

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

**“Síntese assistida por microondas de LiMn_2O_4 ,
caracterização e testes como catodo para dispositivos de
armazenamento de energia”**

JOÃO PEDRO DA SILVA*

Dissertação apresentada como
parte dos requisitos para a
obtenção do título de MESTRE EM
QUÍMICA (área de concentração:
FÍSICO-QUÍMICA)

Orientadora: Profa. Dra. Sonia Regina Biaggio

*** Bolsista CNPq**

São Carlos - SP

2011

**Ficha catalográfica elaborada pelo DePT da
Biblioteca Comunitária da UFSCar**

S586sa

Silva, João Pedro da.

Síntese assistida por microondas de LiMn_2O_4 , caracterização e testes como catodo para dispositivos de armazenamento de energia / João Pedro da Silva. -- São Carlos : UFSCar, 2011.

81 f.

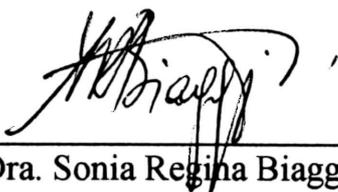
Dissertação (Mestrado) -- Universidade Federal de São Carlos, 2011.

1. Eletroquímica. 2. Baterias de íons-lítio. 3. Energia - armazenamento. 4. Espinélio. I. Título.

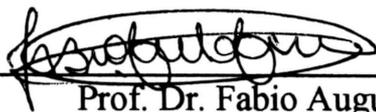
CDD: 541.37 (20ª)

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia
Departamento de Química
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA
Curso de Mestrado Acadêmico

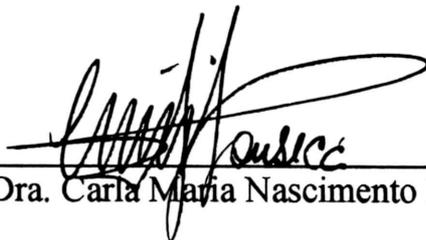
Assinaturas dos membros da banca examinadora que avaliaram e aprovaram a defesa de dissertação de mestrado acadêmico do candidato João Pedro da Silva, realizada em 02 de março de 2011:



Profa. Dra. Sonia Regina Biaggio Rocha



Prof. Dr. Fabio Augusto do Amaral



Profa. Dra. Carla Maria Nascimento Polo da Fonseca

*Em retribuição ao apoio e amor incondicional,
dedico este trabalho a meus pais, meus irmãos
e minha namorada.*

AGRADECIMENTOS

Antes de expressar minha gratidão às pessoas que contribuíram para a realização deste trabalho, gostaria de agradecer a Deus e a sua intervenção divina nos momentos mais difíceis.

Agradeço de maneira especial à minha orientadora Profa. Dra. Sonia Regina Biaggio, que me acolheu no Laboratório de Pesquisas em Eletroquímica (LaPE) e me acompanha desde os meus primeiros passos na iniciação científica. Agradeço-a pela amizade, incentivos, críticas e ensinamentos, que contribuíram e continuam contribuindo para o meu amadurecimento como pessoa e pesquisador.

Agradeço ao Prof. Dr. Nerilso Bocchi e ao Prof. Dr. Romeu Cardozo Rocha-Filho, pela amizade, pelas conversas na hora do cafezinho e pela prontidão e disponibilidade em sanar eventuais dúvidas de química.

Agradeço a todos os colegas de laboratório pela disposição em ajudar e pela troca de conhecimento durante discussões dos mais variados temas.

Em particular agradeço aos meus amigos Rogério, Kallyni, Jonathan, Lucas e Gabriel, pelo companheirismo e pelos momentos de descontração em que estivemos juntos.

Agradeço de maneira muito especial aos meus pais João Roberto e Luzia e aos meus irmãos Arthur, Sabrina e Mariane, pelo amor, carinho e apoio em todos os momentos da minha vida.

Agradeço à minha namorada Natália por todo amor, carinho e compreensão, que foram fundamentais nos momentos mais difíceis.

Agradeço a todos os funcionários e técnicos do DQ e de outros departamentos pela ajuda concedida. Agradeço também ao pessoal da secretaria do PPGQ pela prontidão e disposição em ajudar.

Por fim, expresso meu agradecimento a todos os meus familiares e amigos que não foram citados, mas que também são pessoas de grande importância em minha vida.

Agradeço ao CNPq o apoio financeiro.

LISTA DE TABELAS

TABELA 4.1 – Ângulos de difração obtidos para os materiais sintetizados a diferentes tempos de aquecimento por microondas, calculados por ajuste matemático usando uma curva do tipo *pseudo-voigt*.

..... 42

TABELA 4.2 – Parâmetro de célula unitária calculado para os espinélios obtidos a diferentes tempos de aquecimento por microondas.

..... 43

TABELA 4.3 – Comparação do gasto energético entre os métodos de síntese do LiMn_2O_4 : convencional (aquecimento em forno elétrico) e por microondas.

..... 44

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1.1 – Comparação entre a densidade gravimétrica de energia e a densidade volumétrica de energia para diferentes sistemas secundários de armazenamento de energia.	02
FIGURA 1.2 – Intervalo de potencial elétrico vs. Li^+/Li de alguns compostos de intercalação de lítio.	04
FIGURA 1.3 – Estrutura espacial do espinélio de manganês e lítio.	06
FIGURA 1.4 – Mudança de arranjo cúbico para tetragonal ocasionado pelo efeito Jahn-Teller e inserção de lítio na região de 3 V.	07
FIGURA 1.5 – Espectro eletromagnético da luz e a perturbação gerada na matéria, de acordo com a absorção de energia em diferentes intervalos de frequência e comprimento de onda.	10
FIGURA 1.6 – Propagação de uma onda eletromagnética no espaço.	11
FIGURA 3.1 – (a) Foto ilustrativa do aparato experimental utilizado na síntese eletroquímica do MnO_2 ; (b) detalhamento da célula eletroquímica utilizada.	19

FIGURA 3.2 – Fotos ilustrativas dos diferentes estágios de montagem do reator e colocação do sistema reacional no interior do forno de microondas.	22
FIGURA 3.3 – Representação esquemática do eletrodo de calomelano saturado.	26
FIGURA 3.4 – Ilustração esquemática da célula eletroquímica empregada nas medidas eletroquímicas usando contra-eletrodo de grafite e eletrodo de referência de calomelano saturado.	27
FIGURA 3.5 – Ilustração esquemática da célula eletroquímica empregada nas medidas usando contra-eletrodo e eletrodo de referência de lítio metálico.	28
FIGURA 3.6 – Câmara seca empregada nas medidas eletroquímicas usando lítio metálico.	28
FIGURA 4.1 – Difratoograma de raios-X obtido para o dióxido de manganês produzido eletroquimicamente.	31
FIGURA 4.2 – Micrografias de MEV obtidas para o dióxido de manganês produzido eletroquimicamente, em aumentos de 10000x (a), 50000x (b) e 100000 (c).	32
FIGURA 4.3 – Comparação entre os difratogramas de raios-X do MnO_2 e das amostras aquecidas a diferentes tempos usando grafite como susceptor de microondas.	35

FIGURA 4.4 – Difratoograma de raios-X obtido para o material sintetizado no sistema experimental contendo: material refratário de alumina e zircônia, suceptor de carbetto de silício e substrato de porcelana, durante 5 min de irradiação de microondas.

..... 37

FIGURA 4.5 – Difratoograma de raios-X obtido para o material sintetizado no sistema experimental contendo: material refratário de alumina e zircônia, suceptor de carbetto de silício e substrato de porcelana, durante 6 min de irradiação de microondas.

..... 37

FIGURA 4.6 – Difratoograma de raios-X obtido para o material sintetizado no sistema experimental contendo: material refratário de alumina e zircônia, suceptor de carbetto de silício e substrato de zircônia e céria, durante 5 min de irradiação de microondas.

..... 38

FIGURA 4.7 – Difratoogramas obtidos para o material sintetizado no sistema experimental contendo: material refratário de alumina e zircônia, suceptor de carbetto de silício e substrato zircônia e céria, utilizando diferentes tempos de aquecimento por microondas.

..... 40

FIGURA 4.8 – Representação gráfica da eq. 4.4 aplicada aos resultados de DRX obtidos para os materiais sintetizados a diferentes tempos de aquecimento por microondas.

..... 43

FIGURA 4.9 – Difratoogramas de raios-X obtidos para o LiMn_2O_4 sintetizado com o dobro e quádruplo de massa, 0,100 g e 0,200 g respectivamente, por microondas durante 5 min.

..... 45

FIGURA 4.10 – Difratoformas de raio-X obtidos para o acompanhamento da síntese do espinélio de manganês e lítio a diferentes tempos de aquecimento em microondas.

..... 46

FIGURA 4.11 – Perda de massa em função do tempo de síntese do LiMn_2O_4 utilizando radiação de microondas.

..... 47

FIGURA 4.12 – Estimativa da temperatura no interior do reator usado na síntese do LiMn_2O_4 , a diferentes tempos de aquecimento em forno de microondas convencional.

..... 50

FIGURA 4.13 – Micrografias de MEV com aumentos de 1000x **(a)** e 5000x **(b)** para o LiMn_2O_4 produzido sob irradiação de microondas por 3 min, e a respectiva distribuição de tamanho de partícula **(c)**.

..... 51

FIGURA 4.14 – Micrografia de MEV com aumento de 1000x para o LiMn_2O_4 produzido por irradiação de microondas durante 4 min.

..... 52

FIGURA 4.15 – Micrografias de MEV com aumento de 1000x **(a)** e 5000x **(c)** para o LiMn_2O_4 produzido sob irradiação de microondas por 4 min; respectivos gráficos de distribuição de tamanho de partícula: **(b)** e **(d)**.

..... 53

FIGURA 4.16 – Micrografias de MEV com aumentos de 1000x **(a)** e 5000x **(b)** para o LiMn_2O_4 produzido sob irradiação de microondas por 5 min; distribuição de tamanho de partícula **(c)**.

..... 54

FIGURA 4.17 – Micrografias de MEV (aumento de 5000x) das misturas contendo 5% de PVDF, 10% de negro de acetileno e 85% de LiMn_2O_4 produzidos por **(a)** 3 min, **(b)** 4 min e **(c)** 5 min de irradiação de microondas.

..... 56

FIGURA 4.18 – **(a)** Representação esquemática da montagem experimental utilizada para medir o valor de resistência elétrica da mistura LiMn_2O_4 / negro de acetileno / PVDF; **(b)** circuito equivalente que representa este sistema.

..... 57

FIGURA 4.19 - Valores de impedância real, para a mistura produzido com 85% LiMn_2O_4 , 10% de negro de acetileno e 5% de PVDF, em função da frequência do sinal de potencial alternado.

..... 59

FIGURA 4.20 – Micrografia de MEV em perfil da pastilha produzida com LiMn_2O_4 , negro de acetileno e PVDF, utilizada nas medidas de impedância eletroquímica.

..... 60

FIGURA 4.21 – Representação esquemática de uma escala de condutividade elétrica, destacando a mistura LiMn_2O_4 / negro de acetileno / PVDF.

..... 60

FIGURA 4.22 – Perfil voltamétrico obtido em solução de LiClO_4 1 mol L^{-1} em EC/DMC 50 % V/V, para uma mistura contendo 0,60 mg de LiMn_2O_4 produzido por 3 min de irradiação de microondas.

..... 62

FIGURA 4.23 – Voltamogramas de LiMn_2O_4 , produzido a 5 min de irradiação de microondas, empregando-se: **(a)** grafite como contra eletrodo e ECS como referência; **(b)** lítio metálico como contra-eletrodo e eletrodo de referência.

..... 63

FIGURA 4.24 – Voltamogramas obtidos a $0,5 \text{ mV s}^{-1}$ em solução de LiClO_4 1 mol L^{-1} em EC/DMC 50 % V/V, para um eletrodo contendo LiMn_2O_4 produzido a 4 min de irradiação de microondas.

..... 64

FIGURA 4.25 – Variação de potencial de célula com o tempo para o processo de descarga (a C/0,5) do espinélio de manganês, produzido a 4 min de irradiação de microondas e obtido contra eletrodo de grafite.

..... 65

FIGURA 4.26 – Perfis de carga e descarga para um eletrodo contendo LiMn_2O_4 , produzido a 4 min de irradiação de microondas, obtidos em sistema eletroquímico utilizando grafite como contra-eletrodo e ECS como eletrodo de referência.

..... 66

FIGURA 4.27 – Perfis de carga e descarga para um eletrodo contendo LiMn_2O_4 , produzido a 3 min de irradiação de microondas, obtidos em sistema eletroquímico utilizando lítio metálico como contra-eletrodo e eletrodo de referência (EC = eficiência coulômbica).

..... 67

FIGURA 4.28 – Dependência de C^* com a taxa de descarga (medida no 1º ciclo), para um eletrodo contendo LiMn_2O_4 , sintetizado a 3 min de irradiação de microondas, testado contra lítio metálico.

..... 68

FIGURA 4.29 – Variação da capacidade específica no decorrer dos ciclos de carga e descarga, obtida para o LiMn_2O_4 sintetizado a 4 min por irradiação de microondas, a uma taxa de descarga de C/0,5 ($80 \mu\text{A}$) contra um eletrodo grafite.

..... 70

FIGURA 4.30 – Variação da capacidade específica no decorrer dos ciclos de carga e descarga, obtida para o LiMn_2O_4 , sintetizado a **(a)** 3 min, **(b)** 4 min e **(c)** 5 min por irradiação de microondas, usando contra-eletrodo e eletrodo de referência de lítio metálico.

..... 70

RESUMO

SÍNTESE ASSISTIDA POR MICROONDAS DE LiMn_2O_4 , CARACTERIZAÇÃO E TESTES COMO CATODO PARA DISPOSITIVOS DE ARMAZENAMENTO DE ENERGIA. Óxido de manganês litiado - LiMn_2O_4 - foi produzido por uma rota de síntese diferenciada, a síntese de estado sólido assistida por microondas. Misturas sólidas contendo $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ e $\epsilon\text{-MnO}_2$, sintetizado eletroliticamente, foram irradiadas por microondas durante 3, 4 e 5 min. O material obtido foi caracterizado por difratometria de raios-X (DRX), microscopia eletrônica de varredura (MEV) e voltametria cíclica. Também foram realizadas medidas de condutividade e testes de carga e descarga com a mistura: 85% LiMn_2O_4 / 10% negro de acetileno / 5% PVDF. As análises de DRX indicaram que LiMn_2O_4 foi obtido com estrutura cúbica pertencente ao grupo espacial $Fd3m$ em apenas 3 min de irradiação de microondas. O reduzido tempo de síntese do espinélio representa uma economia energética superior a 90%, quando comparado com o tempo empregado no método tradicional de síntese. As micrografias de MEV mostraram alterações de morfologia, bem como aumento no tamanho de partícula conforme é aumentado o tempo de irradiação por microondas. A condutividade eletrônica da mistura (85% LiMn_2O_4 / 10% negro de acetileno / 5% PVDF) é da ordem daquela de um material semicondutor ($\sigma \sim 10^{-1} \text{ S m}^{-1}$), adequada para sua utilização como catodo em bateria de íons lítio. Os testes de carga e descarga mostraram que os óxidos obtidos a diferentes tempos apresentam boa estabilidade eletroquímica, com queda de capacidade específica durante 30 ciclos de carga e descarga variando de 12 a 17%. Entretanto, o LiMn_2O_4 produzido a 3 min por irradiação de microondas apresentou o maior fornecimento de carga (77 – 93 mA h g^{-1}) quando os óxidos foram testados a uma elevada taxa de descarga (C/1). Além disso, este material destacou-se por apresentar uniformidade morfológica e o menor tamanho de partícula ($\sim 1 \mu\text{m}$).

ABSTRACT

MICROWAVE-ASSISTED SYNTHESIS OF LiMn_2O_4 , CHARACTERIZATION AND TESTING AS CATHODE FOR ENERGY STORAGE DEVICES. Lithium manganese oxide - LiMn_2O_4 - was produced by a microwave-assisted solid state reaction. Solid mixtures containing $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ and $\epsilon\text{-MnO}_2$ (synthesized electrolytically) underwent microwave irradiation for 3, 4 and 5 min. The obtained material was characterized by X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy and cyclic voltammetry. Conductivity measurements and charge / discharge tests were carried out with the mixture: 85% LiMn_2O_4 / 10% carbon black / 5% PVDF. XRD analyses showed that LiMn_2O_4 was obtained in a single phase of cubic structure belonging to the space group $Fd3m$ in only 3 min of microwave irradiation. This short time for the LiMn_2O_4 synthesis represents an energy saving greater than 90% when compared with the time employed in the traditional method of synthesis. SEM micrographs showed morphological changes and particle size increase when the microwave irradiation time was increased. The mixture (85% LiMn_2O_4 / 10% carbon black / 5% PVDF) presented electronic conductivity similar to that of a semiconductor ($\sigma \sim 10^{-1} \text{ S m}^{-1}$), which is adequate for using as cathode in lithium ion battery. Charge and discharge tests showed good electrochemical stability for all the oxides synthesized at different times, evidenced by a small decrease (12 to 17%) of their specific capacities during 30 cycles of charge and discharge. The oxide produced at 3 min of microwave irradiation presented the highest charge supply (77 – 93 mA h g^{-1}) at an elevated discharge rate (C/1), besides a highly uniform morphology and the lowest particle size ($\sim 1 \mu\text{m}$).

SUMÁRIO

1 – INTRODUÇÃO	01
1.1 – Baterias de lítio, íons lítio e compostos de intercalação	03
1.2 – Particularidades do LiMn_2O_4	05
1.3 – Aspectos gerais sobre as microondas e a sua interação com a matéria	09
1.4 – Síntese assistida por microondas	14
2 – OBJETIVOS	17
3 – MATERIAIS E MÉTODOS	18
3.1 – Síntese do dióxido de manganês	18
3.2 – Síntese do espinélio de manganês e lítio	20
3.3 – Produção dos catodos de LiMn_2O_4	23
3.4 – Produção de anodos de grafite	23
3.5 – Caracterização estrutural do MnO_2 e do LiMn_2O_4 por difratometria de raios-X (DRX)	24
3.6 – Caracterização morfológica do MnO_2 , do LiMn_2O_4 e dos compósitos de LiMn_2O_4 / negro de acetileno / PVDF por microscopia eletrônica de varredura (MEV)	24
3.7 – Análise da condutividade do compósito de LiMn_2O_4 / negro de acetileno / PVDF por medidas de impedância eletroquímica	25
3.8 – Caracterização eletroquímica do LiMn_2O_4	25
3.8.1 – Voltametria cíclica	29
3.8.2 – Testes de carga e descarga (análise cronopotenciométrica)	29
4 – RESULTADOS E DISCUSSÃO	30
4.1 – Síntese do dióxido de manganês	30
4.2 – Síntese do espinélio de manganês e lítio	33
4.3 – Caracterização do espinélio de manganês e lítio por difratometria de raios-X	39
4.3.1 – Identificação de fase e análise da estrutura cristalina	39
4.3.2 – Acompanhamento da síntese do espinélio de manganês e lítio	45

4.4 – Caracterização do LiMn_2O_4 e da mistura LiMn_2O_4 / negro de acetileno / PVDF por microscopia eletrônica de varredura	50
4.5 – Condutividade elétrica da mistura LiMn_2O_4 / negro de acetileno / PVDF	57
4.6 – Caracterização eletroquímica do LiMn_2O_4	61
4.6.1 – Voltametria cíclica	61
4.6.2 – Testes de carga e descarga (análise cronopotenciométrica)	64
5 – CONCLUSÕES	72
6 – REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	74

1 - INTRODUÇÃO

O constante avanço tecnológico, bem como a preocupação com questões ambientais são fatores de grande influência na busca por melhorias nos sistemas de armazenamento de energia já existentes e no desenvolvimento de novas tecnologias (SCROSATI, 1999). Baterias são típicos sistemas de armazenamento de energia, que mediante uma transformação química convertem energia em trabalho elétrico (HAMANN *et al.*, 2007).

As baterias são divididas em dois grupos: as que utilizam reações eletroquímicas irreversíveis denominadas de baterias primárias, e aquelas onde o fornecimento de energia é dado por reações reversíveis ou semi-reversíveis denominadas de baterias secundárias (HAMANN *et al.*, 2007).

As baterias secundárias, por utilizarem reações reversíveis ou semi-reversíveis, podem ser recarregadas por muitas vezes, o que corresponde a um maior tempo de utilização de um mesmo sistema armazenador de energia. Por este motivo a utilização deste tipo de bateria se torna bastante conveniente, além de levar a uma redução de custos (LINDEN e REDDY, 2002). São estas características que justificam a preferência por baterias secundárias frente às baterias primárias.

Os sistemas secundários de armazenamento de energia possuem mais de 100 anos de existência, sendo o início da sua história marcado com o desenvolvimento da primeira bateria de chumbo-ácido por Planté em 1859 (LINDEN e REDDY, 2002). Este sistema eletroquímico, a partir de então, foi amplamente estudado e aperfeiçoado e nos dias de hoje é muito utilizado em automóveis. Outro sistema bastante antigo é a bateria de níquel / cádmio, proposta por Waldemar Jungner em 1899. Assim como a bateria de chumbo-ácido, este sistema eletroquímico foi bastante estudado e do seu aperfeiçoamento surgiram as baterias de níquel / hidreto metálico, responsáveis por reduzir em muito o custo de produção e o impacto ambiental quando comparada com a bateria níquel / cádmio (BOCCHI *et al.*, 2000).

Todos estes sistemas eletroquímicos são utilizados até os dias de hoje devido a constantes aperfeiçoamentos e melhorias tecnológicas. No entanto, a maior revolução dos sistemas secundários de armazenamento de energia ocorreu com o início da comercialização de bateria de íons lítio no começo da década de 90 pela empresa SONY CORPORATION (XIA & YOSHIO, 2009).

Este tipo de bateria é confeccionada com materiais que permitem a intercalação de íons Li^+ , que por sua vez foram descobertos em meados da década de 70. Esse sistema é vantajoso, em relação a outros citados no texto acima, por possuir uma grande quantidade de combinações entre materiais para eletrodos positivos e negativos, característica que confere a este tipo de bateria maiores possibilidades de fornecimento de carga e potencial de célula (TARASCON *et al.*, 2010). A **Fig. 1.1** mostra uma comparação das densidades de energia volumétrica e gravimétrica para os sistemas eletroquímicos citados no texto até aqui. Pode-se

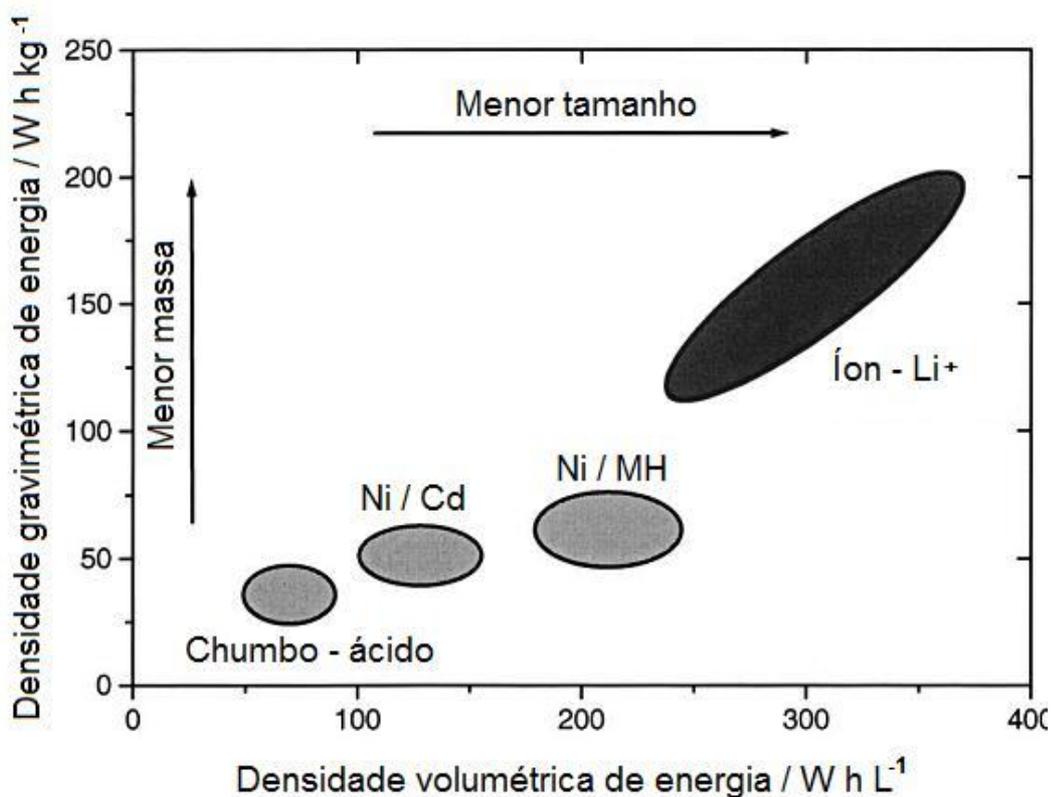


FIGURA 1.1 – Comparação entre a densidade gravimétrica de energia e a densidade volumétrica de energia para diferentes sistemas secundários de armazenamento de energia (adaptado de MANTHIRAM, 2009).

observar que as baterias de íons Li^+ possuem extensos intervalos com valores significativamente mais elevados, tanto para densidade volumétrica de energia quanto para densidade gravimétrica de energia, quando comparada com os demais tipos de baterias secundárias. Os elevados valores de densidade energética estão relacionados com a capacidade de fornecimento de carga e o potencial elétrico que

os materiais de intercalação de Li^+ apresentam. Já o extenso intervalo de valores de densidade energética é consequência das muitas combinações possíveis para materiais de catodo e anodo.

Devido à existência de uma grande quantidade de materiais com aplicação neste tipo de baterias e pelo fato destes dispositivos apresentarem desempenho superior em relação a outros tipos de baterias secundárias, muitos trabalhos vêm sendo realizados pela comunidade científica com o intuito de otimizar as baterias de íons Li^+ . Algumas características e propriedades desses materiais, bem como algumas propostas de síntese serão apresentadas no próximo ítem. Também será apresentado um breve histórico da utilização do lítio e materiais de intercalação de íons Li^+ na produção de sistemas eletroquímicos secundários.

1.1 – Baterias de lítio, íons lítio e compostos de intercalação

O conceito de baterias recarregáveis de lítio foi primeiramente empregado na década de 70 usando TiS_2 como catodo, lítio metálico como anodo e um eletrólito não aquoso. O TiS_2 possui estrutura lamelar, onde os íons Li^+ podem ser inseridos ou extraídos durante os processos de descarga e carga, respectivamente. O balanço de carga durante os processos de intercalação e desintercalação é feito pelas reações redox envolvendo o par redox $\text{Ti}^{4+}/\text{Ti}^{3+}$ (MANTHIRAM, 2009).

Além deste tipo de sistema eletroquímico, muitos outros foram propostos durante as décadas de 70 e 80. No entanto, estes sistemas apresentavam baixo potencial de célula ($\sim 2,0$ V) e problemas com a redeposição de lítio metálico no anodo durante o processo de carga. Os problemas relacionados com crescimento dendrítico do lítio foram os fatores preponderantes para a proposição da estratégia de utilização tanto como catodo e anodo, de materiais com a habilidade de intercalar íons Li^+ .

Os sistemas eletroquímicos que empregam materiais de intercalação de lítio como catodo e anodo são denominados de baterias de íons lítio ou “*rocking-chair*”, devido à semelhança entre a movimentação dos íons lítio durante os processos de carga e descarga e o movimento realizado por uma cadeira de balanço.

Uma infinidade de configurações de células eletroquímicas pode ser obtida usando materiais que intercalam íons Li^+ , isto porque existe uma grande quantidade de substâncias que possuem esta propriedade. A **Fig. 1.2** apresenta alguns desses materiais, juntamente com os seus respectivos intervalos de potencial elétrico vs. Li^+/Li . Analisando esta figura, fica nítida a possibilidade de um grande número de combinações de modo a produzir diferentes dispositivos eletroquímicos. No entanto, para obter elevados valores de potencial de célula os materiais selecionados para atuar como catodo devem apresentar elevados potenciais vs. Li^+/Li , e de maneira análoga os materiais anódicos devem apresentar os menores potenciais vs. Li^+/Li .

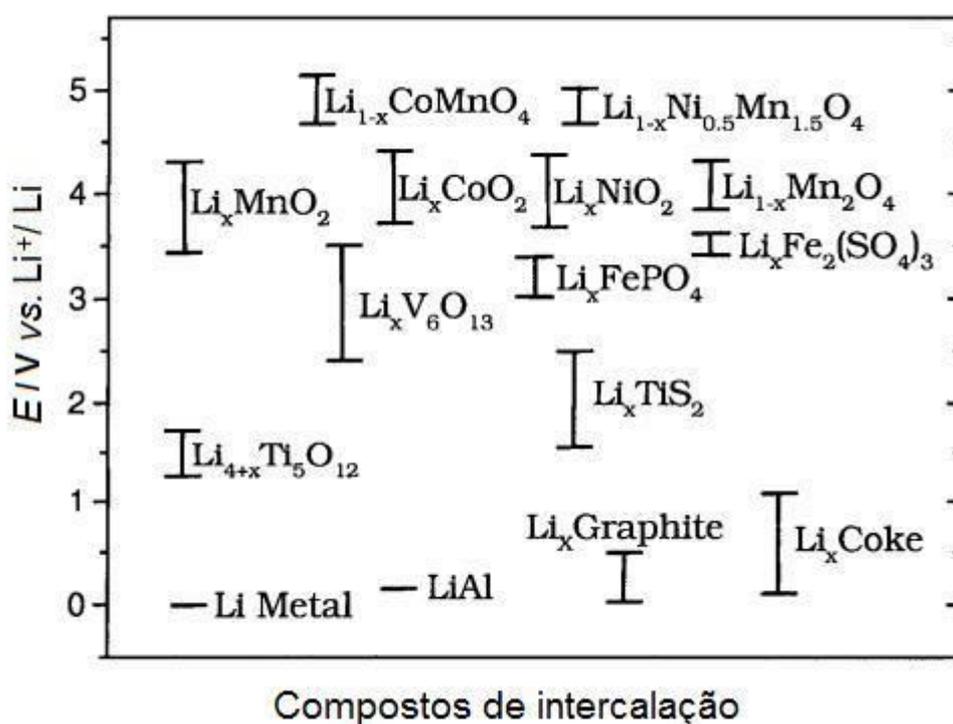


FIGURA 1.2 – Intervalo de potencial elétrico vs. Li^+/Li de alguns compostos de intercalação de lítio (adaptado de MANTHIRAM, 2009).

