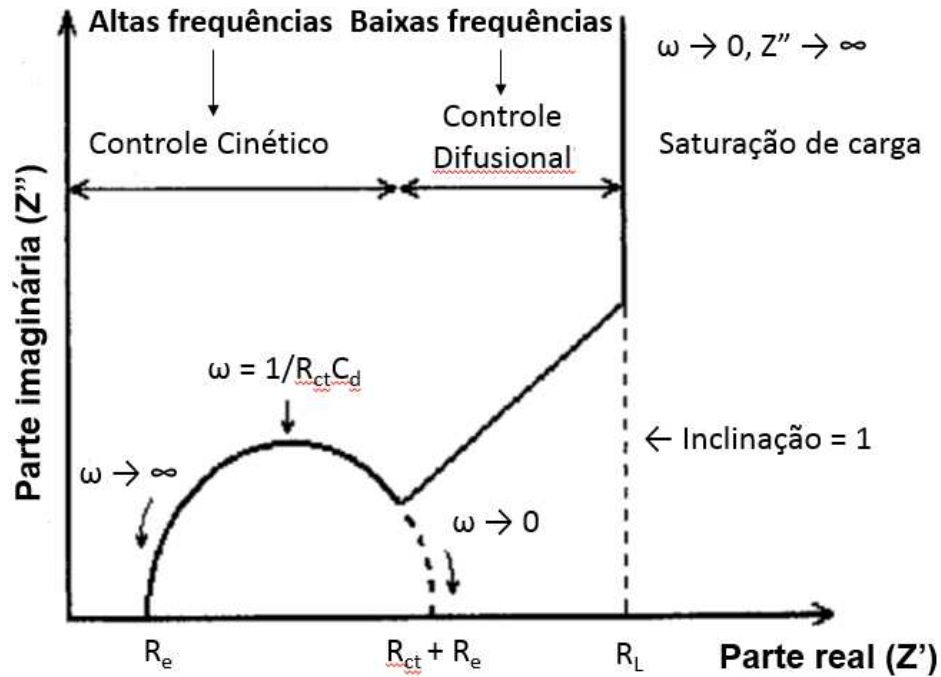
4.7 Espectroscopia de impedância eletroquímica

A espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE) é uma técnica utilizada na análise de processos eletroquímicos que ocorrem na interface eletrodo/solução eletrolítica. Esta técnica

consiste em colocar o material a ser investigado entre dois eletrodos, aplicar uma tensão senoidal e medir a resposta da corrente elétrica resultante a uma determinada frequência.

A EIE apresenta várias vantagens: (i) utiliza sinais de baixa amplitude comparados com a técnica de corrente contínua e é considerada uma técnica não destrutiva devido à aplicação de uma pequena amplitude de perturbação (10 mV), a qual mantém as reações redox do eletrodo no estado estacionário. Além disso, os valores de resistência de polarização (R_p), resistência de transferência de carga (R_{ct}) e a capacitância da dupla camada podem ser obtidos em uma mesma medida. Modelos de circuitos eletrônicos simples (em série ou em paralelo) podem ser usados para representar os sistemas eletroquímicos investigados, sendo constituídos por: resistores, capacitores ou indutores correspondentes à impedância faradáica (Z_f) ou a constante de Warburg referentes à impedância de Warburg (Z_w) a qual está relacionada aos processos difusionais, conforme mostrado na Figura 28. Obtém-se os valores de R_e (resistência do eletrólito) a altas frequências, e a partir da extrapolação em direção ao eixo real de impedância obtém-se os valores de resistência à transferência de carga (R_{ct}) que correspondem à resistência do filme/eletrodo. Na região de frequências intermediárias a baixas, uma relação linear com inclinação de aproximadamente 45° corresponde à difusão das espécies iônicas do eletrólito em direção ao filme polimérico e é relacionada à impedância de Warburg (Z_w). Por fim, na região de baixas frequências observa-se uma reta perpendicular em relação ao eixo de impedância real que está associada à saturação de carga (BARSOUKOV; MACDONALD, 2005).

Figura 28- Diagrama de Nyquist ideal para um polímero eletroativo.



Fonte: Barsoukov e Macdonald (2005).

Na teoria *dc* a resistência é definida pela Lei de Ohm:

$$V = RI \quad \text{eq. (5)}$$

onde V é a diferença de potencial elétrico, R é a resistência elétrica e I é a corrente elétrica. Utilizando a Lei de Ohm, é possível aplicar um potencial *dc* a um circuito, medir a corrente resultante, e determinar a resistência, ou determinar qualquer termo da equação se os outros dois forem conhecidos. Na teoria *ac*, onde a frequência não é zero, há uma equação análoga (Equação 7):

$$V = ZI \quad \text{eq. (6)}$$

Z é definido como impedância, o equivalente à resistência em um sistema *ac*, e seus valores também são medidos em ohms. Além disso, os componentes do circuito elétrico como: resistores e indutores impedem o fluxo de elétrons em um circuito *ac* (um resistor tem a finalidade de limitar e oferecer uma oposição à passagem de corrente elétrica em um circuito enquanto um indutor é constituído por uma bobina de material condutor, por exemplo, fio de cobre. Quando a corrente

começa a fluir pela bobina, esta tende a estabelecer um campo magnético. Enquanto o campo é estabelecido, a bobina inibe o fluxo da corrente. Uma vez que o campo esteja estabelecido, a corrente pode fluir normalmente através do circuito. Já os capacitores atuam com a finalidade de armazenar energia num campo elétrico. Dentro do capacitor, os terminais conectam-se a duas placas metálicas separadas por um dielétrico. O dielétrico pode ser ar, papel, plástico ou qualquer outro material que não conduza eletricidade e impeça que as placas se toquem. A propriedade que estes dispositivos têm de armazenar energia elétrica sob a forma de um campo eletrostático é chamada de capacitância ou capacidade (C) e é medida pelo quociente da quantidade de carga (Q) armazenada pela diferença de potencial ou tensão (V) que existe entre as placas. A tensão senoidal é aplicada ao sistema eletroquímico e segue a Equação 8:

$$V = V_M \text{sen}\omega t \quad \text{eq. (7)}$$

onde V é a tensão senoidal, V_M é a tensão máxima, ω é a frequência angular em radianos por segundo $2\pi f$, onde f é a frequência normal, e t é o tempo.

$$\text{Sendo que } \omega = 2\pi f \quad \text{eq. (8)}$$

O sinal de onda da corrente pode ser descrito pela Equação 9:

$$i = A \text{sen}(\omega t + \theta) \quad \text{eq. (9)}$$

onde i = corrente, A = amplitude máxima, ω = frequência em radianos por segundo, t = tempo e θ = ângulo de fase em radianos.

