

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

**“Desenvolvimento de uma nova rota de síntese hidrotermal  
assistida por micro-ondas para a obtenção de  
nanopartículas de espinélios de manganês e lítio dopados  
com alumínio para aplicação em baterias de íons lítio”**

**Juliana Bruneli Falqueto\***

Dissertação apresentada como parte  
dos requisitos para obtenção do título  
de MESTRA EM QUÍMICA, área de  
concentração: FÍSICO-QUÍMICA

**Orientador: Nerilso Bocchi**

**\* bolsista CNPq**

**São Carlos - SP  
2017**





UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS

Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia  
Programa de Pós-Graduação em Química

---

**Folha de Aprovação**

---

Assinaturas dos membros da comissão examinadora que avaliou e aprovou a Defesa de Dissertação de Mestrado da candidata Juliana Bruneli Faqueto, realizada em 01/03/2018:

---

Prof. Dr. Nerilso Bocchi  
UFSCar

---

Prof. Dr. Fábio Augusto do Amaral  
UFU

---

Profa. Dra. Ivani Aparecida Carlos  
UFSCar

*Deus não dá um fardo maior do que você pode carregar*

## DEDICATÓRIA

*Dedico e agradeço, primeiramente a Deus (o que seria de mim sem a fé que tenho Nele?)*

*Dedico esse estudo às pessoas mais importantes de minha vida que sempre estiveram ao meu lado me dando apoio, sabedoria, força, amor, alegria e esperança para continuar esse caminho. Dedico a vocês: Maria Cecília e Jair Pedro (meus amados pais) e Paulinha (minha querida irmã).*

## AGRADECIMENTOS

“Cada pessoa que passa em nossa vida é única. Sempre deixa um pouco de si e leva um pouco de nós. Há os que levaram muito, mas não há os que não deixaram nada. Portanto, sou uma pessoa privilegiada, pois tenho muito a agradecer”.

Agradeço de maneira especial ao meu orientador Prof. Dr. Nerilso Bocchi pela orientação, oportunidade, paciência e pela confiança desde o primeiro momento.

Ao Prof. Dr. José Mario de Aquino pelas conversas, discussões, ensinamentos e críticas ao longo desses dois anos de aprendizagem.

Agradeço à Profa. Dra. Sonia Regina Biaggio e ao Prof. Dr. Romeu Cardoso Rocha-Filho por terem me recebido no Laboratório de Pesquisas em Eletroquímica (LaPE) e pela prontidão e disponibilidade em discussões de química.

Agradeço a todos os colegas do LaPE diante de todo apoio e principalmente por compartilharmos momentos de trabalho, descontração, companheirismo e conversas.

Agradeço também aos meus colegas do GEP pelas longas e produtivas conversas sobre química e pelos cafés.

A todo corpo técnico e administrativo do Departamento de Química da Universidade Federal de São Carlos-UFSCar.

Em particular agradeço ao vidreiro mais habilidoso que já conheci Senhor Ademir Sertori. Obrigada pela prontidão desde o primeiro momento e pelas conversas no café do DQ. Em especial agradeço também a prestativa Dra. Lucimar Lopes Fialho do grupo GAIA pela ajuda nas análises de ICP-AES, ao Dr. Bruno Lima pelas análises e discussões de microscopia e ao Dr. Murilo Gromboni pela ajuda com a ponteira ultrassônica e discussões sobre o trabalho.

A todos aqueles que me ajudaram na realização desse trabalho e não mencionei aqui.

Agradeço ao CNPq o apoio financeiro.

## LISTA DE TABELAS

TABELA 1.1 - Valores de capacidade específica teórica e experimental e diferença de potencial média dos principais compostos de intercalação para eletrodo positivo (NITTA et al., 2015). .....	11
TABELA 3.1 - Valores de concentração em ppm dos padrões adicionados na curva de calibração multielementar.....	36
TABELA 4.1 - Valores dos ângulos $2\theta$ , tamanho médio de cristalito, $D$ e parâmetro de rede, $a$ para os espinélios não dopado e dopados com alumínio obtidos em diferentes rotas de síntese.....	43
TABELA 4.2 - Resultados quantitativos obtidos nas análises dos elementos Al, K, Li e Mn feitas por ICP-AES de amostras de espinélio não dopado e dopados com alumínio em diferentes rotas.....	47
TABELA 4.3 - Valores dos ângulos $2\theta$ , tamanho médio de cristalito $D$ e parâmetro de rede $a$ para os espinélios não dopado e dopados com alumínio obtidos variando a proporção de dopante. ....	56
TABELA 4.4 - Posição $2\theta$ e largura a meia altura, $\beta$ para o pico do plano (400) e razão das intensidades dos picos dos planos (311) e (400) extraídos dos difratogramas de raios X da FIGURA 4.8.....	57
TABELA 4.5 - Resultados quantitativos obtidos nas análises dos elementos Al, K, Li e Mn feitas por ICP-AES de amostras de espinélio não dopado e dopados variando a proporção de alumínio.....	58
TABELA 4.6 - Fórmula estequiométrica dos espinélios não dopado e dopados com diferentes proporções de alumínio .....	60
TABELA 4.7 - Valores de porcentagem atômica obtidos por EDX para os espinélios não dopado e dopados variando a proporção de alumínio. ....	61
TABELA 4.8 - Comparação dos valores de capacidade específica obtidos para eletrodos de espinélios não dopados e dopados em diferentes trabalhos. ....	74

## LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1.1 - Breve histórico da evolução das baterias (Fonte: A autora). .....	2
FIGURA 1.2 - Comparação entre a energia específica e a densidade de energia para diferentes sistemas secundários de armazenamento de energia (adaptado de MANTHIRAM, 2009). .....	3
FIGURA 1.3 - Demanda por baterias de íons lítio em duas décadas (adaptado de YOSHINO, 2012).....	4
FIGURA 1.4 - Componentes das baterias de íons lítio (Fonte: A autora).....	6
FIGURA 1.5 - Representação esquemática do funcionamento das baterias de íons lítio (Fonte: A autora). .....	7
FIGURA 1.6 - Intervalo de potencial elétrico vs. $\text{Li/Li}^+$ de alguns compostos de intercalação de lítio (Adaptado de MANTHIRAM, 2009). .....	9
FIGURA 1.7 - Estruturas cristalinas do tipo: (A) lamelar, (B) espinélio e (C) olivina dos principais materiais de eletrodo positivo de baterias de íons lítio (Adaptado de CHEN et al., 2016). .....	11
FIGURA 1.8 - Estrutura do óxido de lítio e manganês tipo espinélio e seus túneis tridimensionais (Adaptado de FENG et al., 1999). .....	12
FIGURA 1.9 - (a) Perfil de descarregamento típico do espinélio de lítio e manganês. (b) Esquema representativo do efeito Jahn-Teller que ocorre em íons $\text{Mn}^{3+}$ (Adaptado de LIU et al., 2016).....	14
FIGURA 1.10 - Perfis da temperatura após 1 min de aquecimento em banho de óleo (esquerda) e irradiado por micro-ondas (direita) (Adaptado de SCHANCHE et al., 2003). .....	17
FIGURA 1.11 - Principais mecanismos de aquecimento por irradiação de micro-ondas: (a) polarização por dipolo; (b) condução iônica (Adaptado de BILECKA e NIEDERBERGER, 2010). .....	18
FIGURA 1.1.12 - Prós e contras da utilização do método de síntese hidrotermal/solvotermal assistida por micro-ondas (Fonte: A autora). .....	19

FIGURA 1.13 - Variação dos valores de capacidade específica em função do número de ciclos à taxa C/3 e variação de potencial entre 3,0 e 4,4 V vs. Li/Li <sup>+</sup> obtidos para (D) Li <sub>0,94</sub> Al <sub>0,1</sub> Mn <sub>1,9</sub> O <sub>4-x</sub> F <sub>x</sub> (0 < x < 0,1), (C) LiMn <sub>2</sub> O <sub>4</sub> e (E) Li <sub>0,94</sub> Al <sub>0,1</sub> Mn <sub>1,9</sub> O <sub>4</sub> (Adaptado de LIANG et al., 2006).....	21
FIGURA 1.14 - Variação dos valores de capacidade específica em função do número de ciclos à taxa C/1 obtidos para diferentes espinélios dopados (Adaptado de AMARAL et al., 2010).....	22
FIGURA 1.15 - Variação dos valores de capacidade específica em função do número de ciclos à taxa 7C obtidos para espinélio não dopado e dopado com alumínio calcinados à 800 °C em diferentes tempos (Adaptado de YUAN et al., 2010).....	23
FIGURA 1.16 - Variação de capacidade específica em função do número de ciclos à taxa C/1 e massa do material ativo no eletrodo de 0,06 mg obtido para o espinélio não dopado (Extraído de SILVA, 2014).....	24
FIGURA 3.1 - Fotos do (A) reator de micro-ondas modelo Monowave 300 da Anton Paar e (B) frasco de reação de boro-silicato, tampa de encaixe e septo de silicone revestido com Teflon®. ....	27
FIGURA 3.2 - Fotos do reator utilizado no tratamento térmico (Fonte: A autora).....	28
FIGURA 3.3 - Fluxograma do processo de síntese do espinélio não dopado. (Fonte: A autora).....	28
FIGURA 3.4 - Fluxograma da síntese de espinélios dopados com alumínio variando a rota de dopagem. (Fonte: A autora). ....	31
FIGURA 3.5 - Fluxograma da síntese dos espinélios dopados variando a proporção de alumínio. (Fonte: A autora).....	32
FIGURA 3.6 - Procedimento de preparação das amostras dos espinélios não dopado e dopados para análise por ICP-AES (Fonte: A autora).....	35
FIGURA 3.7 - Foto ilustrativa da célula eletroquímica utilizada nos testes de carregamento e descarregamento dos espinélios não dopado e dopados; (1) hastes de aço, utilizadas como contatos; (2) tampa de Teflon®; (3) eletrodo de trabalho contendo o material eletroativo; (4) contra eletrodo e eletrodo de referência de Li metálico; (5) recipiente de vidro (capacidade de 50 mL) contendo o eletrólito LiClO <sub>4</sub> 1 mol L <sup>-1</sup> em EC/DMC 2:1 (V/V) (Fonte: A autora).....	38

FIGURA 4.1 - Perfis representativos de temperatura, pressão e potência em função do tempo para a síntese do espinélio.....	41
FIGURA 4.2 - Difractogramas de raios X obtidos a $1^\circ \text{ min}^{-1}$ para os espinélios não dopado e dopados com alumínio por diferentes rotas de dopagem.....	42
FIGURA 4.3 - Micrografias de MEV para os espinélios (A) não dopado e dopados obtidos por diferentes rotas: (B) $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ dopado sem TI, (C) $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ dopado TI sem Al e (D) $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ dopado TI com Al. ....	44
FIGURA 4.4 - Representação esquemática de como aglomerados podem diminuir a capacidade do material. ....	45
FIGURA 4.5 - Espectros de energia dispersiva de raios X obtidos para os espinélios não dopado e dopados com alumínio. ....	46
FIGURA 4.6 - Perfis voltamétricos ( $2^\circ$ ciclo) obtidos à $0,1 \text{ mV s}^{-1}$ para os eletrodos de espinélios não dopado e dopados, realizados em em solução de $\text{LiClO}_4$ $1 \text{ mol L}^{-1}$ em EC:DMC 2:1 ( $V/V$ ). O eixo das ordenadas corresponde à densidade de carga específica, dada pela razão entre a corrente elétrica ( $I$ ) e a massa de material eletroativo ( $\sim 0,35 \text{ mg}$ ). ....	49
FIGURA 4.7 - Perfis cronopotenciométricos de carregamento e descarregamento ( $1^\circ$ ciclo) obtidos à uma taxa de carregamento e descarregamento igual de C/10 para espinélios não dopado e dopados com alumínio. Cada eletrodo contém aproximadamente $0,35 \text{ mg}$ de material ativo.....	51
FIGURA 4.8 - Difractogramas de raios X obtidos a $1^\circ \text{ min}^{-1}$ para os espinélios não dopado e dopados com alumínio variando a proporção de dopante.....	55
FIGURA 4.9 - Micrografias de MEV e mapeamento do elemento alumínio para os espinélios dopados com diferentes proporções de alumínio. ....	62
FIGURA 4.10 - Micrografias de MEV e mapeamento do elemento potássio obtidos por EDX para os espinélios dopados com diferentes proporções de alumínio. ....	63
FIGURA 4.11 - Micrografias de MEV e distribuição de tamanho médio de partículas para os espinélios (A) não dopado e dopados com diferentes proporções de alumínio (B) mais Al, (C) intermediário Al e (D) menos Al. ....	65

- FIGURA 4.12 - Micrografias de MEV em detalhes dos espinélios (A e B) não dopado, (C e D) dopado com maior proporção de Al, (E e F) dopado com proporção intermediária de Al e (G e H) dopado com menor proporção de Al.....66
- FIGURA 4.13 - Perfis voltamétricos (2º ciclo) obtidos a  $0,1 \text{ mV s}^{-1}$  para os eletrodos de espinélios dopados com diferentes proporções de alumínio em solução de  $\text{LiClO}_4$   $1 \text{ mol L}^{-1}$  em EC:DMC 2:1 ( $v/v$ ). .....68
- FIGURA 4.14 - Perfis cronopotenciométricos de carregamento e descarregamento representados por diferentes cores obtidos à uma taxa C/10 para espinélios dopados com diferentes proporções de alumínio. ....70
- FIGURA 4.15 - Valores de capacidade específica em função do número de ciclos obtidos a partir dos dados da FIGURA 4.14 para espinélios não dopado e dopados com diferentes proporções de alumínio. ....71
- FIGURA 4.16 - Micrografias de MEV do (A) compósito do eletrodo após homogeneização com ponteira ultrassônica e antes da polimerização e do (B) negro de acetileno Vulcan XC72 da marca Cabot.....73

## RESUMO

DESENVOLVIMENTO DE UMA NOVA ROTA DE SÍNTESE HIDROTERMAL ASSISTIDA POR MICRO-ONDAS PARA A OBTENÇÃO DE NANOPARTÍCULAS DE ESPINÉLIOS DE MANGANÊS E LÍTIO DOPADOS COM ALUMÍNIO PARA APLICAÇÃO EM BATERIAS DE ÍONS LÍTIO: Espinélios de manganês e lítio não dopados e dopados com alumínio foram obtidos por uma rota de síntese inédita, de baixo consumo de energia, curto período de tempo e baixa temperatura: hidrotérmal assistida por micro-ondas. Espinélio não dopado foi sintetizado conforme metodologia desenvolvida em nosso laboratório a partir de  $\text{KMnO}_4$ ,  $\text{LiOH}$  e acetona. A reação foi conduzida em reator de micro-ondas a  $140\text{ }^\circ\text{C}$  sob agitação constante durante 5 min. Em seguida, foi submetido a um novo tratamento hidrotérmal assistido por micro-ondas, nomeado de troca iônica, em solução de  $\text{LiOH}$   $140\text{ }^\circ\text{C}$  sob agitação constante durante 10 min. Por fim, foi submetido a um tratamento térmico em forno micro-ondas convencional por 4 min. Para obtenção dos espinélios dopados com alumínio foram estudadas diferentes rotas de síntese e proporções de alumínio. Espinélios dopados foram obtidos nas mesmas condições da síntese do espinélio não dopado, adicionando-se  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$  na proporção em mol de 1,000 Mn : 0,075 Al. A influência da etapa de troca iônica sobre a dopagem foi investigada usando-se três rotas diferentes: sem troca iônica e com troca iônica na presença e na ausência de  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ . Todos os materiais apresentaram nos difratogramas de raios X (DRX) picos intensos em concordância unicamente com o padrão cristalográfico JCPDS 35-0782, referente ao  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  de fase cúbica. Picos da fase birnessita de potássio (JCPDS 42-1317) foram detectados apenas no espinélio produzido na rota sem troca iônica. A fase de birnessita de potássio foi observada também por microscopia eletrônica de varredura (MEV). Quantificados por análise de ICP, todos os espinélios dopados apresentaram valores significativos de porcentagem em massa de alumínio, o que confirma a dopagem. Os picos de maior intensidade nos difratogramas referentes à fase do espinélio resultaram em deslocamentos para maiores valores de ângulo  $2\theta$ , indicando a substituição do  $\text{Mn}^{3+}$  por  $\text{Al}^{3+}$  de menor raio iônico. As micrografias de MEV indicaram a predominância de estruturas facetadas com tamanho de partículas nanométrico entre 30 e 50 nm e distribuição homogênea. Por apresentar produto com alta cristalinidade, ausência de segregação de fase, menor teor do dopante e maior capacidade específica inicial, a rota com troca iônica na ausência de  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$  foi

escolhida para se investigar a variação da proporção de alumínio. Com essa rota foram sintetizados outros dois espinélios usando-se proporções em mol de Mn : Al de 1,000 : 0,050 e 1,000 : 0,025. Os DRX confirmaram a ausência de qualquer fase secundária contendo alumínio e/ou potássio e novamente, os picos de maior intensidade apresentaram deslocamentos para maiores ângulos  $2\theta$ , indicando dopagem. As imagens de mapeamento obtidas por EDX indicaram que o elemento alumínio está presente de forma homogênea por toda extensão dos spinélios dopados. Nas voltametrias cíclicas foram observados perfis característicos do espinélio com maiores valores de correntes de picos para espinélios dopados com menores teores de alumínio. O espinélio dopado com menor proporção de alumínio apresentou o mais elevado valor de capacidade específica ( $100 \text{ mA h g}^{-1}$ ) a uma taxa C/10. Por ter sido sintetizado por uma rota inédita com obtenção de uma única fase cristalina e tamanho de  $\sim 40 \text{ nm}$  e distribuição homogênea, esse material se mostrou promissor material para continuidade dos testes eletroquímicos.

## ABSTRACT

DEVELOPMENT OF A NEW MICROWAVE-ASSISTED HYDROTHERMAL SYNTHESIS ROUTE TO OBTAIN NANOPARTICLES OF MANGANESE AND LITHIUM SPINELS DOPED WITH ALUMINUM FOR LITHIUM ION BATTERIES APPLICATION: Spinel of manganese and lithium undoped and doped with aluminum were obtained by an unpublished, energy saving, short time, and low temperature synthesis: microwave-assisted hydrothermal route. Undoped spinel was synthesized according to the methods developed in our laboratory using  $\text{KMnO}_4$ ,  $\text{LiOH}$ , and acetone. The reaction was carried out in a microwave reactor at  $140\text{ }^\circ\text{C}$  under constant magnetic stirring for 5 min. After that, it was submitted to a new microwave-assisted hydrothermal treatment, called ionic exchange, in a  $\text{LiOH}$  solution at  $140\text{ }^\circ\text{C}$  under constant magnetic stirring for 10 min. Finally, it was submitted to a heat treatment on a conventional microwave oven for 4 min. In order to obtain the spinels doped with aluminum, different routes of synthesis and aluminum proportions were studied. Doped spinels were obtained under the same synthesis conditions as the undoped spinel, with the addition of  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$  in the proportion in mol of 1.000 Mn : 0.075 Al. The influence of the ionic exchange on the doping process was investigated using three different routes: without ionic exchange and ionic exchange with or without  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ . All materials exhibited high intensity peaks on X-ray diffractograms (XRD), in accordance solely to the crystallographic pattern JCPDS 35-0782, referring to the  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  of cubic phase. Peaks related to the potassium birnessite phase (JCPDS 42-1317) were detected only in the spinel produced with the method without ionic exchange. The potassium birnessite phase were also detected by scanning electron microscope (SEM). The peaks of higher intensity on the diffractograms referring to the spinel phase resulted in shifts to higher values of the angles  $2\theta$ , indicating the substitution of  $\text{Mn}^{3+}$  by  $\text{Al}^{3+}$  of smaller ionic radius. The SEM micrographs indicated the predominance of faceted structures with nanometric particle size between 30 and 50 nm and homogeneous distribution. Quantified by ICP analyses, all the doped spinels presented significant values of aluminum in mass percentage, which confirms doping. Due to high crystallinity, no phase segregation, lower doping content, and higher initial specific capacity, the route with ionic exchange without  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$  was chosen to investigate the variation on the aluminum proportion. With this method, two other spinels were synthesized using the mol proportion of Mn : Al of 1.000 : 0.050 and 1.000

: 0.025. The XRD confirmed the absence of any secondary phase containing aluminum and/or potassium, and again the peaks of higher intensity showed shifts to higher values of the angles  $2\theta$ , which indicate doping. The mapping images obtained by EDX indicated that the aluminum element is present in the homogeneous way in all extension of the doped spinels. In the cyclic voltammeteries characteristic profiles of the spinel were observed with higher peak currents values for spinels doped with lower contents of aluminum. The doped spinel with lower contents of aluminum showed the highest value of specific capacity ( $100 \text{ mA h g}^{-1}$ ) at a rate C/10. In addition, because it was synthesized by an unpublished method and formation of only one crystalline phase and size of  $\sim 40 \text{ nm}$  with homogeneous distribution, this material was promising for the continuity of the electrochemical tests.

## SUMÁRIO

1	Introdução.....	1
1.1	Baterias .....	1
1.2	Baterias de Íons Lítio.....	5
1.3	Materiais de Eletrodo Positivo .....	10
1.4	Particularidades do Espinélio .....	12
1.5	Estratégias para Melhorar o Desempenho do Espinélio.....	14
1.6	Métodos de Síntese.....	16
1.7	Revisão Bibliográfica .....	20
2	Objetivos.....	25
3	Procedimento Experimental.....	26
3.1	Síntese do Espinélio Não Dopado.....	26
3.2	Estudo de Diferentes Rotas de Dopagem do Espinélio com Alumínio .....	29
3.3	Síntese de Espinélios Dopados Variando a Proporção de Alumínio .....	32
3.4	Caracterizações.....	33
3.4.1	Caracterização Estrutural por Difractometria de Raios X (DRX) .....	33
3.4.2	Caracterização Morfológica por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Química por Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios X (EDX) .....	33
3.4.3	Caracterização Química por Espectroscopia de Emissão Atômica em Plasma Indutivamente Acoplado (ICP-AES) .....	34
3.4.4	Caracterizações Eletroquímicas.....	36
3.4.4.1	Preparação dos Eletrodos de Trabalho .....	36
3.4.4.2	Célula Eletroquímica .....	37
3.4.4.3	Voltametrias Cíclicas (VC) .....	38
3.4.4.4	Testes de Carregamento e Descarregamento .....	39
4	Resultados e Discussão .....	40
4.1	Síntese dos Espinélios Dopados Variando a Rota de Dopagem com Alumínio 40	
4.1.1	Caracterizações Estrutural, Morfológica e Químicas .....	41
4.1.2	Caracterizações Eletroquímicas.....	48
4.1.3	Conclusões Parciais.....	53
4.2	Síntese de Espinélios Dopados Variando a Proporção de Alumínio .....	54
4.2.1	Caracterizações Estrutural, Morfológica e Químicas .....	54
4.2.2	Caracterizações Eletroquímicas.....	67
4.2.3	Conclusões Parciais.....	75

5	Conclusões .....	76
6	Trabalhos Futuros.....	77
7	Referências.....	78
	APÊNDICES .....	82

# 1 Introdução

## 1.1 Baterias

A bateria é uma das mais importantes invenções da humanidade ao longo de toda história. Atualmente, é utilizada quase que exclusivamente como fonte portátil de energia, mas no passado as baterias eram as únicas fontes de eletricidade disponíveis (DOU, 2015). Sem sua concepção, invenções modernas como computadores, veículos elétricos e dispositivos de comunicação não teriam sido possíveis (NITTA et al., 2015).

Antes de Benjamin Franklin descobrir a eletricidade na década de 1740, o conceito de bateria pode ter existido há mais de 2000 anos. Em 1936, um grupo de arqueólogos descobriu uma coleção de frascos de terracota em Khujut Rabu, num vilarejo próximo à Bagdá (OLDHAM et al., 2013). Os frascos continham folhas de cobre enroladas em uma vara de ferro. Wilhelm König, um dos arqueólogos alemães, discutiu a possibilidade dessa combinação de cobre e ferro ser uma forma de célula galvânica utilizada como bateria. Quando misturadas com um líquido ácido, cobre e ferro podiam produzir uma reação química que resulta em eletricidade. Acredita-se que essa primeira forma de bateria tenha sido utilizada para eletrodepositar ouro em artefatos da civilização Parta, cuja dinastia existiu entre os anos 250 a.c. e 250 d.c. (FROOD, 2003).

A primeira bateria verdadeira foi inventada pelo físico italiano Alessandro Volta em 1800. Volta empilhou discos de cobre e zinco separados por panos encharcados de água salgada. Fios conectados a qualquer um dos lados da pilha produziam uma corrente elétrica contínua e estável. No entanto, apesar de ser capaz de produzir correntes consistentes, a pilha de Volta não consegue produzir eletricidade por um longo período de tempo. Essa pilha era de curtíssima duração, chegando no máximo a durar uma hora. Um dos seus problemas envolvia o vazamento do eletrólito, que causava curto-circuito. Outro problema era a formação de bolhas de hidrogênio, o que aumentava a resistência interna da bateria (MOTTELAY, 2008).

Todas as baterias inventadas até então eram células primárias. Gaston Planté resolveu esse problema criando a primeira bateria recarregável, a bateria de chumbo-ácido. Essa bateria podia fornecer energia por um período de tempo maior por sucessivos ciclos de carregamento e descarregamento. A bateria de chumbo-ácido foi inventada em 1859 e até hoje é a tecnologia utilizada para dar partida na maioria dos veículos movidos a motores de combustão. Por isso, pode ser considerada o primeiro exemplo de bateria secundária (LINDEN e REDDY, 2002).

Na prática, as baterias primárias também apresentam reversibilidade das reações químicas envolvidas nos processos de carregamento e descarregamento, porém observa-se uma constante diminuição da reversibilidade ao longo de sucessivos ciclos. Já nas baterias secundárias, essa reversibilidade é mantida por um número elevado de ciclos. As baterias secundárias são usadas principalmente em aplicações que requerem alta potência, diferente das baterias primárias (BOCCHI et al., 2000).

O breve histórico da evolução das baterias é ilustrado na FIGURA 1.1. Outros exemplos de baterias secundárias são as de níquel-cádmio, níquel-hidreto metálico e baterias de íons lítio. As baterias de níquel-cádmio foram propostas em 1899 e, assim como as baterias de chumbo-ácido, foram muito estudadas levando ao surgimento das baterias de níquel-hidreto metálico, que apresentam custo de produção e impacto ambiental menores quando comparadas com as baterias de níquel-cádmio (BOCCHI et al., 2000).

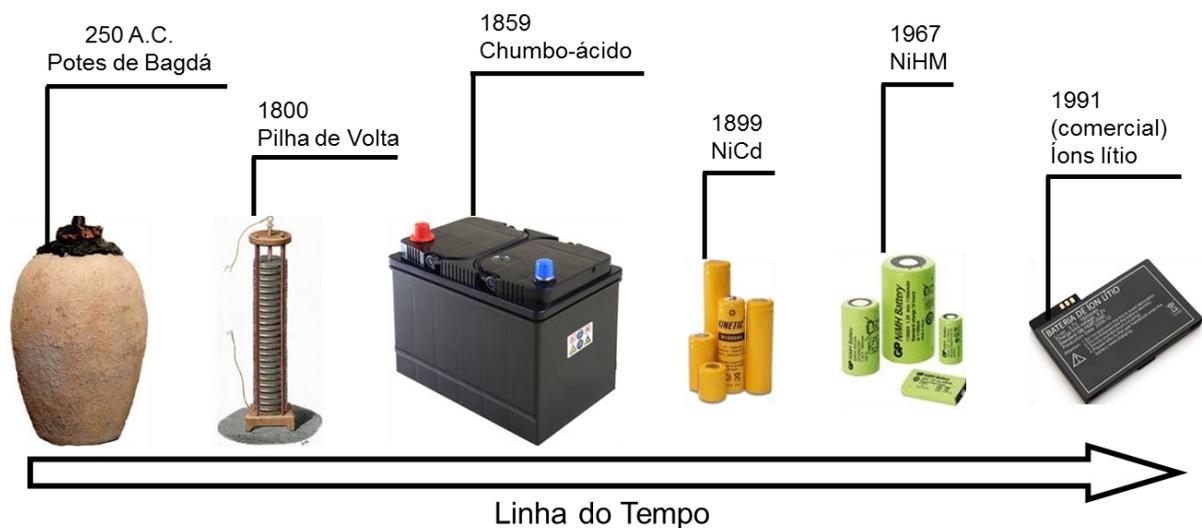


FIGURA 1.1 - Breve histórico da evolução das baterias (Fonte: A autora).

A maior revolução dos sistemas secundários de armazenamento de energia ocorreu com o início da comercialização das baterias de íons lítio em 1991 pela Sony Corporation (XIA e YOSHIO, 2009). Características tais como excelente densidade de energia, menor massa e tamanho e o fato de serem menos nocivas ao meio ambiente fizeram com que estas baterias substituíssem as de níquel-cádmio e de níquel-hidreto metálico em muitas aplicações e, hoje, são consideradas a melhor opção de fornecimento de energia (FIGURA 1.2) (ALIAS e MOHAMAD, 2015).

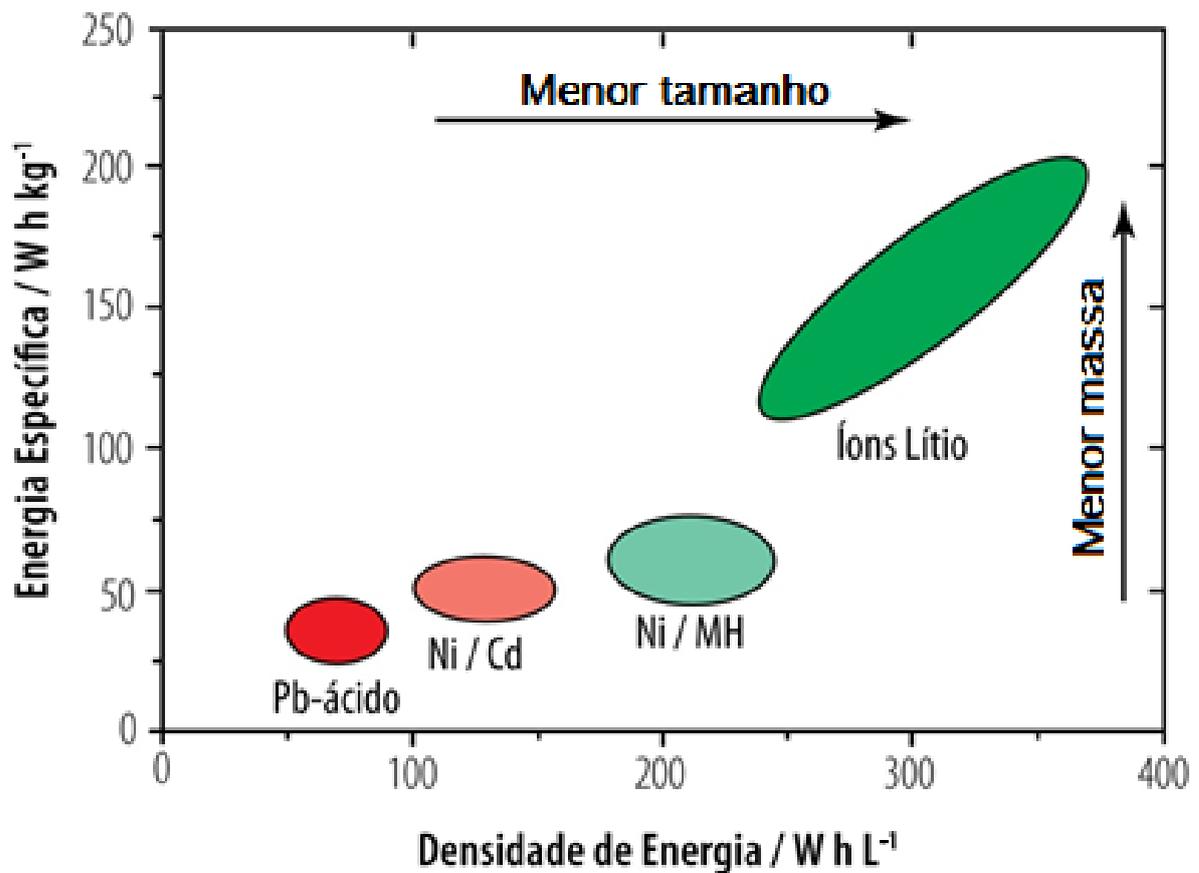


FIGURA 1.2 - Comparação entre a energia específica e a densidade de energia para diferentes sistemas secundários de armazenamento de energia (adaptado de MANTHIRAM, 2009).