De acordo com esta informação, os melhores candidatos a catodo seriam o $\text{Li}_{(1-x)}\text{CoMnO}_4$ e $\text{Li}_{1-x}\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$, pois apresentam potencial de ~5 V vs. Li^+/Li . Entretanto, este potencial é suficiente para provocar a oxidação dos solventes orgânicos mais comumente utilizados na produção de eletrólitos para este tipo de dispositivo eletroquímico, o carbonato de etileno (EC) e o carbonato de dimetileno

(DMC) (GOODENOUGH & KIM, 2009). Com isto, os materiais de maior interesse para aplicação como catodos são Li_xMnO_2 , Li_xCoO_2 , Li_xNiO_2 e o $\text{Li}_{1-x}\text{Mn}_2\text{O}_4$. Do mesmo modo, de acordo com a **Fig. 1.2**, os melhores candidatos a anodo são o grafite e o coque, pois ambos apresentam baixos valores de potencial elétrico vs. Li^+/Li (0,5 – 1,0 V).

Além de um elevado potencial elétrico, outros critérios devem ser levados em conta para selecionar um material com capacidade de intercalação de íons Li^+ . O composto de intercalação tem de permitir que uma grande quantidade de íons Li^+ seja inserida ou extraída de sua estrutura, maximizando o fornecimento de carga e energia elétrica. Durante os processos de inserção e extração de lítio, o material não pode apresentar mudanças drásticas em sua estrutura cristalina, ou seja, o material deve apresentar estabilidade estrutural para não comprometer a sua capacidade de fornecimento de carga. Também é necessário que o material apresente valores de condutividade eletrônica e iônica suficientes para que a intercalação e desintercalação de íons lítio não seja prejudicada. A não ocorrência de reações químicas com o eletrólito também é bastante importante (MANTHIRAM, 2009).

Dos materiais candidatos a catodo, Li_xCoO_2 é o que preenche de maneira mais completa os requisitos discutidos acima: potencial de ~4 V vs. Li^+/Li , elevada capacidade específica prática (~140 mA h g⁻¹) e ótima reversibilidade para a intercalação de íons lítio (YAN *et al.*, 1999). É devido a todas estas características que o LiCoO_2 é o material mais usado, juntamente com o grafite atuando como anodo, nas baterias de íons lítio comerciais (TAO *et al.*, 2008). No entanto, devido a questões relacionadas à toxicidade e custos de produção, existe a necessidade da substituição do LiCoO_2 por algum outro material. Com isto, o LiMn_2O_4 surge como um material promissor, devido principalmente a maior abundância do manganês, que o torna 30 vezes mais barato que o cobalto (YAN *et al.*, 1999; HE *et al.*, 2006).

1.2 – Particularidades do LiMn_2O_4

O composto de intercalação LiMn_2O_4 cristaliza-se com estrutura de um espinélio e, por este motivo, também é conhecido como espinélio de manganês e lítio. A estrutura espinélio, mostrada na **Fig 1.3**, pertence ao grupo espacial $Fd3m$,

onde tanto o Mn^{3+} como o Mn^{4+} ocupam sítios octaédricos (16d) e os íons Li^+ ocupam os sítios tetraédricos (8a) em uma rede cúbica de oxigênio (MANTHIRAM, 2009).

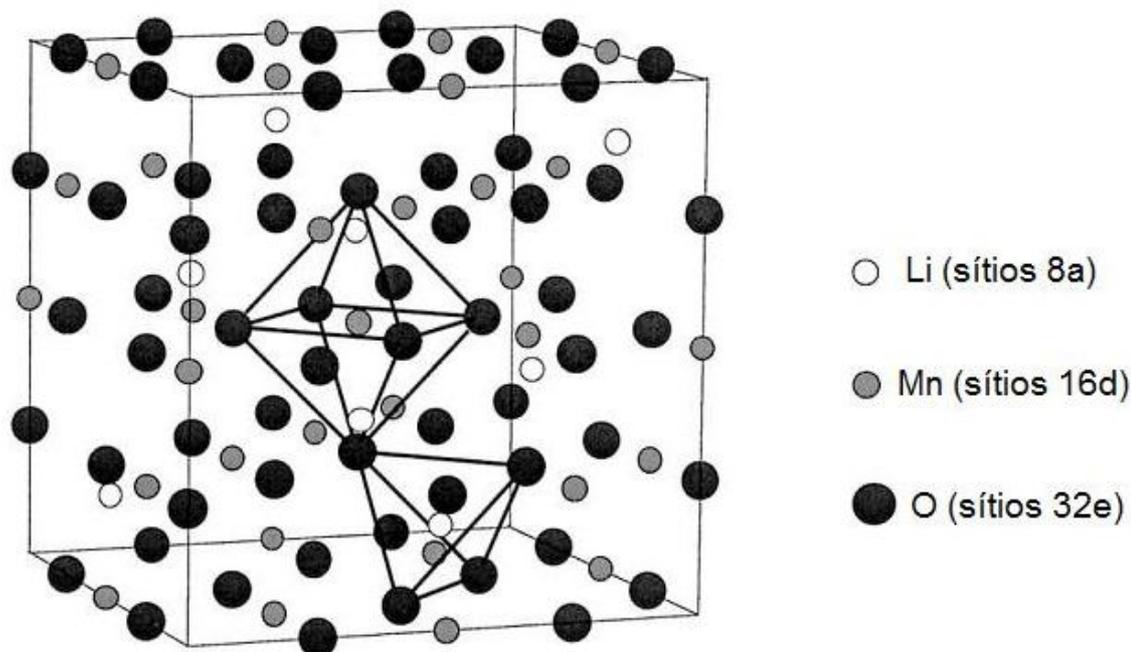


FIGURA 1.3 – Estrutura espacial do espinélio de manganês e lítio (adaptado de XIA & YOSHIO, 2009).

A inserção e extração de íons Li^+ nos sítios tetraédricos ocorre a potencial em torno de 4 V vs. Li^+/Li . No entanto, o $LiMn_2O_4$ possui a capacidade de inserir lítio também nos sítios octaédricos (16c) livres, o que ocorre ao redor de 3 V vs. Li^+/Li . Mesmo que a intercalação de lítio possa ocorrer a diferentes potenciais, as reações de oxirredução que ocorrem envolvem o mesmo par redox (Mn^{3+}/Mn^{4+}), sendo a diferença de 1 V entre os dois processos consequência de diferentes valores de energias livres, necessárias para acessar os sítios octaédricos e tetraédricos (MANTHIRAM, 2009). Outra característica peculiar do $LiMn_2O_4$ é o fato de os processos de intercalação e desintercalação de lítio, na região de 4 V, ocorrerem em duas etapas segundo FU *et al.* (2004), HA *et al.* (2007) e HUANG *et al.* (2009).

A possibilidade de inserção de mais de um íon Li^+ por fórmula unitária, formando o $Li_2Mn_2O_4$ é uma característica única do espinélio de manganês e lítio, que confere a este material uma capacidade específica teórica de 296 mA h g^{-1} (WITHFIELD & DAVIDSON, 2000). No entanto, os processos que ocorrem a 3 V

apresentam limitações para serem usados em ciclos de carga e descarga. A inserção de lítio nesta região de potencial ocasiona mudança de arranjo cúbico para tetragonal no octaedro formado por MnO_6 , como mostra a **Fig 1.4**. A distorção estrutural está associada ao efeito Jahn-Teller que o íon Mn^{4+} sofre quando recebe um elétron e se reduz a Mn^{3+} . Com a redução, o manganês tem seu raio iônico aumentado e sua carga líquida diminuída; isto faz com que os átomos de oxigênio nas posições axiais se afastem do manganês aumentando a distância das ligações Mn – O. O afastamento dos oxigênios axiais provoca um novo desdobramento de energia para os orbitais e_g e t_{2g} , como também mostra a **Fig 1.4**.

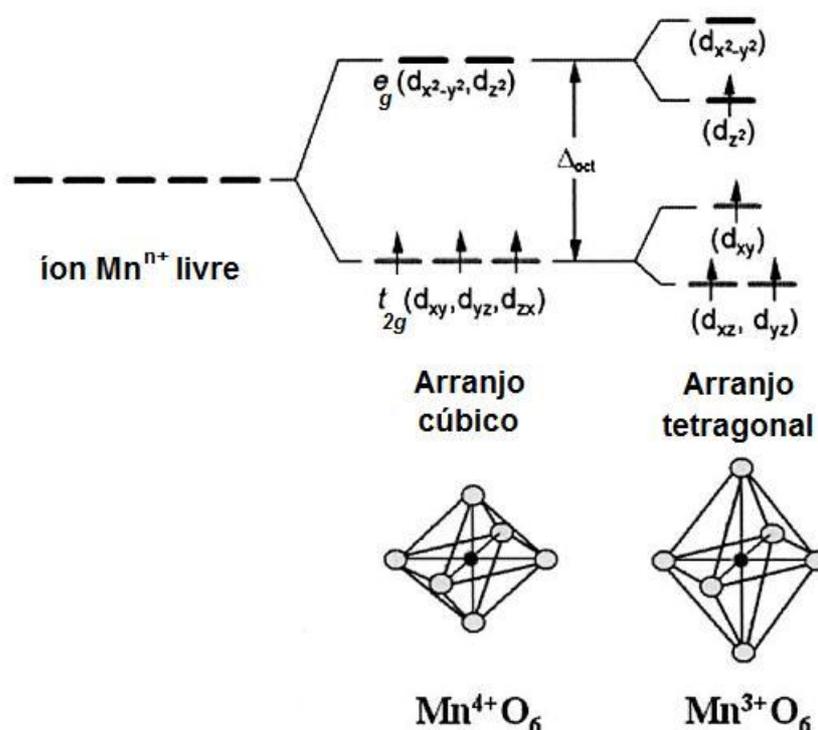


FIGURA 1.4 – Mudança de arranjo cúbico para tetragonal ocasionado pelo efeito Jahn-Teller e inserção de lítio na região de 3 V (adaptado de MANTHIRAM, 2009).

A transição cúbica para tetragonal aumenta em 6,5% o volume da célula unitária; esta mudança estrutural é muito drástica para que o material mantenha a integridade estrutural quando submetido a carga e descarga na região de 3 V vs. Li^+/Li (MANTHIRAM, 2009). Portanto, apenas a região de 4 V deve ser usada em sucessivas cargas e descargas, o que representa uma capacidade específica teórica de 148 mA h g^{-1} .

Como não ocorre a intercalação e desintercalação de todos os íons Li^+ do material, o valor de capacidade específica encontrado na prática para o LiMn_2O_4 reside em torno de 120 mA h g^{-1} . Isto corresponde à inserção e extração de 0,8 lítio por fórmula unitária, ou seja, apenas 80% dos íons Li^+ podem ser extraídos ou inseridos na matriz do espinélio de manganês e lítio.

Infelizmente, o espinélio de manganês e lítio tende a apresentar diminuição no valor de capacidade específica no decorrer de sucessivos ciclos de carga e descarga. Este fenômeno está associado principalmente à dissolução de manganês no eletrólito e à perda de cristalinidade gerada pela não manutenção da estrutura cristalina no decorrer dos ciclos. A dissolução de manganês ocorre graças a uma reação de desproporcionamento envolvendo o LiMn_2O_4 (BAO *et al.*, 2005), e a perda cristalinidade pode ser comprovada por análises de difratometria de raios-X (DRX) antes e depois das ciclagens, assim como fizeram LEVI *et al.* (1999).

Muitas estratégias são adotadas para evitar a queda do fornecimento de carga no decorrer das ciclagens, tanto para a região de 3 V como para a de 4 V. Para minimizar a distorção estrutural gerada pelo efeito Jahn-Teller, a substituição de pequenas quantidades de manganês por outros metais (LIU *et al.*, 1998; LEE *et al.*, 2008; MATEYSHINA *et al.*, 2008; RAJA *et al.*, 2009 e AMARAL *et al.*, 2010) ou a dopagem aniônica (WITHFIELD & DAVIDSON, 2000; FENG *et al.*, 2010 e AMARAL *et al.*, 2010) são adotados.

Outra estratégia para minimizar a perda de capacidade específica no decorrer das ciclagens é dificultar a solubilização do manganês no eletrólito, recobrando a superfície das partículas com outros tipos de óxido, como o CeO_2 (HA *et al.*, 2007) e o SiO_2 (ARUMUGAM *et al.*, 2008).

O método de síntese empregado na produção de LiMn_2O_4 , bem como o tipo de precursores, também apresentam influência nas propriedades eletroquímicas do material. O espinélio de manganês e lítio é geralmente obtido por reação de estado sólido, mediante aquecimento a elevadas temperaturas (650 a 900 °C) usando como precursores óxidos, hidróxidos, carbonatos, nitratos ou sais com ânions de origem orgânica, tanto de lítio como manganês (FERRACIN *et al.*, 2000). Outras metodologias, como a síntese mecanoquímica (KOSOVA *et al.*, 2000; SOIRON *et al.*, 2001), síntese usando sais fundidos (HELAN *et al.*, 2010), síntese usando micro emulsão (KE *et al.*, 2010) bem como outras, também são empregadas na produção de LiMn_2O_4 .

Um novo método empregado na produção de materiais como o LiMn_2O_4 que vem recebendo destaque na literatura científica é a síntese assistida por radiação de microondas. A radiação de microondas pode ser usada para promover uma reação do estado sólido, bem como uma reação sol-gel. Além disso, as microondas não são apenas utilizadas para produzir materiais cerâmicos; elas são amplamente utilizadas para aumentar a velocidade e rendimento de reações orgânicas, bem como para promover dissolução de amostras usadas em análises químicas. No entanto, antes de ser discutido o método de síntese assistida por microondas, faz-se necessário o conhecimento de aspectos gerais sobre as microondas e como ocorre sua interação com a matéria.

1.3 – Aspectos gerais sobre microondas e sua interação com a matéria

Os primeiros estudos realizados com microondas datam do início do século 20. No entanto, os estudos de microondas foram mais estimulados no período da segunda guerra mundial, devido ao interesse em sistemas de radares (MICROWAVE PROCESSING OF MATERIALS, 1994).

A propriedade de promover aquecimento em diferentes tipos de materiais, que as microondas possuem, foi descoberta acidentalmente por Percy LeBaron Spencer, que desenvolvia pesquisas com radares na Ryttheon Company durante a segunda guerra mundial. Em um de seus experimentos ele notou que uma barra de chocolate que estava em seu bolso aqueceu e derreteu. Com esta descoberta, o primeiro forno de microondas para uso caseiro chegou ao mercado em 1954 (HAYES, 2002).

As radiações de microondas compreendem uma fração do espectro eletromagnético com frequências que variam no intervalo $3 \cdot 10^4 - 3 \cdot 10^2$ MHz. Ao interagirem com a matéria, ondas com estas frequências são capazes apenas de promover rotações moleculares, como mostra a **Fig. 1.5**. Isto é devido à baixa energia transportada por fótons de microondas (10^{-5} eV ou $\sim 1 \text{ J mol}^{-1}$ para a frequência de 2,450 GHz). Nota-se que com o aumento da frequência aumenta a energia transportada pela radiação eletromagnética, como mostra a **eq. (1.1)**. Como consequência, a perturbação gerada nos átomos ou moléculas vai se diferenciando

com o aumento de energia, partindo das microondas, que só afetam a rotação molecular, e chegando até os raios-X, que promovem transições eletrônicas entre as camadas mais internas dos átomos.

$$E = h\nu \quad (1.1)$$

Onde:

E é a energia transportada por uma onda eletromagnética;

h é a constante de Planck ($6,63 \cdot 10^{-34}$ J s);

ν é a frequência da radiação eletromagnética.

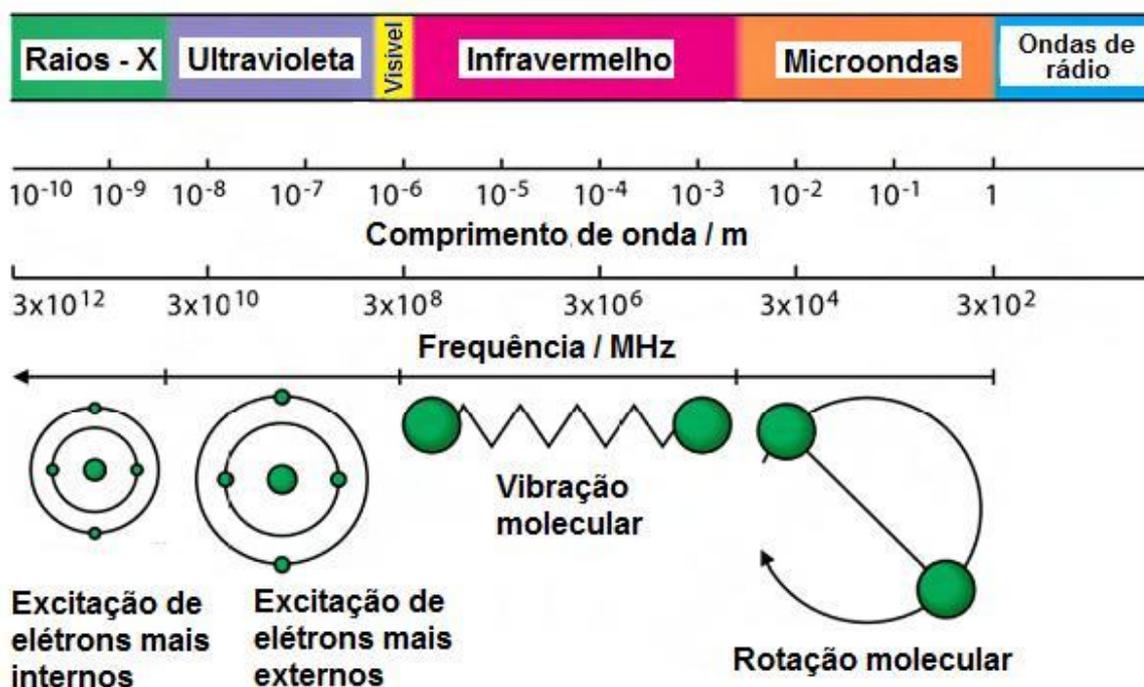


FIGURA 1.5 – Espectro eletromagnético da luz e a perturbação gerada na matéria, de acordo com a absorção de energia em diferentes intervalos de frequência e comprimento de onda (adaptado de HAYES, 2002).

Apesar das microondas corresponderem a uma fração significativa do espectro eletromagnético, para evitar interferências com ondas usadas em telecomunicação apenas algumas frequências estão disponíveis para uso em pesquisa, na indústria e em aplicações médicas. As frequências mais comumente

utilizadas para estes fins são 0,915; 2,450; 5,800 e 24,124 GHz. Das quatro frequências disponíveis para uso comum a mais utilizada é a de 2,450 GHz, isto por possuir maior poder de penetração para interagir com a matéria e por existir dispositivos capazes de produzir radiação com esta frequências com elevada potência (HAYES, 2002).

Assim como qualquer tipo de radiação eletromagnética, as microondas se propagam na forma de ondas eletromagnéticas que viajam na velocidade da luz ($3 \cdot 10^8 \text{ m s}^{-1}$) e são constituídas por um campo elétrico (E) e um campo magnético (H) que oscilam em planos perpendiculares entre si, como esquematizado na **Fig. 1.6**. O número de oscilações completas ocorridas em um segundo fornece a frequência (ν) da onda em Hertz (Hz), e a distância que a onda percorre em um ciclo de oscilação completo é denominado de comprimento de onda (λ).

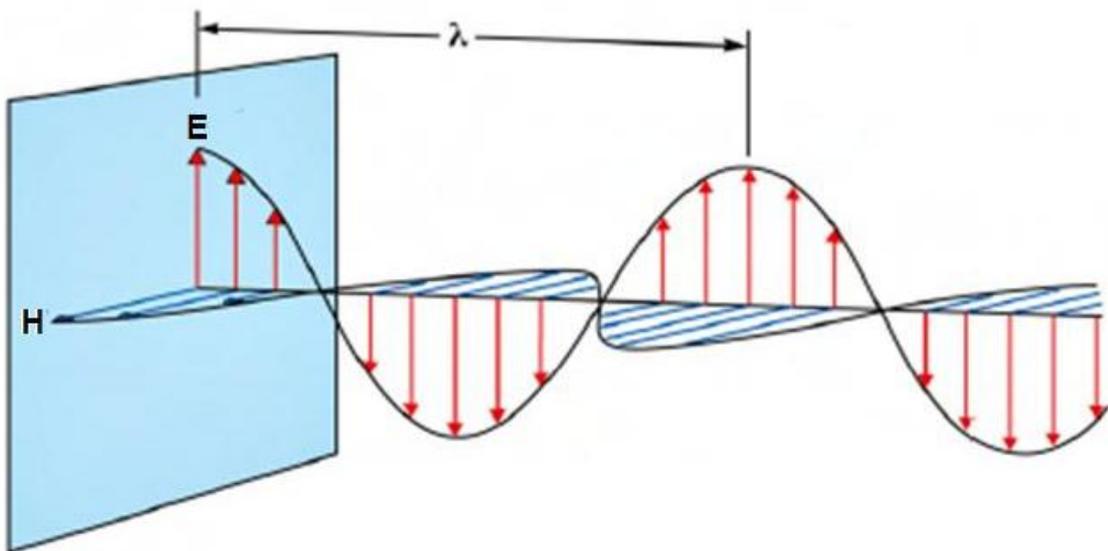


FIGURA 1.6 – Propagação de uma onda eletromagnética no espaço (HAYES, 2002).

A propagação das microondas é dependente das propriedades dielétricas e magnéticas do meio ou do material em questão. Estas propriedades são refletidas pela permissividade complexa (ϵ), no caso das propriedades dielétricas, e pela permeabilidade complexa (μ), quando se tratam das propriedades magnéticas. Ambas, permissividade e permeabilidade complexa, são compostas por uma parte real e uma parte imaginária:

$$\varepsilon = \varepsilon_o (\varepsilon' - i\varepsilon'') \quad (1.2)$$

$$\mu = \mu_o (\mu' - i\mu'') \quad (1.3)$$

A permissividade complexa expressa a habilidade de um determinado material em absorver e estocar energia potencial elétrica. A parte real da **eq. (1.2)** é conhecida como permissividade elétrica ou, de uma maneira mais comum, como constante dielétrica (ε'). Apesar de denominada como constante dielétrica, ε' varia de maneira significativa com a temperatura e a frequência. Deste modo, é mais correto denominar ε' como permissividade elétrica. A permissividade elétrica está relacionada como o poder de penetração da onda eletromagnética em um determinado material ou meio. A parte imaginária para permissividade complexa é denominada de fator de perda dielétrica (ε'') que, por sua vez, está relacionado com a energia potencial elétrica armazenada pelo material. Para as propriedades magnéticas tem-se, de maneira análoga, a permeabilidade magnética (μ'), que é a parte real da **eq. (1.3)**, e o fator de perda magnética (μ''), que corresponde à componente imaginária da equação da permeabilidade complexa. Os termos ε_o e μ_o são, respectivamente, a permissividade elétrica do vácuo ($8,854 \cdot 10^{-12} \text{ F m}^{-1}$) e a permeabilidade magnética do vácuo ($1,256 \cdot 10^{-6} \text{ H m}^{-1}$) (MICROWAVE PROCESSING OF MATERIALS, 1994).

O aquecimento por microondas se dá pela interação do campo elétrico, presente na radiação eletromagnética, com a matéria. Em geral, o aquecimento é oriundo da dissipação de calor gerada pela passagem de corrente elétrica. Em um material com condutividade elétrica (σ) elevada, os elétrons podem mover-se livremente com a influência do campo elétrico (E), gerando uma densidade de corrente (J) dada, predominantemente, pela lei de Ohm (YIN, 2004):

$$J = \sigma E \quad (1.4)$$

Já em um material dielétrico o acoplamento com o campo elétrico proporciona distorções ou reorientações eletrônicas, bem como o aparecimento de dipolos permanentes ou induzidos (MICROWAVE PROCESSING OF MATERIALS, 1994). Para este tipo de material, a densidade de corrente gerada é predominantemente

oriunda das distorções eletrônicas ou da orientação dos dipolos com o campo elétrico. O tipo de densidade de corrente elétrica gerada neste caso é denominada de corrente de deslocamento, dada por (YIN, 2004):

$$J = i\omega\epsilon E \quad (1.5)$$

onde i é o número imaginário; ω é a frequência angular; ϵ é a permissividade complexa.

Para materiais onde não predominam as características de um condutor e nem as de um dielétrico, o aquecimento em microondas é oriundo de uma densidade de corrente elétrica dada pela soma das eqs. (1.4) e (1.5) (YIN, 2004):

$$J = (\sigma + i\omega\epsilon)E \quad (1.6)$$

A habilidade de converter a energia, oriunda da absorção das microondas, em calor é dada pelo termo tangente de perda:

$$tg\delta = \left(\frac{\sigma}{\omega\epsilon_0\epsilon'} + \frac{\epsilon''}{\epsilon'} \right) \quad (1.7)$$

O ângulo de fase δ relata o atraso entre a perturbação do campo elétrico e a polarização do material, sendo $tg\delta$ um dos termos mais importantes para o processamento de materiais em microondas, pois quanto maior o valor de $tg\delta$ maior a eficiência do aquecimento. Por depender de ϵ' , ϵ'' e σ , que são variáveis dependentes da temperatura, $tg\delta$ também é função da temperatura, sendo que seu valor aumenta com o aumento da mesma (DAS *et al.*, 2009).

A condutividade elétrica é um fator muito importante para o aquecimento promovido por microondas. Materiais com condutividade elétrica moderada possuem aquecimento mais eficiente do que materiais com baixas e elevadas condutividades. Baixos valores de condutividade afetam negativamente a eq. (1.7), o que leva à diminuição de eficiência de aquecimento. Por outro lado, elevadas condutividades provocam a atenuação do campo elétrico no interior do

material. A elevada corrente elétrica, gerada pela interação do campo elétrico com o material, combina-se com o campo magnético e cria uma força que faz com que o fluxo de elétrons ocorra próximo à superfície do material, gerando uma espécie de escudo de elétrons que é responsável por atenuar o campo elétrico no interior do material. Este fenômeno é denominado de “*skin effect*” (efeito pelicular) e a espessura do escudo de elétrons (d_s) é denominada de “*skin depth*” (profundidade de pele), variável definida como a distância entre a superfície e o interior da amostra onde a magnitude do campo elétrico é reduzida a $1/e$. O valor de d_s pode ser obtido usando a eq. (1.8) e pode variar de micrometros a metros como, por exemplo, em grafite (38 μm) e em alumina (187 m). Quando d_s é maior que as dimensões da amostra este efeito pode ser desconsiderado (MICROWAVE PROCESSING OF MATERIALS, 1994).

$$d_s = \frac{1}{\sqrt{(0,5\omega\mu_o\mu'\sigma)}} \quad (1.8)$$

Outro fenômeno que afeta a uniformidade do aquecimento é a perda térmica (“*thermal runaway*”), que ocorre quando a taxa de absorção de energia é maior do que a taxa com que o calor é dissipado no material, ou seja, se $\text{tg } \delta$ e ε'' forem elevados suficientemente para produzirem calor em quantidades que material não possa dissipar (MICROWAVE PROCESSING OF MATERIALS, 1994). Outro fator que promove o fenômeno de perda térmica, e conseqüentemente aquecimento não-uniforme, é a utilização de campo elétrico não uniforme (DAS *et al.*, 2009).

A partir das informações apresentadas neste texto é possível concluir, de um modo geral, que a ocorrência de aquecimento uniforme por irradiação de microondas é dependente de uma combinação moderada de fatores dielétricos e térmicos.

1.4 – Síntese assistida por microondas

As sínteses empregando microondas apresentam grande eficiência frente aos métodos convencionais de síntese. A eficiência deste método está relacionada ao menor gasto energético, que é conseqüência da utilização de baixos

tempos de aquecimento durante o processo de preparação de um dado material, seja orgânico ou inorgânico. Como a radiação de microondas interage diretamente com o material de partida, o aquecimento é mais rápido e uniforme demandando tempos de reação menores. Em alguns casos o tempo de aquecimento total utilizado na síntese de filmes de LiMn_2O_4 é de aproximadamente 20 min (YAN *et al.*, 1999).

A radiação de microondas é empregada em diversos tipos de síntese, onde é variado o tipo de reação e os reagentes de partida. HE *et al.* (2007) utilizam na síntese assistida por microondas uma fase reológica para produzir o LiMn_2O_4 , que é obtida pela dispersão dos reagentes de partida em um solvente polimérico. O material obtido por esta metodologia apresentou boa estabilidade eletroquímica no decorrer dos 40 ciclos de carga e descarga realizados, onde a capacidade específica foi mantida entre 120 e 100 mA h g^{-1} . CUI *et al.* (2008) também utilizam uma mistura reológica para obter o LiMn_2O_4 , entretanto o solvente utilizado para dispersar os reagentes de partida foi água deionizada. A capacidade específica para o material obtido foi mantida aproximadamente em 120 mA h g^{-1} durante os 20 ciclos estudados.

