

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

“PROPRIEDADES ESTRUTURAIS E ELETROQUÍMICAS DE  
ESPINÉLIOS DE LÍTIO E MANGANÊS DOPADOS PARA USO EM  
BATERIAS DE LÍTIO”

FÁBIO AUGUSTO DO AMARAL \*

Tese de doutorado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal de São Carlos como parte dos requisitos para obtenção do título de Doutor em Química, na área de concentração de Físico-Química

Orientador: Prof. Dr. Nerilso Bocchi

\*Bolsista FAPESP Processo 01/09685-9

São Carlos – SP

2005

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

A485pe

Amaral, Fábio Augusto.

Propriedades estruturais e eletroquímicas de espinélio de lítio e manganês dopados para uso em baterias de lítio / Fábio Augusto do Amaral. -- São Carlos : UFSCar, 2007.  
149 p.

Tese (Doutorado) -- Universidade Federal de São Carlos, 2005.

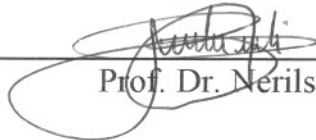
1. Acumuladores. 2. Baterias de lítio. 3. Eletrodos de inserção. 4. Óxido de manganês. 5. Eletrólito sólido. 6. Eletrólito polimérico. I. Título.

CDD: 621.312424 (20<sup>a</sup>)

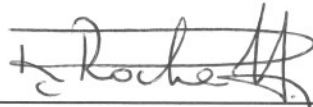
**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS**  
*Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia*  
*Departamento de Química*  
**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**  
**Curso de Doutorado**

---

*Assinaturas dos membros da comissão examinadora que avaliou e aprovou o exame de tese de doutorado do candidato **Fábio Augusto do Amaral** realizado em 02 de setembro de 2005:*

  
\_\_\_\_\_

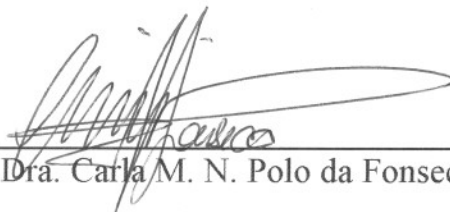
Prof. Dr. Nerilso Bocchi

  
\_\_\_\_\_

Prof. Dr. Romeu Cardozo Rocha Filho

  
\_\_\_\_\_

Prof. Dr. Luis Otavio de Sousa Bulhões

  
\_\_\_\_\_

Profa. Dra. Carla M. N. Polo da Fonseca

  
\_\_\_\_\_

Prof. Dr. Artur de Jesus Motheo

Aos meus familiares (por nascimento ou por circunstâncias da vida) Ivonete, Marcos, Ana Carla, Vitória, Maria Laura, Maria Luiza e Joaci, que fazem minha vida melhor.

“O sujeito que conhece não é um espelho, não é um aparelho registrando passivamente as sensações geradas pelo meio circunvizinho. Pelo contrário, é precisamente o agente que dirige este aparelho, que o orienta, o regula, e em seguida transforma os dados que este lhe fornece. Alguém escreveu muito a propósito que aqueles que comparam o conhecimento à ação do fotografar a realidade esquecem – entre outras coisas – que o aparelho fotográfico registra, e é por isso que uma fotografia nunca é idêntica a outra”

Adam Schaff, *História e verdade*

## **AGRADECIMENTOS**

A realização deste trabalho foi possível graças à colaboração direta ou indireta de algumas pessoas. Manifesto minha gratidão a elas e de forma particular:

Ao Prof. Dr. Nerilso Bocchi pela paciência, descontração, orientação e incentivo em todas as fases de minha vida científica e principalmente pela amizade;

À Prof<sup>a</sup>. Dr. Sonia Biaggio e ao Prof. Dr. Romeu Cardozo Rocha-Filho: à primeira por ser objetiva e precisa em seus comentários; ao segundo pelo grande profissionalismo e ética; a ambos pela oportunidade de trabalho e amizade;

Ao Dr. Luiz Carlos Ferracin pelo acesso ao LUC para realização das medidas de difratometria de raios X, distribuição de tamanho de partículas e MEV;

À Michele e Elaine, pela prontidão na realização de medidas de difratometria de Raios X, pela simpatia e amizade;

Ao pessoal do Laboratório de Polímeros e do LIEC, em especial à Dra. Elza, pelas facilidades e apoios concedidos;

À Roberta Collazo pela realização de distribuição de tamanho de partículas;

À minha grande amiga e advogada judia Miridólis;

Aos grandes amigos “extra LaPE” Cris Kohn, Fernando, Roberta, Marco, Samantha, Cris Saldanha, Gustavo, por estarem presentes em minha vida, seja na convivência ou na memória;

Aos amigos da família LaPE: Adilson, Alexandre, Adriana, Claudinha, Edison, Elivelton, Karina, Kallyni, Kikuti, Laís, Leonardo, Luli, Nilson, Patrícia, Rogério, Rosângela, Sheila, pelas brigas, intrigas, fofocas, favores, almoços, carinhos, união,...enfim, coisas muito boas e menos boas, mas acima de tudo, pela imensa amizade, companheirismo e convívio. À ninguém em especial pois aqueles que são especiais, sabem disto. Ah...e por estarem sempre dispostos a conectar um multímetro ou fazer vácuo na antecâmara.

Às “meninas das secretarias” por fazerem tudo com descontração e alegria;

À FAPESP pelo auxílio concedido (processo 01/09685-9).

## LISTA DE ABREVIATURAS

MEV → Microscopia eletrônica de varredura

JCPDS → Joint Committee of Powder Diffraction Standards (Comissão Unificada de Padrões de Difração de Pós)

$n$  → Valência média do manganês

$a$  → Parâmetro de célula unitária

$I_c$  → Corrente de carga

$I_d$  → Corrente de descarga

EC → Carbonato de etileno

DMC → Carbonato de dimetileno

PC → Carbonato de propileno

PAN → Poliacrilonitrila

PVA → Polivinilacrilato

Psi → Libras/polegada<sup>2</sup>

FWHM → (“*Full Widht – Half Maximun*”) Intervalo de valores do ângulo de difração  $2\theta$  fornecido para que a área da reflexão preenchida por este intervalo fornecido seja de 90%

C/n → Corrente utilizada para carregar ou descarregar o eletrodo em n horas (C/1 se refere a uma corrente utilizada para carregar ou descarregar o eletrodo em uma hora, considerando a capacidade específica teórica do eletrodo)

$d_n$  → percentagem de partículas (n%) que passaram pelo detector do equipamento com diâmetros inferiores ao valor mostrado no eixo das abscissas

PVDF → fluoreto de polivinilideno

## LISTA DE TABELAS

TABELA 2.1: Composição dos eletrólitos poliméricos gelificados preparados.....	39
TABELA 3.1: Valores de área superficial específica e diâmetro médio de poros para amostras de DME sem moagem e moída por 30 min, determinados por isotermas de Brunauer, Emmett e Teller (B.E.T.).....	45
TABELA 3.2: Valores calculados de valência média do manganês, $n$ , para amostras de espinélio obtidas a 750 °C por 24 h sem posterior moagem e submetidas a moagens criogênica ou por moinho de bolas.....	49
TABELA 3.3: Valores de $d_{10}$ , $d_{50}$ e $d_{90}$ (alguns dados extraídos das Fig. 3.5).....	53
TABELA 3.4: Valores de área superficial específica e tamanho médio de partículas para as amostras de espinélio moídas ou não.....	55
TABELA 3.5: Valores de tamanho de cristalito calculados para amostras de espinélio obtidas por calcinação e por moagem mecânica.....	62
TABELA 3.6: Valores de parâmetro de célula unitária, $a$ , calculados a partir dos difratogramas de raios X das Fig. 3.9.....	66
TABELA 3.7: Posição e intervalo do FWHM para a reflexão do plano (400) extraídos dos difratogramas de raios X das amostras de espinélio dopadas (ANEXO 1).....	85
TABELA 3.8: Valores de capacidade específica de descarga (obtidos no 1º e 10º ciclos) para catodos preparados a partir de amostras de espinélio $\text{Li}_{1,05}\text{M}_y\text{Mn}_{2-y}\text{O}_{4-z}\text{N}_z$ ( $y = 0,02$ ; $\text{M} = \text{Ga}^{3+}$ , $\text{Al}^{3+}$ , $\text{Co}^{3+}/z = 0,02$ ; $\text{N} = \text{F}^-$ , $\text{S}^{2-}$ em $\text{LiClO}_4$ 1 mol $\text{L}^{-1}$ dissolvido numa mistura de EC e DMC 2:1 (V/V), utilizando-se $I_c = 40 \mu\text{A}$ e $I_d = 80 \mu\text{A}$ (C/1).....	96
TABELA 3.9: Valores de condutividade iônica determinados, a 25 °C, para eletrólitos poliméricos gelificados preparados com 10 g do copolímero PAN/PVA.....	114

TABELA 3.10: Valores de condutividade iônica dos eletrólitos poliméricos gelificados de PAN/PVA determinados em diferentes temperaturas.....118

TABELA 3.11: Valores de energia de ativação dos eletrólitos poliméricos gelificados de PAN/PVA.....122

TABELA 3.12: Valores de condutividade iônica do eletrólito polimérico gelificado, preparado a partir de EC DMC 2:1 (V/V) LiBF<sub>4</sub>. 1 mol L<sup>-1</sup> 10 g PAN/PVA, determinados à temperatura ambiente, 25 °C.....125



## LISTA DE FIGURAS

- FIGURA 1.1: Valores de densidade de energia específica para algumas baterias secundárias disponíveis no mercado (gráfico de Ragone) (HOSSAIN, 1995)..... 03
- FIGURA 1.2: Mecanismo simplificado de descarga de uma bateria de íons lítio na qual os materiais catódicos e anódicos são compostos de intercalação..... 04
- FIGURA 1.3: Esquema representativo do intervalo de potencial de trabalho para inserção de íons lítio nos óxidos de metais de transição e sulfetos litiados (DELMAS *et al.*, 1999)..... 06
- FIGURA 1.4: Esquema representativo de uma estrutura do tipo espinélio..... 06
- FIGURA 1.5: Esquema representativo do preenchimento do orbital eg antiligante nos íons  $Mn^{3+}$  e da distorção Jahn-Teller que ocorre nos íons  $Mn^{3+}$  após sucessivos ciclos de carga e descarga realizados nos catodos de espinélio  $LiMn_2O_4$ ..... 11
- FIGURA 1.6: Esquema representativo de possíveis configurações de baterias recarregáveis de íons lítio com eletrólito polimérico..... 24
- FIGURA 2.1: Foto da célula eletroquímica utilizada para produção do DME onde: a) eletrodo de trabalho (titânio); b) contra-eletrodo (zircônio), c) eletrodo de referência ( $Pt/H_2, H^+$  na mesma solução) e; d) manta elétrica para aquecimento..... 31
- FIGURA 2.2: Esquema de um protótipo de bateria de lítio montado. ET: compósitos com as amostras de espinélio  $Li_{1,05}Mn_2O_4$  dopadas aplicados sobre alumínio. CE: lítio metálico. Eletrólito: polimérico gelificado preparado a partir do copolímero PAN/PVA dissolvido numa mistura de EC/DMC (2:1) contendo  $LiBF_4$ ..... 42
- FIGURA 3.1: Distribuição percentual de tamanho de partículas de amostras de DME: a) sem moagem e b) moída por 30 min em moinho de bolas..... 43
- FIGURA 3.2: Difratoformas de raios X de amostras de DME: a) sem moagem e b) moídas em moinho de bolas em distintos tempos..... 44
- Figura 3.3: Difratoformas de raios X das amostras de: a) ficha cristalográfica JCPDS 35-0782, b) espinélio  $Li_{1,05}Mn_2O_4$  sem posterior moagem, c) espinélio  $Li_{1,05}Mn_2O_4$  após moagem criogênica curta (15 min) e d) espinélio  $Li_{1,05}Mn_2O_4$  após moagem criogênica longa (30 min)..... 47

Figura 3.4: Difratoformas de raios X de amostras de espinélio  $\text{Li}_{1,05}\text{Mn}_2\text{O}_4$  após moagem em moinho de bolas por: a) 30 min e 1 h e b) 45 min.....48

FIGURA 3.5: Distribuição percentual de tamanho de partículas de: a) DME moído por 30 min; b) espinélio obtido a  $750\text{ }^\circ\text{C}$  por 72 h não moído; c) espinélio obtido a  $750\text{ }^\circ\text{C}$  por 24 h com moagem criogênica curta; d) espinélio obtido a  $750\text{ }^\circ\text{C}$  por 24 h com moagem criogênica longa; e) espinélio obtido a  $750\text{ }^\circ\text{C}$  por 24 h com moinho de bolas por 15 min e f) espinélio obtido a  $750\text{ }^\circ\text{C}$  por 24 h com moinho de bolas por 30 min.....51

FIGURA 3.6: Curvas de descarga (obtidas após o 5º ciclo de carga e descarga) dos catodos preparados a partir de amostras de espinélio (moídas ou não) em  $\text{LiClO}_4$   $1\text{ mol L}^{-1}$  dissolvido numa mistura de EC e DMC na proporção 2:1 (V/V);  $I_c = 40\text{ }\mu\text{A}$  (C/2);  $I_d = 80\text{ }\mu\text{A}$  (C/1);  $A \cong 0,3\text{ cm}^2$ .....56

FIGURA 3.7: Difratoformas de raios X de misturas de DME + LiOH moídas em moinho de bolas por distintos tempos.....60

FIGURA 3.8: Micrografias obtidas por MEV para as misturas LiOH + DME moídas em moinho de bolas por: a) 3 h e b) 4 h. Ampliação de 5000 vezes.....63

FIGURA 3.9: Difratoformas de raios X de amostras de espinélio obtidas por: a) moagem em moinho de bolas (3 h e 4 h) com posterior calcinação a  $750\text{ }^\circ\text{C}$  por 4 h e b) calcinação a  $750\text{ }^\circ\text{C}$  por 24 h.....65

FIGURA 3.10: Micrografias obtidas por MEV para amostras das misturas LiOH + DME moídas em moinho de bolas por: a) 3 h com posterior calcinação a  $750\text{ }^\circ\text{C}$  por 4 h e b) 4 h com posterior calcinação a  $750\text{ }^\circ\text{C}$  por 4 h. Ampliação de 5000 vezes.....67

FIGURA 3.11: Difratoforma de raios X de uma mistura de DME + LiOH calcinada a  $500\text{ }^\circ\text{C}$  por 12 h sem moagem prévia.....69

FIGURA 3.12: Difratoformas de raios X de misturas LiOH + DME moídas em moinho de bolas por 3 h e 4 h e calcinadas a: a)  $500\text{ }^\circ\text{C}$  por 12 h; b)  $500\text{ }^\circ\text{C}$  por 18 h; c)  $550\text{ }^\circ\text{C}$  por 12 h; e d)  $550\text{ }^\circ\text{C}$  por 18 h.....71

FIGURA 3.13: Curvas de descarga dos catodos preparados a partir de amostras de espinélio  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  obtidas por moagem mecânica por 4 h (com ou sem posterior calcinação) em  $\text{LiClO}_4$   $1 \text{ mol L}^{-1}$  dissolvido numa mistura de EC e DMC na proporção 2:1 (V/V); utilizando-se  $I_c = 40 \mu\text{A}$  (C/2) e  $I_d = 80 \mu\text{A}$  (C/1).  $A \cong 0,3 \text{ cm}^2$  ..... 74

FIGURA 3.14: Capacidades específicas em função do número de ciclos para catodos preparados a partir de amostras de espinélio  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  obtidas por moagem mecânica sem e com posterior calcinação a  $750 \text{ }^\circ\text{C}$  por 4 h em  $\text{LiClO}_4$   $1 \text{ mol L}^{-1}$  dissolvido numa mistura de EC e DMC na proporção 2:1 (V/V);  $I_c = 40 \mu\text{A}$  (C/2) e  $I_d = 80 \mu\text{A}$  (C/1);  $A \cong 0,3 \text{ cm}^2$  ..... 75

FIGURA 3.15: Capacidades específicas em função do número de ciclos para catodos preparados a partir de amostras de espinélio  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  obtidas por moagem mecânica (3 h e 4 h) com posterior calcinação a  $500 \text{ }^\circ\text{C}$  por 12 h ou 18 h em  $\text{LiClO}_4$   $1 \text{ mol L}^{-1}$  dissolvido numa mistura de EC e DMC na proporção 2:1 (V/V);  $I_c = 40 \mu\text{A}$  (C/2) e  $I_d = 80 \mu\text{A}$  (C/1);  $A \cong 0,3 \text{ cm}^2$  ..... 78

FIGURA 3.16: Capacidades específicas em função do número de ciclos para catodos preparados a partir de amostras de espinélio  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  obtidas por moagem mecânica (3 h e 4 h) com posterior calcinação a  $550 \text{ }^\circ\text{C}$  por 12 h ou 18 h em  $\text{LiClO}_4$   $1 \text{ mol L}^{-1}$  dissolvido numa mistura de EC e DMC na proporção 2:1 (V/V);  $I_c = 40 \mu\text{A}$  (C/2) e  $I_d = 80 \mu\text{A}$  (C/1);  $A \cong 0,3 \text{ cm}^2$  ..... 80

FIGURA 3.17: Difratogramas de raios X das amostras de espinélio: a)  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  estequiométrico da ficha cristalográfica JCPDS 35-782; b)  $\text{Li}_{1,05}\text{Al}_{0,02}\text{Mn}_{1,98}\text{O}_4$ ; c)  $\text{Li}_{1,05}\text{Al}_{0,02}\text{Mn}_{1,98}\text{S}_{0,02}\text{O}_{3,98}$  e d)  $\text{Li}_{1,05}\text{Al}_{0,02}\text{Mn}_{1,98}\text{F}_{0,02}\text{O}_{3,98}$  obtidas a  $750 \text{ }^\circ\text{C}$  por 72h sob atmosfera estática de ar ..... 84

FIGURA 3.18: Valores do parâmetro de célula unitária,  $a$ , calculados para amostras de espinélio dopadas ou não com distintos íons: a)  $\text{Li}_{1,05}\text{Al}_{0,02}\text{Mn}_{1,98}\text{O}_{4-z}\text{N}_z$  ( $z = 0$  e  $0,02$ ;  $\text{N} = \text{S}^{2-}$  e  $\text{F}^-$ ); b)  $\text{Li}_{1,05}\text{Ga}_{0,02}\text{Mn}_{1,98}\text{O}_{4-z}\text{N}_z$  ( $z = 0$  e  $0,02$ ;  $\text{N} = \text{S}^{2-}$  e  $\text{F}^-$ ); c)  $\text{Li}_{1,05}\text{Co}_{0,02}\text{Mn}_{1,98}\text{O}_{4-z}\text{N}_z$  ( $z = 0$  e  $0,02$ ;  $\text{N} = \text{S}^{2-}$  e  $\text{F}^-$ ) e d)  $\text{Li}_{1,05}\text{M}_{0,02}\text{Mn}_{1,98}\text{O}_{4-z}\text{N}_z$  ( $\text{M} = \text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Co}^{3+}$  e  $\text{Ga}^{3+}$ ;  $z = 0$  e  $0,02$ ;  $\text{N} = \text{S}^{2-}$  e  $\text{F}^-$ ) ..... 87

FIGURA 3.19: Valores médios de valência média do manganês,  $n$ , para amostras de espinélio dopadas ou não com distintos íons: a)  $\text{Li}_{1,05}\text{Al}_{0,02}\text{Mn}_{1,98}\text{O}_{4-z}\text{N}_z$  ( $z = 0$  e  $0,02$ ;  $\text{N} = \text{S}^{2-}$  e  $\text{F}^-$ ); b)  $\text{Li}_{1,05}\text{Ga}_{0,02}\text{Mn}_{1,98}\text{O}_{4-z}\text{N}_z$  ( $z = 0$  e  $0,02$ ;  $\text{N} = \text{S}^{2-}$  e  $\text{F}^-$ ); c)  $\text{Li}_{1,05}\text{Co}_{0,02}\text{Mn}_{1,98}\text{O}_{4-z}\text{N}_z$  ( $z = 0$  e  $0,02$ ;  $\text{N} = \text{S}^{2-}$  e  $\text{F}^-$ ) e d)  $\text{Li}_{1,05}\text{M}_{0,02}\text{Mn}_{1,98}\text{O}_{4-z}\text{N}_z$  ( $\text{M} = \text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Co}^{3+}$  e  $\text{Ga}^{3+}$ ;  $z = 0$  e  $0,02$ ;  $\text{N} = \text{S}^{2-}$  e  $\text{F}^-$ ) ..... 90

FIGURA 3.20: Micrografias obtidas por MEV para amostras de: a)  $\text{Li}_{1,05}\text{Al}_{0,02}\text{Mn}_{1,98}\text{O}_4$  e b)  $\text{Li}_{1,05}\text{Ga}_{0,02}\text{Mn}_{1,98}\text{O}_4$  obtidas a  $750\text{ }^\circ\text{C}$  por 72 h e moídas em moinho de bolas por 30 min. Ampliação de 5000 vezes..... 93

FIGURA 3.21: Curvas de carga e descarga obtidas para catodos preparados a partir das seguintes amostras de espinélio: a)  $\text{Li}_{1,05}\text{Mn}_2\text{O}_4$ ; b)  $\text{Li}_{1,05}\text{Al}_{0,02}\text{Mn}_{1,98}\text{O}_4$ ; c)  $\text{Li}_{1,05}\text{Ga}_{0,02}\text{Mn}_{1,98}\text{O}_4$ ; e d)  $\text{Li}_{1,05}\text{Co}_{0,02}\text{Mn}_{1,98}\text{O}_4$  em  $\text{LiClO}_4$   $1\text{ mol L}^{-1}$  dissolvido em uma mistura de EC e DMC na proporção 2:1 (V/V);  $I_c = 40\text{ }\mu\text{A}$ ;  $I_d = 80\text{ }\mu\text{A}$  (C/1);  $A \cong 0,3\text{ cm}^2$ ..... 95

FIGURA 3.22: Curvas de calorimetria de varredura diferencial obtidas, sob atmosfera de  $\text{N}_2$ , para: a) copolímero PAN/PVA e b) eletrólitos poliméricos gelificados de composições indicadas no gráfico; taxa de aquecimento =  $10\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ ..... 100

FIGURA 3.23: Espectros de infravermelho com transformada de Fourier obtidos para: a) EC/PC 1:1 (V/V) com e sem  $\text{LiClO}_4$ ; b) EC/DMC 1:1 (V/V) com e sem  $\text{LiClO}_4$ ; c) EC/PC 1:1 (V/V) e EC/DMC 1:1 (V/V) sem  $\text{LiClO}_4$ ; e d) EC/DMC 1:1 (V/V) e EC/DMC 2:1 (V/V) com  $\text{LiClO}_4$ ..... 103

FIGURA 3.24: Espectros ampliados de infravermelho com transformada de Fourier obtidos para: a) EC/PC 1:1 (V/V), EC/DMC 1:1 (V/V) e EC/DMC 2:1 (V/V) com  $\text{LiClO}_4$  e b) EC/PC 1:1 (V/V) e EC/DMC 1:1 (V/V) com e sem  $\text{LiClO}_4$ ..... 104

FIGURA 3.25: Espectros de infravermelho com transformada de Fourier obtidos para: a) mistura de solventes EC/PC 1:1 (V/V) e eletrólito polimérico gelificado preparado com esta mistura de solventes e PAN/PVA (10 g); e b) eletrólitos poliméricos gelificados preparados com as misturas de solventes EC/PC 1:1 (V/V) e EC/DMC 1:1 (V/V) e PAN/PVA (10 g)..... 105

FIGURA 3.26: Voltamogramas cíclicos estabilizados de eletrodos de Pt em: a) mistura de solventes orgânicos EC/DMC na presença e ausência de  $\text{LiBF}_4$   $1\text{ mol L}^{-1}$ , em eletrólito polimérico gelificado preparado com EC/DMC 2:1 (V/V) e em copolímero PAN/PVA (5 g) sem o sal de lítio; e b) eletrólito polimérico gelificado preparado com EC/DMC 2:1 (V/V) e em copolímero PAN/PVA (5 g) na presença e ausência de  $\text{LiBF}_4$   $1\text{ mol L}^{-1}$ . ET e CE= Pt;  $A = 2\text{ cm}^2$ ;  $v = 10\text{ mV s}^{-1}$ ..... 108

FIGURA 3.27: Voltamogramas cíclicos obtidos para os eletrólitos poliméricos gelificados preparados com EC/DMC 2:1 (V/V) ou EC/PC 1:1 (V/V), copolímero PAN/PVA (10g) e  $\text{LiBF}_4$  1 mol  $\text{L}^{-1}$  quando colocado no interior de uma célula especialmente confeccionada em Teflon<sup>®</sup> para montagem dos protótipos de baterias de lítio. Eletrodo de trabalho de aço inoxidável do tipo AISI 305 e eletrodos auxiliar e de referência de lítio metálico;  $\nu = 10 \text{ mV s}^{-1}$  ..... 110

FIGURA 3.28: Espectro de impedância eletroquímica obtido, à temperatura ambiente, para o eletrólito polimérico gelificado preparado com EC/DMC 2:1 (V/V), copolímero PAN/PVA (10 g) e  $\text{LiBF}_4$  1 mol  $\text{L}^{-1}$ .  $A \cong 0,785 \text{ cm}^2$  ..... 112

FIGURA 3.29: Valores de condutividade iônica obtidos, à temperatura ambiente, em função da massa do copolímero PAN/PVA usado na preparação de eletrólitos poliméricos gelificados contendo EC/DMC 2:1 (V/V) e  $\text{LiBF}_4$  1 mol  $\text{L}^{-1}$ .  $A \cong 0,785 \text{ cm}^2$  ..... 113

FIGURA 3.30: Ampliação dos espectros de impedância eletroquímica representados na forma de diagrama do plano complexo obtidos em distintas temperaturas durante o aquecimento do eletrólito polimérico gelificado de composição EC/DMC 2:1  $\text{LiBF}_4$  1 mol  $\text{L}^{-1}$  10 g PAN/PVA (21% PAN/PVA, 71% EC/DMC 2:1 (V/V) e 8%  $\text{LiBF}_4$ ).  $A \cong 0,785 \text{ cm}^2$  ..... 117

FIGURA 3.31: Gráfico de Arrhenius da condutividade iônica dos eletrólitos poliméricos gelificados obtidos em diferentes proporções dos plastificantes (EC, PC e DMC), utilizando a) 1 mol  $\text{L}^{-1}$   $\text{LiBF}_4$  e b) 1 mol  $\text{L}^{-1}$   $\text{LiClO}_4$ ; todos com quantidade máxima de PAN/PVA (10 g PAN/PVA) ..... 119

FIGURA 3.32: Ampliação dos espectros de impedância eletroquímica representados na forma de diagrama do plano complexo realizados em distintas semanas para o eletrólito polimérico gelificado de composição EC/DMC 2:1  $\text{LiBF}_4$  1 mol  $\text{L}^{-1}$  10 g PAN/PVA (21% PAN/PVA, 71% EC/DMC 2:1 (V/V) e 8%  $\text{LiBF}_4$ ) em contato com aço inoxidável.  $A \cong 0,785 \text{ cm}^2$  ..... 124

FIGURA 3.33: a) Espectros de impedância eletroquímica representados na forma de diagrama do plano complexo realizados em distintas semanas para o eletrólito polimérico gelificado de composição EC/DMC 2:1  $\text{LiBF}_4$  1 mol  $\text{L}^{-1}$  10 g PAN/PVA (21% PAN/PVA, 71% EC/DMC 2:1 (V/V) e 8%  $\text{LiBF}_4$ ) em contato com lítio metálico;  $A \cong 0,785 \text{ cm}^2$  e b) circuito equivalente proposto para os mesmos espectros. .... 126

FIGURA 3.34: Curvas de carga e descarga típicas obtidas para um catodo preparado a partir do espinélio  $\text{Li}_{1,05}\text{Al}_{0,02}\text{Mn}_{1,98}\text{S}_{0,02}\text{O}_{3,98}$  em eletrólito polimérico gelificado a base de PAN/PVA (10 g) com EC/DMC 2:1 ( $V/V$ ) e  $\text{LiBF}_4$  1 mol  $\text{L}^{-1}$ ;  $I_c = 40 \mu\text{A}$  (C/2) e  $I_d = 80 \mu\text{A}$  (C/1);  $A \cong 0,785 \text{ cm}^2$  ..... 132