A demanda por baterias de íons lítio aumentou rapidamente nas últimas décadas, principalmente devido ao aumento na produção de veículos elétricos (FIGURA 1.3). Estima-se que sejam necessários aproximadamente 100 GW h para atender desde as necessidades básicas de consumo até os veículos elétricos. Até o

fim de 2018, cerca de 50% das vendas de baterias de íons lítio serão para veículos elétricos. Além disso, as baterias de íons lítio também podem ser empregadas em redes elétricas para ajudar na integração de fontes renováveis de energia, como energia solar e eólica, para amenizar as diferenças entre oferta e demanda de energia produzida. Por exemplo, a energia solar gerada durante o dia que não for utilizada pode ser armazenada em baterias de íons lítio, que são capazes de fornecer essa energia durante a noite quando a luz do sol não é disponível. No entanto, para que as baterias de íons lítio de grande escala utilizadas em redes elétricas se tornem mais viáveis, é necessário que haja uma redução em seus custos de produção (DENG, 2015).

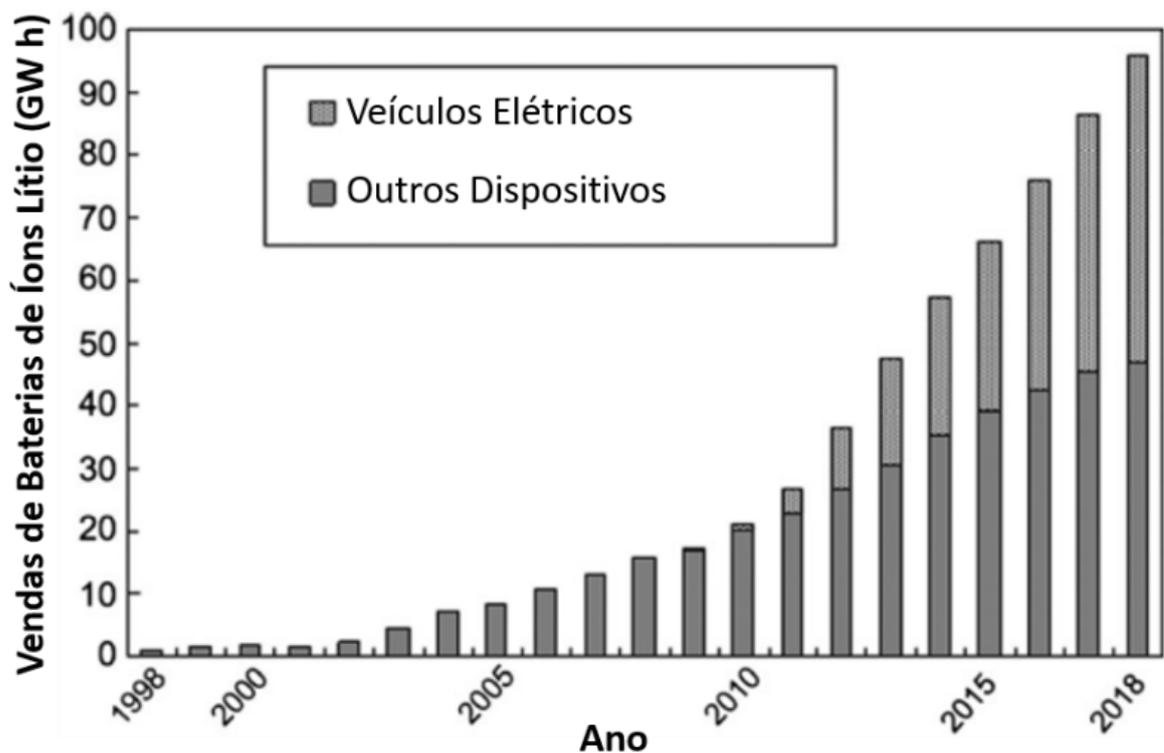


FIGURA 1.3 - Demanda por baterias de íons lítio em duas décadas (adaptado de YOSHINO, 2012).

## 1.2 Baterias de Íons Lítio

Desde os primeiros estudos na década de 70, as baterias de íons lítio encontraram um lugar central na eletroquímica de estado sólido, mas foi a partir da sua comercialização na década de 90 pela Sony Corporation que esses dispositivos se tornaram o dispositivo eletroquímico de conversão de energia mais difundido no mundo. Após três décadas, as baterias de íons lítio são um componente vital para eletroeletrônicos e veículos elétricos (EFTEKHARI, 2017).

As primeiras baterias de íons lítio recarregáveis tinham o eletrodo positivo de  $TiS_2$  e o eletrodo negativo de lítio metálico e foram apresentadas por Whittingham enquanto trabalhava na Exxon Mobil Corporation em 1976. Em seguida, a Exxon tentou comercializar essas baterias, mas não foi bem-sucedida devido a problemas como a formação de dendritas de lítio e curtos-circuitos após ciclagem extensiva. Também em 1976, Besenhard propôs intercalar reversivelmente íons  $Li^+$  em grafite e óxidos. Em 1981, Goodenough foi o primeiro a propor o uso do óxido de cobalto e lítio (ou cobaltato de lítio,  $LiCoO_2$ ) com estrutura lamelar como material de eletrodo positivo. A Sony Corporation, maior produtora de aparelhos eletrônicos, começou a comercializar as baterias de íons lítio em 1991 (DENG, 2015).

As baterias de íons lítio são compostas por três principais componentes: eletrodo positivo, eletrodo negativo e eletrólito (FIGURA 1.4). Os materiais dos eletrodos das baterias de íons lítio são formados por compostos de estrutura aberta, denominados compostos de intercalação, que permitem a entrada e saída de íons lítio da estrutura (OLDHAM et al., 2013). Atualmente, são utilizados grafite como eletrodo negativo sobre um coletor de corrente de cobre e  $LiCoO_2$  como eletrodo positivo sobre um coletor de corrente de alumínio (CELANTE, 2009). São utilizados cobre e alumínio como coletores de corrente por serem metais eletroquimicamente estáveis no intervalo de potencial de operação dos eletrodos da bateria. Esses eletrodos possuem uma camada passiva que é formada em uma reação eletroquímica quando se aplica potenciais mais elevados em presença de sais inorgânicos como  $LiPF_6$  e  $LiBF_4$ ; são essas camadas passivas que protegem os coletores de corrente da corrosão, proporcionando assim um bom desempenho da bateria durante as ciclagens (MYUNG et al., 2011).

O separador é localizado entre os eletrodos e sua função em uma bateria é importante para seu funcionamento, pois quando inserido entre os eletrodos, este

componente tem a função de absorver o eletrólito, possibilitando assim o transporte iônico e atuando também como isolante eletrônico. A maioria dos separadores existentes no mercado de baterias é formada por uma estrutura multicamada de polietileno (PE) e polipropileno (PP), formando uma membrana polimérica microporosa do tipo PE-PP (MIRANDA et al., 2015).

Na maioria dos casos, o eletrólito das baterias de íons lítio é o sal de lítio  $\text{LiPF}_6$  dissolvido em solventes não aquosos: carbonato de etileno e carbonato de dimetileno (ARAI et al., 2001; KANAMURA et al., 2002).

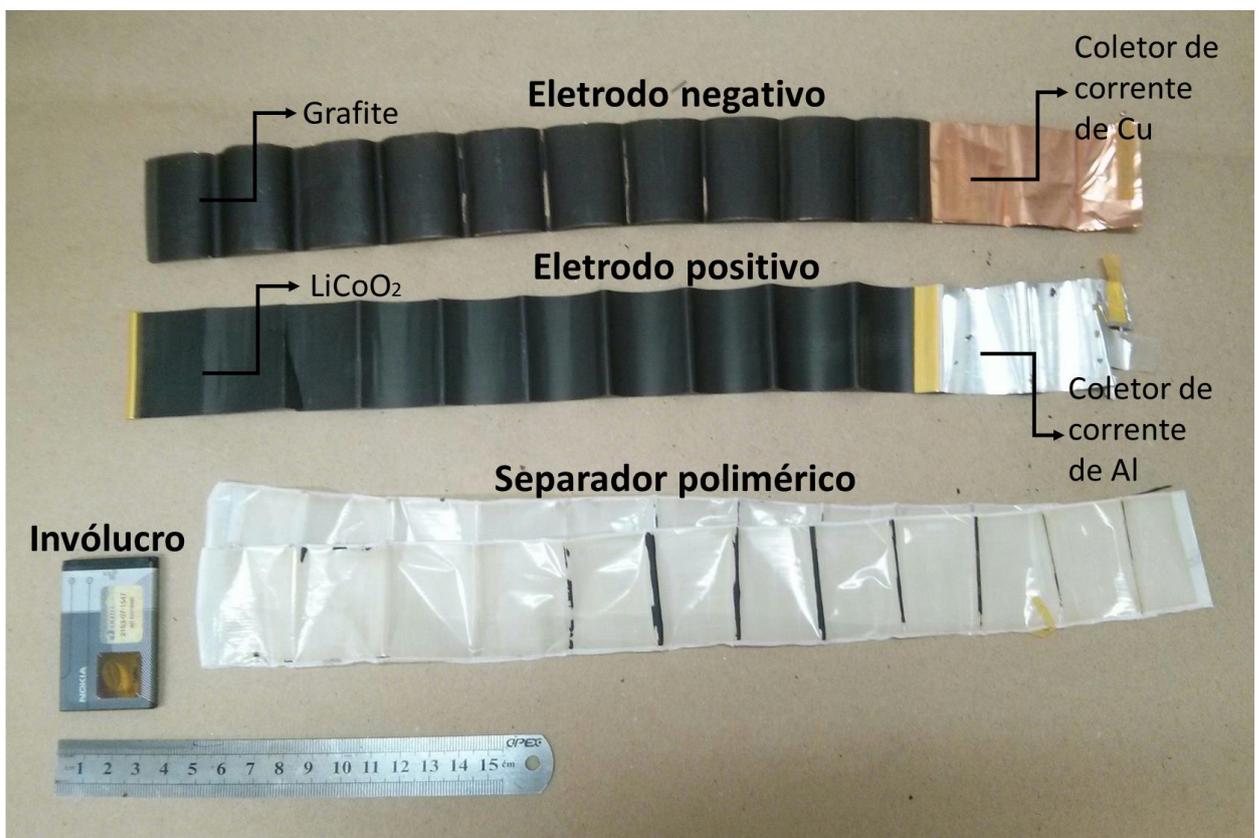


FIGURA 1.4 - Componentes das baterias de íons lítio (Fonte: A autora).

O funcionamento das baterias de íons lítio é fundamentado pelo processo de intercalação iônica, nesse caso a intercalação de íons  $\text{Li}^+$ , nas estruturas cristalinas dos materiais dos eletrodos positivo e negativo. Esse funcionamento é comumente denominado de cadeira de balanço (*rocking-chair*) devido ao movimento alternado dos íons  $\text{Li}^+$  entre os eletrodos (MANTHIRAM, 2009). O ideal é que ocorra pequena ou nenhuma modificação nas estruturas dos compostos de intercalação

durante os processos de carregamento e descarregamento, garantindo uma boa ciclabilidade da bateria (AMARAL et al., 2010).

O potencial nesse sistema resulta da diferença de concentração de íons  $\text{Li}^+$  entre os eletrodos positivo e negativo. No carregamento das baterias de íon lítio, que é um processo não espontâneo, cobalto presente no eletrodo positivo é oxidado e elétrons fluem pelo circuito externo e são consumidos na redução do carbono do eletrodo negativo. Ao mesmo tempo, por efeito de neutralidade de cargas, íons lítio saem da estrutura cristalina do eletrodo positivo e difundem para o eletrodo negativo pelo eletrólito, sendo acomodados entre as lamelas do grafite. No descarregamento, que é um processo espontâneo, ocorre o contrário, o eletrodo negativo de grafite é oxidado e os elétrons gerados fluem pelo circuito externo até o eletrodo positivo, onde ocorre a redução do cobalto e, ao mesmo tempo, íons lítio são extraídos da estrutura lamelar do grafite e reinsertados no material do eletrodo positivo (BRUCE, 2008). A FIGURA 1.5 representa um esquema para o funcionamento das baterias de íons lítio.

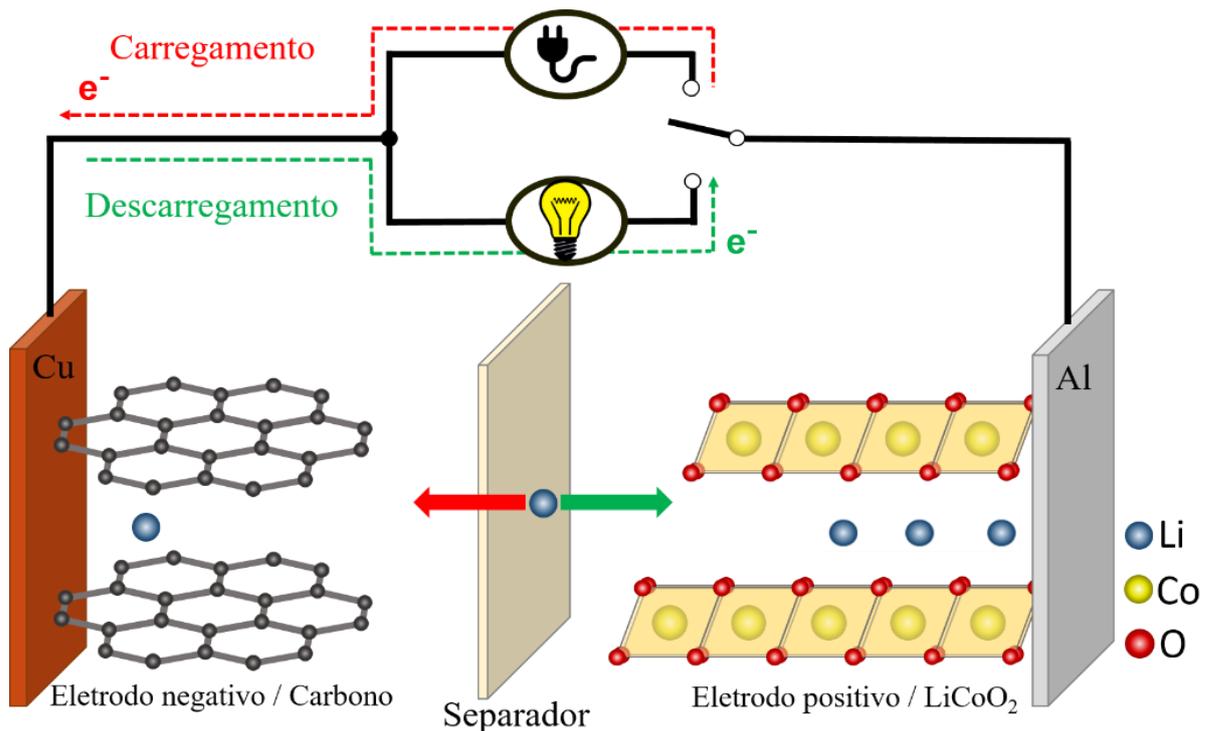
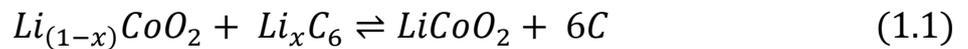


FIGURA 1.5 - Representação esquemática do funcionamento das baterias de íons lítio (Fonte: A autora).

As reações de descarregamento e carregamento dessas baterias podem ser resumida pela equação 1.1 onde a reação direta é de descarregamento (processo espontâneo) e a inversa é a de carregamento (processo não espontâneo) (FREITAS e GARCIA, 2007)



Esse é um mecanismo de armazenamento de carga reversível, sendo que um par de eletrodos fornece um potencial de circuito aberto no intervalo de 3,0 V a 3,7 V vs. Li/Li<sup>+</sup>, a temperatura ambiente. Em suma, o mecanismo de intercalação/desintercalação nas baterias de íons lítio segue nas seguintes etapas:

- a) Difusão e/ou migração dos íons Li<sup>+</sup> solvatados no eletrólito;
- b) Dessolvatação e injeção dos íons Li<sup>+</sup> nas vacâncias estruturais;
- c) Difusão dos íons Li<sup>+</sup> dentro da matriz hospedeira.

Este mecanismo é limitado pela velocidade de intercalação e desintercalação dos íons lítio na matriz hospedeira (TORRESI et al., 2002).

Uma infinidade de configurações de células eletroquímicas pode ser obtida usando materiais que intercalam íons lítio (MANTHIRAM, 2009). Na FIGURA 1.6 são apresentados os potenciais de diversos compostos de intercalação em relação à Li/Li<sup>+</sup>. Como o potencial de célula é determinado pela diferença entre os potenciais eletroquímicos de seus eletrodos, compostos que exibem potenciais próximos ao do lítio metálico são considerados bons materiais para eletrodo negativo, enquanto que compostos que apresentam potenciais mais elevados podem ser aplicados como materiais para eletrodo positivo.

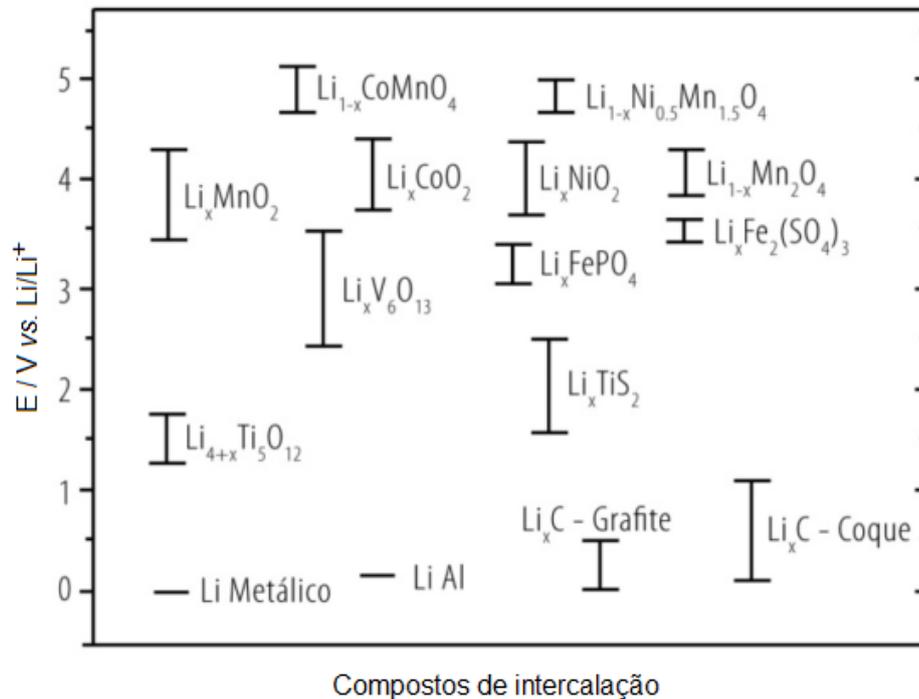


FIGURA 1.6 - Intervalo de potencial elétrico vs.  $\text{Li/Li}^+$  de alguns compostos de intercalação de lítio (Adaptado de MANTHIRAM, 2009).

Os eletrodos positivo e negativo são os componentes mais importantes que determinam a performance das baterias de íons lítio. Como os materiais do eletrodo negativo oferecem maior capacidade de armazenamento de íons lítio do que os materiais de eletrodo positivo, os materiais de eletrodo positivo são os fatores limitantes para a performance das baterias de íons lítio. Além disso, em relação ao material do eletrodo negativo, o grafite apresenta pequena expansão volumétrica, é barato, apresenta ciclagem eficiente e capacidade específica de  $373 \text{ mA h g}^{-1}$  (MIRANDA et al., 2015).

Outra característica importante que deve ser mencionada sobre os materiais de eletrodos é a *Solid-Electrolyte Interphase* (SEI). Essa camada passiva é formada por produtos da decomposição do eletrólito na superfície do material dos eletrodos permitindo o transporte iônico e impedindo o transporte eletrônico. Portanto, essa camada, geralmente nanométrica, é importante pois previne futuras decomposições do eletrólito garantindo a continuidade da reação eletroquímica (SUO et al., 2017; AN et al., 2016). A SEI presente no grafite apresenta uma excelente reversibilidade de intercalação e desintercalação de íons  $\text{Li}^+$  que ocorre em  $\sim 0,10 \text{ V}$  vs.  $\text{Li/Li}^+$ , bem abaixo do potencial de redução de muitos eletrólitos orgânicos (SUO et al., 2017).

### 1.3 Materiais de Eletrodo Positivo

As principais características que um composto de intercalação deve apresentar para ser considerado promissor como eletrodo positivo são: (i) elevados valores de capacidade específica, (ii) suficientes valores de condutividade eletrônica e iônica para que a intercalação e desintercalação de íons lítio não sejam prejudicadas, (iii) longa ciclabilidade, ou seja, apresentar um processo de inserção e extração de íons lítio reversível sem ou com poucas mudanças estruturais do material, (iv) ser quimicamente estável, não sofrendo reações com o eletrólito, (v) ser barato, leve e ambientalmente amigável (MANTHIRAM, 2009).

Existem vários candidatos que apresentam a maioria das características acima mencionadas e que, por isso, foram e ainda vem sendo explorados como material de eletrodo positivo para baterias de íons lítio. Atualmente, o material mais utilizado em baterias para aplicações portáteis continua sendo o  $\text{LiCoO}_2$ . Esse material de estrutura lamelar (FIGURA 1.7) apresenta uma boa ciclabilidade e um elevado valor de capacidade específica prática de  $\sim 140 \text{ mA h g}^{-1}$ , porém, apresenta as desvantagens de ter alto custo devido ao valor do cobalto e baixa segurança para o usuário devido à sua menor estabilidade térmica quando comparado com os outros materiais empregados como eletrodo positivo (DOU, 2015; CHEN et al., 2016).  $\text{LiCoO}_2$  se decompõe a temperatura elevada produzindo oxigênio que reage exotermicamente com compostos orgânicos do eletrólito da bateria (DOUGHTY e ROTH, 2012). Outro material também lamelar é o  $\text{LiNiO}_2$ , mas é pouco usado devido à sua preparação difícil e baixa estabilidade térmica (DOU, 2015; CHEN et al., 2016).

Outra classe de materiais com estrutura aberta explorado como material de eletrodo positivo para baterias de íons lítio são as olivinas (FIGURA 1.7). Um exemplo dessa classe é o fosfato de ferro litiado,  $\text{LiFePO}_4$ , que apresenta excelente estabilidade térmica e química, porém esse material sofre de baixa condutividade eletrônica e lenta difusão dos íons lítios (DOU, 2015; CHEN et al., 2016).

O óxido de manganês e lítio ( $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ ) do tipo espinélio é considerado como um dos mais promissores dentre os materiais usados em eletrodos positivos de baterias de íons lítio devido, principalmente, à maior abundância do manganês, que o torna 30 vezes mais barato que o cobalto, ambientalmente amigável e de baixo custo comparado com  $\text{LiCoO}_2$  e  $\text{LiNiO}_2$  (NITTA et al., 2015; YAN et al., 1999; HE et al., 2006). Sua estrutura é visualizada na FIGURA 1.7.

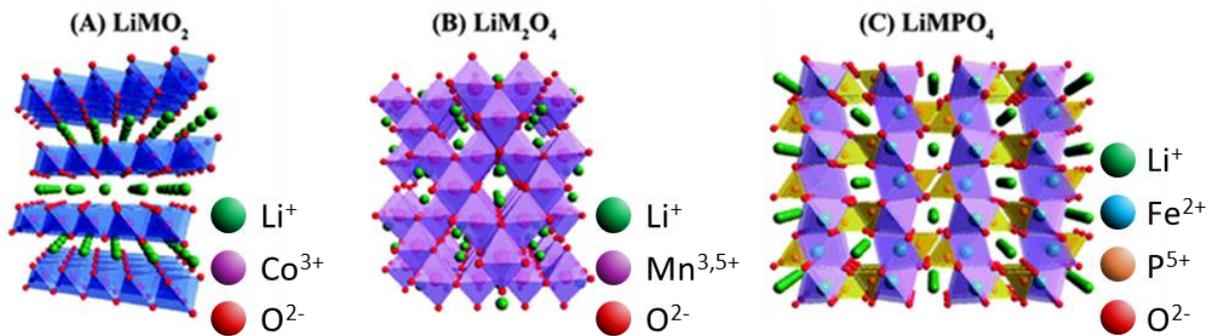


FIGURA 1.7 - Estruturas cristalinas do tipo: (A) lamelar, (B) espinélio e (C) olivina dos principais materiais de eletrodo positivo de baterias de íons lítio (Adaptado de CHEN et al., 2016).

Como mostrado na TABELA 1.1, os compostos de intercalação mais estudados mencionados anteriormente têm capacidade específica de 100-200 mA h  $\text{g}^{-1}$  e diferença de potencial média entre 3,0-5,0 V vs.  $\text{Li}/\text{Li}^+$ .

TABELA 1.1 - Valores de capacidade específica teórica e experimental e diferença de potencial média dos principais compostos de intercalação para eletrodo positivo (NITTA et al., 2015).

Composto de intercalação	Estrutura cristalina	Capacidade específica (mA h $\text{g}^{-1}$ ) (teórica/experimental)	Diferença de potencial média (V vs. $\text{Li}/\text{Li}^+$ ) (JAIN, 2013)
$\text{LiCoO}_2$	Lamelar	274/148 (CHO et al., 2003)	3,8
$\text{LiNiO}_2$	Lamelar	275/150 (OHZUKU et al., 1993)	3,8
$\text{LiMn}_2\text{O}_4$	Espinélio	148/120 (LEE et al., 2014)	4,1
$\text{LiFePO}_4$	Olivina	170/165 (YAMADA et al., 2001)	3,4

## 1.4 Particularidades do Espinélio

O  $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$  faz parte do grupo espacial  $Fd3m$ , onde os íons  $\text{Li}^+$  ( $0 \leq x \leq 1$ ) ocupam sítios tetraédricos e os íons manganês, em dois estados de oxidação ( $3+$  e  $4+$ ), ocupam sítios octaédricos em uma estrutura cúbica de corpo centrado de  $\text{O}^{2-}$  (MIURA et al., 1996). Um segundo conjunto de íons  $\text{Li}^+$  ( $1 \leq x \leq 2$ ) pode ainda ser inserido nos sítios octaédricos livres (THACKERAY et al., 1983). A estrutura desse material apresenta túneis tridimensionais formados entre as vacâncias dos sítios intersticiais tetraédricos e octaédricos que facilitam a difusão dos íons  $\text{Li}^+$  (NITTA et al., 2015) (FIGURA 1.8). Por apresentar dois estados de oxidação no espinélio  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  ( $3+$  e  $4+$ ), a valência média do manganês é 3,5.

Por se tratar de uma estrutura cúbica, um único parâmetro de célula unitária  $a$  descreve o espinélio. Este parâmetro é definido como sendo a distância entre os átomos localizados nas arestas de um cubo, e sua variação pode ser um indicativo da quantidade de íons  $\text{Li}^+$  inseridos e/ou da substituição de íons presentes na estrutura do óxido por outros íons metálicos com diferentes raios iônicos (MYUNG et al., 2001).

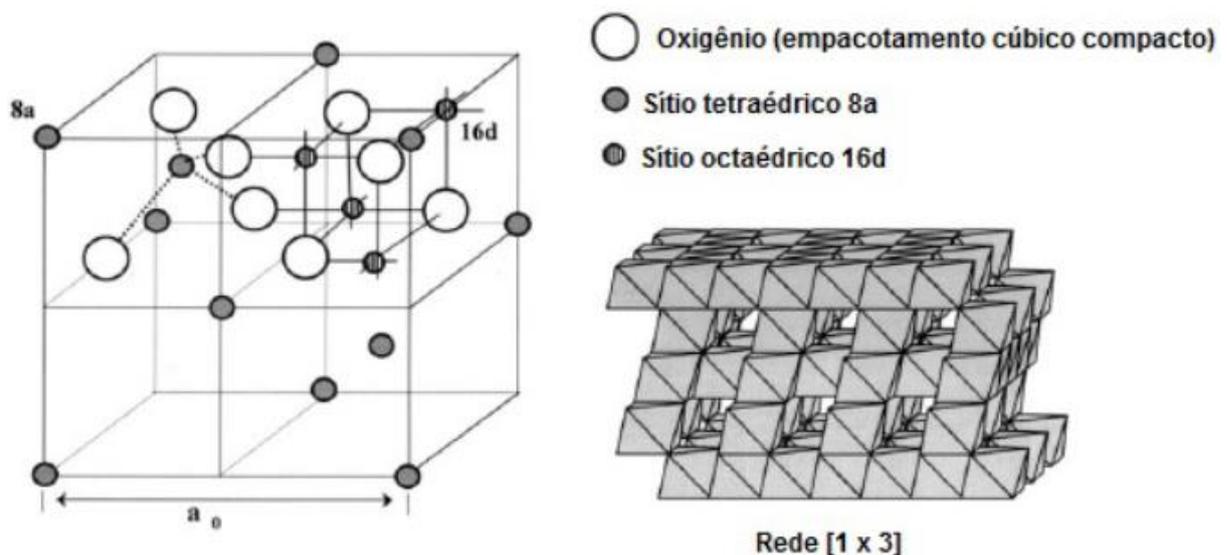
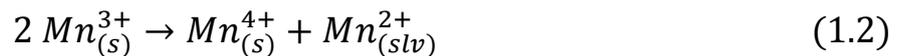


FIGURA 1.8 - Estrutura do óxido de lítio e manganês tipo espinélio e seus túneis tridimensionais (Adaptado de FENG et al., 1999).

Algumas características tornam o espinélio de lítio e manganês bastante atraente para a aplicação como catodo em baterias de íons lítio. Além de trazer

segurança ao usuário, apresentar baixo custo de preparação e seu precursor, manganês, ser abundante e ambientalmente amigável, esse material permite, teoricamente, a inserção de dois íons lítio por fórmula unitária, exibindo duas regiões de carregamento/descarregamento, em 3 e 4 V vs. Li/Li<sup>+</sup>, o que leva a uma capacidade específica teórica de 296 mA h g<sup>-1</sup> (MIURA et al., 1996).

Entretanto, esse material ainda apresenta problemas, sendo o principal a falta de ciclabilidade para elevados números de ciclos de carregamento/descarregamento. Duas razões têm sido propostas como causa da baixa ciclabilidade: (i) dissolução lenta do manganês na interface eletrodo/solução devido ao seu desproporcionamento (Equação 1.2) e; (ii) formação de novas fases durante ciclos de carregamento/descarregamento, causado pelo efeito Jahn-Teller (DOU, 2015; NITTA et al., 2015).



Na FIGURA 1.9 (a) é observado o perfil de descarregamento típico com três distintos patamares para o espinélio de lítio e manganês. Os dois primeiros, entre 4,1 e 4,0 V vs. Li/Li<sup>+</sup>, são atribuídos ao processo de intercalação reversível do primeiro conjunto de íons Li<sup>+</sup> dentro dos sítios tetraédricos do espinélio. Esse processo ocorre em duas etapas devido à uma redistribuição dos íons Li<sup>+</sup> nesses sítios tetraédricos do Li<sub>x</sub>Mn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> quando 0,5 ≤ x ≤ 1 (LIU et al., 2016). Nessa região, as ciclagens são consideradas satisfatórias e corresponde a uma capacidade específica de até 148 mA h g<sup>-1</sup> (DOU, 2015; GAO e DAHN, 1996; WHITFIELD e DAVIDSON, 2000).

O segundo conjunto de íons Li<sup>+</sup> é inserido nos sítios octaédricos do Li<sub>x</sub>Mn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> quando x ≥ 1 correspondendo ao patamar de descarregamento em 3 V vs. Li/Li<sup>+</sup>. Quando o número de íons lítio é menor do que 1, a estrutura do espinélio é cúbica e quando é maior do que 1, o espinélio cúbico é convertido a espinélio tetragonal, o que torna o processo de carregamento irreversível. Essa transformação de simetria cúbica para tetragonal é conhecida como efeito Jahn-Teller e é acompanhada com um aumento de 6,5% do volume da célula unitária (FIGURA 1.9 b) (LIU et al., 2016).