Em outro método, denominado de síntese por combustão induzida por microondas, utiliza-se reagentes de partida que, quando aquecidos, reagem formando gases inflamáveis. Estes, em determinada temperatura entram em combustão formando o material de interesse. Eletrodos de LiMn_2O_4 com boa estabilidade foram produzidos por FU *et al.* (2004) utilizando esta metodologia, tendo como reagentes de partida LiNO_3 , $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ e uréia.

Na grande maioria dos trabalhos científicos relacionados com síntese de LiMn_2O_4 ou outros tipos de óxidos utilizando microondas a reação mais empregada é a reação de estado sólido (YAN *et al.*, 1998; YAN *et al.*, 1999; BHAT *et al.* 2000; MASASHI *et al.*, 2003; NAKAYAMA *et al.* 2003; LIU *et al.* 2004;). Entretanto a reação sol-gel (BAO *et al.*, 2005) bem como o método hidrotermal (RAGUPATHY *et al.*, 2010) também são utilizados em alguns trabalhos. BALAGI *et al.* (2009) realizaram uma revisão bibliográfica que traz uma grande quantidade de trabalhos científicos, bastante atuais, sobre síntese de materiais utilizando microondas para aplicação em dispositivos de armazenamento de energia.

Para materiais com perspectiva de uso em baterias a área superficial é um fator de grande importância. Trabalhos científicos mostram que a síntese empregando microondas, aliada ao tipo de reação e ao tipo de material de partida,

promove grande influência sobre a morfologia do material resultante. NAKAYAMA *et al.* (2003) realizaram estudos da distribuição do tamanho das partículas de LiMn_2O_4 sintetizados por reação do estado sólido convencional e acompanhada por irradiação de microondas, em função de diferentes reagentes de partida. Os resultados mostram uma redução bastante significativa no tamanho das partículas do LiMn_2O_4 , onde o material obtido pelo método convencional apresentou partículas com tamanhos entre 5,0 e 20,0 μm e o material obtido pela síntese assistida por microondas apresentou tamanho de partículas entre 0,2 e 1,0 μm .

Em quase todos os trabalhos encontrados na literatura científica as sínteses são realizadas em fornos de microondas desenvolvidos especificamente para este fim ou em sistema adaptados, onde aparelhos de microondas de uso doméstico são alterados de acordo com as necessidades requeridas na síntese. Entretanto, existem alguns trabalhos recentes onde aparelhos de microondas de uso doméstico são utilizados diretamente, sem nenhuma modificação, na síntese de diferentes tipos de materiais, com aplicação em diversas áreas. Filmes de ZnO com diferentes nanoestruturas foram produzidos por PHURUANGRAT *et al.* (2009) e KRISHNAKUMAR *et al.* (2009a) pelo método hidrotermal utilizando um simples forno de microondas. De maneira semelhante nanopartículas de SnO_2 foram produzidas por KRISHNAKUMAR *et al.* (2009b) e KRISHNAKUMAR *et al.* (2008). Sínteses de materiais com aplicação em baterias utilizando forno de microondas doméstico também são relatadas na literatura (BHAT *et al.*, 2000; HIGUCHI *et al.*, 2003; ZAHEENA *et al.*, 2009). Entretanto, existe a necessidade de otimização destas metodologias.

O emprego de um aparelho de microondas convencional faz com que a síntese de materiais estratégicos fique ainda mais barata e conseqüentemente mais atrativa.

Portanto, sabendo desta grande influência que as microondas apresentam na morfologia dos materiais e da possibilidade do emprego de uma metodologia simples e de baixo custo, o grande desafio é propor rotas sintéticas que sejam promissoras no desenvolvimento de materiais nanoestruturados, tendo em vista que estes são os que apresentam as melhores características para aplicação em dispositivos de armazenamento de energia.

2 – OBJETIVOS

Analisando as perspectivas nacionais e mundiais relacionadas aos dispositivos eletroquímicos que são tema deste trabalho, nota-se um aumento do interesse científico e comercial nesta área. A explosão de consumo de produtos eletrônicos, aliada ao crescimento da conscientização mundial com relação às causas ambientais em grandes áreas urbanas, e a busca necessária da utilização racional de recursos energéticos têm induzido laboratórios de pesquisas acadêmicos e industriais em todo o mundo a procurar novas e eficientes fontes de energia.

Nesse escopo, o objetivo central desta dissertação de mestrado está voltado à investigação de materiais de catodo com potencial utilização em dispositivos eletroquímicos como as baterias de íons lítio, visando a dar continuidade a estudos realizados no Laboratório de Pesquisas em Eletroquímica – LaPE – do Departamento de Química da UFSCar. Para isso, investigou-se e otimizou-se novas rotas de síntese que levassem à produção de óxidos do tipo LiMn_2O_4 , bem como procedeu-se à caracterização e testes destes materiais em células que representam uma bateria de íons lítio.

As etapas executadas para a consecução deste objetivo foram:

- produção de LiMn_2O_4 por reação de estado sólido assistida por microondas, usando forno convencional de microondas;
- caracterização estrutural do material, obtido pela síntese assistida por microondas, por difratometria de raios-X (DRX);
- análise da morfologia e distribuição de tamanho de partículas para o material produzido pela síntese assistida por microondas, utilizando microscopia eletrônica de varredura (MEV);
- avaliação dos processos de inserção e extração de íons Li^+ na matriz do LiMn_2O_4 , utilizando medidas de voltametria cíclica e testes de carga e descarga de um catodo constituído do espinélio obtido.

3 – MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 – Síntese do dióxido de manganês

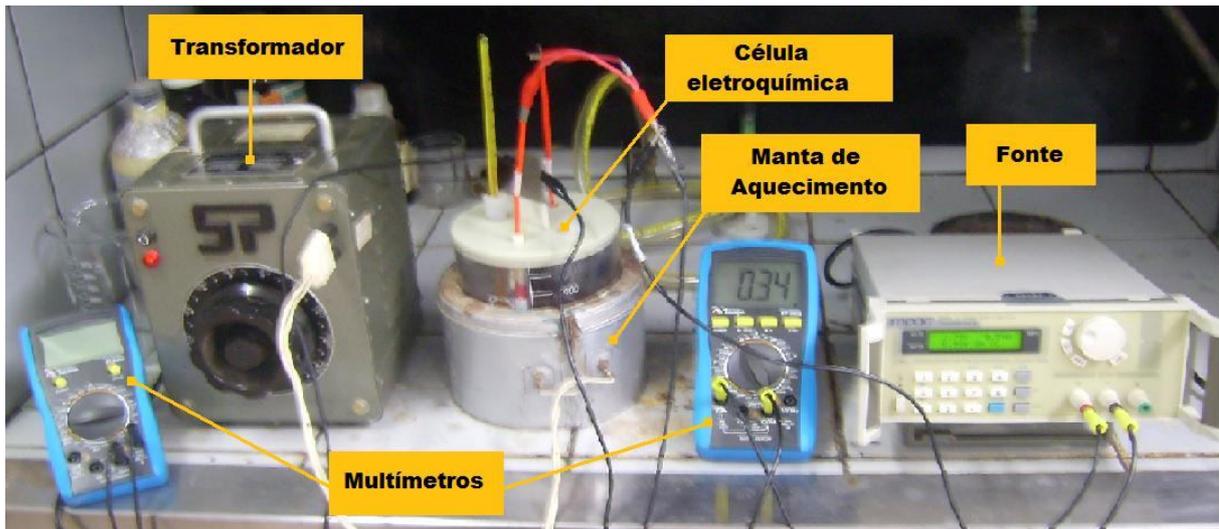
O dióxido de manganês (MnO_2) utilizado como reagente de partida na síntese do espinélio de lítio foi produzido eletroliticamente por metodologia desenvolvida previamente em nosso laboratório (LAURINDO *et al.*, 1999). Para isto, foram utilizadas uma célula eletroquímica de compartimento único, um termômetro, duas placas de zircônio (área $\sim 20 \text{ cm}^2$) como catodo e uma placa de titânio (procedência EEL – Escola de Engenharia de Lorena, USP; pureza 98,8%; área $\sim 50 \text{ cm}^2$) como anodo.

A solução eletrolítica para a síntese do MnO_2 continha sulfato de manganês (MnSO_4) $2,0 \text{ mol L}^{-1}$ e ácido sulfúrico (H_2SO_4) $0,3 \text{ mol L}^{-1}$. Para produzir a solução foram utilizados sulfato de manganês mono-hidratado de procedência J. T. Baker e pureza 99,9%, e ácido sulfúrico em solução estoque 97,9%, de procedência Mallinckrodt.

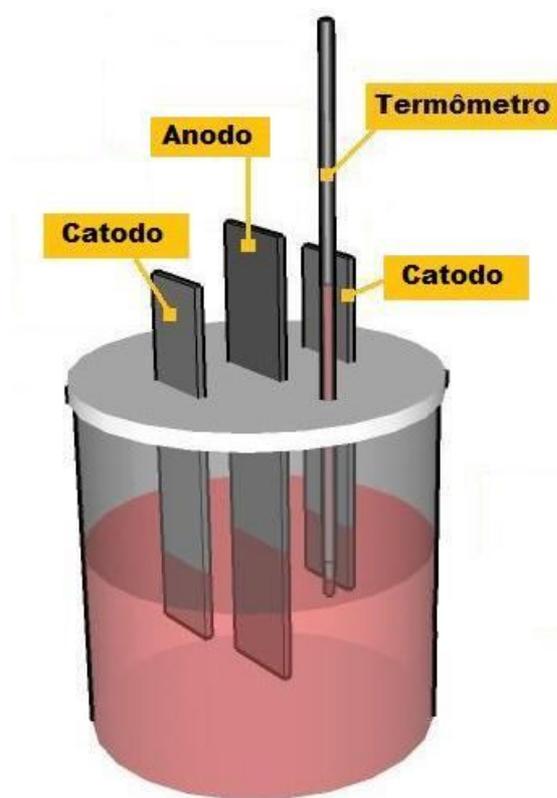
A célula eletrolítica foi aquecida com o auxílio de uma manta térmica (de confecção própria), onde a temperatura era controlada variando a voltagem com um transformador elétrico de marca STP modelo ATV - 215 - M. Durante todo o processo eletrolítico a temperatura foi mantida a $90 \text{ }^\circ\text{C}$.

A corrente aplicada foi gerada por uma fonte INPAC DC Power Supply, modelo 3645A. Tanto o potencial de célula como a corrente aplicada foram monitorados por multímetros de marca MINIPA modelo ET - 2082B.

O aparato experimental utilizado e o detalhamento da célula eletroquímica são mostrados, respectivamente, nas **Figs. 3.1(a)** e **3.1(b)**.



(a)



(b)

FIGURA 3.1 – (a) Foto ilustrativa do aparato experimental utilizado na síntese eletroquímica do MnO_2 ; (b) detalhamento da célula eletroquímica utilizada.

Para produzir o MnO_2 , uma densidade de corrente inicial de 50 A cm^{-2} por 15 min foi utilizada, o que permitiu a formação de um filme fino de MnO_2 sobre a superfície do eletrodo. A formação deste filme impede a passivação do titânio. Imediatamente após, aplicou-se uma densidade de corrente de 15 mA cm^{-2} até que ocorresse um aumento abrupto do potencial de célula, consequência do aumento da resistência elétrica do sistema gerada pelo espessamento do filme de MnO_2 sobre o catodo. Este fenômeno, em geral, ocorreu após um tempo que variou de 8 a 10 horas.

Depois de cada eletrólise o MnO_2 era retirado mecanicamente da superfície do anodo, com o auxílio de uma espátula de metal, e a superfície do eletrodo de titânio era reativada mecanicamente por lixamento (lixa 3M de granulação 320) e por ataque químico, utilizando uma solução contendo ácido nítrico (HNO_3) 35% e ácido fluorídrico (HF) 5% V/V (ambos de procedência J.T. Baker; PA). A solução eletrolítica era renovada após 4 eletrólises sucessivas.

O material obtido ao final de cada processo eletrolítico realizado foi lavado inúmeras vezes com água deionizada, para que o excesso de ácido sulfúrico fosse eliminado. Feito isto, o MnO_2 foi seco em estufa a 100 °C, pulverizado em um almofariz de ágata e finalmente armazenado para ser utilizado na síntese do espinélio de manganês e lítio.

3.2 – Síntese do espinélio de manganês e lítio

O espinélio de manganês e lítio, também conhecido como manganato de lítio, foi produzido por uma metodologia diferenciada, a síntese assistida por radiação de microondas. Nesta metodologia, a reação entre os reagentes precursores, que estão no estado sólido, é cineticamente favorecida pela radiação de microondas.

Para produzir o LiMn_2O_4 os reagentes precursores utilizados foram o MnO_2 , produzido por eletrólise (vide **item 3.1**), e o hidróxido de lítio mono-hidratado ($\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$) da marca RIEDEL- DE HAEN, pureza 98%. Antes de serem submetidos ao aquecimento por microondas os reagentes eram pesados, totalizando uma massa de ~60 mg (~12 mg de $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ e ~48 mg de MnO_2). A proporção molar entre Li e Mn no espinélio é 1:2. No entanto, o hidróxido de lítio foi adicionado com um pequeno excesso molar, em torno de 4 a 5%, para garantir a total conversão de

MnO₂ a LiMn₂O₄. Este excesso, além de compensar as perdas de reagente durante a homogeneização da mistura, garante uma reserva adicional de Li que pode ser usado nos processos de intercalação, contribuindo com a manutenção da capacidade específica do material no decorrer dos ciclos redox (TARASCON *et al.*, 1999).

Após pesados, MnO₂ e LiOH eram misturados em um almofariz de ágata por 10 minutos. Feito isto, a mistura homogeneizada era transferida, com auxílio de um pincel, para recipientes cerâmicos que eram levados ao forno de microondas. Foram testados dois tipos de recipientes. Testes iniciais foram feitos com cadinhos de porcelana comum, que por sua vez não se mostraram adequados para a síntese do LiMn₂O₄. Entretanto, nas sínteses subseqüentes, foi utilizado um recipiente mais adequado, um cadinho constituído de 97% de zircônia (óxido de zircônio) e 3% de céria (óxido de cério).

A reação foi realizada em um forno de microondas doméstico de marca Panasonic, modelo Piccolo NN-ST359WRU. Em seu interior foi montado um pequeno reator, conforme ilustrado na **Fig. 3.2**. O material do reator era constituído de 80% de alumina (óxido de alumínio) e 20% de zircônia (procedência ZIRCAR CERAMICS – EUA). O cadinho, contendo a mistura reacional, era colocado no interior deste reator.

Como mostra a sequência de fotos da **Fig. 3.2**, além das paredes de material refratário, o reator também possuía uma pequena placa de carbetto de silício. Devido à dependência das propriedades dielétricas com a temperatura, o MnO₂ não acopla de maneira eficiente com as microondas a temperatura ambiente. Assim, é necessário pré-aquecer a mistura reacional para que o MnO₂ passe a interagir de maneira eficiente com as microondas. Este pré-aquecimento é feito pelo carbetto de silício que apresenta grande susceptibilidade a microondas mesmo em temperatura ambiente. Este tipo de aquecimento é denominado de aquecimento híbrido e é utilizado com muitos tipos de materiais (BALAJI *et al.*, 2009). A placa de carbetto de silício era colocada sobre uma base, feita do mesmo material refratário usado nas paredes do reator, e sobre o carbetto de silício era colocado o recipiente contendo a mistura reacional. Com as paredes do reator montadas, o mesmo era fechado com uma tampa, também constituída de alumina e zircônia, e então colocado no centro do forno de microondas.

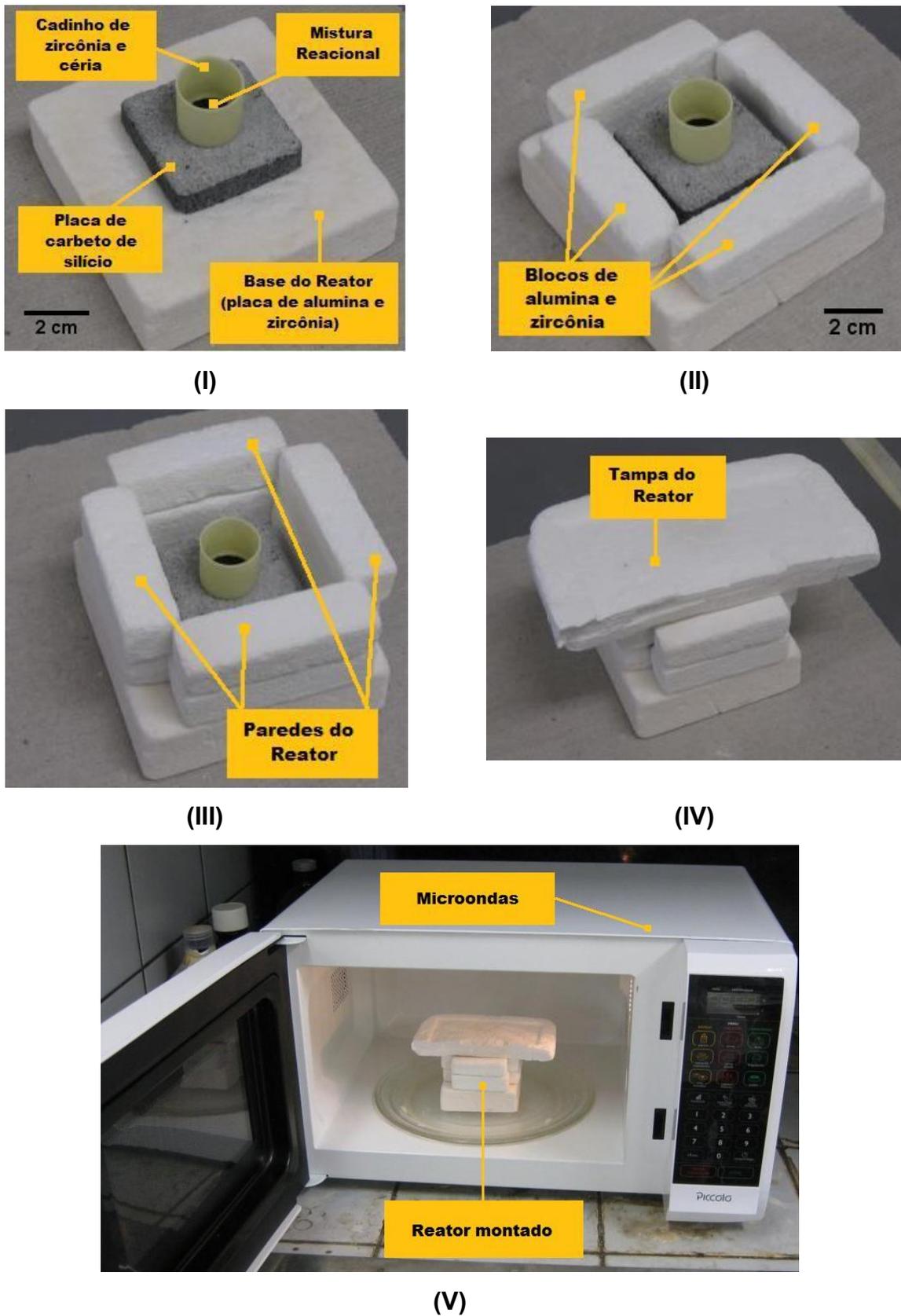


FIGURA 3.2 – Fotos ilustrativas dos diferentes estágios de montagem do reator e colocação do sistema reacional no interior do forno de microondas.

Durante as sínteses, o forno de microondas operou em sua potência máxima, 800 W, e os tempos de irradiação variaram de 1 a 5 minutos. Passado o tempo de irradiação, o forno de microondas era mantido de porta aberta por 30 a 40 minutos para que o sistema fosse resfriado naturalmente. O material obtido ao final era armazenado para ser utilizado nas caracterizações físicas e eletroquímicas e o cadinho usado na síntese era limpo com uma solução aquosa 20% (V/V) de H_2O_2 , lavado com água deionizada e secado em estufa.

3.3 – Produção dos catodos de $LiMn_2O_4$

Para produzir os catodos empregados nos testes eletroquímicos foram utilizados $LiMn_2O_4$ produzido no forno de microondas, negro de acetileno (VULCAN XC72, da CABOT) e fluoreto de polivinilideno (PVDF), da ALDRICH. Estes materiais foram pesados e misturados, respeitando as proporções de 85%, 10% e 5%, respectivamente, conforme estabelecido anteriormente (AMARAL, 2001; BROSCENCHI, 2009). Depois de misturados e homogeneizados por 10 minutos em almofariz de ágata, a mistura resultante era dispersa em volumes menores do que 1 mL de ciclopentanona (ALDRICH, pureza 99%) e então submetida a banho ultrassônico por 30 min, de modo a formar uma pasta viscosa. Esta pasta era aplicada, com auxílio de um pincel, sobre tiras de platina ~2,0 cm de comprimento e ~0,5 cm de largura. As placas de platina, contendo o depósito de $LiMn_2O_4$ /negro de acetileno/PVDF, eram prensadas em uma termoprensa a 130 °C e 500 psi. A temperatura de 130 °C é necessária para garantir a fusão do PVDF e a prensagem é responsável pela aderência do filme sobre o substrato de platina. Após a prensagem, os eletrodos eram secos em estufa a 60 °C por ~24 h e só então eram utilizados nas medidas eletroquímicas.

3.4 – Produção de anodos de grafite

Testes eletroquímicos complementares foram feitos com anodos de grafite, que foram produzidos de maneira similar aos catodos de $LiMn_2O_4$. Para produzir os anodos eram misturados negro de acetileno (VULCAN XC72, da

CABOT) e PVDF (ALDRICH) nas proporções de 90% e 10%, respectivamente. Assim como o material de catodo, o negro de acetileno e o PVDF foram homogeneizados por 10 minutos em almofariz de ágata, dispersos em pequenas quantidades de ciclopentanona. O material viscoso, resultante deste processo, era então pincelado sobre placas de alumínio (2 cm x 0,5 cm) e colocados para secar em estufa a 120 - 130 °C por ~1 h, para promover a fusão do PVDF. A aderência do filme formado sobre o substrato de alumínio é alta, o que dispensou o processo de prensagem.

3.5 – Caracterização estrutural do MnO_2 e do $LiMn_2O_4$ por difratometria de raios-X (DRX)

A caracterização estrutural do dióxido de manganês, bem como do espinélio de manganês e lítio, foi realizada por DRX. As análises foram realizadas em um difratômetro RIGAKU GEIGERFLEX ANALIX, utilizando radiação do tipo $K\alpha$ com comprimento de onda 1,54056 Å emitidas por um tubo de cobre.

Os difratogramas obtidos para o $LiMn_2O_4$, além de fornecerem informações sobre a estrutura cristalina do material, foram utilizados para estimar os parâmetros de célula unitária. Os cálculos foram realizados com o auxílio do *software* UNITCELL, baseado no método dos mínimos múltiplos quadrados (MMQ) para estimar os parâmetros de célula unitária.

3.6 – Caracterização morfológica do MnO_2 , do $LiMn_2O_4$ e da mistura $LiMn_2O_4$ / negro de acetileno / PVDF por microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A morfologia do dióxido de manganês, do espinélio de manganês e lítio e das misturas produzidas com o espinélio foram analisada por MEV. Micrografias em diferentes aumentos foram obtidas para o MnO_2 e $LiMn_2O_4$ e para as misturas produzidas com $LiMn_2O_4$. Todas as análises foram feitas em um microscópio eletrônico da marca PHILIPS modelo XL-30.

Algumas das micrografias foram utilizadas para estimar a distribuição dos tamanhos de partículas utilizando o *software* IMAGE J.

3.7 – Análise da condutividade elétrica para a mistura LiMn_2O_4 / negro de acetileno / PVDF por medidas de impedância eletroquímica

A condutividade eletrônica das misturas contendo o LiMn_2O_4 , produzido em diferentes tempos de irradiação por microondas, foi estimada por medidas de impedância eletroquímica usando a técnica de eletrodos bloqueantes. O material, na forma de uma pastilha, era colocado ensanduichado entre duas placas de aço inoxidável de forma circular e com $0,968 \text{ cm}^2$ de área. Para o cálculo da resistividade, a espessura da pastilha foi estimada por MEV.

Sobre o potencial de circuito aberto (dc), que para a técnica de eletrodos bloqueantes é de 0 V, aplicou-se uma perturbação de potencial ac de 10 mV (rms). O intervalo de frequências variou de 5 – 10 kHz, altas o suficiente para garantir apenas respostas ôhmicas do sistema.

As medidas de resistência foram obtidas a temperatura ambiente ($\sim 25 \text{ }^\circ\text{C}$) em um potenciostato da marca ECOCHEMIE / AUTOLAB modelo PGSTAT 20 que possui um módulo analisador de frequência DSG e ADC, gerenciado pelo *software* FRA da AUTOLAB.

3.8 – Caracterização eletroquímica do LiMn_2O_4

A caracterização eletroquímica do espinélio de manganês e lítio foi realizada por voltametria cíclica e por cronopotenciometria. A técnica cronopotenciométrica, além de fornecer as curvas de E vs. t características do espinélio, foi utilizada para realizar os testes de carga e descarga da mistura LiMn_2O_4 / negro de acetileno / PVDF.

Dependendo do tipo de anodo utilizou-se um sistema experimental diferente, com células eletroquímicas e eletrodos de referência distintos. Em um dos sistemas o contra-eletrodo (ou anodo) utilizado foram as placas de alumínio contendo negro de acetileno, cuja preparação está descrita no **item 3.4**; já o eletrodo

de referência utilizado foi o eletrodo de calomelano saturado (ECS), produzido no próprio Laboratório de Pesquisas em Eletroquímica (LaPE). Este eletrodo é constituído por duas peças de vidro: uma camisa e um pequeno tubo que se encaixam um no outro, como mostra a **Fig. 3.3**. Através do tubo interno corre um fio de cobre para contato elétrico, com um fio de platina soldado em uma das suas pontas. No interior deste tubo, em contato com a platina, estão o Hg metálico, o Hg_2Cl_2 e papel de filtro enrolado, que é responsável por fazer a interface entre eles e a solução de KCl saturado contida no interior da camisa de vidro. Na extremidade da camisa de vidro é soldado um fio de platina onde se formam fissuras que promovem o contato elétrico com o eletrólito da célula eletroquímica.

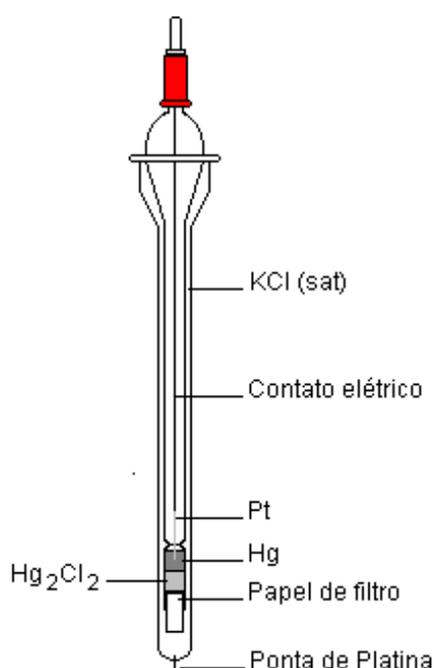


FIGURA 3.3 – Representação esquemática do eletrodo de calomelano saturado.

A **Fig. 3.4** mostra um esquema deste primeiro arranjo experimental: célula eletroquímica contendo um único compartimento de vidro e uma tampa de Teflon[®] com orifícios para o eletrodo de trabalho, o contra eletrodo de negro de acetileno e o eletrodo de referência de calomelano saturado.

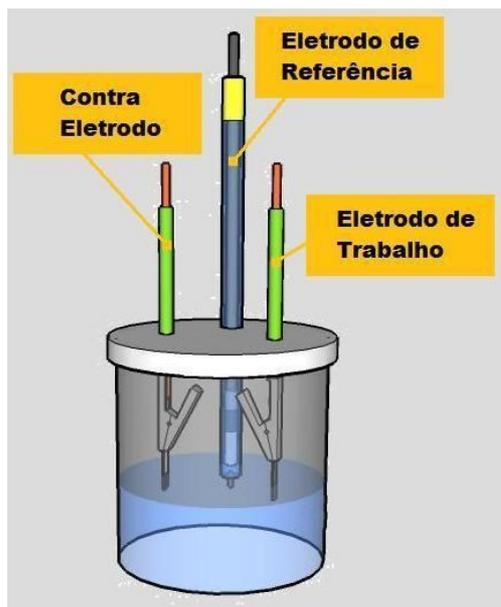


FIGURA 3.4 – Ilustração esquemática da célula eletroquímica empregada nas medidas eletroquímicas usando contra-eletrodo de grafite e eletrodo de referência de calomelano saturado.

Em um outro arranjo experimental, tanto o contra-eletrodo (ou anodo) como o eletrodo de referência eram cilindros de lítio metálico com ~ 1 cm de comprimento e $\sim 0,3$ cm de diâmetro. A **Fig. 3.5** traz a representação esquemática da célula eletroquímica e o posicionamento de todos os eletrodos empregados nas medidas eletroquímicas: a célula com mais de um compartimento, separados por um capilar de vidro (capilar de Lugguin) e uma placa porosa, o que permite a fluxo de íons lítio entre estes compartimentos.