FIGURA 3.35: Valores de capacidade específica de descarga em função do número de ciclos para catodos preparados a partir das seguintes amostras de espinélio dopadas em eletrólito polimérico gelificado a base de PAN/PVA (10 g) com EC/DMC 2:1 ( $V/V$ ) e  $\text{LiBF}_4$  1 mol  $\text{L}^{-1}$ : a) e b)  $\text{Li}_{1,05}\text{Al}_{0,02}\text{Mn}_{1,98}\text{O}_{3,98}\text{N}_{0,02}$  ( $\text{N} = \text{S}^{2-}; \text{F}^-$ ); c) e d)  $\text{Li}_{1,05}\text{Ga}_{0,02}\text{Mn}_{1,98}\text{O}_{3,98}\text{N}_{0,02}$  ( $\text{N} = \text{S}^{2-}; \text{F}^-$ ); e e) e f)  $\text{Li}_{1,05}\text{Co}_{0,02}\text{Mn}_{1,98}\text{O}_{3,98}\text{N}_{0,02}$  ( $\text{N} = \text{S}^{2-}; \text{F}^-$ );  $I_c = 40 \mu\text{A}$  (C/2) e  $I_d = 80 \mu\text{A}$  (C/1);  $A \cong 0,785 \text{ cm}^2$  ..... 133

FIGURA 3.36: Valores de capacidade específica de descarga em função do número de ciclos para catodos preparados a partir de diferentes amostras de espinélio dopadas  $\text{Li}_{1,05}\text{M}_y\text{Mn}_{2-y}\text{O}_{4-z}\text{N}_z$  ( $y = 0,02$ ;  $\text{M} = \text{Al}^{3+}, \text{Ga}^{3+}, \text{Co}^{3+}$ ;  $z = 0,02$ ;  $\text{N} = \text{S}^{2-}, \text{F}^-$ ) em eletrólito polimérico gelificado a base de PAN/PVA (10 g) com EC/DMC 2:1 ( $V/V$ ) e  $\text{LiBF}_4$  1 mol  $\text{L}^{-1}$ ;  $I_c = 40 \mu\text{A}$  (C/2) e  $I_d = 80 \mu\text{A}$  (C/1);  $A \cong 0,785 \text{ cm}^2$  ..... 134

FIGURA 3.37: Espectros de impedância eletroquímica obtidos periodicamente (a cada 100 ciclos de carga e descarga) para o protótipo montado com o catodo preparado a partir do espinélio  $\text{Li}_{1,05}\text{Al}_{0,02}\text{Mn}_{1,98}\text{O}_{3,98}\text{S}_{0,02}$  em eletrólito polimérico gelificado a base de PAN/PVA (10 g) com EC/DMC 2:1 ( $V/V$ ) e  $\text{LiBF}_4$  1 mol  $\text{L}^{-1}$ .  $A \cong 0,785 \text{ cm}^2$  ..... 136

## RESUMO

PROPRIEDADES ESTRUTURAIS E ELETROQUÍMICAS DE ESPINÉLIOS DOPADOS PARA USO EM BATERIAS DE LÍTIU - Os espinélios investigados no presente trabalho foram obtidos por reação em estado sólido, a 750 °C por 72 h, entre os precursores  $\epsilon$ -MnO<sub>2</sub>, LiOH e respectivos óxidos/sal dos íons dopantes. Para controlar o tamanho de partículas, todos os espinélios foram moídos em moinho de bolas por 30 min. A moagem mecânica, associada ou não à posterior calcinação, também foi usada para obter o espinélio puro LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. Os diferentes espinélios sintetizados foram caracterizados pela valência média do manganês ( $n$ ), difratometria de raios X, microscopia eletrônica de varredura, distribuição de tamanho de partículas e área superficial específica. A partir dos difratogramas de raios X, identificou-se espinélios de fase cúbica pertencente ao grupo espacial  $Fd3m$ . Os valores calculados de parâmetro de célula unitária ( $a$ ) para os espinélios dopados (8,221 Å - 8,229 Å) foram menores que para o espinélio puro (8,234 Å), diminuindo na seguinte ordem:  $a(\text{Li}_{1,05}\text{Ga}_{0,02}\text{Mn}_{1,98}\text{O}_4) > a(\text{Li}_{1,05}\text{Co}_{0,02}\text{Mn}_{1,98}\text{O}_4) > a(\text{Li}_{1,05}\text{Al}_{0,02}\text{Mn}_{1,98}\text{O}_4) > a(\text{Li}_{1,05}\text{Mn}_{0,02}\text{Mn}_{1,98}\text{O}_{3,98}\text{S}_{0,02}) > a(\text{Li}_{1,05}\text{Mn}_{0,02}\text{Mn}_{1,98}\text{O}_{3,98}\text{F}_{0,02})$ . Os valores de  $n$  dos espinélios dopados (3,56 – 3,50) foram maiores que o do puro ( $3,53 \pm 0,01$ ), diminuindo na seguinte ordem:  $n(\text{Li}_{1,05}\text{Ga}_{0,02}\text{Mn}_{1,98}\text{O}_4) > n(\text{Li}_{1,05}\text{Co}_{0,02}\text{Mn}_{1,98}\text{O}_4) > n(\text{Li}_{1,05}\text{Al}_{0,02}\text{Mn}_{1,98}\text{O}_4) > n(\text{Li}_{1,05}\text{Mn}_{0,02}\text{Mn}_{1,98}\text{O}_{3,98}\text{F}_{0,02}) > n(\text{Li}_{1,05}\text{Mn}_{0,02}\text{Mn}_{1,98}\text{O}_{3,98}\text{S}_{0,02})$ . A moagem mecânica posterior à calcinação alterou as partículas de espinélio em três aspectos: formação de partículas em escala nanométrica, geração de distorção da rede cristalina e oxidação parcial dos íons manganês. Antes da calcinação, permitiu a obtenção do espinélio puro LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> com estrutura cristalina altamente desordenada, partículas nanométricas e grande número de defeitos estruturais. Um eletrólito polimérico gelificado de poliácridonitrila (PAN)/polivinilacrilato (PVA) foi desenvolvido com diferentes misturas de solventes orgânicos e sais de lítio. A partir de medidas de impedância, o maior valor de condutividade iônica ( $1,47 \times 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$ ) foi obtido, a 25 °C, para o eletrólito preparado a partir da mistura (1:1) dos carbonatos de etileno (EC) e dimetileno (DMC), contendo tetrafluoroborato de lítio (LiBF<sub>4</sub>) 1 mol L<sup>-1</sup>. Medidas de voltametria cíclica mostraram que este eletrólito gelificado somente se oxida a potenciais próximos de 5 V vs. Li/Li<sup>+</sup>. Nos testes de carga e descarga, os catodos de espinélios dopados apresentaram valores de capacidade específica de descarga ( $C$ ) decrescentes na seguinte ordem:  $C(\text{Li}_{1,05}\text{Al}_{0,02}\text{Mn}_{1,98}\text{S}_{3,02}\text{O}_{3,98}) > C(\text{Li}_{1,05}\text{Al}_{0,02}\text{Mn}_{1,98}\text{F}_{3,02}\text{O}_{3,98}) > C(\text{Li}_{1,05}\text{Ga}_{0,02}\text{Mn}_{1,98}\text{S}_{3,02}\text{O}_{3,98}) > C(\text{Li}_{1,05}\text{Ga}_{0,02}\text{Mn}_{1,98}\text{F}_{3,02}\text{O}_{3,98}) > C(\text{Li}_{1,05}\text{Co}_{0,02}\text{Mn}_{1,98}\text{S}_{3,02}\text{O}_{3,98}) > C(\text{Li}_{1,05}\text{Co}_{0,02}\text{Mn}_{1,98}\text{F}_{3,02}\text{O}_{3,98})$ . Embora o catodo de  $\text{Li}_{1,05}\text{Al}_{0,02}\text{Mn}_{1,98}\text{S}_{3,02}\text{O}_{3,98}$  tenha apresentado o maior valor de capacidade ( $126 \text{ mA h g}^{-1}$ ), o catodo de  $\text{Li}_{1,05}\text{Ga}_{0,02}\text{Mn}_{1,98}\text{S}_{3,02}\text{O}_{3,98}$  apresentou a menor queda de capacidade (de  $120 \text{ mA h g}^{-1}$  para  $115 \text{ mA h g}^{-1}$ , isto é, somente 4%) após trezentos ciclos de carga e descarga.

## ABSTRACT

STRUCTURAL AND ELECTROCHEMICAL PROPERTIES OF DOPED SPINELS FOR USE IN LITHIUM BATTERIES - The spinels investigated in the present work were obtained by solid state reaction at 750 °C for 72 h among the precursors  $\epsilon$ -MnO<sub>2</sub>, LiOH and the respective oxides/salt of the doping ions. In order to control the particles size, all the spinels were milled in a ball milling for 30 min. The mechanical milling, associated or not to further calcination, was also used for obtaining the pure spinel LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. The different obtained spinels were characterized by the average manganese valence ( $n$ ), X ray diffractometry, electronic scanning microscopy, particles size distribution and specific superficial area. From the X ray diffractograms, spinels of single cubic phase belong to the  $Fd3m$  space group were identified. The calculated values for the unity cell parameter ( $a$ ) were lower for the doped spinels (8,221 Å at 8,229 Å) than for the pure one (8,234 Å), decreasing in the following order:  $a(\text{Li}_{1,05}\text{Ga}_{0,02}\text{Mn}_{1,98}\text{O}_4) > a(\text{Li}_{1,05}\text{Co}_{0,02}\text{Mn}_{1,98}\text{O}_4) > a(\text{Li}_{1,05}\text{Al}_{0,02}\text{Mn}_{1,98}\text{O}_4) > a(\text{Li}_{1,05}\text{Mn}_{0,02}\text{Mn}_{1,98}\text{O}_{3,98}\text{S}_{0,02}) > a(\text{Li}_{1,05}\text{Mn}_{0,02}\text{Mn}_{1,98}\text{O}_{3,98}\text{F}_{0,02})$ . The values of  $n$  were higher for the doped spinels (3,56 – 3,50) than for the pure one (3,53 ± 0,01), decreasing in the following order:  $n(\text{Li}_{1,05}\text{Ga}_{0,02}\text{Mn}_{1,98}\text{O}_4) > n(\text{Li}_{1,05}\text{Co}_{0,02}\text{Mn}_{1,98}\text{O}_4) > n(\text{Li}_{1,05}\text{Al}_{0,02}\text{Mn}_{1,98}\text{O}_4) > n(\text{Li}_{1,05}\text{Mn}_{0,02}\text{Mn}_{1,98}\text{O}_{3,98}\text{F}_{0,02}) > n(\text{Li}_{1,05}\text{Mn}_{0,02}\text{Mn}_{1,98}\text{O}_{3,98}\text{S}_{0,02})$ . The mechanical milling after calcination changed the spinel particles in three aspects: formation of nanometer-scale particles, generation of lattice strain and partial oxidation of manganese ions. Before calcination, it allowed obtaining of pure spinel LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> with highly disordered lattice structure, nanometer particles and high number of structural defects. A gel polymer electrolyte of the polyacrylonitrile (PAN)/polyvinylacrylate (PVA) was developed with different mixtures of organic solvents and lithium salts. From impedance measurements, the highest value of ionic conductivity ( $1,47 \times 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$ ) was obtained, at 25 °C, for the electrolyte prepared from the mixture (1:1) of ethyl (EC) and dimethyl (DMC) carbonates containing 1 mol L<sup>-1</sup> of lithium tetrafluoroborate (LiBF<sub>4</sub>). Cyclic voltammetric measurements showed that this gel electrolyte only oxidizes at potentials close to 5 V vs. Li/Li<sup>+</sup>. In the charge and discharge tests, the cathodes of the doped spinels presented values of specific discharge capacity decreasing in the following order:  $C(\text{Li}_{1,05}\text{Al}_{0,02}\text{Mn}_{1,98}\text{S}_{3,02}\text{O}_{3,98}) > C(\text{Li}_{1,05}\text{Al}_{0,02}\text{Mn}_{1,98}\text{F}_{3,02}\text{O}_{3,98}) > C(\text{Li}_{1,05}\text{Ga}_{0,02}\text{Mn}_{1,98}\text{S}_{3,02}\text{O}_{3,98}) > C(\text{Li}_{1,05}\text{Ga}_{0,02}\text{Mn}_{1,98}\text{F}_{3,02}\text{O}_{3,98}) > C(\text{Li}_{1,05}\text{Co}_{0,02}\text{Mn}_{1,98}\text{S}_{3,02}\text{O}_{3,98}) > C(\text{Li}_{1,05}\text{Co}_{0,02}\text{Mn}_{1,98}\text{F}_{3,02}\text{O}_{3,98})$ . Although the  $\text{Li}_{1,05}\text{Al}_{0,02}\text{Mn}_{1,98}\text{S}_{3,02}\text{O}_{3,98}$  cathode presented the highest initial capacity value (126 mA h g<sup>-1</sup>), the  $\text{Li}_{1,05}\text{Ga}_{0,02}\text{Mn}_{1,98}\text{S}_{3,02}\text{O}_{3,98}$  cathode presented the lowest capacity fading (from 120 mA h g<sup>-1</sup> to 115 mA h g<sup>-1</sup>, that is, only 4%) after three hundred cycles of charge and discharge.



## PRÓLOGO

O desenvolvimento e o aumento do consumo de aparelhos eletrônicos portáteis como celulares, câmeras de vídeo e “notebooks” têm criado uma grande demanda por baterias recarregáveis de íons lítio cada vez menores, mais leves e ambientalmente corretas. Por essa razão, um grande número de pesquisadores busca continuamente novos tipos de materiais ativos para catodos destas baterias, tais como óxidos de metais de transição, polímeros condutores, hidretos metálicos, etc. Dentre os óxidos de intercalação, o espinélio  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  possui inúmeras vantagens (facilidade de obtenção, baixo custo, ambientalmente ecológico, entre outras) para seu uso como catodo em baterias recarregáveis de íons lítio.

No entanto, os catodos feitos a partir do espinélio  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  apresentam contínua queda de capacidade específica com as ciclagens, normalmente associada ao conhecido efeito Jahn-Teller (devido à presença de íons  $\text{Mn}^{3+}$  de spin alto) e à lenta dissolução de manganês por uma reação de desproporcionamento. Estes problemas comuns aos catodos de espinélio  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  podem ser eliminados ou minimizados pela dopagem destes óxidos com pequenas quantidades de íons metálicos trivalentes em substituição ao  $\text{Mn}^{3+}$ . Já a dissolução de manganês pode ser eliminada pela dopagem aniônica em substituição ao oxigênio do retículo cristalino. Deste modo, a dopagem concomitante de cátion e ânion (foco principal deste projeto) torna-se um caminho interessante para minimizar o problema de queda contínua de capacidade dos catodos preparados a partir do espinélio  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ . Esta substituição parcial de dos íons  $\text{Mn}^{3+}$  é necessária para minimização do efeito Jahn-Teller, porém também é responsável por uma diminuição da capacidade específica inicial do material, pelo simples fato de oferecer menos sítios ativos para inserção de íons lítio na rede hospedeira. Como contrapartida, visou-se maximizar o poder de inserção de íons lítio na estrutura do espinélio pela introdução de defeitos estruturais e pelo controle no tamanho de partículas destes óxidos, conseguidos pela moagem mecânica dos pós de óxidos, um processo de baixo custo e fácil execução.

Tendo em vista os problemas apontados dos óxidos de espinélio  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ , mas que este tipo de material é um dos mais promissores materiais usados

como catodos de baterias recarregáveis de íons lítio e por se enquadrar nas linhas de pesquisa em desenvolvimento no LaPE (Laboratório de Pesquisas em Eletroquímica) do Departamento de Química da UFSCar, este trabalho teve como principais objetivos: obtenção destes espinélios dopados concomitantemente com cátions metálicos trivalentes e ânions, associando esta dopagem com posterior moagem mecânica para controle do tamanho de partículas. Para avaliação eletroquímica destes materiais, testes prolongados de carga e descarga foram realizados e para tal, fez-se necessário o desenvolvimento de protótipos de baterias utilizando eletrólitos poliméricos gelificados. Portanto, para um melhor entendimento e compreensão da tese, esta se encontra dividida em quatro capítulos:

Capítulo 1, onde se apresenta uma visão geral sobre baterias recarregáveis de lítio e íons lítio, seus principais componentes (materiais catódicos, anódicos e eletrolíticos), os problemas encontrados nestes materiais e um levantamento bibliográfico mostrando os vários caminhos apontados para solução destes problemas. Este panorama geral tem por objetivo uma melhor compreensão dos resultados apresentados no capítulo Resultados e Discussão.

Capítulo 2, onde estão descritos os materiais e métodos empregados na obtenção dos espinélios dopados, na utilização da moagem mecânica para obtenção de espinélios altamente desordenados, na obtenção dos eletrólitos poliméricos gelificados, além dos materiais e métodos empregados nas diversas caracterizações eletroquímicas.

Capítulo 3, onde se apresenta os principais resultados de controle de tamanho de partículas e de caracterização estrutural dos materiais obtidos, obtenção dos eletrólitos poliméricos gelificados, bem como das avaliações eletroquímicas por voltametria cíclica, espectroscopia de impedância eletroquímica e testes de carga e descarga, juntamente com a interpretação e discussão destes resultados.

Capítulo 4, que contém as principais conclusões obtidas através dos resultados deste trabalho.

Anexo, que contém alguns dos resultados discutidos, mas não apresentados no capítulo 3.

Apêndice, que contém a dedução e detalhamento experimental do método de Vetter utilizado na determinação da valência média do manganês.

# SUMÁRIO

<b>1. INTRODUÇÃO</b> .....	01
1.1. ASPECTOS GERAIS SOBRE BATERIAS.....	01
1.2. BATERIAS RECARREGÁVEIS DE LÍTIO E ÍONS LÍTIO.....	01
1.2.1. Princípio de funcionamento.....	04
1.2.2. Materiais anódicos.....	05
1.2.3. Materiais catódicos.....	06
1.2.3.1. Os compostos lamelares $\text{LiNiO}_2$ e $\text{LiCoO}_2$ .....	07
1.2.3.2. O espinélio $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ .....	08
1.2.3.2.1. A dopagem do espinélio $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ .....	13
1.2.3.2.2. A moagem do espinélio $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ .....	18
1.2.4. Materiais eletrolíticos.....	22
1.2.4.1. Eletrólitos líquidos.....	22
1.2.4.2. Eletrólitos poliméricos.....	23
1.2.4.2.1. Eletrólitos poliméricos sólidos.....	26
1.2.4.2.2. Eletrólitos poliméricos gelificados.....	26
1.3. OBJETIVOS.....	30

<b>2. MATERIAL E MÉTODOS EXPERIMENTAIS</b> .....	<b>31</b>
2.1. DESENVOLVIMENTO DOS MATERIAIS CATÓDICOS.....	31
2.1.1. Obtenção, controle de tamanho de partículas e caracterização do dióxido de manganês eletrolítico (DME).....	31
2.1.2. Obtenção do espinélio $\text{Li}_{1,05}\text{Mn}_2\text{O}_4$ por reação em estado sólido.....	34
2.1.3. Controle de tamanho de partículas do espinélio $\text{Li}_{1,05}\text{Mn}_2\text{O}_4$ obtido por reação em estado sólido.....	34
2.1.4. Obtenção do espinélio $\text{Li}_{1,05}\text{Mn}_2\text{O}_4$ por moagem mecânica.....	34
2.1.5. Obtenção dos espinélios $\text{Li}_{1,05}\text{M}_y\text{Mn}_{2-y}\text{O}_{4-z}\text{N}_z$ ( $y = 0,02$ ; $z = 0,02$ ; $\text{M} = \text{Ga}^{3+}$ , $\text{Al}^{3+}$ e $\text{Co}^{3+}$ e $\text{N} = \text{F}^-$ e $\text{S}^{2-}$ ).....	35
2.1.6. Caracterização das diferentes amostras de espinélio.....	35
2.1.6.1. Difratomia de raios X.....	35
2.1.6.2. Valência média do manganês.....	36
2.1.6.3. Distribuição percentual de tamanho de partículas.....	36
2.1.6.4. Área superficial específica.....	36
2.1.6.5. Microscopia eletrônica de varredura.....	37
2.1.7. Avaliação eletroquímica dos catodos preparados a partir de diferentes amostras de espinélio.....	37
2.2. DESENVOLVIMENTO DO MATERIAL ELETROLÍTICO.....	38
2.2.1. Preparação dos eletrólitos poliméricos gelificados.....	38
2.2.2. Caracterização dos eletrólitos poliméricos gelificados.....	39
2.2.2.1. Calorimetria de varredura diferencial.....	40
2.2.2.2. Espectroscopia de infravermelho.....	40
2.2.3. Avaliação eletroquímica dos eletrólitos poliméricos gelificados.....	40
2.2.3.1. Voltametria cíclica.....	40
2.2.3.2. Espectroscopia de impedância eletroquímica.....	40

2.3. AVALIAÇÃO ELETROQUÍMICA DOS PROTÓTIPOS DE BATERIAS DE LÍTIO .....	41
<b>3. RESULTADOS E DISCUSSÃO</b> .....	<b>43</b>
3.1. DESENVOLVIMENTO DOS MATERIAIS CATÓDICOS .....	43
3.1.1. Obtenção e controle de tamanho de partículas do dióxido de manganês eletrolítico (DME) .....	43
3.1.2. Controle de tamanho de partículas do espinélio $\text{Li}_{1,05}\text{Mn}_2\text{O}_4$ obtido por reação em estado sólido .....	46
3.1.2.1. Difratometria de raios X .....	46
3.1.2.2. Valência média do manganês .....	49
3.1.2.3. Distribuição percentual de tamanho de partículas .....	50
3.1.2.4. Área superficial específica .....	54
3.1.3. Avaliação eletroquímica de catodos preparados a partir de amostras de espinélio com controle de tamanho de partículas .....	55
3.1.4. Conclusões parciais .....	58
3.1.5. Caracterização do espinélio $\text{Li}_{1,05}\text{Mn}_2\text{O}_4$ obtido somente por moagem .....	59
3.1.5.1. Difratometria de raios X .....	59
3.1.5.2. Microscopia eletrônica de varredura .....	63
3.1.6. Caracterização do espinélio $\text{Li}_{1,05}\text{Mn}_2\text{O}_4$ obtido por moagem com posterior calcinação a 750 °C por 4 h .....	64
3.1.6.1. Difratometria de raios X .....	65
3.1.6.2. Microscopia eletrônica de varredura .....	67
3.1.7. Caracterização do espinélio $\text{Li}_{1,05}\text{Mn}_2\text{O}_4$ obtido por moagem com posterior calcinação a 500 °C ou 550 °C por 12 h ou 18 h .....	68
3.1.7.1. Difratometria de raios X .....	69
3.1.8. Avaliação eletroquímica de catodos preparados a partir de diferentes amostras de espinélio obtidas por moagem mecânica (com ou sem posterior calcinação) .....	73

3.1.8.1. Catodos preparados a partir de espinélio obtido somente por moagem e por moagem com posterior calcinação a 750 °C por 4 h.....	74
3.1.8.2. Catodos preparados a partir de espinélio obtido por moagem com posterior calcinação a 500 °C ou 550 °C por 12 h ou 18 h.....	77
3.1.9. Conclusões parciais.....	82
3.1.10. Caracterização dos espinélios $\text{Li}_{1,05}\text{M}_y\text{Mn}_{2-y}\text{O}_{4-z}\text{N}_z$ ( $y = 0,02$ ; $\text{M} = \text{Ga}^{3+}, \text{Al}^{3+}, \text{Co}^{3+}$ ; $z = 0,02$ ; $\text{N} = \text{F}^-, \text{S}^{2-}$ ).....	83
3.1.10.1. Difractometria de raios X.....	83
3.1.10.2. Valência média do manganês.....	89
3.1.10.3. Microscopia eletrônica de varredura.....	92
3.1.11. Avaliação eletroquímica de catodos preparados a partir dos espinélios $\text{Li}_{1,05}\text{M}_y\text{Mn}_{2-y}\text{O}_{4-z}\text{N}_z$ ( $y = 0,02$ ; $\text{M} = \text{Ga}^{3+}, \text{Al}^{3+}, \text{Co}^{3+}$ ; $z = 0,02$ ; $\text{N} = \text{F}^-, \text{S}^{2-}$ ).....	94
3.1.12. Conclusões parciais.....	98
3.2. DESENVOLVIMENTO DO MATERIAL ELETROLÍTICO.....	99
3.2.1. Caracterização dos eletrólitos poliméricos gelificados.....	99
3.2.1.1. Calorimetria de varredura diferencial.....	100
3.2.1.2. Espectroscopia de infravermelho.....	102
3.2.2. Avaliação eletroquímica dos eletrólitos poliméricos gelificados.....	107
3.2.2.1. Voltametria cíclica.....	107
3.2.2.2. Espectroscopia de impedância eletroquímica.....	111
3.2.2.2.1. Variação da condutividade iônica com a temperatura.....	116
3.2.2.2.2. Variação da condutividade iônica com o tempo.....	123
3.2.3. Conclusões parciais.....	129

3.3. AVALIAÇÃO ELETROQUÍMICA DOS PROTÓTIPOS DE BATERIAS DE LÍTIO .....	131
3.4. Conclusões parciais.....	138
<b>4. CONCLUSÕES .....</b>	<b>139</b>
<b>5. ETAPAS FUTURAS.....</b>	<b>141</b>
<b>6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....</b>	<b>142</b>
<b>ANEXO .....</b>	<b>149</b>
<b>APÊNDICE.....</b>	<b>149</b>

# INTRODUÇÃO

1



## **1. INTRODUÇÃO**

### **1.1. ASPECTOS GERAIS SOBRE BATERIAS**

Nas últimas décadas, o grande aumento no uso de equipamentos eletrônicos portáteis acentuou a tendência de miniaturização dos mesmos, priorizando a demanda por baterias de massa e tamanho reduzidos, com longa durabilidade, alta segurança e baixo potencial de agressão ao meio ambiente quando descartadas (SCROSATI, 1995). As conseqüências disto são equipamentos cada vez mais sofisticados, independentes de rede elétrica fixa como, por exemplo, marca-passos, equipamentos médicos, telefones celulares, micro-câmeras, computadores etc., que requerem suprimento de energia elétrica através de baterias mais potentes e energéticas.

Dentre as diversas classificações existentes para baterias, a reversibilidade das reações químicas envolvidas nos processos de carga e descarga possui papel de destaque, sendo classificadas em primárias ou secundárias. Numa bateria primária, a energia química é convertida em energia elétrica uma única vez, pois as reações envolvidas no processo de descarga da bateria são de natureza não reversível. Já nas baterias secundárias, as reações químicas são ou deveriam ser totalmente reversíveis. Na prática, há uma constante diminuição da reversibilidade destas reações ao longo de sucessivos ciclos de carga e descarga. De maneira geral, há preferência por baterias secundárias (recarregáveis), desde que possuam altas densidades de potência e energia, maior reversibilidade nos processos eletroquímicos, além de baixo custo, alta eficiência nos processos de recarga e baixo impacto ambiental.

### **1.2. BATERIAS RECARREGÁVEIS DE LÍTIO E ÍONS LÍTIO**

As muitas vantagens oferecidas pelas baterias de lítio resultam, em grande parte, das características favoráveis do lítio, tais como: manuseio relativamente fácil, alta estabilidade mecânica, boa maleabilidade, boa condutividade elétrica, baixa densidade, o maior potencial padrão de redução (-3,045 V) entre os metais alcalinos e elevada capacidade específica teórica (3860 A h kg<sup>-1</sup>). Ademais, as amplas reservas mundiais existentes de lítio são suficientes para abastecer toda

demanda prevista para os equipamentos eletrônicos e automóveis elétricos no futuro (WILL, 1996). No entanto, devido a sua elevada reatividade, o lítio apresenta instabilidade química em solventes comuns, principalmente os aquosos, motivo pelo qual as baterias recarregáveis de lítio utilizam solventes não aquosos (VICENT, 2000).

A comercialização de baterias primárias de lítio iniciou-se entre as décadas de 1960 e 1970 com a produção dos sistemas Li/SO<sub>2</sub> e Li/MnO<sub>2</sub>, após o desenvolvimento de solventes orgânicos não aquosos compatíveis com lítio (VICENT, 2000). Embora os estudos das baterias recarregáveis de lítio tenham se iniciado em meados dos anos 60, para fins militares, seu uso restringiu-se, por outras duas décadas, a sistemas não aquosos que utilizavam lítio metálico como anodo. Este fato trazia um grande inconveniente, pois durante sucessivos ciclos de carga e descarga, íons lítio eletrodepositavam-se na forma de material esponjoso sobre o anodo, também de lítio, aumentando gradativamente o volume do eletrodo e, conseqüentemente, a pressão interna no sistema, o que acabava provocando o rompimento do vaso da bateria e a entrada de umidade. Assim, no caso de rompimento do vaso da bateria, havia o perigo de ocorrerem explosões e incêndios pela alta reatividade do lítio com a umidade do ar.