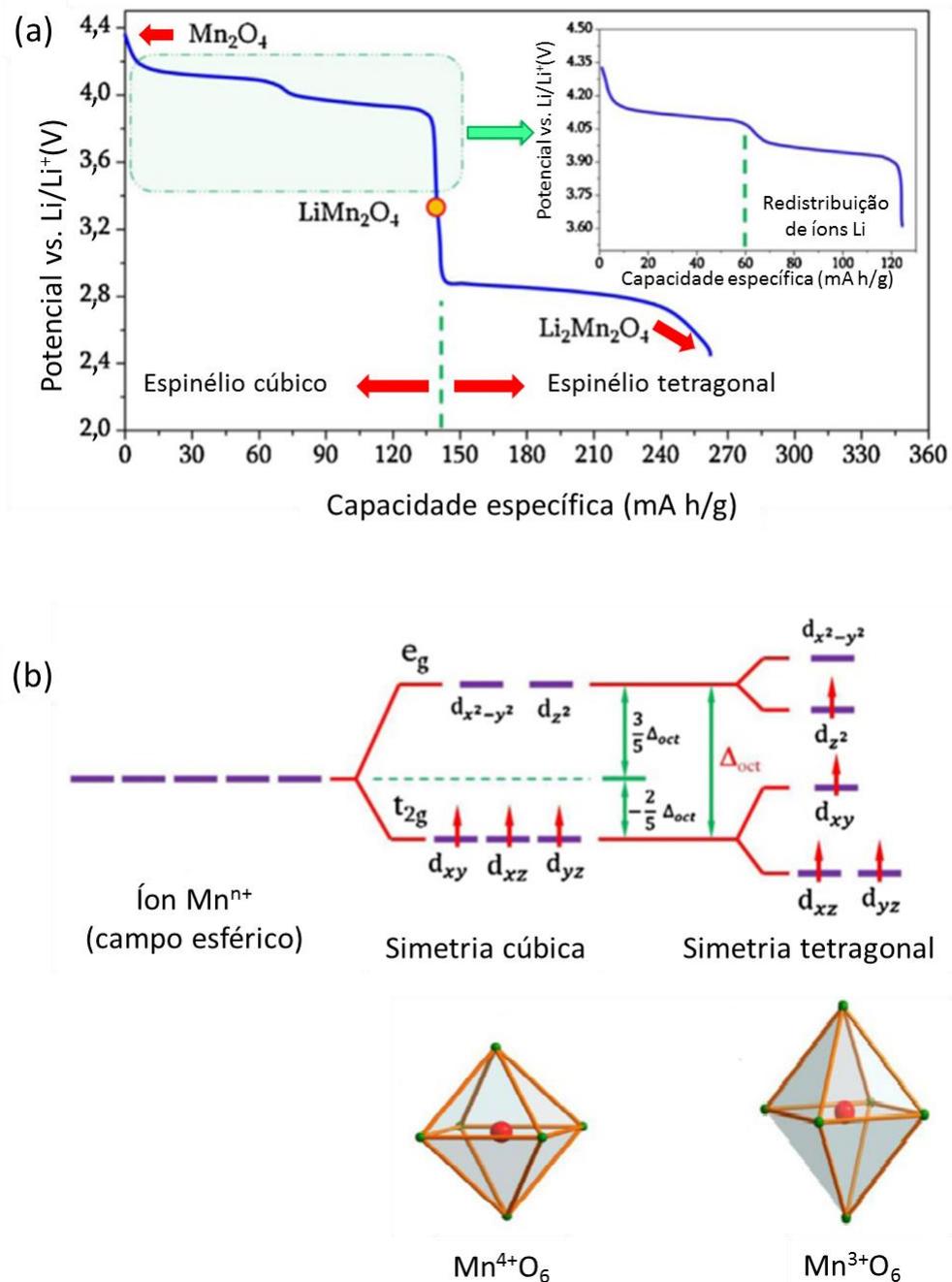


FIGURA 1.9 - (a) Perfil de descarregamento típico do espinélio de lítio e manganês. (b) Esquema representativo do efeito Jahn-Teller que ocorre em íons  $\text{Mn}^{3+}$  (Adaptado de LIU et al., 2016).

Esse aumento significativo da célula unitária ocorre devido a redução do  $\text{Mn}^{4+}$  para  $\text{Mn}^{3+}$ . Quando o  $\text{Mn}^{4+}$  recebe um elétron e se reduz a  $\text{Mn}^{3+}$ , ocorre um aumento do raio iônico de 0,53 Å para 0,64 Å e uma diminuição da carga líquida, o que faz com que os oxigênios nas posições axiais se afastem do manganês aumentando as distâncias das ligações Mn – O (SILVA, 2015).

## 1.5 Estratégias para Melhorar o Desempenho do Espinélio

Na tentativa de solucionar ou minimizar o problema de baixa ciclabilidade do espinélio, muitas estratégias vêm sendo estudadas para melhorar seu desempenho, diminuindo a dissolução do manganês e também o efeito Jahn-Teller. Tais estratégias são:

- (i) A modificação superficial para melhorar a interface material/eletrólito e, assim, dificultar a dissolução do manganês. Essa modificação pode ser feita recobrando a superfície das partículas de  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  geralmente com outros de óxidos (HA et al., 2007; LIU et al., 2007; ARUMUGAM e KALAIIGNAN, 2008; QING et al., 2011; LEE et al., 2017);
- (ii) O controle de tamanho de partícula chegando a escala nanométrica, uma vez que em materiais nanoestruturados a difusão de íons lítio e o transporte eletrônico são rápidos do que em materiais microestruturados (DOU, 2015);
- (iii) A substituição parcial do manganês (dopagem catiônica) e/ou do oxigênio (dopagem aniônica) para melhorar a estabilização do material (LIANG et al., 2006; AMARAL, 2005; DOU, 2015). Na dopagem catiônica, pequenas quantidades de manganês são substituídas por outros cátions trivalentes com raio iônico menor que do íon  $\text{Mn}^{3+}$  como:  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Co}^{3+}$ ,  $\text{Ga}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Bi}^{3+}$  etc. (LI, 2011; PATOUX, 2009; RAJA, 2009; SINGH, 2010; YUAN, 2010; AMARAL, 2010). Na dopagem aniônica, o oxigênio é substituído por outros ânions como  $\text{F}^-$  e  $\text{S}^{2-}$  (LIANG et al., 2006; AMARAL, 2005; AMARAL et al., 2010; DOU, 2015).

Um íon muito utilizado na dopagem catiônica do espinélio é o  $\text{Al}^{3+}$  (BULUT et al., 2016; LEE et al., 2017; LEE, H. R. et al.; 2014, LEE et al., 2001; LIANG et al., 2006; YUAN et al., 2010). Além de mostrar bons resultados de diminuição da queda acentuada na capacidade específica do espinélio ao longo dos ciclos, o alumínio ganha destaque devido a sua abundância, baixa toxicidade e baixo custo quando comparado com outros dopantes (DOU, 2015). As propriedades eletroquímicas do espinélio de manganês e lítio são afetadas pelo método de síntese, bem como com o tipo de precursores utilizados. A seguir serão discutidos os principais métodos de síntese utilizados na produção do espinélio.

## 1.6 Métodos de Síntese

Para obtenção do espinélio de manganês e lítio, geralmente o método de síntese mais utilizado é a reação de estado sólido. Nesse método de síntese são empregadas altas temperaturas ( $\geq 650$  °C) para garantir a maior difusão dos cátions nas redes dos precursores que podem ser óxidos, hidróxidos ou sais (FERRACIN et al., 2000). Como esse processo de difusão é cineticamente lento, longos tempos de síntese são necessários. Além disso, em muitos casos, são obtidas partículas micrométricas com ampla faixa de distribuição de tamanho, morfologias diversas e fases adicionais (ZHU e CHEN, 2014).

Métodos alternativos foram propostos tendo como objetivo a redução da temperatura e tempo de síntese, bem como a homogeneidade morfológica dos produtos. Nesse sentido, a síntese hidrotermal é um método interessante de produção de materiais como  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ . Nesse método são utilizadas temperaturas mais baixas ( $\leq 200$  °C) e precursores solúveis, o que garante a obtenção de partículas menores com estreita faixa de distribuição de tamanho. Porém, algumas reações ainda requerem longos tempos de síntese (SCHANCHE et al., 2003).

A tecnologia de aquecimento por micro-ondas emergiu como uma fonte de aquecimento alternativa aos métodos convencionais de aquecimento. Em sua grande maioria, os métodos convencionais necessitam de tempos longos de síntese e que, devido à formação de gradientes de temperatura no interior do sistema reacional, podem levar à reações ineficientes e não uniformes (ZHU e CHEN, 2014 e MENG et al., 2016).

Além disso, o aquecimento por micro-ondas permitiu a possibilidade de realizar sínteses rápidas, geralmente em minutos ao invés de horas ou até mesmo dias como normalmente empregados no aquecimento convencional, levando a um custo relativamente baixo e alta eficiência para a produção de partículas nanométricas com distribuição estreita de tamanho devido à nucleação homogênea que ocorre nesse método (ZHU e CHEN, 2014; MENG et al., 2016).

Como efeito de comparação, o aquecimento convencional geralmente envolve o uso de um banho de óleo, que aquece as paredes do reator, que atuam como um intermediário, transferindo energia da fonte de calor externa para o solvente e, finalmente, para os reagentes. Já no aquecimento por micro-ondas, a radiação eletromagnética é capaz de aquecer os materiais alvo sem aquecer todo reator, o que

economiza tempo e energia. Na FIGURA 1.10 são visualizados os perfis de temperatura após aquecimento por banho de óleo e por micro-ondas (ZHU e CHEN, 2014; MENG, 2016).

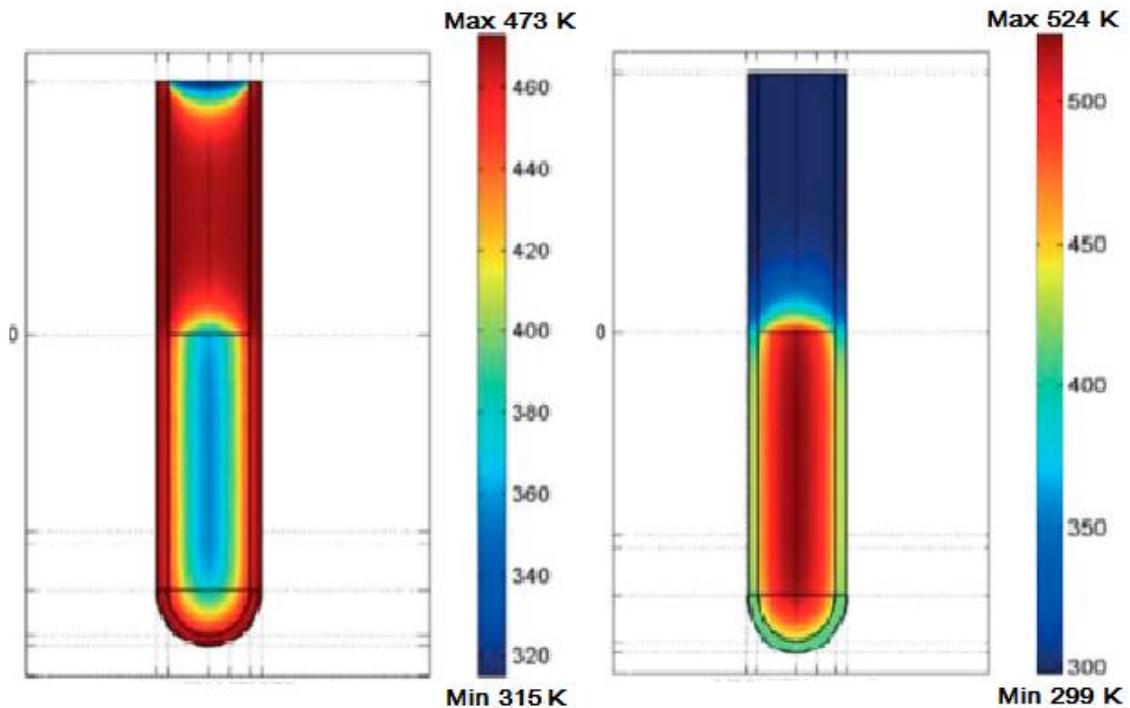


FIGURA 1.10 - Perfis da temperatura após 1 min de aquecimento em banho de óleo (esquerda) e irradiado por micro-ondas (direita) (Adaptado de SCHANCHE et al., 2003).

Durante o aquecimento por micro-ondas, moléculas polares como a água tentam se orientar com a rápida alternância do campo elétrico. Logo, calor é gerado por rotação, atrito e colisão das moléculas (mecanismo de aquecimento por polarização por dipolo) (FIGURA 1.11 a). No caso de íons, quaisquer íons presentes na solução movimentam-se baseados na orientação do campo elétrico. Como o íon está em constante flutuação, a direção do seu movimento constantemente muda, gerando calor por atrito e colisão (mecanismo de aquecimento por condução iônica) (FIGURA 1.11 b) (ZHU e CHEN, 2014; BILECKA e NIEDERBERGER, 2010).

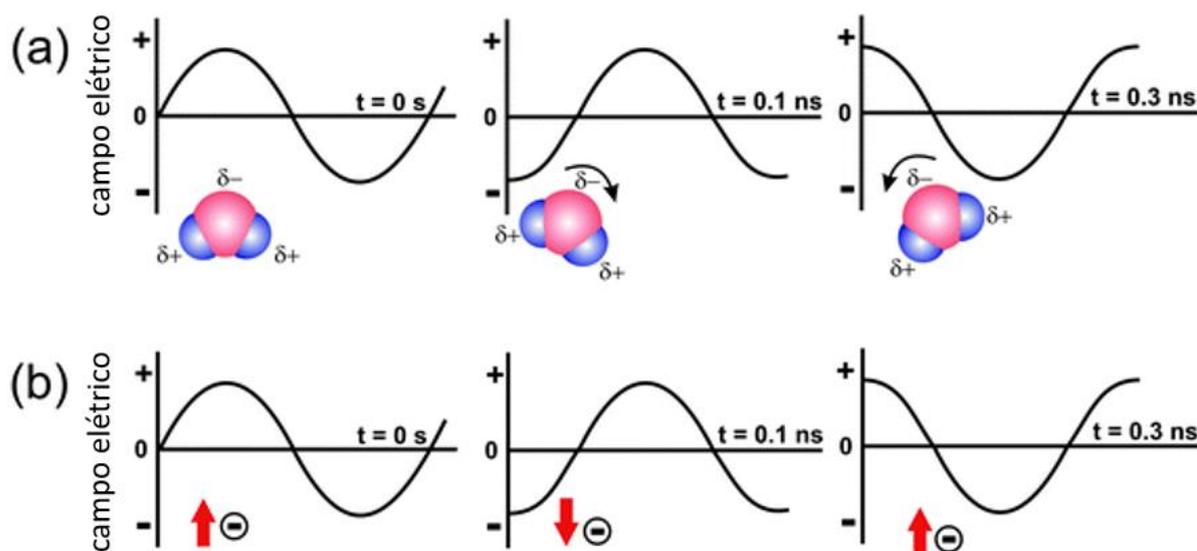


FIGURA 1.11 - Principais mecanismos de aquecimento por irradiação de micro-ondas: (a) polarização por dipolo; (b) condução iônica (Adaptado de BILECKA e NIEDERBERGER, 2010).

O método de síntese hidrotermal/solvotermal aquecido por micro-ondas pode proporcionar as seguintes vantagens quando comparado com outros métodos de síntese (FIGURA 1.12): (i) aquecimento uniforme e também podendo ser, se desejado, rápido, o que leva ao aumento das velocidades das reações; (ii) economia de energia devido ao emprego de menores temperaturas e tempos de síntese; (iii) ausência de contato direto entre a fonte de calor e o sistema reacional (reagentes e/ou solventes); (iv) obtenção de partículas nanométricas com distribuição estreita de tamanho de partícula; (v) excelente controle dos parâmetros reacionais o que implica na maior qualidade dos produtos e também na maior segurança para o usuário; (vi) nucleação homogênea; (vii) aquecimento seletivo, isso pode ocorrer se na mistura reacional estiver presentes compostos que interagem de maneiras diferentes com as micro-ondas; (viii) altos rendimentos; (ix) alta qualidade dos produtos devido a menor ocorrência de reações secundárias; (x) reprodutibilidade e (xi) automatização (ZHU e CHEN, 2014; MENG et al., 2016; BILECKA e NIEDERBERGER, 2010)

Mesmo diante de inúmeras vantagens, o emprego do micro-ondas ainda apresenta algumas limitações que devem ser mencionadas, sendo a principal o elevado valor do equipamento que está na faixa de milhares de dólares. Outra limitação desse método é a dificuldade de escalonamento das sínteses devido à curta penetração da irradiação de micro-ondas em meios líquidos, o que faz com que o

tamanho dos reatores empregados seja menor. E, por fim, outra dificuldade que não é exclusiva desse método de síntese, mas para os métodos de obtenção de nanopartículas em geral, que é a dificuldade de monitorar *in situ* a formação das nanopartículas.

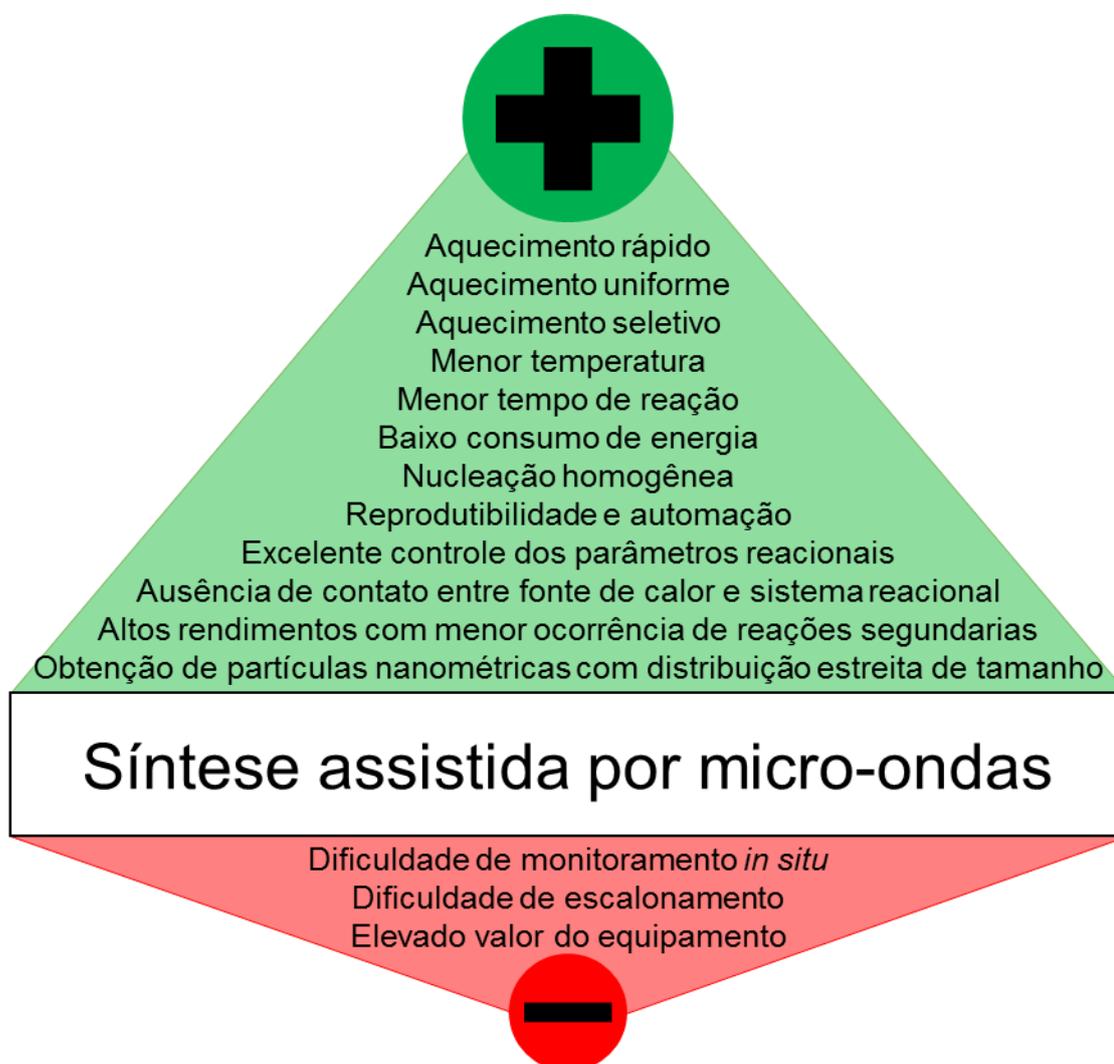


FIGURA 1.1.12 - Prós e contras da utilização do método de síntese hidrotermal/solvotermal assistida por micro-ondas (Fonte: A autora).

Assim, sabendo da possibilidade do emprego de uma metodologia eficiente e de baixo custo e, também, como não há relatos na literatura, o grande desafio deste trabalho foi propor rotas de síntese que sejam promissoras no desenvolvimento de espinélio dopado com alumínio nanométrico para dispositivos de armazenamento de energia, utilizando rota hidrotermal assistido por micro-ondas.

## 1.7 Revisão Bibliográfica

Um dos mais antigos trabalhos de síntese do  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  foi publicado em 1991 por BARBOUX, TARASCON e SHOKOOHI (BARBOUX et al., 1991). Nesse trabalho foi utilizado o método de precipitação a partir de soluções de hidróxidos, nitratos e acetatos com posterior tratamento térmico para obtenção de filmes finos com partículas denominadas “submicron”. A partir daí, intensificado com a comercialização das células *rocking-chair* constituídas de compostos de intercalação, a síntese do espinélio de manganês e lítio foi muito estudada.

Em 2006, Liang e colaboradores (LIANG et al., 2006) apresentaram o método de síntese hidrotermal para a síntese de  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  e  $\text{Li}_{0,94}\text{Al}_{0,1}\text{Mn}_{1,9}\text{O}_4$ , partindo dos precursores  $\text{MnO}_2$ ,  $\text{LiOH}$  e  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ . A reação foi conduzida a temperatura de 200 °C por 24-48 h à elevada pressão. O tamanho médio de partícula variou de 10 a 50  $\mu\text{m}$  e os valores de capacidade específica inicial foram de 115 e 100  $\text{mA h g}^{-1}$  para o espinélio não dopado e dopado, respectivamente. Além do mais, a retenção de carga do espinélio dopado foi de 90% após 30 ciclos C/3 (FIGURA 1.13).

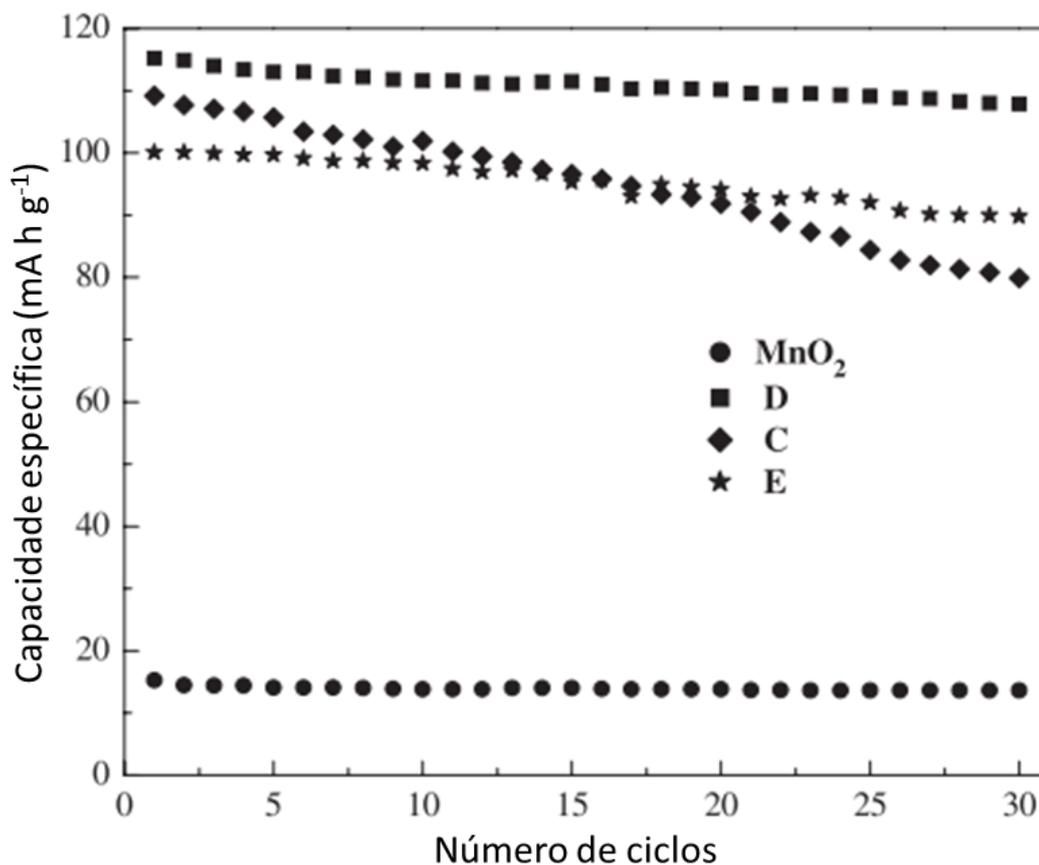


FIGURA 1.13 - Variação dos valores de capacidade específica em função do número de ciclos à taxa C/3 e variação de potencial entre 3,0 e 4,4 V vs. Li/Li<sup>+</sup> obtidos para (D) Li<sub>0,94</sub>Al<sub>0,1</sub>Mn<sub>1,9</sub>O<sub>4-x</sub>F<sub>x</sub> (0 < x < 0,1), (C) LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> e (E) Li<sub>0,94</sub>Al<sub>0,1</sub>Mn<sub>1,9</sub>O<sub>4</sub> (Adaptado de LIANG et al., 2006).

Amaral e colaboradores publicou em 2010 um trabalho sobre a síntese de espinélio dopado com cátions Ga<sup>3+</sup>, Al<sup>3+</sup> e Co<sup>3+</sup> e dopados concomitantemente com cátions e ânions S<sup>2-</sup> e F<sup>-</sup>, partindo dos precursores ε-MnO<sub>2</sub>, LiOH, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e Li<sub>2</sub>S e utilizando o método de síntese em estado sólido, em que foi aplicado 750 °C por 72 h seguido de moagem por 30 min, obtiveram partículas de LiAl<sub>0,02</sub>Mn<sub>1,98</sub>O<sub>3,98</sub>S<sub>0,02</sub> com um tamanho médio de partícula menor que 400 nm sem fases adicionais. O valor de capacidade específica alcançado no primeiro ciclo foi de 126 mA h g<sup>-1</sup> e perda da capacidade de 4% após 300 ciclos à taxa C/1, como visto na FIGURA 1.14 (AMARAL et al., 2010).

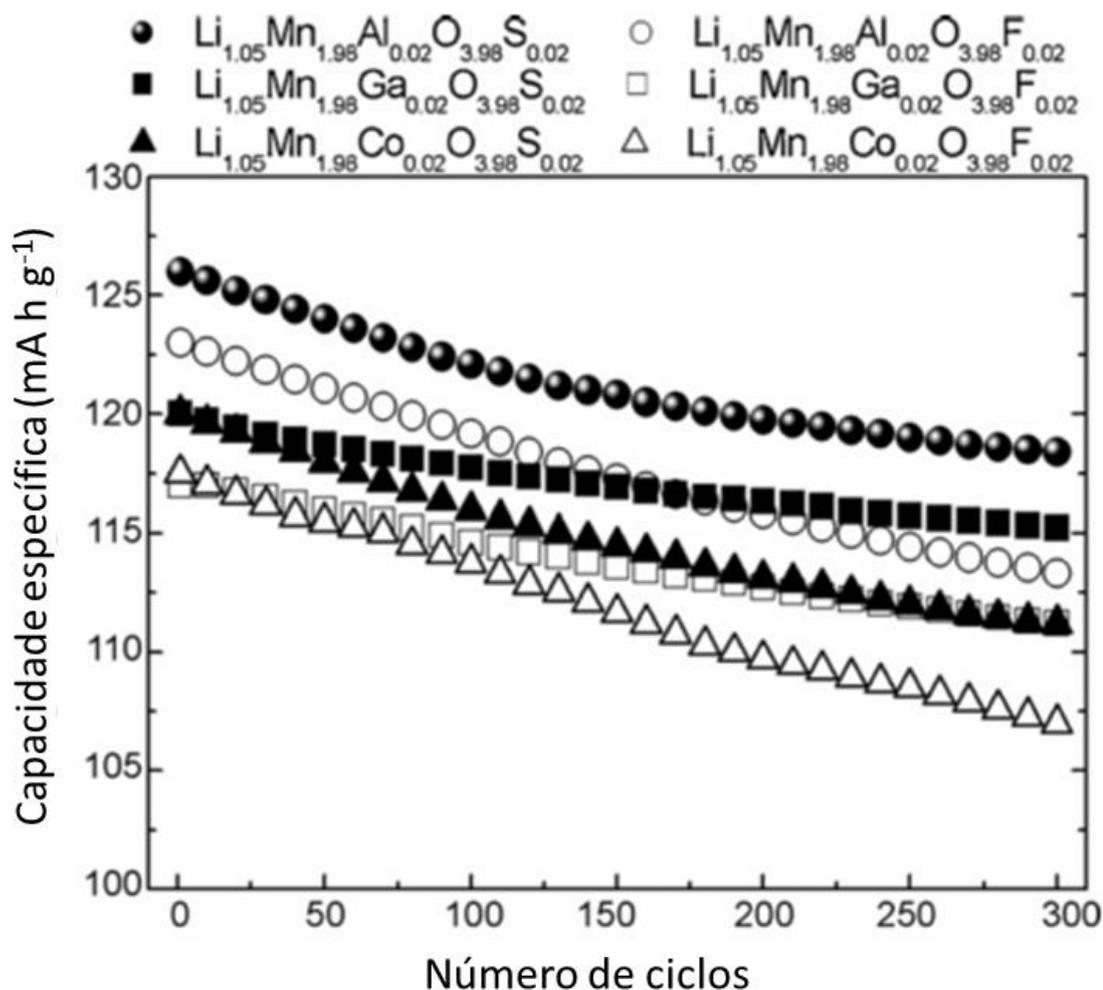


FIGURA 1.14 - Variação dos valores de capacidade específica em função do número de ciclos à taxa C/1 obtidos para diferentes espínélios dopados (Adaptado de AMARAL et al., 2010).

Também em 2010, Yuan e colaboradores publicaram um trabalho sobre a síntese de  $\text{LiAl}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$  ( $x = 0,05; 0,1; 0,15$ ) utilizando moagem a temperatura ambiente seguida de calcinação a  $800\text{ }^\circ\text{C}$ . Além da fase do espínélio, foram obtidas fases adicionais. O maior valor de capacidade alcançado foi de  $115\text{ mA h g}^{-1}$  com 70% de retenção de carga após 1600 ciclos à taxa 7C (FIGURA 1.15) (YUAN et al., 2010).

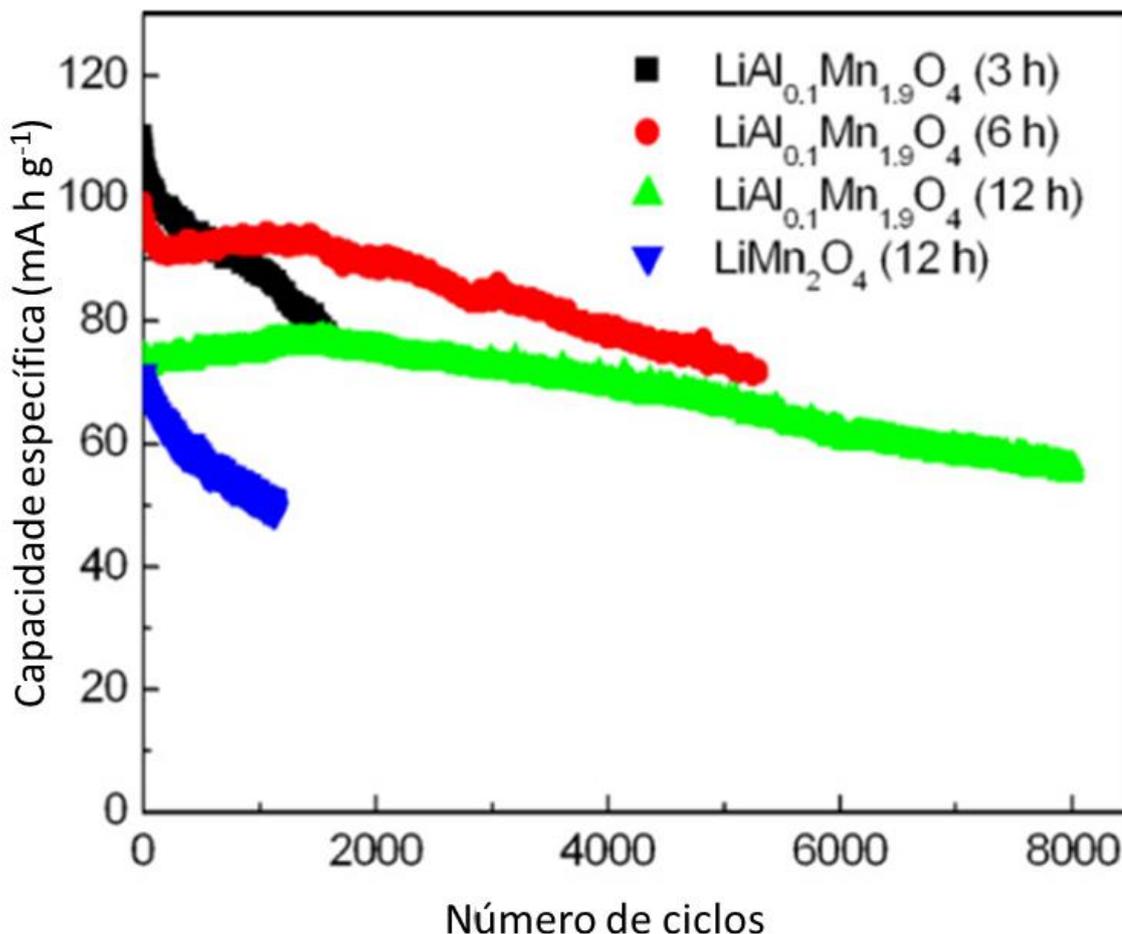


FIGURA 1.15 - Variação dos valores de capacidade específica em função do número de ciclos à taxa 7C obtidos para espinélio não dopado e dopado com alumínio calcinados à 800 °C em diferentes tempos (Adaptado de YUAN et al., 2010).