Devido à grande reatividade química do lítio ao ar e na presença de umidade, os testes voltamétricos e de carga e descarga usando anodos de lítio foram realizados em atmosfera de argônio e com umidade controlada. Para isto, a célula eletroquímica da **Fig. 3.5** foi inserida em uma câmara seca da marca LABCONCO modelo 50600, cuja fotografia é mostrada na **Fig 3.6**.

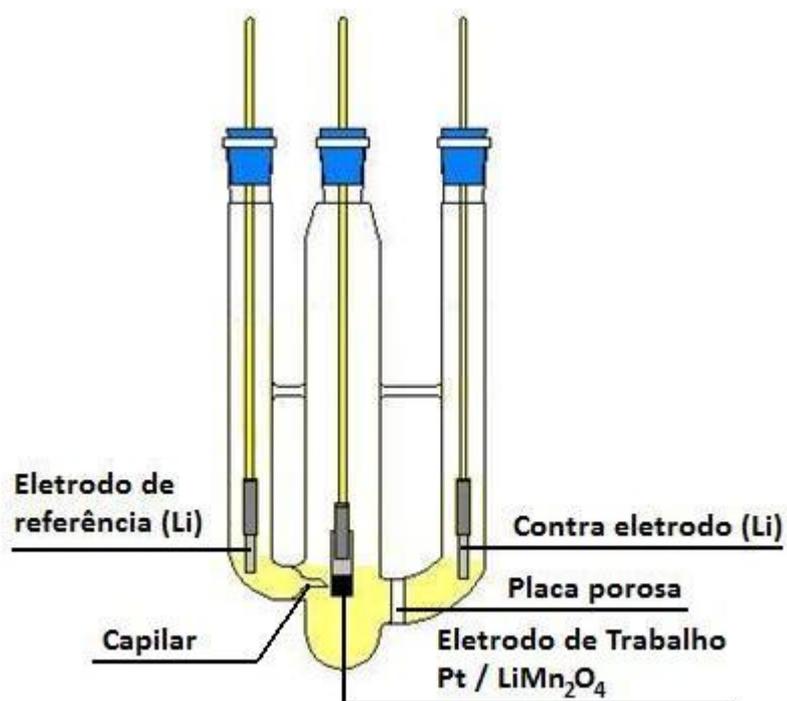


FIGURA 3.5 – Ilustração esquemática da célula eletroquímica empregada nas medidas usando contra-eletródo e eletrodo de referência de lítio metálico.



FIGURA 3.6 – Câmara seca empregada nas medidas eletroquímicas usando lítio metálico.

Mesmo com diferentes configurações de células e de eletrodos, todas as análises eletroquímicas foram realizadas em um mesmo eletrólito: perclorato de lítio (LiClO_4), da ACROS ORGANICS, 95% de pureza, na concentração de 1 mol / L em uma mistura de carbonato de etileno (TEXACO, PA) e carbonato de dimetileno (ALDRICH, PA) 50% V/V. Esta mistura de solventes é amplamente utilizada por muitos pesquisadores (KE *et al.*, 2010; GUO *et al.*, 2009; LI *et al.*, 2007; ELUMALAI *et al.*, 2004; YAN *et al.*, 1997) devido à ampla janela de potencial sem decomposição dos mesmos.

Mais detalhes acerca dos parâmetros experimentais empregados nos testes voltamétricos e de carga e descarga são apresentados nos itens seguintes.

3.8.1 – Voltametria cíclica

Os processos de intercalação e desintercalação de íons Li^+ foram analisados por voltametria cíclica. Para obter-se um voltamograma com picos bem definidos, todas as medidas foram feitas a velocidade de varredura de 0,5 mV / s. As voltametrias foram obtidas com auxílio de potenciostatos da marca EG&G PRINCETON APPLIED RESEARCH (PAR) modelos 263A e 273A.

Além de fornecer o perfil voltamétrico com os processos redox do material sintetizado por microondas, a ciclagem de potenciais também teve a função ativar o material antes dos testes de carga e descarga.

3.8.2 – Testes de carga e descarga (análise cronopotenciométrica)

Os testes de carga e descarga também fizeram parte da caracterização eletroquímica do LiMn_2O_4 . As curvas cronopotenciométricas foram obtidas para uma quantidade variada de ciclos (10 a 30 ciclos), a diferentes taxas de carga e descarga. Este tipo de medida é muito útil para verificar a estabilidade eletroquímica, a influência da corrente elétrica nos processos de intercalação de íons Li^+ no LiMn_2O_4 e, principalmente, para obter informações acerca do fornecimento de carga do material.

Todas as medidas cronopotenciométricas foram obtidas utilizando-se potenciostatos EG&G PRINCETON APPLIED RESEARCH (PAR), modelos 263A e 273A.

4 – RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 – Síntese do dióxido de manganês

O dióxido de manganês produzido pela metodologia desenvolvida por LAURINDO *et al.* (1999) foi caracterizado por difratometria de raios-X e microscopia eletrônica de varredura.

As reações químicas que ocorrem durante a eletrólise, bem como a reação global, são mostradas abaixo:



A **Fig. 4.1** mostra o difratograma obtido para o dióxido de manganês, onde todos os picos estão em concordância com a ficha cristalográfica JCPDS - 30 - 0820, referente à fase ε - MnO_2 . No entanto, segundo PREISLER (1989), a razão entre as intensidades dos picos p1 e p2 ($Q_i = 0,59$) sugere a presença de pequenas quantidades da fase γ - MnO_2 . Em seu trabalho é descrito que depósitos de dióxido de manganês obtidos a baixas densidades de correntes ($\sim 0,03 \text{ mA cm}^{-2}$) apresentam $Q_i \sim 1,50$, que é característica da predominância da fase γ - MnO_2 . Já para depósitos obtidos a densidades de corrente elevadas, o autor observa valores de $Q_i \sim 0,35$, que caracteriza predominância da fase ε - MnO_2 . Com base nestas informações, o valor de $Q_i = 0,59$ sugere a predominância de fase ε - MnO_2 , tendo em vista que foi utilizada uma densidade de corrente elevada (15 mA cm^{-2}) em todo o processo de eletrólise. A presença de pequena quantidade da fase γ - MnO_2 pode estar relacionada com a baixa densidade de corrente ($0,050 \text{ mA cm}^{-2}$) utilizada no início da processo eletrolítico.

A predominância da fase ε - MnO_2 é uma característica interessante pois, segundo PISTOIA *et al.* (1995), a fase ε - MnO_2 é a de mais fácil conversão a forma LiMn_2O_4 , frente a outras fases de MnO_2 estudadas pelo autor.

Outra notória característica no difratograma é a presença de picos largos e de baixa intensidade, o que indica baixa cristalinidade. A baixa cristalinidade é consequência da desordem estrutural da fase ϵ -MnO₂ (PISTOIA *et al.*, 1995), sendo este um fator que contribui para a inserção de íons lítio e formação de LiMn₂O₄.

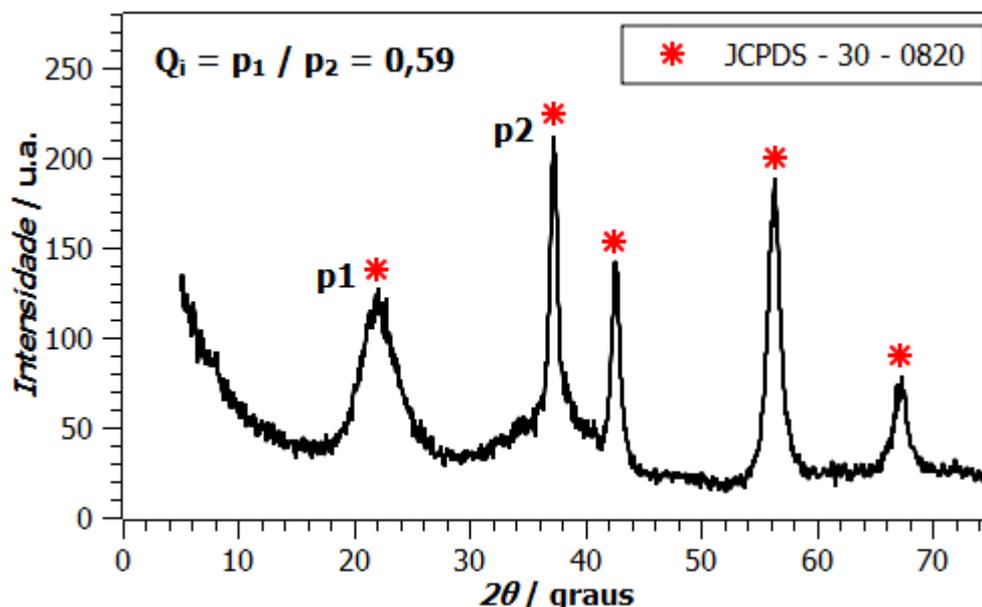
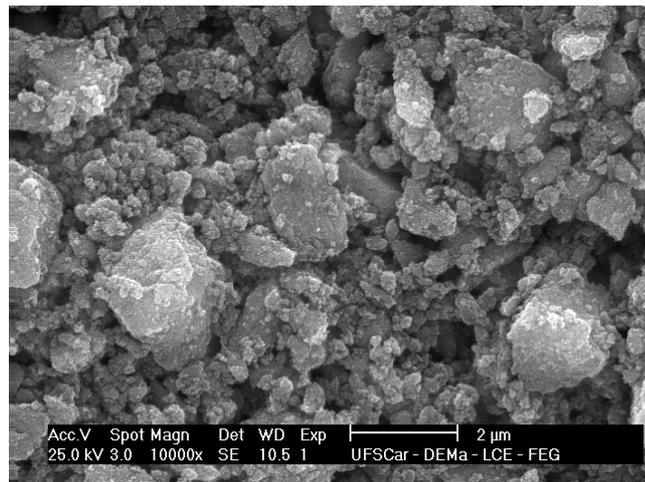
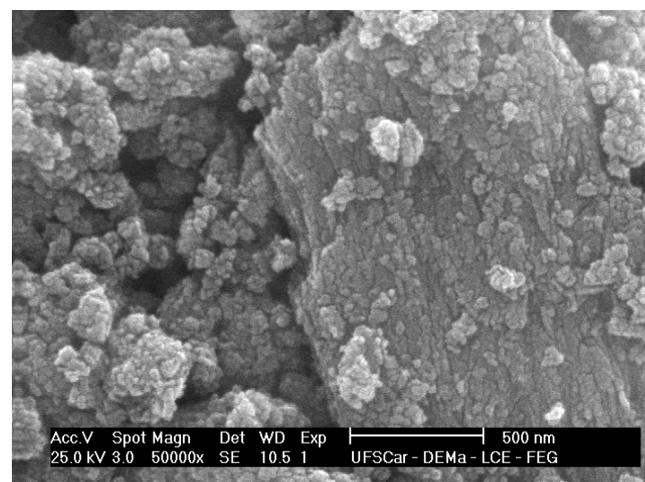


FIGURA 4.1 – Difratograma de raios-X obtido para o dióxido de manganês produzido eletroquimicamente.

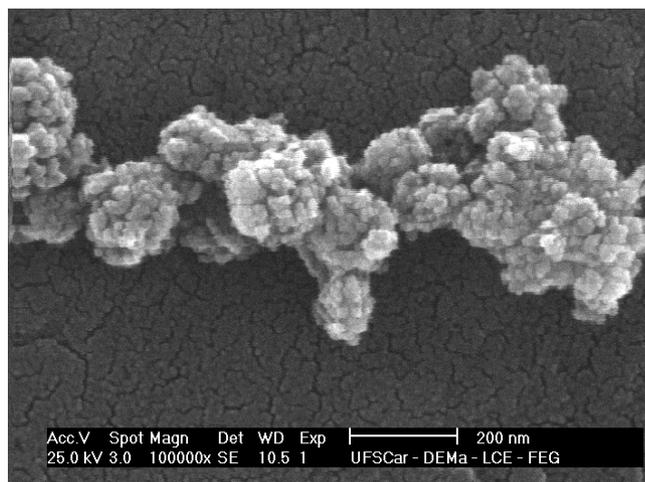
Uma estimativa do tamanho de partícula obtida para o MnO₂ pode ser realizada por MEV. Na micrografia da **Fig. 4.2 (a)** (aumento de 10000x) é possível observar, além de partículas globulares em escala nanométrica, aglomerados da ordem de 3 a 2 μ m. No entanto, quando observamos a **Fig. 4.2 (c)** fica evidente que os aglomerados micrométricos são compostos por partículas da ordem de 30 a 50 nm. Este tamanho de partícula leva a uma elevada área superficial, fator que contribui positivamente para a interdifusão de íons lítio durante a reação de formação do espinélio.



(a)



(b)



(c)

FIGURA 4.2 – Micrografias de MEV obtidas para o dióxido de manganês produzido eletroquimicamente, em aumentos de 10000x (a), 50000x (b) e 100000 (c).

4.2 – Síntese do espinélio de manganês e lítio

O espinélio de manganês e lítio geralmente é obtido por reação entre precursores no estado sólido utilizando aquecimento convencional (HE *et al.*, 2006; HU *et al.*, 1998, FERRACIN *et al.*, 2000 e HA *et al.*, 2007). Mesmo quando utilizadas outras metodologias como, por exemplo, a síntese do espinélio em emulsão (SINHA *et al.*, 2008 e LU *et al.*, 2001) ou em uma mistura de sais fundidos (HELAN *et al.*, 2010), a mistura reacional, assim como no método convencional, tem que receber tratamento térmico a temperaturas entre 700 e 800 °C por elevados tempos. Em alguns trabalhos presentes na literatura o tempo de aquecimento para a síntese do LiMn_2O_4 chega a ser maior que 24 h (XIA *et al.*, 2000 e LEVI *et al.*, 1999).

O aquecimento a temperaturas elevadas por longos tempos demanda quantidades apreciáveis de energia. Devido a este fato, neste trabalho o LiMn_2O_4 foi obtido por reação do estado sólido, entre os precursores $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ e MnO_2 , assistida por microondas, com aquecimento a tempos muito menores, uniforme e eficiente. Como já descrito no **item 3.2**, a reação foi realizada no interior de um forno de microondas convencional operando a uma frequência de 2,45 GHz e a uma potência de 800 W.

Após toda a otimização do sistema, as análises de DRX, que serão apresentadas nos itens a seguir, mostram que o manganato de lítio foi obtido em uma única fase e concordante com os padrões cristalográficos utilizando apenas 3 min de irradiação por microondas. No entanto, antes de se obter a configuração experimental ótima para a produção do espinélio, alguns sistemas foram estudados.

Na primeira tentativa de síntese do manganato de lítio a mistura reacional de $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ e MnO_2 , contida em um cadinho de porcelana comum, foi colocada diretamente no forno de microondas. Devido à baixa susceptibilidade às microondas que o MnO_2 possui (BHAT *et al.*, 2000) ocorreu um superaquecimento no interior do forno de microondas, gerado pelas microondas não absorvidas pela mistura reacional. Este superaquecimento ativou o sistema de segurança do aparelho de microondas que desligou automaticamente, antes mesmo de completar 2 minutos de funcionamento. O material obtido após a interrupção de aquecimento não apresentou nenhuma mudança visual se comparado com o material de partida; ambos apresentavam cor preta, característica do MnO_2 . A síntese utilizando esta

montagem experimental só foi realizada uma vez e com o material residual não foi realizada nenhuma caracterização.

Na tentativa de impedir o superaquecimento do aparelho de microondas, o segundo arranjo experimental testado foi constituído de duas placas de grafite, material que possui elevada susceptibilidade às microondas podendo atingir temperaturas próximas a 1000 °C com apenas 1 min de aquecimento (WHITFIELD & DAVIDSON, 2000). A mistura reacional era colocada entre as duas placas de grafite e então o sistema era aquecido no aparelho de microondas doméstico.

A utilização do grafite para proporcionar um melhor acoplamento com as microondas não resolveu o problema de superaquecimento do forno, mas com a sua utilização o aparelho de microondas passou a operar por ~3 min antes de desligar automaticamente. Mesmo com o tempo de irradiação limitado a pouco mais de 2 min, alguns testes foram feitos. Nestes testes o material era aquecido em vários passos de 2 min, seguidos por passos de resfriamento de 20 min. Deste modo foram produzidas amostras aquecidas por 2, 4, 6 e 8 min.

Novamente, o material apresentou cor preta idêntica à do material de partida, em todos os tempos de aquecimento. No entanto, o material resultante foi submetido à análise por DRX, para identificar alguma alteração estrutural ocasionada pela irradiação por microondas.

Os difratogramas obtidos para os tempos de 4 e 8 min são mostrados na **Fig. 4.3**, juntamente com o difratograma do MnO₂. Analisando os gráficos desta figura é possível afirmar que, praticamente, não há diferença alguma entre os difratogramas do MnO₂ e das amostras aquecidas por microondas sobre o grafite. Uma única e pequena diferença entre os gráficos é a diminuição da intensidade dos picos em $2\theta \sim 37^\circ$, $\sim 43^\circ$ e $\sim 56^\circ$ para as amostras aquecidas no forno de microondas. A diminuição da intensidade destes picos é ligeiramente acentuada conforme é aumentado o tempo de aquecimento e pode estar relacionada com uma pequena perda de cristalinidade do material. No entanto essa hipótese é de difícil verificação, pois a presença de LiOH.H₂O nas amostras submetidas ao aquecimento em microondas pode ser responsável pela diminuição nas intensidades dos picos.

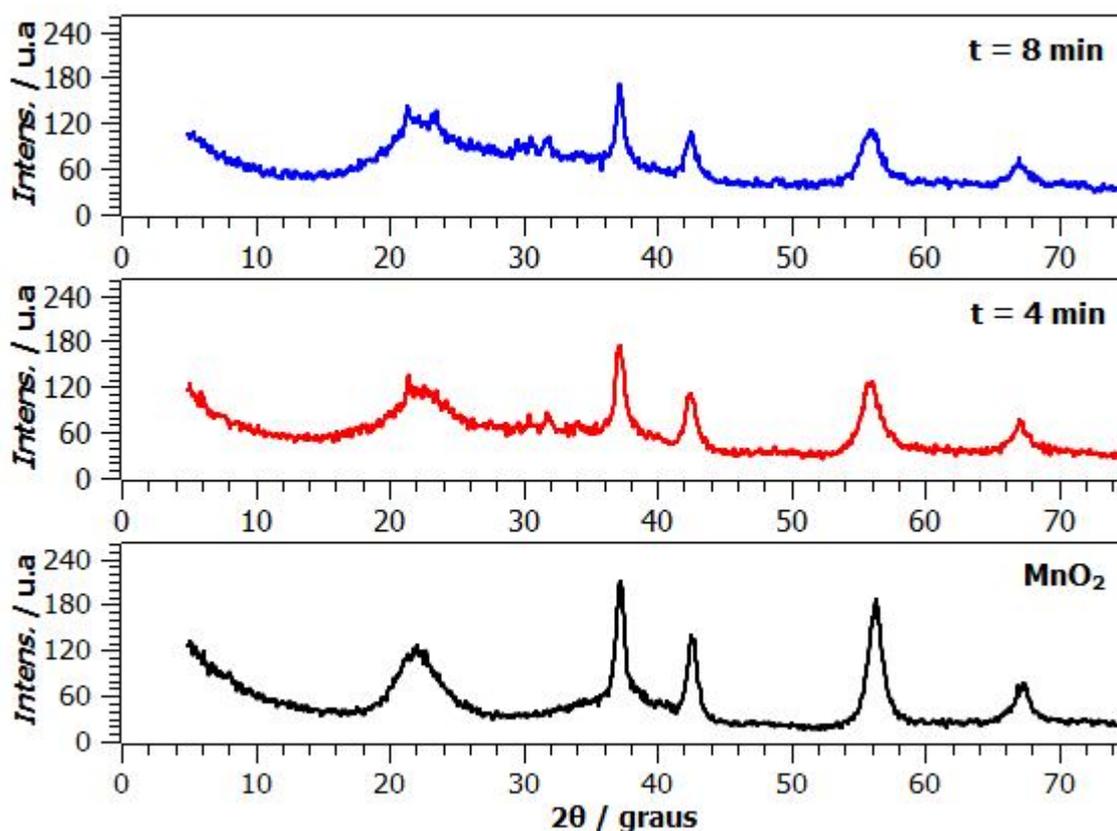


FIGURA 4.3 – Comparação entre os difratogramas de raios-X do MnO₂ e das amostras aquecidas a diferentes tempos usando grafite como susceptor de microondas.

Além do problema de superaquecimento do aparelho de microondas, o fato do material ter sido colocado entre as duas placas de grafite pode ser um fator de grande importância na não conversão de MnO₂ em LiMn₂O₄ usando este aparato experimental. Isto porque o campo elétrico presente na radiação pode ter sido atenuado pela placa de grafite devido ao “efeito de pele” (ou *skin effect*) já descrito no **item 1.3** da Introdução. A espessura da placa de ~ 0,5 cm e o fato do grafite ser bastante condutor podem corroborar esta hipótese.

Para resolver o problema de superaquecimento do aparelho de microondas e obter uma rota capaz de sintetizar o manganato de lítio, decidiu-se então pela utilização de um reator (ou cavidade de aquecimento) constituído por material transparente às microondas e com capacidade de reter o calor liberado pelo material aquecido. A utilização de placas e pequenos blocos de alumina e zircônia na montagem do reator descrito no **item 3.2** foi um aspecto positivo para a produção do espinélio de manganês e lítio e solucionou o problema de superaquecimento.

Além da utilização de material refratário para conter o calor, as duas placas de grafite foram substituídas por uma placa de carbeto de silício (SiC). O carbeto de silício, assim como o grafite, possui características dielétricas que o permitem interagir de maneira eficiente com as microondas a baixas temperaturas. No entanto, a substituição do grafite é consequência do fato que o carbeto de silício, além de acoplar de maneira eficiente com as microondas a baixas temperaturas, não apresenta perdas térmicas (*thermal runaway*) a elevadas temperaturas e não tem suas propriedades alteradas pela radiação, mesmo depois de um longo tempo de utilização (BALAJI *et al.*, 2009).

Com a substituição das placas de grafite, a necessidade para um novo substrato para a reação também surgiu. Assim, na terceira montagem experimental utilizada, a mistura reacional foi colocada em um cadinho comum de porcelana, que por sua vez, era colocado sobre o carbeto de silício no interior do reator. Com esta montagem experimental o problema de desligamento automático do aparelho de microondas foi sanado, no entanto, o material resultante do aquecimento em microondas ficava aderido ao substrato de porcelana. Mesmo com este problema relacionado ao substrato, o produto oriundo do tratamento em microondas apresentou coloração preta azulada, que é evidência visual da presença do LiMn_2O_4 , segundo informações da ficha cristalográfica. Apesar das evidências visuais, o material não apresentou apenas a fase espinélio. A **Fig. 4.4** mostra a análise de DRX do material obtido com 5 min de aquecimento, onde se vê uma mistura de fases com a presença de Mn_3O_4 e LiMn_2O_4 . Os picos próximos a 18° , 36° , 38° , 44° , 48° , 58° , 64° e 67° estão concordantes com os picos característicos do LiMn_2O_4 . Já os picos próximos a 29° , 31° e 60° são concordantes com a ficha cristalográfica JCPDS - 24 - 0732, referente ao Mn_3O_4 .

O Mn_3O_4 não possui atividade eletroquímica e, na tentativa de eliminá-lo do material resultante, o tempo de aquecimento foi aumentado de 5 para 6 min. No entanto o material continuou contendo a fase Mn_3O_4 , como mostra o difratograma da **Fig. 4.5**. Analisando este difratograma, fica evidente que o aumento no tempo de aquecimento, além de não impedir a formação Mn_3O_4 , possivelmente contribuiu para a formação de quantidades maiores do mesmo, tendo em vista que um maior número de picos referentes ao Mn_3O_4 e com maiores intensidades relativas.

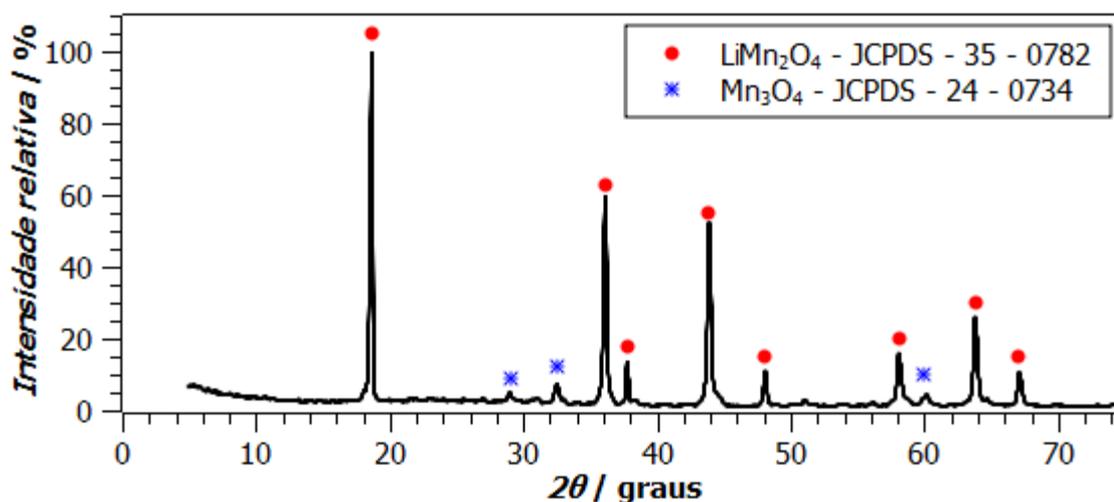


FIGURA 4.4 – Difratoograma de raios-X obtido para o material sintetizado no sistema experimental contendo: material refratário de alumina e zircônia, suceptor de carvão de silício e substrato de porcelana, durante 5 min de irradiação de microondas.

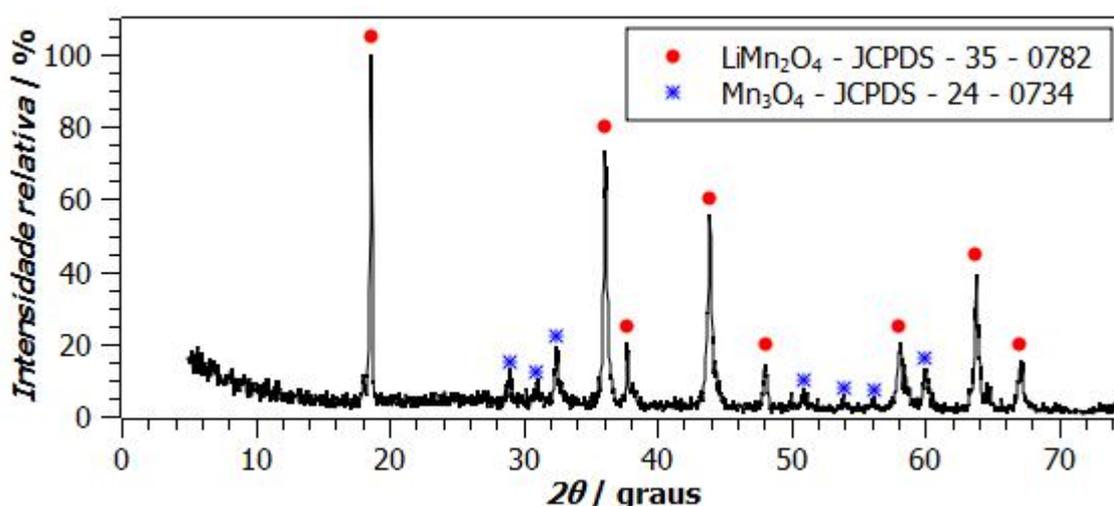


FIGURA 4.5 – Difratoograma de raios-X obtido para o material sintetizado no sistema experimental contendo: material refratário de alumina e zircônia, suceptor de carvão de silício e substrato de porcelana, durante 6 min de irradiação de microondas.

Com estes resultados, suspeitou-se então de problemas com o substrato utilizado na síntese. A geometria do cadinho e a espessura das paredes podem gerar gradientes de temperatura que, por sua vez, podem ser os responsáveis pela misturas de fases. O material do cadinho também pode ter influência na formação de material com misturas de fases. Deste modo, para

comprovar estas suspeitas, o cadinho de porcelana comum foi substituído por um cadinho de zircônia e céria, que é comumente usado por pesquisadores do LIEC (Laboratório Interdisciplinar de Eletroquímica e Cerâmica) do Departamento de Química da UFSCar em sínteses utilizando microondas.

Com esta última alteração do sistema experimental foi possível obter o espinélio em uma única fase, verificada pela coincidência do respectivo difratograma com a ficha do LiMn_2O_4 (vide **Fig. 4.6**), o que indica que o substrato apresenta influência na síntese do manganato de lítio. O tempo de aquecimento foi de 5 min para que o resultado fosse comparável com o do difratograma da **Fig. 4.4**.