O grande impulso para as baterias recarregáveis de lítio ocorreu quando a Sony Energytech Inc. lançou no mercado japonês, em 1991, a primeira bateria recarregável comercial de íons lítio para aparelhos celulares (conhecida como “rocking chair”), utilizando cobaltato de lítio (LiCoO<sub>2</sub>) como material catódico e grafite litiado (LiC<sub>6</sub>) como material anódico, em substituição ao lítio metálico anteriormente utilizado. O baixo potencial de redução do anodo de grafite, muito próximo ao potencial padrão de redução do lítio (aproximadamente 200 mV vs. Li/Li<sup>+</sup>), possibilitou alto potencial de célula (em torno de 4 V) aos equipamentos que utilizassem tais baterias. O eletrólito empregado nesta bateria era uma solução de hexafluorofosfato de lítio (LiPF<sub>6</sub>) numa mistura de solventes de carbonato de etileno (EC) e carbonato de dimetileno (DMC). A substituição do anodo de lítio metálico por um composto capaz de intercalar reversivelmente íons lítio tornou-as mais eficientes, seguras e de fácil manuseio. A partir deste evento, muitos pesquisadores direcionaram suas atenções para esta que é considerada uma da bateria do futuro. Desta forma, as baterias recarregáveis de íons lítio surgiram como uma das melhores opções para atender à demanda de mercado de equipamentos

eletrônicos portáteis, fornecendo os maiores valores de densidades de energia, tanto mássica quanto volumétrica, entre as baterias secundárias conhecidas, conforme pode ser visto na Fig. 1.1 (HOSSAIN, 1995). Elas possuem excelente vida útil (até 1000 ciclos de carga e descarga), altos valores de densidade específica de energia (mássica  $\sim 120 \text{ W h kg}^{-1}$  e volumétrica  $\sim 280 \text{ W h L}^{-1}$ , permitindo baterias leves e compactas, respectivamente) podendo, inclusive, fornecer energia para veículos elétricos (WILL, 1996).

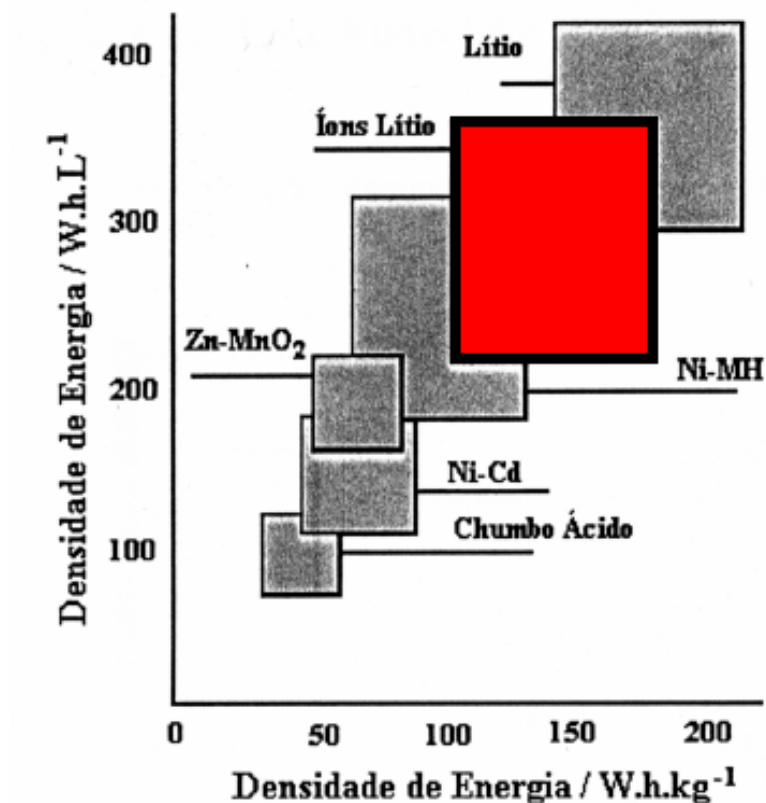


FIGURA 1.1: Valores de densidade de energia específica para algumas baterias secundárias disponíveis no mercado (gráfico de Ragone) (HOSSAIN, 1995).

A produção comercial de baterias de íons lítio, apresenta grande segurança, tanto de confecção quanto de manuseio pelo usuário. Por isso, elas vêm, progressivamente, substituindo as baterias recarregáveis de níquel-cádmio (Ni-Cd) e de níquel-hidreto metálico (Ni-MH) anteriormente utilizadas em telefones celulares, filmadoras e computadores.

### 1.2.1. Princípio de funcionamento

Uma bateria de íons lítio é composta pelo catodo (óxido de metal de transição intercalado com íons lítio), anodo (grafite intercalado com íons lítio), eletrólito (solvente não aquoso) e separadores apropriados. Nela, os íons lítio devem ser reversivelmente intercalados na estrutura do grafite (eletrodo negativo) e do óxido metálico (eletrodo positivo) durante os processos de carga e descarga, respectivamente (OUVRARD e GUYOMARD, 1996). O eletrólito é a fase onde as cargas são transportadas pelo movimento dos íons em solução — neste caso, não aquosa. Devido a problemas associados à corrosão, dissolução de espécies do material catódico, inflamabilidade, entre outros, surgiu a necessidade de desenvolvimento de eletrólitos sólidos (SONG *et al.*, 1999).

De maneira geral, os compostos de intercalação são compostos nos quais átomos, íons ou moléculas podem ser capturados e isolados entre as camadas de um retículo cristalino. Não existe entre o retículo hospedeiro e as espécies capturadas nenhuma ligação química convencional. As estruturas do tipo espinélio também sofrem reações de intercalação. Essas estruturas possuem canais tridimensionais que permitem a inserção de íons lítio, sendo que uma intercalação ideal envolve a introdução intersticial da espécie “hóspede” no “hospedeiro”, sem que haja modificação estrutural do segundo. O processo espontâneo de descarga de uma bateria recarregável de íons lítio está representado na Fig. 1.2.

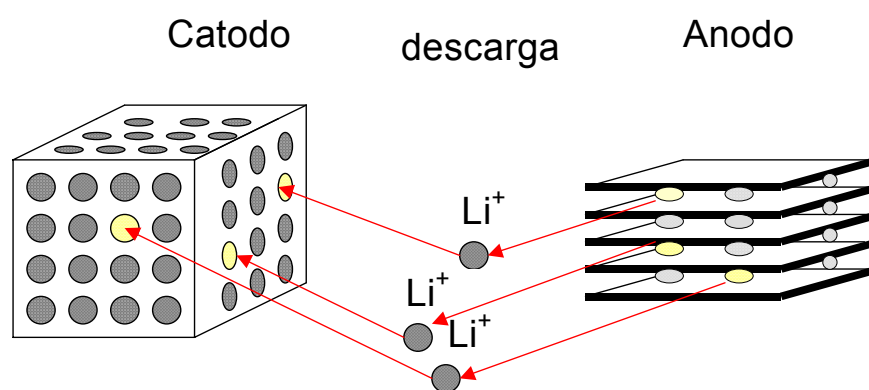


FIGURA 1.2: Mecanismo simplificado de descarga de uma bateria de íons lítio na qual os materiais catódicos e anódicos são compostos de intercalação.

Durante o processo de descarga da bateria, íons lítio são extraídos da matriz do anodo, difundem pelo eletrólito e são inseridos no catodo. No processo de carga, íons lítio são extraídos do catodo e difundem até serem inseridos no anodo. Diversos materiais catódicos e anódicos têm sido amplamente investigados nas baterias de íons lítio, como será descrito nas próximas seções.

### 1.2.2. Materiais anódicos

Como mencionado anteriormente, apesar do lítio apresentar inúmeras vantagens para utilização como material anódico em baterias de lítio, o problema relacionado ao crescimento dendrítico de lítio (na forma esponjosa) durante os sucessivos ciclos de carga e descarga levou ao desenvolvimento de novos materiais anódicos (compostos de intercalação). Deve-se ressaltar, mais uma vez, que o processo de intercalação no material anódico deve acontecer a baixíssimos potenciais em relação ao catodo e com grande estabilidade química (OUVRARD e GUYOMARD, 1996).

Os materiais carbonáceos têm se destacado como materiais anódicos, sendo possível encontrá-los na forma de grafite ordenado, grafite desordenado e grafite natural (CAO *et al.*, 2000). O grafite ordenado é um composto lamelar com estrutura hexagonal, contendo camadas de grafenos dispostos em planos ABAB. Esse material permite que os íons lítio sejam intercalados entre estas camadas na proporção de um íon lítio para cada seis átomos de carbono presente nas camadas de grafeno, resultando numa capacidade específica de 372 mA h g<sup>-1</sup> na região de 0 a 300 mV vs. Li/Li<sup>+</sup> (CAO *et al.*, 2000). O grafite desordenado é caracterizado pela coexistência de uma fase cristalina idêntica ao grafite ordenado e uma fase amorfa, em que os íons lítio são inseridos de maneira irregular. A principal vantagem deste tipo de grafite é sua elevada capacidade específica de carga, em torno de 1000 mA h g<sup>-1</sup>. No entanto, ele também apresenta elevada capacidade específica irreversível (CAO *et al.*, 2000). O grafite natural, embora apresente considerável capacidade específica reversível, necessita de vários tratamentos químicos e térmicos prévios para ter características favoráveis à inserção de íons lítio. A irreversibilidade de capacidade específica dos materiais carbonáceos está relacionada aos fenômenos de passivação e esfoliação de suas superfícies (CAO *et al.*, 2000).

Neste trabalho será dada maior atenção aos materiais catódicos e eletrolíticos deste tipo de baterias. Apesar dos materiais carbonáceos serem os mais usados nas baterias recarregáveis de íons lítio, aqui a utilização do material anódico estará limitada ao lítio metálico.

### 1.2.3. Materiais catódicos

Os primeiros estudos relacionados aos materiais catódicos para baterias recarregáveis de lítio foram realizados com os sulfetos de metais de transição, mas somente depois que MIZUSHIMA *et al.* (1980) sintetizaram o  $\text{LiCoO}_2$  houve grande avanço na tecnologia de materiais catódicos. Desde então, os óxidos de metais da primeira série de transição litiados têm sido especialmente atraentes como materiais catódicos, pois são fortemente oxidantes, possuem facilidade de inserção de íons lítio e altos potenciais de redução frente ao lítio (BROUSSELY *et al.*, 1999). O potencial de célula de uma bateria recarregável de íons lítio é determinado pela diferença entre os potenciais eletroquímicos do lítio dentro de seus eletrodos. Os eletrodos positivo e negativo devem ser compostos capazes de intercalar reversivelmente íons lítio durante os sucessivos ciclos de carga e descarga. O intervalo de potencial de trabalho para inserção de íons lítio dos principais compostos catódicos utilizados é mostrado na Fig. 1.3.

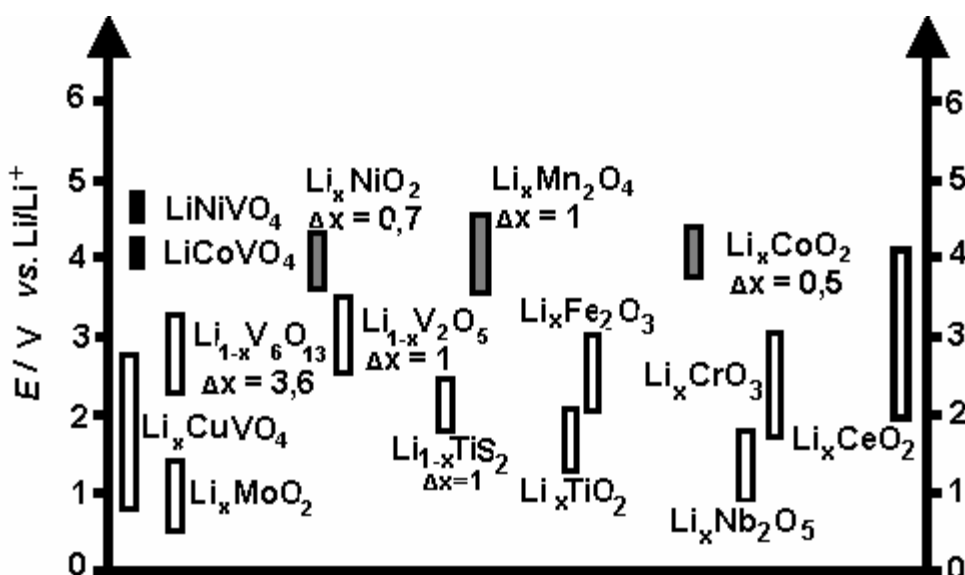


FIGURA 1.3: Esquema representativo do intervalo de potencial de trabalho para inserção de íons lítio nos óxidos de metais de transição e sulfetos litiados (DELMAS *et al.*, 1999).

Dentre os óxidos de alta energia mais utilizados em baterias recarregáveis de íons lítio, têm-se os óxidos de estrutura espinélio inversa ( $\text{LiNiVO}_4$  e  $\text{LiCoVO}_4$ ) que oferecem potenciais na faixa de 3,8 V a 4,8 V vs.  $\text{Li/Li}^+$ , os óxidos de estrutura lamelar ( $\text{LiNiO}_2$  e  $\text{LiCoO}_2$ ), que oferecem potenciais na faixa de 3,5 V a 4,2 V vs.  $\text{Li/Li}^+$  e o óxido de estrutura espinélio  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ , que oferece potenciais na faixa de 3,3 V a 4,3 V vs.  $\text{Li/Li}^+$  (DELMAS *et al.*, 1999).

### 1.2.3.1. Os compostos lamelares $\text{LiNiO}_2$ e $\text{LiCoO}_2$

Os dois principais compostos lamelares utilizados como materiais catódicos em baterias recarregáveis de íons lítio são o niquelato e o cobaltato de lítio ( $\text{LiNiO}_2$  e  $\text{LiCoO}_2$ ), embora atualmente estejam ganhando destaque os compostos lamelares mistos de níquel e cobalto.

O  $\text{LiNiO}_2$  possui como principal vantagem elevada capacidade específica e menor custo em comparação ao material isoestrutural  $\text{LiCoO}_2$ . Porém, eventual sobrecarga em um catodo de  $\text{LiNiO}_2$  pode ocasionar problemas aos usuários devido à instabilidade térmica do óxido delitiado,  $\text{NiO}_2$ . Ademais, a obtenção do  $\text{LiNiO}_2$  com atividade eletroquímica é dificultada pela instabilidade do  $\text{Ni}^{3+}$  (responsável pelos processos redox nestes catodos), necessitando de condições fortemente oxidantes e muitas etapas durante sua preparação (WANG *et al.*, 1998).

O  $\text{LiCoO}_2$ , apesar de apresentar alto desempenho específico de carga e inúmeras propriedades eletroquímicas favoráveis para inserção de íons lítio, fazendo com que ainda seja o material catódico mais usado em baterias de íons lítio, é ambientalmente menos ecológico que os demais óxidos (KOKSBANG *et al.*, 1996). Ambos compostos lamelares,  $\text{LiNiO}_2$  e  $\text{LiCoO}_2$ , possuem elevados custos de obtenção e permitem, na prática, a inserção de menos de um íon lítio por fórmula unitária, fazendo com que suas capacidades específicas reversíveis ( $170 \text{ mA h g}^{-1}$  e  $150 \text{ mA h g}^{-1}$ , respectivamente) sejam próximas às do manganato de lítio ( $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ ), com estrutura do tipo espinélio ( $120 \text{ mA h g}^{-1}$ ) (KOKSBANG *et al.*, 1996). Os compostos lamelares do tipo  $\text{LiCo}_x\text{Ni}_{1-x}\text{O}_2$  também têm sido bastante investigados (MONTORO *et al.*, 1999; ROSOLEN e ABBATE, 2001) em substituição ao  $\text{LiNiO}_2$  e

$\text{LiCoO}_2$  por apresentarem características sinérgicas pertinentes a ambos, como baixo custo, facilidade de obtenção e estabilidade química. No entanto, estes compostos não apresentam melhores desempenhos com relação à capacidade específica reversível, quando comparadas às do  $\text{LiNiO}_2$  e do  $\text{LiCoO}_2$  (LI e CURRIE, 1997).

### 1.2.3.2. O espinélio $\text{LiMn}_2\text{O}_4$

Os espinélios são compostos de fórmula geral  $\text{AB}_2\text{O}_4$  pertencentes ao grupo espacial  $Fd3m$ , onde os íons  $\text{O}^{2-}$  estão arranjados em um empacotamento cúbico compacto e os cátions A e B ocupam sítios tetraédricos e octaédricos, respectivamente. A estrutura de um espinélio é mostrada na Fig. 1.4.

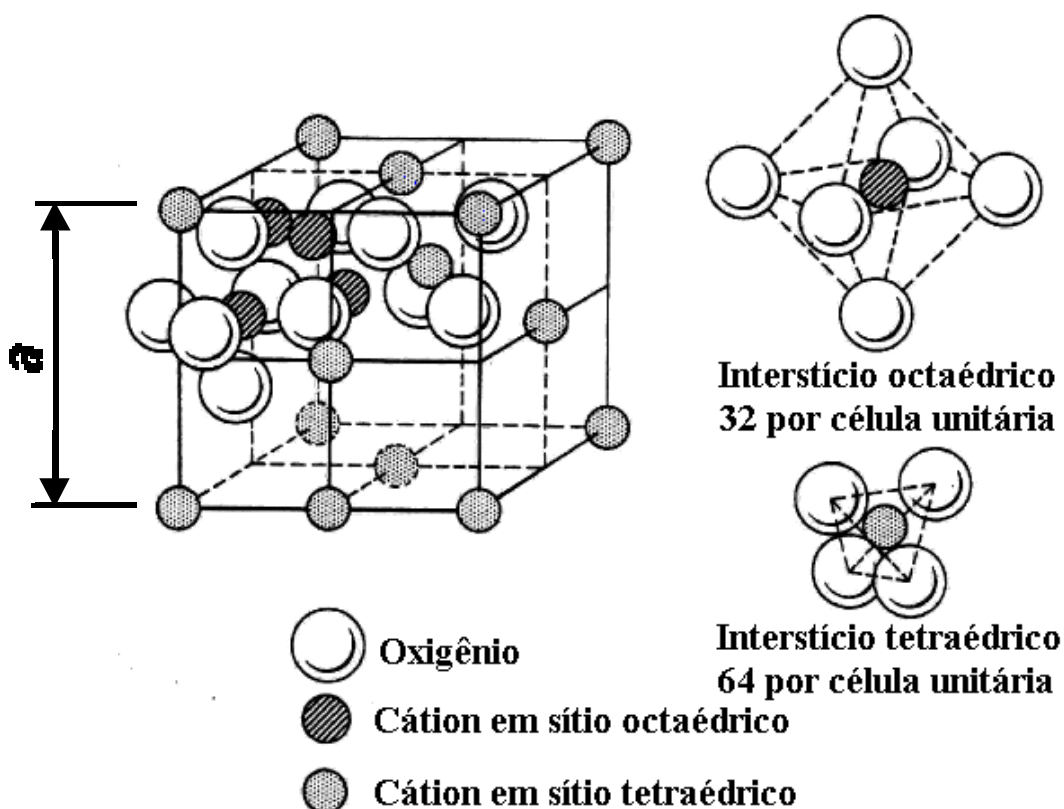


FIGURA 1.4: Esquema representativo de uma estrutura do tipo espinélio.

Na estrutura do espinélio  $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ , os íons  $\text{O}^{2-}$  ocupam os sítios 32e do empacotamento cúbico compacto, os íons  $\text{Mn}^{3+}$  e  $\text{Mn}^{4+}$  estão localizados nos



sítios octaédricos 16d (em azul na Fig. 1.4) e os íons lítio ocupam os sítios tetraédricos 8a (em verde na Fig. 1.4) para inserções com  $0 \leq x \leq 1$  e octaédricos 16c (em azul na Fig. 1.4) para inserções com  $1 \leq x \leq 2$ , que ocorrem nas regiões de 4 V e 3 V vs. Li/Li<sup>+</sup>, respectivamente (MIURA *et al.*, 1996). A estrutura do espinélio LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> é atrativa para reações de extração e inserção de íons lítio porque apresenta túneis tridimensionais para a difusão desses íons e sua rede com vacâncias e interstícios permite a compensação de cargas através da variação do estado de oxidação de um dos átomos do retículo (manganês), sem alteração da estrutura da rede (GUYOMARD e TARASCON, 1994).

A utilização do espinélio LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> como material catódico de baterias recarregáveis de íons lítio é potencializada pela abundância de manganês, pelo baixo custo e facilidade de obtenção, pelo fato de não ser tóxico e permitir a inserção de dois íons lítio por fórmula unitária. Esta última característica é de grande interesse, pois como mencionado anteriormente, pode-se ter baterias de íons lítio operando em 4 V ou 3 V vs. Li/Li<sup>+</sup> (THACKERAY *et al.*, 1992; GUYOMARD e TARASCON, 1994). O segundo patamar de inserção em 3 V vs. Li/Li<sup>+</sup> pode ser usado como reservatório de íons lítio para inserção de até  $x = 1,1$  em Li<sub>x</sub>Mn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, aumentando a capacidade específica do catodo em 10% sem comprometimento da integridade estrutural do óxido (propriedade particular desse sistema) e delineia outro caminho para a síntese do Li<sub>1+x</sub>Mn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> com uma composição bem definida e ligeiro aumento em sua capacidade específica reversível na região de 4 V (GUYOMARD e TARASCON, 1994).

Esse óxido do tipo espinélio pode ser comumente obtido a partir de diferentes formas alotrópicas do dióxido de manganês (THACKERAY, 1997; FERRACIN *et al.*, 2000) e de um sal ou hidróxido de lítio, por diferentes técnicas — entre elas, reação em estado sólido, método dos precursores poliméricos (sol gel, Pecchini), reação de combustão, síntese mecanoquímica etc. Algumas formas alotrópicas do dióxido de manganês possuem maior atividade eletroquímica e facilidade de conversão no espinélio. As fases  $\gamma$ ,  $\alpha$ ,  $\varepsilon$ ,  $\lambda$  e ramsdelita-MnO<sub>2</sub> são as mais concorridas, pois possuem túneis tridimensionais razoavelmente grandes para que os íons lítio possam difundir livremente e ser intercalados na matriz (THACKERAY *et al.*, 1993; ZACHAU-CHRISTIANSEN *et al.*, 1994). PISTOIA *et al.* (1995) demonstraram que as fases  $\varepsilon$  e  $\beta$  são as mais facilmente

convertidas no espinélio. Observaram ainda que o espinélio  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  obtido a partir do dióxido de manganês na forma  $\varepsilon$  ( $\varepsilon\text{-MnO}_2$ ) apresentava maiores níveis de inserção e de manutenção de íons lítio na sua estrutura. A forma  $\varepsilon\text{-MnO}_2$ , proveniente do intercrescimento entre as fases  $\beta$  e ramsdelita, está associada a defeitos estequiométricos, possuindo estrutura totalmente desordenada, com alta porosidade, elevada área ativa - características intersticiais ideais para difusão de íons lítio. Poucos trabalhos são relatados na literatura, utilizando como material catódico espinélios obtidos a partir de  $\varepsilon\text{-MnO}_2$ , motivo pelo qual nosso grupo de pesquisa optou por trabalhar com esta forma alotrópica do  $\text{MnO}_2$  para obtenção do espinélio  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  (FERRACIN *et al.*, 2000).

A principal desvantagem do uso do espinélio como catodo de baterias de lítio está na queda de capacidade específica durante sucessivos processos de carga e descarga (ciclagens), especialmente quando realizados em temperaturas superiores a  $40\text{ }^\circ\text{C}$ , como ocorre, por exemplo, durante o funcionamento de equipamentos eletrônicos (GAO e DAHN, 1996). O espinélio também apresenta queda de capacidade específica durante longos períodos de armazenamento das baterias em altas temperaturas, devido à lenta dissolução de  $\text{Mn}^{2+}$  no eletrólito, proveniente de reação de desproporcionamento (ANTONINI *et al.*, 1998).

Para entender melhor a queda de capacidade específica dos catodos de espinélio é importante ter em conta os processos de extração/inserção de íons lítio que ocorrem no interior do espinélio  $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$  ( $0 \leq x \leq 2$ ) durante os sucessivos ciclos de carga e descarga da bateria, respectivamente. A estrutura do espinélio  $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$  possui espaços intersticiais tridimensionais por onde os íons lítio difundem durante os processos de extração e inserção. Quando  $0 \leq x \leq 1$ , os processos de extração e inserção de íons lítio no interior da estrutura do espinélio ocorrem em um potencial de  $4\text{ V vs. Li/Li}^+$ . Nestas condições, as ciclagens do eletrodo são consideradas satisfatórias porque a estrutura cúbica compacta formada pelos íons  $\text{O}^{2-}$  do espinélio contrai e expande de forma isotrópica durante os processos de extração e inserção de íons lítio (GUYOMARD e TARASCON, 1994). Já para  $1 \leq x \leq 2$ , íons lítio são inseridos na estrutura do espinélio por uma reação que envolve duas fases distintas e ocorre próximo de  $3\text{ V vs. Li/Li}^+$ . Esta reação está relacionada com o início de uma distorção anisotrópica da simetria cúbica compacta formada pelos íons  $\text{O}^{2-}$  no espinélio  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  para uma simetria tetragonal no  $\text{Li}_2\text{Mn}_2\text{O}_4$ , conhecida

como distorção Jahn-Teller (GUYOMARD e TARASCON, 1994; SUN *et al.*, 2000 e LEVI *et al.*, 2000). Esta distorção local está intimamente relacionada ao preenchimento (no processo de descarga) e desocupação (no processo de carga) do orbital antiligante eg dos íons  $Mn^{3+}$  durante sucessivos ciclos de carga e descarga realizados no catodo de espinelio  $LiMn_2O_4$ , como está representado no esquema da Fig. 1.5.

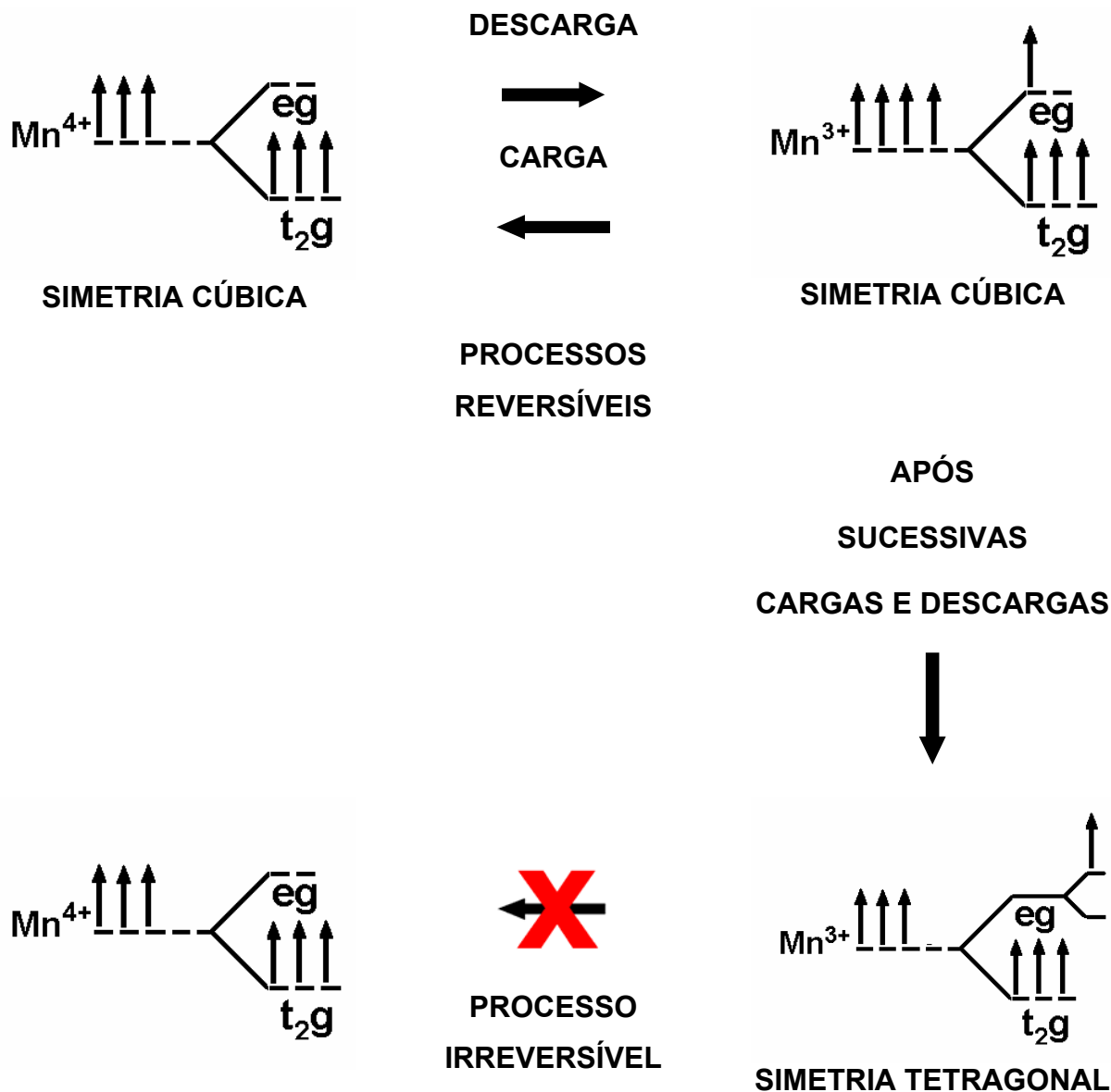


FIGURA 1.5: Esquema representativo do preenchimento do orbital eg antiligante nos íons  $Mn^{3+}$  e da distorção Jahn-Teller que ocorre nos íons  $Mn^{3+}$  após sucessivos ciclos de carga e descarga realizados nos catodos de espinelio  $LiMn_2O_4$ .

