



Síntese de fosfatos de lítio dopados com metais de transição: abordagem colorimétrica e aplicações catalíticas

Lara. O. Lopes¹ (G)*, Kislá. P. F. Siqueira¹ (PQ), Humberto. V. Farjado¹ (PQ), Dilean T. D. Souza¹ (PG)

¹UFOP, Departamento de Química/ICEB, Ouro Preto, MG, Brasil, 35402-163.

*lara.lobes@aluno.ufop.edu.br

RESUMO

Os fosfatos de lítio vêm sendo amplamente investigados em função de suas múltiplas aplicações tecnológicas, principalmente em dispositivos eletrônicos e na conversão de energia. Neste trabalho, avaliou-se o potencial de fosfatos de lítio dopados e cobalto dopados com níquel, com fórmula química, $\text{LiCo}_{1-x}\text{Ni}_x\text{PO}_4$, como pigmentos inorgânicos e catalisadores na geração de hidrogênio por meio da hidrólise do boro-hidreto de sódio. Os materiais foram sintetizados por meio de reação no estado sólido e caracterizados quanto à estrutura cristalina, morfologia, propriedades ópticas e catalíticas. Além disso, foram determinados seus parâmetros colorimétricos visando avaliar o potencial de aplicação como pigmentos inorgânicos.

Palavras-chave: cores; fosfatos de lítio; catálise; colorimetria.

Introdução

Os fosfatos de lítio têm despertado crescente interesse na comunidade científica devido à sua versatilidade estrutural e às propriedades físico-químicas que os tornam promissores em diversas aplicações tecnológicas, incluindo baterias de íons lítio, dispositivos eletrônicos, sensores e sistemas de armazenamento e conversão de energia. Sua estabilidade térmica, baixa toxicidade e possibilidade de dopagem com diferentes cátions metálicos conferem a esses materiais características ajustáveis para finalidades específicas.^[1] Neste contexto, o presente trabalho investigou o potencial de fosfatos de lítio do tipo $\text{LiCo}_{1-x}\text{Ni}_x\text{PO}_4$, tanto como pigmentos inorgânicos, com propriedades ópticas ajustáveis, quanto como catalisadores heterogêneos para a geração de hidrogênio por meio da reação de hidrólise do boro-hidreto de sódio (NaBH_4). Esta rota de produção de hidrogênio é considerada promissora devido à elevada densidade energética do reagente e à possibilidade de liberação controlada de H_2 em condições suaves.^[2,3]

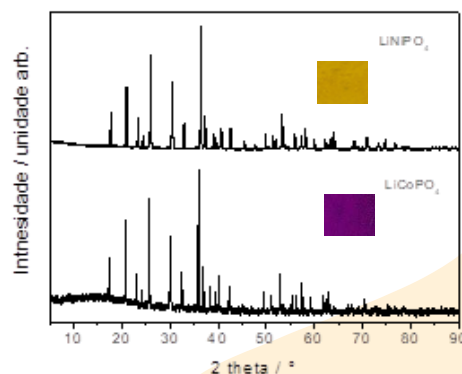
Experimental

Os materiais foram sintetizados por reação no estado sólido, empregando parâmetros controlados de tempo e temperatura para assegurar a obtenção de fases puras e livres de contaminantes. As amostras produzidas foram: $\text{LiCo}_{1-x}\text{Ni}_x\text{PO}_4$ ($x = 0, 0,3, 0,5, 0,7, 0,9, 1$). Todos os materiais foram caracterizados por DRX, Raman e MEV. Após a caracterização estrutural e morfológica, avaliou-se as características colorimétricas utilizando o sistema CIE La^*b^* . O potencial catalítico foi avaliado pela taxa de produção de H_2 em reações de hidrólise do borohidreto de sódio em solução aquosa sob agitação constante, variando a temperatura e concentrações dos reagentes.

Resultados e Discussão

As análises de DRX confirmaram que tanto o LiNiPO_4 quanto o LiCoPO_4 possuem um arranjo cristalino ortorrômbico, pertencente ao grupo espacial Pmnb (#62). A Figura 1 apresenta os difratogramas de raios X obtidos para as amostras puras, os quais demonstram elevada similaridade estrutural, indicando a formação de fases cristalinas comparáveis. Além dos padrões de DRX, foi inserida uma imagem representativa da coloração real dos materiais, na qual se observa uma tonalidade amarela intensa para a amostra de LiNiPO_4 , enquanto o composto LiCoPO_4 exibe uma coloração magenta pronunciada. As distintas tonalidades observadas entre as amostras puras possibilitaram a obtenção de uma ampla gama de cores nas amostras dopadas. Esses resultados evidenciam o potencial promissor desses materiais como pigmentos inorgânicos, destacando sua capacidade de gerar cores vibrantes, bem definidas e visualmente distintas.

Figura 1. Padrão DRX das amostras LiCoPO_4 e LiNiPO_4 .