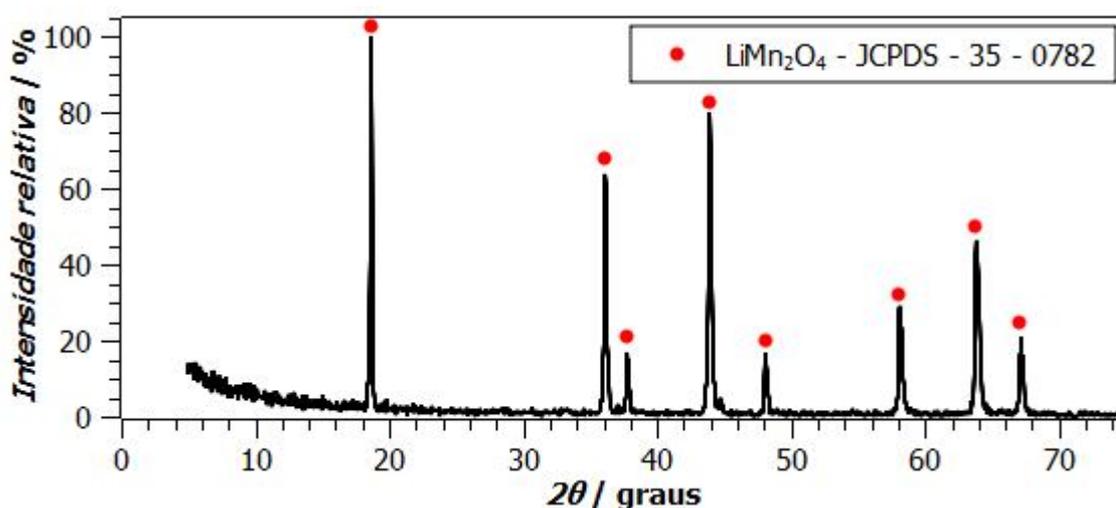


FIGURA 4.6 – Difratograma de raios-X obtido para o material sintetizado no sistema experimental contendo: material refratário de alumina e zircônia, suceptor de carbeto de silício e substrato de zircônia e céria, durante 5 min de irradiação de microondas.

Os resultados apresentados até aqui são úteis para mostrar toda a problemática para a obtenção do espinélio de manganês e lítio utilizando microondas. Alguns resultados de DRX foram apresentados e discutidos de maneira geral, apenas para a comprovação dos materiais sintetizados. Uma discussão mais profunda acerca das caracterizações, tanto física como eletroquímica, do LiMn_2O_4 obtido será apresentada nos itens subsequentes.

4.3 – Caracterização do espinélio de manganês e lítio por difratometria de raios-X

4.3.1 – Identificação de fase e análise da estrutura cristalina

Após a síntese ter sido otimizada, os materiais obtidos por irradiação de microondas foram submetidos à caracterização por DRX. Com esta técnica é possível obter informações a respeito da estrutura cristalina do material, bem como constatar a presença de impurezas nos produtos de síntese.

A **Fig. 4.7** mostra os difratogramas obtidos para o espinélio de manganês e lítio produzido por diferentes tempos de irradiação de microondas. Nesta figura também estão presentes os picos correspondentes à ficha cristalográfica JCPDS – 35 – 0782, referente ao LiMn_2O_4 produzido por reação do estado sólido entre Li_2CO_3 e MnCO_3 usando aquecimento convencional. Os ângulos de difração característicos para o espinélio são próximos a 19° , 36° , 38° , 44° , 48° , 58° , 64° e 67° , conforme já descrito no **item 4.2**.

Analisando os difratogramas obtidos para o material sintetizado a diferentes tempos de aquecimento, é possível observar que todos estão concordantes com a ficha cristalográfica, onde os índices de Miller (colocados entre parênteses sobre os picos referentes à ficha cristalográfica) são indexados a uma estrutura cúbica pertencente ao grupo espacial $Fd3m$, onde átomos de lítio e manganês ocupam, respectivamente, sítios tetraédricos (8a) e octaédricos (16d), como já comentado no **item 1.2** Introdução.

A comparação destes difratogramas com as informações da ficha cristalográfica, além de fornecer informações sobre a estrutura cristalina do material, também permite afirmar que o LiMn_2O_4 pode ser obtido em uma única fase com apenas 3 min de aquecimento em forno de microondas convencional. Este reduzido tempo de síntese representa uma economia energética significativa frente ao método convencional de síntese, o que será mostrado mais adiante. Os picos obtidos em todos os difratogramas são intensos e bem definidos, analogamente aos obtidos por HUANG *et al.*(2000), que estudaram espinélios comerciais de diferentes marcas; por HU *et al.*(1998), FERRACIN *et al.*(2000) e HA *et al.*(2007), que utilizaram o método convencional na síntese do LiMn_2O_4 , e por YAN *et al.*(1999), que sintetizaram o espinélio por reação de estado sólido assistida por microondas. A elevada

intensidade dos picos presentes nos difratogramas é indício de alta cristalinidade, fator que favorece os processos eletroquímicos de intercalação e desintercalação de íons Li^+ . Conforme destacado anteriormente, a perda de cristalinidade contribui para a diminuição da capacidade específica do LiMn_2O_4 no decorrer de ciclos de carga e descarga.

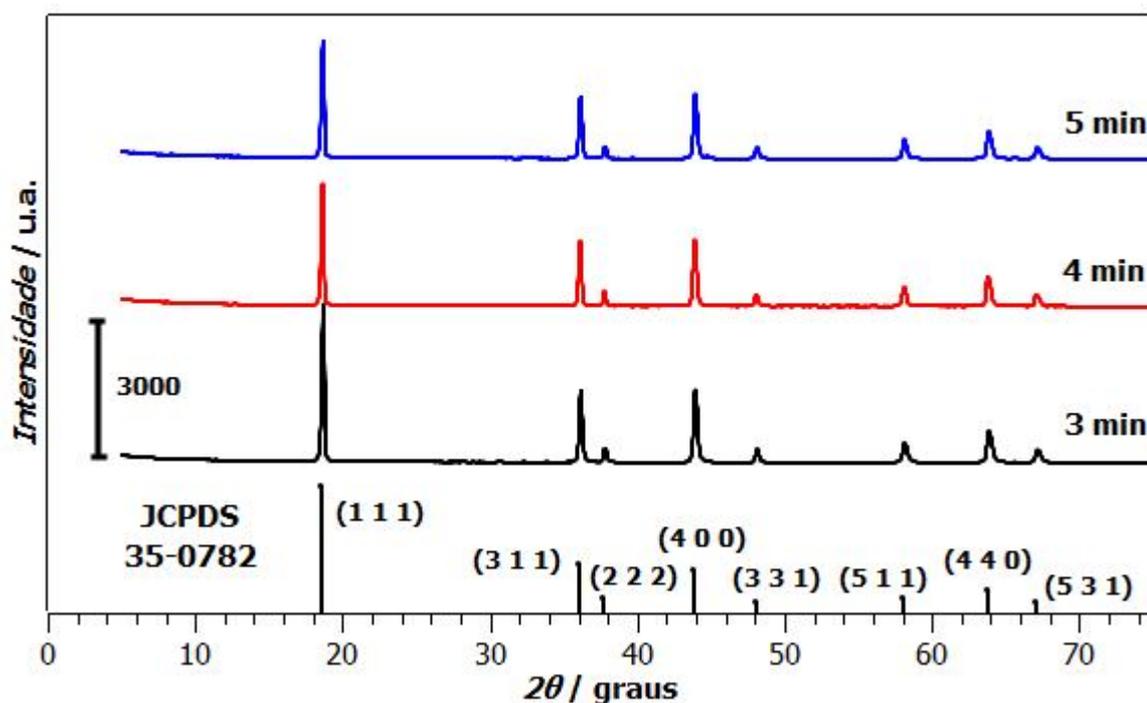


FIGURA 4.7 – Difratogramas obtidos para o material sintetizado no sistema experimental contendo: material refratário de alumina e zircônia, suceptor de carbeto de silício e substrato zircônia e céria, utilizando diferentes tempos de aquecimento por microondas.

Quando é feita uma comparação entre os difratogramas para os diferentes tempos de aquecimento, praticamente nenhuma diferença é notória entre os tempos de 5 e 4 min. No entanto, o material sintetizado com 3 min de aquecimento apresenta difratograma com picos levemente mais intensos, sendo o pico próximo a 18° o que apresenta aumento de intensidade mais notável. Isto sugere que o fator maior cristalinidade, associado à economia energética, torna o material sintetizado em 3 min mais interessante frente aos produzido com maior consumo de tempo.

Para completar a caracterização estrutural, além de determinar o tipo de arranjo cristalino por comparação com um padrão cristalográfico, a indexação da estrutura cristalina foi confirmada utilizando a equação:

$$\frac{\text{sen}^2\theta}{(h^2 + k^2 + l^2)} = \frac{\text{sen}^2\theta}{s} = \frac{\lambda^2}{4a^2} \quad (4.4)$$

onde θ é o ângulo de Bragg; h , k e l são os índices de Miller; λ é o comprimento da radiação utilizada nas medidas de DRX e a é a medida dos lados da célula unitária cúbica, também denominado parâmetro de célula unitária. Esta equação é obtida pela combinação de lei de Bragg com a equação plano-espacial de um sistema cúbico (CULLITY, 1967). A razão entre $\text{sen}^2\theta$ e a soma dos quadrado dos índices de Miller (s) resultam em um valor constante para uma célula unitária cúbica. Os resultados de uma análise por DRX que respeitam a condição matemática imposta pela **eq. 4.4** podem ser indexados a um arranjo cristalino cúbico.

Para utilizar a **eq. 4.4** foi necessário obter valores médios para os ângulos de difração das análises de DRX presentes na **Fig. 4.7**. Esta tarefa foi realizada através de um ajuste matemático sobre cada pico presente nos difratogramas, utilizando curvas do tipo *pseudo-voigt*. Essas curvas são oriundas da combinação linear entre funções Gausseanas e Lorentzianas, e são utilizadas com frequência por se adequarem bem à forma dos picos presentes em difratogramas (GUINEBRETIERE, 2007).

O bom ajuste da função *pseudo-voigt* aos picos dos difratogramas da **Fig. 4.7** é evidenciado pelos valores de coeficiente de determinação (R^2), responsável por fornecer a concordância entre a curva experimental e a função teórica utilizada. Quanto mais próximo de 1,0 melhor a qualidade do ajuste. Os valores de R^2 obtidos para os difratogramas do espinélio ficaram no intervalo 0,9996 – 0,9814 e são apresentados na **Tabela 4.1**, juntamente com os ângulos de difração médios obtidos pelo ajuste matemático.

TABELA 4.1 – Ângulos de difração obtidos para os materiais sintetizados a diferentes tempos de aquecimento por microondas, calculados por ajuste matemático usando uma curva do tipo *pseudo-voigt*.

(h k l)*	t = 3 min		t = 4 min		t = 5 min	
	2θ / graus	R ²	2θ / graus	R ²	2θ / graus	R ²
(1 1 1)	18,692	0,9948	18,646	0,9953	18,671	0,9939
(3 1 1)	36,173	0,9995	36,124	0,9996	36,159	0,9994
(2 2 2)	37,833	0,9980	37,787	0,9952	37,826	0,9983
(4 0 0)	43,969	0,9973	43,915	0,9986	43,956	0,9968
(3 3 1)	48,142	0,9863	48,089	0,9912	48,128	0,9916
(5 1 1)	58,186	0,9948	58,084	0,9998	58,161	0,9865
(4 4 0)	63,911	0,9853	63,851	0,9814	63,896	0,9844
(5 3 1)	67,215	0,9836	67,131	0,9650	67,197	0,9870

*índices de Miller

Os resultados da aplicação da **eq. 4.4** são apresentados graficamente (**Fig. 4.8**), onde é possível visualizar que os materiais obtidos por diferentes tempos de irradiação de microondas apresentam um valor aproximadamente constante para a razão entre $\sin^2\theta$ e s ($\sim 0,088$). Este resultado, aliado à comparação com a ficha cristalográfica JCPDS – 35 – 0782, confirma a obtenção do material sintetizado por microondas com estrutura cúbica, como esperado para o LiMn_2O_4 .

Usando o valor da constante obtida no gráfico da **Fig. 4.8** é possível estimar o valor do parâmetro de célula a para o espinélio. No entanto, para se obter um valor mais preciso usou-se o *software* UNITCELL, baseado no método dos mínimos quadrados não lineares. A aplicação deste método, bem como a utilização deste *software* no cálculo dos parâmetros de célula unitária são discutidos por HOLLAND & HEDFERN (1997). Os dados de entrada para o *software* foram os ângulos de difração da **Tabela 4.1**, associados aos respectivos índices de Miller. Por possuir estrutura cúbica, somente o parâmetro a define o tamanho da célula unitária do LiMn_2O_4 . Os valores de a calculados são mostrados na **Tabela 4.2** e apresentam boa concordância com o valor fornecido pelo padrão cristalográfico JCPDS – 35 – 0782, com uma variação de 0,07% a 0,20%.

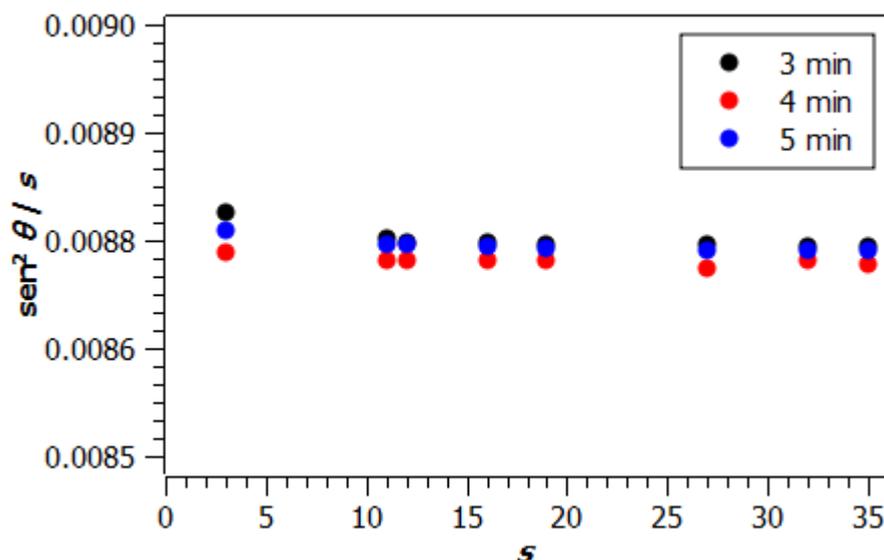


FIGURA 4.8 – Representação gráfica da eq. 4.4 aplicada aos resultados de DRX obtidos para os materiais sintetizados a diferentes tempos de aquecimento por microondas.

TABELA 4.2 – Parâmetro de célula unitária calculado para os espínélios obtidos a diferentes tempos de aquecimento por microondas.

$t = 3 \text{ min}$	$t = 4 \text{ min}$	$t = 5 \text{ min}$	JCPDS – 35 – 0782
$a / \text{Å}$	$a / \text{Å}$	$a / \text{Å}$	$a / \text{Å}$
8,23429	8,24158	8,23195	8,24762

Com os resultados de DRX mostrados até aqui é possível afirmar com grande certeza que o sistema experimental, descrito no item 3.2, é bastante eficiente para a síntese do LiMn_2O_4 , tendo em vista que este material foi obtido em uma única fase e com características praticamente iguais às do padrão cristalográfico, com apenas 3 min de aquecimento por microondas. Este tempo é muito pequeno frente aos tempos empregados no método convencional de síntese, que em alguns casos chegam a ser superiores a 24 horas, como já comentado anteriormente.

Para se ter uma idéia da economia de energia quando se utiliza a radiação de microondas na síntese do LiMn_2O_4 , foi feita uma comparação com o método convencional. Para isto, utilizou-se o trabalho realizado por AMARAL (2001), onde o LiMn_2O_4 foi produzido por reação de estado sólido com aquecimento a 750

°C por 24 horas em um forno tubular. A tabela abaixo mostra os dados utilizados na comparação.

TABELA 4.3 – Comparação do gasto energético entre os métodos de síntese do LiMn_2O_4 : convencional (aquecimento em forno elétrico) e por microondas.

Método	t / min	P / W	m / g	* $Em / \text{MJ g}^{-1}$
Convencional	1440	800	0,500	138
	3	800	0,050	2,9
Microondas	4	800	0,050	3,8
	5	800	0,050	4,8

*Energia normalizada pela massa

O valor da potência útil do forno tubular (método convencional) não foi apresentado por AMARAL (2001); assim, para o cálculo do gasto energético, atribuiu-se a este forno a mesma potência de operação do forno de microondas, que é de 800 W. Provavelmente a potência do forno tubular é bem superior a 800 W, o que daria vantagem ainda maior de ganho energético para o método utilizando microondas.

A energia, calculada através da potência e do tempo, foi normalizada pela massa de material produzido, e mesmo usando um valor de potência idêntico para ambos os métodos, as razões entre os valores de Em indicam que o método empregando microondas é de 30 a 50 vezes mais eficiente que o método convencional. Esta eficiência pode ser ainda aumentada ao se produzir uma quantidade maior de material; por exemplo, utilizando 5 min de aquecimento foi possível produzir, através do mesmo arranjo experimental, o dobro e o quádruplo de massa do mesmo produto LiMn_2O_4 , conforme atestado pelos difratogramas da **Fig. 4.9**.

Com toda esta análise, fica claro que o emprego de microondas permite produzir o espinélio de manganês e lítio de maneira rápida e mais eficiente do que o método convencional de síntese.

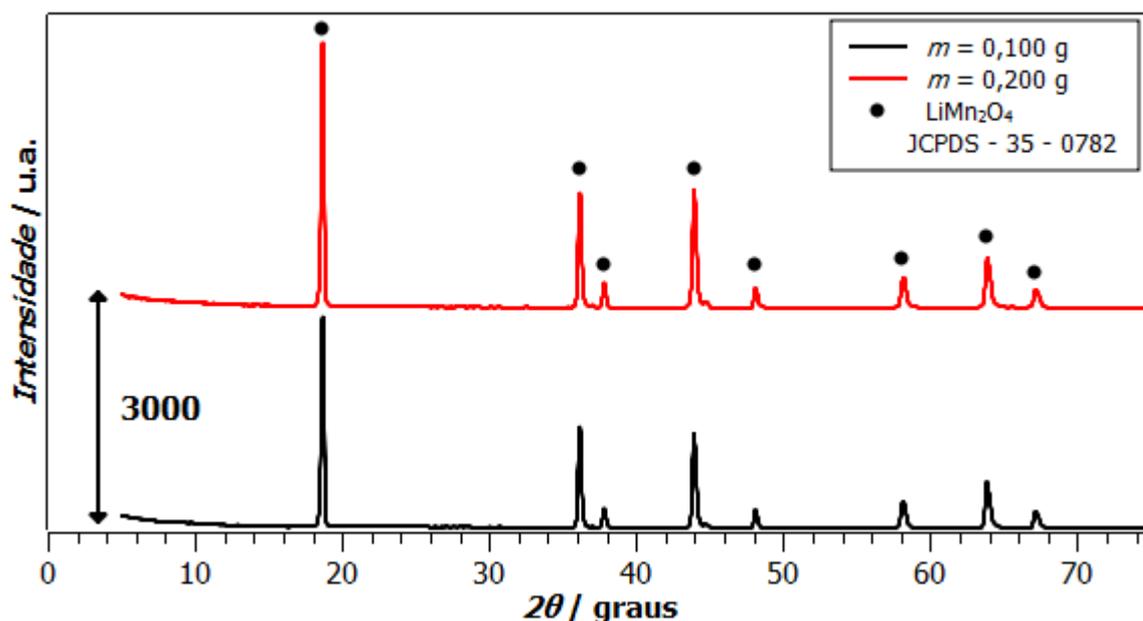


FIGURA 4.9 – Difratoformas de raios-X obtidos para o LiMn_2O_4 sintetizado com o dobro e quádruplo de massa, 0,100 g e 0,200 g respectivamente, por microondas durante 5 min.

4.3.2 – Acompanhamento da síntese do espinélio de manganês e lítio

As medidas de DRX, além de subsidiarem a caracterização física do material sintetizado, foram também utilizadas para acompanhar a evolução da síntese com o aumento do tempo de aquecimento por microondas. A **Fig. 4.10** apresenta os difratogramas obtidos em intervalos de 20 s, partindo de 1 min até 3 min de reação, intervalo de tempo suficiente para sintetizar o LiMn_2O_4 como já mostrado anteriormente.

Partindo dos reagentes MnO_2 e $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$, o tempo de aquecimento de 60 s não provoca consideráveis alterações estruturais no material, tendo em vista que não é possível observar grandes mudanças entre os respectivos difratogramas. No entanto, com 80 s de aquecimento nota-se uma alteração estrutural, evidenciada pelo aparecimento de picos mais bem definidos referentes às fases Mn_2O_3 e ao próprio LiMn_2O_4 . Com a evolução do tempo de aquecimento as intensidades dos picos referentes ao Mn_2O_3 diminuem, enquanto as dos picos do LiMn_2O_4 aumentam. De acordo com estes difratogramas, o processo de formação do LiMn_2O_4 tem início

a partir de 80 s de aquecimento e tem o Mn_2O_3 como um possível intermediário de reação.

A perda de massa do material, representada na forma percentual (vide **Fig. 4.11**), foi estimada pesando as amostras antes e depois do aquecimento em microondas. Esta informação (massas da ordem de 40,00 – 60,00 mg \pm 0,01 mg), é bastante útil na dedução das possíveis reações químicas envolvidas na síntese do manganato de lítio.

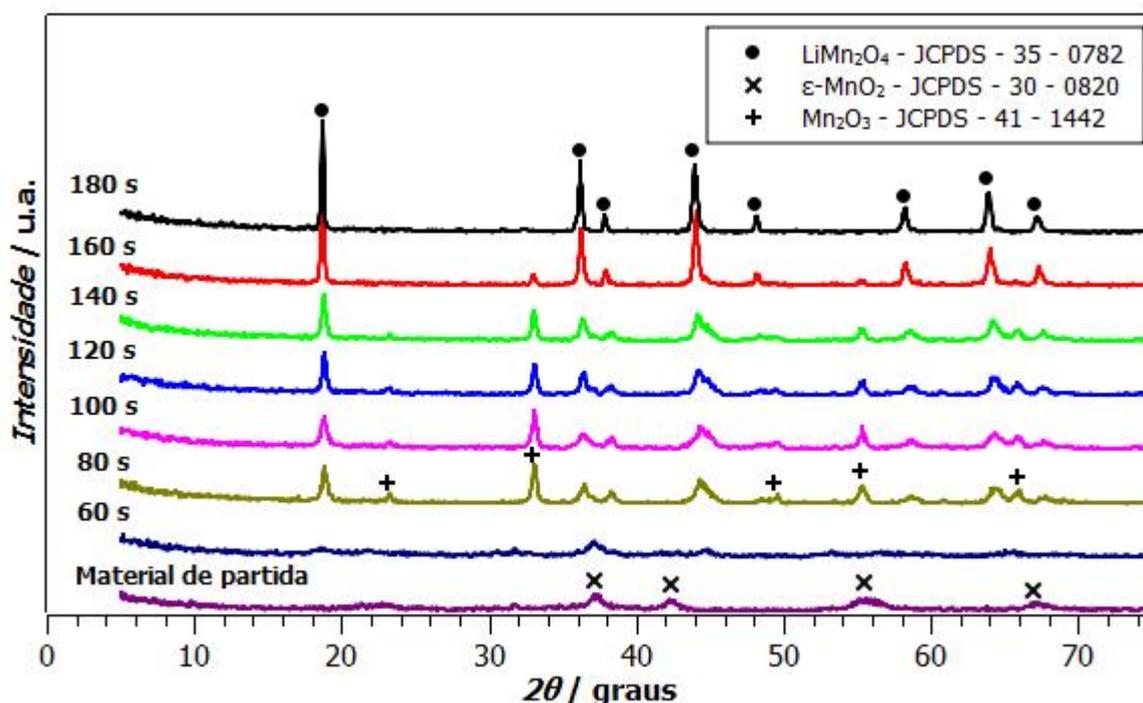


FIGURA 4.10 – Difratogramas de raio-X obtidos para o acompanhamento da síntese do espínlio de manganês e lítio a diferentes tempos de aquecimento em microondas.

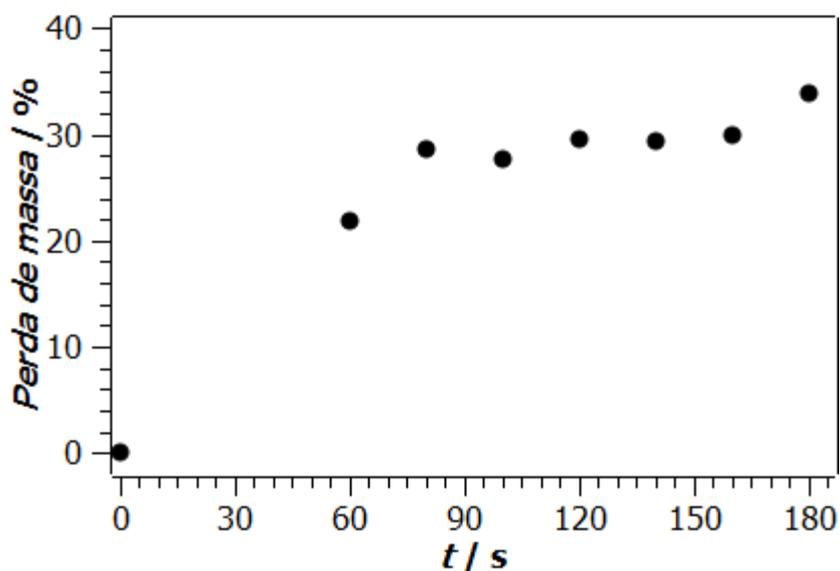
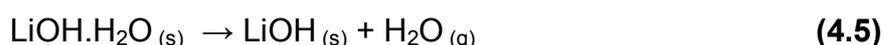
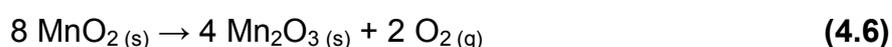


FIGURA 4.11 – Perda de massa em função do tempo de síntese do LiMn_2O_4 utilizando radiação de microondas.

Apesar do difratograma obtido após 60 s de aquecimento, apresentar pouca diferença quando comparado com aquele do material de partida (**Fig. 4.10**), a perda de massa observada para este tempo de aquecimento é de ~22%, o que indica um processo com liberação de alguma substância gasosa. A perda de toda a água de cristalização do $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$, representada na **eq. 4.5**, corresponde a ~9%.



O percentual restante (~13%) pode ser um indicativo que a conversão do MnO_2 em Mn_2O_3 já é iniciada a partir de 60 s sob microondas. O fato do difratograma obtido neste tempo de aquecimento não apresentar picos característicos do Mn_2O_3 pode ser consequência da formação de um material inicialmente amorfo. Já com o aumento do tempo de aquecimento para 80 s o difratograma mostra picos bem definidos para o Mn_2O_3 . Assim, tudo indica que a diferença da perda de massa percentual pode ser consequência da formação de um produto no estado gasoso, provavelmente O_2 , como sugere a equação:



onde a espécie O^{2-} do MnO_2 funcionaria como agente redutor, responsável por converter Mn^{4+} em Mn^{3+} e sofrendo oxidação para O_2 gasoso. A mesma reação é proposta por HE *et al.* (2005) para descrever a conversão do MnO_2 em Mn_2O_3 sob aquecimento. O Mn_2O_3 , formado nesta etapa, reagiria com o $LiOH$ para então formar o espinélio de manganês e lítio, como mostra a **eq. 4.7**.



Através da estequiometria das reações **(4.6)** e **(4.7)** pode-se inferir que metade do oxigênio produzido na formação do Mn_2O_3 é consumido pela síntese do espinélio, onde água no estado vapor é um sub-produto. Sabendo-se que a reação de formação do $LiMn_2O_4$ ocorre simultaneamente com a reação de transformação do MnO_2 , fato evidenciado pelo difratograma referente a 80 s de aquecimento (onde estão presentes picos referentes às duas substâncias), é esperado que a perda de massa seja uma combinação da produção de O_2 pela reação **(4.6)** e da formação de água gasosa pela reação **(4.7)**. Considerando os valores das massas molares do oxigênio gasoso (32 g mol^{-1}) e da água (18 g mol^{-1}) e que a proporção entre ambos nas reações **(4.6)** e **(4.7)** é de 2:1, espera-se que a perda de massa sofra uma leve elevação com o aumento do tempo de aquecimento a partir do momento em que ambas as reações ocorram de maneira simultânea. A **Fig. 4.11** apresenta comportamento semelhante ao esperado, isto é, após 80 s de aquecimento, tempo que já é possível visualizar picos referentes ao Mn_2O_3 e $LiMn_2O_4$, a perda de massa sofre um leve aumento, com o seu valor variando entre 29 e 34%. Deste modo, a tendência geral observada neste gráfico pode ser uma evidência que as reações foram propostas de maneira coerente.

É importante ressaltar que o gráfico apresentado na **Fig. 4.11** foi analisado apenas de maneira qualitativa, sendo um artifício utilizado com o objetivo de auxiliar no entendimento e correlação dos difratogramas da **Fig. 4.10** com as possíveis etapas reacionais envolvidas na síntese do $LiMn_2O_4$. Nenhum tipo de cálculo foi realizado utilizando os dados numéricos apresentados neste gráfico.