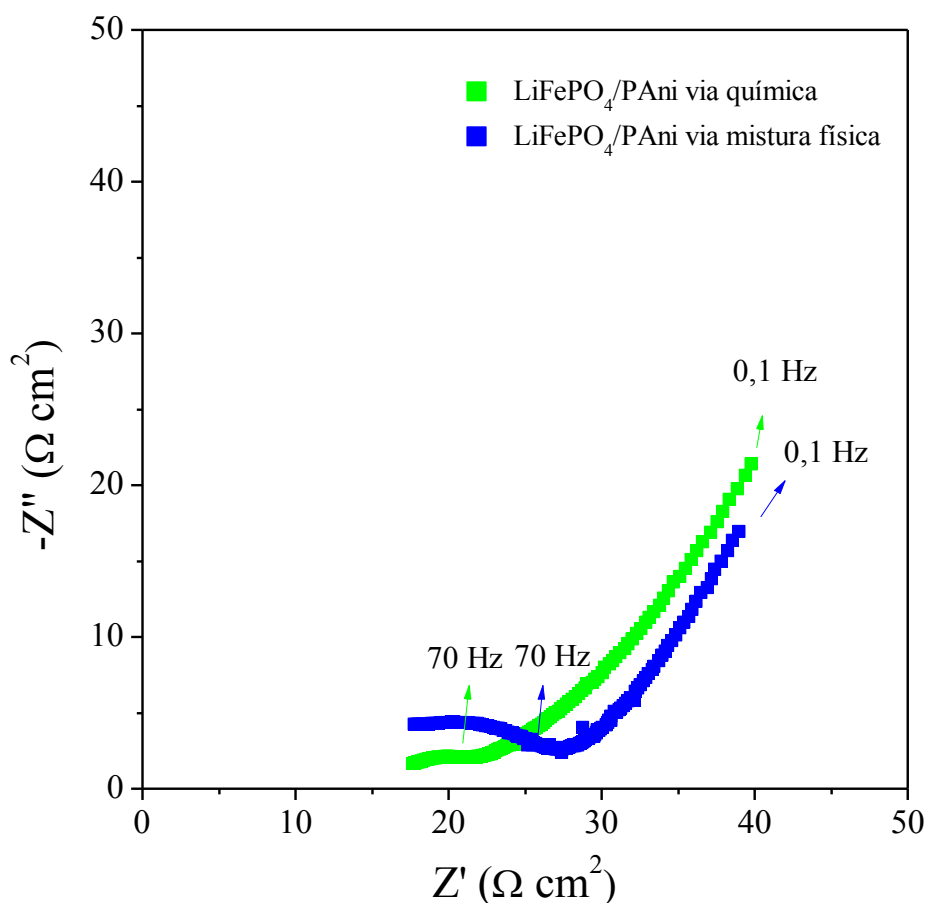
A aplicação da técnica consiste em impor ao potencial de circuito aberto de um determinado eletrodo uma perturbação de amplitude de 5 a 10 mV, onde é utilizado um analisador de resposta de frequência, acoplado a uma interface eletroquímica que mede a resposta em termos da corrente resultante do sistema (BARSOUKOV; MACDONALD, 2005).

Utilizando-se a técnica de espectroscopia de impedância eletroquímica, avaliou-se a resistência elétrica dos filmes, bem como a influência da PANi sobre a condutividade elétrica do filme de LiFePO_4 .

Nos gráficos de Nyquist ($-Z''$ vs. Z') do compósito de $\text{LiFePO}_4/\text{PANi}$ e da mistura física de $\text{LiFePO}_4/\text{PANi}$ (Figura 29) observa-se um semi-círculo na região de altas frequências, e, a partir da extrapolação em direção ao eixo real de impedância obtém-se os valores de resistência à transferência de carga (R_{ct}) que correspondem à resistência do filme/eletrodo, e na região de frequências intermediárias a baixas uma relação linear com inclinação de aproximadamente 45° correspondente à difusão das espécies iônicas do eletrólito em direção ao filme polimérico.

Observa-se nos diagramas de Nyquist da Figura 29 que o compósito preparado a partir da mistura física mostrou um diâmetro de semicírculo na região de altas frequências maior do que aquele sintetizado via química, indicando uma maior resistência à transferência de carga, o que está de acordo com os perfis voltamétricos apresentados anteriormente na Figura 26.

Figura 29 – Diagrama de Nyquist do $\text{LiFePO}_4/\text{PAni}$ (via química) e do $\text{LiFePO}_4/\text{PAni}$ (via mistura física), intervalo de frequências investigado, 10^4 a 10^{-1} Hz a potencial de circuito aberto, em eletrólito orgânico de EC/DMC contendo 1 mol L^{-1} de LiClO_4 .

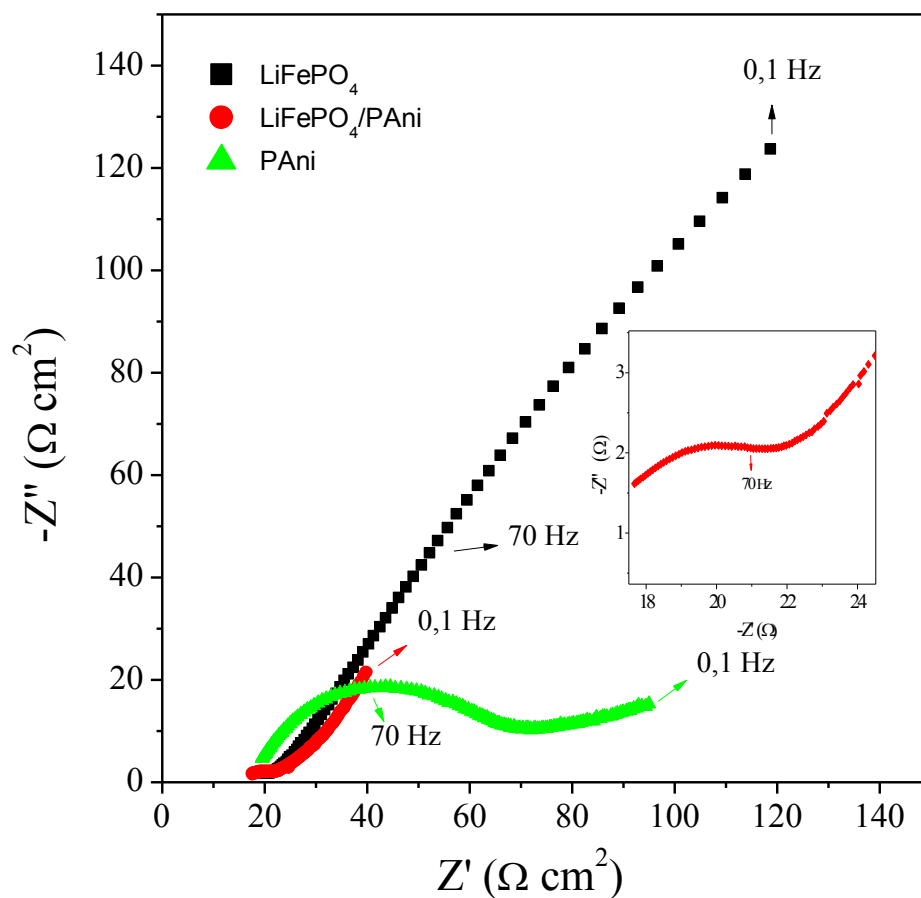


Fonte: O autor.