No início do processo de descarga, há somente íons  $Mn^{4+}$  na rede cristalina, havendo apenas preenchimento dos orbitais ligantes  $t_{2g}$  do íon manganês. Durante o processo de descarga, parte dos íons  $Mn^{4+}$  se reduz para  $Mn^{3+}$  com preenchimento de orbitais antiligantes eg e conseqüente inserção de íons lítio para balanço de cargas. O preenchimento destes orbitais eg anti-ligantes pelos elétrons adicionais é acompanhado de expansão da célula unitária do espinélio e gradativo aumento na repulsão entre os elétrons que estão ocupando estes orbitais eg. Como conseqüência, a simetria cúbica do espinélio  $LiMn_2O_4$  (grupo espacial  $Fd3m$ ) com os íons lítio ocupando os sítios tetraédricos passa para simetria tetragonal do  $Li_2Mn_2O_4$  (grupo espacial  $F4_1/dm$ ), na qual os íons lítio passam a ocupar sítios octaédricos da rede. Esta mudança de simetria leva ao aumento de 16% no parâmetro de célula unitária e à desestabilização estrutural do material (THACKERAY *et al.*, 1998). Desta maneira, o preenchimento e desocupação de orbitais anti-ligantes eg dos íons manganês associado a expansão e contração da célula unitária são os responsáveis pela distorção Jahn-Teller, comum em catodos de espinélios submetidos a sucessivos ciclos de descarga e carga, respectivamente. Trata-se, então, de distorções locais que somadas acarretam em uma distorção estrutural irreversível na rede cristalina do espinélio. Portanto, as ciclagens de catodos de  $Li_xMn_2O_4$  com  $1 \leq x \leq 2$  deixam de ser satisfatórias, ocorrendo queda contínua de sua capacidade específica à medida que os ciclos de carga e descarga ocorrem (THACKERAY *et al.*, 1998).

Além da distorção Jahn-Teller, outros fenômenos também são apontados como responsáveis pela acentuada queda de capacidade específica dos catodos de espinélio  $LiMn_2O_4$ , dentre os quais citam-se:

— degradação do eletrólito na região de altos potenciais (acima de 4,4 V vs.  $Li/Li^+$ ) (GUYOMARD e TARASCON, 1995 e KANAMURA, 1999);

— lenta dissolução do catodo de espinélio  $Li_xMn_2O_4$  ocasionada pela reação de desproporcionamento de  $2 Mn^{3+}_{(s)} \rightarrow Mn^{4+}_{(s)} + Mn^{2+}_{(slv)}$  (GUMMOW *et al.*, 1994; JANG *et al.*, 1996 e CHO e THACKERAY, 1999);

— instabilidade da estrutura delitiada (ao final do processo de carga) pela perda de oxigênio da estrutura do espinélio  $Mn_2O_4$  (GUMMOW *et al.*, 1994).

Muitas são as pesquisas realizadas com o intuito de minimizar os problemas apresentados pelos catodos de  $Li_xMn_2O_4$ . Dentre as várias formas

utilizadas para se aumentar o tempo de vida útil de catodos de espinélio submetidos a longos períodos de carga e descarga, destacam-se:

— mudança dos precursores utilizados e das condições de síntese do espinélio obtido por reação em estado sólido (TARASCON *et al.*, 1994 e AMARILLA *et al.*, 2000);

— utilização de um espinélio com ligeiro excesso de íons lítio,  $\text{Li}_{1,05}\text{Mn}_2\text{O}_4$  (GUMMOW *et al.*, 1994 e SONG *et al.*, 1999);

— utilização de diferentes métodos de síntese do espinélio, tais como síntese mecanoquímica (KOSOVA *et al.*, 2000), método dos precursores poliméricos (Pecchini) (LIU *et al.*, 1996), reação de combustão (SANTIAGO *et al.*, 2001 e FONSECA *et al.*, 2004) e método sol gel (SUN e JEON, 1999);

— mudança na morfologia e no tamanho de partículas do espinélio (PISTOIA e WANG., 1993);

— criação de defeitos estruturais no espinélio, tais como vacâncias catiônicas (SCHOONMAN *et al.*, 1999);

— dopagem do espinélio com diferentes íons metálicos (PISTOIA *et al.*, 1997; WOHLFAHRT-MEHRENS *et al.*, 1997; KOCK *et al.*, 1998; SHARMA *et al.*, 1999 e VOLGLER *et al.*, 1999).

Dentre as diversas soluções apontadas por diferentes autores, muitas possuem elevados custos de execução, reduzindo a possibilidade de seu emprego para fins tecnológicos (escala industrial). Deste ponto de vista, a dopagem dos espinélios com pequenas quantidades de cátions metálicos em substituição ao  $\text{Mn}^{3+}$  (responsável pelo efeito Jahn-Teller) parece ser um dos caminhos mais promissores na busca por catodos de espinélio com maior vida útil quando submetidos a longos ciclos de carga e descarga.

#### **1.2.3.2.1. A dopagem do espinélio $\text{LiMn}_2\text{O}_4$**

A preocupação quanto à queda de capacidade específica contínua do material catódico de espinélio  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  durante sucessivos processos de carga e descarga, ocasionada pela distorção Jahn-Teller que os íons  $\text{Mn}^{3+}$  apresentam, tem sido a principal motivação pela qual vários autores propuseram a dopagem do

espinélio  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  com pequenas quantidades de íons trivalentes, em geral metálicos, em substituição aos íons  $\text{Mn}^{3+}$ , tais como  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Co}^{3+}$ ,  $\text{Ga}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{B}^{3+}$  etc. (PISTOIA *et al.*, 1997; ARORA *et al.*, 1998; KOCK, FERG E GUMMOW, 1998; ZHANG *et al.*, 1998; WANG *et al.*, 1999; ZHANG *et al.*, 1999; AMARILLA *et al.*, 2000 e LEE *et al.*, 2000).

A substituição de parte dos íons  $\text{Mn}^{3+}$  do espinélio por um ou mais íons trivalentes pode aumentar a estabilidade do espinélio e reduzir a diminuição da capacidade específica inicial, já que estes íons não contribuem para a capacidade específica do material (pois não sofrem processo redox) e sim para estabilização estrutural dos espinélios. Esta substituição diminui relativamente a variação volumétrica da célula unitária durante os processos de extração/inserção de íons lítio no espinélio, permitindo maior estabilização da rede cristalina e diminuindo a queda de capacidade específica com as ciclagens. Além disto, a substituição dos íons  $\text{Mn}^{3+}$  por outros íons trivalentes que não possuam elétrons desemparelhados nos orbitais *eg* minimiza o efeito Jahn-Teller comum aos íons  $\text{Mn}^{3+}$ .

Embora a substituição dos íons  $\text{Mn}^{3+}$  aumente o desempenho destes óxidos como catodos de baterias de lítio em condições de temperatura ambiente, o catodo de espinélio ainda apresenta significativa queda de capacidade específica em temperaturas superiores a 40 °C (temperatura facilmente atingida no interior de equipamentos eletrônicos em operação), fato este atribuído principalmente à presença de espécies ácidas advindas do eletrólito que causam lenta dissolução das partículas superficiais dos catodos (CHO e THACKERAY, 1999). AOSHIMA *et al.* (2001), ao armazenarem o espinélio  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  em  $\text{LiPF}_6$  a 70 °C por duas semanas, demonstraram que a dissolução do manganês ocorria irreversivelmente na forma de  $\text{MnF}$  e  $\text{MnO}$ . De acordo com estes autores haveria uma descarboxilação de espécies do eletrólito catalisadas por  $\lambda\text{-MnO}_2$  (estado carregado), levando posteriormente à dissolução do manganês na estrutura do espinélio.

Como alternativa para eliminar ou minimizar ambos os efeitos (efeito Jahn-Teller e/ou a dissolução de partículas de manganês), alguns autores propuseram dopagens catiônicas ( $\text{Al}^{3+}$ ) e aniônicas ( $\text{S}^{2-}$  ou  $\text{F}^-$ ) concomitantes para estes espinélios (AMATUCCI *et al.*, 2001; SUN *et al.*, 2001). Nestes trabalhos, a dopagem catiônica teria a função de substituir os íons  $\text{Mn}^{3+}$  e a aniônica de substituir os íons  $\text{O}^{2-}$  na rede cristalina. MYUNG *et al.* (2001), ao estudarem espinélios dopados

com quantidades crescentes de íons  $\text{Al}^{3+}$  em substituição aos íons  $\text{Mn}^{3+}$ , demonstraram que há diminuição do parâmetro de célula unitária com o aumento do valor de  $x$  no espinélio  $\text{LiMn}_{2-x}\text{Al}_x\text{O}_4$  até um máximo de  $x = 0,75$ , quando surge outra fase,  $\gamma\text{-LiAlO}_2$ , inativa eletroquimicamente. Os espinélios dopados nesse trabalho apresentaram melhor manutenção da capacidade específica com as ciclagens que os não dopados. No entanto, esta melhora na manutenção da capacidade específica não foi diretamente proporcional ao aumento no nível de dopagem, mostrando que há um limite máximo de dopagem para que haja compromisso entre capacidade específica e manutenção desta capacidade com as ciclagens.

Em relação à dopagem aniônica dos espinélios, os resultados mais promissores foram alcançados por alguns autores que trabalharam com os íons  $\text{S}^{2-}$  e  $\text{F}^-$ , mencionados anteriormente. As quantidades destes ânions dopantes utilizadas pelos autores variam muito de trabalho a trabalho, dependendo da região de potencial (3 V ou 4 V vs.  $\text{Li/Li}^+$ ), da temperatura de trabalho, das correntes utilizadas etc. em que os catodos de espinélios dopados foram ciclados. No entanto, os melhores resultados de manutenção de capacidades específicas foram conseguidos para catodos de espinélios em que a dopagem aniônica estava acompanhada da catiônica. CHENG *et al.* [2001 a) e b)] trabalharam sistematicamente em espinélios dopados com íons  $\text{F}^-$ , buscando aumento no desempenho eletroquímico destes espinélios dopados usados como catodo. Os catodos de espinélio  $\text{Li}_{1,1}\text{Mn}_2\text{O}_{3,95}\text{F}_{0,05}$  obtidos por reação em estado sólido, após moagem dos precursores, mostraram excelentes capacidades específicas e boa manutenção destas capacidades específicas com as ciclagens. Os autores atribuíram os bons resultados tanto à dopagem aniônica quanto à moagem realizada nos precursores. Particularmente, os espinélios  $\text{LiMn}_2\text{O}_4\text{F}$  podem ter dois modelos estruturais de substituição — um intersticial, onde os íons  $\text{F}^-$  são inseridos nos interstícios da estrutura cristalina, e outro substitucional, onde os íons  $\text{F}^-$  substituem íons  $\text{O}^{2-}$  na rede cristalina. CHENG *et al.* [2001 a)] mostraram que o modelo intersticial é mais coerente com os resultados eletroquímicos alcançados pelos catodos obtidos a partir destes espinélios dopados com íons  $\text{F}^-$ . Em princípio, este tipo de dopante seguiria um mecanismo diferente de inserção na rede do óxido que aquele da dopagem com íons  $\text{S}^{2-}$  (modelo substitucional). WHITFIELD e DAVIDSON (2000) sugeriram que a adição de pequenas quantidades de íons  $\text{F}^-$  na rede cristalina poderia diminuir misturas catiônicas nos sítios dos metais em espinélios  $\text{Li}_{1,05}\text{Mn}_2\text{O}_4$ . Esta diminuição

de misturas catiônicas na rede do espinélio deixaria determinados sítios mais acessíveis para inserção de íons lítio durante o processo de descarga do catodo, aumentando a capacidade específica quando ciclado em altas correntes. AMATUCCI *et al.* (2001) sintetizaram espinélios  $\text{LiAl}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_{4-y}\text{F}_y$  substituindo parcialmente os íons  $\text{O}^{2-}$  por íons  $\text{F}^-$ . Os espinélios dopados com íons  $\text{F}^-$  apresentaram maiores valores de capacidade específica e melhor manutenção destas capacidades ao longo das ciclagens (realizadas em temperaturas superiores a  $40\text{ }^\circ\text{C}$ ) quando comparados ao espinélio  $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ . Os melhores resultados de capacidade específica reversível foram observados para  $x = 0,2$  e  $y = 0,5$  e para  $x = 0,1$  e  $y = 0,2$ , havendo, portanto, um compromisso entre as quantidades de cátions e ânions presentes na rede cristalina para obtenção de melhores manutenções de capacidades reversíveis durante as ciclagens dos catodos. Porém, em todas as circunstâncias, os catodos de espinélios dopados com os dois íons dopantes sempre apresentaram menores quedas de capacidade específica com as ciclagens quando comparados aos catodos de espinélios dopados somente com cátions ou somente com ânions.

Muitos trabalhos foram desenvolvidos por Sun e colaboradores [SUN e JEON, 1999; SUN *et al.*, 2000 a) e b); SUN *et al.*, 2001; SUN e NAHM, 2002 e SUN *et al.*, 2002] com catodos de espinélios dopados com íons  $\text{S}^{2-}$  obtidos pelo método sol gel. Estes autores demonstraram que os catodos de espinélios dopados com íons  $\text{S}^{2-}$  e  $\text{Al}^{3+}$  foram eficazes na manutenção de capacidade específica durante as ciclagens dos catodos na região de 3 V (realizada em temperaturas superiores a  $40\text{ }^\circ\text{C}$ ). Os valores de capacidade específica reversível nesta região de potencial foram próximos de  $125\text{ mA h g}^{-1}$  (após 35 ciclos consecutivos de carga e descarga), com aumento constante de capacidade específica ao longo das ciclagens. Quando ciclados na região de 4 V, os catodos apresentaram valores constantes de capacidade específica (em torno de  $103\text{ mA h g}^{-1}$ ). Estes catodos de espinélios dopados também foram ciclados simultaneamente em ambas as regiões de potencial, mantendo-se o comportamento obtido quando ciclados em uma ou outra região de potencial (3 V ou 4 V). Quando comparados aos catodos de espinélios dopados somente com cátions ou ânions, os catodos de espinélios dopados com ambos os íons dopantes apresentaram melhores manutenções de capacidade específica reversível em ambas as regiões de potencial. O catodo de espinélio dopado apenas com íons  $\text{S}^{2-}$  apresentou aumento de capacidade específica na



região de 3 V comprometendo a capacidade específica da região de 4 V. Já o catodo de espinélio dopado apenas com íons  $\text{Al}^{3+}$  apresentou comportamento inverso; manutenção de capacidade específica na região de 4 V à custa da diminuição da capacidade específica na região de 3 V. Os autores justificaram que as dopagens concomitantes eram necessárias para eliminação do efeito Jahn-Teller (mais proeminente na região de 3 V) e da reação de desproporcionamento (pelas ciclagens dos catodos em temperaturas superiores a 40 °C). CHEN *et al.* (2002) obtiveram espinélios dopados com íons  $(\text{SO}_4)^{2-}$  por reação em estado sólido e mostraram que os catodos preparados com estes espinélios dopados apresentaram boa manutenção de capacidade específica reversível (em torno de 116 mA h g<sup>-1</sup>), após 50 ciclos de carga e descarga. Apesar dos autores mencionados terem trabalhado com os mesmos íons dopantes que serão utilizados no presente trabalho, em nenhum dos casos os catodos de espinélios dopados foram submetidos a mais de 50 ciclos consecutivos de carga e descarga. Ademais, serão investigadas quantidades diferentes destes íons dopantes, bem como dois outros cátions dopantes ( $\text{Ga}^{3+}$  e  $\text{Co}^{3+}$ ) concomitantes aos ânions dopantes ( $\text{S}^{2-}$  e  $\text{F}^-$ ).

Além das dopagens aniônica e catiônica concomitantes, outros fatores poderiam favorecer a manutenção de capacidade específica de catodos de espinélio, tais como introdução de defeitos estruturais na rede cristalina e controle no tamanho de partículas. Desta forma, a posterior moagem de espinélios dopados concomitantemente com cátions e ânions torna-se um caminho alternativo e de baixo custo para introdução de defeitos estruturais na rede cristalina (favorecendo a difusão de íons lítio até os sítios menos acessíveis) e para controle de tamanho de partículas (aumentando o contato entre as partículas e a cinética de inserção de íons lítio). Cabe ressaltar que a idéia principal deste trabalho é a associação de meios alternativos para minimizar a queda de capacidade específica dos catodos preparados a partir destes óxidos ao longo das ciclagens dos mesmos. A dopagem já citada tendo a função de manutenção da rede cristalina e a moagem tendo a função de introduzir defeitos estruturais e de controlar o tamanho de partículas dos óxidos. Portanto, a seguir serão discutidas as principais características da moagem mecânica realizada em óxidos utilizados como catodos em baterias recarregáveis de íons lítio.

### 1.2.3.2.2. A moagem do espinélio $\text{LiMn}_2\text{O}_4$

A aplicação tecnológica de compostos de intercalação (usados como materiais eletródicos e eletrolíticos) faz necessário o estudo sistemático tanto de propriedades intrínsecas — como estrutura e capacidade de intercalação —, quanto extrínsecas — como tamanho de partículas e porosidade —, propriedades estas dependentes dos métodos de preparação destes materiais. O método convencional de síntese de óxidos envolve reações em estado sólido, que consistem em reagir os precursores (óxidos, carbonatos etc.) em temperatura adequada para proporcionar a interdifusão dos cátions na rede. Como o processo de interdifusão de cátions é cineticamente lento, longos períodos de tratamento térmico são necessários. Apesar disto, a reação em estado sólido continua sendo o método de preparação de óxidos mais utilizado por apresentar menor custo e permitir a síntese em larga escala. Neste sentido, há interesse por processamentos que facilitem a interdifusão dos cátions e, portanto, ofereçam menores consumo de energia e de tempo durante a etapa de preparação. Dos inúmeros métodos de processamento existentes, alguns estão recebendo grande destaque por apresentarem vantagens que tornam seu uso comercial interessante do ponto de vista econômico (rápida solidificação do estado líquido, processamento por plasma, deposição por vapor, ligamento mecânico e moagem mecânica).

A habilidade de diferentes técnicas de processamento na síntese de estruturas metaestáveis pode ser convenientemente estimada a partir das condições de equilíbrio do sistema. Estas condições metaestáveis de não-equilíbrio são capazes de fornecer excesso de energia ao sistema, podendo alterar determinada propriedade em várias ordens de grandeza (SURYANARAYANA, 2001). Embora fases cristalinas bem definidas de estruturas sólidas favoreçam a mobilidade de íons na rede, Julien (2003) aponta para obtenção de **“MATERIAIS APROPRIADAMENTE DESORDENADOS”** pela moagem mecânica que aumentariam as propriedades difusionais e de transporte de carga no interior dos óxidos semicondutores, como o próprio espinélio.

A mistura mecânica e a moagem mecânica são técnicas de processamento que oferecem os menores custos em termos de consumo de tempo, de energia e de reagentes. Neste caso, as propriedades intrínsecas de determinado material podem ser amplamente modificadas ou mesmo as propriedades de dois ou

mais materiais podem ser sinergeticamente melhoradas pelo uso de moinhos de alta energia (moinhos planetários, moinhos do tipo “atritor”, moinhos do tipo “shakers”, moinhos de bolas de impactos). No ligamento mecânico, as misturas de materiais são moídas conjuntamente e na moagem mecânica, moídas separadamente. No entanto, a moagem mecânica também pode ser utilizada na síntese de materiais, sendo chamada de síntese mecanoquímica (*mechanochemical synthesis*). A moagem mecânica é um processamento que envolve a otimização de grande número de variáveis (tipo de moinho, recipiente de moagem, velocidade e tempo de moagem, razão (m/m) entre as quantidades de esfera e de material a ser moído e variação da atmosfera de moagem etc.).

Há muitos fatores que afetam o desempenho eletroquímico de materiais catódicos e anódicos, entre eles, tamanho e morfologia das partículas. Estes fatores são difíceis de serem controlados quando os materiais são obtidos por reação em estado sólido convencional, pois o crescimento dos grãos ocorre de maneira não uniforme. A moagem mecânica introduz uma variedade de defeitos de rede (aumento no contorno de grãos, no número de vacâncias, nos deslocamentos de rede etc.), aumentando a difusão de íons no interior da matriz do óxido, tornando-se um método eficiente e barato de homogeneização em escala atômica dos precursores e produtos. A utilização deste tipo de homogeneização, antes ou após a calcinação dos precursores, permite maior controle sobre a distribuição de tamanho e sobre a forma das partículas, bem como da distribuição dos metais no retículo hospedeiro. O método ainda possibilita uma mistura em nanoescala dos reagentes, pois a nucleação é iniciada já em temperatura ambiente (SURYANARAYANA, 2001).

A utilização da moagem mecânica para obtenção de materiais eletródicos de baterias recarregáveis de íons lítio também vem sendo utilizada por diversos autores. CHUNG-HSIN e SHANG-WEI (2001) verificaram aumento significativo nos valores de capacidade específica e de eficiência coulômbica de catodos de espinélio  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  ao diminuírem o tamanho de partículas e aumentarem o número de defeitos estruturais na rede cristalina. Estes espinélio favoreceriam a difusão dos íons lítio na rede do espinélio quando ciclados em altas correntes. SATO *et al.* (1998) verificaram que a distribuição de tamanho de partículas de diversas amostras de grafite afetava muito as capacidades específicas destes materiais anódicos. Uma menor resistência elétrica foi observada para os anodos preparados a partir de grafite com uma distribuição de tamanho de partículas mais uniforme, obtida pela

moagem mecânica. O efeito da moagem mecânica em amostras de grafite utilizadas como anodo em bateria de íons lítio também foi estudado por WANG, WU e LI (1998). Estes autores verificaram que amostras submetidas a longos períodos de moagem possuíam excesso de vacâncias, micro-cavidades, fases de carbono intersticial e partículas nanométricas, que aumentavam a capacidade específica reversível dos anodos preparados a partir destas amostras, principalmente pela inserção de íons lítio nas fases intersticiais. No entanto, certa histerese entre os valores de potencial foi observada para a amostra de grafite submetida a excessivo período de moagem. JEONG e LEE (2002) demonstraram que a moagem dos precursores em moinho de alta energia por 4 h com posterior calcinação a 600 °C por 2 h possibilitou a obtenção de  $\text{LiCoO}_2$  altamente cristalino. O catodo preparado a partir deste cobaltato apresentou capacidade específica de descarga de 142 mA h  $\text{g}^{-1}$ , valor alcançado a uma taxa de descarga C/40. Kosova e colaboradores (KOSOVA *et al.*, 1999; KOSOVA *et al.*, 2000; KOSOVA *et al.*, 2001 e KOSOVA *et al.*, 2002) estudaram a obtenção de espinélios para catodos de bateria por moagem mecânica verificando que a natureza dos precursores utilizados na síntese mecânica pode influenciar o mecanismo de formação do óxido. Quando a moagem mecânica foi combinada com pré-tratamento em baixas temperaturas, os óxidos obtidos apresentaram-se desordenados e com grande número de vacâncias, facilitando a inserção de íons lítio na estrutura da matriz (KOSOVA *et al.*, 2002). Os espinélios obtidos por moagem mecânica seguida de calcinação apresentaram alta dispersão, pobre cristalinidade, forte compressão no retículo, aumento na quantidade de  $\text{Mn}^{4+}$  e desordenamento dos cátions no retículo. Estas características, quando associadas, foram benéficas para utilização destes materiais em catodos submetidos a altas taxas de carga e descarga (KOSOVA *et al.*, 2001).

A moagem mecânica combinada com posterior tratamento térmico em moderadas temperaturas também foi utilizada por KOSOVA *et al.* (2002) para obtenção de  $\text{LiCoO}_2$ . Neste trabalho, os autores investigaram mudanças de composição de fase e de estados eletrônicos do óxido, verificando introdução de defeitos induzidos (íons  $\text{O}^{2-}$  e vacâncias de oxigênio) pela moagem seguida de calcinação a 600 °C. Estes defeitos parecem atuar como aprisionadores de elétrons deslocalizados, facilitando os processos de transferência de carga. JEONG *et al.* (2003) mostraram que a moagem mecânica por curto período de tempo

associada à posterior calcinação permitia a obtenção de espinélios em tempos muito menores que os conseguidos somente pela calcinação dos precursores. Hu *et al.* (2000) obtiveram o espinélio estequiométrico  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  por moagem mecânica em curtos períodos de tempo seguida de calcinação a  $750\text{ }^\circ\text{C}$  por 24 h. O catodo preparado com este espinélio previamente moído apresentou uma capacidade específica inicial de  $120\text{ mA h g}^{-1}$ , ligeiramente maior que a obtida para o catodo de espinélio calcinado sem prévia moagem mecânica. Os autores atribuíram o melhor desempenho do primeiro material a uma estrutura com maior número de vacâncias e deslocamentos de rede. Todos estes trabalhos demonstram que a moagem mecânica é um método eficiente para controle das características morfológicas e das partículas dos materiais catódicos preparados com óxidos moídos. Quando utilizada antes da calcinação, a moagem mecânica possibilita a obtenção de óxidos estequiométricos em menores temperaturas e tempos de calcinação. São diversas as maneiras de combinação entre a moagem mecânica e a calcinação (variação do tempo de moagem, da temperatura ou tempo de calcinação, da natureza e quantidade dos precursores etc.).

No entanto, a moagem mecânica tem sido pouco utilizada após a calcinação dos óxidos. KANG *et al.* (2001) estudaram o efeito da moagem mecânica após a calcinação de espinélios obtidos por reação em estado sólido e por sol gel. Os espinélios moídos após a calcinação apresentaram menor distribuição de tamanho de partículas e seus catodos apresentaram maiores manutenções de capacidades específicas, quando ciclados na região de 3 V. Foi verificada parcial oxidação de  $\text{Mn}^{3+}$  na rede cristalina, formação de partículas nanométricas, aumento na tensão estrutural e maior número de defeitos para os espinélios moídos.

Pelo que foi descrito, a moagem mecânica poderia auxiliar no desempenho de catodos de óxidos de metais de transição — quando utilizada anteriormente à calcinação dos precursores — e no controle de tamanho de partículas dos óxidos previamente calcinados. O controle de tamanho de partículas de espinélios obtidos por moagem mecânica possibilita maior conexão interpartículas favorecendo os processos de transferência de cargas e de difusão.

Desta forma, tanto a moagem mecânica quanto à dopagem dos espinélios (catiônica e aniônica) propiciam modificações estruturais na rede cristalina que favorecem a manutenção de capacidade específica dos catodos preparados a

partir destes espinélios, quando submetidos a longos períodos de carga e descarga. A dopagem dos espinélios possibilitaria menores variações volumétricas do parâmetro de célula unitária e aumento da valência média do manganês no retículo cristalino. A moagem mecânica permitiria melhor controle do tamanho de partículas e obtenção de espinélios com maior número de defeitos estequiométricos, fatores estes que aumentariam a estabilidade da matriz do espinélio em catodos submetidos a longos períodos de carga e descarga.