O primeiro trabalho de síntese hidrotermal assistida por micro-ondas foi desenvolvido em nosso laboratório por SILVA (2014). Partindo de precursores solúveis, foi obtido  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  com tamanho médio menor que 35 nm e com uma capacidade específica de  $100 \pm 17 \text{ mA h g}^{-1}$  à taxa C/1 e retenção de carga de 93% após 75 ciclos como visto na FIGURA 1.16 (SILVA, 2014).

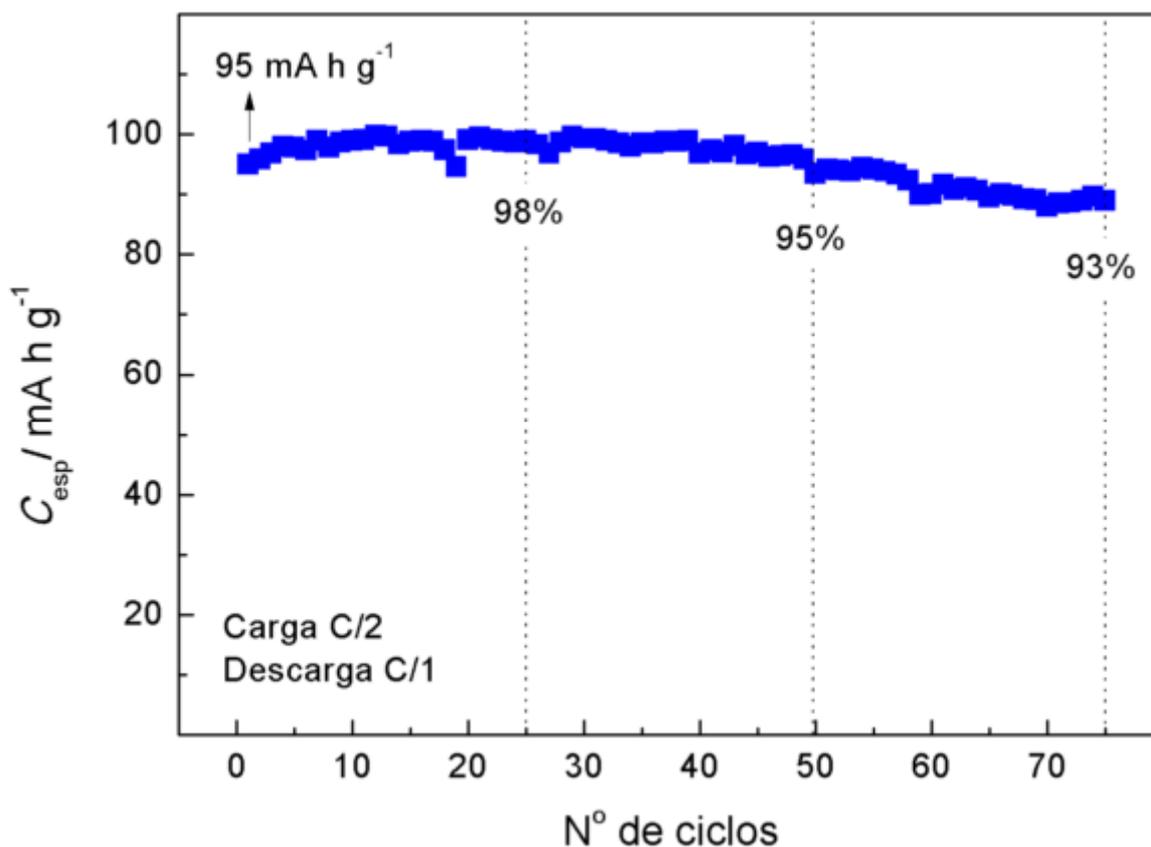


FIGURA 1.16 - Variação de capacidade específica em função do número de ciclos à taxa C/1 e massa do material ativo no eletrodo de 0,06 mg obtido para o espinélio não dopado (Extraído de SILVA, 2014).

O desenvolvimento de novos materiais para baterias é a chave para melhorar o armazenamento e a conversão de energia, ambos importantes para minimizar o efeito estufa. Porém, as baterias de íons lítio ainda representam um dos principais custos e também é o fator limitante no design para dispositivos em todas as escalas, consequentemente, a pesquisa no campo de baterias de íons lítio tem se intensificado nos últimos anos (MASSÉ et al., 2017); principalmente no desenvolvimento de novos materiais para o eletrodo positivo como o espinélio de manganês e lítio. Nesse sentido, esse trabalho é inédito quanto ao desenvolvimento de rotas de síntese de espinélios dopados via método hidrotermal assistido por micro-ondas. E, ainda, outro atrativo desse trabalho é a obtenção de partículas nanométricas de espinélio de manganês e lítio dopado com alumínio com alta cristalinidade e em uma única fase cristalina.

## 2 Objetivos

Considerando os trabalhos realizados no LaPE - Laboratório de Pesquisas em Eletroquímica do DQ – UFSCar, em que a síntese do espinélio de manganês e lítio via rota hidrotermal assistida por micro-ondas foi desenvolvida (SILVA, 2014); o que foi exposto na introdução sobre o material do tipo espinélio, principalmente seus problemas como eletrodo positivo de baterias de íons lítio e; as estratégias propostas para contornar tais problemas, entre as quais:

- (i) a substituição parcial do manganês (III) por outros cátions trivalentes que tenham um raio iônico menor do que o manganês (III), tais como  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Ga}^{3+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Co}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Bi}^{3+}$  ect.;
- (ii) a diminuição do tamanho de partícula chegando à escala nanométrica;

o principal objetivo deste trabalho consistiu no uso de uma rota de síntese hidrotermal assistida por micro-ondas, inédita para obtenção de espinélios dopados com diferentes proporções de alumínio e em uma única fase cristalina, visando a formação de partículas nanométricas com faixa estreita de distribuição de tamanho.

### 3 Procedimento Experimental

O procedimento experimental deste trabalho foi dividido em: síntese do espinélio não dopado segundo método desenvolvido por SILVA (2014), síntese de espinélios dopados com alumínio variando a rota de dopagem e síntese de espinélios dopados variando a proporção de alumínio utilizando a melhor rota de dopagem previamente estudada.

#### 3.1 Síntese do Espinélio Não Dopado

A síntese do espinélio não dopado foi realizada segundo método desenvolvido no LaPE do DQ-UFSCar por SILVA (2014).  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  foi produzido a partir de reagentes totalmente solúveis em água: permanganato de potássio ( $\text{KMnO}_4$  Sigma-Aldrich, 99%) como fonte de Mn, hidróxido de lítio ( $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$  Sigma-Aldrich, 99%) como fonte de Li e acetona (Sigma-Aldrich, PA) como agente redutor do manganês (VII) presente no permanganato de potássio. As razões utilizadas foram 1,0  $\text{KMnO}_4$  : 1,2  $\text{LiOH}$ : 1,1 acetona. Os vasos reacionais utilizados foram de borossilicato com capacidade de 30 mL e com tampa de encaixe feita de PEEK (poliéter-éter-cetona), selada com septo de silicone revestido com Teflon® (FIGURA 3.1 B) que era devidamente acondicionado no interior do reator de micro-ondas hidrotermal modelo Monowave 300 da Anton Paar com potência de 850 W (FIGURA 3.1 A), equipado com agitador magnético, sensor de pressão e sensor de temperatura de infravermelho.

O aquecimento do sistema reacional foi realizado utilizando a maior potência permitida pelo equipamento (maior taxa de aquecimento) até 140 °C e mantido em temperatura constante por 5 min. Por fim, o sistema foi resfriado na maior taxa permitida pelo equipamento até 55 °C. Durante todo o processo, o sistema foi mantido sob agitação magnética de 600 rpm. O produto obtido foi separado por filtração a vácuo utilizando-se membranas de nitrato de celulose Sartorius com tamanho de poros de 0,45  $\mu\text{m}$  e lavado diversas vezes com água desionizada até que a água de lavagem apresentasse pH em torno de 7. Finalmente, o produto foi seco por 12 h em estufa a 120 °C e então submetido a um novo tratamento no micro-ondas

hidrotermal por 10 min a 140 °C com 24 mL de solução de hidróxido de lítio com concentração de 0,1 mol L<sup>-1</sup>. Esse passo foi nomeado de troca iônica (TI).

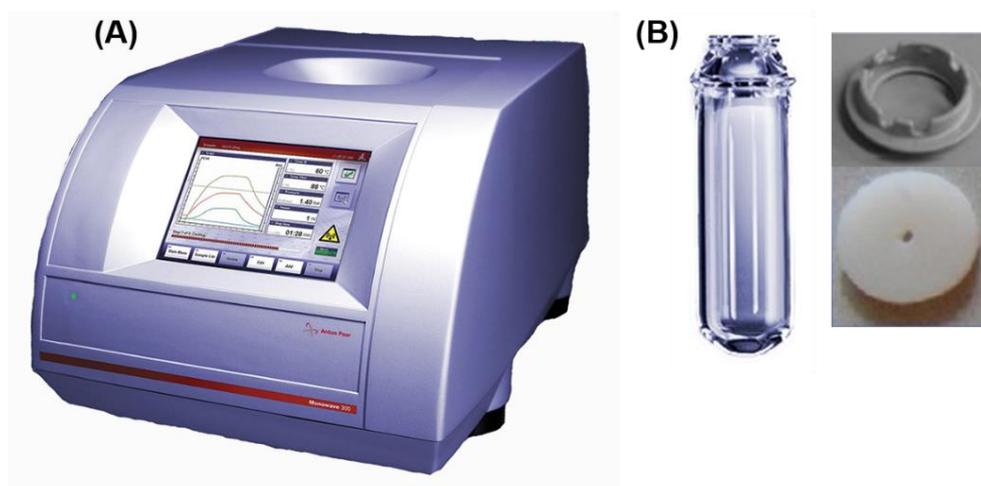


FIGURA 3.1 - Fotos do (A) reator de micro-ondas modelo Monowave 300 da Anton Paar e (B) frasco de reação de boro-silicato, tampa de encaixe e septo de silicone revestido com Teflon®.

O material obtido foi então filtrado a vácuo e seco a 120 °C por 12 h e submetido a tratamento térmico (TT) em micro-ondas convencional. Para isso, foi montado em seu interior um reator de material refratário constituído de óxido de alumínio (80%) e zircônia (20%) (procedência Zircar Ceramics). A cavidade desse reator foi revestida com placas de carbeto de silício, material que apresenta grande susceptibilidade à radiação de micro-ondas (SILVA, 2015) (FIGURA 3.2). Para realização do tratamento térmico o cadinho de porcelana contendo o espinélio não dopado foi submetido à radiação por 4 min com potência máxima (800 W); encerrado o tempo de irradiação, a porta do forno foi aberta para que o sistema resfriasse naturalmente.



FIGURA 3.2 - Fotos do reator utilizado no tratamento térmico (Fonte: A autora).

As etapas descritas acima estão sumarizadas na FIGURA 3.3, que ilustra um fluxograma do processo de síntese do espinélio não dopado.

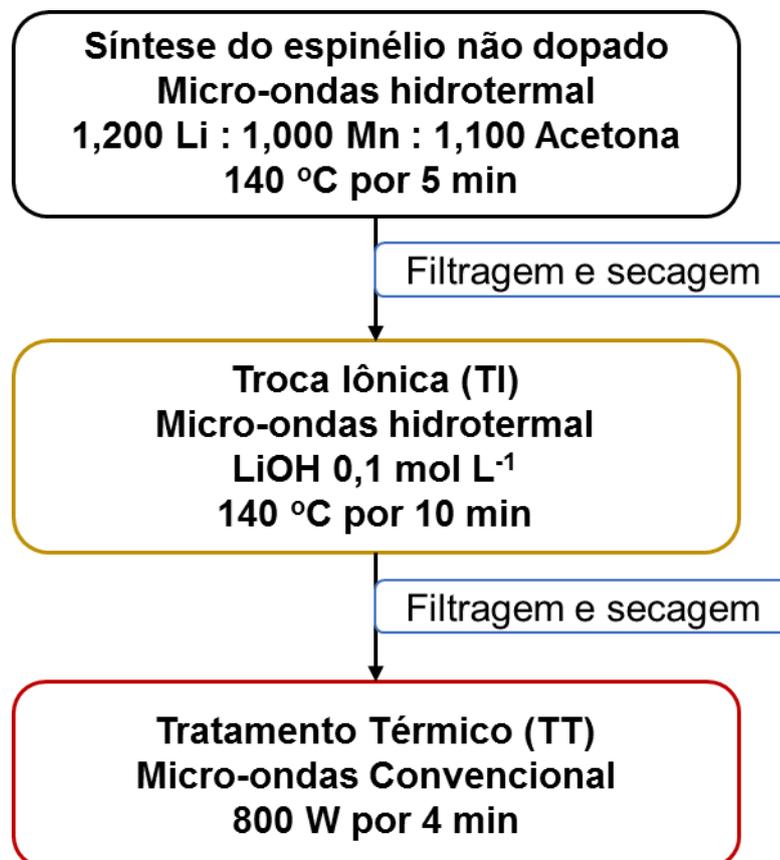


FIGURA 3.3 - Fluxograma do processo de síntese do espinélio não dopado. (Fonte: A autora).

### 3.2 Estudo de Diferentes Rotas de Dopagem do Espinélio com Alumínio

Os estudos de diferentes rotas de dopagem com alumínio foram baseados na síntese do espinélio não dopado (Descrito na seção 3.1) e no trabalho de Liang e colaboradores (LIANG et al., 2006) que sintetizaram espinélios dopados com alumínio via método hidrotermal utilizando uma elevada proporção em mol de alumínio para manganês para garantir a dopagem de 1 % do espinélio em meio aquoso. A proporção utilizada foi de 0,075 Al : 1,000 Mn.

No presente trabalho, os espinélios dopados foram produzidos a partir de reagentes totalmente solúveis em água: permanganato de potássio ( $\text{KMnO}_4$  Sigma-Aldrich, 99%) como fonte de Mn, hidróxido de lítio ( $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$  Sigma-Aldrich, 99%) como fonte de Li, acetona (Sigma-Aldrich, PA) como agente redutor do manganês (VII) do permanganato de potássio e como precursor do cátion dopante foi utilizado e nitrato de alumínio [ $\text{Al}(\text{NO}_3)_3\cdot 9\text{H}_2\text{O}$  Sigma-Aldrich, 98%]. A razão utilizada entre Mn : Li : acetona foi a mesma utilizada para síntese do espinélio não dopado, conforme descrito na seção 3.1, sendo de 1,000  $\text{KMnO}_4$  : 1,200  $\text{LiOH}$  : 1,100 acetona. A razão entre o reagente limitante e o dopante foi de 1,000  $\text{KMnO}_4$  : 0,075  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ , mesma razão utilizada por Liang et al. (2016).

Em um vaso reacional de boro-silicato com capacidade de 30 mL foram colocados os reagentes nas proporções acima descritas. Este vaso foi fechado com tampa de PEEK (poliéter-éter-cetona) e septo de silicone revestido com Teflon® (FIGURA 3.1 B) e acondicionado no interior de um reator de micro-ondas hidrotermal modelo Monowave 300 da Anton Paar com potência de 850 W (FIGURA 3.1 A). O aquecimento do sistema reacional foi realizado utilizando a maior potência permitida pelo equipamento (maior taxa de aquecimento) até 140 °C e mantido em temperatura constante por 5 min. Em seguida, o sistema foi resfriado na maior taxa permitida pelo equipamento até 55 °C. Durante todo o processo, o sistema foi mantido sob agitação magnética de 600 rpm. O produto obtido foi separado por filtração a vácuo utilizando-se membranas de nitrato de celulose Sartorius com tamanho de poros de 0,45  $\mu\text{m}$  e lavado diversas vezes com água desionizada até que a água de lavagem apresentasse pH em torno de 7. Finalmente, o produto foi seco por 12 h em estufa a 120 °C e dividido em três partes iguais para realização de estudos do teor de potássio no espinélio sem a etapa de troca iônica (lembre-se que o potássio provém do

permanganato de potássio utilizado na síntese como fonte de manganês) e também da influência da troca iônica na dopagem com alumínio.

Com a primeira parte do produto foi estudado o teor de potássio no espinélio quando não realizada a etapa da troca iônica. Para isso, o material não foi submetido à etapa de troca iônica, sendo submetido na sequência ao tratamento térmico em forno micro-ondas convencional por 4 min, como foi aplicado para o espinélio não dopado. O espinélio dopado obtido por essa rota foi nomeado de “LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> dopado sem TI” (FIGURA 3.4).

Com a segunda e terceira parte do produto foi estudada a influência da etapa de troca iônica realizada sem e com alumínio no espinélio dopado, uma vez que foi pressuposto que parte do dopante poderia ser extraído do espinélio na etapa de troca iônica e também que poderia ser introduzido mais dopante no espinélio nessa etapa.

Portanto, a segunda parte do produto, nomeado “LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> dopado TI sem Al”, foi submetida à etapa de troca iônica nas mesmas condições experimentais do espinélio não dopado e posteriormente a etapa de tratamento térmico também nas mesmas condições que o espinélio não dopado e o espinélio dopado “LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> dopado sem TI” (FIGURA 3.4).

Já a terceira parte do produto também foi submetida à troca iônica nas mesmas condições, no entanto com adição de nitrato de alumínio na concentração de 6,25 mmol L<sup>-1</sup>, mesma concentração da solução de Al(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> na síntese. Ao final esse material, nomeado “LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> dopado TI com Al”, também foi submetido à etapa de tratamento térmico em micro-ondas convencional por 4 min como foi realizado para o espinélio não dopado e para os espinélios dopados “LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> dopado sem TI” e “LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> dopado TI sem Al”. Portanto, três diferentes espinélios dopados com alumínio foram produzidos por diferentes rotas de dopagem.

As etapas descritas acima estão sumariadas na FIGURA 3.4, que ilustra um fluxograma da síntese de espinélios dopados com alumínio variando a rota de dopagem.

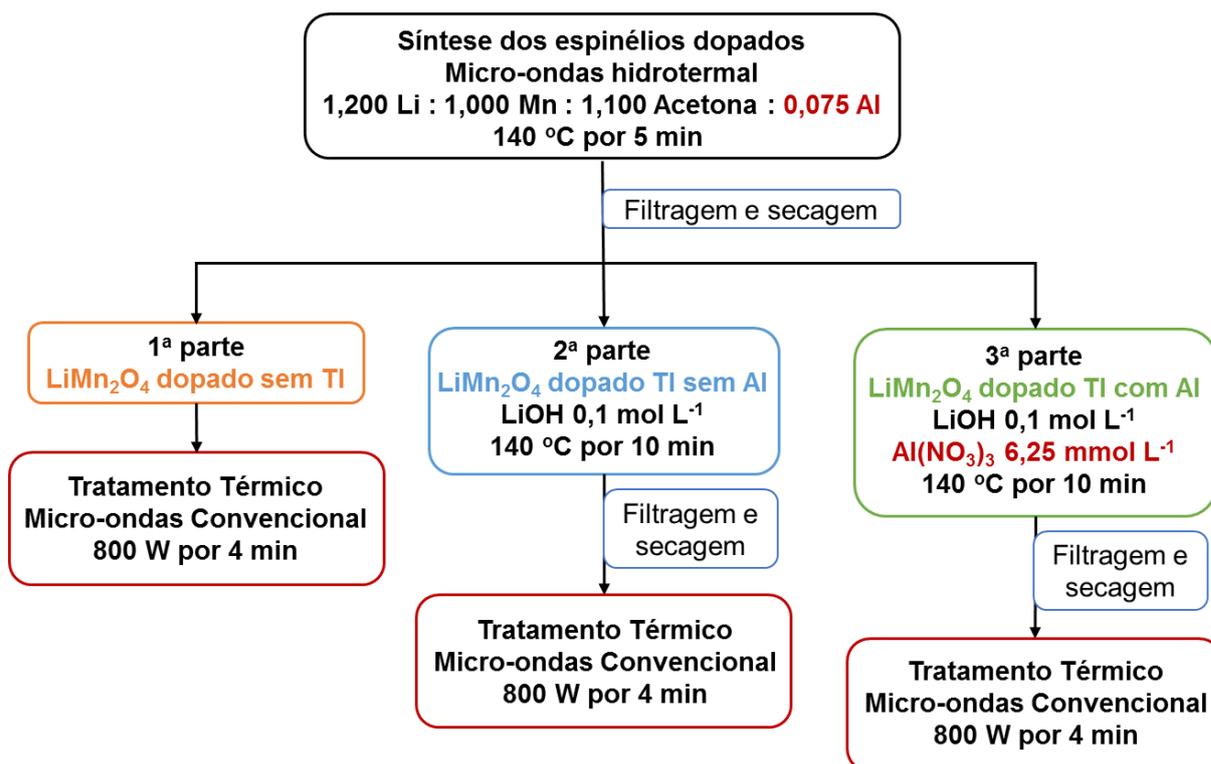


FIGURA 3.4 - Fluxograma da síntese de espinélios dopados com alumínio variando a rota de dopagem. (Fonte: A autora).

### 3.3 Síntese de Espinélios Dopados Variando a Proporção de Alumínio

Tendo em conta os resultados de caracterizações obtidos para os três diferentes espinélios dopados e que serão discutidos posteriormente, um deles foi escolhido como o mais promissor para o estudo da variação da proporção de alumínio. Dessa forma, utilizando a rota de síntese deste espinélio selecionado, foram sintetizados outros dois espinélios dopados com diferentes proporções em mol de Mn : Al, sendo elas 1,000 : 0,050 e 1,000 : 0,025.

Os estudos descritos acima estão sumarizados na FIGURA 3.5, que ilustra o fluxograma da síntese dos espinélios dopados variando a proporção de alumínio.

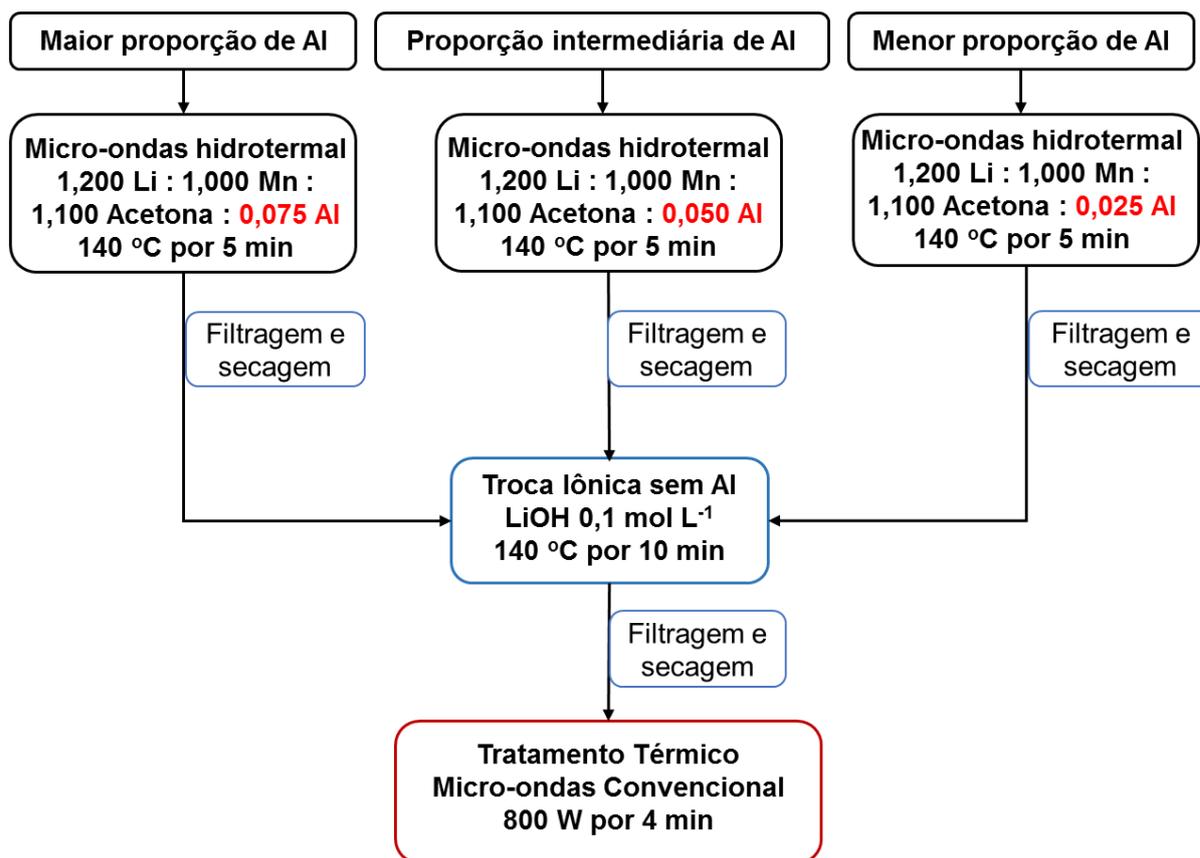


FIGURA 3.5 - Fluxograma da síntese dos espinélios dopados variando a proporção de alumínio. (Fonte: A autora).

### **3.4 Caracterizações**

Diferentes medidas foram utilizadas nas caracterizações estrutural, morfológica, química e eletroquímica dos materiais obtidos, conforme descrito a seguir.

#### **3.4.1 Caracterização Estrutural por Difractometria de Raios X (DRX)**

A fase cristalina dos espinélios não dopados e dopados foi determinada a partir de padrões de difração obtidos com o difratômetro Siemens, modelo D5000 com radiação do tipo Cu K $\alpha$  com comprimento de onda de 1,54056 Å e monocromador de grafite. A velocidade de varredura foi de 1° min<sup>-1</sup> em um intervalo de 5° a 75°. Os difratogramas obtidos, além de fornecerem informações sobre a estrutura cristalina do material, foram utilizados para estimar o tamanho de cristalitos pela equação de Scherrer e o parâmetro de rede da célula unitária pela equação de Bragg (CULLITY, 1967).

#### **3.4.2 Caracterização Morfológica por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Química por Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios X (EDX)**

A morfologia e o tamanho médio das partículas dos espinélios não dopado e dopados foram analisados por MEV em um microscópio FEI modelo Inspect F50, operando com um feixe de elétrons de 10 kV, acoplado a um espectrômetro EDX da marca EDAX, sendo possível a análise da composição química e o mapeamento dos elementos Al e K na superfície das amostras operando com feixe de elétrons de 30 kV, a fim de verificar a homogeneidade da distribuição destes elementos. Para as análises de MEV cada amostra de espinélio foi dispersa em isopropanol com o auxílio de banho ultrassônico durante 15 min e, posteriormente, a dispersão foi gotejada em substrato de silício. Logo após a evaporação do isopropanol as amostras foram inseridas no microscópio para análise utilizando detector de elétrons secundários.

Para a contagem e distribuição de tamanho médio de partícula foi utilizado o software ImageJ 1.5i.

### **3.4.3 Caracterização Química por Espectroscopia de Emissão Atômica em Plasma Indutivamente Acoplado (ICP-AES)**

A análise química elementar do lítio, manganês, potássio e alumínio foi realizada usando um Espectrofotômetro de Emissão Atômica em Plasma Indutivamente Acoplado da marca Thermo Scientific, modelo iCAP6500 duo. Por essa medida foi possível realizar a quantificação desses elementos e a confirmação de dopagem do espinélio com alumínio. Para a preparação dessas medidas, uma massa de cerca de 10 mg de cada material sintetizado foi digerida com 3,00 mL de HNO<sub>3</sub> concentrado com 2 gotas de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> e, após resfriamento, adicionada em balões volumétricos de 25,0 mL. Por fim, o volume foi ajustado com água desionizada e rotulado solução 1. Essa solução foi utilizada na quantificação dos íons lítio, alumínio e potássio.

Devido à elevada concentração de íons manganês, foi necessária uma diluição da solução 1 para quantificação desse elemento. Para isso, 5,00 mL da solução 1 foram transferidos para um balão volumétrico de 25,0 mL, adicionados 1,60 mL de HNO<sub>3</sub> para manter o mesmo teor de acidez da solução 1 e o volume ajustado com água desionizada (solução 2). Para cada espinélio dopado e não dopado a análise de ICP foi feita em triplicata e o modo de detecção foi o axial. Na FIGURA 3.6 é visualizado o procedimento de preparação das amostras dos espinélios. O branco da amostra também foi preparado; para isso, em um balão volumétrico de 25,0 mL foram adicionados 2,00 mL de HNO<sub>3</sub> concentrado e 2 gotas de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, ajustando-se o volume com água desionizada.

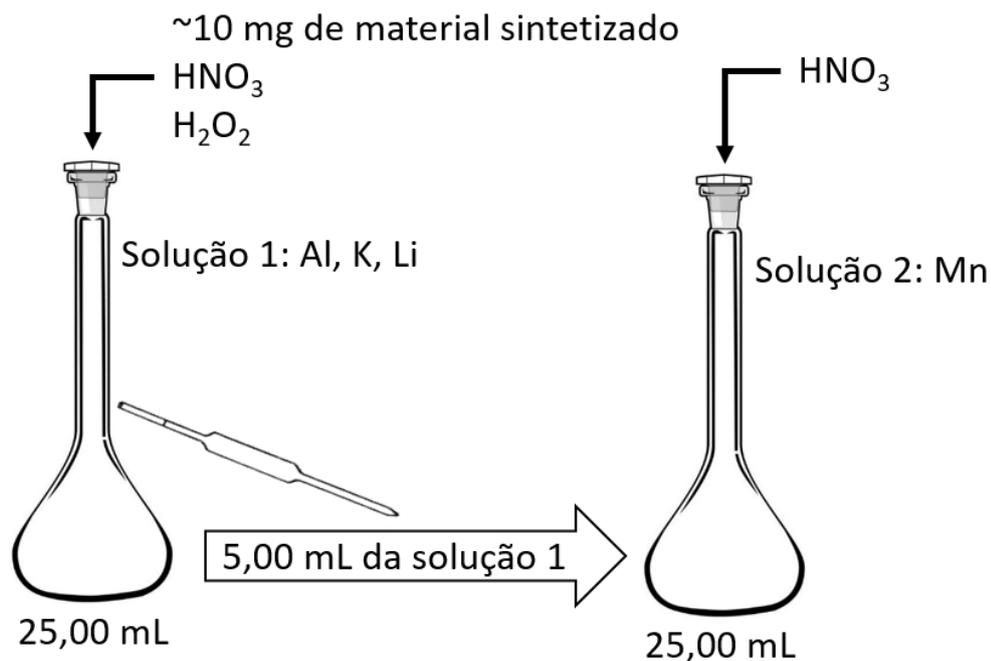


FIGURA 3.6 - Procedimento de preparação das amostras dos espinélios não dopado e dopados para análise por ICP-AES (Fonte: A autora).

A curva de calibração multielementar foi construída com padrões de concentração de 1000 ppm dos cátions analisados e o modo de detecção utilizado foi o modo axial e os comprimentos de onda ( $\lambda$ ) escolhidos foram 260,5 nm para o Mn<sup>2+</sup>; 460,2 nm para o Li<sup>+</sup>, 309,2 nm para Al<sup>3+</sup> e 766,4 nm para o K<sup>+</sup>. É importante ressaltar que foram adicionados o mesmo volume de 2,00 mL de HNO<sub>3</sub> que foi utilizado para a preparação das amostras dos espinélios, o que é importante para assegurar o mesmo pH na leitura da curva de calibração e das amostras. Na TABELA 3.1 são encontrados os valores de concentrações em ppm dos padrões adicionados para cada ponto da curva de calibração.

TABELA 3.1 - Valores de concentração em ppm dos padrões adicionados na curva de calibração multielementar.