Nos gráficos de Nyquist ($-Z''$ vs. Z') do compósito de $\text{LiFePO}_4/\text{PAni}$ e da PAni (Figura 30) observa-se um semi-círculo na região de altas frequências, e, a partir da extrapolação em direção ao eixo real de impedância obtém-se os valores de resistência à transferência de carga (R_{ct}) que correspondem à resistência do filme/eletrodo e na região de frequências intermediárias a baixas uma relação linear com inclinação de aproximadamente 45° correspondente à difusão das espécies iônicas do eletrólito em direção ao filme polimérico. No gráfico de Nyquist do LiFePO_4 observa-se o segmento de um semicírculo, o qual não se define na faixa de frequência estudada, indicando um comportamento resistivo deste material. A redução do raio de semicírculo indica a diminuição da resistência de transferência de carga. Os valores de R_{ct} são 50 e $14 \Omega \text{ cm}^2$ para PAni e

LiFePO₄/PAni, respectivamente (Tabela 10). Obviamente, o compósito de LiFePO₄/PAni tem o menor de R_{ct} , indicando que o revestimento com PAni melhora a cinética de transferência eletrônica, pois conforme já explicado, as cadeias poliméricas da PAni formam redes condutoras que interconectam as partículas do LiFePO₄, aumentando assim a condutividade eletrônica do compósito. Desta forma, o revestimento com polímeros condutores, tais como a PAni, sobre a superfície de materiais ativos podem melhorar significativamente a condutividade eletrônica, o que facilita a reação de transferência de carga (GONG et al., 2014).

Figura 30 – Diagrama de Nyquist do LiFePO₄, PAni e do LiFePO₄/PAni, intervalo de frequências investigado, 10^4 a 10^{-1} Hz a potencial de circuito aberto, em eletrólito orgânico de EC/DMC contendo 1 mol L^{-1} de LiClO₄.



Fonte: O autor.

Nota-se na Tabela 10 que os valores de R_{ct} do compósito de $\text{LiFePO}_4/\text{PAni}$ foram significativamente menores do que os valores de R_{ct} do LiFePO_4/C relatados na literatura, o que sugere o favorecimento da transferência eletrônica no compósito devido a um provável revestimento das partículas de LiFePO_4 pelas redes condutoras da cadeia polimérica da PAni. Cabe ressaltar que o compósito de $\text{LiFePO}_4/\text{PAni}$ apresentou um valor de resistência à transferência de carga menor do que o compósito ternário de $\text{LiFePO}_4/\text{C}/\text{grafeno}$ reportado por ZHANG et al., 2012.

Tabela 10- Parâmetros eletroquímicos dos compósitos condutores e seus materiais constituintes.

Material catódico	$R_{ct} (\Omega)$	$R_s (\Omega)$	$C_{dc} (\mu\text{F})$	Referência
PAni	50,00	18,13	60,13	Este trabalho
$\text{LiFePO}_4 / \text{PAni}$	14,00	19,00	47,72	Este trabalho
LiFePO_4/C	500	-	-	ZHANG et al., 2012
$\text{LiFePO}_4/\text{C}/\text{grafeno}$	100	-	-	ZHANG et al., 2012

Fonte: O autor

4.8 Caracterização do compósito de LiFePO_4 e seus materiais constituintes pelos testes de carga e descarga

Realizou-se os testes de carga e descarga para se obter os valores de capacidade de descarga específica do compósito de LiFePO_4 e de seus materiais constituintes. Os testes de carga e descarga foram realizados a corrente constante, obtendo-se um gráfico de potencial elétrico (V) versus tempo (s).

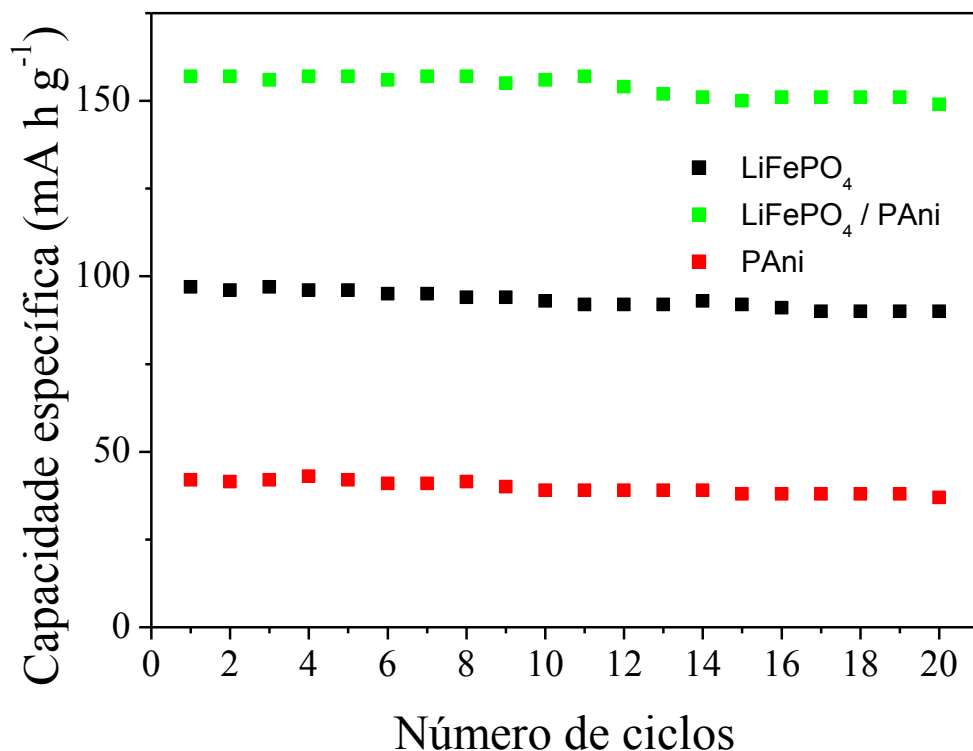
A partir dos dados da cronopotenciometria dos materiais e a Equação 10, pôde-se calcular os valores das capacidades específicas dos materiais ao longo dos 20 ciclos de carga e descarga.

$$C_{\text{esp}} = (j \times \Delta t)/m \quad \text{eq. (10)}$$

onde C é a capacidade específica dada em (mA h g^{-1}) , j é densidade de corrente, Δt é o intervalo de tempo decorrido para carregar ou descarregar e m é a massa de material eletroativo. As massas médias de material ativo eram de 10 mg (para PAni), 6,8 mg (para LiFePO_4) e 5 mg (para $\text{LiFePO}_4/\text{PAni}$).