## 1.2.4. Materiais eletrolíticos

### 1.2.4.1. Eletrólitos líquidos

Os primeiros eletrólitos compatíveis com lítio desenvolvidos para utilização em baterias recarregáveis de lítio ou íons lítio foram os eletrólitos líquidos não aquosos. No entanto, um problema inerente nas baterias que utilizam eletrólitos líquidos é o risco de oxidação das soluções eletrolíticas devido aos catodos serem altamente oxidantes e pela utilização de altos potenciais de carga (superiores a 4 V vs. Li/Li<sup>+</sup>). Para eliminar ou minimizar este efeito, eletrólitos preparados pela dissolução de um sal de lítio em uma mistura de solventes orgânicos com elevada estabilidade em altos potenciais (cerca de 5 V vs. Li/Li<sup>+</sup>) foram desenvolvidos inicialmente por GUYOMARD e TARASCON (1993 e 1995). A oxidação das soluções eletrolíticas, mesmo em baixas proporções, afetava tanto a ciclabilidade dos eletrodos quanto a segurança dos usuários, fazendo com que outros eletrólitos fossem investigados para melhorar a estabilidade química na região de altos potenciais. Dentre os eletrólitos mais utilizados estavam alguns sais de lítio como perclorato de lítio (LiClO<sub>4</sub>), hexafluorofosfato de lítio (LiPF<sub>6</sub>), tetrafluoroborato de lítio (LiBF<sub>4</sub>), hexafluoroarsenato de lítio (LiAsF<sub>6</sub>), trifluorometanossulfonato de lítio (LiCF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>) e trifluorometanosulfonimida de lítio [LiN(CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>] dissolvidos em misturas de solventes orgânicos, carbonato de etileno (EC), carbonato de propileno (PC) e carbonato de dimetileno (DMC) em distintas combinações (KANAMURA *et al.*, 1999). Dentre estas combinações, a mistura EC/DMC, numa razão 2:1 (V/V), apresentava maior estabilidade química na região de altos potenciais.

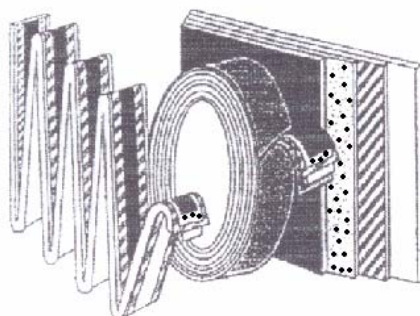
O eletrólito também possui efeito significativo sobre o anodo da bateria, levando à formação de sais de lítio passivantes que se precipitam na superfície do anodo, atuando como uma interface de eletrólito sólido (SEI). Embora este filme passivante seja um importante fator de proteção do anodo, problemas de queda de capacidade específica foram observados pelo aumento contínuo em sua espessura. Se, por um lado, a formação deste filme sobre a superfície do anodo é necessária, por outro lado, sua espessura deve manter-se constante após determinado tempo de contato entre eletrólito e anodo de lítio (AURBACH, 2000).

#### 1.2.4.2. Eletrólitos poliméricos

O avanço da tecnologia de baterias secundárias de íons lítio envolve a otimização de baterias com eletrólitos sólidos poliméricos que proporcionem diferentes configurações de células, redução nos custos de produção e menor reatividade do eletrólito (APPETECHI *et al.*, 1999). A utilização de um eletrólito polimérico visa à redução na massa final da bateria, além de eliminar a possibilidade de curto interno. Ademais, o lítio reage rapidamente com soluções eletrolíticas, permitindo a formação do filme passivante na superfície do anodo, ocasionada pelo elevado potencial eletropositivo do lítio (NAINVILLE *et al.*, 1996). Os eletrólitos poliméricos limitam os efeitos de passivação do lítio, aumentando a vida útil destas baterias.

As membranas poliméricas podem ser formadas pela solvatação dos sais de lítio em polímeros de elevada massa molecular ou então pelo “aprisionamento” de soluções líquidas numa matriz polimérica, permitindo a construção de baterias em finas camadas sobrepostas e aumentando o transporte de íons lítio na matriz polimérica.

Os primeiros trabalhos foram desenvolvidos por Armand *et al.* (1978), que descobriram complexos cristalinos formados a partir de sais de metais alcalinos e poli(óxido de etileno) (PEO) com considerável condutividade iônica. Em princípio, baterias recarregáveis de lítio ou íons lítio com eletrólito polimérico são formadas por uma lâmina de lítio (ou um compósito de carbono) como anodo, uma membrana polimérica condutora de íons lítio como eletrólito e um compósito de óxido de metal de transição como catodo, como pode ser visto na Fig. 1.6.



- anodo (normalmente composto de carbono)
- ⊙ eletrólito polimérico sólido
- ▨ catodo (normalmente óxido de inserção)
- coletor de corrente

FIGURA 1.6: Esquema representativo de possíveis configurações de baterias recarregáveis de íons lítio com eletrólito polimérico.

As principais razões e vantagens para uso de uma membrana polimérica como componente eletrolítico são listadas a seguir.

— Minimização de crescimento dendrítico de lítio: embora os separadores convencionais sirvam bem como condutor iônico, eles possuem poros interconectados uns aos outros que são suficientemente grandes para que haja crescimento de lítio dendrítico durante sucessivos ciclos de carga e descarga; este crescimento dendrítico diminui a eficiência energética da bateria e também pode causar problemas de curto circuito.

— Absorção da variação volumétrica dos eletrodos durante os ciclos de carga e descarga: os eletrólitos poliméricos são mais flexíveis que os vidros inorgânicos ou que os eletrólitos cerâmicos convencionais, permitindo uma melhor conformação das variações volumétricas sofridas pelos eletrodos durante as ciclagens da bateria.

— Diminuição da reatividade com os materiais de eletrodo: por apresentar natureza sólida, os eletrólitos poliméricos oferecem menor reatividade que seus precursores líquidos.

— Aumento da segurança da bateria: a construção de uma bateria toda sólida é mais tolerante a choques, vibrações e deformações mecânicas.



— Maior flexibilidade de manufatura: os eletrólitos e eletrodos podem ser laminados automaticamente pela tecnologia de deposição (*coating*).

As características de condução iônica nas membranas poliméricas são intermediárias às dos líquidos e às dos sólidos. Primeiramente, os íons são transportados no material hospedeiro polimérico que não é rígido, como no caso dos defeitos de rede em sólidos. Os movimentos e os rearranjos da cadeia polimérica auxiliam na condução iônica, a posição dos íons pode ser alterada de acordo com a flexibilidade da cadeia, pode haver competição entre matriz e solvente na solvatação dos íons e participação de *clusters* iônicos carregados, a contribuição por migração de espécies neutras tem efeito importante nestes sistemas (pares iônicos), mas o número de transferência catiônica geralmente é baixo (SCROSATI, 1993).

Do ponto de vista prático, os eletrólitos poliméricos utilizados em baterias recarregáveis de lítio ou íons lítio devem satisfazer os requisitos listados a seguir.

— Condutividade iônica: os eletrólitos líquidos usados possuem condutividades entre  $10^{-3}$  e  $10^{-2}$  S  $\text{cm}^{-1}$ , sendo formados por sais de lítio dissolvidos em misturas de solventes não aquosos. Assim, para que os eletrólitos poliméricos possibilitem a utilização de correntes de descarga da ordem de mA  $\text{cm}^{-2}$  é necessário que possuam condutividades iônicas da ordem de  $10^{-3}$  S  $\text{cm}^{-1}$ , à temperatura ambiente.

— Número de transferência: é desejável que o número de transferência dos íons lítio seja próximo ao unitário, porém em muitos sistemas (líquidos ou poliméricos) este número é menor que 0,5, ou seja, menos da metade da carga é transportada pelo movimento dos íons lítio. Um maior número de transferência de carga pode produzir maiores densidades de potência pela redução da polarização por concentração.

— Estabilidades química, térmica e eletroquímica: para que não ocorram reações indesejáveis entre os eletrodos, os eletrólitos poliméricos devem possuir estabilidade quando colocados entre os eletrodos e também estabilidade eletroquímica entre 0 e 4,5 V vs. Li/Li<sup>+</sup>, para serem compatíveis com os materiais anódicos e catódicos utilizados nas baterias. A estabilidade térmica é necessária para que a bateria tenha condições de operação em computadores portáteis e aparelhos celulares.

— Maleabilidade: esta é a principal característica que o eletrólito polimérico deve possuir para que possa ser confeccionado em grande escala, na forma de membrana fina, pelo processo de deposição (“*coating*”).

Os eletrólitos poliméricos podem ser agrupados em duas grandes categorias: sólidos (SPE) ou gelificados (GPE). Ambas as classes caracterizaram-se por serem compostas de materiais amorfos que não exibem qualquer ordem estrutural de longa distância (RATNER *et al.*, 2000).

#### **1.2.4.2.1. Eletrólitos poliméricos sólidos**

A primeira classe é composta por sais de lítio dissolvidos em poliéteres de elevada massa molar (PEO, polissiloxanos e cadeias de polifosfazenos), onde o mecanismo de condução iônica está associado a movimentos locais do polímero, já que o eletrólito é obtido pela evaporação do solvente, atuando como solvente sólido. O sistema à base de PEO tem sido o material mais extensivamente estudado que, embora exiba condutividade iônica da ordem de  $10^{-6}$  S cm<sup>-1</sup> somente em temperaturas superiores a 40 °C, oferece melhores propriedades mecânicas que os eletrólitos poliméricos gelificados. A obtenção de boa condutividade iônica à temperatura ambiente é um obstáculo para seu uso em equipamentos eletrônicos portáteis, sendo decorrente do alto grau de cristalinidade do PEO. Muitas estratégias vêm sendo empregadas para aumentar a condutividade iônica deste sistema a temperatura ambiente, como adição de plastificantes (NICOTERA *et al.*, 2002), formação de blendas poliméricas (FONSECA *et al.*, 2002) ou amorfização do meio cristalino (SHIN *et al.*, 2002). Em geral, estes trabalhos visam diminuir o grau de cristalinidade do PEO, aumentar a estabilidade mecânica e a condutividade iônica do sistema, à temperatura ambiente. No presente trabalho será dada maior atenção à segunda classe de eletrólitos poliméricos; os gelificados, especialmente a poliacrilonitrila (PAN).

#### **1.2.4.2.2. Eletrólitos poliméricos gelificados**

A segunda classe de eletrólito polimérico é obtida mediante a incorporação de grande quantidade de plastificantes líquidos ou solventes na matriz do polímero para a formação de um gel estável com estrutura polimérica onde os

ânions são efetivamente imobilizados e toda condutividade iônica é decorrente do transporte catiônico. A idéia deste conceito é combinar as propriedades de alta condutividade dos eletrólitos líquidos com as propriedades mecânicas pertinentes aos sólidos (GRAY, 1991; SCROSATI, 1993). Um dos maiores problemas associados aos eletrólitos poliméricos gelificados é conhecido como efeito de sineresi, onde o eletrólito é expulso gradualmente da matriz polimérica, havendo aumento na viscosidade do gel e diminuição de sua condutividade iônica com o tempo. Assim, dois fatores importantes devem ser levados em consideração durante a preparação do eletrólito polimérico gelificado: compatibilidade entre polímero e solvente orgânico e diminuição do ponto de ebulição do solvente (SCROSATI, 1993). A maleabilidade mecânica do eletrólito polimérico gelificado pode ser aumentada pela inclusão de aditivos especiais tais como pós cerâmicos, copolímeros, entre outros. Nas blendas poliméricas produzidas pela adição destes copolímeros, a matriz polimérica principal absorve as espécies ativas do eletrólito e uma segunda fase, mais consistente mecanicamente e, preferencialmente, inerte ao sistema, confere maiores propriedade de estiramento e maleabilidade. Nesta categoria, o solvente desempenha o papel de transportador iônico e o plastificante aumenta a mobilidade dos íons e a flexibilidade do eletrólito polimérico (KUO *et al.*, 2002). Os eletrólitos poliméricos gelificados exibem maiores valores de condutividade iônica a temperatura ambiente, mas oferecem pobre propriedade mecânica quando comparados aos eletrólitos poliméricos sólidos.

O uso de mistura de solventes orgânicos permite combinação de propriedades práticas de diversos solventes em um único sistema, sendo que a escolha da mistura adequada é determinada principalmente por suas propriedades macroscópicas tais como constante dielétrica, viscosidade e ponto de ebulição. A eficiência no transporte de íons lítio e o desempenho dos eletrólitos poliméricos gelificados dependem das interações entre os vários componentes do sistema eletrolítico. As interações mais relevantes são as que envolvem o subsistema solvente-sal de lítio, responsável pelo estado das espécies iônicas no meio. No entanto, as interações entre as espécies iônicas e a matriz polimérica também podem comprometer o transporte destas espécies iônicas no meio polimérico.

Os eletrólitos poliméricos gelificados à base de poliácrlonitrila (PAN) consistem de sais de lítio dissolvidos em uma mistura de solventes orgânicos não aquosos dispersos em uma matriz de PAN. Embora ofereçam valores de

condutividade muito maiores que os eletrólitos poliméricos sólidos, são termodinamicamente menos estáveis. O mecanismo de condução nos eletrólitos poliméricos gelificados, diferentemente do que ocorre nos eletrólitos poliméricos sólidos, ainda não é bem elucidado. Muitas pesquisas são necessárias para entender o estado de coordenação no interior da matriz polimérica e como ela interage com os solventes. Sugere-se que a poliacrilonitrila (PAN) possui algum tipo de interação com o eletrólito, dependendo da quantidade utilizada, tornando-se parte atuante do mecanismo de condução (JAYATHILAKA *et al.*, 2003). O poli(metilmetacrilato) (PMMA) mostra-se mais passivo quanto a participação no transporte iônico (BASAK e MANORAMA, 2004). Muitos estudos têm sido realizados para aumentar a condutividade iônica do eletrólito e preservar seu domínio amorfo (diminuição da temperatura de transição vítrea,  $T_g$ , do material), como adição de zeólitas nanométricas (SLANE e SALOMON, 1995), adição de um terceiro solvente (PERAMUNAGE *et al.*, 1995) ou mudança da natureza sal de lítio (SCROSATI, 1993).

Nos eletrólitos poliméricos gelificados à base de PAN, é possível que os íons lítio sejam complexados pela rede polimérica e pelos solventes plastificantes, sendo muito difícil determinar o estado de coordenação do sistema. Assim, o grau com que a cadeia polimérica pode afetar o transporte iônico depende da competição entre ambos na complexação de íons lítio. JAYATHILAKA *et al.* (2003) sugerem dois mecanismos de condução iônica com participação da matriz polimérica. No primeiro, esta matriz participaria na solvatação de íons lítio e, no segundo, na solvatação dos pares iônicos de lítio. Tanto no primeiro como no segundo mecanismo, os íons lítio e os pares iônicos de lítio estariam em excesso em relação ao solvente orgânico. RAJENDRAN *et al.* (2001) mostraram que um eletrólito polimérico gelificado constituído de PAN, carbonato de etileno (EC) e  $\text{LiClO}_4$  na proporção molar de 50,7:36,6:12,7 possui condutividade iônica em torno de  $2 \times 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$  a  $25^\circ\text{C}$ , valor similar ao observado para o eletrólito líquido de mesma relação sal/solvente, na ausência de PAN. HUANG *et al.* (1996) estudaram sistematicamente eletrólitos poliméricos gelificados preparados pelas misturas de PAN-EC/PC- $\text{LiClO}_4$ . A maioria dos resultados mostrou condutividades iônicas da ordem de  $2 \times 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$  e números de transporte iônico para os íons lítio abaixo de 0,4, onde um dos eletrólitos poliméricos gelificados foi utilizado em baterias de lítio e supercapacitores. WANG *et al.* (2002) mostraram que a condutividade iônica de um eletrólito polimérico à base de PAN variava muito com a quantidade de sal de lítio incorporada na matriz

polimérica. Uma transição de “sal no polímero” para “polímero no sal” foi observada quando a quantidade de sal tornou-se elevada (numa razão maior que 1/7 de  $\text{Li}^+$  no sal de lítio e  $\text{O}^{2-}$  no solvente). Foi observado ainda que o polímero não poderia ser dissolvido na solução antes que todas as moléculas de solvente tivessem sido coordenadas com o sal de lítio.

Algumas misturas poliméricas vêm ganhando destaque, tais como PEO/PMMA (óxido de polietileno e polimetilmetacrilato), PMMA/PVC (cloreto de polivinil), PVDF/HDPE (fluoreto de polivinilideno e polietileno de alta densidade), PAN/PMMA, por oferecerem maior estabilidade mecânica que sua matriz precursora pura, sem comprometer a estabilidade eletroquímica do sistema. A PAN tem sido utilizada com PMMA e com TPU (poliuretana), sendo evidenciado, em ambos os casos, interações entre os grupos  $\text{C}\equiv\text{N}$  da PAN e  $\text{C}=\text{O}$  destes outros polímeros. A utilização do polivinilacrilato (PVA) na matriz de PAN oferece como principais vantagens o fato de o PVA ser um grupo altamente hidrofóbico, com elevada ductilidade (capacidade de estiramento) e facilmente solúvel em diversos solventes orgânicos; porém, não há relatos na literatura sobre a utilização deste copolímero juntamente com a PAN em eletrólitos poliméricos gelificados. Ademais, o copolímero PAN/PVA pode ser obtido com alto grau de pureza por tecnologia nacional, fato que diminui bastante o custo final do produto ([www.crylor.com.br](http://www.crylor.com.br)). Já em relação à mistura de solventes orgânicos incorporados à matriz de PAN, o carbonato de dimetileno (DMC) oferece maior janela de estabilidade eletroquímica que o carbonato de propileno (PC), sendo muito utilizado como eletrólito líquido em baterias recarregáveis de íons lítio que necessitam alcançar potenciais superiores a 4,3 V vs.  $\text{Li}/\text{Li}^+$  (GUYOMARD e TARASCON, 1995). A utilização de mistura de solventes com DMC, associada à incorporação numa matriz polimérica à base de PAN/PVA pode fornecer eletrólito polimérico gelificado com elevada estabilidade química para utilização em baterias recarregáveis de lítio ou íons lítio.

A utilização do eletrólito polimérico gelificado também poderia minimizar o efeito de lenta dissolução de espécies do material de catodo, aumentando o desempenho da bateria durante as ciclagens. Desta forma, pelo que foi exposto, a seguir serão apresentados os principais objetivos do trabalho desenvolvido.

### 1.3. OBJETIVOS

Considerando-se que:

— a moagem mecânica (só ou associada com posterior calcinação) pode ser utilizada como método de obtenção de espinélios de manganês e lítio;

— tanto a dopagem de espinélios de manganês e lítio (catiônica e aniônica) quanto a moagem mecânica posterior à sua calcinação propiciam modificações estruturais na rede cristalina que favorecem a manutenção de capacidade específica dos catodos submetidos a longos ciclos de carga/descarga;

— a utilização de eletrólito polimérico gelificado facilita a realização de testes prolongados de carga e descarga;

— o copolímero poli(acrilonitrila)/poli(vinilacrilato) (PAN/PVA) oferece inúmeras vantagens quando comparadas às oferecidas pela PAN e também pode ser incorporado a diferentes solventes orgânicos,

os principais objetivos do presente trabalho foram:

— obtenção de espinélio de manganês e lítio puro a partir de moagem mecânica entre os precursores LiOH e  $\epsilon$ -MnO<sub>2</sub> (sem e com posterior calcinação), utilizando-se diferentes tempos de moagem e temperaturas de calcinação;

— obtenção e caracterização de espinélios de manganês e lítio dopados com vários íons dopantes (Co<sup>3+</sup>, Ga<sup>3+</sup>, Al<sup>3+</sup>, S<sup>2-</sup> e F<sup>-</sup>), controlando-se o tamanho, a área superficial específica e a morfologia das partículas (pela utilização da moagem mecânica posterior à calcinação), a fim de obter um compromisso entre o valor de capacidade específica inicial e sua manutenção durante sucessivos testes de carga e descarga;

— obtenção e caracterização de eletrólito polimérico gelificado à base do copolímero poli(acrilonitrila)/poli(vinilacrilato) PAN/PVA, explorando os efeitos da quantidade de PAN/PVA, natureza do sal de lítio e quantidade e natureza da mistura de solventes orgânicos utilizada como plastificante e;

— avaliação eletroquímica de catodos preparados a partir de espinélios de manganês e lítio dopados e moídos em testes iniciais (em célula convencional) e prolongados de carga e descarga (em protótipos de baterias).

---

**material e MÉTODOS EXPERIMENTAIS**

**2**

---

## 2. MATERIAL E MÉTODOS EXPERIMENTAIS

A parte experimental desta tese foi dividida em desenvolvimento de materiais catódicos, desenvolvimento de eletrólito polimérico gelificado e avaliação eletroquímica de protótipos de baterias de lítio montados utilizando os melhores materiais catódicos e eletrolítico.

### 2.1. DESENVOLVIMENTO DOS MATERIAIS CATÓDICOS

Inicialmente será descrito o processo de obtenção do dióxido de manganês eletrolítico (DME) utilizado como precursor na obtenção do espinélio  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ . Este DME consiste da forma alotrópica  $\epsilon\text{-MnO}_2$ .

#### 2.1.1. Obtenção, controle de tamanho de partículas e caracterização do dióxido de manganês eletrolítico (DME)

Para produção do dióxido de manganês eletrolítico (DME), utilizou-se uma célula eletroquímica convencional de um único compartimento com capacidade para 2 L de solução, para a qual confeccionou-se uma tampa com aberturas para dois contra-eletrodos, um eletrodo de trabalho, um termômetro e um eletrodo de referência, conforme pode ser visto na Fig. 2.1.

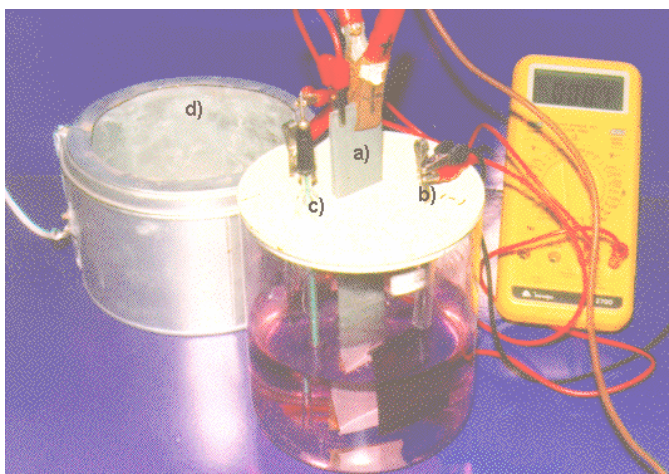


FIGURA 2.1: Foto da célula eletroquímica utilizada para produção do DME onde: a) eletrodo de trabalho (titânio); b) contra-eletrodo (zircônio), c) eletrodo de referência ( $\text{Pt}/\text{H}_2, \text{H}^+$  na mesma solução) e; d) manta elétrica para aquecimento.

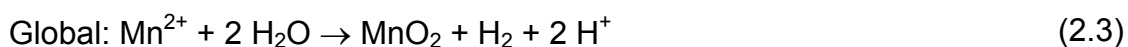
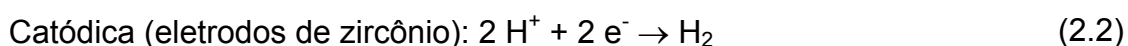
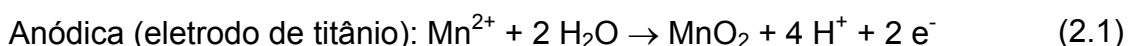


Como eletrodo de trabalho (anodo) utilizou-se uma chapa retangular de titânio grau 2 (FAENQUIL - Faculdade de Engenharia Química de Lorena; 98,8%) e uma área geométrica de aproximadamente 50 cm<sup>2</sup>. Os anodos de titânio são vantajosos para formação de depósitos pouco aderentes e, portanto, de mais fácil remoção. Utilizou-se como contra-eletrodos duas chapas retangulares de zircônio com uma área geométrica de aproximadamente 20 cm<sup>2</sup> cada uma e como eletrodo de referência um pseudo-eletrodo de hidrogênio (Pt/H<sub>2</sub>, H<sup>+</sup> na mesma solução), confeccionado na oficina de vidraria do DQ-UFSCar.

Utilizou-se como eletrólito uma mistura de sulfato de manganês (MnSO<sub>4</sub>) 2,0 mol L<sup>-1</sup> (Synth; PA) e ácido sulfúrico (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) 0,3 mol L<sup>-1</sup> (Carlo Erba; PA).

A síntese do DME foi realizada galvanostaticamente utilizando-se uma fonte estabilizada Dawer, modelo FCC/3005-D. O potencial de célula do processo (entre os contra-eletrodos e o eletrodo de trabalho) foi monitorado utilizando-se um multímetro digital da marca Minipa, modelo ET-2700. A temperatura foi mantida em 90 °C pelo aquecimento com uma manta elétrica confeccionada no LaPE e a densidade de corrente de trabalho, durante a eletrólise, foi mantida em 15 mA cm<sup>-2</sup>.

A produção de DME envolvia as seguintes reações:



Inicialmente, aplicou-se uma densidade de corrente de  $50 \mu\text{A cm}^{-2}$  por aproximadamente 30 min para que houvesse a formação de um filme fino de dióxido de manganês ( $\text{MnO}_2$ ) sobre o substrato e impedisse a rápida passivação do eletrodo de titânio durante a eletrólise. Então, aumentou-se a densidade de corrente até  $15 \text{ mA cm}^{-2}$  e manteve-se a eletrólise por um tempo entre 8 h e 10 h, ou seja, até que o potencial de célula aumentasse abruptamente. Neste momento, retirou-se o eletrodo de trabalho da célula, removeu-se o  $\text{MnO}_2$  depositado e então reativou-se sua superfície mecanicamente por lixamento (lixa 3M de granulação 320) e quimicamente por imersão do eletrodo de titânio numa solução aquosa contendo ácido nítrico ( $\text{HNO}_3$ ) 35% (v/v) e ácido fluorídrico (HF) 5% (v/v) (ambos de Merck; PA). Após reativação da superfície do eletrodo de trabalho, iniciou-se uma nova eletrólise. Cada solução eletrolítica foi utilizada por 4 eletrólises sucessivas.

Após ser retirado da superfície do titânio e lavado com água desionizada (Millipore, modelo MilliQ-Plus) até que o pH ficasse entre 6 e 7, o  $\text{MnO}_2$  obtido foi seco em uma estufa (FANEM) por 24 h a uma temperatura de aproximadamente  $90^\circ\text{C}$ . Em seguida, foi pulverizado em um almofariz de porcelana por aproximadamente 1 h.

A metodologia de obtenção do dióxido de manganês eletrolítico (DME) foi desenvolvida em nosso laboratório por LAURINDO *et al.* (1999). Posteriormente o DME foi submetido a moagem mecânica em moinho de bolas por 30 min para controle de tamanho de partículas. Estas amostras obtidas com controle de tamanho de partículas foram caracterizadas por distribuição de tamanho de partículas e difratometria de raios X.

### **2.1.2. Obtenção do espinélio $\text{Li}_{1,05}\text{Mn}_2\text{O}_4$ por reação em estado sólido**

Neste trabalho utilizou-se um espinélio com ligeiro excesso de íons lítio,  $\text{Li}_{1,05}\text{Mn}_2\text{O}_4$  (GUMMOW *et al.*, 1994; GUYOMARD e TARASCON, 1994 e SONG *et al.*, 1999) que, segundo os autores funcionaria como um reservatório de íons lítio em sítios tetraédricos, prevenindo ou minimizando a distorção Jahn-Teller.

Os reagentes utilizados para obtenção da amostra de espinélio  $\text{Li}_{1,05}\text{Mn}_2\text{O}_4$  foram hidróxido de lítio, LiOH, (Riedel de Haen; PA) e DME. As amostras

de espinélio puras foram obtidas por reação em estado sólido entre os precursores, mantendo-se a razão molar Mn/Li em 2,00/1,05 (GUYOMARD e TARASCON, 1994). Após homogeneização em um almofariz de ágata, as misturas de LiOH e DME eram calcinadas em forno tubular (EDG, modelo 1P 1800) a 750 °C por 4 h, 8 h, 16 h, 20 h, 24 h ou 72 h, sob atmosfera estática de ar. Todas as amostras foram resfriadas lentamente a 10 °C/min (PISTOIA *et al.*, 1997).

### **2.1.3 Controle de tamanho de partículas do espinélio $\text{Li}_{1,05}\text{Mn}_2\text{O}_4$ obtido por reação em estado sólido**

Inicialmente, o controle de tamanho de partículas foi realizado em amostras de espinélio puras a fim de se aperfeiçoar os parâmetros experimentais envolvidos no processo, tais como: tipo de moagem (criogênica ou em moinho de bola), programação do tempo de moagem etc. Posteriormente, esta etapa também foi adotada para amostras de espinélio dopadas.

Para a moagem criogênica foi utilizado moinho criogênico de impacto Freezer Mill modelo 6750 (Spex Certiprep., USA). A moagem criogênica consistiu de uma etapa de pré-congelamento (5 min) seguida de 15 etapas alternadas de moagem (1 min ou 2 min) e congelamento (2 min ou 4 min), totalizando 15 min (moagem curta) e 30 min (moagem longa) de moagem criogênica, respectivamente. Foi usada frequência de 30 impactos por segundo. Na moagem por moinho de bolas de impacto foi utilizado um moinho de bolas Mixer Mills modelo 8000M (Spex Certiprep., USA). Para este tipo de moagem, diferentes tempos foram testados (30 min, 45 min e 1 h).