Ponto	Concentrações iguais de Li <sup>+</sup> , Al <sup>3+</sup> e K <sup>+</sup> (ppm)	Concentração de Mn <sup>2+</sup> (ppm)
Branco	0	0
1	0,5	20,0
2	1,0	25,0
3	5,0	30,0
4	10,0	35,0
5	15,0	40,0
6	20,0	45,0

### 3.4.4 Caracterizações Eletroquímicas

#### 3.4.4.1 Preparação dos Eletrodos de Trabalho

Os eletrodos de trabalho foram inicialmente preparados segundo método descrito por AMARAL et al. (2010), contendo 10% (*m/m*) de negro de acetileno (Vulcan XC72 Cabot), 5% (*m/m*) de fluoreto de polivinilideno (PVDF Aldrich) e 85% (*m/m*) do espinélio a ser caracterizado. Esses componentes foram homogeneizados em almofariz de ágata formando uma mistura que foi dispersa em ciclopentanona (Aldrich, 99%) (<1 mL) formando uma pasta que foi aplicada em eletrodos de platina com auxílio de um pincel. Esses eletrodos foram dispostos em estufa a 120 °C por 12 h para a polimerização do PVDF e depois acondicionados em um dessecador até a realização do experimento eletroquímico.

Tendo em conta os resultados obtidos com os espinélios variando a rota de dopagem com alumínio, a preparação do eletrodo foi modificada. Dessa forma, aproximadamente 20 mg da mesma mistura foi dispersa em 1 mL de ciclopentanona

e homogeneizada em ponteira ultrassônica Modelo DES500 UNIQUE utilizando 20% da potência máxima do equipamento em intervalos intermitentes de 1 min durante 15 ciclos. É importante ressaltar que o sistema foi acondicionado em um banho de gelo, a fim de evitar maiores perdas do dispersante ciclopentanona por evaporação. Além disso, a aplicação por pincel foi substituída por gotejamento sob rotação em substrato de platina, a fim de se obter filmes mais finos. Esses eletrodos também foram dispostos em estufa a 120 °C por 12 h para polimerização do PVDF e depois acondicionados em um dessecador até a realização do experimento eletroquímico.

#### **3.4.4.2 Célula Eletroquímica**

A célula eletroquímica utilizada é visualizada na FIGURA 3.7 e já foi utilizada em trabalhos anteriores do nosso laboratório (SILVA, 2015). Ela possui três eletrodos: eletrodo de trabalho contendo o material eletroativo e duas fitas de lítio metálico como eletrodo de referência e contra eletrodo. O eletrólito é formado por um sal de lítio, o perclorato de lítio 1 mol L<sup>-1</sup> (LiClO<sub>4</sub> Aldrich, 95%), dissolvido em uma mistura de carbonato de etileno (EC Aldrich, PA) e carbonato de dimetileno (DMC Aldrich, PA) na proporção de 2:1 (V/V). Devido à reatividade química do lítio ao ar na presença de umidade, a preparação da célula foi realizada em atmosfera de argônio com umidade controlada em uma câmara seca da marca LABCONCO modelo 50600.

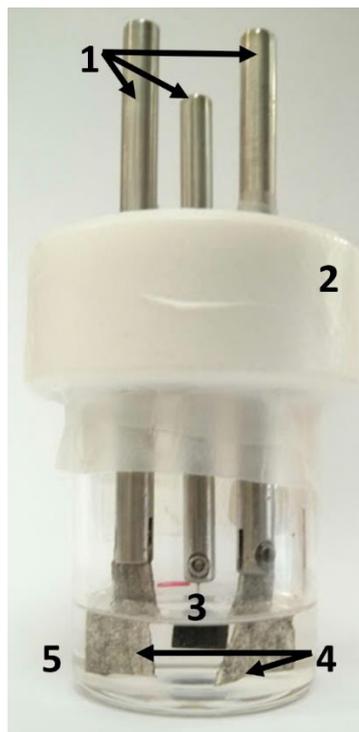


FIGURA 3.7 - Foto ilustrativa da célula eletroquímica utilizada nos testes de carregamento e descarregamento dos espinélios não dopado e dopados; (1) hastes de aço, utilizadas como contatos; (2) tampa de Teflon®; (3) eletrodo de trabalho contendo o material eletroativo; (4) contra eletrodo e eletrodo de referência de Li metálico; (5) recipiente de vidro (capacidade de 50 mL) contendo o eletrólito  $\text{LiClO}_4$   $1 \text{ mol L}^{-1}$  em EC/DMC 2:1 ( $V/V$ ) (Fonte: A autora).

### 3.4.4.3 Voltametrias Cíclicas (VC)

As voltametrias cíclicas foram realizadas em temperatura ambiente ( $\sim 25$  °C) utilizando-se um potenciostato/galvanostato EG&G Princeton Applied Research (PAR), modelo 263A, interfaciado a um microcomputador para aquisição e registro dos dados por meio do software Power Suite. Após a estabilização do valor de potencial de circuito aberto, foram feitos três ciclos voltamétricos, no intervalo de potenciais de 3,50 e 4,30 V vs.  $\text{Li/Li}^+$  com velocidade de varredura de  $0,1 \text{ mV s}^{-1}$ .

Além de fornecer o perfil voltamétrico dos materiais obtidos, a voltametria cíclica também teve a função de ativar os materiais antes dos testes de carregamento e descarregamento.

#### 3.4.4.4 Testes de Carregamento e Descarregamento

Os testes de carregamento e descarregamento foram realizados a temperatura ambiente (~25 °C), utilizando-se uma fonte da marca FLYEVER interfaciada a um computador para aquisição e registro dos dados por meio do software Ciclobat. Para cada eletrodo foi aplicado uma corrente fixa à taxa C/10 calculada a partir do valor de capacidade teórica do espinélio que é de 148 mA h g<sup>-1</sup> como visto na equação 3.1.

$$148 \text{ mA h g}^{-1} \times \frac{1}{10 \text{ h}} \times m_{\text{material ativo}}(\text{g}) = I \quad (3.1)$$

Para os materiais obtidos nas sínteses variando a rota de dopagem foram feitos 5 ciclos a mesma taxa de carregamento e descarregamento de C/10 com potenciais de corte inferior de 3,50 V vs. Li/Li<sup>+</sup> e superior de 4,30 V vs. Li/Li<sup>+</sup>. Para os materiais obtidos nas sínteses variando a proporção de alumínio foram realizados 10 ciclos a mesma taxa de carregamento e descarregamento de C/10 com potencial de corte inferior de 3,30 V vs. Li/Li<sup>+</sup> e superior de 4,25 V.

## 4 Resultados e Discussão

Como descrito anteriormente, nesse de trabalho de mestrado foram obtidos tanto o espinélio não dopado quanto o dopado com alumínio por diferentes rotas de dopagem e diferentes teores de alumínio. Nesse capítulo serão apresentados e discutidos os resultados obtidos com as caracterizações estruturais, morfológicas, químicas e eletroquímicas desses materiais. Em todas as discussões o espinélio não dopado será utilizado como referência para comparação com os espinélios dopados. Os produtos obtidos em todas as sínteses realizadas apresentaram a mesma coloração preta intensa característica do espinélio.

Uma etapa comum a todos os espinélios sintetizados foi a etapa de tratamento térmico. Essa etapa é importante pois leva ao crescimento do tamanho de partícula e pôde ser confirmado pelo estreitamento dos picos de difração de raios X. E o mais importante, sem a etapa de tratamento térmico, o espinélio sintetizado via rota hidrotermal assistido por micro-ondas não apresenta atividade eletroquímica (SILVA, 2014).

No primeiro subcapítulo serão apresentados e discutidos os resultados obtidos com os espinélios sintetizados variando a rota de dopagem com alumínio e, no segundo, os resultados obtidos com os espinélios sintetizados variando a proporção de dopante. Ao final de cada subcapítulo serão formuladas conclusões parciais dos dados apresentados, a fim de facilitar a compreensão desse trabalho.

### 4.1 Síntese dos Espinélios Dopados Variando a Rota de Dopagem com Alumínio

Um importante dado observado em todas as sínteses realizadas foi a pequena variação de pressão durante a reação. O tempo até alcançar a temperatura desejada (140 °C) foi sempre próximo a dois minutos, a partir do qual a temperatura se manteve constante. Esses dados são importantes pois indicam que as sínteses ocorrem em sistema fechado, garantindo homogeneidade e reprodutibilidade. Um exemplo representativo dos perfis de temperatura, pressão e potência em função do tempo para a reação pode ser observado na FIGURA 4.1. Ademais, em todas as sínteses 80% do volume útil do reator foi utilizado.

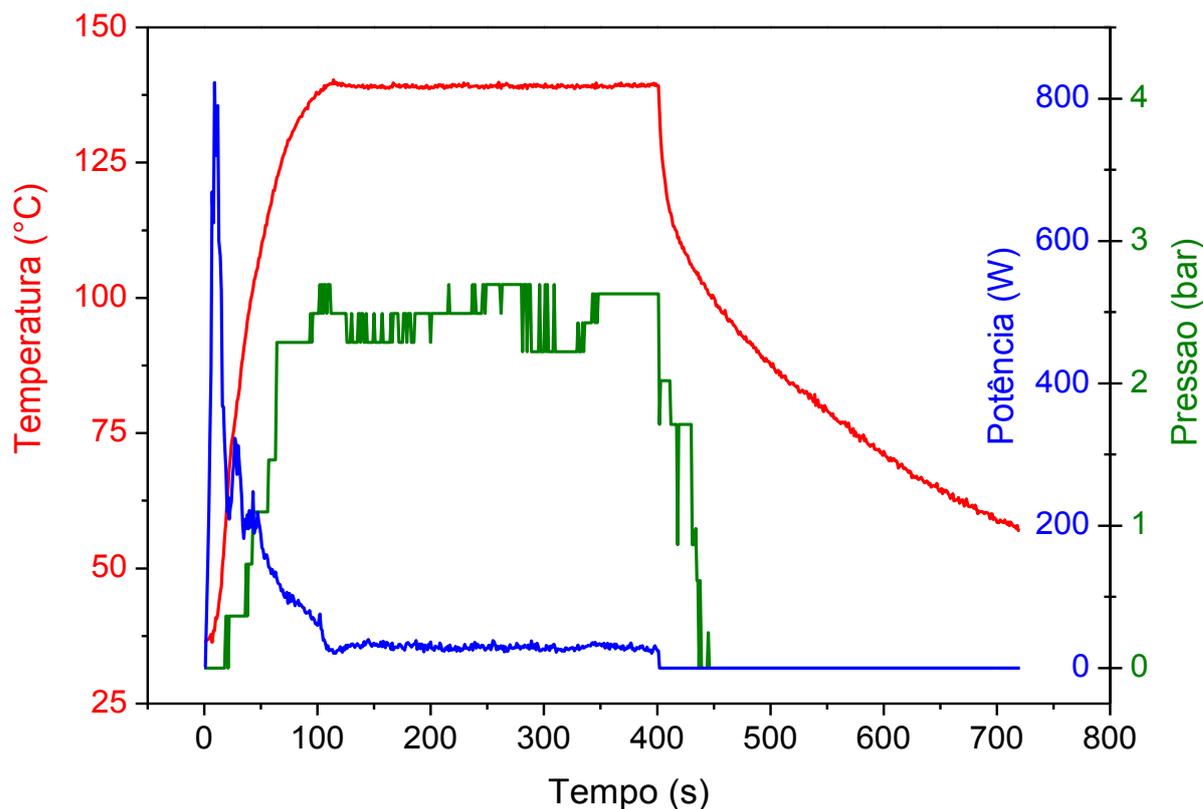


FIGURA 4.1 - Perfis representativos de temperatura, pressão e potência em função do tempo para a síntese do espinélio.

#### 4.1.1 Caracterizações Estrutural, Morfológica e Químicas

Os padrões de difração de raios X obtidos para todos os produtos apresentaram os picos referente ao  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ , de fase cúbica, pertencente ao grupo espacial  $Fd3m$  concordantes com aqueles da ficha cristalográfica JCPDS 35-0782. Tanto para o espinélio não dopado quanto para os dopados foram observados picos intensos e bem definidos, indicando que os produtos apresentam alta cristalinidade (FIGURA 4.2).

Para o produto dopado obtido sem a troca iônica ( $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  dopado sem TI), além dos picos referentes ao espinélio, também foram detectados picos característicos da fase birnessita de potássio (JCPDS 42-1317). O aparecimento da birnessita de potássio pode estar relacionado com a maior quantidade de íons potássio no espinélio dopado obtido por esta rota que se diferencia por não apresentar a etapa de troca iônica responsável por diminuir a quantidade do contra íon  $\text{K}^+$ , presente no sistema devido ao uso de  $\text{KMnO}_4$  precursor de manganês.

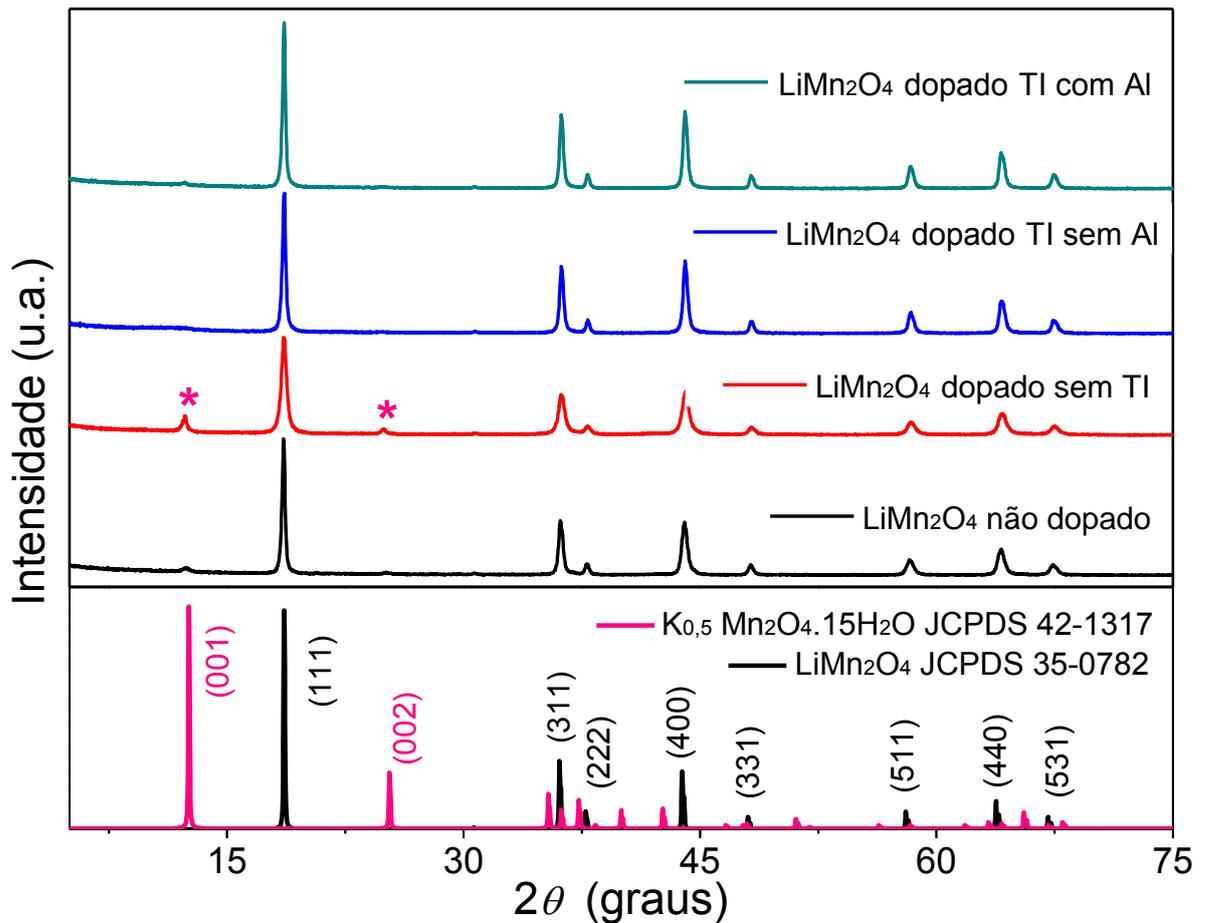


FIGURA 4.2 - Difratogramas de raios X obtidos a  $1^\circ \text{ min}^{-1}$  para os espinélios não dopado e dopados com alumínio por diferentes rotas de dopagem.

Além da identificação da fase cristalina, nos padrões de difração também foi observado o deslocamento do pico de maior intensidade referente ao plano (111) para maiores valores de ângulo  $2\theta$ . Esse deslocamento para ângulos maiores pode ser explicado pela substituição parcial do  $\text{Mn}^{3+}$  com raio iônico  $0,65 \text{ \AA}$  por  $\text{Al}^{3+}$  de menor raio iônico ( $0,53 \text{ \AA}$ ) na estrutura cristalina. Esse resultado é o primeiro indicativo de dopagem. Os valores de ângulo  $2\theta$  podem ser convertidos em valores de parâmetro de rede,  $a$ , pela equação de Bragg (CULLITY, 1967). Pelos valores de  $a$  (TABELA 4.1), verifica-se que ocorreu a diminuição da célula unitária para todos os espinélios dopados em relação ao não dopado.

Os valores de tamanho médio de cristalito,  $D$ , também foram calculados para todos os espinélios sintetizados através da equação de Scherrer (CULLITY, 1967). Não ocorreram grandes variações de valores de  $D$ , exceto para o material “ $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  dopado sem TI” obtido pela rota sem troca iônica que apresentou um menor

valor de  $D$ , e isso pode ser explicado pelo maior teor de potássio nesse material. Na TABELA 4.1 são apresentados os valores dos ângulos  $2\theta$ ,  $D$  e  $a$  para os espinélios não dopado e dopados.

TABELA 4.1 - Valores dos ângulos  $2\theta$ , tamanho médio de cristalito,  $D$  e parâmetro de rede,  $a$  para os espinélios não dopado e dopados com alumínio obtidos em diferentes rotas de síntese.

<b>Rota</b>	<b><math>2\theta</math> (Graus)</b>	<b><math>D</math> (nm) (<math>D = k \lambda / \beta \cos\theta</math>)</b>	<b><math>a</math> (Å) (<math>a = n \lambda / 2 \sin\theta</math>)</b>
LiMn <sub>2</sub> O <sub>4</sub> não dopado	18,58	39,5	8,265
LiMn <sub>2</sub> O <sub>4</sub> dopado sem TI	18,59	23,1	8,260
LiMn <sub>2</sub> O <sub>4</sub> dopado TI sem Al	18,64	37,3	8,238
LiMn <sub>2</sub> O <sub>4</sub> dopado TI com Al	18,62	41,9	8,247

Pela medida de MEV pode-se analisar morfologicamente os espinélios não dopado e dopados sintetizados. Em todos os materiais foram observados a predominância de estruturas facetadas que também foi observado por GUO e colaboradores (2013) e com tamanho de partículas homogêneo e nanométrico em torno de 40 nm. Esse valor de tamanho de partícula está condizente com os valores de  $D$  calculados a partir dos dados de difração de raios X. As imagens obtidas são apresentadas na FIGURA 4.3.

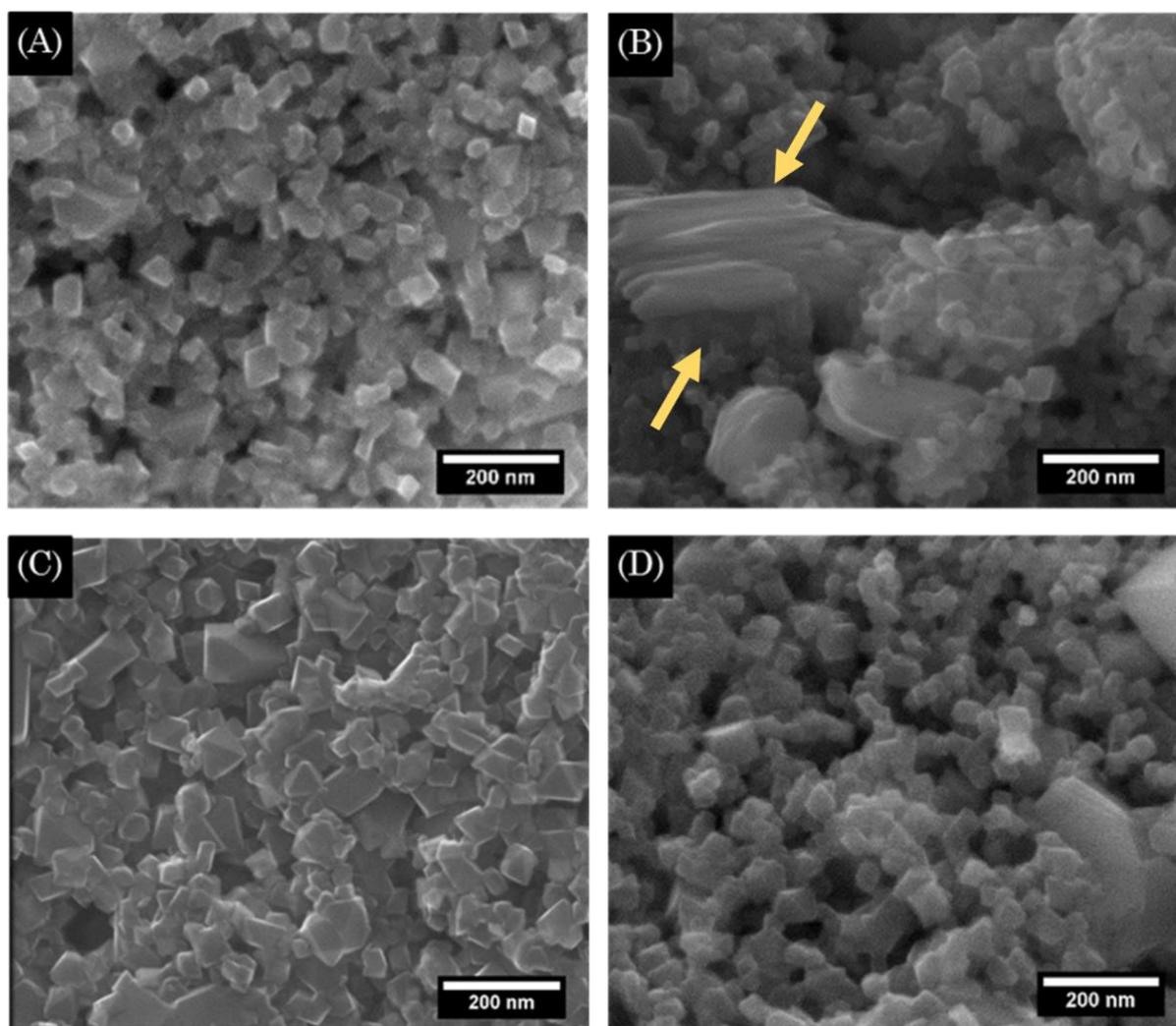


FIGURA 4.3 - Micrografias de MEV para os espinélios (A) não dopado e dopados obtidos por diferentes rotas: (B)  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  dopado sem TI, (C)  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  dopado TI sem Al e (D)  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  dopado TI com Al.

Na imagem obtida para o material “ $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  dopado sem TI” sintetizado pela rota de síntese sem troca iônica (FIGURA 4.3 B) foram observadas estruturas lamelares, referente a fase birnessita de potássio (FIGUEIRA et al., 2008). Esse é um resultado importante e que corrobora com o de difração de raios X, em que essa fase também foi identificada.

Outra característica observada nas imagens de MEV foi a presença de aglomerados de partículas nos espinélios não dopado e dopados. Na FIGURA 4.4 é visualizado um aglomerado maior que  $2\ \mu\text{m}$ . A presença de aglomerados pode levar à uma diminuição no valor de capacidade específica do material, uma vez que é necessário o contato entre as partículas do material ativo e do coletor de corrente

(nesse caso, o negro de acetileno), a fim de drenar a maior quantidade possível de elétrons. Quando o material apresenta aglomerados, esse contato ocorre apenas nas partículas superficiais e as partículas presentes no seu interior não participam das reações de oxirredução.

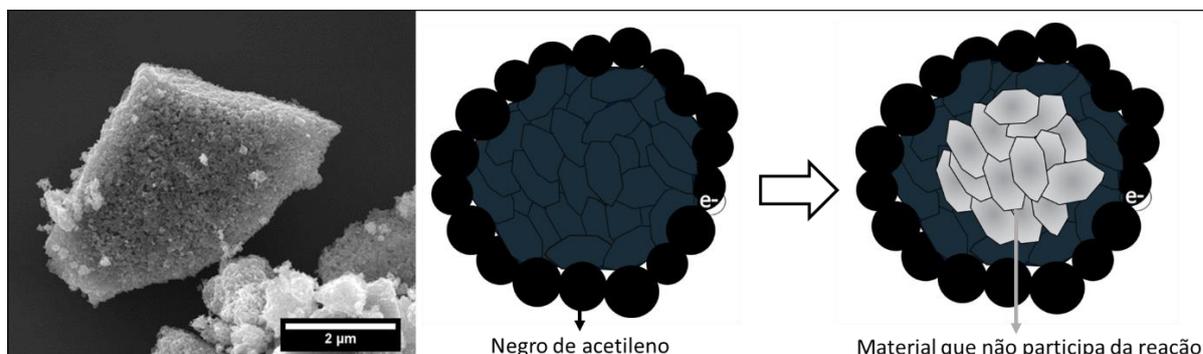


FIGURA 4.4 - Representação esquemática de como aglomerados podem diminuir a capacidade do material.

A fim de quebrar os aglomerados presentes em todos os espinélios sintetizados para se obter melhor homogeneidade e filmes mais finos, passou-se a utilizar uma ponteira ultrassônica para a dispersão e homogeneidade do material compósito dos eletrodos. Além disso, pela técnica de gotejamento sob rotação a aplicação deste compósito no substrato de Pt passou a ser feito para os espinélios dopados com diferentes proporções de alumínio a fim de obter filmes mais finos.

Pela medida de EDX foi possível avaliar semiquantitativamente a composição química dos elementos na superfície das amostras de espinélios não dopados e dopados. Para o material “LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> dopado sem TI” obtido pela rota sem troca iônica, o pico referente ao potássio é sutilmente maior em intensidade do que para materiais obtidos pelas demais rotas de dopagem e também para o espinélio não dopado. Isso evidencia a importância da etapa de troca iônica na metodologia de síntese para diminuir o teor de íons potássio no espinélio e, conseqüentemente, a formação de fases adicionais como observado nos difratogramas e micrografias. Os espectros de EDX são visualizados na FIGURA 4.5. O sinal de silício advém do substrato.

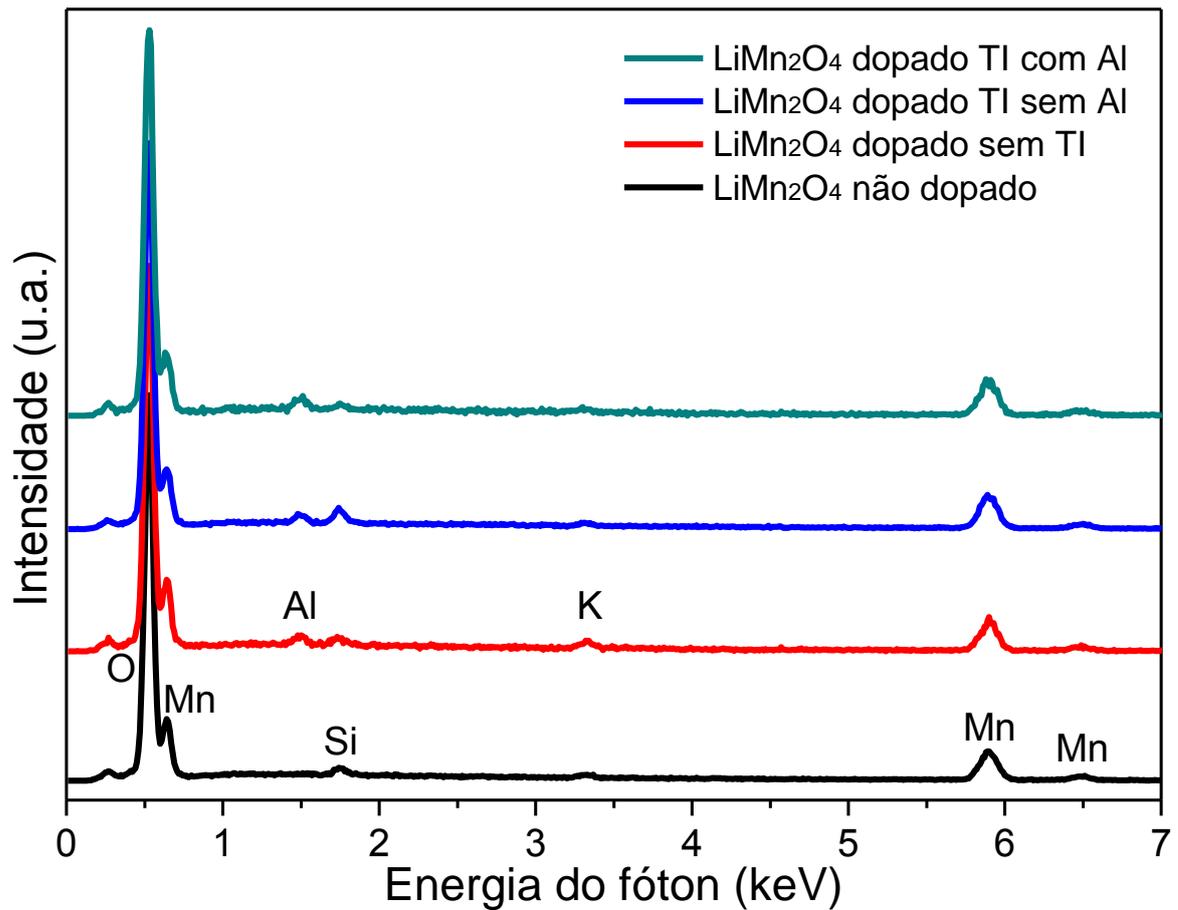


FIGURA 4.5 - Espectros de energia dispersiva de raios X obtidos para os espinélios não dopado e dopados com alumínio.

Para quantificação e confirmação de dopagem foram realizadas análises químicas de ICP-AES em que foram quantificados os elementos Li, K, Al e Mn. Os valores em mol obtidos para cada um destes elementos estão apresentados na TABELA 4.2.

TABELA 4.2 - Resultados quantitativos obtidos nas análises dos elementos Al, K, Li e Mn feitas por ICP-AES de amostras de espinélio não dopado e dopados com alumínio em diferentes rotas.

Rota	Al (mol)	K (mol)	Li (mol)	Mn (mol)
LiMn <sub>2</sub> O <sub>4</sub> não dopado	7,14x10 <sup>-8</sup>	3,82x10 <sup>-6</sup>	6,98x10 <sup>-5</sup>	1,09x10 <sup>-4</sup>
LiMn <sub>2</sub> O <sub>4</sub> dopado sem TI	4,44x10 <sup>-6</sup>	8,9x10 <sup>-6</sup>	5,89x10 <sup>-5</sup>	1,05x10 <sup>-4</sup>
LiMn <sub>2</sub> O <sub>4</sub> dopado TI sem Al	3,56x10 <sup>-6</sup>	3,19x10 <sup>-6</sup>	6,73x10 <sup>-5</sup>	1,10x10 <sup>-4</sup>
LiMn <sub>2</sub> O <sub>4</sub> dopado TI com Al	4,68x10 <sup>-6</sup>	3,23x10 <sup>-6</sup>	6,78x10 <sup>-5</sup>	1,13x10 <sup>-4</sup>

Como pode ser observado na TABELA 4.2, todos os espinélios dopados apresentaram elevados valores para o teor de alumínio o que confirma a dopagem. Tendo em conta o resultado de quantificação de alumínio por ICP-AES e os resultados de deslocamento do pico de maior intensidade para ângulos  $2\theta$  maiores observados por difração de raios X, pode-se concluir que ocorreu a substituição parcial de Mn<sup>3+</sup> por Al<sup>3+</sup> na estrutura cristalina dos espinélios.

No espinélio não dopado foi identificado a presença de uma pequena quantidade de alumínio, o que pode ser explicado pela pureza de 99% do reagente usado como precursor de lítio. Na ficha técnica do LiOH.H<sub>2</sub>O disponível no site do fornecedor, a impureza presente em maior concentração é justamente a do cátion alumínio.

O teor de potássio foi outro resultado importante analisando os dados da TABELA 4.2 de ICP-AES. O valor em mol de potássio para o material “LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> dopado sem TI” obtido pela rota sem troca iônica é quase três vezes maior do que para os demais espinélios. Isso evidencia, mais uma vez, a importância da etapa de troca iônica na síntese de espinélios por esse método.