A capacidade de descarga experimental obtida para o LiFePO_4 (Figura 31) sintetizado a $200\text{ }^\circ\text{C}$ foi em torno de 89 mA h g^{-1} após 20 ciclos de carga e descarga, o que indica que, nesta densidade de corrente, cerca de 52 % da capacidade téorica foi obtida. A capacidade específica de descarga obtida para a PANi foi em torno de 37 mA h g^{-1} . Este valor baixo de capacidade específica obtida deve-se ao fato da PANi ter sido sintetizada em solução aquosa de 1 mol L^{-1} de H_3PO_4 cujo valor de K_a é $7,5 \times 10^{-3}$, o que resulta numa baixa protonação dos nitrogênios imina da polianilina, comprometendo assim a sua condutividade eletrônica. Para o compósito de $\text{LiFePO}_4/\text{PANi}$ observa-se um aumento significativo dos valores de capacidade de descarga quando comparado aos demais materiais. O valor de capacidade de descarga obtido para o compósito foi de 149 mA h g^{-1} , o que pode ser atribuído a um sinergismo entre o LiFePO_4 e a PANi. Embora a polianilina não altere a condutividade intrínseca do LiFePO_4 , as suas cadeias poliméricas formam redes condutoras que conectam as partículas do LiFePO_4 , aumentando assim a condutividade eletrônica do compósito e favorecendo a transferência eletrônica deste material. Desta forma, pode-se afirmar que a síntese do compósito de $\text{LiFePO}_4/\text{PANi}$ é uma abordagem alternativa eficiente frente ao revestimento com carbono.

Figura 31 – Capacidade específica em função do número de ciclos do compósito de $\text{LiFePO}_4/\text{PAni}$ e materiais constituintes (densidade de corrente de $0,1 \text{ mA cm}^{-2}$), em eletrólito orgânico de EC/DMC (1:1 v/v) contendo 1 mol L^{-1} de LiClO_4 vs. Li/Li^+ .

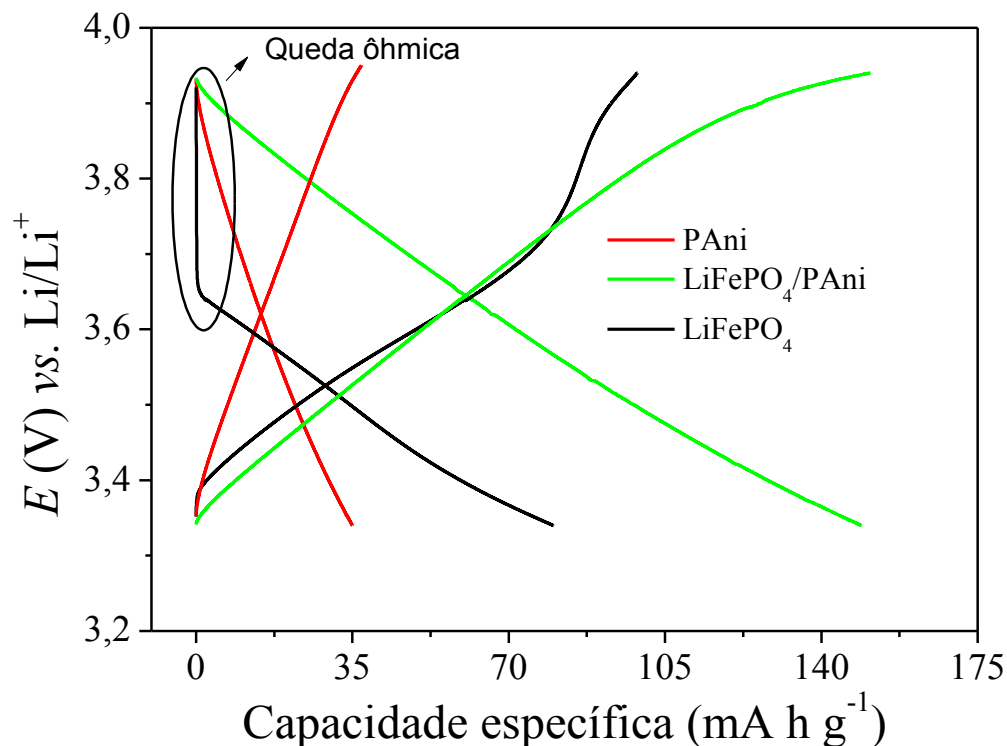


Fonte: Fagundes (2015).

Na Figura 32 observa-se as curvas de potencial (V) vs. capacidade específica (mA h g^{-1}) do compósito e seus materiais constituintes. Observa-se uma queda ôhmica bastante acentuada na curva de descarga do LiFePO_4 que é inerente à sua baixa condutividade eletrônica (HONG et al., 2012). No entanto, observa-se uma significativa diminuição da queda ôhmica no compósito, o que ressalta a influência da polianilina sobre as propriedades eletroquímicas do LiFePO_4 . Tal observação já havia sido notada no perfil voltamétrico apresentado nas Figuras 28, onde há um comportamento resistivo para o LiFePO_4 , e um perfil predominantemente faradaico para o compósito $\text{LiFePO}_4/\text{PAni}$ com picos redox bem definidos. Observa-se no LiFePO_4 uma inflexão em torno de 3,4 - 3,6 V vs. Li/Li^+ associados à presença das fases litiada e delitiada (LiFePO_4 e FePO_4) no processo redox. Já para a polianilina não se observa um patamar definido nos testes galvanostáticos devido à distribuição da energia de Gibbs ser uniforme em virtude dos processos

redox da polianilina serem acompanhados pela inserção e desinserção dos contra-íons presentes no eletrólito.

Figura 32 - Curvas de Potencial vs. Capacidade específica do compósito de $\text{LiFePO}_4/\text{PAni}$ e seus materiais constituintes em meio de EC/DMC (1:1 v/v) contendo 1 mol L^{-1} de LiClO_4 vs. Li/Li^+ a $0,1 \text{ mA cm}^{-2}$.



Fonte: O autor.

A Tabela 11 mostra os valores de capacidade específica inicial e capacidade específica após 20 ciclos, bem como a eficiência coulômbica. Observa-se que a capacidade específica varia pouco após os 20 ciclos de carga e descarga, indicando uma boa estabilidade eletroquímica. O alto valor de eficiência coulômbica, 97 %, sugeriram uma boa reversibilidade redox do compósito sintetizado quimicamente, conforme mostrado na Tabela 9. Além disso, o compósito de $\text{LiFePO}_4/\text{PAni}$ apresenta um bom desempenho eletroquímico frente aos materiais relatados na literatura, o que ressalta a efetividade da polianilina enquanto agente condutor no compósito. O valor de capacidade

específica obtido, 149 mA h g^{-1} , está próximo ao valor obtidos para o LiFePO_4 revestido com carbono.

Tabela 11 – Capacidade específica e eficiência coulômbica do compósito $\text{LiFePO}_4/\text{Pani}$ e seus materiais constituintes.

Material	$C_{\text{esp. inicial}}$	$C_{\text{esp. após 20 ciclos}}$	Nº de ciclos	Taxa de descarga	Eficiência coulômbica	Referência
Pani	42	36	20	C/4	96	Este trabalho
LiFePO_4	97	88	20	C/6	89	Este trabalho
$\text{LiFePO}_4/\text{Pani}$	157	149	20	C/7	97	Este trabalho
$\text{LiFePO}_4/\text{grafeno}$	-	164	70	C/5	-	PRANEETHA E MURUGAN, 2013

Fonte: O autor.