Em relação ao desempenho catalítico, apenas a amostra contendo cobalto apresentou atividade significativa na geração de hidrogênio por meio da hidrólise do borohidreto de sódio (NaBH_4). A Figura 2 ilustra o efeito da temperatura na produção de H_2 , utilizando 0,05 g de LiCoPO_4 como catalisador. Dentre as condições avaliadas, a temperatura de 55 °C se mostrou a mais eficiente, possibilitando a liberação de aproximadamente 900 mL de H_2 em um intervalo de 20 minutos.

A Figura 3 apresenta o efeito da concentração de hidróxido de sódio (NaOH) no meio reacional sobre a taxa de liberação de hidrogênio. Os resultados indicam que o aumento da concentração de NaOH promove uma aceleração na produção de H_2 , sendo observada uma elevação da atividade catalítica à medida que a quantidade de NaOH foi aumentada de 0,5 g para 2,0 g. No entanto, a adição de 3,0 g de NaOH resultou em uma redução na taxa de produção de H_2 , sugerindo a existência de um limite ótimo de concentração alcalina para maximização da atividade catalítica.

Figura 2. Efeito da temperatura na produção de hidrogênio a partir da solução alcalina com 2,0g NaOH , 0,4g NaBH_4 , 0,05g de catalisador, e 20,00 mL de água.

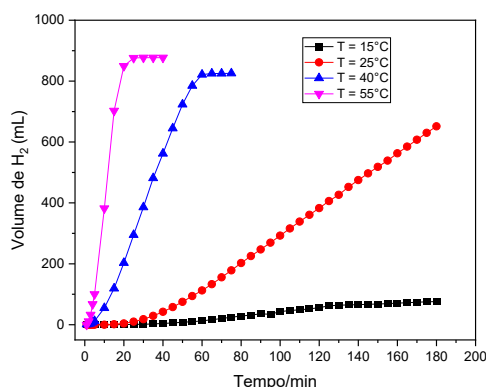
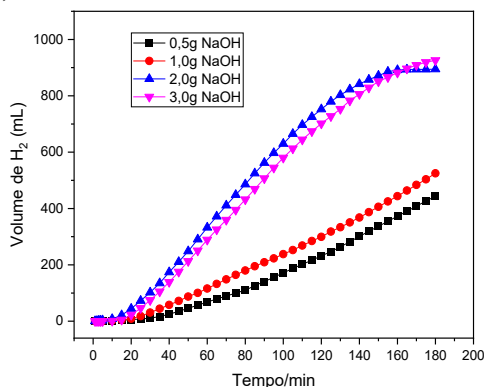


Figura 3. Efeito da concentração de NaOH na de produção de H_2 a partir da hidrólise do NaBH_4 promovida pelo catalisador LiCoPO_4 . Condições reacionais: 0,4 g de NaBH_4 , 50,0 mg de catalisador, em 20,0 mL de H_2O e 30 °C.

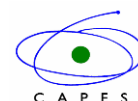


Conclusões

Os fosfatos de lítio contendo níquel e cobalto foram obtidos com elevada pureza e isentos de contaminantes, indicando que a metodologia de síntese empregada (baseada em reação no estado sólido) foi eficaz para a preparação dessas fases contendo metais de transição. Dentre os materiais avaliados, apenas o composto contendo exclusivamente cobalto apresentou atividade catalítica significativa na geração de hidrogênio via hidrólise do boro-hidreto de sódio (NaBH_4). Os resultados sugerem que a incorporação de níquel na matriz do fosfato de lítio exerce um efeito inibitório sobre a atividade catalítica na reação proposta.

Apesar da ausência de atividade apreciável por parte dos catalisadores contendo níquel, este estudo representa uma contribuição relevante para a literatura, uma vez que, até onde é de nosso conhecimento, não há relatos prévios sobre o uso de fosfatos de lítio como catalisadores na hidrólise do NaBH_4 para produção de hidrogênio. Ademais, os resultados demonstram o potencial promissor desses materiais como pigmentos inorgânicos, em função de suas tonalidades vibrantes e bem definidas. Por fim, destaca-se que o desenvolvimento deste trabalho permitiu a consolidação de conhecimentos e o domínio de técnicas associadas à síntese de fosfatos de lítio e à catálise heterogênea aplicada à geração de hidrogênio.

Agradecimentos



Referências

- [1] Serment B.; Corucho L.; Demourgues A.; Hadziioannou G.; Brochon E. C. e Gaudon M. Inorg Chem. 2019. 58,7499
- [2] Mahpudiz, A.; Lim, S. L.; Inokawa, H.; Kusakabe, K.; Tomoshige R. Cobalt nanoparticle supported on layered double hydroxide: Effect of nanoparticle size on catalytic hydrogen production by NaBH_4 hydrolysis. Environmental Pollution 290 (2021) 117990
- [3] Ekinici, A.; Cengiz, E.; Kuncan, M.; Şahin, Ö. Hydrolysis of sodium borohydride solutions both in the presence of Ni-B catalyst and in the case of microwave application. International Journal of Hydrogen Energy 45 (2020) 34749