Analisando os valores obtidos para o elemento lítio, nota-se que a quantidade desse elemento para o material “LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> dopado sem TI” é menor do que para os demais espinélios. Logo, pode se concluir que a etapa de troca iônica aumenta o teor de lítio no material, o que é favorável. É comum a adição de um pequeno excesso de Li<sup>+</sup> em sínteses de espinélios, uma vez que este excesso pode funcionar

como um reservatório de  $\text{Li}^+$  e contribuir com o fornecimento de carga para o  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  (TARASCON et al., 1995). Também deve ser levado em consideração que esse pequeno excesso de  $\text{Li}^+$  pode levar à substituição de alguns íons  $\text{Mn}^{3+}$  na estrutura. Em ambos os casos, esse excesso é favorável; em seu trabalho CHAN et al. (2003) obtiveram melhorias significativas no fornecimento de carga e na estabilidade eletroquímica do  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ , sintetizado com excesso de  $\text{Li}^+$ .

Por fim, ainda analisando os resultados de ICP-AES da TABELA 4.2, nota-se que ocorre uma perda de alumínio quando o material é submetido à troca iônica sem alumínio. O valor em mol de alumínio para o espinélio dopado pela rota “Ti sem Al” é menor do que daqueles dopados pelas demais rotas. A menor quantidade de dopante no espinélio é desejável, já que quando o dopante está presente em maiores quantidades ocorre a diminuição da capacidade específica por haver menos manganês no espinélio, que participa dos processos de oxirredução.

#### **4.1.2 Caracterizações Eletroquímicas**

Para a caracterização eletroquímica dos espinélios não dopado e dopados foram empregadas as técnicas de voltametria cíclica (VC) e de cronopotenciometria. Os processos de intercalação e desintercalação de íons  $\text{Li}^+$  foram analisados por voltametria cíclica e os resultados são apresentados na FIGURA 4.6. Para todos os materiais sintetizados via rota hidrotermal assistida por micro-ondas foi obtido o perfil voltamétrico típico do espinélio, em concordância com outros autores (LIANG et al., 2006; YUAN et al., 2010; RAJA et al., 2009; GUO et al., 2013).

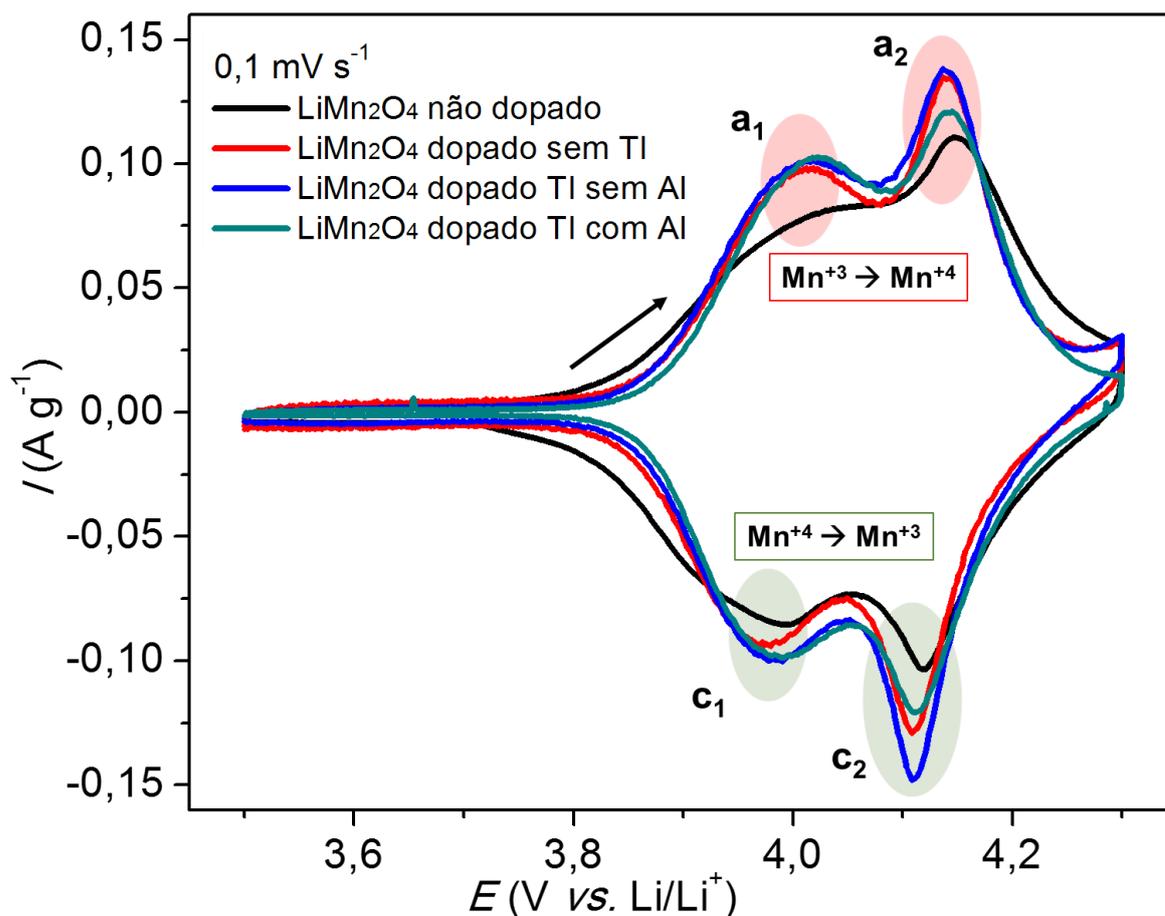
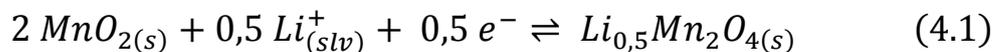


FIGURA 4.6 - Perfis voltamétricos (2º ciclo) obtidos à  $0,1 \text{ mV s}^{-1}$  para os eletrodos de espinélio não dopado e dopados, realizados em em solução de  $\text{LiClO}_4$   $1 \text{ mol L}^{-1}$  em EC:DMC 2:1 (v/v). O eixo das ordenadas corresponde à densidade de carga específica, dada pela razão entre a corrente elétrica ( $i$ ) e a massa de material eletroativo ( $\sim 0,35 \text{ mg}$ ).

Em cada um dos voltamogramas da FIGURA 4.6 (que estão representados por cores diferentes) nota-se a presença de 4 picos: dois anódicos e dois catódicos, sendo todos referentes aos processos reversíveis de desintercalação e intercalação de íons  $\text{Li}^+$  no interior do espinélio devido ao processo redox  $\text{Mn}^{4+}/\text{Mn}^{3+}$ . Os dois picos anódicos ( $a_1$  e  $a_2$ ) em 4,01 e 4,14 V vs.  $\text{Li}/\text{Li}^+$  estão relacionados à oxidação do  $\text{Mn}^{3+}$  a  $\text{Mn}^{4+}$  e a consequente extração de íons  $\text{Li}^+$  da estrutura do material para manter a sua eletroneutralidade. Já nos dois picos catódicos ( $c_1$  e  $c_2$ ) em 4,10 e 3,98 V vs.  $\text{Li}/\text{Li}^+$  ocorre o processo inverso, redução de  $\text{Mn}^{4+}$  a  $\text{Mn}^{3+}$  e consequente inserção dos íons  $\text{Li}^+$  na estrutura (LIU et al., 2016).

Esse processo de extração e inserção dos íons  $\text{Li}^+$  ocorre em duas etapas devido a uma redistribuição dos íons  $\text{Li}^+$  quando mais de 50% dos sítios

tetraédricos estão ocupados com  $\text{Li}^+$  no  $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ . Quando  $x \leq 0,5$  o processo pode ser descrito pela equação 4.1, e quando  $0,5 \leq x \leq 1$  pela equação 4.2 (LIU et al., 2016; FANG et al., 2008; XIE et al., 2008; GUO et al., 2013; JIN et al., 2014).



Pode-se observar um sutil aumento dos valores de corrente em potenciais acima de 4,25 V vs.  $\text{Li}/\text{Li}^+$ , o que pode estar relacionado a uma possível oxidação do eletrólito, mesmo não tendo sido observado nenhuma mudança de coloração do eletrólito.

Além de fornecer o perfil voltamétrico com os processos de intercalação e desintercalação dos íons  $\text{Li}^+$  nos espinélios sintetizados pelo método hidrotermal assistido por micro-ondas, a VC foi empregada antes de todos os testes de carregamento e descarregamento com o intuito de ativar eletroquimicamente o material.

Para os testes de carregamento e descarregamento, os valores de capacidade específica do material de eletrodo foram calculados multiplicando-se os valores de tempo e corrente aplicada e dividindo-se pelos valores de massa do material ativo (Equação 3.1). A FIGURA 4.7 apresenta os perfis  $E$  vs.  $C_{esp}$  em que  $C_{esp}$  é a capacidade específica alcançada para cada material nos processos de carregamento e descarregamento a uma taxa igual a C/10 para os eletrodos de espinélios não dopado e dopados. É mostrado apenas um perfil de carregamento já que não foram observadas grandes variações entre eles para os diferentes eletrodos.

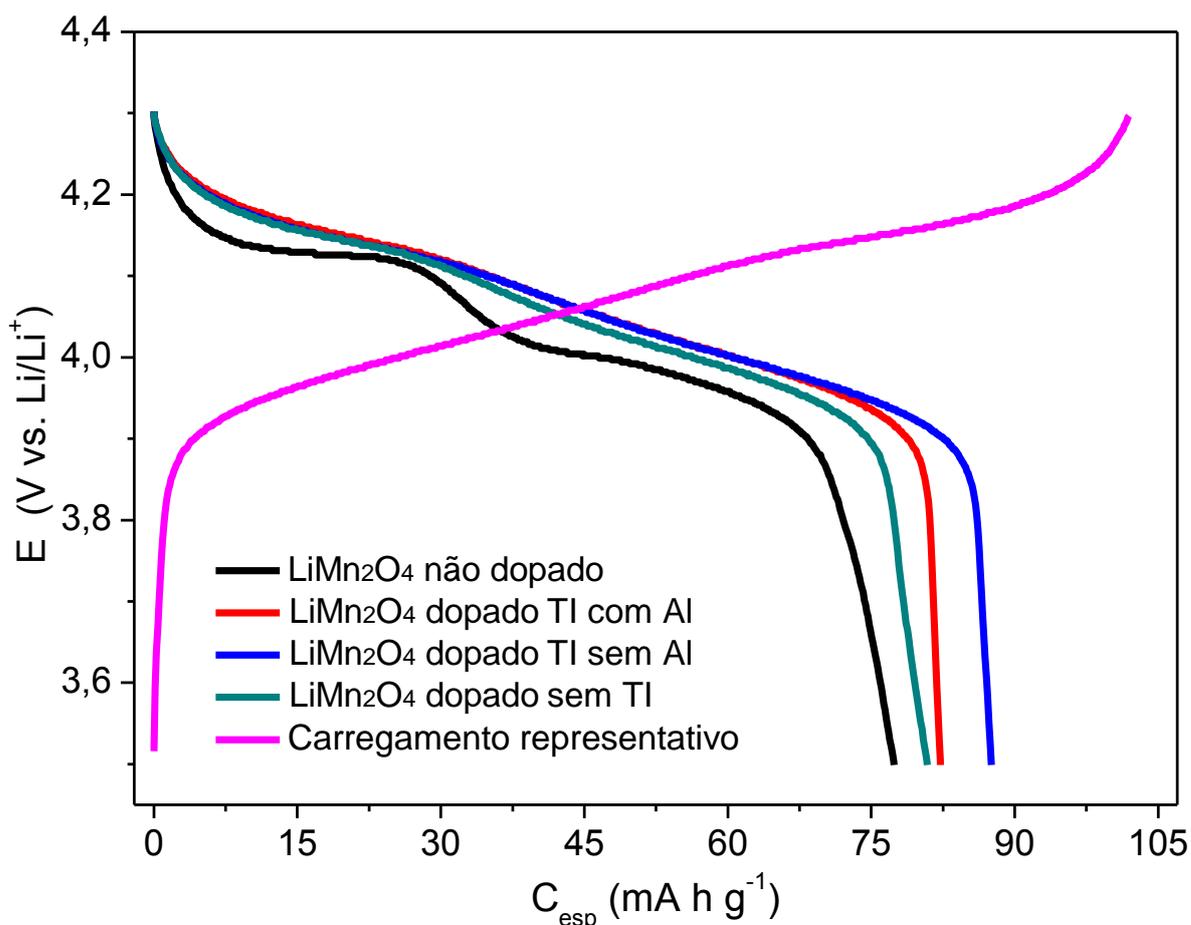


FIGURA 4.7 - Perfis cronopotenciométricos de carregamento e descarregamento (1º ciclo) obtidos à uma taxa de carregamento e descarregamento igual de  $C/10$  para espinélios não dopado e dopados com alumínio. Cada eletrodo contém aproximadamente 0,35 mg de material ativo.

Apesar de ter sido observado que os picos de redução na VC (FIGURA 4.6) para o espinélio não dopado não foram tão bem definidos quanto para os espinélios dopados, nos testes de carregamento e descarregamento, ocorreu o inverso. Os patamares correspondentes aos processos de redução do íon  $Mn^{4+}$  não ficaram bem definidos para os espinélios dopados, já para o espinélio não dopado esses patamares ficaram muito bem definidos e ocorreram nos mesmos valores de potenciais dos picos catódicos da FIGURA 4.6. Segundo XIAO e colaboradores (2008), a maior definição dos patamares para o espinélio não dopado em relação ao dopado com alumínio ocorre devido a ligação química Al-O ser mais forte que a ligação Mn-O, o que aumenta a energia do retículo cristalino dos espinélios dopados e assim é necessária maior energia (XIAO et al., 2008).

Outro resultado observado nos testes de carregamento e descarregamento foi o valor da capacidade do espinélio não dopado ser menor do que as capacidades dos espinélios dopados. Duas explicações possíveis para esse fato são a presença de aglomerados de partículas como já mencionado anteriormente, e a baixa coleção de elétrons que será explicada em detalhes no decorrer deste trabalho.

Além disso, um outro resultado importante foi a não simetria dos perfis de carregamento e de descarregamento. Uma possível explicação para esse fenômeno é a oxidação do eletrólito em potenciais maiores que 4,25 V vs. Li/Li<sup>+</sup>, mesmo não tendo sido detectado a variação de cor do eletrólito. A partir das análises de VC e dos testes de carregamento e descarregamento, decidiu-se alterar os potenciais de corte superior e inferior para os testes da etapa seguinte deste trabalho. O potencial superior foi levemente reduzido de 4,30 para 4,25 V vs. Li/Li<sup>+</sup> e o inferior de 3,50 para 3,30 V vs. Li/Li<sup>+</sup>.

### 4.1.3 Conclusões Parciais

As principais conclusões do estudo com os espinélios dopados com alumínio sintetizados variando-se a rota de dopagem são:

- (i) Os difratogramas de raios X obtidos apresentaram picos intensos em concordância unicamente com o padrão cristalográfico JCPDS 35-0782, referente ao espinélio  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  de fase cúbica, sem a presença de fases adicionais do dopante e/ou potássio;
- (ii) Apenas para o espinélio dopado produzido pela rota sem troca iônica também foram identificados picos característicos da fase birnessita de potássio (JCPDS 42-1317), que também foi observada por MEV;
- (iii) O aparecimento da birnessita de potássio pode estar relacionado com a maior quantidade de íons potássio no espinélio obtido pela rota sem troca iônica, como foi confirmado por ICP e EDX;
- (iv) Para todos os materiais dopados obtidos, os picos de maior intensidade nos difratogramas, referentes à fase do espinélio, foram deslocados para maiores valores do ângulo  $2\theta$ , indicando a substituição do  $\text{Mn}^{3+}$  por  $\text{Al}^{3+}$  de menor raio iônico;
- (v) Todos os espinélios dopados apresentaram, nas análises por ICP-AES, elevados valores de teor de alumínio, o que confirma a dopagem;
- (vi) As micrografias de MEV dos espinélios não dopado e dopados com alumínio indicaram a predominância de estruturas facetadas com tamanho de partículas homogêneo e nanométrico em torno de 40 nm;
- (vii) Para realização dos próximos testes optou-se por investigar a proporção de alumínio no espinélio, empregando-se somente a rota com troca iônica na ausência de Al, pois obteve-se um espinélio dopado com alta cristalinidade, sem segregação de fase, menor teor do dopante na estrutura e maior valor de capacidade específica inicial.

## 4.2 Síntese de Espinélios Dopados Variando a Proporção de Alumínio

Utilizando a rota de síntese (nomeada  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  dopado TI sem Al) com a etapa de troca iônica na ausência de alumínio, foram produzidos mais dois espinélios dopados reduzindo-se a proporção Al : Mn, a fim de não influenciar fortemente os valores de capacidade específica através da diminuição do teor de manganês. A amostra de espinélio com maior proporção de alumínio (0,075 Al : 1,000 Mn) foi nomeada “Mais Al”. A amostra com menor proporção (0,025 Al : 1,000 Mn) foi nomeada “Menos Al” e a amostra com proporção intermediária (0,050 Al : 1,000 Mn) foi nomeada “Intermediário Al”. Mais uma vez serão apresentados os resultados para o espinélio não dopado para fins de comparação.

### 4.2.1 Caracterizações Estrutural, Morfológica e Químicas

Os padrões de difração de raios X obtidos para todos os produtos obtidos apresentaram os picos referente somente ao espinélio  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  de fase cúbica pertencente ao grupo espacial  $Fd3m$  concordantes com os da ficha cristalográfica JCPDS 35-0782. Tanto para o espinélio não dopado quanto para os dopados foram observados picos intensos e bem definidos, indicando que os produtos apresentam alta cristalinidade (FIGURA 4.8).

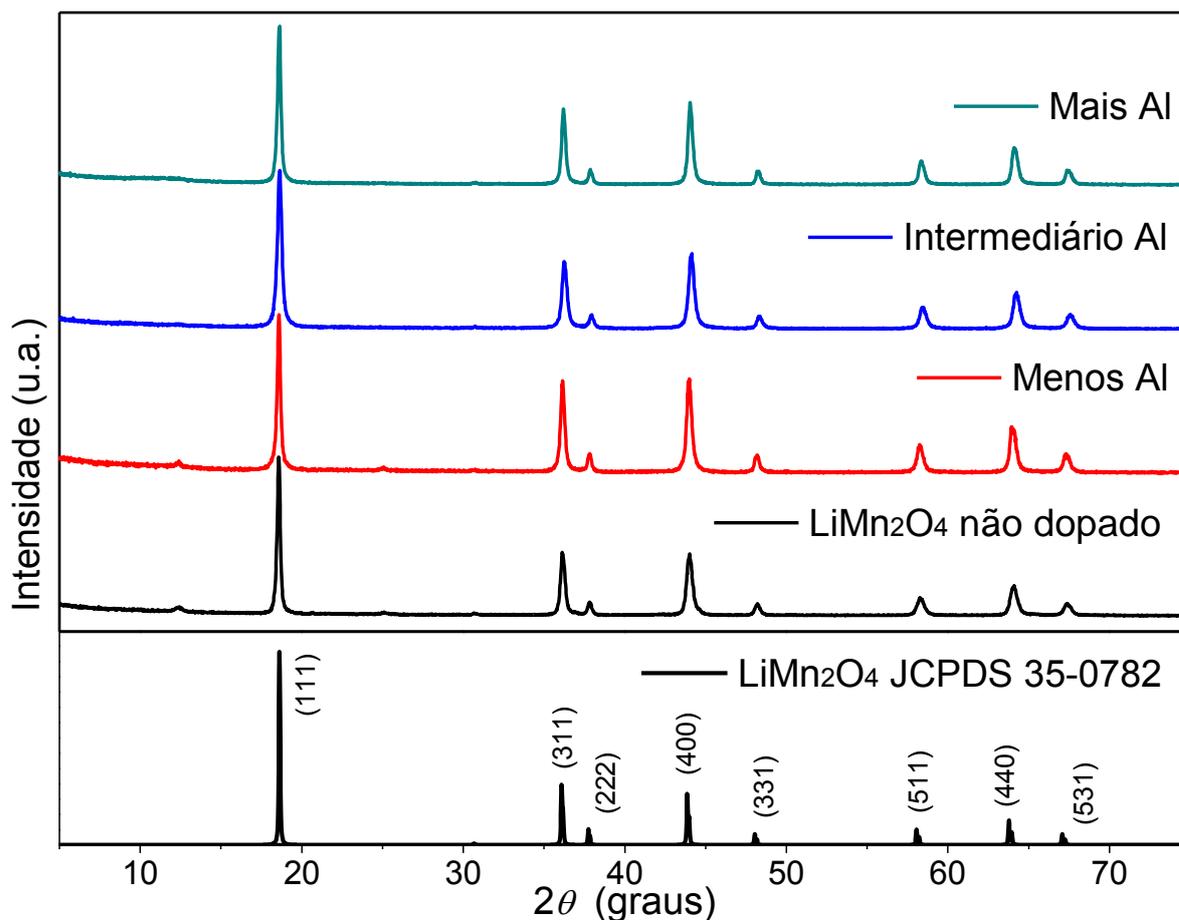


FIGURA 4.8 - Difratogramas de raios X obtidos a  $1^\circ \text{ min}^{-1}$  para os espinélios não dopado e dopados com alumínio variando a proporção de dopante.

Além da identificação da fase cristalina, para estes materiais também foi analisado o deslocamento do pico de maior intensidade referente ao plano (111). Para todos os espinélios dopados ocorreu deslocamento deste pico para maiores valores do ângulo  $2\theta$ , indicando a substituição parcial do  $\text{Mn}^{3+}$  com raio iônico de  $0,65 \text{ \AA}$  por  $\text{Al}^{3+}$  de menor raio iônico ( $0,53 \text{ \AA}$ ) na estrutura cristalina. Esse resultado é o primeiro indício de dopagem.

Os valores do ângulo  $2\theta$  podem ser convertidos em valores de parâmetro de rede,  $a$ , utilizando a equação de Bragg (vide TABELA 4.3). Através dessas análises, pode-se notar que ocorreu a diminuição da célula unitária para todos os espinélios dopados em relação ao não dopado. Foram também calculados os valores do tamanho médio de cristalito,  $D$ , a partir da posição e largura a meia altura ( $\beta$ ) do pico de maior intensidade para todos os espinélios através da equação de Scherrer. Não ocorreram grandes variações dos valores de  $D$ , exceto para o espinélio dopado

com proporção intermediária de alumínio. Na TABELA 4.3 são apresentados os valores dos ângulos  $2\theta$ ,  $D$  e  $a$  para os espinélios não dopado e dopados.

TABELA 4.3 - Valores dos ângulos  $2\theta$ , tamanho médio de cristalito  $D$  e parâmetro de rede  $a$  para os espinélios não dopado e dopados com alumínio obtidos variando a proporção de dopante.

Rota	$2\theta$ (Graus)	$D$ (nm) ( $D = k \lambda / \beta \cos\theta$ )	$a$ (Å) ( $a = n \lambda / 2 \sin\theta$ )
LiMn <sub>2</sub> O <sub>4</sub> não dopado	18,58	39,5	8,265
Menos Al	18,60	39,7	8,256
Intermediário Al	18,64	30,0	8,238
Mais Al	18,64	37,3	8,238

De acordo com MANEV e colaboradores (MANEV et al., 1998) e LEE e colaboradores (LEE et al., 2001) a posição e a largura a meia altura ( $\beta$ ) do pico do plano cristalino (400) são importantes fatores que indicam o grau de cristalinidade do espinélio. A quantidade de lítio no espinélio é máxima quando o plano (400) está localizado em  $2\theta = 43,95^\circ$  e  $\beta = 0,1$ . Para valores maiores, os autores verificaram diminuição na capacidade de inserção de íons lítio na estrutura do espinélio. A TABELA 4.4 apresenta os valores do ângulo  $2\theta$  e  $\beta$  para o pico do plano (400) extraídos dos difratogramas da FIGURA 4.8. Como pode ser observado, o espinélio dopado com alumínio que apresenta o valor de posição  $2\theta$  mais próximo do valor de referência é aquele com menor teor de alumínio. Por isso, é de se esperar que ocorra maior inserção de íons lítio nesse material. Os valores de  $\beta$  se distanciam muito do valor de referência (0,1), pois nos trabalhos de MANEV et al. (1998) e LEE et al. (2001) foram produzidos espinélios com tamanho micrométrico que apresentam picos estreitos e, portanto, menores valores de  $\beta$ . Por outro lado, no presente trabalho foram sintetizados espinélios nanométricos que apresentam picos alargados, o que resulta em maiores valores de  $\beta$ .

Ainda segundo LEE e colaboradores (LEE et al. 2001) espinélios dopados com razão das intensidades dos picos dos planos (311) e (400) entre 0,96 e 1,10 tendem a manter os valores de capacidade específica durante ciclagens. Todos os espinélios sintetizados apresentam valores dentro do intervalo referência (TABELA 4.4) e, por isso, é de se esperar uma boa ciclabilidade para todos.

TABELA 4.4 - Posição  $2\theta$  e largura a meia altura,  $\beta$  para o pico do plano (400) e razão das intensidades dos picos dos planos (311) e (400) extraídos dos difratogramas de raios X da FIGURA 4.8.

Espinélio	Plano (400)		Razão (311)/(400)
	Posição $2\theta$ (graus)	$\beta$ (graus)	
Mais Al	44,07	0,32	1,06
Intermediário Al	44,14	0,38	1,10
Menos Al	43,99	0,34	1,03
Não dopado	44,02	0,39	0,96
Valores de referência (MANEV et al., 1998 e LEE et al., 2001)	43,95	0,1	0,96-1,1

Para quantificação e confirmação de dopagem foram realizadas análises químicas de ICP-AES em que foram quantificados os elementos Li, K, Al e Mn. Os valores em mol para cada elemento são apresentados na TABELA 4.5.

TABELA 4.5 - Resultados quantitativos obtidos nas análises dos elementos Al, K, Li e Mn feitas por ICP-AES de amostras de espinélio não dopado e dopados variando a proporção de alumínio.

<b>Rota</b>	<b>Al (mol)</b>	<b>K (mol)</b>	<b>Li (mol)</b>	<b>Mn (mol)</b>
LiMn <sub>2</sub> O <sub>4</sub> não dopado	7,14x10 <sup>-8</sup>	3,82x10 <sup>-6</sup>	6,98x10 <sup>-5</sup>	1,09x10 <sup>-4</sup>
Menos Al	5,49x10 <sup>-7</sup>	3,73x10 <sup>-6</sup>	5,66x10 <sup>-5</sup>	9,87x10 <sup>-5</sup>
Intermediário Al	1,78x10 <sup>-6</sup>	3,05x10 <sup>-6</sup>	5,98x10 <sup>-5</sup>	9,67x10 <sup>-5</sup>
Mais Al	3,56x10 <sup>-6</sup>	3,19x10 <sup>-6</sup>	6,73x10 <sup>-5</sup>	1,10x10 <sup>-4</sup>

Como pode ser observado na TABELA 4.5, todos os espinélios dopados apresentaram significativos valores de teor de alumínio, o que confirma sua dopagem. Tendo em conta o resultado de quantificação de alumínio por ICP-AES e os resultados de deslocamento do pico de maior intensidade observados por difração de raios X, pode-se concluir que ocorreu a substituição parcial de Mn<sup>3+</sup> por Al<sup>3+</sup> na estrutura cristalina dos espinélios.

Pode-se observar também que entre os espinélios com proporção intermediária e maior de alumínio não houve uma diferença na posição do pico de maior intensidade nos difratogramas da FIGURA 4.8. No entanto, os valores obtidos por ICP-AES indicam que há uma quantidade cerca de 2 vezes maior de alumínio na amostra com maior proporção do dopante do que para a amostra com proporção intermediária. Isso pode ser um indício que nem todo alumínio está substituindo o manganês na estrutura cristalina e sim, parte dele pode estar alocado na superfície das nanopartículas de espinélio.

Uma explicação para a pequena quantidade de alumínio no espinélio não dopado é a presença de impurezas de alumínio no percussor de lítio usado na síntese, o LiOH.H<sub>2</sub>O com pureza de 99% de procedência Sigma Aldrich.

Utilizando os valores em mol obtidos por ICP-AES foi possível obter as fórmulas estequiométricas dos espinélios sintetizados (TABELA 4.6). Os cálculos foram feitos sempre em relação ao manganês; para isso, inicialmente, foi calculada a razão em quantidade de matéria ( $n$ ) de cada cátion em relação ao manganês, o que corresponde a encontrar a relação entre os números de átomos ( $N$ ).

$$\frac{n_{Al}}{n_{Mn}} = \frac{N_{Al}}{N_{Mn}} = \frac{7,14 \times 10^{-8} \text{ mol Al}}{1,09 \times 10^{-4} \text{ mol Mn}} = 6,56 \times 10^{-4} \frac{Al}{Mn}$$

A relação obtida sugere que para cada átomo de manganês no espinélio, existem  $6,56 \times 10^{-4}$  átomos de alumínio. Nesse caso, como deseja-se obter uma fórmula estequiométrica com 2 átomos de manganês, como foi feito por Okubo e colaboradores (OKUBO et al., 2010), a relação encontrada foi multiplicada por  $\frac{2}{2}$ .

$$\frac{2N_{Al}}{2N_{Mn}} = 6,56 \times 10^{-4} \frac{Al}{Mn} \left(\frac{2}{2}\right) = \frac{1,31 \times 10^{-3} Al}{2 Mn} \text{ (desprezível)}$$

Portanto, para cada 2 átomos de manganês, existem  $1,31 \times 10^{-3}$  átomos de alumínio, que é considerado desprezível neste caso. Para os elementos potássio e lítio, os cálculos foram feitos de maneira análoga.

$$\frac{n_K}{n_{Mn}} = \frac{N_K}{N_{Mn}} = \frac{3,82 \times 10^{-6} \text{ mol K}}{1,09 \times 10^{-4} \text{ mol Mn}} = \frac{3,51 \times 10^{-2} K}{Mn} \left(\frac{2}{2}\right) = \frac{0,07 K}{2 Mn}$$

$$\frac{n_{Li}}{n_{Mn}} = \frac{N_{Li}}{N_{Mn}} = \frac{6,98 \times 10^{-5} \text{ mol Li}}{1,09 \times 10^{-4} \text{ mol Mn}} = \frac{6,42 \times 10^{-1} Li}{Mn} \left(\frac{2}{2}\right) = \frac{1,28 Li}{2 Mn}$$

Para determinar a quantidade de átomos de oxigênio na fórmula estequiométrica foi calculada a quantidade de carga positiva total somando os valores resultante da multiplicação da valência média de cada cátion pela sua quantidade de átomos; ao final, o somatório foi dividido pela valência do oxigênio.

$$\text{Total de carga positivas} = \text{Mn}_{2,00}^{3,5+} + \text{K}_{0,07}^{1+} + \text{Li}_{1,28}^{1+} = 8,36$$

$$N_o = \frac{\text{Total de cargas positivas}}{\text{Valência do oxigênio}} = \frac{8,36}{(2-)} = 4,18$$

$$\text{Fórmula estequiométrica do espinélio não dopado} = \text{Li}_{1,28}\text{K}_{0,07}\text{Mn}_{2,00}\text{O}_{4,18}$$

No APÊNDICE A são apresentados os cálculos para os demais espinélios sintetizados.

TABELA 4.6 - Fórmula estequiométricas dos espinélios não dopado e dopados com diferentes proporções de alumínio

Rota	Fórmula estequiométrica
LiMn <sub>2</sub> O <sub>4</sub> não dopado	Li <sub>1,28</sub> K <sub>0,07</sub> Mn <sub>2,00</sub> O <sub>4,18</sub>
Menos Al	Li <sub>1,15</sub> K <sub>0,08</sub> Al <sub>0,01</sub> Mn <sub>2,00</sub> O <sub>4,13</sub>
Intermediário Al	Li <sub>1,24</sub> K <sub>0,06</sub> Al <sub>0,04</sub> Mn <sub>2,00</sub> O <sub>4,20</sub>
Mais Al	Li <sub>1,23</sub> K <sub>0,06</sub> Al <sub>0,06</sub> Mn <sub>2,00</sub> O <sub>4,24</sub>

Ademais, a quantidade de dopante obtida experimentalmente seguiu a tendência da quantidade nominal usada nas sínteses, uma vez que o espinélio sintetizado com a menor proporção de alumínio apresenta o menor teor do dopante, e o espinélio sintetizado com a maior proporção de alumínio apresenta o maior teor. Esse resultado quantitativo adquirido pela técnica de ICP-AES é corroborado com o resultado semiquantitativo determinado por EDX. Os valores de porcentagem atômica para Al, K, Mn e O analisados por EDX são mostrados na TABELA 4.7.

TABELA 4.7 - Valores de porcentagem atômica obtidos por EDX para os espinélios não dopado e dopados variando a proporção de alumínio.

Espinélio	Porcentagem atômica (%)			
	Al	K	Mn	O
LiMn <sub>2</sub> O <sub>4</sub> não dopado	-	0,81	35	62
Menos Al	0,53	0,77	36	61
Intermediário Al	0,94	0,78	38	60
Mais Al	1,3	0,58	35	63

A técnica de mapeamento de elementos por EDX também foi utilizada na análise dos espinélios dopados variando a proporção de alumínio. Os elementos alumínio e potássio foram mapeados e as imagens obtidas são visualizadas na FIGURA 4.9 e FIGURA 4.10, respectivamente.