5 CONCLUSÃO

Diferentes métodos de síntese foram investigados para a obtenção do LiFePO_4 , no entanto, apenas pelo método solvotermal foi possível sintetizar o LiFePO_4 com alta cristalinidade e isento de fases secundárias, conforme comprovado pelos dados de DRX. Os difratogramas de raios X (DRX) dos LiFePO_4 sintetizados a diferentes temperaturas ($170 - 200 \text{ }^\circ\text{C}$), independente da temperatura empregada, apresentaram picos de difração intensos e definidos, os quais foram indexados à estrutura ortorrômbica com grupo espacial *Pmna*. Os voltamogramas cíclicos dos LiFePO_4 sintetizados a temperaturas inferiores a $180 \text{ }^\circ\text{C}$ não apresentaram eletroatividade. O voltamograma cíclico do LiFePO_4 sintetizado a $200 \text{ }^\circ\text{C}$ apresentou os processos redox mais bem definidos do que aquele sintetizado a $180 \text{ }^\circ\text{C}$ e no DRX foi o que apresentou uma maior intensificação da razão dos picos de difração 211/111 (1,210), o que indicou um melhor ordenamento das partículas de LiFePO_4 .

O LiFePO_4 sintetizado a $200 \text{ }^\circ\text{C}$ apresentou uma morfologia definida e em formato de placas cujos tamanhos obtidos foram relativamente uniformes de cerca de $0,5 \text{ }\mu\text{m}$, sendo esta amostra utilizada na síntese do compósito.

Determinou-se por TGA que a proporção entre os materiais constituintes no compósito LiFePO_4 / PANi via química foi de 35% para o óxido e 55% para a PANi.

Em ambos os espectros de IV dos compósitos (via química e a partir da mistura física) observou-se a presença das bandas características do LiFePO_4 e da PANi. Ademais, a maior definição da banda ao redor de 1130 cm^{-1} atribuída ao estiramento NH^+ nos compósitos pode ser considerada como um indício da maior extensão da conjugação da cadeia polimérica da PANi na superfície do LiFePO_4 .

O voltamograma cíclico do compósito sintetizado via química apresentou um perfil predominantemente faradaico, uma boa reversibilidade redox ($\Delta E_p = 0,20\text{ V}$) e baixos valores de resistência à transferência de carga ($14\ \Omega\text{ cm}^2$), indicando o favorecimento da taxa de transferência eletrônica no compósito. Entretanto, aquele compósito preparado via mistura física apresentou um perfil predominantemente capacitivo e resistivo.

Os valores de capacidade específica do compósito, calculados a partir dos testes de carga e descarga, foram superiores aos de seus materiais constituintes (149 mA h g^{-1} a C/7 e uma eficiência coulômbica de 97 % após 20 ciclos). Portanto, houve uma intensificação das propriedades eletroquímicas do compósito promovida pela síntese química da PANi em torno das partículas dispersas de LiFePO_4 . Além disso, concluiu-se que a síntese do LiFePO_4 pelo método solvotermal utilizando-se o reator, bem como a síntese do compósito de LiFePO_4 /PANi via química, mostraram-se abordagens eficientes para contornar o problema da baixa condutividade iônica e eletrônica do LiFePO_4 , podendo assim ser aplicado como material catódico em baterias de íons lítio.

REFERÊNCIAS

- AMARAL, F. A. **Propriedades estruturais e eletroquímicas de espinélio de lítio e manganês dopados para uso em baterias de lítio**. 149 f. Tese - Programa de Pós-Graduação em Química, UFSCar, São Carlos-SP, 2005.
- AMINOFF, G.; BROOME, B. Contributions to the knowledge of the mineral pyroaunite. **Akademiens Handlingar**, v. 9, p. 23, 1930.
- ANDERSSON, A. S.; KALSKA, B.; HAGGSTROM, L.; THOMAS, J. O. Lithium extraction/insertion in LiFePO_4 : an X-ray diffraction and Mossbauer spectroscopy study. **Solid States Ionics**, v. 130, p. 41-52, 2000.
- ANDRADE, G. T. **Eletrossíntese e caracterização de polímeros condutores: influência do meio e do substrato nas propriedades elétricas e morfológicas da polianilina**. 1998. 61 f. Dissertação - Programa de Pós-Graduação em Química, UFSCar, São Carlos-SP, 1998.
- AUERBACH, D. et al. **Handbook of Battery Materials**, 2nd Edition Wiley-VCH, Weinheim, 1999.
- AVCI, E.; MAZMAN, M.; UZUN, D.; BIÇER, E.; ŞENER, T. et al. High performance $\text{LiFePO}_4/\text{CN}$ cathode material promoted by polyaniline as carbon-nitrogen precursor. **Journal of Power Sources**, v. 240, p. 328-337, 2013.
- BAOCHEN, W.; XIA, Y.; LI, F. Studies of spinel $\text{LiCr}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ for secondary lithium battery. **Journal of Power Sources**, v. 43, p. 539-546, 1993.
- BARD, A. J.; FAULKNER, L. R. **Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications**, 2nd Edition, Wiley, 2000.
- BARSOUKOV, E.; MACDONALD, J. R. **Impedance Spectroscopy: Theory, Experiment, and Applications**, 2nd Edition, Wiley, 2005.
- BEKRI-ABBES, I.; SRASRA, E. Solid-state synthesis and electrical properties of polyaniline/Cu-montmorillonite nano composite. **Materials Research Bulletin**, v. 45, n. 12, p. 1941 - 1947, 2010.
- BLINOVA, N. V.; STEJSKAL, J.; TRCHOVÁ, M.; PROKES, J.; OMASTOVÁ, M. Polyaniline and polypyrrole: A comparative study of the preparation. **European Polymer Journal**, v. 43, p. 2331-2341, 2007.
- BO, D. **High Performance Nanostructured Phospho-Olivine Cathodes for Lithium-ion Batteries**. 2014. 140 f. Thesis (Doctor of Philosophy) - National University of Singapore (NUS) Graduate School for Integrative Sciences & Engineering, Singapore, 2014.

BREDAS, J. L.; STREET, G. B. Polarons, bipolarons, and solitons in conducting polymers. **Accounts of Chemical Research**, v. 18, p. 309-315, 1985.

CANEVAROLO Jr., S. V. **Técnicas de caracterização de polímeros**. São Paulo: Artliber Editora Ltda, 2004. 448p.

CHEN, Z; DAHN, J. R. Reducing carbon in LiFePO_4/C composite electrodes to maximize specific energy, volumetric energy, and tap density. **Journal of Electrochemical Society**, v. 149, p. A1184-A1189, 2002.

CHIANG, Y-M; CHUNG, S-Y; BLOKING, J. T. Electronically conductive phospho-olivines as lithium storage electrodes. **Nature Materials**, v. 1, p. 123-128, 2002.

CHUNG, C. Y.; YANG, S.; HU, M.; XI, L.; MA, R.; DONG, Y. Solvothermal synthesis of monodisperse LiFePO_4 micro hollow spheres as high performance cathode material for lithium ion batteries. **Applied Materials Interfaces**, v. 5, p. 8961-8967, 2013.

CULLITY, B. D., Elements of X-ray diffraction, Massachusetts: **Addison-Wesley Publishing Company, Inc.**, p. 408-417, 1978.