Somando-se as reações **(4.5)**, **(4.3)** e **(4.7)** é possível escrever a reação global para a síntese do espinélio a partir do $LiOH.H_2O$ e MnO_2 :



Vale ainda destacar que a reação resultante da somatória das etapas reacionais propostas é concordante com a reação apresentada por SONG *et al.* (2003) e KOSOVA *et al.* (1999), onde em ambos os trabalhos o LiMn_2O_4 foi produzido usando LiOH e MnO_2 como material de partida. SONG *et al.* (2003) produzem o espinélio por ativação mecânica em moinho de bolas com posterior aquecimento a $600\text{ }^\circ\text{C}$ por 3 h em forno rotativo. Já KOSOVA *et al.* (1999) produzem o espinélio usando a síntese mecânico-química, onde os precursores são pré-aquecido a $350\text{ }^\circ\text{C}$ e colocados em moinho de bola para receberem tratamento mecânico

Para também auxiliar no entendimento da síntese, a temperatura no interior do reator (mostrado no **item 3.2**) foi estimada utilizando um termopar do tipo K. A temperatura era medida assim que a irradiação de microondas era interrompida, para apenas alguns tempos de aquecimento, como mostra a **Fig. 4.12**. Neste gráfico é possível visualizar que, de 1 min para 2 min de reação, a temperatura sofre um grande aumento saltando de $\sim 150\text{ }^\circ\text{C}$ para $\sim 550\text{ }^\circ\text{C}$ e com 4 min de aquecimento chega a atingir $\sim 800\text{ }^\circ\text{C}$. Mesmo sabendo que a temperatura da amostra é possivelmente maior que a temperatura no interior do reator, o gráfico abaixo mostra que tempos de aquecimento entre 3 e 4 min já são suficientes para atingir temperaturas próximas à temperatura ideal de síntese do LiMn_2O_4 (entre 700 a $800\text{ }^\circ\text{C}$). Superestimando um gradiente de temperatura de $\sim 100\text{ }^\circ\text{C}$ entre a amostra e o interior do forno, temperaturas em torno de 700 a $750\text{ }^\circ\text{C}$ podem ser atingidas para a amostra com 3 min de irradiação que, segundo Li *et al.* (1999), é a faixa de temperatura ideal para a formação do espinélio usando radiação de microondas. Isto pode ser indicativo de que a reação de formação do espinélio em microondas ocorre em temperaturas semelhantes às do método convencional de síntese. No entanto, a velocidade com que o sistema atinge estas temperaturas é muito superior na síntese em microondas, o que resulta em uma apreciável diminuição nos tempos de reação e, conseqüentemente, uma redução no gasto energético para a produção do espinélio de manganês e lítio.

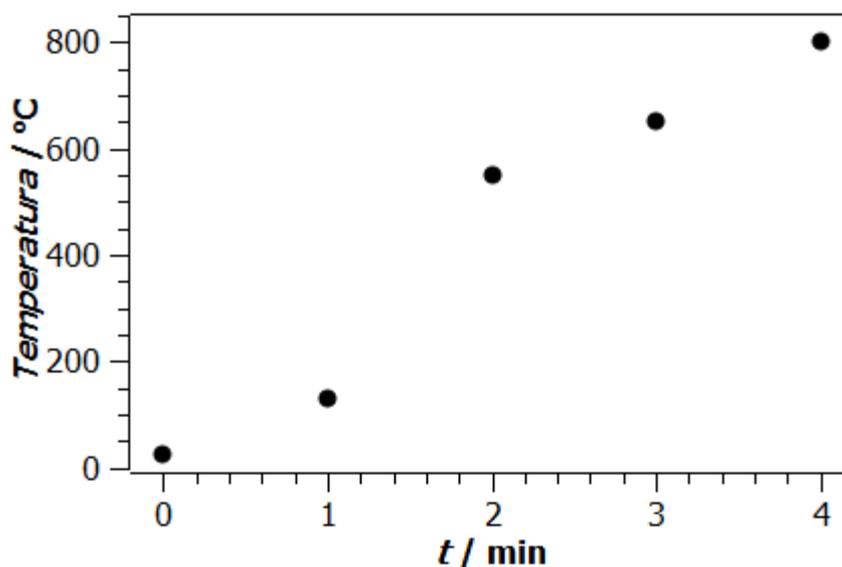


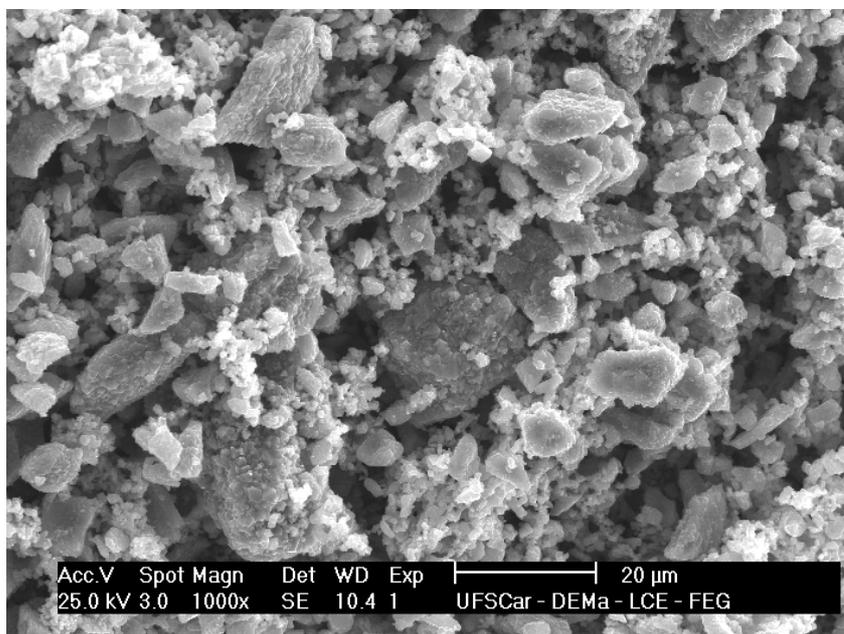
FIGURA 4.12 – Estimativa da temperatura no interior do reator usado na síntese do LiMn_2O_4 , a diferentes tempos de aquecimento em forno de microondas convencional.

4.4 – Caracterização do LiMn_2O_4 e da mistura LiMn_2O_4 / negro de acetileno / PVDF por microscopia eletrônica de varredura

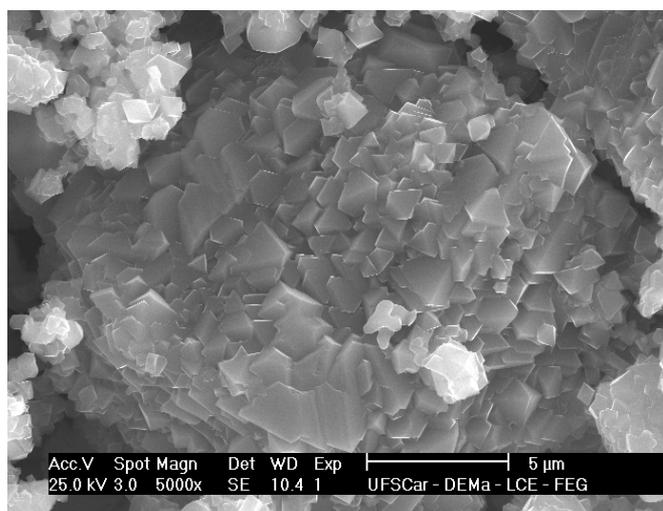
A morfologia e o tamanho médio de partículas do LiMn_2O_4 foram analisados através de micrografias de MEV, obtidas a diferentes aumentos.

Para o espínio produzido a 3 min de irradiação por microondas, a imagem de MEV, obtida com um aumento de 1000x (**Fig. 4.13 (a)**), apresenta aglomerados com tamanhos que chegam a ser superiores a 20 μm . No entanto, a **Fig. 4.13 (b)**, com aumento de 5000x, mostra que estes aglomerados são formados por partículas menores e com morfologia semelhante à de pequenos prismas geométricos. Este tipo de morfologia também foi observado para os materiais produzidos por NAKAMURA & KAJIYAMA (1999) e WHITFIELD & DAVIDSON (2000). As partículas visualizadas na **Fig. 4.13 (b)** foram contadas e medidas com auxílio do programa *Image J*. Foram contadas 130 partículas, cuja distribuição de tamanho é apresentada na **Fig. 4.13 (c)**. Nota-se que a maior fração das partículas (~90%) é da ordem de 0 a 2 μm , e destas, mais de 60% são menores que 1 μm . Isto indica

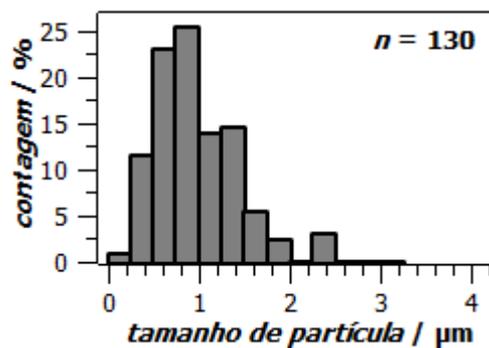
uniformidade de tamanho de partícula e também a existência de elevada área superficial, característica de grande interesse do ponto de vista eletroquímico.



(a)



(b)



(c)

FIGURA 4.13 – Micrografias de MEV com aumentos de 1000x (a) e 5000x (b) para o LiMn_2O_4 produzido sob irradiação de microondas por 3 min, e a respectiva distribuição de tamanho de partícula (c).

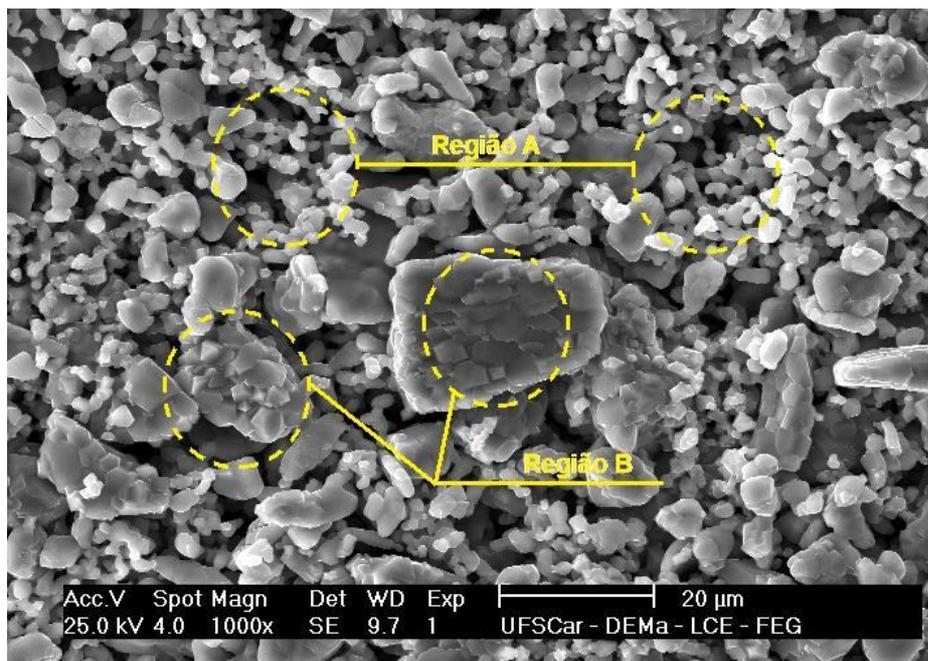


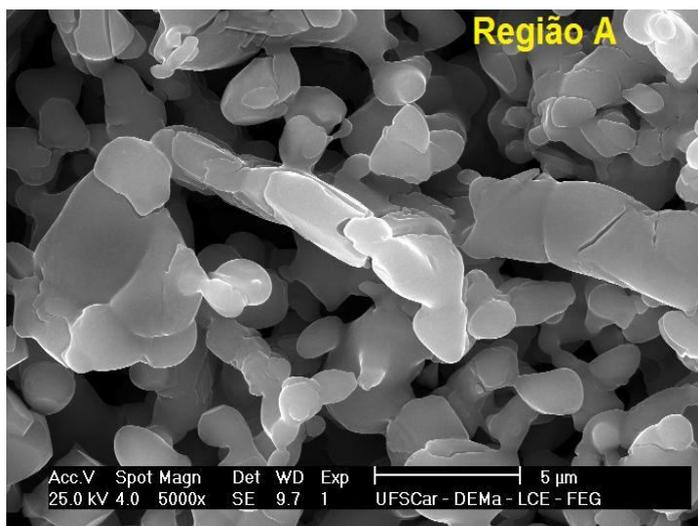
FIGURA 4.14 – Micrografia de MEV com aumento de 1000x para o LiMn_2O_4 produzido por irradiação de microondas durante 4 min.

A uniformidade morfológica observada para o espinélio produzido a 3 min não ocorre de maneira ampla para o material produzido a 4 min de aquecimento em forno de microondas. Segundo pode-se observar na micrografia da **Fig. 4.14**, há regiões com morfologias diferentes, denominadas **A** e **B**. A região **B** mostra partículas com morfologia semelhante ao material produzido a 3 min e a região **A** apresenta partículas de morfologia globular. A diferença morfológica entre estas regiões é mais evidente quando as micrografias com maior aumento são analisadas (**Fig. 14.15 (a)** e **(c)**). As distribuições de tamanho de partícula para as duas regiões são apresentadas na **Fig. 14.15 (b)** e **(d)**, onde ambas concentram a maior parte das partículas entre 0 a 4 µm. No entanto, a região **A** apresenta praticamente o dobro de partículas com tamanho inferior a 2 µm, indicando que o material com morfologia globular apresenta maior área superficial.

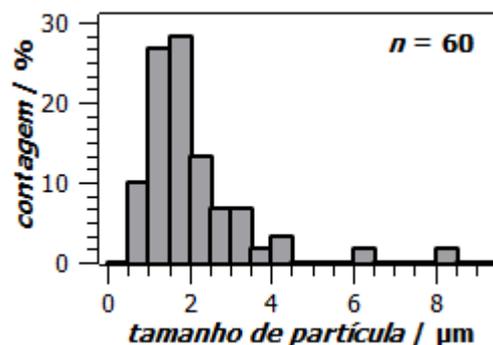
A análise do tamanho médio de partícula indica que este aumenta com o aumento do tempo de aquecimento, sendo ~1 µm para 3 min e 2 a 2,5 µm para 4 min de aquecimento. A diminuição do número de partículas contadas em uma mesma área também é indicativo do aumento do tamanho médio das partículas, tendo em vista que para o material produzido a 4 min foi possível contar apenas 60

partículas, número bastante inferior frente às 130 partículas contadas para o material sintetizado a 3 min.

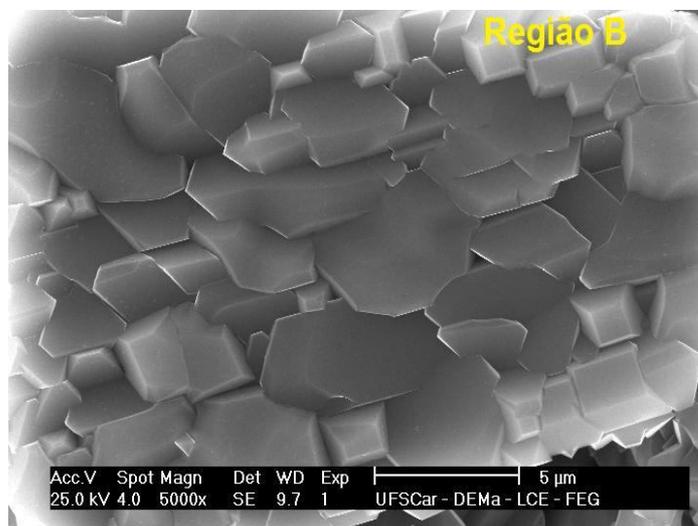
O aumento do tamanho médio de partículas e o aparecimento de regiões com diferentes tipos de morfologia são conseqüências de um possível processo de sinterização, decorrente do aumento de temperatura que ocorre a 4 min de aquecimento.



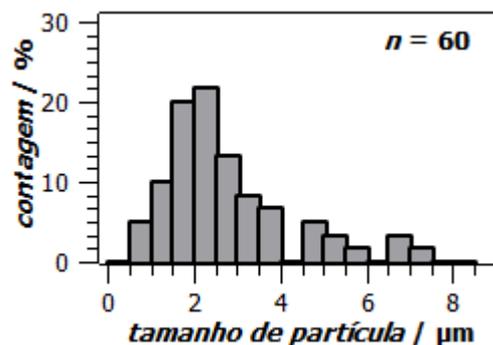
(a)



(b)



(c)



(d)

FIGURA 4.15 – Micrografias de MEV com aumento de 1000x (a) e 5000x (c) para o LiMn_2O_4 produzido sob irradiação de microondas por 4 min; respectivos gráficos de distribuição de tamanho de partícula: (b) e (d).

O processo de sinterização é ainda mais acentuado quando o tempo de aquecimento é de 5 min, pois a morfologia globular ocorre de maneira mais expressiva neste material (vide micrografia da **Fig. 4.16(a)**). Com este tempo de aquecimento as partículas menores se unem originando partículas de maior tamanho, fato evidenciado novamente pela diminuição do número de partículas contadas em uma mesma área ($n = 37$) e pelo aumento do valor do tamanho médio de partículas, em torno de 3,5 a 4,5 μm (vide **Fig 4.16 (c)**). O aumento do tamanho de partícula com o aumento da temperatura de síntese, bem como a ocorrência de morfologia globular para LiMn_2O_4 também são observados por Fu *et al.* (2004) e por KE *et al.* (2010).

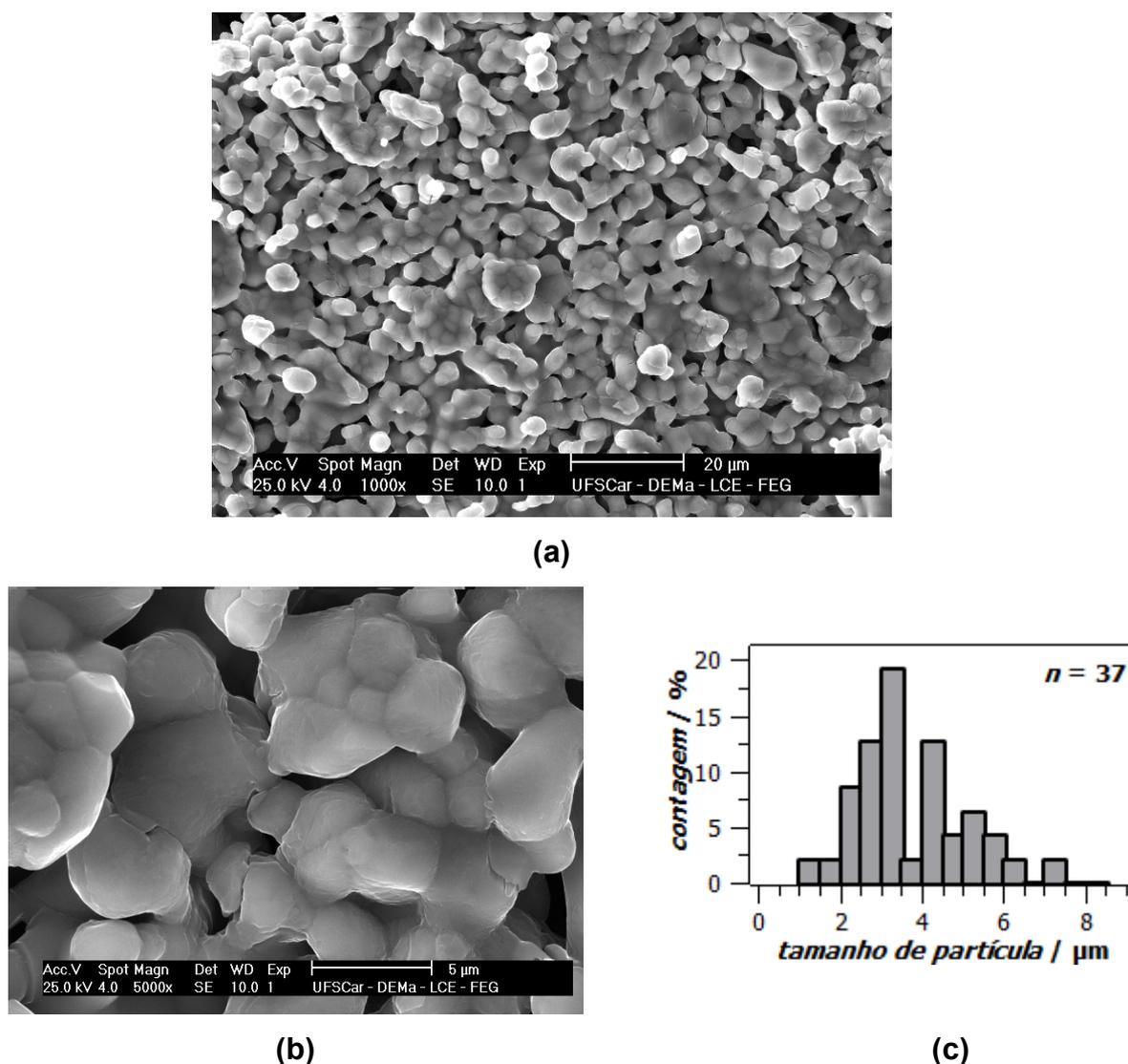
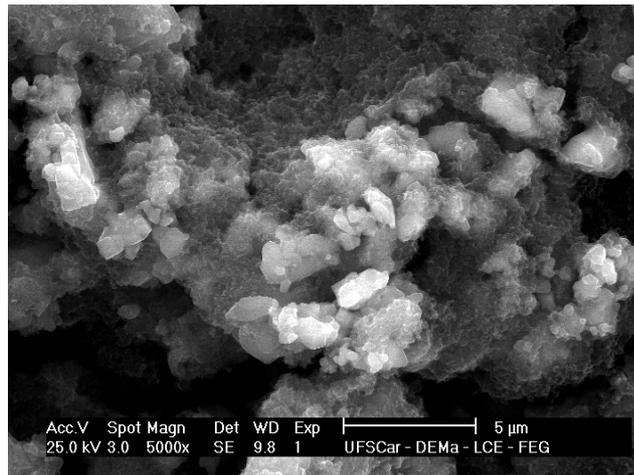


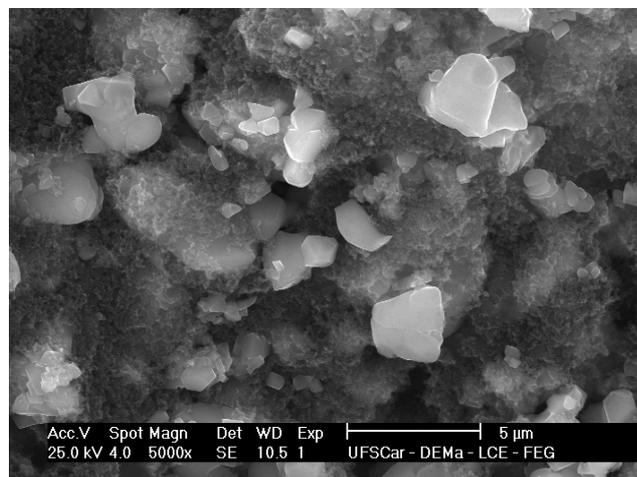
FIGURA 4.16 – Micrografias de MEV com aumentos de 1000x (a) e 5000x (b) para o LiMn_2O_4 produzido sob irradiação de microondas por 5 min; distribuição de tamanho de partícula (c).

Apesar do processo de sinterização fornecer partículas com morfologia globular que é um aspecto positivo para o aumento da área superficial, em contrapartida ocasiona um aumento no tamanho de partículas, oriundo da fusão entre unidades menores. Este fato torna mais interessante a utilização do menor tempo de síntese do espinélio, pois como já comentado, a área superficial do material exerce grande influência nos processos eletroquímicos.

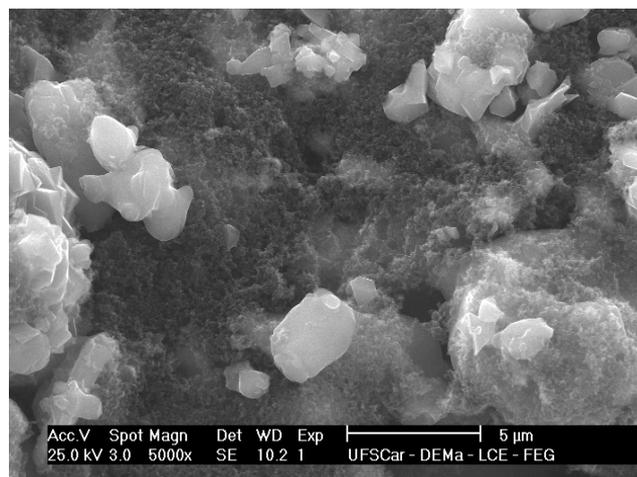
A homogeneidade da mistura LiMn_2O_4 / negro de acetileno / PVDF pincelada sobre o substrato de platina foi também analisada por MEV. As micrografias mostradas na **Fig. 4.17** deixam evidentes as diferenças morfológicas entre o LiMn_2O_4 e os demais materiais que constituem mistura, o que permite mostrar que o espinélio está bem disperso entre o negro de acetileno e PVDF. Com isso, pode-se concluir que a mistura depositado sobre a platina apresenta elevada homogeneidade.



(a)



(b)



(c)

FIGURA 4.17 – Micrografias de MEV (aumento de 5000x) das misturas contendo 5% de PVDF, 10% de negro de acetileno e 85% de LiMn_2O_4 produzidos por (a) 3 min, (b) 4 min e (c) 5 min de irradiação de microondas.

4.5 – Condutividade elétrica da mistura LiMn_2O_4 / negro de acetileno / PVDF

A utilização de negro de acetileno nas misturas contendo LiMn_2O_4 é necessária em função da baixa condutividade elétrica do espinélio a temperatura ambiente. Por este motivo, é importante conhecer a ordem de grandeza da condutividade do material utilizado na preparação de eletrodos, de modo a controlar que o potencial de célula não seja afetado de maneira significativa.

Acreditando que o tempo de aquecimento por microondas utilizado não seja um fator de grande influência na condutividade elétrica, pois os materiais produzidos a 3, 4 e 5 min apresentam estruturas cristalinas idênticas (vide **item 4.3.1**), a estimativa de condutividade foi feita apenas para a mistura contendo LiMn_2O_4 cuja síntese ocorreu a 4 min de irradiação.

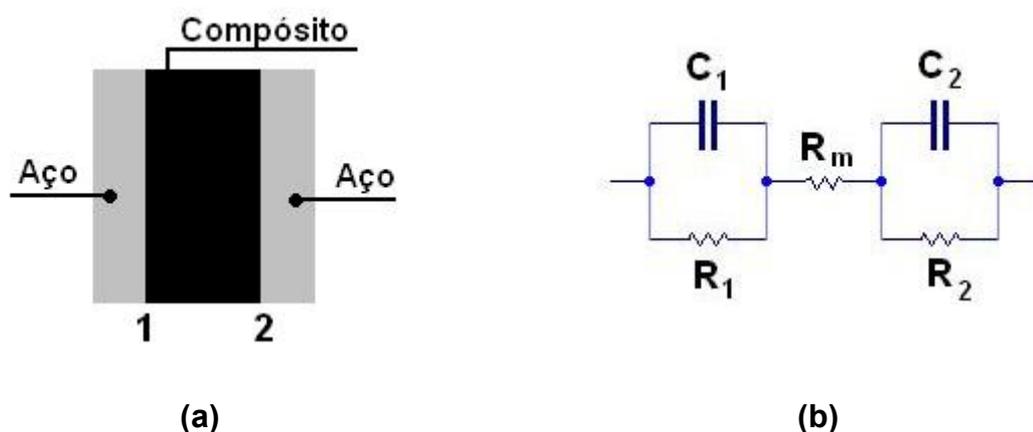


FIGURA 4.18 – (a) Representação esquemática da montagem experimental utilizada para medir o valor de resistência elétrica da mistura LiMn_2O_4 / negro de acetileno / PVDF; (b) circuito equivalente que representa este sistema.

Para estimar a condutividade, a resistência do material foi medida por impedância eletroquímica a altas frequências, utilizando a técnica de filmes bloqueantes. Para isto o material foi transformado em uma pastilha e posicionado contra duas placas de aço inoxidável de área conhecida, como já comentado na parte experimental (vide **item 3.7**) e esquematizado na **Fig. 4.18 (a)**. Juntamente com este esquema, o circuito equivalente que representa de maneira aproximada o

sistema experimental empregado nas medidas de impedância é dado na **Fig. 4.18 (b)**. Neste circuito elétrico, C_1 e R_1 são um capacitor e um resistor atribuídos à interface 1 e de maneira análoga C_2 e R_2 são atribuídos à interface 2.

A impedância total (Z_R) associada a um resistor é igual ao valor da sua resistência (R), ou seja:

$$Z_R = R \quad (4.9)$$

Já para um capacitor, a impedância total (Z_C) é dependente do inverso da frequência de perturbação (f) e do inverso da capacitância (C) associada ao capacitor, de acordo com:

$$Z_C = \frac{i}{2\pi f C} \quad (4.10)$$

Para um valor de capacitância constante, a equação acima mostra que a impedância diminui com o aumento da frequência. Assim, usando valores de frequências altas o suficiente, a impedância associada aos capacitores do circuito equivalente mostrado na **Fig 4.18 (b)** podem ser reduzidas praticamente a zero. Com isto, os capacitores e resistores C_1 , C_2 , R_1 e R_2 são eliminados por um curto circuito, e o circuito fica reduzido apenas à resistência R_m , que representa a resistência do material entre as duas placas de aço. Por ser uma resistência associada a um resistor, é esperado que o valor de impedância medido não varie em um intervalo de altas frequências. De fato, este comportamento pode ser visto na **Fig. 4.19**, onde praticamente não se vê variação dos valores de impedância no intervalo de frequências 5 a 10 kHz. A impedância para a pastilha do material composto foi medida consecutivamente por 3 vezes a temperatura ambiente (~25 °C), sendo que os valores de impedância encontrados ficaram entre 17 e 20 Ω .

A condutividade elétrica σ do material foi estimada utilizando-se a **eq. 4.11**, onde R é a resistência elétrica, A a área e d a espessura da pastilha. A área utilizada no cálculo é a área geométrica de um dos contatos

$$\sigma = \frac{d}{RA} \quad (4.11)$$

elétricos de aço inoxidável utilizados nas medidas de impedância, com valor de $0,968 \text{ cm}^2$, como já mostrado no item 3.7 da seção Materiais e Métodos. A espessura da pastilha foi obtida através da micrografia de MEV apresentada na Fig. 4.20. Com auxílio do software *Image J* foi possível medir a espessura da pastilha, cujo valor obtido foi de $310 \mu\text{m}$.