### **2.1.4. Obtenção do espinélio $\text{Li}_{1,05}\text{Mn}_2\text{O}_4$ por moagem mecânica**

Amostras de espinélio  $\text{Li}_{1,05}\text{Mn}_2\text{O}_4$  também foram obtidas por síntese mecanoquímica entre os precursores LiOH e DME. O equipamento utilizado foi o moinho de bolas de impacto, com dois distintos procedimentos: moagem mecânica dos precursores por diferentes tempos (de 15 min até 6 h) e moagem mecânica (3 h e 4 h) com posterior calcinação (500 °C, 550 °C e 600 °C por 12 h ou 18 h ou

750 °C por 4 h). Cabe ressaltar que estes tempos e temperaturas de calcinação foram escolhidos como uma premissa inicial, podendo ainda sofrer otimização.

### **2.1.5. Obtenção dos espinélios $\text{Li}_{1,05}\text{M}_y\text{Mn}_{2-y}\text{O}_{4-z}\text{N}_z$ ( $y = 0,02$ ; $z = 0,02$ ; $\text{M} = \text{Ga}^{3+}$ , $\text{Al}^{3+}$ e $\text{Co}^{3+}$ e $\text{N} = \text{F}^-$ e $\text{S}^{2-}$ )**

Os reagentes utilizados na obtenção das amostras de espinélio dopadas  $\text{Li}_{1,05}\text{M}_y\text{Mn}_{2-y}\text{O}_{4-z}\text{N}_z$  ( $y = 0,02$ ;  $z = 0,02$ ;  $\text{M} = \text{Ga}^{3+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$  e  $\text{Co}^{3+}$  e  $\text{N} = \text{F}^-$  e  $\text{S}^{2-}$ ) foram hidróxido de lítio (LiOH) (Riedel de Haen; PA), DME, trióxido de gálio ( $\text{Ga}_2\text{O}_3$ ) (Aldrich; PA), trióxido de alumínio ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) (Aldrich; PA), acetato de cobalto [ $\text{Co}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_3$ ] (Merck; PA), sulfeto de lítio ( $\text{Li}_2\text{S}$ ) (Aldrich; 99,5%) e fluoreto de lítio (LiF) (Aldrich; 99,99%). As amostras de espinélio dopadas foram obtidas por reação em estado sólido entre os precursores, mantendo-se as razões molares ( $\text{Mn}_{1,98} + \text{M}_{0,02}$ )/Li em 2,00/1,05 e ( $\text{O}_{3,98} + \text{N}_{0,02}$ )/Li em 4,00/1,05. Após homogeneização em almofariz de ágata, as misturas de precursores eram calcinadas em forno tubular a 750 °C por 72 h, sob atmosfera estática de ar. Todas as amostras também foram resfriadas lentamente a 10 °C/min. Para controle de tamanho de partículas, todas as amostras de espinélio dopadas obtidas por calcinação foram moídas em moinho de bolas por 30 min, após otimização desta etapa.

### **2.1.6. Caracterização das diferentes amostras de espinélio**

A seguir estão descritas as caracterizações realizadas nas amostras de espinélio (pura ou dopadas) obtidas por diferentes métodos.

#### **2.1.6.1. Difractometria de raios X**

Amostras de DME e de espinélio (pura ou dopadas) foram analisadas por difratometria de raios X para identificação de fases, determinação dos parâmetros de célula unitária e, em alguns casos, determinação de tamanho de cristalito. Os difratogramas obtidos foram sempre comparados com difratogramas padrões das fichas cristalográficas do JCPDS. O aparelho utilizado foi um difratômetro SIEMENS, modelo D5000 com radiação  $\text{CuK}\alpha$  e monocromador de grafite. A velocidade de varredura foi de 2°/min num intervalo de 10° a 80°. Para

amostras de espinélio obtidas por reação em estado sólido e posteriormente moídas em moinho de bolas por 30 min., calculou-se o tamanho de cristalito pela equação de Scherrer (CULLITY, 1967):

$$t = \frac{\kappa\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (2.1)$$

onde  $t$  é o diâmetro médio dos cristalitos,  $\kappa$  uma constante empírica igual a 0,9,  $\lambda$  o comprimento de onda da radiação eletromagnética aplicada (radiação Cu  $k\alpha$ ),  $\theta$  o ângulo de Bragg e  $\beta$  a largura a meia altura, calculada pela equação:

$$\beta^2 = B^2 - b^2 \quad (2.2)$$

onde  $B$  é a largura a meia altura do pico difratado pela amostra com intensidade 100% e  $b$  a largura a meia altura de um pico difratado do padrão (silício) numa região próxima ao pico de 100% da amostra.

#### 2.1.6.2. Valência média do manganês

A determinação da valência média do manganês em amostras de DME e de espinélio (pura ou dopadas) foi feita pelo método de Vetter (VETTER, 1966). A descrição detalhada deste método, bem como do procedimento experimental usado encontram-se no APÊNDICE 1.

#### 2.1.6.3. Distribuição percentual de tamanho de partículas

Amostras de DME e de espinélio pura (moídas e não moídas) foram caracterizadas quanto à distribuição percentual de tamanho de partículas. O equipamento utilizado foi um granulômetro autosizer Malvern, modelo PCS5202.

#### 2.1.6.4. Área superficial específica

A área superficial específica de amostras de DME e de espinélio pura (moídas e não moídas) foi determinada por isothermas de Brunauer, Emmett e Teller (B.E.T.). O equipamento utilizado foi um Micromeritics, modelo ASAP 2000, empregando-se gás nitrogênio ( $N_2$ ) para adsorção e dessorção. O tamanho médio de partículas foi calculado pela equação (ALLEN, 1990):

$$D_{B.E.T.} = \frac{6}{\rho_t S_{B.E.T.}} \quad (2.3)$$

onde  $D_{B.E.T.}$  é o diâmetro esférico equivalente da partícula;  $\rho_t$  a densidade teórica obtida a partir da ficha cristalográfica JCPDS 35-0782, referente ao  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  ( $4,281 \text{ g cm}^{-3}$ ) e JCPDS 30-0820, referente à forma alotrópica  $\varepsilon\text{-MnO}_2$  ( $4,83 \text{ g cm}^{-3}$ ) e  $S_{B.E.T.}$  a área superficial obtida pelas isotermas de B.E.T..

### 2.1.6.5. Microscopia eletrônica de varredura

A morfologia e o tamanho médio de partículas de algumas amostras de espinélio foram caracterizados por microscopia eletrônica de varredura. Para tal, usou-se um microscópio ZEISS, modelo DSM 960, ampliando-se as imagens em 1000 e 5000 vezes.

### 2.1.7. Avaliação eletroquímica dos catodos preparados a partir de diferentes amostras de espinélio

Na preparação de catodos a partir de amostras de espinélio, compósitos foram obtidos misturando-se 10% (m/m) de negro de acetileno VULCAN XC 72-GP 2800 (Cabot USA), 5% (m/m) de fluoreto de polivinilideno (PVDF) (Aldrich; PA) e 85% (m/m) de uma dada amostra de espinélio, dispersados em ciclopentanona (Aldrich; PA) e mantidos em ultra-som até obtenção de uma pasta viscosa e homogênea. Esta pasta era, então, aplicada sobre substrato de platina (lâminas de 10 mm x 3 mm x 0,4 mm) com auxílio de um pincel. Os catodos obtidos eram termo-prensados a 500 lb  $\text{pol}^{-2}$ , aquecidos a 130 °C por 20 min e mantidos, posteriormente, sob vácuo a 80 °C por 24 h.

Os catodos preparados a partir de compósitos com as amostras de espinélio foram utilizados como eletrodo de trabalho e lítio metálico (Aldrich; 99,9%) como contra-eletrodo e eletrodo de referência. O eletrólito utilizado foi  $\text{LiClO}_4$  1 mol  $\text{L}^{-1}$  (Aldrich; 99%) dissolvido em uma mistura 2:1 (V/V) de carbonato de etileno (EC) (Aldrich; 98%) e carbonato de dimetileno (DMC) (Aldrich; 99%).

A célula eletroquímica utilizada foi confeccionada em vidro com três compartimentos separados, sendo um central para o eletrodo de trabalho e dois

laterais para o contra-eletródo (separado por placa porosa) e eletródo de referência (separado por um capilar de Luggin). Todas as medidas eletroquímicas foram realizadas numa câmara seca (Labconco<sup>®</sup>, modelo 50600) com umidade controlada (<10ppm de H<sub>2</sub>O) pela passagem de argônio (Air Liquid, 99,999%). Utilizou-se um potenciostato/ galvanostato da EG&G Princeton Applied Research (PAR), modelo 263A, interfaciado a um microcomputador para aquisição e registro dos dados; para tal foi usado o programa computacional ECHM da PAR.

Para os testes iniciais de carga e descarga, foi aplicada uma corrente anódica de 40  $\mu\text{A}$  até 4,35 V (vs. Li/Li<sup>+</sup>) na carga e uma corrente catódica de 80  $\mu\text{A}$  até 3,30 V (vs. Li/Li<sup>+</sup>) na descarga. Somente para os catodos preparados a partir de compósitos com as amostras de espinélio obtidas por moagem mecânica. O potencial de corte na descarga foi 3,7 V (vs. Li/Li<sup>+</sup>).

## **2.2. DESENVOLVIMENTO DO MATERIAL ELETROLÍTICO**

Dado que o eletrólito líquido descrito anteriormente não é adequado para ser usado em protótipos de baterias de lítio, nas seções seguintes estão descritos os procedimentos para obtenção e caracterização do eletrólito polimérico gelificado utilizado nos testes prolongados de carga e descarga realizados nos protótipos.

### **2.2.1. Preparação dos eletrólitos poliméricos gelificados**

O eletrólito polimérico gelificado usado nos testes prolongados de carga e descarga foi selecionado entre diversos destes eletrólitos preparados, sempre, a partir do copolímero poliacrilonitrila e poliacetato de vinila (PAN/PVA,  $M = 140000 \text{ g mol}^{-1}$  média), constituído de 93,6% de acrilonitrila, 6,1% de acetato de vinila e 0,3% de metilsulfonato de sódio, fornecido pelo grupo Radicy Crylor – Brasil. Como ponto de partida para a preparação dos diferentes eletrólitos poliméricos gelificados, seus componentes (polímero, mistura de solventes orgânicos e sal de lítio) foram misturados na mesma proporção proposta por OSAKA *et al.* (1997). Como plastificantes, foram usados distintos solventes orgânicos misturados em câmara seca nas proporções indicadas na Tab. 2.1.

A uma dada mistura de solventes orgânicos era adicionado um sal de lítio ( $\text{LiClO}_4$  ou  $\text{LiBF}_4$ ) (Aldrich; P.A.) até que a razão entre as quantidades de átomos de lítio (no sal) e heteroátomos de oxigênio (na mistura de solventes) fosse 1/9. À mistura resultante eram adicionadas distintas quantidades do copolímero PAN/PVA, como indicadas na Tab. 2.1. Após, a mistura era mantida a 80 °C por 10 min e resfriada lentamente.

### 2.2.2. Caracterização dos eletrólitos poliméricos gelificados

Antes da caracterização dos eletrólitos poliméricos gelificados, o copolímero PAN/PVA e os plastificantes foram caracterizados por termogravimetria e espectroscopia de infravermelho. Os eletrólitos poliméricos gelificados preparados foram caracterizados por calorimetria de varredura diferencial, espectroscopia de infravermelho, voltametria cíclica e espectroscopia de impedância eletroquímica.

TABELA 2.1: Composição dos eletrólitos poliméricos gelificados preparados.

MATRIZ POLIMÉRICA	PLASTIFICANTE <sup>1</sup>	
PAN/PVA	Mistura de solventes (V/V)	Sal de lítio
5,0 g	EC <sup>2</sup> /DMC <sup>3</sup> 2:1	LiBF <sub>4</sub>
7,5 g	EC/DMC 2:1	LiBF <sub>4</sub>
10,0 g	EC/DMC 2:1	LiBF <sub>4</sub>
10,0 g	EC/DMC 2:1	LiClO <sub>4</sub>
10,0 g	EC/DMC 1:1	LiBF <sub>4</sub>
10,0 g	EC/DMC 1:1	LiClO <sub>4</sub>
10,0 g	EC/PC <sup>4</sup> 1:1	LiBF <sub>4</sub>
10,0 g	EC/PC 1:1	LiClO <sub>4</sub>

(1)  $n(\text{Li})/n(\text{O}) = 1/9$ ; (2) EC = carbonato de etileno; (3) DMC = carbonato de dimetileno e (4) PC = carbonato de propileno.



### **2.2.2.1. Calorimetria de varredura diferencial**

Os eletrólitos poliméricos gelificados foram caracterizados por calorimetria de varredura diferencial (DSC) utilizando-se um sistema de análise térmica (NETZSCH, modelo 204) com rampa de aquecimento de -100 °C a 250 °C, velocidade de aquecimento de 10 °C min<sup>-1</sup> em atmosfera de N<sub>2</sub>. Inicialmente, as amostras foram aquecidas até 180 °C para eliminação da história térmica do material, resfriadas em atmosfera de nitrogênio gasoso até -50 °C e líquido até -100 °C e somente então, aquecidas novamente até 250 °C. Os resultados apresentados na seção adiante são os do segundo aquecimento.

### **2.2.2.2. Espectroscopia de infravermelho**

As medidas de espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) foram realizadas em um espectrofotômetro Bomem, Hartmann & Braun, modelo MB-102. As medidas foram obtidas no modo de transmitância, no intervalo de 4000 cm<sup>-1</sup> a 400 cm<sup>-1</sup>.

### **2.2.3. Avaliação eletroquímica dos eletrólitos poliméricos gelificados**

Os eletrólitos poliméricos gelificados foram avaliados por voltametria cíclica e espectroscopia de impedância eletroquímica.

#### **2.2.3.1. Voltametria cíclica**

Para medida da estabilidade química do eletrólito polimérico gelificado em relação ao lítio metálico, foi realizada voltametria cíclica, colocando-se um disco de eletrólito polimérico gelificado entre dois discos de lítio metálico de igual diâmetro no interior de células especialmente confeccionadas em Teflon<sup>®</sup>, os protótipos de baterias de lítio (Fig. 2.1). Os potenciais inicial e final foram -0,50 e 5,50 V vs. Li/Li<sup>+</sup>, respectivamente, com velocidade de varredura de 10 mV s<sup>-1</sup>.

#### **2.2.3.2. Espectroscopia de impedância eletroquímica**

Para determinação da condutividade iônica dos eletrólitos poliméricos gelificados, foram realizadas medidas de espectroscopia de impedância

eletroquímica. Para tal, os eletrólitos poliméricos gelificados foram obtidos na forma de filmes de espessura de 100  $\mu\text{m}$  (controlada por um extensor de filmes poliméricos) e cortados em discos de 10 mm de diâmetro. Estes discos de eletrólitos poliméricos gelificados foram colocados entre dois discos de aço inoxidável de igual diâmetro nos protótipos (Fig. 2.1). Os espectros de impedância foram obtidos no intervalo de frequência de 1 Hz a 1000 kHz, superpondo-se uma perturbação a.c. de 10 mV (rms) a um potencial d.c. igual ao potencial de célula em circuito aberto. Foram realizadas medidas de impedância eletroquímica em diferentes temperaturas (25 °C, 35 °C, 45 °C, 55 °C, 65 °C, 75 °C e 85 °C). Para aquecimento, a célula era enrolada com resistência elétrica em forma de cinta conectada a um potenciômetro Variac<sup>®</sup>. A temperatura foi registrada com auxílio de termopar do tipo K colocado no interior da célula eletroquímica, após 1 hora de estabilização em cada temperatura.

### **2.3. AVALIAÇÃO ELETROQUÍMICA DOS PROTÓTIPOS DE BATERIAS DE LÍTIO**

As amostras de espinélio dopadas e o eletrólito polimérico gelificado que apresentaram as melhores respostas eletroquímicas foram submetidos a testes prolongados de carga e descarga realizados em protótipos de baterias de lítio especialmente confeccionados em Teflon<sup>®</sup> para este fim. A preparação dos catodos a partir de compósitos com as amostras de espinélio dopadas foi feita como descrita anteriormente. Os compósitos foram preparados misturando-se 10% (m/m) de negro de acetileno, 5% (m/m) de fluoreto de polivinilideno e 85% (m/m) de dada amostra de espinélio dopada, dispersados em ciclopentanona até obtenção de uma pasta viscosa e homogênea. Esta pasta era, então, aplicada sobre substrato de alumínio (discos de 10 mm de diâmetro e 0,4 mm de espessura) com auxílio de um pincel e, em seguida, secada a 80 °C sob pressão reduzida por 24 h. Antes da montagem dos protótipos, os catodos eram imersos por 10 min numa solução eletrolítica com a mesma composição do eletrólito polimérico gelificado. O eletrólito polimérico gelificado também foi preparado como descrito anteriormente. Após mistura dos seus componentes (matriz polimérica e plastificante), foi obtido na forma de filme de espessura de ~ 0,5 mm (controlada por um extensor de filmes poliméricos) e cortado em discos de 10 mm de diâmetro. Após preparação dos catodos e do eletrólito polimérico gelificado, os protótipos de baterias foram montados, utilizando-se lítio

metálico como material de anodo (discos de 10 mm de diâmetro e 0,5 mm de espessura) e de referência (pequenas tiras). A Fig. 2.1 apresenta um esquema do protótipo de bateria de lítio montado no presente trabalho.

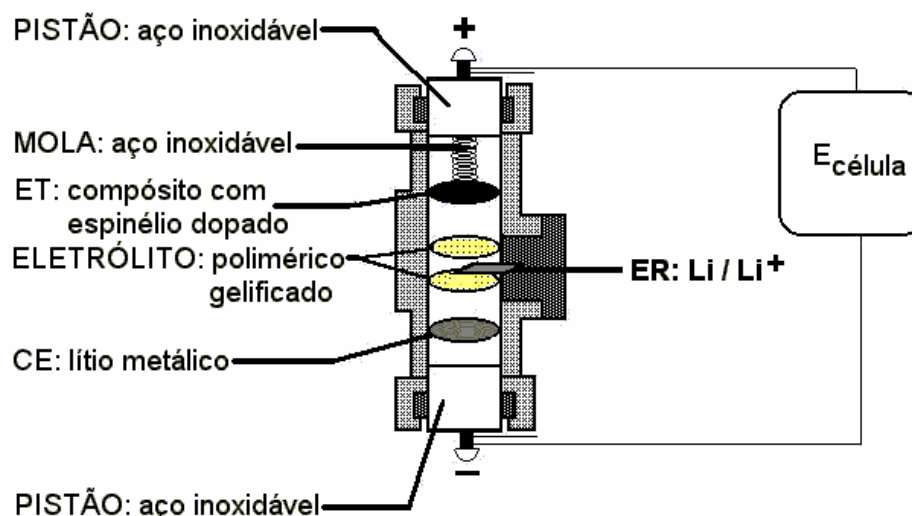


FIGURA 2.2: Esquema de um protótipo de bateria de lítio montado. ET: compósitos com as amostras de espinélio  $\text{Li}_{1,05}\text{Mn}_2\text{O}_4$  dopadas aplicados sobre alumínio. CE: lítio metálico. Eletrólito: polimérico gelificado preparado a partir do copolímero PAN/PVA dissolvido numa mistura de EC/DMC (2:1) contendo  $\text{LiBF}_4$ .

Antes dos testes de carga e descarga, os catodos preparados a partir de compósitos com as amostras de espinélio dopadas eram submetidos a uma voltametria cíclica, utilizando-se potenciais inicial e final de 3,50 V e 4,35 V vs.  $\text{Li}/\text{Li}^+$ , respectivamente, e velocidade de varredura de  $0,5 \text{ mV s}^{-1}$ . Para os testes prolongados de carga e descarga, foi aplicada uma corrente anódica de  $40 \mu\text{A}$  até 4,35 V (vs.  $\text{Li}/\text{Li}^+$ ) na carga e uma corrente catódica de  $80 \mu\text{A}$  até 3,30 V (vs.  $\text{Li}/\text{Li}^+$ ) na descarga. As medidas de espectroscopia de impedância eletroquímica foram realizadas (para acompanhamento do comportamento elétrico do sistema) durante o funcionamento dos protótipos, interrompendo-se os testes prolongados de carga e descarga a cada 100 ciclos consecutivos com o catodo em seu estado descarregado (3,3 V vs.  $\text{Li}/\text{Li}^+$ ), sendo os protótipos polarizados por 5 min neste mesmo potencial. Ao final dos testes de carga e descarga, alguns compósitos com as amostras de espinélio dopadas foram caracterizados por difratometria de raios X. Dos seis compósitos testados, somente três puderam ser analisados devido a dificuldades na desmontagem dos protótipos de baterias de lítio.

---

---

# **RESULTADOS e discussão**

3

---

### 3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

#### 3.1. DESENVOLVIMENTO DOS MATERIAIS CATÓDICOS

##### 3.1.1. Obtenção e controle de tamanho de partículas do dióxido de manganês eletrolítico (DME)

As amostras de DME foram moídas por 30 min em moinho de bolas antes de sua utilização como precursor na obtenção das amostras de espinélio. A distribuição percentual de tamanho de partículas das amostras de DME sem moagem e moída por 30 min pode ser vista nas Fig. 3.1 a) e b), respectivamente. A distribuição percentual de tamanho de partículas é mostrada no eixo das ordenadas à esquerda e o volume acumulativo desta distribuição percentual no eixo das ordenadas à direita. Dos valores de distribuição percentual se obtém a uniformidade de tamanho de partículas e dos valores de volume acumulativo se extrai valores de  $d_{10}$ ,  $d_{50}$  e  $d_{90}$ , que fornecem a percentagem de partículas (10%, 50% e 90%, respectivamente) que passaram pelo detector do equipamento com diâmetros inferiores ao valor mostrado no eixo das abscissas. Desta forma, um valor de  $d_{10}$  significa que 10% das partículas colocadas que passaram pelo laser do analisador possuem diâmetro menor ou igual ao valor observado no eixo das abscissas.

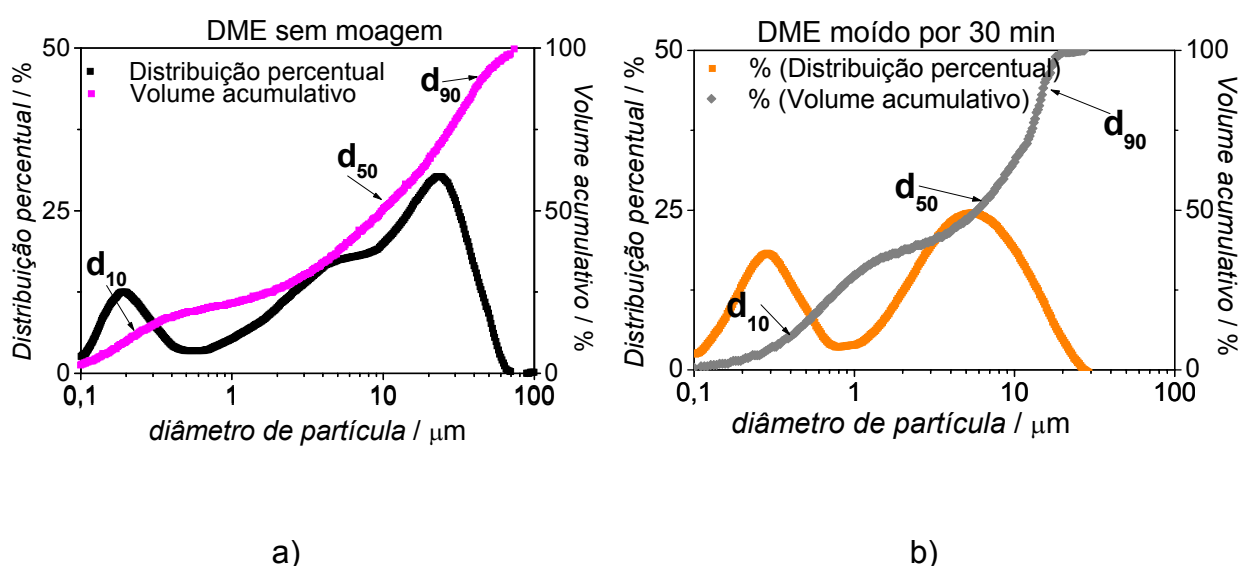


FIGURA 3.1: Distribuição percentual de tamanho de partículas de amostras de DME: a) sem moagem e b) moída por 30 min em moinho de bolas.

Nas Fig. 3.1 a) e b) verifica-se maior homogeneidade na distribuição de tamanho de partículas (formato simétrico das duas curvas) e aumento na percentagem de partículas menores na amostra de DME moída em relação à amostra não moída. O valor máximo de tamanho de partícula encontrado para a amostra de DME moída foi de 26  $\mu\text{m}$ , enquanto para a amostra não moída foi de aproximadamente 70  $\mu\text{m}$ . Tempos maiores de moagem foram testados, porém foram verificadas variações estruturais (amorfização) no DME que poderiam comprometer a sua posterior utilização na obtenção das amostras de espinélio. As Fig. 3.2 a) e b) ilustram os difratogramas de raios X das amostras de DME sem moagem e moídas em moinho de bolas em distintos tempos, respectivamente.

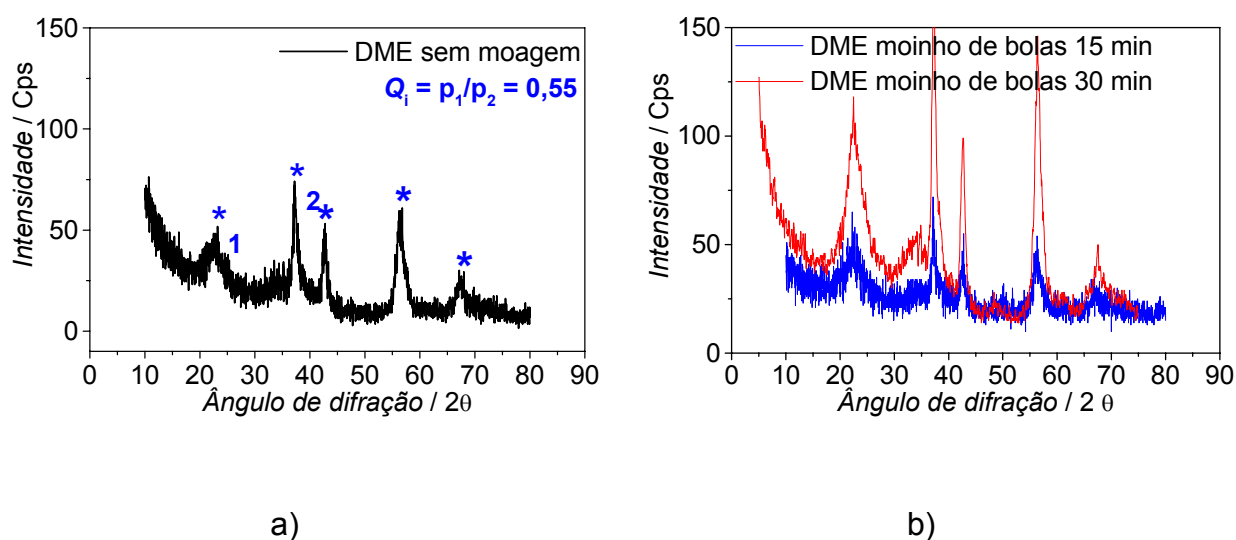


FIGURA 3.2: Difratogramas de raios X de amostras de DME: a) sem moagem e b) moídas em moinho de bolas em distintos tempos.

Observa-se no difratograma de raios X da amostra do DME (precursor na obtenção do espinélio  $\text{Li}_{1,05}\text{Mn}_2\text{O}_4$ ) [Fig. 3.2 a)] reflexões concordantes com as da ficha cristalográfica JCPDS 30-0820, referente à forma alotrópica  $\epsilon\text{-MnO}_2$ . No entanto, pequena quantidade da forma  $\gamma\text{-MnO}_2$  (JCPDS 39-0375) foi detectada. De acordo com PREISLER [1989 a) e b)], esta mistura de formas alotrópicas é indicada pela razão entre as intensidades das reflexões 1 e 2 no difratograma de raios X da Fig. 3.2 a) ( $Q_i = p_1/p_2$ ). Segundo esse autor, os valores de  $Q_i$  são limitados em 0,35 para 100% da forma  $\epsilon\text{-MnO}_2$  e 1,5 para 100% da forma  $\gamma\text{-MnO}_2$ . Para valores

intermediários de  $Q_i$ , têm-se misturas de ambas as fases, predominando-se a fase cujo valor de  $Q_i$  esteja mais próximo dos limites mencionados. Para as amostras de DME (moídas e não moída), encontraram-se valores próximos de 0,55, havendo assim, predominância da forma  $\epsilon$ - $MnO_2$ . Observa-se na Fig. 3.2 b) que os perfis dos difratogramas de raios X das amostras de DME moídas mantiveram a mesma razão  $Q_i$ .