DE PAOLI, M. A.; MAIA, D. J.; ALVES, O. L. Síntese de polímeros condutores em matrizes sólidas hospedeiras. **Química Nova**, v. 23, p. 204-215, 2000.

DELMAS, C.; SAADOUNE I. Electrochemical and physical properties of the $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_2$ phases. **Solid State Ionics**, v. 56, p. 370-375, 1992.

DOKKO, K.; KOIZUMI, S.; NAKANO, H.; KANAMURA, K. Particle morphology, crystal orientation, and electrochemical reactivity of LiFePO_4 synthesized by the hydrothermal method at 443 K. **Journal of Materials Chemistry**, v. 17, p. 4803-4810, 2007.

ELLIS, B.; KAN, W. H.; MAKAHNOUK, W. R. M.; NAZAR L. F. Synthesis of nanocrystals and morphology control of hydrothermally prepared LiFePO_4 . **Journal of Materials Chemistry**, v. 17, p. 3248-3254, 2007.

FEY, G. T-K.; HUANG, K-P.; KAO, H-M.; LI, W-H. A polyethylene glycol-assisted carbothermal reduction method to synthesize LiFePO_4 using industrial raw materials. **Journal of Power Sources**, v. 196, p. 2810-2818, 2011.

GABERSCEK, M.; DOMINKO, R.; BELE, M.; REMSKAR, M.; HANZEL, D.; JAMNIK, J. Porous, carbon-decorated LiFePO_4 prepared by sol-gel method based on citric acid. **Solid States Ionics**, v. 176, p. 1801-1805, 2005.

GENIÈS, E. M.; SYED, A. A.; TSINTAVIS, C. Electrochemical study of polyaniline in aqueous and organic medium. Redox and kinetic properties. **Molecular Crystals and Liquid Crystals**, v. 121, p. 181-186, 1985.

GONG, C.; DENG, F.; TSUI, C-P.; XUE, Z.; YE, Y. S.; TANG, C-Y.; ZHOU, X.; XIE, X. PAni-PEG copolymer modified LiFePO₄ as a cathode material for high-performance lithium ion batteries. **Journal of Materials Chemistry A**, v.2, p. 19315–19323, 2014.

GREEN, A. G., WOODHEAD, A. E. Aniline-black and allied compounds. Part II. **Journal of the Chemical Society**, v. 101, p. 1117-1123, 1912.

HONG, K-S.; YU, S. M.; HA, M. G.; AHN, C. W.; HONG, T. E.; JIN, J. S.; KIM, H. G.; JEONG, E. D.; KIM, Y-S.; KIM, H-J.; DOH, C-H.; YANG, H-S.; JUNG, H. Preparation of LiFePO₄ Using Chitosan and its Cathode Properties for Rechargeable Li-ion Batteries. **Bulletin Korean Chemical Society**, v. 30, p. 1719-1723, 2009.

HONG, S. A.; KIM, S. J.; KIM, J.; LEE, B. G.; CHUNG, K. Y.; LEE, Y-W. Carbon coating on lithium iron phosphate (LiFePO₄): Comparison between continuous supercritical hydrothermal method and solid-state method. **Chemical Engineering Journal**, v. 198-199, p. 318-326, 2012.

HUANG, Y-H., PARK, K-S., GOODENOUGH, J. B. Improving lithium batteries by tethering carbon-coated LiFePO₄ to polypyrrole. **Journal of electrochemical society**, v. 153, n. 12, p. A2282-A2286, 2006.

JULIEN, C. M.; ZAGHIB, K.; MAUGER, A.; GROULT, H. Enhanced electrochemical properties of LiFePO₄ as positive electrode of Li-ion batteries for HEV application. **Advances in Chemical Engineering and Science**, v. 2, p. 321-329, 2012.

JULIEN, C. Local Structure and Electrochemistry of Lithium cobalt oxides and their doped compounds; **Solid State Ionics**; v. 157, p. 57-71, 2003.

KANE, P.F., LARRABEE, G. B. **Characterization of solid surfaces**, Plenum Press, New York, 1974.

KANG, S-G.; RYU, K. S.; CHANG, S. H.; PARK, S-C. The novel synthetic route to LiCo_yNi_{1-y}O₂ as a cathode material in lithium secondary batteries. **Bulletin of the Korean Chemical Society**, v. 22, p. 1328-1332, 2001.

KUMAR, A.; THOMAS, R.; KARAN, N. K.; SAAVEDRA-ARIAS, J. J.; SINGH, M. K.; MAJUMBER, S. B.; TOMAR, M. S.; KATIYAR, R. S. Structural and electrochemical characterization of pure LiFePO₄ and nanocomposite C-LiFePO₄ cathodes for lithium ion rechargeable batteries. **Journal of Nanotechnology**, v. 209, p. 1-10, 2009.

LETHEBY, H. On the production of a blue substance by the electrolysis of sulphate of aniline. **Journal of the Chemical Society**, v. 15, p. 161-163, 1862.

LEWIS, N. S.; NOCERA, D. G. **Proceedings of the National Academy of Science of the United States of America**, v. 103, p. 15729-15735, 2006.

LIANG, Y-P.; LI, C-C.; CHEN, W-J.; LEE, J-T. Hydrothermal synthesis of lithium iron phosphate using pyrrole as an efficient reducing agent. **Electrochimica Acta**, v. 87, p. 763-769, 2013.

LI, M-J.; SUN, L-Q.; SUN, K.; WANG, R-S.; XIE, H-M. An optimum route to prepare $\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ and its use as an iron source to synthesize LiFePO_4 . **Science China: Chemistry**, v. 56, p. 576-582, 2013.

LI, Y.; NAN, C.; LU, J.; CHEN, C.; PENG, Q. Solvothermal Synthesis of Lithium Iron Phosphate Nanoplates. **Journal of Materials Chemistry**, v. 21, p. 9994-9996, 2011.

LI, Z.; ZHANG, D.; YANG, F. Developments of lithium-ion batteries and challenges of LiFePO_4 as one promising cathode material. **Journal of Materials Science**, v. 44, p. 2435-2443, 2009.

LIM, J-S.; KIM, D-H.; MATHEW, V.; AHN, D. C.; KIM, J. K. Synthesis of LiFePO_4 Nanoparticles by Solvothermal Process Using Various Polyol Media and Their Electrochemical Properties. **Journal of Nanoscience and Nanotechnology**, v. 11, p. 1451-1454, 2011.

LINARD, M. **Introdução à ciência e tecnologia de células a combustível**, São Paulo: Artliber Editora, 2010. 152 p. ISBN 978-85-88098-52-7.

LINDEN D. AND REDDY, T. B., **Handbook of batteries**, 3rd Edition, McGraw-Hill, 2005.

LIU, H.; YANG, Y.; ZHANG, J. Reaction mechanism and kinetics of lithium ion battery cathode material LiCoO_2 with CO_2 . **Journal of Power Sources**, v. 173, n. 1, p. 556-561, 2007.