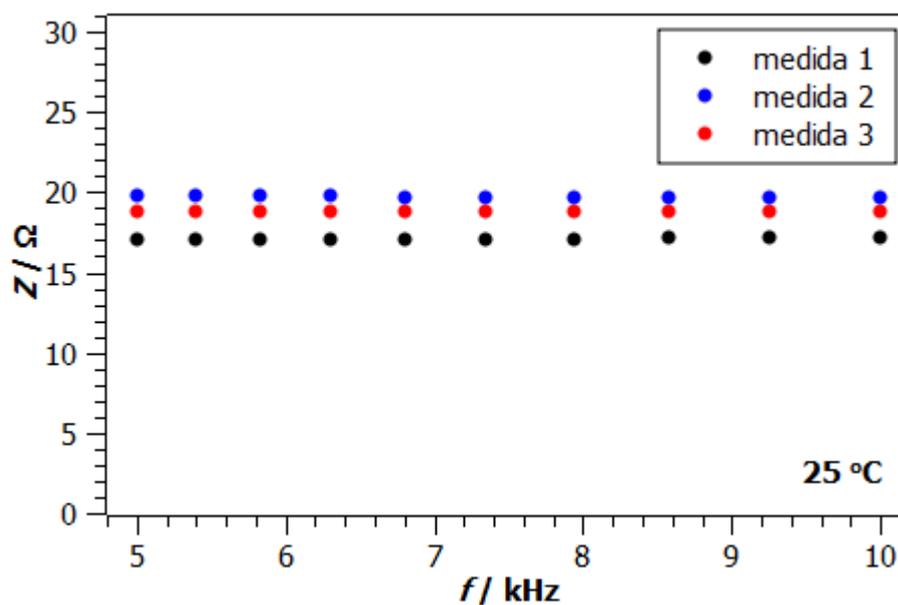


FIGURA 4.19 - Valores de impedância real, para a mistura produzido com 85% LiMn_2O_4 , 10% de negro de acetileno e 5% de PVDF, em função da frequência do sinal de potencial alternado.

Assim, a condutividade estimada foi de $1,6 \cdot 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$. Este resultado está coerente com o valor de $6,9 \cdot 10^{-2} \text{ S cm}^{-1}$ obtido pelo método de quatro pontas para a mistura contendo 90% LiMn_2O_4 e 10% de negro de acetileno apresentado por BROCCENSCHI (2009). A diferença de uma ordem de grandeza entre estes valores é consequência da presença de 5% de PVDF na pastilha preparada neste trabalho que, sendo um isolante elétrico, acaba afetando de maneira significativa a condutividade da mistura como um todo.

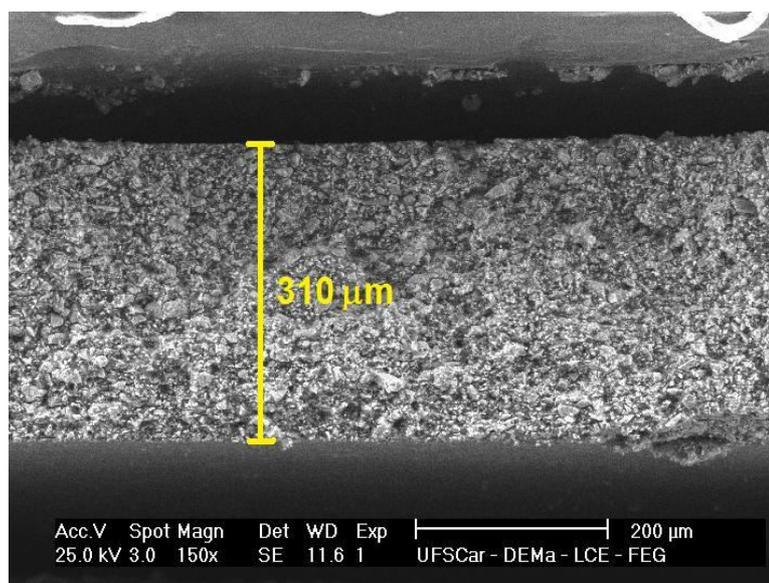


FIGURA 4.20 – Micrografia de MEV em perfil da pastilha produzida com LiMn_2O_4 , negro de acetileno e PVDF, utilizada nas medidas de impedância eletroquímica.

Mesmo com a presença de PVDF, a utilização de 10% de negro de acetileno posiciona a mistura como um material semiconductor ($\sigma = 1,6 \cdot 10^{-1} \text{ S m}^{-1}$) na escala de condutividade mostrada na **Fig. 4.21**. Assim, pode-se dizer que os processos de intercalação e desintercalação de íons Li^+ não serão limitados pela condutividade do material, e uma possível queda ohmica produzida não será significativa frente ao potencial de célula medido.



FIGURA 4.21 – Representação esquemática de uma escala de condutividade elétrica, destacando a mistura LiMn_2O_4 / negro de acetileno / PVDF.

4.6 – Caracterização eletroquímica do LiMn_2O_4

4.6.1 – Voltametria cíclica

Os processos de intercalação e desintercalação de íons Li^+ foram analisados inicialmente por voltametria cíclica. Esta foi realizada a $0,5 \text{ mV s}^{-1}$ a fim de se obter boa definição para os picos associados aos processos redox.

A **Fig 4.22** apresenta um perfil voltamétrico típico para o LiMn_2O_4 , obtido em sistema experimental usando lítio como contra-eletródo e eletródo de referência, igualmente ao observado por RAJA *et al.* (2009). Neste voltamograma nota-se a presença de 6 picos: três anódicos (a_1 , a_2 e a_3) e três catódicos (c_1 , c_2 e c_3), sendo todos referentes aos processos de intercalação e desintercalação de íons Li^+ característicos do LiMn_2O_4 , já comentados no capítulo introdutório deste trabalho. Apesar de esses picos ocorrerem a diferentes valores de potenciais, todos estão relacionados com o sistema redox $\text{Mn}^{4+} / \text{Mn}^{3+}$. Os picos catódicos (c_1 , c_2 e c_3) correspondem à redução de Mn^{4+} a Mn^{3+} , que é acompanhada da intercalação de íons Li^+ da matriz do espinélio. Já os picos anódicos (a_1 , a_2 e a_3) estão relacionados ao processo inverso, isto é, à oxidação de Mn^{3+} a Mn^{4+} e conseqüentemente à extração de íons Li^+ do material. No entanto, as diferenças nos potenciais tanto de redução quanto de oxidação do manganês, observada entre os picos do voltamograma, é conseqüência das diferentes energias de sítio possíveis para os íons Li^+ no interior da matriz do espinélio (MANTHIRAM, 2009).

O pico anódico a_1 ($E_{a1} = 3,14 \text{ V}$) e o pico catódico c_1 ($E_{c1} = 2,75 \text{ V}$) estão relacionados, respectivamente, com os processos de extração e inserção do segundo íon lítio por fórmula unitária, que ocorrem em sítios octaédricos e ocasionam a mudança de arranjo cúbico para tetragonal como já discutido no **item 1.2** da Introdução.

Os picos anódicos a_2 ($E_{a2} = 4,02 \text{ V}$) e a_3 ($E_{a3} = 4,16 \text{ V}$) e os picos catódicos c_3 ($E_{c3} = 4,05 \text{ V}$) e c_2 ($E_{c2} = 3,91 \text{ V}$) estão relacionados, respectivamente, com a extração e inserção de íons Li^+ no LiMn_2O_4 que, diferentemente da região de $3 \text{ V vs. Li}^+ / \text{Li}$, ocorrem em sítios tetraédricos. Mesmo com todos os íons Li^+ ocupando sítios tetraédricos no LiMn_2O_4 , o voltamograma apresenta dois picos para os processos anódicos e dois picos para os processos catódicos. A diferença observada nos potenciais entre os dois picos catódicos e entre os dois picos

anódicos, como já comentado anteriormente, é consequência de diferentes energias de sítio para os íons Li^+ . No entanto, é evidente que a diferença de potencial entre estes picos, que é de 0,14 V, é bem menor do que a diferença observada entre eles e os picos presentes na região de 3 V, que é de cerca de 1,0 V. A pequena variação nos potenciais dos picos da região de 4 V é decorrente de uma pequena variação nas energias de sítio, provavelmente ocasionada apenas por mudanças das vizinhanças de sítio que ocorrem simultaneamente com os processos de extração e inserção de íons Li^+ .

A presença de dois picos tanto para os processos anódicos quanto para os catódicos na região de 4 V também foi observada por outros autores (Fu *et al.*, 2004; HA *et al.*, 2007 e HUANG *et al.*, 2009) que, diferentemente, interpretam como sendo decorrentes de processos de intercalação em duas etapas reacionais.

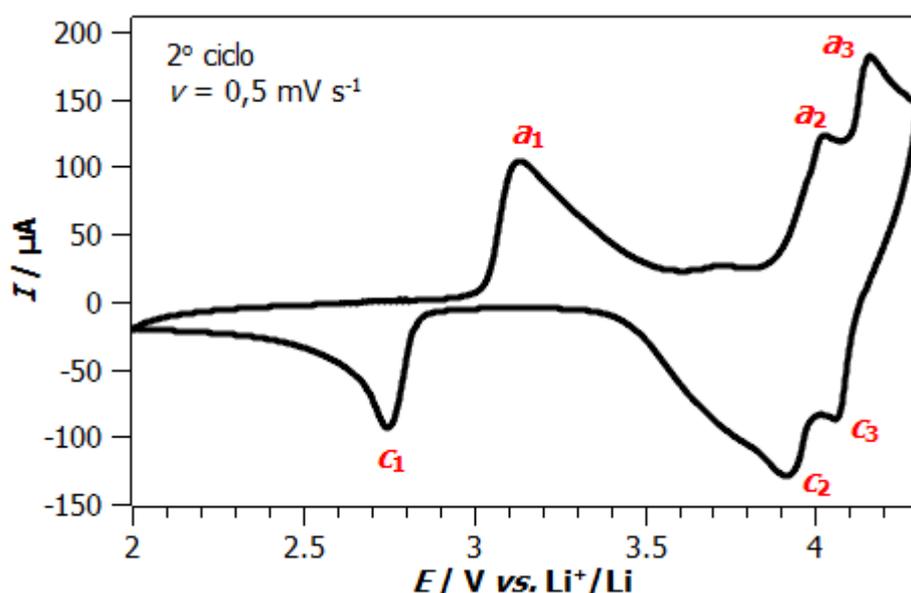


FIGURA 4.22 – Perfil voltamétrico obtido em solução de LiClO_4 1 mol L^{-1} em EC/DMC 50 % V/V, para uma mistura contendo 0,60 mg de LiMn_2O_4 produzido por 3 min de irradiação de microondas.

A transição de fase cúbica para tetragonal que ocorre na região de 3 V, comentada acima no texto, inviabiliza a contribuição destes processos para os testes de carga e descarga do material como catodo de uma bateria. Isto porque esta transição de fase provoca o chamado efeito Jahn-Teller (vide **item 1.2**) que, por sua vez, leva à perda de atividade eletroquímica do espinélio. Deste modo, análises por

voltametria cíclica também foram feitas apenas para a região próxima a 4 V, como mostram as **Figs. 4.23 (a) e (b)**. Os voltamogramas foram obtidos empregando-se contra-eletrodos tanto de grafite como de lítio.

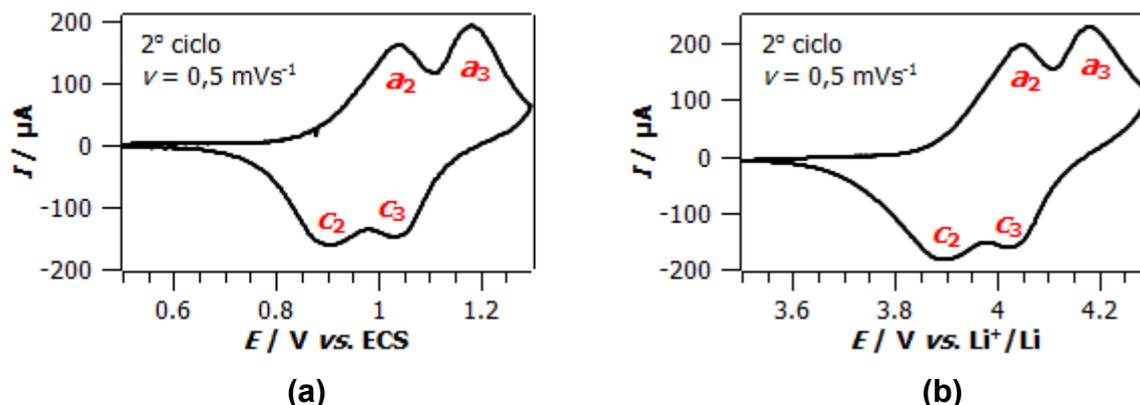


FIGURA 4.23 – Voltamogramas de LiMn_2O_4 , produzido a 5 min de irradiação de microondas, empregando-se: **(a)** grafite como contra eletrodo e ECS como referência; **(b)** lítio metálico como contra-eletrodo e eletrodo de referência.

Todos os picos voltamétricos da **Fig 4.23 (b)** surgem a potenciais semelhantes aos da **Fig. 4.22** ($E_{a_2} = 4,05$ V, $E_{a_3} = 4,18$ V, $E_{c_3} = 4,02$ V e $E_{c_2} = 3,90$ V). Já os da **Fig 4.23 (a)** surgem deslocados e são compatíveis à utilização do ECS como referência ($E_{a_2} = 1,04$ V, $E_{a_3} = 1,18$ V, $E_{c_3} = 1,03$ V e $E_{c_2} = 0,90$ V). No entanto, a diferença entre os potenciais dos picos redox associados a_2/c_2 e a_3/c_3 é praticamente idêntica à observada no voltamograma da **Fig. 4.22** ($\sim 0,14$ V), tanto para o sistema usando grafite ou lítio como contra-eletrodo, o que coerentemente indica tratar-se de um mesmo processo.

A voltametria cíclica, além de fornecer informações sobre a intercalação de íons Li^+ , foi empregada antes de todos os testes de carga e descarga com o intuito de ativar eletroquimicamente o material. A **Fig. 4.24** mostra os quatro ciclos voltamétricos obtidos para um eletrodo antes de submetê-lo aos testes de carga e descarga. A diferença observada entre o primeiro ciclo e os demais está relacionada a uma acomodação estrutural sofrida pelo material nos ciclos iniciais de intercalação e desintercalação de íons Li^+ (AMARAL, 2001). A reprodutibilidade na resposta voltamétrica posterior indica que o espinélio chegou a uma estrutura estável que permite a reversibilidade dos processos de de/intercalação dos íons Li^+ .

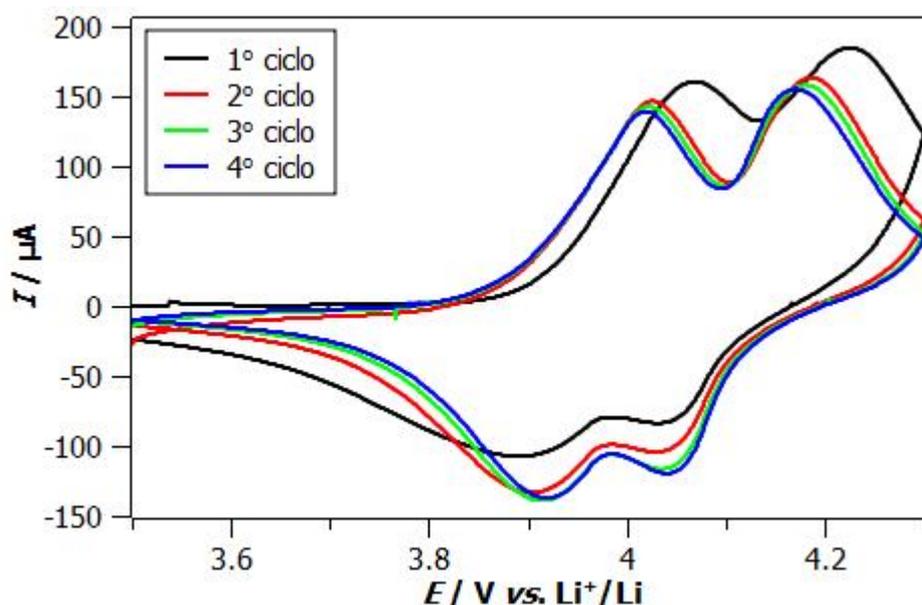


FIGURA 4.24 – Voltamogramas obtidos a $0,5 \text{ mV s}^{-1}$ em solução de LiClO_4 1 mol L^{-1} em EC/DMC 50 % V/V, para um eletrodo contendo LiMn_2O_4 produzido a 4 min de irradiação de microondas.

4.6.2 – Testes de carga e descarga (análise cronopotenciométrica)

Os testes cronopotenciométricos, assim como a voltametria, foram aplicados para estudar os processos de intercalação de lítio na matriz do espinélio de manganês e lítio. Como já dito na parte experimental, os testes de carga e descarga também foram feitas em dois sistemas experimentais distintos. No entanto, independente do sistema experimental utilizado antes dos testes de carga e descarga, o valor de potencial de circuito aberto era monitorado até atingir um valor constante. Feito isto, as voltametrias responsáveis por ativar o material eram então realizadas.

O potencial de circuito aberto para o sistema utilizando grafite como contra-eletrodo estabilizou-se em torno de $0,50 \text{ V}$, enquanto que o potencial contra o lítio estabilizou-se em torno $2,90 \text{ V}$. Mesmo com um potencial de circuito aberto inferior ao desejado, o sistema espinélio/grafite apresenta um potencial de célula (E_{cel}) da ordem de $3,50 \text{ V}$ durante o processo de descarga, como mostra a **Fig. 4.25**. É importante que um sistema eletroquímico utilizado como armazenador de energia

apresente um elevado valor de E_{cel} , pois esta grandeza é diretamente proporcional à energia armazenada de acordo com a equação:

$$E^* = C^* E_{cel} \quad (4.12)$$

O termo E^* é denominado de energia específica, que nada mais é do que a energia por unidade de massa. Já o termo C^* é denominado de capacidade específica e corresponde à quantidade de carga elétrica armazenada por unidade de massa para um determinado material eletroativo. O valor de C^* , para um teste de carga e descarga, é calculado utilizando a eq. 4.13, que é dependente do tempo (t), da corrente (I) utilizada nos processos e da massa (m) de material eletroativo.

$$C^* = \frac{It}{m} \quad (4.13)$$

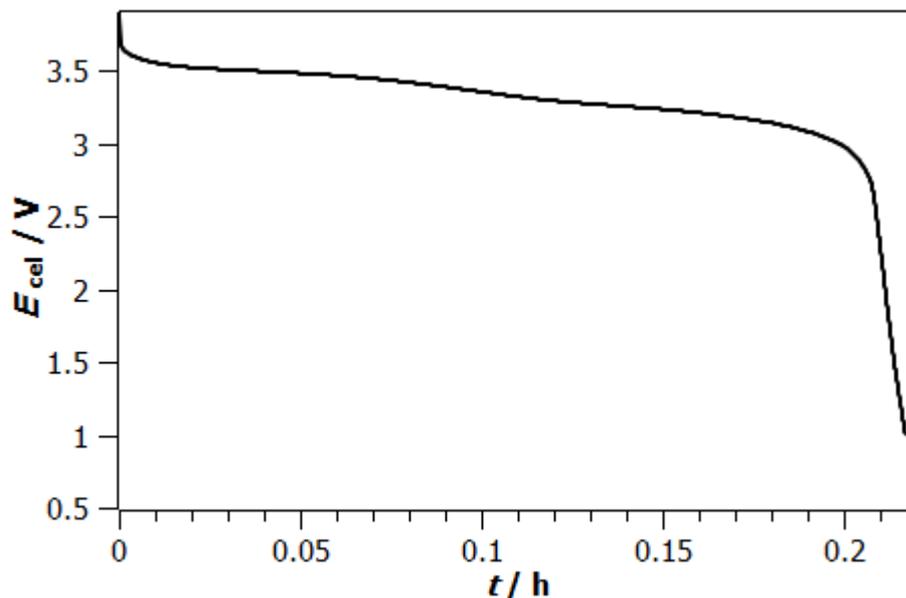


FIGURA 4.25 – Variação de potencial de célula com o tempo para o processo de descarga (a C/0,5) do espinélio de manganês, produzido a 4 min de irradiação de microondas e obtido contra eletrodo de grafite.

A Fig 4.26 apresenta os perfis E vs. t para os processos de carga e descarga de um eletrodo contendo LiMn_2O_4 , produzido a 4 min no forno de

microondas convencional e testado contra um eletrodo de grafite. Os perfis, tanto o de carga como o de descarga, apresentam dois patamares com valores de potencial correspondentes aos dos picos presentes nos voltamogramas da **Fig 4.23 (a)**. A carga corresponde ao processo não espontâneo, onde ocorre a oxidação do Mn e extração de íons Li^+ do interior da matriz do material. Para este processo, os patamares apresentam valores de potencial próximos a 1,00 V e 1,15 V (vide **Fig. 4.25**) concordantes, respectivamente, com os picos a_2 e a_3 da **Fig 4.23 (a)**. No processo espontâneo de descarga, íons Li^+ são inseridos na matriz do espinélio enquanto o manganês sofre redução. Os patamares para o perfil de descarga apresentam potencial em torno de 1,00 V e 0,90 V (vide **Fig. 4.26**), valores concordantes, respectivamente, com os picos c_2 e c_3 também da **Fig. 4.23 (a)**.

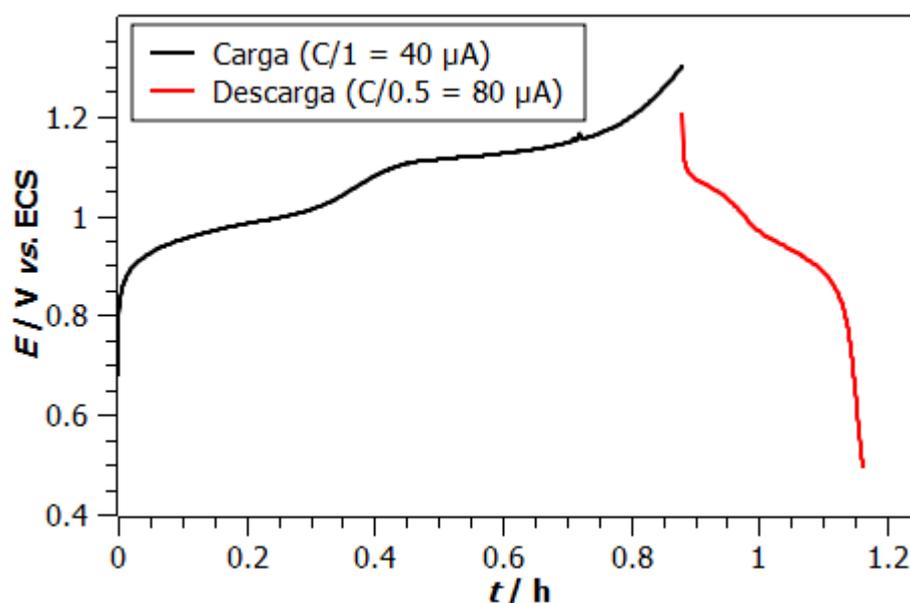


FIGURA 4.26 – Perfis de carga e descarga para um eletrodo contendo LiMn_2O_4 , produzido a 4 min de irradiação de microondas, obtidos em sistema eletroquímico utilizando grafite como contra-eletrodo e ECS como eletrodo de referência.

Estas mesmas observações podem ser consideradas com a análise dos perfis de carga e descarga do espinélio contra o lítio metálico, apresentados na **Fig 4.26**. Os patamares para o processo de carga apresentam potencial em torno de 4,00 V e 4,15 V, valores bem próximos aos dos picos a_2 e a_3 , respectivamente, presentes na **Fig 4.23 (b)**. Do mesmo modo, o perfil de descarga apresenta

patamares com valores de potencial próximos a 4,10 V e 3,90 V, também concordantes, respectivamente, com os picos c_2 e c_3 da Fig 4.23 (b).

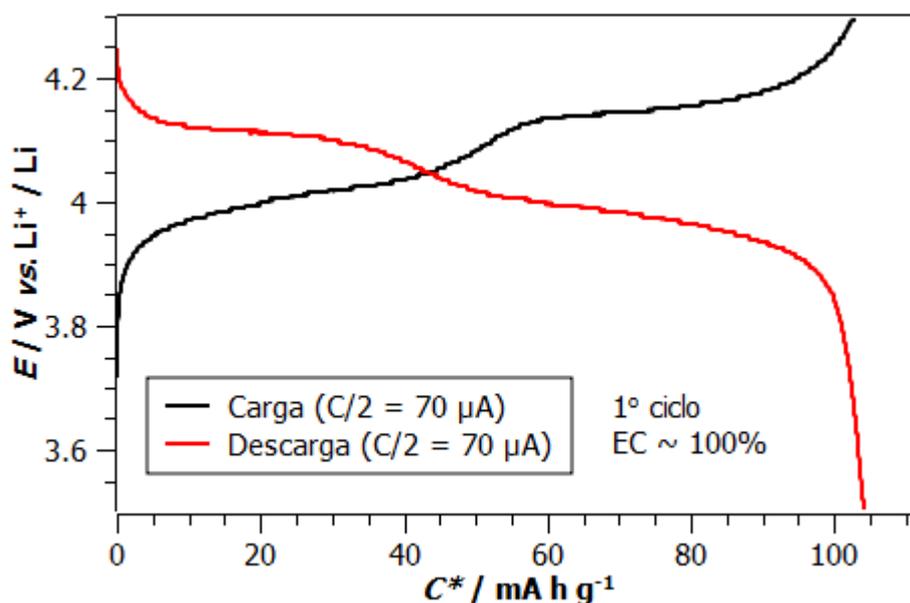
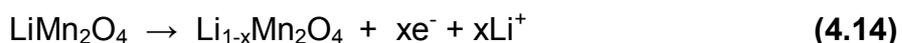


FIGURA 4.27 – Perfis de carga e descarga para um eletrodo contendo LiMn_2O_4 , produzido a 3 min de irradiação de microondas, obtidos em sistema eletroquímico utilizando lítio metálico como contra-eletrodo e eletrodo de referência (EC = eficiência coulômbica).

Os processos de extração e inserção de íons Li^+ no espinélio de manganês, independente do contra-eletrodo em questão, podem ser representados genericamente pelas eqs. 4.14 e 4.15, respectivamente, onde $x \leq 1$. Para $x = 1$, tem-se a extração de todos os átomos de lítio do material, o que fornece valor de C^* teórica de 148 mA h g^{-1} para o material. No entanto, o que se observa experimentalmente são valores máximos em torno de 120 mA h g^{-1} , o que corresponde a 80% do valor teórico e, conseqüentemente, a extração/inserção de 0,8 Li por fórmula unitária ($x \sim 0,8$), como já discutido no item 1.2 da Introdução.



O valor de C^* teórico multiplicado pela massa ativa fornece a carga elétrica total (C) armazenada pelo material. A razão C/n é denominada de taxa de carga ou descarga e define a corrente elétrica em que estes processos ocorrem, sendo n o número de horas esperado para atingir o valor da carga elétrica C . Por exemplo, a razão $C/2$ utilizada nos processos de carga e descarga da **Fig. 4.27** define uma corrente elétrica capaz de carregar e descarregar completamente o material em 2 horas. No entanto, observa-se que o valor de C^* obtido ao final da carga ou descarga ($\sim 105 \text{ mA h g}^{-1}$) é diferente do valor teórico de 148 mA h g^{-1} . Isto ocorre porque a taxa de carga ou descarga apresenta grande influência nos processos de intercalação de íons lítio no LiMn_2O_4 , conforme indicam os resultados apresentados na **Fig. 4.28**. Esses resultados mostram a tendência de diminuição dos valores de C^* com o aumento da taxa de descarga.

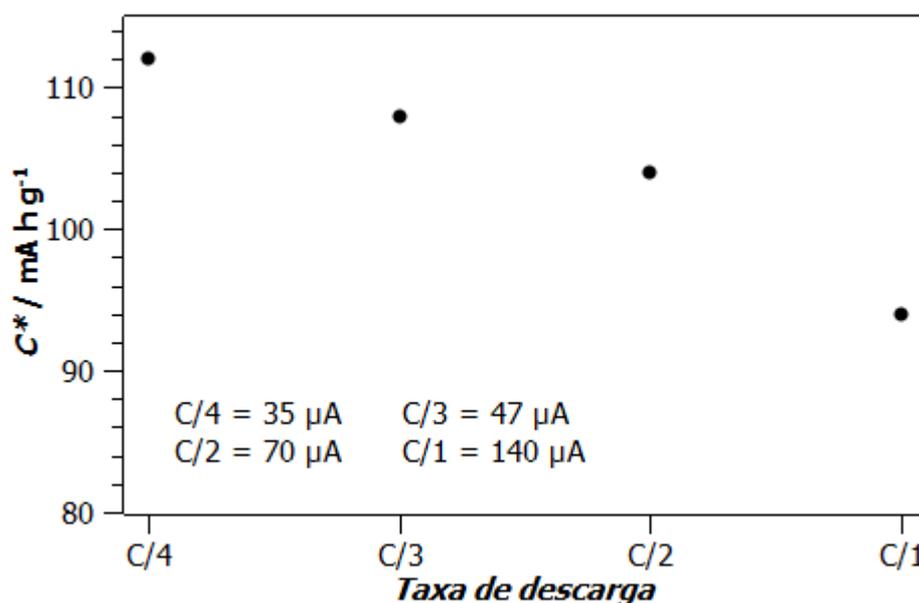


FIGURA 4.28 – Dependência de C^* com a taxa de descarga (medida no 1º ciclo), para um eletrodo contendo LiMn_2O_4 , sintetizado a 3 min de irradiação de microondas, testado contra lítio metálico.