Para os três espinélios dopados, as imagens obtidas com o mapeamento do elemento Al indicam que o mesmo está presente de maneira homogênea por toda a extensão dos materiais, o que pode ser entendido como um indício da substituição de Mn<sup>3+</sup> por Al<sup>3+</sup> na estrutura cristalina do LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. Além disso, este dado concorda com a análise por DRX, que não indicou a presença de fases adicionais contendo o dopante. Nos mapeamentos também não foram observadas regiões com aglomeração do elemento K, o que também está condizente com a análise por DRX.

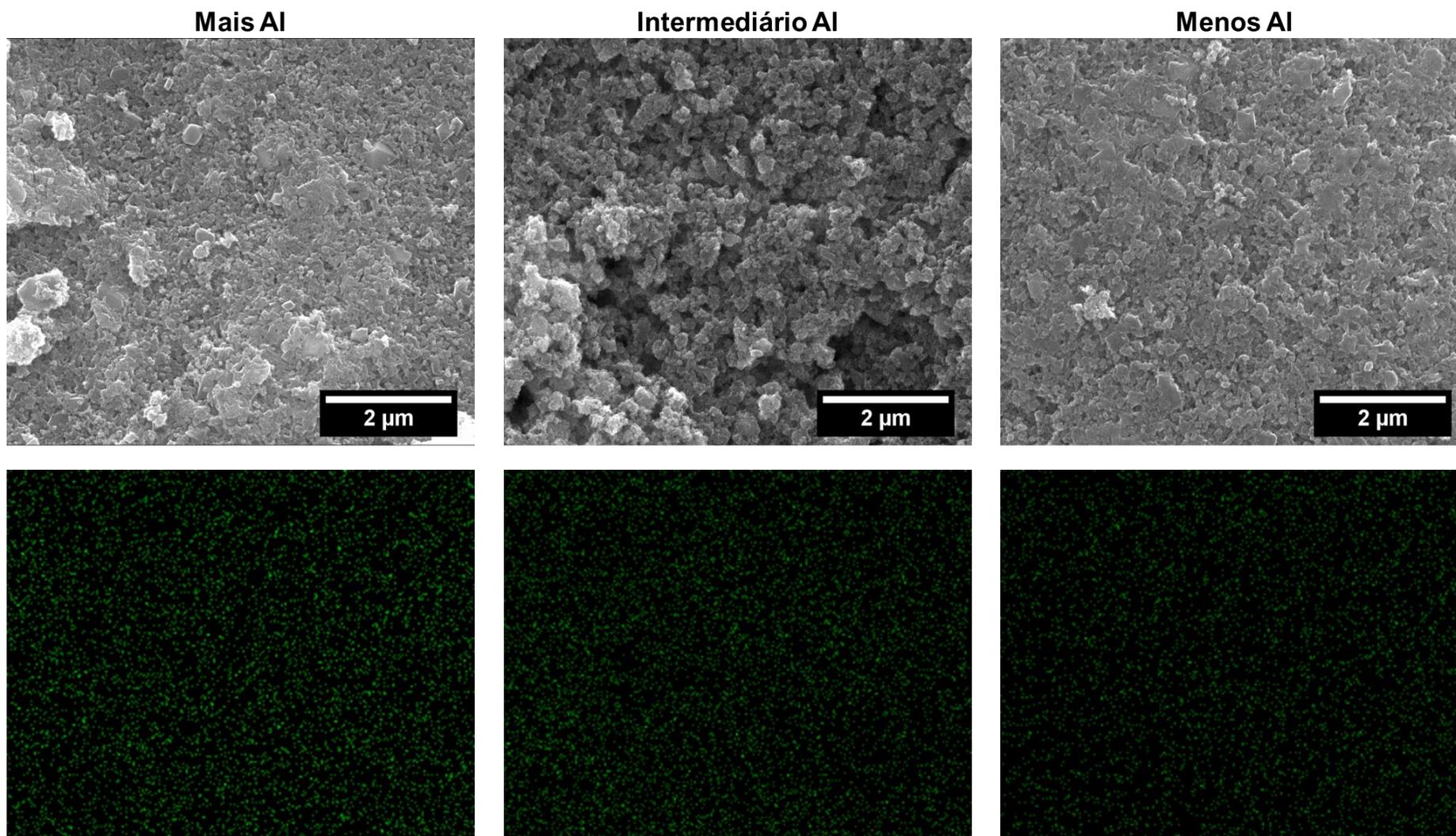


FIGURA 4.9 - Micrografias de MEV e mapeamento do elemento alumínio para os espinélios dopados com diferentes proporções de alumínio.

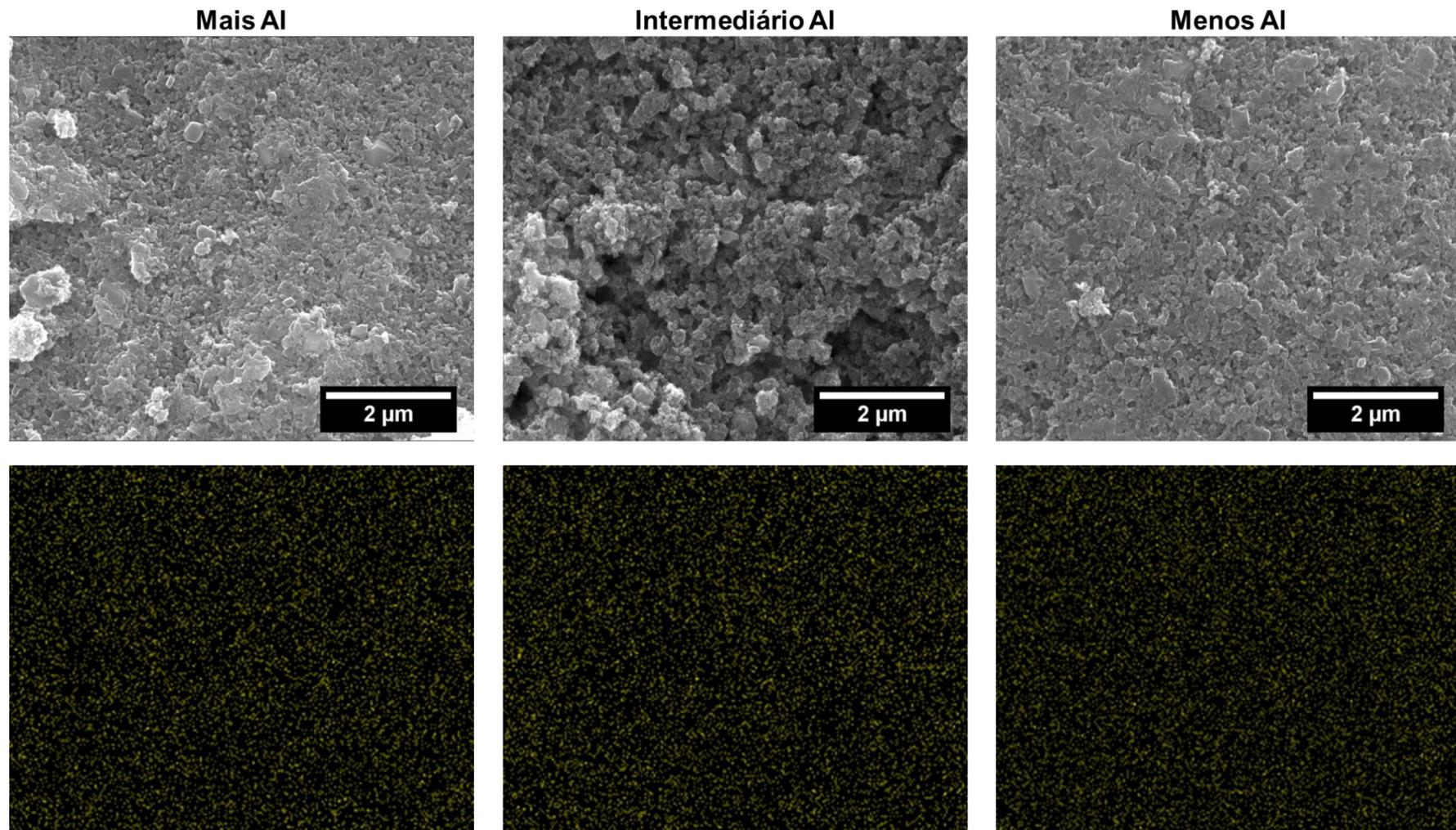


FIGURA 4.10 - Micrografias de MEV e mapeamento do elemento potássio obtidos por EDX para os espinélios dopados com diferentes proporções de alumínio.

Micrografias obtidas por MEV também foram realizadas para verificação do formato e do tamanho médio das partículas de espinélios não dopado e dopados variando a proporção de alumínio. As micrografias são mostradas na FIGURA 4.11, na qual observa-se que os materiais apresentam uniformidade morfológica, pois tanto no espinélio não dopado quanto nos três espinélios dopados com alumínio ocorre a predominância de estruturas facetadas, como visto em detalhes na FIGURA 4.12, o que também foi observado por GUO e colaboradores (2013). Além disso, estas partículas apresentaram tamanhos nanométricos e distribuição homogênea como pode ser visto nos gráficos de distribuição do tamanho de partícula obtidos para três regiões distintas para da amostra e com ajuste através da função de Lorentz (FIGURA 4.11).

O tamanho médio das partículas dos espinélios dopados variou entre 39 a 42 nm, enquanto que o valor médio para o não dopado foi um pouco menor (em torno de 34 nm). Como esses valores não são muito distantes entre si, pode-se concluir que esses materiais apresentam distribuição de tamanho entre 30 e 50 nm e, portanto, elevada área superficial, característica desejável para materiais com aplicações em dispositivos de armazenamento de energia.

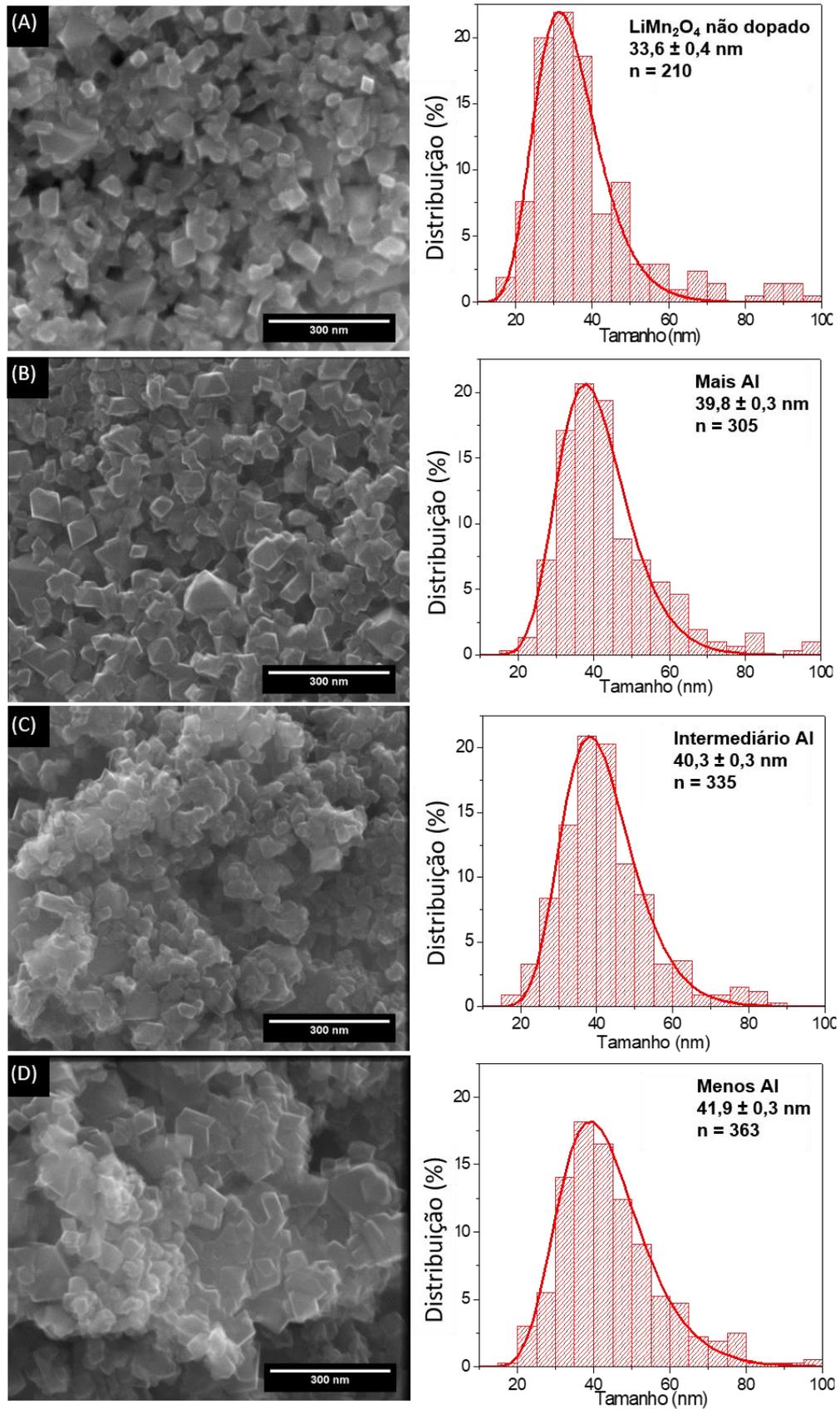


FIGURA 4.11 - Micrografias de MEV e distribuição de tamanho médio de partículas para os espinélios (A) não dopado e dopados com diferentes proporções de alumínio (B) mais Al, (C) intermediário Al e (D) menos Al.

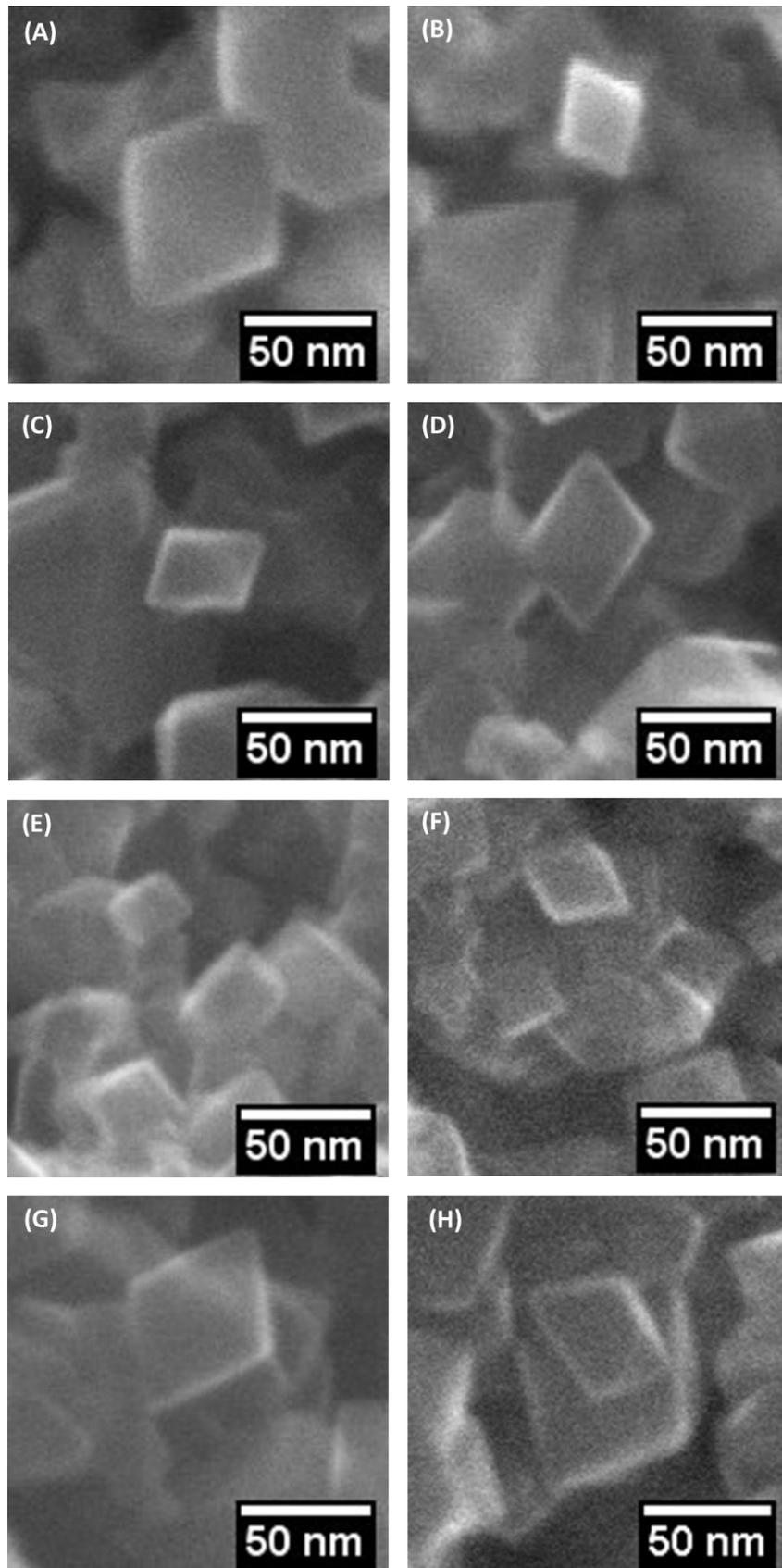


FIGURA 4.12 - Micrografias de MEV em detalhes dos espinélios (A e B) não dopado, (C e D) dopado com maior proporção de Al, (E e F) dopado com proporção intermediária de Al e (G e H) dopado com menor proporção de Al.

## 4.2.2 Caracterizações Eletroquímicas

Para preparação do material compósito e dos eletrodos, nessa etapa foram utilizados a ponteira ultrassônica e o método de gotejamento sob rotação, a fim de obter filmes mais homogêneos e finos, características desejáveis quando se investiga materiais nanométricos para dispositivos de armazenamento de energia.

Os processos de intercalação e desintercalação de íons  $\text{Li}^+$  foram analisados por voltametria cíclica e estão apresentadas na FIGURA 4.13. Para todos os materiais dopados foi obtido o perfil típico do espinélio, que também foi observado por outros autores (LIANG et al., 2006; YUAN et al., 2010; RAJA et al., 2009; GUO et al., 2013). Observa-se nas voltametrias cíclicas uma concordância entre os valores de corrente de pico,  $I_p$ , e a proporção de alumínio utilizada na síntese hidrotermal assistida por micro-ondas. Os maiores valores de  $I_p$  foram obtidos para o espinélio com menor proporção do dopante e os menores valores de  $I_p$  para o espinélio com maior proporção. O que está de acordo, uma vez que o espinélio com menor proporção de dopante tem mais manganês para participar do processo de oxirredução e o que tem maior proporção tem menos manganês para aquele processo.

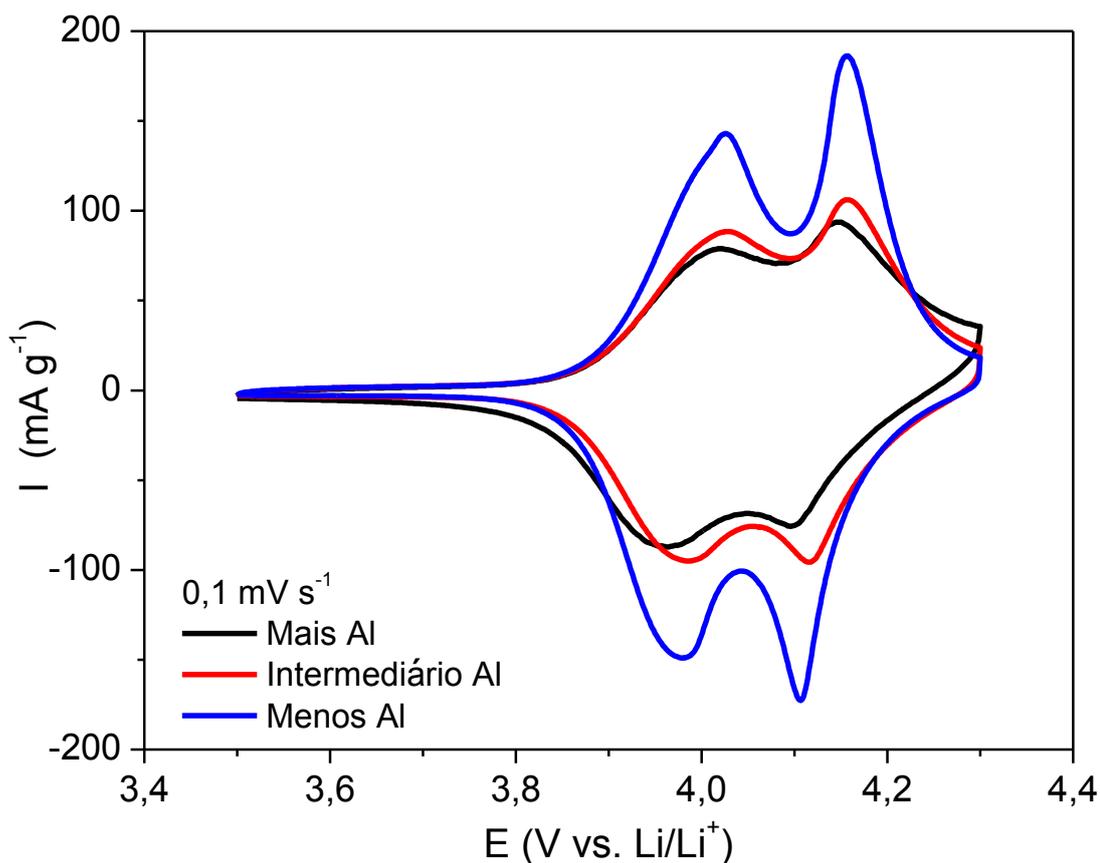


FIGURA 4.13 - Perfis voltamétricos (2º ciclo) obtidos a  $0,1 \text{ mV s}^{-1}$  para os eletrodos de espinélios dopados com diferentes proporções de alumínio em solução de  $\text{LiClO}_4$   $1 \text{ mol L}^{-1}$  em EC:DMC 2:1 ( $v/v$ ).

Além de fornecer o perfil voltamétrico com os processos de intercalação e desintercalação de íons  $\text{Li}^+$  dos espinélios sintetizado pelo método hidrotérmal assistido por micro-ondas, foram feitas três voltametrias cíclicas antes dos testes de carregamento e descarregamento com o intuito de ativar eletroquimicamente o material.

Analisando os perfis voltamétricos (FIGURA 4.13) dos espinélios dopados com diferentes proporções de alumínio, observa-se que os valores de corrente de pico,  $I_p$  para o espinélio dopado com menor proporção de alumínio é mais definido e do que para os demais espinélios dopados. Isso pode ser um indicativo de que esse material pode ser promissor nos ensaios de carregamento e descarregamento.

Comparando a VC do material com maior proporção de alumínio, representada pela cor preta na FIGURA 4.13 com a VC desse mesmo material representada pela cor azul na FIGURA 4.6 no estudo de rotas diferentes de dopagem,

em que a preparação da pasta dos eletrodos foi realizada de maneiras diferentes, nota-se que não ocorreram mudanças nos valores de posição de picos, entretanto ocorreu uma sutil diminuição nos valores de  $I_p$ .

Para os testes de carregamento e descarregamento, os valores de capacidade específica do material foram calculados multiplicando-se os valores de corrente aplicada e tempo e dividindo-se pela massa do material ativo (Equação 3.1). Foram realizados 10 ciclos, representados por cores diferentes, a uma mesma taxa de carregamento e descarregamento de  $C/10$ ; para cada material foram preparados e testados três eletrodos com massas de material ativo em torno de 0,35 mg. A FIGURA 4.14 apresenta os perfis  $E$  vs.  $t$  para os processos de carregamento e descarregamento dos espinélios dopados variando a proporção de alumínio. Todos os materiais apresentaram perfis cronopotenciométricos semelhantes ao do  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  sem dopagem.

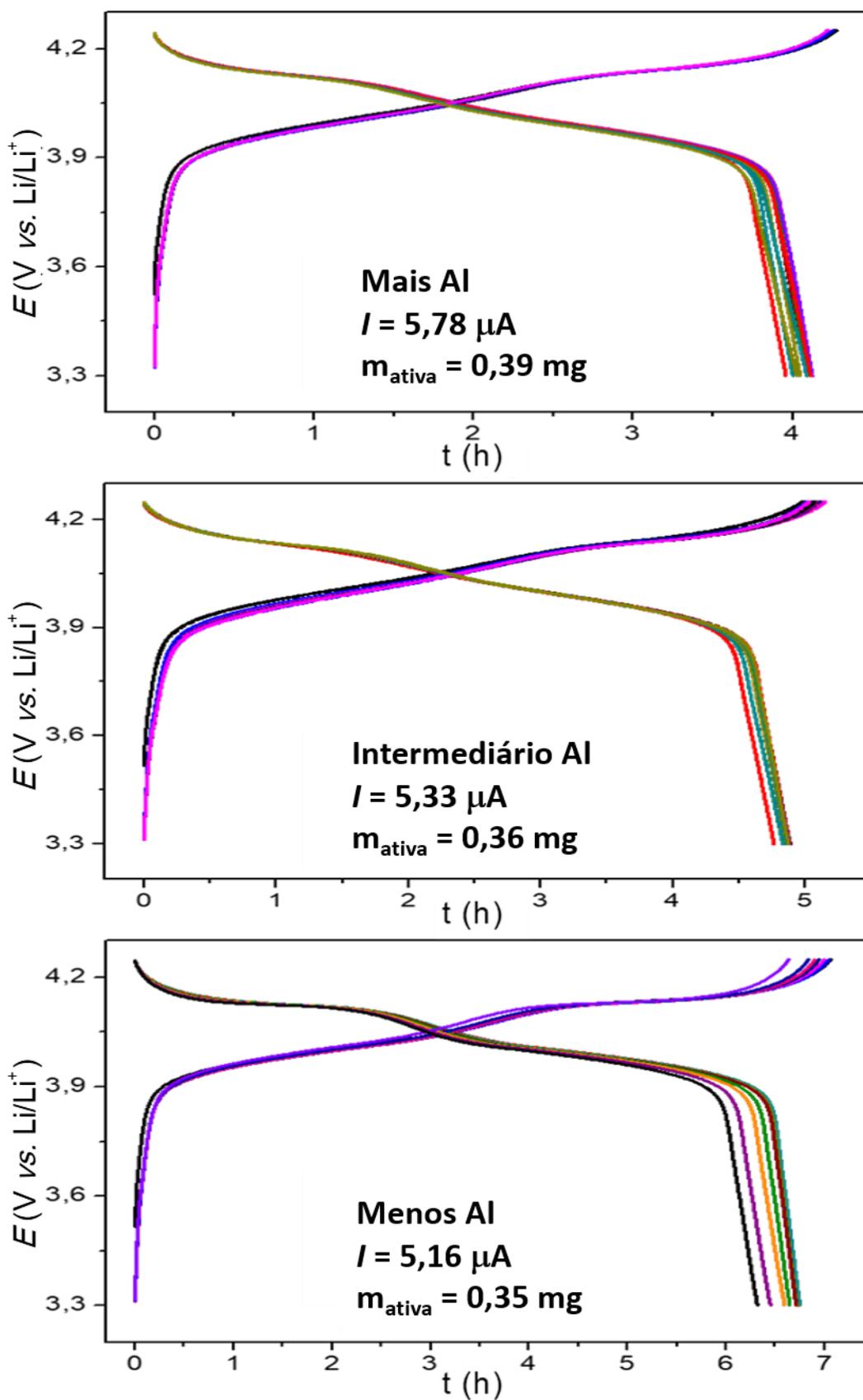


FIGURA 4.14 - Perfis cronopotenciométricos de carregamento e descarregamento representados por diferentes cores obtidos à uma taxa C/10 para espinélios dopados com diferentes proporções de alumínio.

Os perfis, tanto para o carregamento quanto para o descarregamento, além de simetria, apresentam dois patamares definidos com valores de potencial correspondentes aos dos picos presentes nos voltamogramas da FIGURA 4.13. Em especial, para o espinélio com menor proporção de alumínio, esses patamares estão claramente mais definidos, como ocorreu para o espinélio não dopado (vide FIGURA 4.7), do que para os outros dois espinélios dopados com proporções maiores do dopante. Esse comportamento também foi observado no estudo de XIAO e colaboradores, em que com o aumento da quantidade de alumínio no espinélio ocorre o aumento do potencial do patamar durante o carregamento e a diminuição durante o descarregamento, o que torna os patamares menos evidentes (XIAO et al., 2008).

Na FIGURA 4.15 são apresentados os valores de capacidade específica ao longo do número de ciclos de carregamento e descarregamento dos melhores eletrodos de cada espinélio sintetizado.

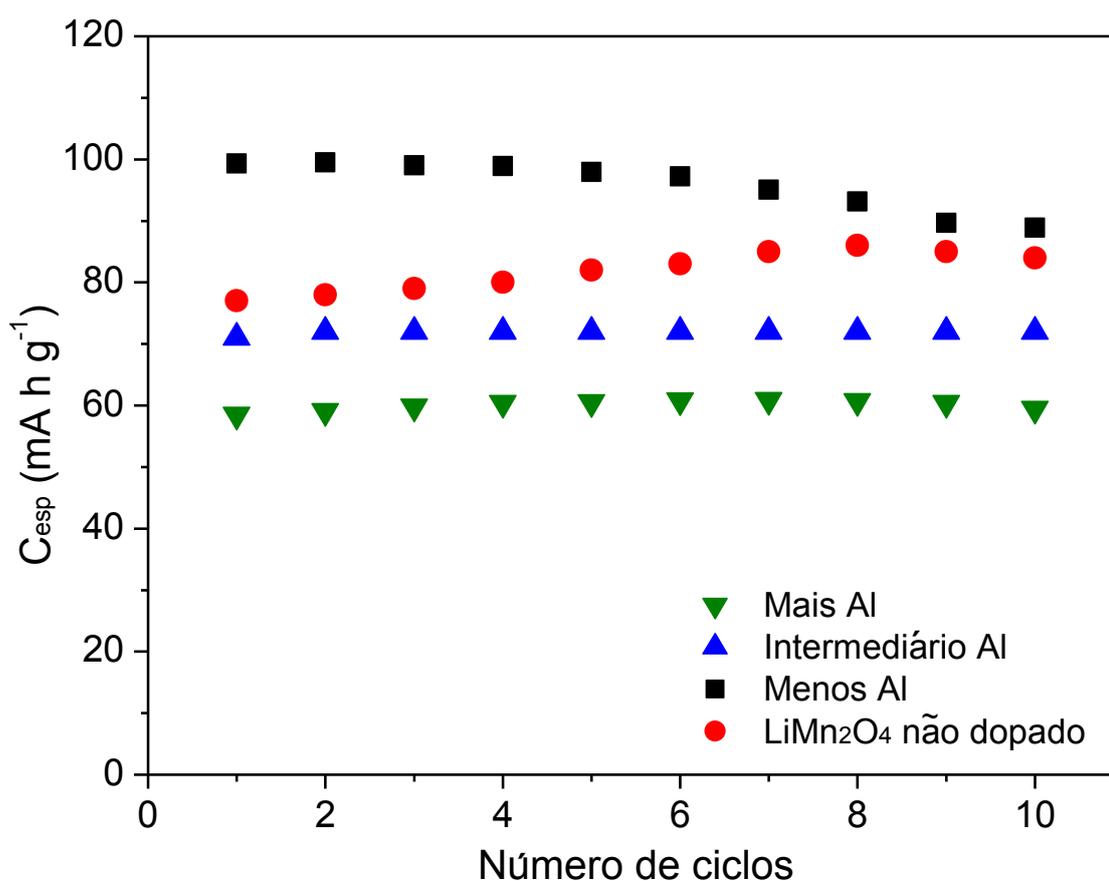


FIGURA 4.15 - Valores de capacidade específica em função do número de ciclos obtidos a partir dos dados da FIGURA 4.14 para espinélios não dopado e dopados com diferentes proporções de alumínio.

Um resultado observado nos testes de carregamento e descarregamento foi o maior valor de capacidade obtido para o espinélio dopado com menor proporção de alumínio e não para o espinélio não dopado como era esperado, já que dispõe de maior quantidade de manganês para as reações redox. Ademais, o valor da capacidade específica do espinélio dopado com maior proporção de alumínio diminuiu em relação ao valor obtido para esse mesmo material no estudo de rotas de dopagem, em que a preparação da pasta dos eletrodos foram realizados de maneiras diferentes.