MAC DIARMID, A. G.; MAXFIELD, M.; LINFORD, R. G. Organic polymers as electroactive materials. **Electrochemical Science and Technology of Polymers**. Amsterdam: Elsevier, p. 67-102. 1987.

MASTERS, K.; **Spray Drying Handbook**. 3rd ed. New York: Wiley, 1979.

MATTOSO, L. H. C. Polianilinas: síntese, estrutura e propriedades. **Química Nova**, v. 19, n. 4, p. 388-399, 1996.

MELO, C. P. Polímeros Condutores. **Ciência Hoje**, v. 6, p. 38-47, 1987.

MIAO, C.; BAI, P.; JIANG, Q.; SUN, S.; WANG, X. A novel synthesis and characterization of LiFePO_4 and LiFePO_4/C as a cathode material for lithium-ion battery. **Journal of Power Sources**, v. 249, p. 232-238, 2014.

MIZUSHIMA, K.; JONES, P. C.; WISEMAN, P. J.; GOODENOUGH, J. B. Li_xCoO_2 - A new cathode material for batteries of high-energy density. **Materials Research Bulletin**, v. 15, p. 783-789, 1980.

MORALES, J.; PEREZ-VICENTE, C.; TIRADO, J. L. Cation distribution and chemical deintercalation of $\text{Li}_{1-x}\text{Ni}_{1+x}\text{O}_2$. **Materials Research Bulletin**, v. 25, p. 623-630, 1990.

MURALIGANTH, T.; MANTHIRAM, A. Understanding the Shifts in the Redox Potentials of Olivine $\text{LiM}_{1-y}\text{M}_y\text{PO}_4$ (M= Fe, Mn, Co, and Mg) Solid Solution Cathodes. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 114, n. 36, p. 1553-15540, 2010.

MURUGAVEL, S.; SHAHID, R. Synthesis and characterization of olivine phosphate cathode material with different particle size for rechargeable lithium-ion batteries. **Materials Chemistry and Physics**, v. 140, p. 659-664, 2013.

NAGARAJA, M.; MAHESH, H. M.; MANJANNA, J.; RAJANNA, K.; KURIAN, M. Z.; LOKESH, S. V. Effect of Multiwall Carbon Nanotubes on Electrical and Structural Properties of Polyaniline. **Journal of Electronic Materials**, v. 41, p. 1882-1885, 2012.

NAIK, A.; ZHOU, J.; GAO, C.; WANG, L. Microwave assisted solid state synthesis of LiFePO_4/C using two different carbon sources. **International Journal of Electrochemical Science**, v. 9, p. 6124-6133, 2014.

NEOH K.G.; KANG E.T.; TAN K. L. Evolution of polyaniline structure during synthesis. **Polymer**, v. 34, p. 3921-3928, 1993.

NISHIO, K.; FUJIMOTO, M.; YOSHINAGA, N.; ANDO, O.; ONO, H.; MURAYAMA, T. Electrochemical characteristics of polyaniline synthesized by various methods. **Journal of Power Sources**, v. 56, p. 189-192, 1995.

PACHECO, W. F.; SEMAAN, F. S.; ALMEIDA, V. G. K.; RITTA, A. G. S. L.; AUCÉLIO, R. Q. Voltametrias: Uma Breve Revisão Sobre os Conceitos. **Revista Virtual de Química**, v. 5, p. 516-537, 2013.

PADHI, A. K.; NANJUNDASWAMY, K. S.; GOODENOUGH J. B. Phospho-olivines as positive-electrode materials for rechargeable lithium batteries. **Journal of Electrochemical Society**, v. 144, p. 1188-1194, 1997.

PIANA, M.; CUSHING, B. L.; GOODENOUGH, J. B.; PENAZZI, N. A new promising sol-gel synthesis of phosphor-olivines as environmentally friendly cathode materials for Li-ion cells. **Solid State Ionics**, v. 175, p. 233-237, 2004.

POUGET, J. P.; HSU, C. H.; MACDIARMID, A. G. Structural aspects of the polyaniline family of electronic polymers. **Synthetic Metals**, v. 51, p. 95-101, 1992.

PRANEETHA S., MURUGAN A. V. A rapid, one-pot microwave-solvothermal synthesis of a hierarchical nanostructured graphene/LiFePO₄ hybrid as a high performance cathode for lithium ion batteries. **RSC Advances**, v. 3, p. 25403-25409, 2013.

PROSINI, P. P. **Iron Phosphate Materials as Cathodes for Lithium Batteries: The Use of Environmentally Friendly Iron in Lithium Batteries**, 1 st. Edition, Springer-Verlag London, 2011.

PROSINI, P. P.; CAPIGLIA, C.; SAITO, Y.; FUJIEDA, T.; VELLONE, R.; SHIKANO, M.; SAKAI, T. A new composite for high-performance lithium-polymer battery. **Journal of. Power Sources**, v. 99, p. 1-6, 2001.

QUILLARD, S.; LOUARN, G.; LEFRANT, S.; MACDIARMID, A. G. Vibrational analysis of polyaniline: A comparative study of leucoemeraldine, emeraldine, and pernigraniline bases. **Physical Review Letters**, v. 50, p. 12496-12508, 1994.

ROUGIER, A.; SAADOUNE, I.; GRAVEREAU, P.; WILLMANN, P.; DELMASA, C. Effect of cobalt substitution on cationic distribution in LiNi_{1-y}Co_yO₂ electrode materials. **Solid State Ionics**, v. 90, p. 83-90, 1996.

ROUSSE, G., RODRIGUEZ-CARVAJAL, J.; PATOUX, S.; MASQUELIER, C. Magnetic structures of the triphylite LiFePO₄ and of its delithiated form FePO₄. **Chemistry of Materials**, v. 15, p. 4082-4090, 2003.

RYU, K. S.; MOON, B. W.; JOO, J.; CHANG, S. H. Characterization of highly conducting lithium salt doped polyaniline films prepared from polymer solution. **Polymer**, v. 42, p. 9355-9360, 2001.

SÁNCHEZ L., TIRADO, J. L. Synthesis and electrochemical characterization of a new Li-Co-Mn-O spinel phase for rechargeable lithium batteries. **Journal of Electrochemical Society**, v. 144, p. 1939-1943, 1997.

SCHOONMAN, J.; TULLER, H. L.; KELDER, E. M. "Defect chemical aspects of lithium-ion battery cathodes", **Journal of Power Sources**, vol. 81, pp. 44 - 48, 1999.

SHIN, Y.; MANTHIRAM, A. Factors Influencing the Capacity Fade of Spinel Lithium Manganese Oxides. **Journal of Electrochemical Society**, v. 151, p. A204-A208, 2004.

SHIRAKAWA, H.; CHIANG, C. K.; LOUIS, E. J.; HEEGER, A. J.; MACDIARMID, A. G. Satisfactory microanalytical data were obtained for this compound synthesis of electrically conducting organic polymers: halogen derivatives of polyacetylene, (CH)_x. **Journal of the Chemical Society, Chemical Communications**, p. 578-580, 1977.

SILVERSTEIN, R. M., WEBSTER, F. X. **Spectrometric Identification of Organic Compounds.** John Wiley and Sons, New York, 1996.