A diminuição dos valores de C^* ocasionada pelo aumento da corrente elétrica também é observada por HU *et al.* (1998), LIU *et al.* (1998) e KE *et al.* (2010). Este fenômeno é consequência da alteração da cinética de intercalação de íons Li^+ conforme a corrente elétrica é alterada, tendo em vista que a corrente elétrica é a variável que define a velocidade com que estes processos ocorrem. Correntes

maiores (ou maiores taxas de carga ou descarga) levam a velocidades maiores de extração e inserção de lítio, o que permite que quantidades menores de íons vençam os caminhos difusionais do interior do óxido, e des/ocupem os sítios octédricos da estrutura cristalina do LiMn_2O_4 . Com isto, espera-se que com a diminuição dos valores de corrente elétrica, C^* aumente até atingir um valor próximo de 120 mA h g^{-1} e que não seja mais influenciado pela variação de corrente.

Todas as análises eletroquímicas foram feitas, praticamente, empregando-se o lítio metálico como contra-eletródo e eletródo de referência. Os testes de carga e descarga usando contra-eletródo de grafite foram realizados apenas com intuito de testar a mistura de negro de acetileno e PVDF como um anodo alternativo, tendo em vista que a manipulação do lítio metálico é problemática, exigindo manuseio em atmosfera livre de umidade, nitrogênio e oxigênio. Foram realizados somente alguns estudos iniciais com anodos de grafite, pois a complexidade dos processos de intercalação de íons Li^+ faz com que somente o estudo do comportamento do negro de acetileno, em um sistema eletroquímico deste tipo, seja assunto suficiente para elaborar uma tese. Por se tratar de estudos iniciais, apenas o material produzido a 4 min foi escolhido para ser submetido aos testes cronopotenciométricos.

O eletródo feito com este material apresenta uma pequena variação da capacidade específica de descarga no decorrer de 30 ciclos de carga e descarga, como mostra a **Fig 4.29**. Entre o 1º e 30º ciclos, a queda observada no valor de C^* foi de ~13 %, o que indica uma considerável estabilidade eletroquímica, levando-se em conta todos os problemas atribuídos ao LiMn_2O_4 , já comentados no **ítem 1.2**. Os valores de C^* entre 64 e 72 mA h g^{-1} , obtidos para o referido eletródo são muito bons, considerando-se que a descarga foi realizada em condições drásticas de corrente ($C/0,5 = 80 \mu\text{A}$). Tomando-se o valor de $3,5 \text{ V}$ para E_{cel} (vide **Fig. 4.25**), os valores de C^* da **Fig. 4.29**, e a **eq. 4.12**, os valores estimatidos de E^* ficaram entre $0,22$ e $0,25 \text{ W h g}^{-1}$.

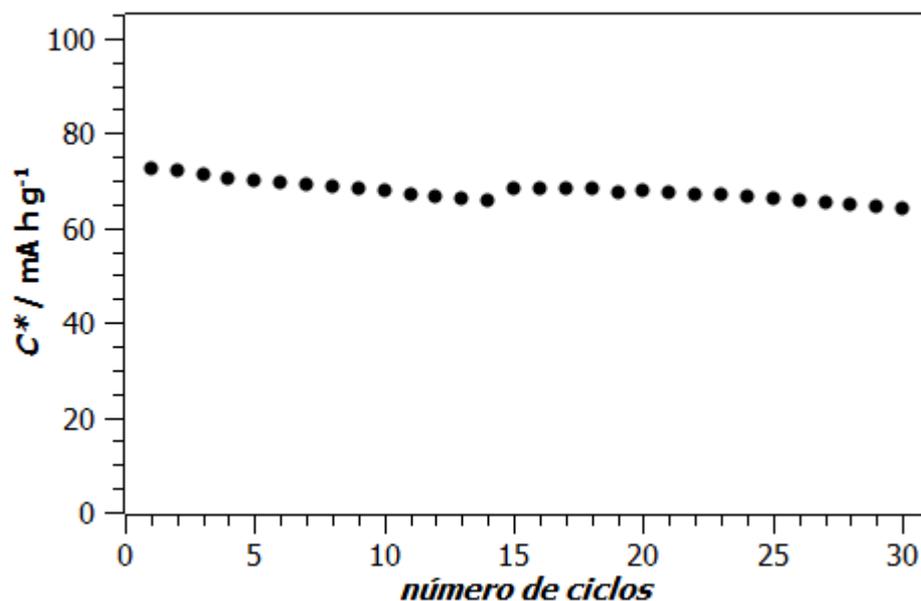


FIGURA 4.29 – Variação da capacidade específica no decorrer dos ciclos de carga e descarga, obtida para o LiMn_2O_4 sintetizado a 4 min por irradiação de microondas, a uma taxa de descarga de $C/0,5$ ($80 \mu\text{A}$) contra um eletrodo grafite.

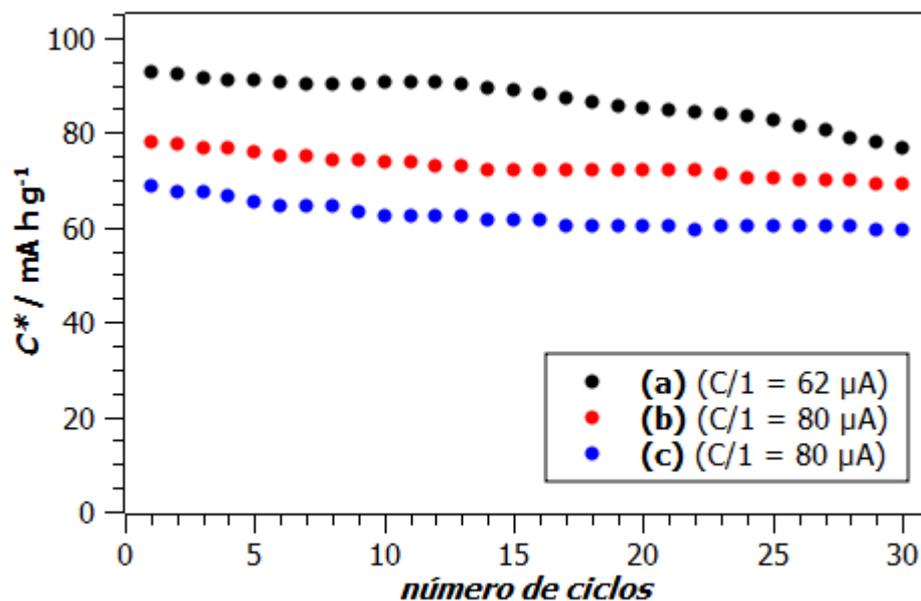


FIGURA 4.30 – Variação da capacidade específica no decorrer dos ciclos de carga e descarga, obtida para o LiMn_2O_4 , sintetizado a (a) 3 min, (b) 4 min e (c) 5 min por irradiação de microondas, usando contra-eletrodo e eletrodo de referência de lítio metálico.

A mesma análise de estabilidade foi feita para material testado contra eletrodos de lítio metálico. Nesta análise foram usados os materiais sintetizados a 3, 4 e 5 min de aquecimento por microondas, cujas variações de C^* no decorrer de alguns ciclos de carga e descarga são apresentadas na **Fig. 4.30**. Todos os materiais apresentaram considerável estabilidade eletroquímica durante os 30 ciclos de carga e descarga, pois a variação nos valores de C^* entre o 1º e 30º ciclos foi mantida entre 12% e 17%. Esta queda nos valores de C^* com a ciclagem é uma característica comum do LiMn_2O_4 e está relacionada com os fenômenos discutidos no **item 1.2**. Destes fenômenos, os de maiores influências são a perda de cristalinidade do óxido e a dissolução de manganês na solução eletrolítica.

Mesmo apresentando estabilidade eletroquímica semelhante, a diferença no fornecimento de carga entre os espinélios obtidos em diferentes condições é visualmente evidente, sendo que os valores de C^* aumentam com a diminuição dos tempos de síntese. Para o material sintetizado a 3 min obteve-se os maiores valores (77 – 93 mA h g^{-1}), valores intermediários foram obtidos para o espinélio sintetizado a 4 min (69 – 78 mA h g^{-1}) e para o tempo de 5 min foram obtidos os menores valores (59 – 69 mA h g^{-1}). A diferença nos valores de C^* para os diferentes tempos de síntese provavelmente está relacionada com o aumento no tamanho de partícula e com o processo de sinterização, pois ambos os fenômenos ocorrem e se intensificam com o aumento do tempo de exposição às microondas (vide **item 4.4**). Tanto o aumento de partícula como a sinterização promovem uma diminuição da área superficial, fator que afeta o acesso a sítios eletroquimicamente ativos e, por consequência, ocasiona a diminuição do fornecimento de carga do espinélio.

5 – CONCLUSÕES

O método eletrolítico usado na produção de MnO_2 , usado como reagente precursor na síntese do espinélio de manganês e lítio, permitiu a produção de partículas de morfologia globular e escala nanométrica (30 – 50 nm), que fornecem uma elevada área superficial de reação. A análise por DRX mostrou a predominância da fase $\epsilon\text{-MnO}_2$ obtida com baixa cristalinidade, o que indica elevada desordem estrutural. Tanto a elevada área superficial quanto a desordem estrutural são fatores que influenciam de maneira positiva a reação de interdifusão de íons lítio, processo pelo qual o LiMn_2O_4 é formado. Além disso, segundo trabalhos presentes na literatura científica, a fase $\epsilon\text{-MnO}_2$ é uma das mais fáceis de serem convertidas à fase espinélio.

As análises de DRX confirmam que o espinélio de manganês e lítio foi sintetizado em apenas 3 min de reação assistida por microondas, o que corresponde a uma economia energética bastante significativa (~90 %) quando se compara com o método tradicional de síntese. Além disso, resultados de DRX, juntamente com simples medidas de perda de massa, foram utilizados para acompanhar a evolução da síntese do LiMn_2O_4 com o tempo. Com as informações obtidas destas análises, foi possível propor a formação de um composto intermediário (Mn_2O_3), bem como as possíveis reações envolvidas na síntese do espinélio.

A morfologia, bem como a distribuição de tamanho de partículas para o material sintetizado em microondas, foram analisadas por MEV. Para o material sintetizado a 3 min, as partículas apresentam morfologia prismática e com tamanho médio de ~1,0 μm . Já para os materiais produzidos a tempos maiores (4 e 5 min), as microondas promovem o aparecimento de áreas com morfologia globular e um aumento na distribuição de tamanho médio de partícula (2,0 – 4,5 μm) devido à ocorrência do fenômeno de sinterização.

A estimativa de condutividade para a mistura produzida com o LiMn_2O_4 mostra que a presença do negro de acetileno confere a mistura condutividade elétrica referente a de um semicondutor ($\sigma = 1,6 \cdot 10^{-1} \text{ S m}^{-1}$), que é adequada para sua utilização como catodo em bateria de íons lítio por não limitar os processos de inserção e extração de íons lítio.

O perfil voltamétrico obtido para os materiais sintetizados por microondas apresentam todos os picos característicos para o LiMn_2O_4 . Além disso,

as análises voltamétricas indicam que a intercalação e a deintercalação de íons lítio ocorrem em diferentes sítios da matriz do material, levando a inserção de até 2 íons Li^+ por fórmula unitária.

Os testes de carga e descarga mostram que o processo de inserção de íons lítio no espinélio é fortemente dependente da corrente elétrica empregada durante a descarga. Os valores de capacidade específica obtidos no primeiro ciclo diminuem de 112 a 94 mA h g^{-1} quando a taxa de descarga varia de C/4 a C/1. Os materiais produzidos a diferentes tempos de aquecimento apresentaram boa estabilidade eletroquímica, característica refletida pela pequena diminuição da capacidade específica (12 - 17 %) no decorrer de 30 ciclos de carga e descarga. O material produzido a 3 min de irradiação de microondas apresentou os maiores valores de capacidade específica (77 – 93 mA h g^{-1}), provavelmente devido aos menores tamanhos de partícula e à ausência do fenômeno de sinterização neste material.

Além de apresentar o menor tamanho de partícula e os maiores valores de capacidade específica, o óxido produzido a 3 min apresenta vantagens sobre os demais também do ponto de vista energético, pois o menor tempo de irradiação de microondas corresponde a uma economia energética.

De um modo geral, o LiMn_2O_4 produzido por irradiação de microondas apresenta bons resultados, levando-se em conta todos os problemas relacionados com o espinélio. No entanto, o ponto forte deste trabalho reside no pequeno tempo e na baixa energia utilizada na síntese deste material. Além da possibilidade de reduzir o tempo de síntese do espinélio de ~24 horas para poucos minutos (3 – 5 min), a metodologia de síntese assistida por microondas empregada abre novos caminhos também para a produção de espinélios dopados por diferentes cátions ou ânions. Sabe-se que o processo de dopagem melhora muito a estabilidade eletroquímica do LiMn_2O_4 , e a possibilidade de redução no tempo de produção do espinélio dopado pode representar um avanço tecnológico e econômico na produção de materiais com aplicação em baterias.

6 – REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AMARAL, F. A. “Obtenção, caracterização e avaliação eletroquímica de espinélio de lítio e manganês dopados ou não com íons cobalto, cromo e gálio”. São Carlos, Programa de Pós-Graduação em Química – UFSCar, 2001. Dissertação de Mestrado, 84 pp.

AMARAL, F. A.; BOCCHI, N.; BROCCENSCHI, R. F.; BIAGGIO, S. R.; & ROCHA-FILHO, R. C. “Structural and electrochemical properties of the doped spinels $\text{Li}_{1.05}\text{M}_{0.02}\text{Mn}_{1.98}\text{O}_{3.98}\text{N}_{0.02}$ ($\text{M} = \text{Ga}^{3+}$, Al^{3+} , or Co^{3+} ; $\text{N} = \text{S}^{2-}$ or F^-) for use as cathode material in lithium batteries”. *J. Power Sources*, **195**: 3293, 2010.

ARUMUGAM, G. & KALAINAN, G. P. “Synthesis and electrochemical characterizations of Nano- SiO_2 -coated LiMn_2O_4 cathode materials for rechargeable lithium batteries”. *J. Electroanal. Chem.*, **624**: 197, 2008.

BALAJI, S.; MUTHARASU, D; SUBRAMANIAN, N. S.; & RAMANATHAN, K. “A review on microwave synthesis of electrode materials for lithium-ion batteries”. *Ionics*, **15**: 765, 2009.

BAO, S. J.; LIANG, Y.Y. & LI, H. L. “Prospects of microwave processing. An overview”. *Mater. Lett.*, **59**: 3761, 2005.

BHAT, M.H.; CHAKRAVARTHY, B.P.; RAMAKRISHNAN, P.A; LEVASSEUR, A. & RAO, K.J. “Microwave synthesis of electrode materials for lithium batteries”. *Bull. Mater. Sci.* **23**: 461, 2000.

BOCCHI, N.; FERRACIN, L. C. & BIAGGIO, S. R. “Pilhas e Baterias: Funcionamento e Impacto Ambiental”. *Quim. Nova na Escola*, **1**: 3, 2000.

BROCCENSCHI, R. F. “Compósitos de polipirrol e $\text{Li}_{1.05}\text{Mn}_2\text{O}_4$: Preparação por *dip coating* ou *casting* e caracterização eletroquímica”. São Carlos, Programa de Pós-Graduação em Química – UFSCar, 2001. Dissertação de Mestrado, 100 p.

CUI, T.; HUA, N.; HAN, Y. & KANG, X. "Preparation and electrochemical properties of LiMn_2O_4 by a rheological-phase-assisted microwave synthesis method". *Inorg. Mater*, **44**: 542, 2008.

CULLITY, B. D. *Elements of X-ray diffraction*. Reading, Massachusetts, Addison Wesley Publishing Company, 1967, p. 301.

DAS, S.; MUKHOPADHYAY, A. K.; DATTA, S. & BASU, D. "Preparation and electrochemical properties of LiMn_2O_4 by a rheological-phase-assisted microwave synthesis method". *Bull. Mater. Sci*, **32**: 1, 2009.

ELUMALAI, P.; VASAN, H. N. & MUNICHANDRAIAH, N. "Microwave synthesis and electrochemical properties of $\text{LiCo}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_2$ (M = Al and Mg) cathodes for Li-ion rechargeable batteries". *J. Power Sources*, **125**: 77, 2004.

FENG, C.; LI, H.; ZHANG, P.; GUO, Z. & LIU, H. "Synthesis and modification of non-stoichiometric spinel ($\text{Li}_{1.02}\text{Mn}_{1.90}\text{Y}_{0.02}\text{O}_{4-y}\text{F}_{0.08}$) for lithium-ion batteries". *Mater. Chem. Phys.*, **119**: 82, 2010.

FERRACIN, L. C.; AMARAL, F. A. & BOCCHI, N. "Characterization and electrochemical performance of the spinel LiMn_2O_4 prepared from $\epsilon\text{-MnO}_2$ ". *Solid State Ionics*, **130**: 215, 2000.

FU, Y.-P.; LIN, C.-H.; SU, Y.-H.; JEAN, J.-H. & WU, S.-H. "Electrochemical properties of LiMn_2O_4 synthesized by the microwave-induced combustion method". *Ceram. Int.*, **30**: 1953, 2004.

GOODENOUGH, J. B. & KIM, Y. "Challenges for Rechargeable Li Batteries". *Chem. Mater*, **22**: 587, 2010.

GUINEBRETIERE, R. *X-ray Diffraction by Polycrystalline Materials*. London, ISTE, 2007, p. 140.

GUO, X. F.; ZHAN, H. & ZHOU, Y. H. "Rapid synthesis of LiFePO_4/C composite by microwave method". *Solid State Ionics*, **180**: 386, 2009.

HAMANN, C. H.; HAMNETT, A. & VIELSTICH, W. *Electrochemistry*. 2^a ed. Weinheim, WILEY-VCH Verlag GmbH & Co.KGaA., 2007, p. 440.

HA, H. W.; YUN, N. J. & KIM, K. "Improvement of electrochemical stability of LiMn_2O_4 by CeO_2 coating for lithium-ion batteries". *Electrochim. Acta*, **52**: 3236, 2007.

HE, B. L.; ZHOU, W. J.; BAO, S. J.; LIANG, Y. Y. & LI, H. L. "Preparation and electrochemical properties of LiMn_2O_4 by the microwave-assisted rheological phase method". *Electrochim. Acta*, **52**: 3286, 2007.

HE, X.; LI, J.; CAI, Y.; JIANG, C. & WAN, C. "Preparation of spherical spinel LiMn_2O_4 cathode material for Li-ion batteries". *Mater. Chem. Phys.*, **95**: 105, 2006.

HE, X. M.; LI, J. J.; CAI, Y.; WANG, Y.; YING, Y.; JIANG, C. & WAN, C. "Preparation of spherical spinel LiMn_2O_4 cathode material for lithium ion batteries". *J. Solid State Electrochem.*, **9**: 438, 2005.

HELAN, M.; BERCHMANS, L. J.; JOSE, T. P.; VISUVASAM, A. & ANGAPPAN, S. "Molten salt synthesis of LiMn_2O_4 using chloride-carbonate melt". *Mater. Chem. Phys.*, **124**: 439, 2010.

HIGUCHI, M.; KATAYAMA, K.; AZUMA, Y.; YUKAWA, M. & SUHARA, M. "Synthesis of LiFePO_4 cathodes material by microwave processing". *J. Power Sources*, **119**: 258, 2003.

HOLLAND, T. J. B.; & REDFERN, S. A. T. "Unit cell refinement from powder diffraction data: The use of regression diagnostics". *Mineral. Mag.*, **61**: 65, 1997.

HU, X. H.; AI, X. P.; YANG, H. X. & LI, S. X. "A study of LiMn_2O_4 synthesized from Li_2CO_3 and MnCO_3 ". *J. Power Sources*, **74**: 240, 1998.

HUANG, H.; CHEN, R. C.; PEREGO, R.C.; KELDER, E.M.; CHEN, L.; SCHOONMAN, J.; WEYDANZ, W.J. & NIELSEN, D.W. "Electrochemical characterization of commercial lithium manganese oxide powders". *Solid State Ionics*, **127**: 31, 2000.

HUANG, Y.; JIANG, R. C.; BAO, S. J.; CAO, Y. & JIA, D. "LiMn₂O_{4-y}Br_y Nanoparticles Synthesized by a Room Temperature Solid-State Coordination Method". *Nanoscale Res. Lett.*, **4**: 353, 2009.

KE, D.; RONG, H. G.; DONG, P. Z. & Lu, Q. "Synthesis of spinel LiMn₂O₄ with manganese carbonate prepared by micro-emulsion method". *Electrochim. Acta*, **55**: 1733, 2010.

KOSOVA, N. V.; ASANOV, N. F.; DEVYATKINA, E. T. & AVVAKUMOV, E. G. "State of Manganese Atoms during the Mechanochemical Synthesis of LiMn₂O₄". *J. Solid State Chem.*, **146**: 199, 1999.

KOSOVA, N. V.; UVAROV, I. P.; DEVYATKINA, E. T. & AVVAKUMOV, E. G. "Mechanochemical synthesis of LiMn₂O₄ cathode material for lithium batteries". *J. Solid State Ionics*, **135**: 107, 2000

KRISHINAKUMAR, T.; PINNA, N.; KUMARI, K. P.; PERUMAL, K. & JAYAPRAKASH, R. "Microwave-assisted synthesis and characterization of tin oxide nanoparticles". *Mater. Lett.*, **62**: 3437, 2008.

KRISHINAKUMAR, T.; JAYAPRAKASH, R.; PINNA, N.; SINGH, V. N.; MEHTA, B. R. & PHANI, A. R. "Microwave-assisted synthesis and characterization of flower shaped zinc oxide nanostructures". *Mater. Lett.*, **63**: 242, 2009a.

KRISHINAKUMAR, T.; JAYAPRAKASH, R.; PARTHIBAVARMAN, M.; PHANI, A. R.; SINGH, V.N. & MEHTA, B.R. "Microwave-assisted synthesis and investigation of SnO₂ nanoparticles". *Mater. Lett.*, **63**: 896, 2009b.

LEE, K. S.; MYUNG, S. T.; PRAKASH, J.; YASHIRO, H. & SUN, Y. K. "Optimization of microwave synthesis of $\text{Li}[\text{Ni}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.4}]\text{O}_2$ as a positive electrode material for lithium batteries". *Electrochim. Acta*, **53**: 3065, 2008.

LEVI, E.; LEVI, M. D.; SALITRA, G.; AURBACH, D.; OESTEN, R. HEIDER, U. & HEIDER, L. "In situ XRD study of Li deintercalation from two different types of LiMn_2O_4 spinel". *Solid State Ionics*, **126**: 109, 1999.

LI, W.; YING, J.; WAN, C.; JIANG, C.; GAO, J. & TANG, C. "Preparation and characterization of LiFePO_4 from $\text{NH}_4\text{FePO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ under different microwave heating conditions". *J Solid State Electrochem*, **11**: 799, 2007.

LINDEN, D. & REDDY, T. B. *Handbook of batteries*. 3rd ed. New York, McGraw-Hill, 2002. cap. 22.

LIU, H.; HU, C.; ZHU, X.; HAO, H.; LUO, J.; ZHOU, J. & OUYANG, S. "Solid chemical reaction in microwave and millimeter-wave fields for the synthesis of LiMn_2O_4 compound". *Mater. Chem. Phys.*, **88**: 290, 2004.

LIU, Z.; YU, A. & LEE, J.Y. "Cycle life improvement of LiMn_2O_4 cathode in rechargeable lithium batteries". *J. Power Sources*, **74**: 228, 1998.

LU, C. H. & LIN, S. W. "Emulsion-derived lithium manganese oxide powder for positive electrodes in lithium-ion batteries". *J. Power Sources*, **93**: 14, 2001.

MANTHIRAM, A. "Materials aspects: an overview" IN: *Lithium Batteries Science and Technology*. NAZRI, G. A. D. & PISTOIA, G.(Eds.). 3rd ed. New York, Springer, 2002. p. 3-41.

MASASHI, H.; KATAYAMA, K.; AZUMA, Y., YUKAWA, M. & SUHARA, M. "Synthesis of LiFePO_4 cathode material by microwave processing". *J. Power Sources*, **119**: 258, 2003.

MATEYSHINA, Y. G.; LAFONT, U.; UVAROV, N. F. & KELDER, E. M. "Physical and electrochemical properties of iron-doped lithium–manganese-spinels prepared by different methods". *Solid State Ionics*, **179**: 192, 2008.

Microwave processing of materials. Committee on microwave processing of materials. Washington, National Academy Press, 1994. cap. 2.

NAKAMURA, T. & KAJIYAMA, A. "Synthesis of Li–Mn spinel oxide using Mn_2O_3 particles". *Solid State Ionics*, **124**: 45, 1999.

NAKAYAMA, M., WATANABE, K., IKUTA, H., UCHIMOTO, Y. & WAKIHARA, M. "Grain size control of $LiMn_2O_4$ cathode material using microwave synthesis method". *Solid State Ionics*, **124**: 35, 2003.

PHURUANGRAT, A.; THONGTEM, T. & THONGTEM, S. "Microwave-assisted synthesis of ZnO nanostructure flowers". *Mater. Lett.*, **63**: 1224, 2009.

PISTOIA, G.; ANTONINI, A.; ZANE, D. & PASQUALI, M. "Synthesis of Mn spinels from different polymorphs of MnO_2 ". *J. Power Sources*, **56**: 37, 1995.

PREISLER, E. "Growth of electrodeposited manganese dioxide from a suspension bath". *J. Appl. Electrochem.*, **19**: 540, 1989.

RAGUPATHY, P., VASAN, H. N & MUNICHANDRAIAH, N. "Microwave driven hydrothermal synthesis of $LiMn_2O_4$ nanoparticles as cathode material for Li-ion batteries". *Mater. Chem. Phys.*, **120**: 870, 2010.

RAJA, M. W., MAHANTY, S. & BASU, R. N. "Multi-faceted highly crystalline $LiMn_2O_4$ and $LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O_4$ cathodes synthesized by a novel carbon exo-templating method". *Solid States Ionics*, **180**: 1261, 2009.

SCROSATI, B. "Recent advances in lithium ion battery materials". *Electrochim. Acta*, **45**: 2461, 1999.

SINHA, N. N. & MUNICHANDRAIAH, N. "Synthesis and characterization of submicron size particles of LiMn_2O_4 by microemulsion route". *J. Solid State Electrochem.*, **12**: 1619, 2008.

SOIRON, S.; ROUGIER, A.; AYMARD, L & TARASCOM, J. M. "Mechanochemical synthesis of Li-Mn-O spinels positive electrode for lithium batteries". *J. Power Sources*, **97**: 402, 2001.

SONG, G. M., XU, Z. M., WANG, Y. J. & ZHOU, Y. "Synthesis and electrochemical characterization of $\text{LiMn}_{2-x}\text{Al}_x\text{O}_4$ powders prepared by mechanical alloying and rotary heating". *Electrochem. Comm.*, **5**: 907, 2003.

TARASCON, J. M.; COOWAR, F.; AMATUCI, G.; SHOKOOHI, F. K. & GUYOMARD, D. G. "Hunting for Better Li-Based Electrode Materials via Low Temperature Inorganic Synthesis". *Chem. Mater.*, **22**: 724, 2010.

TARASCON, J. M.; RECHAM, N.; ARMAND, M.; CHOTARD, J. N.; BARPANDA, P.; WALKER, W. & DUPONT, L. "The $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_2\text{O}_4/\text{C}$ system materials and electrochemical aspects". *J. Power Sources*, **54**: 103, 1995.

WHITFIELD, P. & S.; DAVIDSON, I. J. Microwave Synthesis of $\text{Li}_{1.025}\text{Mn}_{1.975}\text{O}_4$ and $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{2-x}\text{O}_{4-y}\text{F}_y$ ($x = 0.05, 0.15$; $y = 0.05, 0.1$). *J. Electrochem. Soc.*, **147**: 4476, 2000.

XIA, Y.; KUMADA, N. & YOSHIO, M. "Enhancing the elevated temperature performance of Li/ LiMn_2O_4 cells by reducing LiMn_2O_4 surface area". *J. Power Sources*, **90**: 135, 2000.

XIA, A. & YOSHIO, M. "Spinel cathode materials for lithium-ion batteries" IN: *Lithium Batteries Science and Technology*. NAZRI, G. A. D. & PISTOIA, G.(Eds.). 3rd ed. New York, Springer, 2002. p. 362-380.

YAN, H.; HUANG, X.; LU, Z., HUANG, H.; XUE, R. & CHEN, L. "Microwave synthesis of LiCoO_2 cathode materials". *J. Power Sources*, **68**: 530, 1997.

YAN, H.; HUANG, X.; & CHEN, L. "Microwave synthesis of LiMn_2O_4 cathode materials". *J. Power Sources*, **81**: 647, 1999.

YIN, H. M. "Regularity of weak solution to Maxwell's equations and applications to microwave heating". *J. Differential Equations*, **200**: 137, 2004.

ZAHEENA C. N.; NITHYA, C.; THIRUNAKARAN, R.; SIVASHANMUGAM, A. & GOPUKUMAR, S. "Microwave assisted synthesis and electrochemical behaviour of $\text{LiMg}_{0.1}\text{Co}_{0.9}\text{O}_2$ for lithium rechargeable batteries". *Electrochim. Acta*, **54**: 2877, 2009.