Os valores de área superficial específica e de tamanho médio de poros, determinados por B.E.T, das amostras de DME sem moagem e moída por 30 min são mostrados na Tab. 3.1.

TABELA 3.1: Valores de área superficial específica e diâmetro médio de poros para amostras de DME sem moagem e moída por 30 min, determinados por isotermas de Brunauer, Emmett e Teller (B.E.T.).

AMOSTRAS	Área superficial específica / $m^2 g^{-1}$	Diâmetro médio de poros / nm
DME sem moagem	60,1	12,5
DME moída por 30 min	84,2	11,9

Pela Tab. 3.1 verifica-se que, após moagem por 30 min, a amostra de DME apresentou considerável aumento de área superficial específica (40%) devido, principalmente, à diminuição no tamanho de partículas. Em contrapartida, houve ligeira diminuição na porosidade da amostra. Esta diminuição no diâmetro médio de poros pode também estar relacionada ao aumento da cristalinidade do DME observado anteriormente no difratograma de raios X. De qualquer forma, as amostras moídas por 30 min apresentaram altos valores de área superficial específica e de porosidade, ambos favoráveis ao posterior processo de obtenção das amostras de espinélio. O valor obtido de área superficial específica para a amostra de DME moída foi superior aos valores obtidos por LAURINDO *et al.* (1999) ( $64,8 m^2 g^{-1}$ ) e por PREISLER [(1989 b)] ( $60 m^2 g^{-1}$ ) para amostras de DME sem moagem.

### 3.1.2. Controle de tamanho de partículas do espinélio $\text{Li}_{1,05}\text{Mn}_2\text{O}_4$ obtido por reação em estado sólido

Após obtenção das amostras de espinélio por reação em estado sólido a 750 °C por 24 h (FERRACIN *et al.*, 2000), elas foram submetidas a diferentes tipos e tempos de moagem para escolha das melhores condições de moagem a serem empregadas como controle de tamanho de partículas. Dois tipos de moagens foram testados: moagem criogênica e por moinho de bolas. As caracterizações mostradas adiante são referentes às amostras de espinélio após serem moídas por estes dois tipos de moinhos.

#### 3.1.2.1. Difractometria de raios X

As Fig. 3.3 a) - d) ilustram, respectivamente, os difratogramas de raios X da ficha cristalográfica JCPDS 35-0782 (espinélio estequiométrico), das amostras de espinélio sem moagem e após diferentes tempos de moagem criogênica, sendo mostradas a moagem criogênica curta (15 min) e a longa (30 min).

Comparando-se as Fig. 3.3 observa-se que os difratogramas de raios X das amostras moídas apresentaram as mesmas reflexões que as não moídas, todas concordantes com as da ficha cristalográfica JCPDS 35-0782, referente ao espinélio estequiométrico  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  de fase cúbica pertencente ao grupo espacial  $Fd3m$ . Para as amostras moídas, foi observado menor intensidade e alargamento das reflexões, principalmente para a amostra com moagem criogênica longa, relacionado a distorções ocasionadas na rede cristalina, diminuição da cristalinidade da amostra e de tamanho de partículas (KANG *et al.*, 2001). Para tempos maiores de moagem criogênica, foram verificadas novas reflexões nos difratogramas de raios X (não mostrados aqui), característicos de mistura de fases e de início de amorfização.



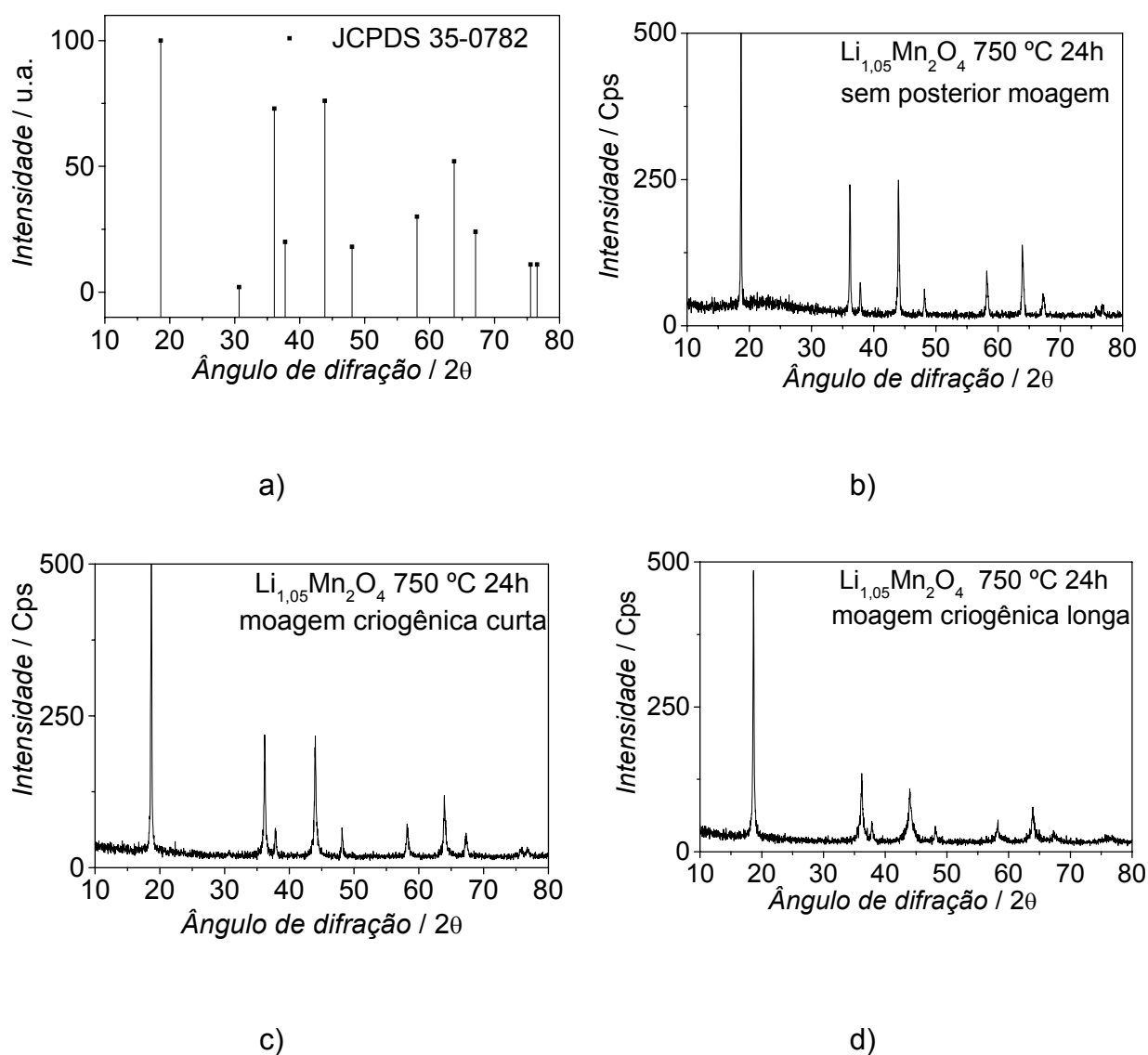


Figura 3.3: Difratogramas de raios X das amostras de: a) ficha cristalográfica JCPDS 35-0782, b) espinélio  $\text{Li}_{1,05}\text{Mn}_2\text{O}_4$  sem posterior moagem, c) espinélio  $\text{Li}_{1,05}\text{Mn}_2\text{O}_4$  após moagem criogênica curta (15 min) e d) espinélio  $\text{Li}_{1,05}\text{Mn}_2\text{O}_4$  após moagem criogênica longa (30 min).

Nas Fig. 3.4 a) - d) estão ilustrados os difratogramas de raios X das amostras de espinélio submetidas a distintos tempos de moagem em moinho de bolas.

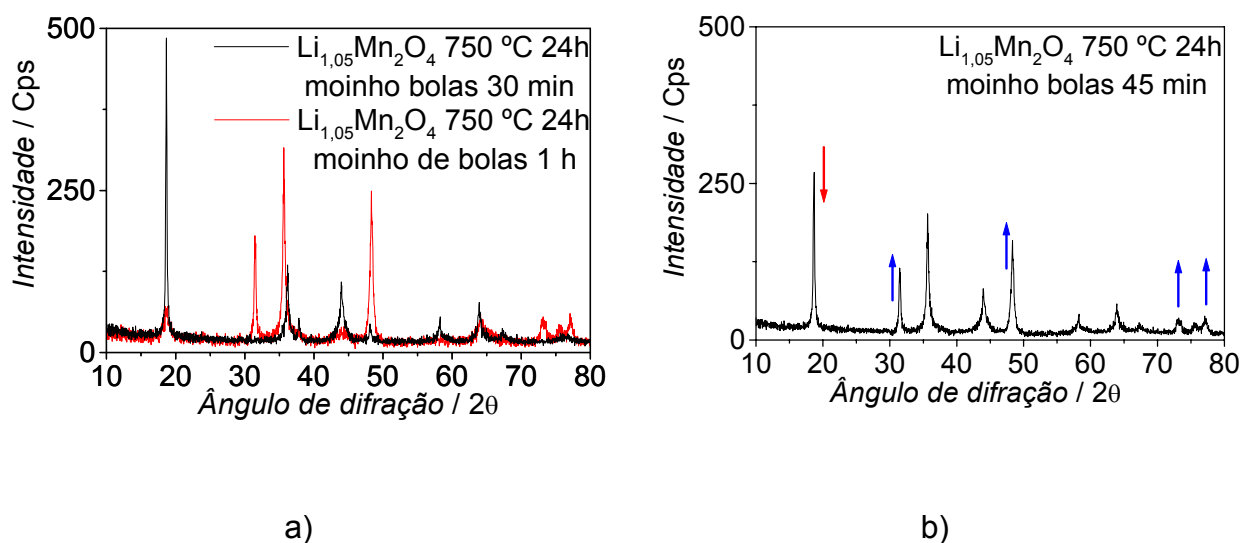


Figura 3.4: Difratogramas de raios X de amostras de espinélio  $\text{Li}_{1,05}\text{Mn}_2\text{O}_4$  após moagem em moinho de bolas por: a) 30 min e 1 h e b) 45 min.

Quando comparados os tempos de moagem de 30 min e 1 h [Fig. 3.4 a)] fica evidente o aparecimento de novas reflexões e o desaparecimento daquelas referentes à estrutura espinélio. Para o tempo de moagem de 45 min [Fig. 3.4 b)], foi verificada diminuição acentuada da reflexão principal referente ao plano (111) (assinalado em vermelho) e o surgimento de novas reflexões (assinaladas em azul). Tais reflexões não puderam ser indexadas numa única ficha cristalográfica, provavelmente por se tratarem de mistura de óxidos. O tempo de moagem por moinho de bolas de 1 h não foi suficiente para amorfizar a amostra de espinélio, mas certamente para transformá-la em outras formas de óxidos desordenados. A partir da difratometria de raios X, foi verificada manutenção da estrutura da rede cristalina nas amostras de espinélio moídas criogenicamente e em moinho de bolas por até 30 min.

Então, determinou-se a valência média do manganês nas amostras moídas, tanto criogenicamente quanto por moinho de bolas.

### 3.1.2.2. Valência média do manganês

Na Tab. 3.2 estão listados os valores calculados de valência média do manganês,  $n$ , para amostras de espinélio moídas.

TABELA 3.2: Valores calculados de valência média do manganês,  $n$ , para amostras de espinélio obtidas a 750 °C por 24 h sem posterior moagem e submetidas a moagens criogênica ou por moinho de bolas.

<b>AMOSTRAS DE ESPINÉLIO</b>	<b><math>n</math></b>
Li <sub>1,05</sub> Mn <sub>2</sub> O <sub>4</sub> 750 °C por 24 h sem posterior moagem	3,49 ±0,01
Li <sub>1,05</sub> Mn <sub>2</sub> O <sub>4</sub> 750 °C por 24 h + moagem criogênica curta (15 min)	3,53 ±0,01
Li <sub>1,05</sub> Mn <sub>2</sub> O <sub>4</sub> 750 °C por 24 h + moagem criogênica longa (30 min)	3,54 ±0,01
Li <sub>1,05</sub> Mn <sub>2</sub> O <sub>4</sub> 750 °C por 24 h + moinho de bolas por 15 min	3,52 ±0,01
Li <sub>1,05</sub> Mn <sub>2</sub> O <sub>4</sub> 750 °C por 24 h + moinho de bolas por 30 min	3,53 ±0,01
Li <sub>1,05</sub> Mn <sub>2</sub> O <sub>4</sub> 750 °C por 24 h + moinho de bolas por 45 min	3,66 ±0,01
Li <sub>1,05</sub> Mn <sub>2</sub> O <sub>4</sub> 750 °C por 24 h + moinho de bolas por 1h	3,69 ±0,01

Analisando-se os valores de valência média do manganês,  $n$ , apresentados na Tab. 3.2, nota-se que as amostras de espinélio moídas, tanto por moagem criogênica quanto por moinho de bolas até 30 min, apresentaram valores de  $n = 3,53 \pm 0,01$  (valores obtidos em triplicatas), valor ligeiramente superior ao obtido para amostra de espinélio não moída ( $n = 3,49 \pm 0,01$ ). Este aumento de  $n$  pode ser benéfico na manutenção das capacidades específicas dos catodos de espinélio moídos, pois está relacionado a uma maior quantidade de Mn<sup>4+</sup> na estrutura do óxido e/ou aumento no número de vacâncias catiônicas. No caso das amostras de espinélio moídas no moinho de bolas por 45 min e 1 h, ocorreu um grande aumento nos valores de  $n$ , ou seja, houve maior oxidação de Mn<sup>3+</sup> na estrutura do óxido, provavelmente devido à formação de novas fases cristalográficas ou de mistura de óxidos, verificadas anteriormente nos difratogramas de raios X.

ZHOUL *et al.* (2000) relataram que uma pequena quantidade de  $\text{LaCuO}_3$  romboédrico foi observada após moagem mecânica de  $\text{La}_{1-x}\text{Nd}_x\text{Cu}_2\text{O}_4$ , o que significava que  $\text{Cu}^{2+}$  foi oxidado para  $\text{Cu}^{3+}$  na estrutura do óxido.

As medidas de difratometria de raios X e a determinação da valência média do manganês em amostras de espinélio mostraram que ambos os tipos de moagem levaram a um aumento no estado de oxidação do manganês e à diminuição na cristalinidade do espinélio, chegando até a alteração estrutural, para tempos de moagem maiores que 30 min (no moinho de bolas).

### 3.1.2.3. Distribuição percentual de tamanho de partículas

As amostras de espinélio moídas que mantiveram as estruturas cristalinas concordantes com as da ficha cristalográfica do espinélio, foram caracterizadas pela distribuição percentual de tamanho de partículas. Os resultados obtidos para amostras de espinélio moídas e não moídas são mostrados nas Fig. 3.5 a) - f). Somente para efeito de comparação na Fig. 3.5 a) é mostrada a distribuição de tamanho de partículas do precursor (DME) moído por 30 min e na Fig. 3.5 b) a distribuição de tamanho de partículas de uma amostra de espinélio obtida a 750 °C por 72 h sem posterior moagem.

As amostras calcinadas a 750 °C por 72 h com posterior moagem apresentaram distribuição percentual de tamanho de partículas semelhante às das calcinadas a 750 °C por 24 h e moídas por um mesmo tempo, indicando que a moagem posterior elimina os aglomerados não uniformes formados durante o processo de calcinação. Na Fig. 3.5 b) verifica-se que a distribuição percentual de tamanho de partículas é bastante irregular [eliminando a homogeneidade observada para o precursor moído; Fig. 3.5 a)], com a maioria das partículas com tamanhos superiores a 10  $\mu\text{m}$ , devido a uma maior sinterização entre as partículas desta amostra.

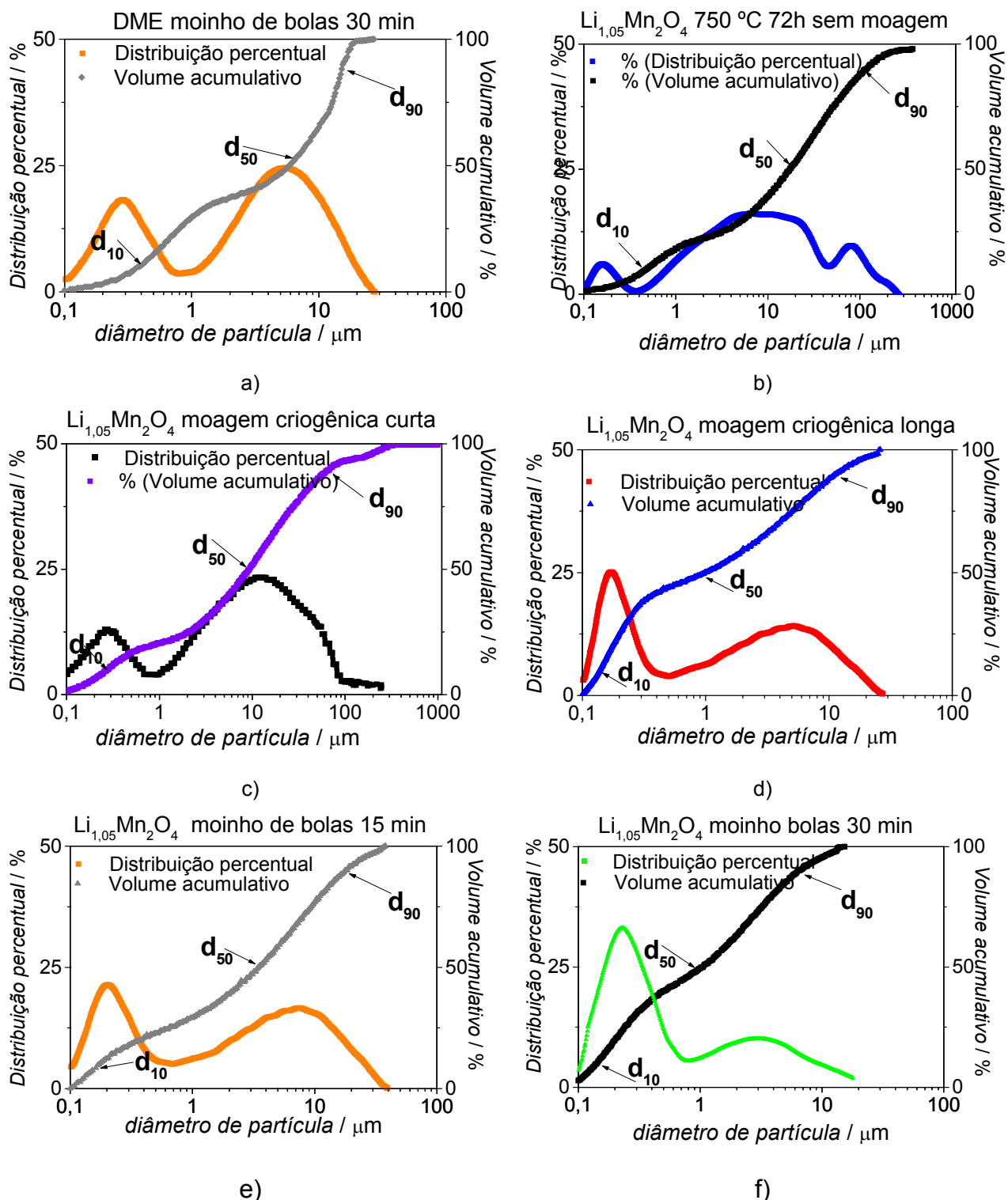


FIGURA 3.5: Distribuição percentual de tamanho de partículas de: a) DME moído por 30 min; b) espinélio obtido a 750 °C por 72 h não moído; c) espinélio obtido a 750 °C por 24 h com moagem criogênica curta; d) espinélio obtido a 750 °C por 24 h com moagem criogênica longa; e) espinélio obtido a 750 °C por 24 h com moinho de bolas por 15 min e f) espinélio obtido a 750 °C por 24 h com moinho de bolas por 30 min.

Na Fig. 3.5 c) verifica-se que a distribuição percentual de tamanho de partículas para a amostra submetida à moagem criogênica curta é ainda irregular, porém com aumento na percentagem de partículas nanométricas quando comparada a das amostras não moídas, sendo que a maioria das partículas apresenta tamanhos inferiores a 10  $\mu\text{m}$ . Já para o caso da amostra de espinélio com moagem criogênica longa (Fig. 3.5 d), verifica-se maior homogeneidade na distribuição percentual de tamanho de partículas (formato simétrico das duas curvas e existência de apenas duas curvas unimodais) e maior percentagem de partículas nanométricas, já que a curva da esquerda apresentou altura maior mesmo possuindo tamanho das partículas muito menor. Por fim, nas Fig. 3.5 e) e f) verifica-se que a distribuição percentual de tamanho de partículas em ambas as amostras de espinélio é bastante homogênea com a maioria das partículas já em escala nanométrica.

Na distribuição percentual de tamanho de partículas da amostra de espinélio moída em moinho de bolas por 15 min, são verificadas duas curvas unimodais com formatos semelhantes às observadas para a amostra de espinélio submetida à moagem criogênica longa, mas agora com ligeiro deslocamento do pico da segunda curva para esquerda, ou seja, para valores menores de tamanho de partículas. Esta semelhança entre as curvas fica mais evidente nos dados da Tab. 3.3 que será apresentada a seguir. De qualquer forma, percebe-se que as amostras de espinélio submetidas à moagem em moinho de bolas já apresentam valores de distribuição percentual de tamanho de partículas muito parecidos com os daquelas submetidas à moagem criogênica, mas com um tempo de moagem menor. Para a amostra de espinélio moída em moinho de bolas por 30 min, a altura da primeira curva (referente à escala nanométrica) é bem maior que a altura da segunda curva e a posição do topo da segunda curva desloca-se ainda mais para esquerda, indicando maior percentagem de partículas com menores tamanhos.

Toda esta análise anterior pode ser quantificada ao extrair os valores de  $d_{10}$ ,  $d_{50}$  e  $d_{90}$  da escala de volumes acumulativos (curvas ascendentes com escala à direita do eixo das ordenadas). Estes valores fornecem a percentagem de partículas que atravessaram o laser (detector do aparelho) com diâmetro de partícula inferior a um dado valor no eixo das abscissas.

Por exemplo, um valor de  $d_{10} = 1 \mu\text{m}$ , significa que 10% das partículas que atravessaram o laser possuem diâmetro inferior a  $1 \mu\text{m}$ . A mesma análise vale para  $d_{50}$  e  $d_{90}$ , porém as percentagens são 50% e 90%, respectivamente. Os valores quantitativos de  $d_{10}$ ,  $d_{50}$  e  $d_{90}$  extraídos das Fig 3.5 podem ser vistos na Tab. 3.3.

TABELA 3.3: Valores de  $d_{10}$ ,  $d_{50}$  e  $d_{90}$  (alguns dados extraídos da Fig. 3.5).

AMOSTRAS	$d_{10}^*/ \mu\text{m}$	$d_{50}^*/ \mu\text{m}$	$d_{90}^*/ \mu\text{m}$
DME + moinho de bolas 30 min	0,39	5,86	15,44
LiMn <sub>2</sub> O <sub>4</sub> 750 °C 72 h sem posterior moagem	0,97	17,51	119,45
LiMn <sub>2</sub> O <sub>4</sub> 750 °C 24h + moagem criogênica curta (15 min)	0,27	9,47	69,05
LiMn <sub>2</sub> O <sub>4</sub> 750 °C 24h + moagem criogênica longa (30 min)	0,15	1,01	11,49
LiMn <sub>2</sub> O <sub>4</sub> 750 °C 24h + moinho de bolas 15 min	0,17	3,49	18,38
LiMn <sub>2</sub> O <sub>4</sub> 750 °C 24h + moinho de bolas 30 min	0,14	1,05	6,56

(\*)  $d_x$  significa que x% das partículas que atravessaram o laser (detector) possuem diâmetro menor que o valor indicado na Tabela.

Inicialmente, serão interpretados somente os valores de  $d_{10}$  para as diferentes amostras de espinélio, porém a mesma interpretação é válida para os valores de  $d_{50}$  e  $d_{90}$ . Analisando-se a Tab. 3.3 tem-se que 10% das amostras de DME moídas por 30 min que passaram pelo detector possuíam diâmetro inferior a  $0,3 \mu\text{m}$ . Para o caso das amostras de espinélio não moídas obtidas a  $750 \text{ °C}$  por 72 h, este valor foi de  $0,97 \mu\text{m}$ , comprovando que há aumento no tamanho de partículas com a calcinação, pela maior sinterização da amostra obtida de espinélio calcinada por 72 h, diferença mais acentuada para os valores de  $d_{90}$  destas amostras. A grande maioria das partículas das amostras de espinélio não moídas apresentou tamanhos médios maiores que  $10 \mu\text{m}$ .

Para o caso das amostras de espinélio submetidas à moagem criogênica curta e longa, os valores de  $d_{10}$  foram de 0,27  $\mu\text{m}$  e 0,15  $\mu\text{m}$ , respectivamente (amostras analisadas em triplicata). Já para as amostras de espinélio submetidas ao moinho de bolas por 15 min e 30 min, estes valores foram de 0,18  $\mu\text{m}$  e 0,15  $\mu\text{m}$ , respectivamente.

De forma geral, verifica-se tendência de diminuição nos valores  $d_{10}$ ,  $d_{50}$  e  $d_{90}$  com o aumento no tempo de ambos os tipos de moagem, sendo os menores valores obtidos para amostras de espinélio moídas no moinho de bolas por 30 min. Valores menores de  $d_{10}$ ,  $d_{50}$  e  $d_{90}$  indicam menores tamanhos de partículas e maior proximidade entre estes valores indica maior homogeneidade na distribuição percentual de tamanho de partículas. Assim, as amostras de espinélio moídas no moinho de bolas por 30 min apresentaram menores tamanhos de partículas e maior homogeneidade na distribuição percentual de tamanho de partículas quando comparadas às amostras de espinélio moídas criogenicamente. Enquanto as moídas criogenicamente por 30 min apresentaram distribuição percentual de tamanho de partículas entre 0,15  $\mu\text{m}$  e 14  $\mu\text{m}$ , as amostras de espinélio moídas no moinho de bolas por 30 min apresentaram valores entre 0,15  $\mu\text{m}$  e 7  $\mu\text{m}$ .

#### **3.1.2.4. Área superficial específica**

Os valores de área superficial específica e de tamanho médio de partículas determinados pela técnica de B.E.T. para as amostras de espinélio obtidas a 750 °C por 24 h, moídas ou não, são mostrados na Tab. 3.4. Embora os valores de tamanho médio de partículas sejam apenas uma aproximação, eles forneceram idéia da magnitude dos valores médios observados e da variação entre eles, quando as amostras foram moídas por distintos tipos de moagem.



TABELA 3.4: Valores de área superficial específica e tamanho médio de partículas para as amostras de espinélio moídas ou não.

AMOSTRAS DE ESPINÉLIO	Área superficial / m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup>	Tam. médio de partículas / nm*
Li <sub>1,05</sub> Mn <sub>2</sub> O <sub>4</sub> 750 °C 24h sem posterior moagem	2,23	628
Li <sub>1,05</sub> Mn <sub>2</sub> O <sub>4</sub> 750 °C 24h + moagem criogênica curta (15 min)	4,55	308
Li <sub>1,05</sub> Mn <sub>2</sub> O <sub>4</sub> 750 °C 24h + moagem criogênica longa (30 min)	4,53	309
Li <sub>1,05</sub> Mn <sub>2</sub> O <sub>4</sub> 750 °C 24h + moinho de bolas 30 min	13,38	105

\* calculados de acordo com a equação 2.3 da seção 2.1.6.4.

Observa-se na Tab. 3.4 que as amostras de espinélio moídas criogenicamente apresentaram valores semelhantes de área superficial específica. Quando comparadas às amostras de espinélio não moídas, verifica-se que ambas as amostras moídas criogenicamente praticamente dobraram seus valores de área superficial específica e reduziram pela metade seus tamanhos médios de partículas. A amostra de espinélio submetida à moagem no moinho de bolas por 30 min apresentou o maior valor de área superficial específica (aproximadamente seis vezes maior que o da amostra não moída e três vezes maior que os obtidos para as amostras moídas criogenicamente). Quando comparado aos valores de  $d_{10}$ ,  $d_{50}$  e  $d_{90}$  obtidos anteriormente, os valores calculados de tamanho médio de partículas foram menores, provavelmente por não haver distinção das partículas, seja em tamanho, porosidade ou densidade das amostras.

### 3.1.3. Avaliação eletroquímica de catodos preparados a partir de amostras de espinélio com controle de tamanho de partículas

Após caracterização das amostras de espinélio moídas, foram realizados testes de carga e descarga iniciais em catodos preparados a partir destas amostras moídas diferentemente para definição do tipo e tempo de moagem a serem utilizados como controle de tamanho de partículas.