STUART, B. **Infrared spectroscopy: fundamentals and applications.** J. Wiley & Sons Ltd.: Chichester, 2004.

SUN, X.; YANG, X. Q.; BALASUBRAMANIAN, M.; MCBREEN, J.; XIA, Y.; SAKAI, T. In situ investigation of phase transitions of $\text{Li}_{1+y}\text{Mn}_2\text{O}_4$ spinel during Li-ion extraction and insertion. **Journal of the Electrochemical Society**, v. 149, p. A842-A848, 2002.

SUN, Y.-K.; OH, B.; LEE, H. J. Synthesis and electrochemical characterization of oxysulfide spinel $\text{LiAl}_{0.15}\text{Mn}_{1.85}\text{O}_{3.97}\text{S}_{0.03}$ cathode materials for rechargeable batteries. **Electrochimica Acta**, v. 46, p. 541-546, 2000.

TANG, H.; KITANI, A.; SHIOTANI, M. Effects of anions on electrochemical formation and overoxidation of polyaniline. **Electrochimica Acta**, v. 41, p. 1561-1567, 1996.

TARASCON, J. M., ARMAND, M., Issues and challenges facing rechargeable lithium batteries. **Nature**, v. 414, p. 359-367, 2001.

TAKAHASHI, M.; TOBISHIMA, S.; TAKEI, K.; SAKURAI, Y. et al. Characterization of LiFePO_4 as the cathode material for rechargeable lithium batteries. **Journal of Power Sources**, v. 97-98, p. 508-511, 2001.

WANG, S.; YANG, H.; FENG, L.; SUN, S.; GUO, J.; YANG, Y.; WEI, H. A simple and inexpensive synthesis route for LiFePO_4/C nanoparticles by co-precipitation. **Journal Power Sources**, v. 233, p. 43-46, 2013.

WANG, G.; XIE, J.; WU, C.; ZHANG, S.; CAO, G.; ZHAO, X. Submicron lithium nickel manganese oxide spinel with long cycling stability and high rate performance prepared by facile route. **Journal of Power Sources**, v. 265, p. 118-124, 2014.

XIA, H.; WANG, Q. Polymerization rate and mechanism of ultrasonically initiated emulsion polymerization of n-butyl acrylate. **Ultrasonics Sonochemistry**, v. 9, p. 151-158, 2002.

XIA, H.; LUO, Z.; XIE, J. Nanostructured LiMn_2O_4 and their composites as high-performance cathodes for lithium-ion batteries. **Progress in Natural Science: Materials International**, v. 22, p. 572-584, 2012.

XU, B.; QIAN, D.; WANG, Z.; MENG, Y. S. Recent progress in cathode materials research for advanced lithium batteries. **Materials Science and Engineering R**, v. 73, p. 51-65, 2012.

YAKUBOVICH, O. V.; SIMONOV, M. A.; BELOV, N. V. The crystal structure of a synthetic triphylite $\text{LiFe}[\text{PO}_4]$. **Soviet Physics-Doklady**, v. 2, p. 347-350, 1977.

YAMADA, A.; CHUNG, S. C.; HINOCUMA, K. Optimized LiFePO_4 for lithium ion battery cathodes. **Journal Electrochemical Society**, v. 148, p. A224-A229, 2001.

YANG, H.; WU, X-L.; CAO, M-H.; GUO, Y-G. Solvothermal synthesis of LiFePO_4 hierarchically dumbbell-like microstructures by nanoplate self-assembly and their application as a cathode material in lithium-ion batteries. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 113, p. 3345-3351, 2009.

YANG, L.; QIU, W.; LIU, Q. Polyaniline cathode material for lithium batteries. **Solid State Ionics**, v. 86-88, p. 819-824, 1996.

YANG, S. M.; CHEN, J. T. The effect of synthesis conditions on the properties of polyaniline film. **Synthetic Metals**, v. 69, p. 153-154, 1995.

YIM, C-H.; BARANOVA, E. A.; ABU-LEBDEH, Y.; DAVIDSON, I. Highly ordered LiFePO_4 cathode material for Li-ion batteries template by surfactant-modified polystyrene colloidal crystal. **Journal of Power Sources**, v. 205, p. 414-419, 2012.

YIMING, W.; GIULI, G.; MORETTI, A.; NOBILI, F.; FEHR, K. T.; PARIS, E.; MARASSI, R. Synthesis and characterization of Zn-doped LiFePO_4 cathode materials for Li-ion battery. **Materials Chemistry and Physics**, v. 155, p. 191-204, 2015.

ZAGHIB, K.; MAUGER, A.; JULIEN, C. M. Overview of olivines in lithium batteries for green transportation and energy storage. **Journal of Solid State Electrochemical**, v. 16, p. 835-845, 2012.

ZHANG, T.; LI, D.; TAO, Z.; CHEN, J. Understanding electrode material of rechargeable lithium batteries via DFT calculation. **Progress in Natural Science: Materials International**, v. 23, p. 256-272, 2013.

ZHANG, X.; JIANG, W. J.; MAUGER, A.; QILU; GENDRON, F.; JULIEN, C. M. Minimization of the cation mixing in $\text{Li}_{1+x}(\text{NMC})_{1-x}\text{O}_2$ as cathode material. **Journal of Power Sources**, v. 195, p. 1292-1301, 2010.

ZHANG, Y.; WANG, W.; LI, P.; FU, Y.; MA, X. A simple solvothermal route to synthesize graphene-modified LiFePO_4 cathode for high power lithium ion batteries. **Journal of Power Sources**, v. 210, p. 47-53, 2012.

ZHANG, P.; ZHANG, LI.; REN, X-Z.; YUAN, Q.; LIU, J.; ZHANG, Q. Preparation and electrochemical properties of $\text{Li}(\text{Mn}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Fe}_{1/3})\text{O}_2$ -PPy composites cathode materials for lithium-ion battery. **Synthetic Metals**, v. 161, p. 1092-1097, 2011.

ZHAO, R.; HUNG, I-M.; LI, Y-T.; CHEN, H-Y.; LIN, C-P. Synthesis and properties of Co-doped LiFePO_4 as cathode material via a hydrothermal route for lithium-ion batteries. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 513, p. 282-288, 2012.

ZHU, C.; YU, Y.; GU, L.; WEICHERT, K.; MAIER, J. Electrospinning of Highly Electroactive Carbon-Coated Single-Crystalline LiFePO_4 Nanowires. **Angewandte Chemie International Edition**, v. 50, p. 6278-6282, 2011.

ZHU, J.; FIORE, J.; LI, D.; KINSINGER, N. M.; WANG, Q.; DIMASI, E.; GUO, J.; KISAILUS, D. Solvothermal Synthesis, Development, and Performance of LiFePO_4 Nanostructures. **Crystal Growth & Design**, v. 13, p. 4659-4666, 2013.

ZOPPI, R. A.; DE PAOLI, M. A. Aplicações tecnológicas de polímeros intrinsecamente condutores: perspectivas atuais. **Química Nova**, v. 16, n. 6, p. 560-569, 1993.