Uma possível explicação para isto pode ser a baixa eficiência de coleção de elétrons feita pelo negro de acetileno, que é usado como coletor de corrente nas pastas dos eletrodos de espinélio. O negro de acetileno apresenta tamanho médio de partículas entre 60 e 70 nm, valor este maior do que o tamanho médio de partículas dos espinélios sintetizados, que varia entre 30 e 50 nm (FIGURA 4.16). Portanto, a coleção de elétrons nos eletrodos preparado pode ser baixa. Aliado a isso, o baixo teor de negro de acetileno no compósito dos eletrodos também pode contribuir para a diminuir tal eficiência de coleção.

Na imagem (A) da FIGURA 4.16 é visualizado o compósito do eletrodo formado por 85% de material ativo, 10% de negro de acetileno e 5% de PVDF antes da polimerização. As estruturas globulares presentes na micrografia correspondem às partículas do PVDF. As estruturas facetadas são as nanopartículas do material ativo e as estruturas que não apresentam forma bem definida são as partículas do negro de acetileno. Na imagem (B) da FIGURA 4.16 é visualizado o negro de acetileno Vulcan XC72 da marca Cabot® empregado na preparação dos eletrodos de espinélios.

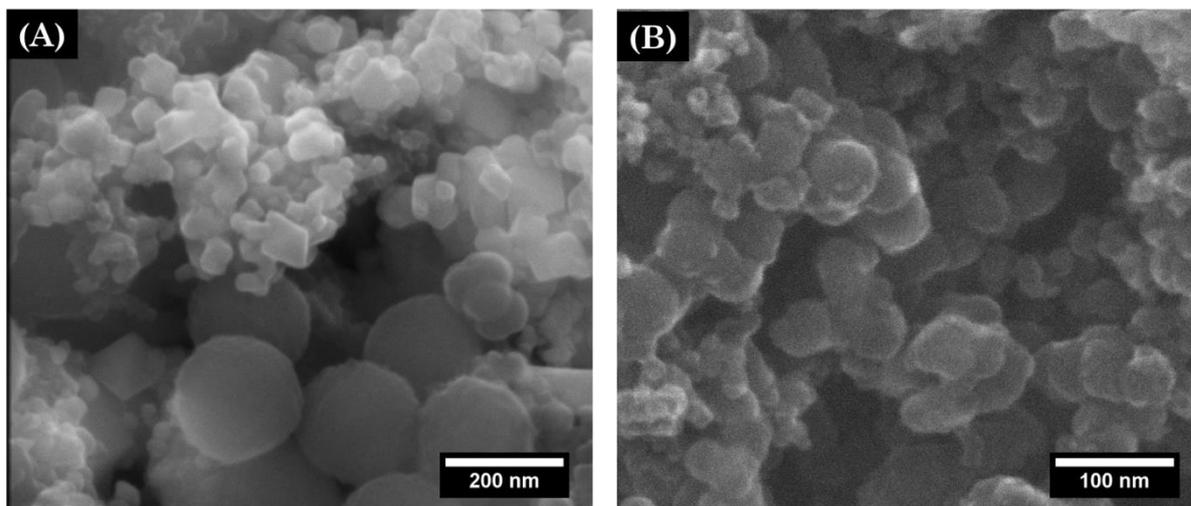


FIGURA 4.16 - Micrografias de MEV do (A) composto do eletrodo após homogeneização com ponteira ultrassônica e antes da polimerização e do (B) negro de acetileno Vulcan XC72 da marca Cabot.

Outro resultado observado nos testes de carregamento e descarregamento foi o aumento do valor da capacidade específica com o número de ciclos para o espinélio não dopado. Esse fato pode ser devido a incompleta ativação do eletrodo após as três voltametrias realizadas antes de começar os testes de ciclagem.

Ainda em relação à FIGURA 4.15. pode-se observar que os espinélios com as maiores proporções de alumínio, apesar de mostrarem os menores valores de capacidade específica, apresentaram excelentes manutenções de capacidade específica ao longo dos ciclos devido a minimização dos efeitos da distorção de Jahn-Teller pela dopagem. Apesar do espinélio com menor proporção de alumínio não ter mostrado manutenção dos valores de capacidade específica tão boa quanto os demais espinélios dopados, seu valor inicial de capacidade específica foi elevado e comparável com os valores obtidos por outros autores, como descrito na TABELA 4.8, o que torna desse material promissor para continuidade dos testes eletroquímicos e, também, por ter sido sintetizado por uma rota inédita e com economia de energia.

TABELA 4.8 - Comparação dos valores de capacidade específica obtidos para eletrodos de espinélio não dopados e dopados em diferentes trabalhos.

<b>Trabalho</b>	<b>Rota</b>	<b>Tipo de espinélio</b>	<b>Capacidade Específica (mA h g<sup>-1</sup>)</b>	<b>Taxa</b>
LIANG, 2006	Hidrotermal	Dopado com Al	100	C/3
AMARAL, 2010	Estado sólido	Dopado com Al e S	126	C/1
YUAN, 2010	Estado sólido	Dopado com Al	115	7C
SILVA, 2014	Hidrotermal assistido por micro-ondas	Não dopado	100 ± 17	C/1
Este trabalho	Hidrotermal assistido por micro-ondas	Dopado com Al	100	C/10

### 4.2.3 Conclusões Parciais

- (i) Os difratogramas de raios X confirmaram a ausência de quaisquer fases secundárias contendo alumínio e/ou potássio e a presença unicamente de picos referentes ao espinélio  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  de fase cúbica (JCPDF 35-0782). Além disso, os picos de maior intensidade também resultaram deslocados para maiores valores do ângulo  $2\theta$  e em menores valores do parâmetro de rede  $a$ , indicando dopagem;
- (ii) Todos os espinélios dopados apresentaram, nas análises por ICP-AES, elevados valores de teor de alumínio, o que confirma a dopagem;
- (iii) As micrografias de MEV dos espinélios não dopado e dopados com alumínio indicaram a predominância de estruturas facetadas com tamanho médio de partícula entre 30 e 50 nm e distribuição homogênea;
- (iv) Os resultados de mapeamento por EDX indicaram que o alumínio está presente de maneira homogênea por toda extensão dos espinélios dopados, em concordância com as análises de DRX;
- (v) As medidas de voltametria cíclica mostraram perfis característicos do espinélio com maiores valores de correntes de pico para os espinélios dopados com menores teores de alumínio;
- (vi) A metodologia usada na preparação dos eletrodos de espinélios nanométricos para os testes de carregamento e descarregamento ainda requer aperfeiçoamento;
- (vii) Com os dados obtidos é possível afirmar que o espinélio dopado com menor teor de alumínio mostrou-se promissor para continuidade dos testes eletroquímicos devido ao seu elevado valor de capacidade específica (~83% do valor obtido por outros autores) e, também, por ter sido sintetizado por uma rota inédita e com economia de energia.

## 5 Conclusões

O método hidrotermal assistido por micro-ondas foi utilizado com sucesso na obtenção de espinélios de manganês e lítio dopados com alumínio.

Espinélios dopados foram obtidos por diferentes rotas de dopagem e também em diferentes proporções de alumínio. Utilizando-se a rota de dopagem com troca iônica sem Al e com a menor proporção de Al, obtendo-se um espinélio dopado com alta cristalinidade, em uma única fase cristalina sem quaisquer fases adicionais. Além disso, os espinélios apresentaram distribuição homogênea do dopante alumínio com predominância de estruturas facetadas, tamanho médio de partícula entre 30 e 50 nm e distribuição homogênea.

Os espinélios dopados com alumínio apresentaram, nos testes de carregamento e descarregamento, valores relativamente baixos de capacidade específica. Isto pode ter ocorrido devido à baixa eficiência de coleção de elétrons nos eletrodos preparados com negro de acetileno de tamanho médio de partícula superior àquele dos espinélios sintetizados. Portanto, a metodologia usada na preparação dos eletrodos de espinélios nanométricos para os testes eletroquímicos ainda requer aperfeiçoamento.

O eletrodo preparado com um filme fino do espinélio dopado com a menor proporção de alumínio se mostrou promissor para a continuidade dos testes eletroquímicos, tendo apresentado um valor de capacidade específica inicial de cerca de  $100 \text{ mA h g}^{-1}$  a uma taxa C/10.

Por fim, vale ressaltar que a rota de hidrotermal assistida por micro-ondas essa é inédita e promissora, tendo produzido espinélios dopados com alumínio em uma única fase cristalina e com tamanho nanométrico, características estas que indicam grande potencial de aplicação desse material como catodo de baterias de íons lítio.

## 6 Trabalhos Futuros

Os conhecimentos adquiridos no desenvolvimento deste trabalho podem ser ampliados e aperfeiçoados através de trabalhos futuros. A seguir são listados alguns trabalhos a serem desenvolvidos:

- Desenvolvimento de uma metodologia apropriada para a preparação de eletrodos finos com materiais nanométricos e o uso de protótipos de bateria tipo botão, visando a diminuição do volume de eletrólito;
- A utilização do sal hexafluorofosfato de lítio,  $\text{LiPF}_6$  como eletrólito visando uma janela maior de potenciais eletroquímicos;
- Realização de dopagem catiônica com outros metais como Co e Ni, dopagem aniônica e dopagem catiônica e aniônica concomitante, visando uma melhoria na estabilidade dos valores de capacidade específica durante as ciclagens.

## 7 Referências

- ALIAS, N. & MOHAMAD, A.A. "Advances of aqueous rechargeable lithium-ion battery: A review". *J. Power Sources*, **274** : 237, 2015.
- AMARAL, F.A. Propriedades Estruturais e Eletroquímicas de Espinélios de Lítio e Manganês Dopados para Uso em Baterias de Lítio. São Carlos, Programa de Pós Graduação em Química - UFSCar. Tese de Doutorado, 2005. 149 p.
- AMARAL, F.A., BOCCHI, N., BROCCENSCHI, R.F., BIAGGIO, S.R., & ROCHA-FILHO, R.C. "Structural and electrochemical properties of the doped spinels  $\text{Li}_{1.05}\text{M}_{0.02}\text{Mn}_{1.98}\text{O}_{3.98}\text{N}_{0.02}$  ( $\text{M} = \text{Ga}^{3+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ , or  $\text{Co}^{3+}$ ;  $\text{N} = \text{S}^{2-}$  or  $\text{F}^-$ ) for use as ca". *J. Power Sources*, 195 (10): 3293, 2010.
- AN, S.J., LI, J., DANIEL, C., MOHANTY, D., NAGPURE, S., & WOOD, D.L. "The state of understanding of the lithium-ion-battery graphite solid electrolyte interphase (SEI) and its relationship to formation cycling". *Carbon*, **105** : 52, 2016.
- ARAI, N., TANAKA, T., & OHTA, K. "Year 2000 R&D status of large-scale lithium ion secondary batteries in the national project of Japan". *J. Power Sources*, **97/98** : 2, 2001.
- ARUMUGAM, D. & KALAIANAN, G.P. "Synthesis and electrochemical characterizations of Nano-SiO<sub>2</sub>-coated LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> cathode materials for rechargeable lithium batteries". *J. Electroanal. Chem.*, 624 (1–2): 197, 2008.
- BARBOUX, P., TARASCON, J.M., & SHOKOOHI, F.K. "The use of acetates as precursors for the low-temperature synthesis of LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> and LiCoO<sub>2</sub> intercalation compounds". *J. Solid State Chem.*, 94 (1): 185, 1991.
- BILECKA, I. & NIEDERBERGER, M. "Microwave chemistry for inorganic nanomaterials synthesis". *Nanoscale*, 2 (8): 1358, 2010.
- BOCCHI, N., FERRACIN, L.C., & BIAGGIO, S.R. "Pilhas e baterias: funcionamento e impacto ambiental". *Quim. Nov. na Esc.*, **11** : 3, 2000.
- BRUCE, P.G. "Energy storage beyond the horizon: Rechargeable lithium batteries". 179 (21–26): 752, 2008.
- BULUT, E., CAN, M., ÖZACAR, M., & AKBULUT, H. "Electrochemical Characterization Doped Spinel Cathode Active Nanoparticles for Li-Ion Batteries". *ACTA Phys. Pol. A*, 129 (4): 3, 2016.
- CELANTE, V.G. Formação e caracterização de eletrodepósitos de cobre, cobalto-cobre e multicamadas cobalto-cobre a partir de baterias de íon-Li exauridas. Vitória, Programa de Pós Graduação em Química - UFES. Dissertação de Mestrado, 2009. 155 p.
- CHAN, H.W., DUH, J.G., & SHEEN, S.R. "LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> cathode doped with excess lithium and synthesized by co-precipitation for Li-ion batteries". *J. Power Sources*, **115** : 210, 2003.
- CHEN, R., ZHAO, T., ZHANG, X., LI, L., & WU, F. "Advanced cathode materials for lithium-ion batteries using nanoarchitectonics". 1 (6): 417, 2016.
- CHO, J., KIM, Y.-W., KIM, B., LEE, J.-G., & PARK, B. "A breakthrough in the safety

- of lithium secondary batteries by coating the cathode material with  $\text{AlPO}_4$  nanoparticles". *Angew. Chemie Int. Ed.*, 42 (14): 1618, 2003.
- CULLITY, B.D. *Elements of X-Ray Diffraction*. Reading, Massachusetts, Addison Wesley Publishing Company, 1967. p. 331
- DENG, D. "Li-ion batteries: Basics, progress, and challenges". *Energy Sci. Eng.*, 3 (5): 385, 2015.
- DOU, S. "Review and prospects of Mn-based spinel compounds as cathode materials for lithium-ion batteries". *Ionics*, 21 (11): 3001, 2015.
- DOUGHTY, D. & ROTH, P. "A General Discussion of Li Ion Battery Safety". **Summer** : 37, 2012.
- EFTEKHARI, A. "Lithium-Ion Batteries with High Rate Capabilities". *Sustain. Chem. Eng.*, 5 : 2799, 2017.
- FANG, H., LI, L., YANG, Y., YAN, G., & LI, G. "Low-temperature synthesis of highly crystallized  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  from alpha manganese dioxide nanorods". *J. Power Sources*, 184 : 494, 2008.
- FENG, Q., KANO, H., & OOI, K. "Manganese oxide porous crystals". *J. Mater. Chem.*, 9 (2): 319, 1999.
- FERRACIN, L.C., AMARAL, F.A., & BOCCHI, N. "Characterization and electrochemical performance of the spinel  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  prepared from  $\epsilon\text{-MnO}_2$ ". 130 (3–4): 215, 2000.
- FIGUEIRA, B.A.M., ANGÉLICA, R.S., & SCHELLER, T. "Síntese e caracterização de óxido hidróxido de manganês do tipo manganita ( $\gamma\text{-MnOOH}$ )". 54 : 193, 2008.
- FREITAS, M.B.J.G. & GARCIA, E.M. "Electrochemical recycling of cobalt from cathodes of spent lithium-ion batteries". *J. Power Sources*, 171 : 953, 2007.
- FROOD, A. Riddle of "Baghdad's batteries." **BBC News**, 2003. Acesso em: 17 de Janeiro de 2018.
- GAO, Y. & DAHN, J.R. "The high temperature phase diagram of  $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$  and its implications". *J. Electrochem. Soc.*, 143 (6): 1783, 1996.
- GUO, D., CHANG, Z., LI, B., TANG, H., YUAN, X., & WANG, H. "Synthesis and properties of  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  from hydrazine hydrate reduced electrolytic manganese dioxide". 237 : 34, 2013.
- HA, H.-W., YUN, N.J., & KIM, K. "Improvement of electrochemical stability of  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  by  $\text{CeO}_2$  coating for lithium-ion batteries". *Electrochim. Acta*, 52 (9): 3236, 2007.
- HE, X., LI, J., CAI, Y., JIANG, C., & WAN, C. "Preparation of spherical spinel  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  cathode material for Li-ion batteries". 95 : 105, 2006.
- JAIN, A., ONG, S.P., HAUTIER, G., CHEN, W., RICHARDS, W.D., DACEK, S., CHOLIA, S., GUNTER, D., SKINNER, D., CEDER, G., & PERSSON, K.A. "Commentary: the materials project: a materials genome approach to accelerating materials innovation". *APL Mater.*, 1 (1): 011002, 2013.
- JIN, G., QIAO, H., XIE, H., WANG, H., HE, K., LIU, P., CHEN, J., TANG, Y., LIU, S., & HUANG, C. "Synthesis of single-crystalline octahedral  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  as high

- performance cathode for Li-ion battery". *Electrochim. Acta*, **150** : 1, 2014.
- KANAMURA, K., HOSHIKAWA, W., & UMEGAKI, T. "Electrochemical characteristics of  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$  cathodes with Ti or Al current collectors". *J. Electrochem. Soc.*, **149** : 339, 2002.
- LEE, H.H., SEO, H.R., LEE, B., CHO, B.C., LEE, K.-Y., & OH, S.H. "Applied Surface Science Spinel-structured surface layers for facile Li ion transport and improved chemical stability of lithium manganese oxide spinel". *Appl. Surf. Sci.*, **392** : 448, 2017.
- LEE, H.R., LEE, B., CHUNG, K.Y., CHO, B.W., LEE, K.Y., & OH, S.H. "Scalable synthesis and electrochemical investigations of fluorine-doped lithium manganese spinel oxide". *Electrochim. Acta*, **136** : 396, 2014.
- LEE, M.J., LEE, S., OH, P., KIM, Y., & CHO, J. "High performance  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  cathode materials grown with epitaxial layered nanostructure for Li-ion batteries". *Nano Lett.*, **14** (2): 993, 2014.
- LEE, Y., KUMADA, N., & YOSHIO, M. "Synthesis and characterization of lithium aluminum doped spinel  $\text{LiAl}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$  for lithium secondary battery". *J. Power Sources*, **96** : 376, 2001.
- LI, J., DANIEL, C., & WOOD, D. "Materials processing for lithium-ion batteries". *J. Power Sources*, **196** (5): 2452, 2011.
- LIANG, Y., BAO, S., & LI, H. "A series of spinel phase cathode materials prepared by a simple hydrothermal process for rechargeable lithium batteries". *J. Solid State Chem.*, **179** : 2133, 2006.
- LINDEN, D. & REDDY, T.D. *Handbook of Batteries*. 3a ed. Nova Iorque, McGraw-Hill, 2002. cap 22.
- LIU, C., NEALE, Z.G., & CAO, G. "Understanding electrochemical potentials of cathode materials in rechargeable batteries". *Mater. Today*, **19** (2): 109, 2016.
- LIU, H., CHENG, C., ZONGQIUHU, & ZHANG, K. "The effect of ZnO coating on  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  cycle life in high temperature for lithium secondary batteries". *Mater. Chem. Phys.*, **101** (2–3): 276, 2007.
- MANEV, V., FAULKNER, T., & ENGEL, J. "Lithium ion batteries: prospects and futures". IN: *Anais Do First Hawaii Battery Conference*. Honolulu, HBC98, 1998. p. 228.
- MANTHIRAM, A. "Materials aspects: an overview". IN: *Lithium Batteries Science and Technology*. NARZI, G.A. & PISTOIA, G. (Eds.). Nova Iorque, Springer, 2009. p. 1–41.
- MASSÉ, R.C., LIU, C., LI, Y., MAI, L., & CAO, G. "Energy storage through intercalation reactions: Electrodes for rechargeable batteries". *Natl. Sci. Rev.*, **4** (1): 26, 2017.
- MENG, L.-Y., WANG, B., MA, M.-G., & LIN, K.-L. "The progress of microwave-assisted hydrothermal method in the synthesis of functional nanomaterials". *Mater. Today Chem.*, **1–2** : 63, 2016.
- MIRANDA, D., COSTA, C.M., & LANCEROS-MENDEZ, S. "Lithium ion rechargeable batteries: State of the art and future needs of microscopic theoretical models and

- simulations". *J. Electroanal. Chem.*, **739** : 97, 2015.
- MIURA, K., YAMADA, A., & TANAKA, M. "Electric states of spinel  $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$  as a cathode of the rechargeable battery". *Electrochim. Acta*, 41 (2): 249, 1996.
- MOTTELAY, P.F. *Bibliographical History of Electricity and Magnetism*. reimpressa ed. London, Read Books, 2008. p. 247
- MYUNG, S.-T., HITOSHI, Y., & SUN, Y.-K. "Electrochemical behavior and passivation of current collectors in lithium-ion batteries". *J. Mater. Chem.*, 21 (27): 9891, 2011.
- MYUNG, S.T., KOMABA, S., & KUMAGAI, N. "Enhanced structural stability and cyclability of Al-doped  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  spinel synthesized by the emulsion drying method". *J. Electrochem. Soc.*, 148 (5): A482, 2001.
- NITTA, N., WU, F., LEE, J.T., & YUSHIN, G. "Li-ion battery materials: Present and future". *Mater. Today*, 18 (5): 252, 2015.
- OHZUKU, T., UEDA, A., & NAGAYAMA, M. "Electrochemistry and structural chemistry of  $\text{LiNiO}_2$  (R3m) for 4 volt secondary lithium cells". *J. Electrochem. Soc.*, 140 (7): 1862, 1993.
- OKUBO, M., MIZUNO, Y., YAMADA, H., KIM, J., HOSONO, E., ZHOU, H., KUDO, T., & HONMA, I. "Fast Li-ion insertion into nanosized  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  without domain boundaries". *ACS Nano*, 4 (2): 741, 2010.
- OLDHAM, K.B., MYLAND, J.C., & BOND, A.M. "Electrochemical power". IN: *ELECTROCHEMICAL SCIENCE AND TECHNOLOGY Fundamentals and Applications*. OLDHAM, K.B., MYLAND, J.C., & BOND, A.M. (Eds.). Peterborough, Ontario, Canada, John Wiley & Sons, Ltd, 2013. p. 405.
- PATOUX, S., DANIEL, L., BOURBON, C., LIGNIER, H., PAGANO, C., LE CRAS, F., JOUANNEAU, S., & MARTINET, S. "High voltage spinel oxides for Li-ion batteries: From the material research to the application". *J. Power Sources*, 189 (1): 344, 2009.
- QING, C., BAI, Y., YANG, J., & ZHANG, W. "Enhanced cycling stability of  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  cathode by amorphous  $\text{FePO}_4$  coating". *Electrochim. Acta*, 56 (19): 6612, 2011.
- RAJA, M.W., MAHANTY, S., & BASU, R.N. "Multi-faceted highly crystalline  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  and  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$  cathodes synthesized by a novel carbon exo-templating method". *180 (23–25)*: 1261, 2009.
- SCHANKE, J.-S. "Microwave synthesis solutions from personal chemistry". *Mol. Divers.*, 7 (2–4): 291, 2003.
- SILVA, D.P.B. *Síntese e Caracterização de Espinélios de Lítio e Manganês Obtidos via Rota Hidrotermal Assistida por Micro-ondas*. São Carlos, Programa de Pós Graduação em Química - UFSCar. Tese de Doutorado, 2014. 111 p.
- SILVA, J.P. *Síntese Assistida por Micro-ondas e Caracterização de Óxidos de Manganês para Aplicação em Dispositivos de Armazenamento de Energia*. São Carlos, Programa de Pós Graduação em Química - UFSCar. Tese de Doutorado, 2015. 233 p.
- SINGH, P., SIL, A., NATH, M., & RAY, S. "Preparation and characterization of lithium manganese oxide cubic spinel  $\text{Li}_{1.03}\text{Mn}_{1.97}\text{O}_4$  doped with Mg and Fe". *Phys. B Condens. Matter*, 405 (2): 649, 2010.

- SUO, L., OH, D., LIN, Y., ZHUO, Z., BORODIN, O., GAO, T., WANG, F., KUSHIMA, A., WANG, Z., KIM, H.-C., QI, Y., YANG, W., PAN, F., LI, J., XU, K., & WANG, C. "How Solid-Electrolyte Interphase Forms in Aqueous Electrolytes". *J. Am. Chem. Soc.*, **139** : 18670, 2017.
- TARASCON, J.M., COOWAR, F., AMATUCI, G., SHOKOOHI, F.K., & GUYOMARD, D.G. "The  $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_2\text{O}_4\text{C}$  system materials and electrochemical aspects". *J. Power Sources*, **54** (1): 103, 1995.
- THACKERAY, M.M., DAVID, W.I.F., BRUCE, P.G., & GOODENOUGH, J.B. "Lithium insertion into manganese spinels". *Mater. Res. Bull.*, **18** (4): 461, 1983.
- TORRESI, R.M., VARELA, H., HUGUENIN, F., & MALTA, M. "Materiais para cátodos de baterias secundárias de lítio". *Quim. Nova*, **25** (2): 287, 2002.
- 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** (12): 4476, 2000.
- XIA, A. & YOSHIO, M. "Spinel cathode materials for lithium-ion batteries". IN: *Lithium Batteries Science and Technology*. NAZRI, G.A. & PISTOIA, G. (Eds.). Nova Iorque, Springer, 2009. p. 362–380.
- XIAO, L., ZHAO, Y., YANG, Y., CAO, Y., AI, X., & YANG, H. "Enhanced electrochemical stability of Al-doped  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  synthesized by a polymer-pyrolysis method". *Electrochim. Acta*, **54** (2): 545, 2008.
- XIE, J., KOHNO, K., MATSUMURA, T., IMANISHI, N., HIRANO, A., TAKEDA, Y., & YAMAMOTO, O. "Li-ion diffusion kinetics in  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  thin films prepared by pulsed laser deposition". *Electrochim. Acta*, **54** : 376, 2008.
- YAMADA, a., CHUNG, S.C., & HINOKUMA, K. "Optimized  $\text{LiFePO}_4$  for Lithium Battery Cathodes". *J. Electrochem. Soc.*, **148** (3): A224, 2001.
- YAN, H., HUANG, X., & CHEN, L. "Microwave synthesis of  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  cathode materials". *J. Power Sources*, **81** : 647, 1999.
- YOSHINO, A. "The birth of the lithium-ion battery". *Angew. Chemie - Int. Ed.*, **51** (24): 5798, 2012.
- YUAN, A., TIAN, L., XU, W., & WANG, Y. "Al-doped spinel  $\text{LiAl}_{0.1}\text{Mn}_{1.9}\text{O}_4$  with improved high-rate cyclability in aqueous electrolyte". *J. Power Sources*, **195** (15): 5032, 2010.
- ZHU, Y.-J. & CHEN, F. "Microwave-Assisted Preparation of Inorganic Nanostructures in Liquid Phase". *Chem. Rev.*, **114** : 6462, 2014.

## Apêndice A – Cálculos das fórmulas estequiométricas dos espinélios dopados variando a proporção de alumínio

- Para o material da rota com menor proporção de alumínio:

Foi calculada a razão em quantidade de matéria ( $n$ ) de cada cátion em relação ao Mn, o que corresponde a encontrar a relação entre os números de átomos ( $N$ ). Assim, inicialmente calculando-se para o Al:

$$\frac{n_{Al}}{n_{Mn}} = \frac{N_{Al}}{N_{Mn}} = \frac{5,49 \times 10^{-7} \text{ mol Al}}{9,87 \times 10^{-5} \text{ mol Mn}} = 5,56 \times 10^{-3} \frac{Al}{Mn}$$

A relação obtida sugere que para cada átomo de Mn no composto, existem  $5,56 \times 10^{-3}$  átomos de Al. Como deseja-se obter uma fórmula estequiométrica com 2 átomos de Mn, a relação encontrada foi multiplicada por  $\frac{2}{2}$ .

$$\frac{2N_{Al}}{2N_{Mn}} = \frac{5,56 \times 10^{-3} Al}{Mn} \left(\frac{2}{2}\right) = \frac{0,01 Al}{2 Mn}$$

Portanto, para cada 2 átomos de Mn, existem 0,01 átomos de Al. Para os elementos K e Li, os cálculos foram feitos de maneira análoga.

$$\frac{n_K}{n_{Mn}} = \frac{N_K}{N_{Mn}} = \frac{3,82 \times 10^{-6} \text{ mol K}}{9,87 \times 10^{-5} \text{ mol Mn}} = \frac{3,51 \times 10^{-2} K}{Mn} \left(\frac{2}{2}\right) = \frac{0,08 K}{2 Mn}$$

$$\frac{n_{Li}}{n_{Mn}} = \frac{N_{Li}}{N_{Mn}} = \frac{6,98 \times 10^{-5} \text{ mol Li}}{9,87 \times 10^{-5} \text{ mol Mn}} = \frac{6,42 \times 10^{-1} Li}{Mn} \left(\frac{2}{2}\right) = \frac{1,15 Li}{2 Mn}$$

Para determinar a quantidade de átomos de oxigênio na fórmula estequiométrica foi calculado a quantidade de carga positiva total somando os valores resultante da multiplicação da valência média de cada cátion pela sua quantidade de átomos; ao final, o somatório foi dividido pela valência do oxigênio.

$$\text{Total de carga positivas} = Mn_{2,00}^{3,5+} + Al_{0,01}^{3+} + K_{0,08}^{1+} + Li_{1,15}^{1+} = 8,26$$

$$N_o = \frac{\text{Total de cargas positivas}}{\text{Valência do oxigênio}} = \frac{8,26}{(2-)} = 4,13$$

$$\text{Fórmula estequiométrica} = Li_{1,15}K_{0,08}Al_{0,01}Mn_{2,00}O_{4,13}$$

- Para o material da rota com intermediária proporção de alumínio:

$$\frac{n_{Al}}{n_{Mn}} = \frac{N_{Al}}{N_{Mn}} = \frac{1,78 \times 10^{-6} \text{ mol Al}}{9,67 \times 10^{-5} \text{ mol Mn}} = \frac{1,84 \times 10^{-2} \text{ Al}}{Mn} \left(\frac{2}{2}\right) = \frac{0,04 \text{ Al}}{2 \text{ Mn}}$$

$$\frac{n_K}{n_{Mn}} = \frac{N_K}{N_{Mn}} = \frac{3,05 \times 10^{-6} \text{ mol K}}{9,67 \times 10^{-5} \text{ mol Mn}} = \frac{3,16 \times 10^{-2} \text{ K}}{Mn} \left(\frac{2}{2}\right) = \frac{0,06 \text{ K}}{2 \text{ Mn}}$$

$$\frac{n_{Li}}{n_{Mn}} = \frac{N_{Li}}{N_{Mn}} = \frac{6,67 \times 10^{-5} \text{ mol Li}}{9,67 \times 10^{-5} \text{ mol Mn}} = \frac{6,18 \times 10^{-1} \text{ Li}}{Mn} \left(\frac{2}{2}\right) = \frac{1,24 \text{ Li}}{2 \text{ Mn}}$$

$$\text{Total de carga positivas} = Mn_{2,00}^{3,5+} + Al_{0,04}^{3+} + K_{0,06}^{1+} + Li_{1,24}^{1+} = 8,41$$

$$N_o = \frac{\text{Total de cargas positivas}}{\text{Valência do oxigênio}} = \frac{8,41}{(2-)} = 4,20$$

$$\text{Fórmula estequiométrica} = Li_{1,24}K_{0,06}Al_{0,04}Mn_{2,00}O_{4,20}$$

- Para o material da rota com maior proporção de alumínio:

$$\frac{n_{Al}}{n_{Mn}} = \frac{N_{Al}}{N_{Mn}} = \frac{3,56 \times 10^{-6} \text{ mol Al}}{1,10 \times 10^{-4} \text{ mol Mn}} = \frac{3,25 \times 10^{-2} \text{ Al}}{\text{Mn}} \left(\frac{2}{2}\right) = \frac{0,06 \text{ Al}}{2 \text{ Mn}}$$

$$\frac{n_K}{n_{Mn}} = \frac{N_K}{N_{Mn}} = \frac{3,19 \times 10^{-6} \text{ mol K}}{1,10 \times 10^{-4} \text{ mol Mn}} = \frac{2,90 \times 10^{-2} \text{ K}}{\text{Mn}} \left(\frac{2}{2}\right) = \frac{0,06 \text{ K}}{2 \text{ Mn}}$$

$$\frac{n_{Li}}{n_{Mn}} = \frac{N_{Li}}{N_{Mn}} = \frac{6,73 \times 10^{-5} \text{ mol Li}}{1,10 \times 10^{-4} \text{ mol Mn}} = \frac{6,13 \times 10^{-1} \text{ Li}}{\text{Mn}} \left(\frac{2}{2}\right) = \frac{1,23 \text{ Li}}{2 \text{ Mn}}$$

$$\text{Total de carga positivas} = \text{Mn}_{2,00}^{3,5+} + \text{Al}_{0,06}^{3+} + \text{K}_{0,06}^{1+} + \text{Li}_{1,23}^{1+} = 8,48$$

$$N_o = \frac{\text{Total de cargas positivas}}{\text{Valência do oxigênio}} = \frac{8,48}{(2-)} = 4,24$$

$$\text{Fórmula estequiométrica} = \text{Li}_{1,23} \text{K}_{0,06} \text{Al}_{0,06} \text{Mn}_{2,00} \text{O}_{4,24}$$