O fator determinante para escolha foi obtenção de catodos com capacidades específicas de descarga compatíveis com aquelas obtidas pelos catodos das amostras de espinélio não moídas.

A Fig. 3.6 mostra as curvas de descarga (obtidas após o 5º ciclo de carga e descarga) dos catodos preparados a partir de amostras de espinélio moídas ou não.

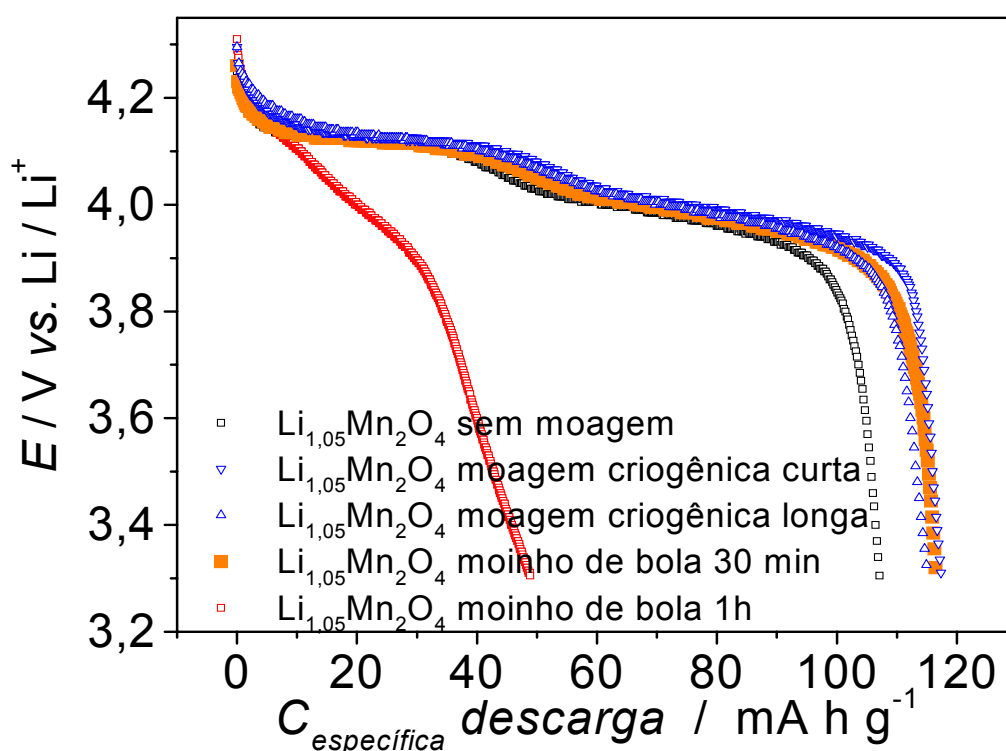


FIGURA 3.6: Curvas de descarga (obtidas após o 5º ciclo de carga e descarga) dos catodos preparados a partir de amostras de espinélio (moídas ou não) em  $\text{LiClO}_4$   $1 \text{ mol L}^{-1}$  dissolvido numa mistura de EC e DMC na proporção 2:1 (V/V);  $I_c = 40 \mu\text{A}$  (C/2);  $I_d = 80 \mu\text{A}$  (C/1);  $A \cong 0,3 \text{ cm}^2$ .

Observa-se que todas as curvas de descarga apresentaram o comportamento característico esperado para o espinélio puro, com dois patamares de potencial bem distintos e definidos, referentes à inserção de íons lítio em dois estágios na rede cristalina do óxido.

As eficiências coulômbicas (razão entre as capacidades de descarga e carga) foram sempre maiores que 98% (exceto para amostra moída em moinho de bolas por 1 h cuja eficiência ficou em torno de 20%), indicando não haver perdas por polarização ou reações paralelas.

Comparando-se os valores de capacidade específica de descarga dos catodos preparados a partir de amostras moídas ou não, observa-se aumento de aproximadamente 10% no valor de capacidade das amostras puras e submetidas a posterior moagem quando comparadas à amostra de espinélio pura sem moagem, mostrando que a distribuição mais uniforme de tamanho de partículas permite melhor contato entre as partículas e conseqüentemente, melhor eficiência eletroquímica.

O catodo preparado a partir da amostra de espinélio moída no moinho de bolas por 30 min apresentou valor de capacidade específica de descarga intermediário aos valores obtidos para catodos preparados a partir das amostras de espinélio moídas criogenicamente por 15 min e 30 min. Já o catodo preparado a partir da amostra de espinélio moída no moinho de bolas por 1 h apresentou capacidade específica de descarga menor que  $40 \text{ mA h g}^{-1}$  pela perda da estrutura espinélio, já verificada anteriormente nos difratogramas de raios X, concordando também com o aumento de valência média do manganês.

Desta forma, os catodos preparados a partir das amostras de espinélio moídas criogenicamente e por moinho de bolas por 30 min apresentaram valores de capacidade específica de descarga semelhantes (em torno de  $115 \text{ mA h g}^{-1}$ ). A escolha do moinho de bolas foi por custo e também pela possibilidade de utilização do processo de moagem como uma rota alternativa de síntese, como será discutido adiante.

### 3.1.4. Conclusões parciais

Quanto às moagens utilizadas como controle de tamanho de partículas, pode-se afirmar que o processo alterou as características das partículas de espinélio em quatro aspectos: formação de partículas nanométricas, maior uniformidade no tamanho de grãos, geração de distorções e/ou defeitos estruturais na rede cristalina e oxidação parcial dos íons manganês.

Para tempos maiores que 30 min de moagem, novas reflexões foram verificadas nos difratogramas de raios X, características de mistura de fases e início de amorfização da amostra. Para um mesmo tempo de moagem, a moagem por moinho de bolas forneceu menores tamanhos de partículas, melhor distribuição percentual de tamanho destas partículas e maiores valores de área superficial específica que os conseguidos pela moagem criogênica.

Para os dois tipos de moagens, os catodos preparados a partir das amostras de espinélio moídas por 30 min forneceram capacidades específicas semelhantes e ligeiramente superiores aos valores obtidos para a amostra de espinélio não moída. Tendo em conta estes resultados, todas as amostras de espinélio dopadas  $\text{Li}_{1,05}\text{M}_y\text{Mn}_{2-y}\text{O}_{4-z}\text{N}_z$  ( $y = 0,02$ ;  $\text{M} = \text{Ga}^{3+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Co}^{3+}$ / $z = 0,02$ ;  $\text{N} = \text{F}^-$ ,  $\text{S}^{2-}$ ) obtidas a  $750\text{ }^\circ\text{C}$  por 72 h foram moídas por 30 min antes de serem submetidas aos testes prolongados de carga e descarga. Assim, a proposta principal de dopagem dos óxidos foi associada a um controle exato no tamanho de partículas, obtido após a calcinação dos mesmos.

No entanto, durante a otimização do processo de moagem posterior à calcinação das amostras de óxidos, surgiu a intenção de estudo sobre a possibilidade da utilização da moagem como um método de obtenção destes mesmos óxidos, seja utilizada sozinha ou associada com posterior calcinação em tempos ou temperaturas menores. A seguir são apresentados os principais resultados referentes a obtenção do espinélio pelo método de moagem mecânica.

### 3.1.5. Caracterização do espinélio $\text{Li}_{1,05}\text{Mn}_2\text{O}_4$ obtido somente por moagem

Até aqui, o processo de moagem foi usado para controle de tamanho de partículas de amostras de espinélio obtidos por calcinação dos precursores a 750 °C por 24 h. A seguir, serão descritos e discutidos os resultados obtidos da utilização do processo de moagem para obtenção de amostras de espinélio, associada ou não a posterior calcinação. Para melhor compreensão, as caracterizações das amostras de espinélio obtidas por moagem mecânica e a avaliação eletroquímica de catodos preparados a partir destas amostras de espinélio obtidas por moagem mecânica foram divididas em três grupos, como segue:

- amostras de espinélio obtidas somente por moagem mecânica;
- amostras de espinélio obtidas por moagem mecânica com posterior calcinação a 750 °C por 4 h; e
- amostras de espinélio obtidas por moagem mecânica com posterior calcinação a 500 °C ou 550 °C por 12 h ou 18 h.

A aceleração da reação em estado sólido promovida por moagem mecânica acontece pelo estabelecimento do íntimo contato entre os reagentes como resultado de deformações plásticas e triturações consecutivas a que são submetidos estes reagentes durante o processo de moagem (KOSOVA *et al.*, 2000).

#### 3.1.5.1. Difractometria de raios X

As Fig. 3.7 a) - d) ilustram os difratogramas de raios X referentes às misturas de DME + LiOH submetidas a diferentes tempos de moagem. Os tempos de moagem foram gradativamente aumentados até que fossem observadas alterações de fases nos produtos obtidos. Observa-se nos difratogramas de raios X das misturas dos precursores submetidas a 30 min de moagem [Fig. 3.7 a)] as mesmas reflexões concordantes com as da ficha cristalográfica JCPDS 30-0820, referente à forma  $\epsilon$ - $\text{MnO}_2$  (DME), não sendo evidenciada nenhuma alteração substancial que indicasse ligação química entre os precursores.

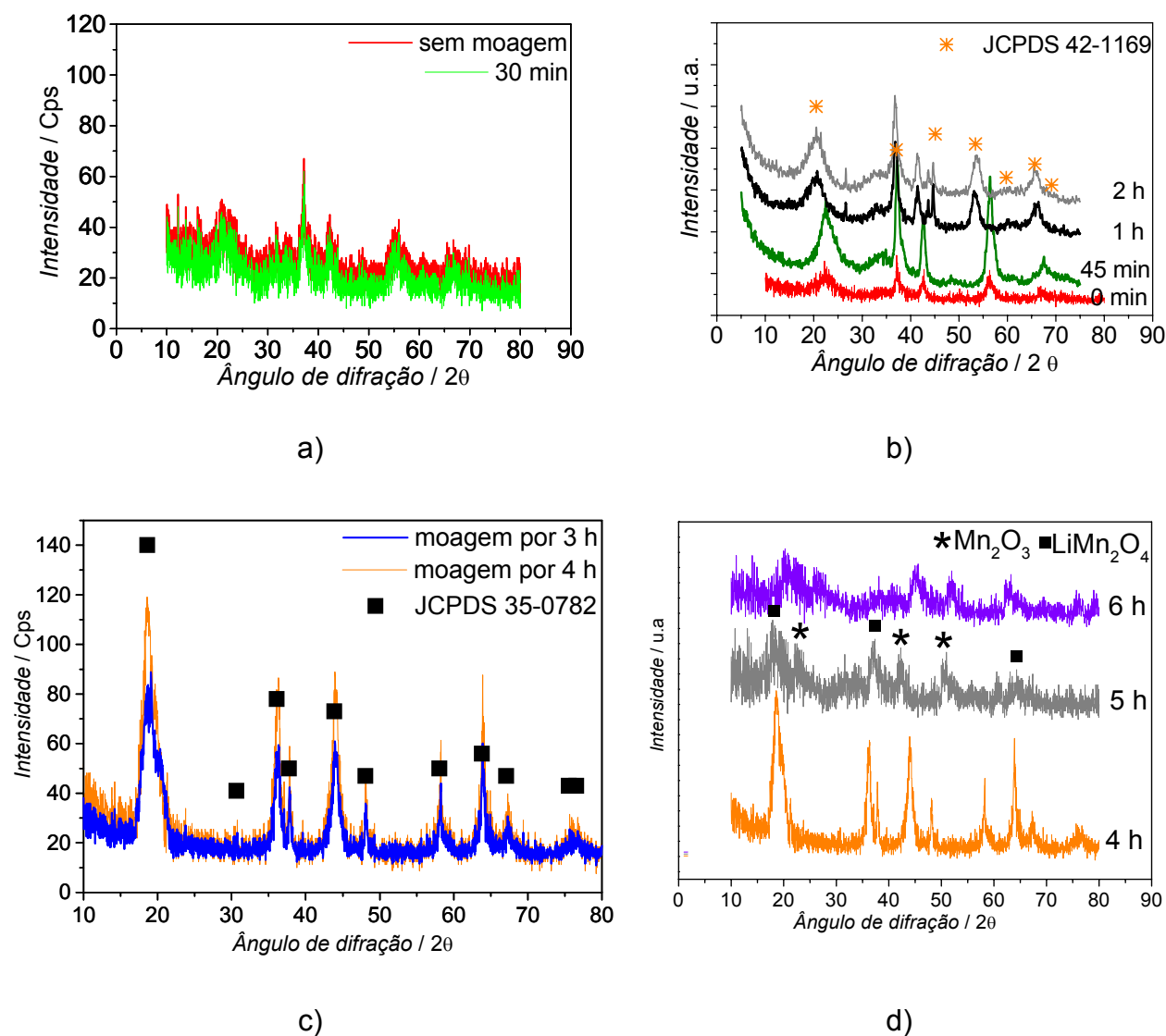


FIGURA 3.7: Difratomogramas de raios X de misturas de DME + LiOH moídas em moinho de bolas por distintos tempos.

Na Fig. 3.7 b) foi observado aumento na cristalinidade da amostra submetida à moagem por 45 min. Em seguida, foram verificados deslocamentos de algumas reflexões e surgimento de outras concordantes com as da ficha cristalográfica JCPDS 42-1169 referente ao  $MnO_2$  de estrutura cúbica ( $\lambda$ - $MnO_2$ ), indicando a formação predominante desta nova fase estrutural para os tempos de moagem de 1 h e 2 h. A moagem mecânica promove a transformação da fase  $\varepsilon$ - $MnO_2$  para a fase  $\lambda$ - $MnO_2$ , favorecendo a posterior inserção de íons lítio na rede do óxido, já que se trata de uma estrutura cúbica similar à forma deslitiada do  $LiMn_2O_4$ .

A moagem mecânica em moinho de bolas pode gerar interações como resultado do aquecimento causado pelo choque entre as esferas e as paredes do recipiente (AYMARD *et al.*, 1996). É possível tal mudança entre formas alotrópicas de uma mesma estrutura cristalográfica, desde que o produto possua maior estabilidade termodinâmica.

Na Fig. 3.7 c) são mostrados os difratogramas de raios X das amostras moídas por tempos progressivamente ainda maiores. Observa-se que as reflexões referentes ao difratograma de raios X das misturas de DME + LiOH submetidas a 3 h e 4 h de moagem sofreram modificações indicativas da formação da fase espinélio, concordantes com as reflexões do difratograma de raios X da ficha cristalográfica JCPDS 35-782 referente ao espinélio estequiométrico  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ .

Desta maneira, aumentando-se o tempo de moagem das misturas, há passagem da fase  $\varepsilon\text{-MnO}_2$  para  $\lambda\text{-MnO}_2$  e, posteriormente, para a fase espinélio. Esta fase começa ser dominante para tempos de moagem superiores a 2 h, mas sua cristalinidade só aumenta consideravelmente após 3 h de moagem, quando não foram mais observadas reflexões características do precursor. O alargamento das reflexões observadas para as amostras moídas é consistente com a diminuição no tamanho de partículas e com tensão residual gerada pela moagem mecânica. Para amostras moídas por 3 h e 4 h, observa-se crescimento idêntico das reflexões referentes aos planos (111), (311), (400) e (440), mostrando que não houve crescimento preferencial de determinados planos cristalográficos ou de outras fases.

Na Fig. 3.7 d) são mostrados os difratogramas de raios X das amostras moídas por 4 h, 5 h e 6 h. Após 5 h de moagem, verificou-se o aparecimento de novas reflexões no difratograma de raios X (assinaladas por asterisco), concordantes com as do difratograma da ficha cristalográfica JCPDS 41-1442 referente ao  $\text{Mn}_2\text{O}_3$ , além das reflexões referentes à fase espinélio (assinaladas por quadrado) terem diminuído de intensidade, típico de amorfização da amostra. Para a amostra moída por 6 h, as reflexões observadas não puderam ser indexadas por uma ou duas fichas cristalográficas apenas, além do processo de amorfização ter aumentado muito pela decomposição de fases dos óxidos  $\text{LiMnO}$ .

JEONG *et al.* (2003) mostraram que a fase espinélio foi obtida a partir de  $\text{Li}_2\text{O}_2$  e  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  após 30 min de moagem, mas a fase cristalina só foi obtida após 3 h de moagem. No presente trabalho, houve transformação de fases antes do

surgimento da fase espinélio, ou seja, da inserção de íons lítio na rede do hospedeiro.

Em geral, o alargamento das reflexões de difração de raios X pode ser atribuído a dois fatores: diminuição de tamanho de cristalito e/ou tensão na rede cristalina, sendo possível determinar ambos os fatores pelos difratogramas de raios X das amostras de espinélio. Assim, consideraram-se as amostras que mantiveram a estrutura cristalina do espinélio (tempos de moagem de 3 h e 4h) e calculou-se o tamanho de cristalito (mostrados na Tab. 3.5). Para comparação, nesta Tab. também consta o valor de tamanho de cristalito calculado para a amostra obtida por calcinação a 750 °C por 24 h.

TABELA 3.5: Valores de tamanho de cristalito calculados para amostras de espinélio obtidas por calcinação e por moagem mecânica.

AMOSTRAS DE ESPINÉLIO	Tamanho de cristalito* / nm
Li <sub>1,05</sub> Mn <sub>2</sub> O <sub>4</sub> obtido a 750 °C por 24 h	15,0
DME + LiOH após moagem por 4 h	5,50
DME + LiOH após moagem por 3 h	4,00

\*calculados pela equação de Scherrer da seção 2.1.6.1.

Os valores de tamanho de cristalito calculados para as amostras de espinélio obtidas por moagem mecânica (3 h e 4 h) mostram que há ligeiro aumento no tamanho de cristalito com o aumento no tempo de moagem, sugerindo que novos aglomerados são refeitos. Este aumento está em concordância com o resultado observado por SOIRON *et al.* (2001) para amostras de espinélio obtidas por moagens por 1 h e 8 h (2,0 nm e 8,0 nm, respectivamente). De qualquer forma, quando comparados ao valor calculado para a amostra de espinélio obtida por calcinação, estes foram muito menores, indicando maior área superficial específica e menor tamanho de partículas das amostras obtidas somente por moagem. Ademais, o aumento de tamanho de cristalito pode indicar também melhor cristalização do óxido e, neste ponto, estaria coerente com o aumento de temperatura observado ao longo do tempo de moagem.



### 3.1.5.2. Microscopia eletrônica de varredura

As medidas de microscopia eletrônica de varredura foram realizadas para as amostras de espinélio obtidas por moagem mecânica para se determinar o tamanho médio de partículas e verificar suas morfologias. Na Fig. 3.8 são apresentadas as micrografias com ampliação de 5000 vezes das amostras de espinélio moídas (3 h e 4 h) sem posterior calcinação.

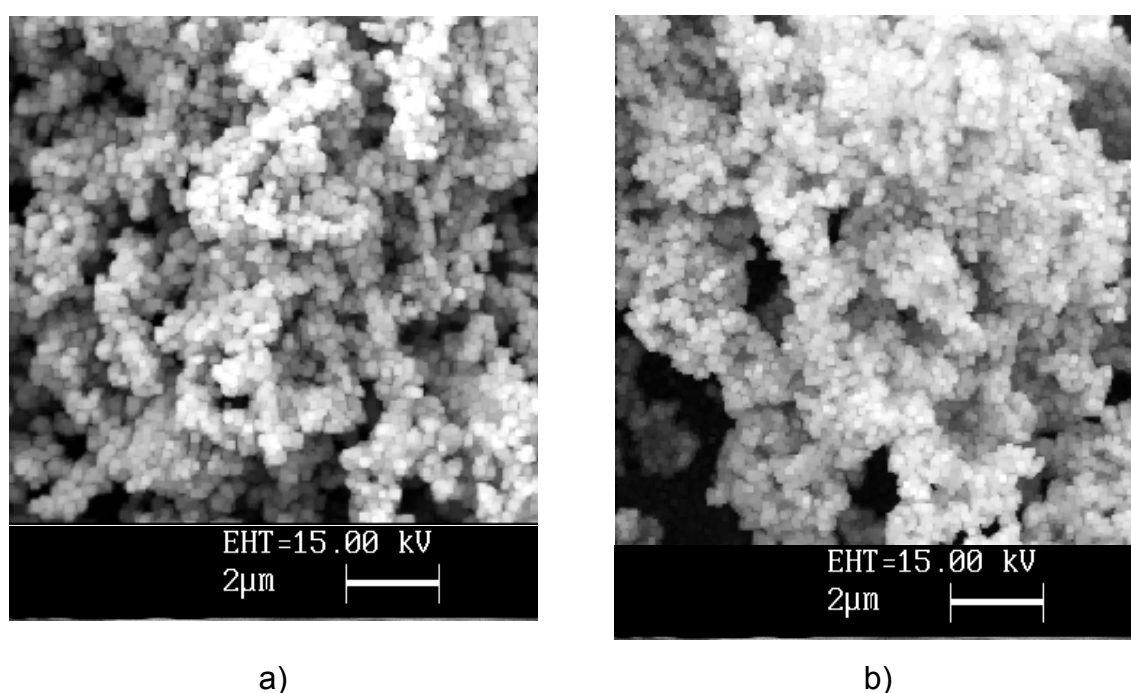


FIGURA 3.8: Micrografias obtidas por MEV para as misturas LiOH + DME moídas em moinho de bolas por: a) 3 h e b) 4 h. Ampliação de 5000 vezes.

Pelas micrografias da Fig. 3.8 verifica-se que, nos dois casos, foram encontradas partículas com formatos e tamanhos bastante uniformes, sendo a maioria das partículas menores que 200 nm. Quando comparadas entre si, não foi possível observar diferenças efetivas na distribuição percentual de tamanho de partículas, mostrando que a moagem diminui o tamanho de partículas até um limite, já atingido para ambas as amostras de espinélio. Isto demonstra que a moagem possui um papel efetivo na diminuição de tamanho de partículas, mas que novos

aglomerados são formados sem que haja mais fraturas nas partículas. As morfologias semelhantes entre as amostras obtidas por moagem concordam com os valores de tamanho de cristalito também parecidos observados anteriormente.

SOIRON *et al.* (2001) mostraram que o produto obtido após moagem mecânica dos precursores  $\text{Li}_2\text{O}$  e  $\text{MnO}_2$  consistia de aglomerados de pequenas partículas no intervalo de 200 nm a 2  $\mu\text{m}$  e que, após longos períodos de moagem, havia ligeira tendência de aumento destes aglomerados. JEONG *et al.* (2003) observaram que os tamanhos de partículas obtidos após moagem de  $\text{Li}_2\text{O}_2$  e  $\text{Mn}_2\text{O}$  por 12 h eram menores que 1  $\mu\text{m}$  e uma ordem de magnitude menor que os materiais precursores. A avaliação eletroquímica dos catodos preparados a partir das amostras de espinélio obtidas somente por moagem mecânica será mostrada mais adiante (seção 3.1.8.) juntamente com a avaliação eletroquímica dos catodos preparados a partir das amostras de espinélio obtidas por moagem mecânica com posterior calcinação, tanto a 750 °C por 4 h quanto a 500 °C ou 550 °C por 12 h ou 18 h.

### **3.1.6. Caracterização do espinélio $\text{Li}_{1,05}\text{Mn}_2\text{O}_4$ obtido por moagem com posterior calcinação a 750 °C por 4 h**

Uma das vantagens da moagem mecânica está na sua associação com posterior tratamento térmico. KOSOVA *et al.* (2001) combinaram a moagem mecânica com curtos períodos de calcinação em temperaturas moderadas para obtenção das amostras de espinélio com partículas altamente dispersas, pobre cristalinidade e forte compressão no parâmetro de célula. Observaram que estas características se alteravam pouco devido ao pequeno período de calcinação.

Assim, as amostras de espinélio obtidas por moagem (3 h e 4 h) também foram calcinadas a 750 °C por 4 h para que seus difratogramas de raios X fossem comparados àqueles das amostras obtidas somente por calcinação (750 °C por 24 h). O tempo de calcinação a 750 °C foi estabelecido de acordo com trabalho desenvolvido por SOIRON *et al.* (2001), que estabeleceu que a soma dos tempos de moagem e calcinação de uma amostra submetida a ambos os processos deveria ser menor que o tempo de calcinação de uma amostra submetida somente à calcinação.

### 3.1.6.1. Difratometria de raios X

Dado que o tempo mínimo para obtenção do espinélio estequiométrico por calcinação a 750 °C a partir da forma alotrópica  $\varepsilon$ -MnO<sub>2</sub> foi de 16 h (FERRACIN *et al.*, 2000), optou-se por 4 h de calcinação a 750 °C, resultando num tempo total de síntese de 7 h a 8 h, tempos menores que as 16 h necessárias para obtenção do espinélio somente pela calcinação. Os difratogramas de raios X das amostras de espinélio obtidas por moagem (3 h e 4 h) com posterior calcinação a 750 °C por 4 h encontram-se na Fig. 3.9 a). Para comparação, na Fig. 3.9 b) é mostrado o difratograma de raios X da amostra de espinélio obtida por calcinação a 750 °C por 24 h.

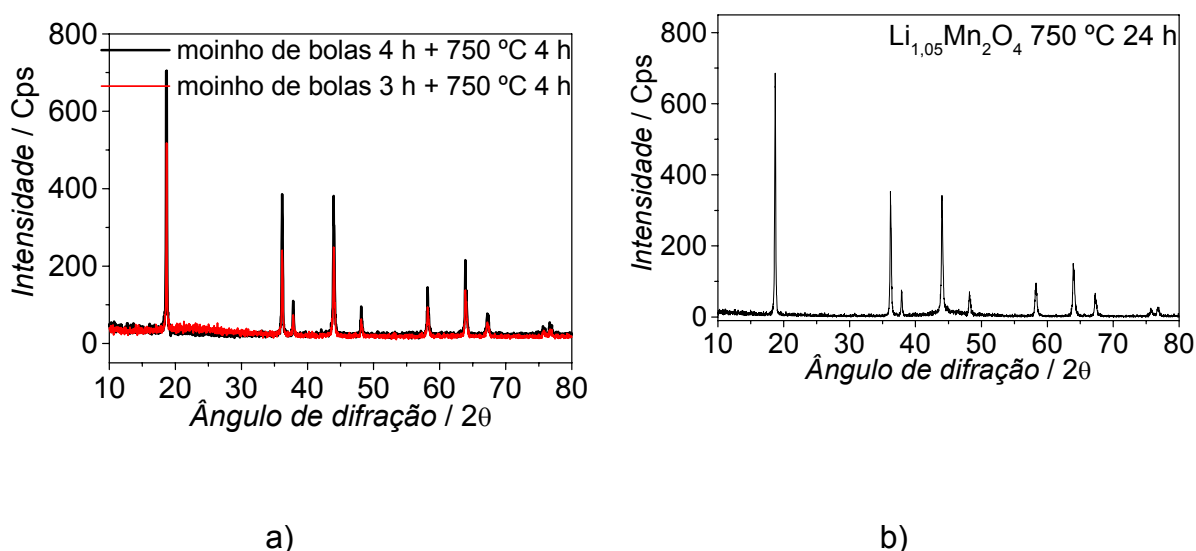


FIGURA 3.9: Difratomogramas de raios X de amostras de espinélio obtidas por: a) moagem em moinho de bolas (3 h e 4 h) com posterior calcinação a 750 °C por 4h e b) calcinação a 750 °C por 24 h.

As amostras de espinélio obtidas por moagem após serem calcinadas a 750 °C por 4 h apresentaram reflexões concordantes com as da ficha cristalográfica JCPDS 35-782, referente ao espinélio estequiométrico LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> de fase cúbica pertencente ao grupo espacial *Fd3m*. Observa-se ligeiro aumento de cristalinidade na amostra moída por 4 h, quando comparado à amostra moída por 3 h, indicando que o maior tempo de moagem facilitou o processo de cristalização. Quando comparadas à amostra de espinélio obtida por calcinação a 750 °C por 24 h

[Fig. 3.9 b)], as intensidades apresentadas pelos difratogramas de raios X das amostras obtidas por moagem com posterior calcinação foram semelhantes. A partir dos difratogramas de raios X da Fig. 3.9, calculou-se os valores de parâmetro de célula unitária, que são mostrados na Tab. 3.6.

TABELA 3.6: Valores de parâmetro de célula unitária,  $a$ , calculados a partir dos difratogramas de raios X das Fig. 3.9.

AMOSTRAS DE ESPINÉLIO	$a / \text{Å}$
$\text{Li}_{1,05}\text{Mn}_2\text{O}_4$ obtido por moinho de bolas (3 h) + calcinação a 750 °C por 4 h	8,221
$\text{Li}_{1,05}\text{Mn}_2\text{O}_4$ obtido por moinho de bolas (4 h) + calcinação a 750 °C por 4 h	8,224
$\text{Li}_{1,05}\text{Mn}_2\text{O}_4$ obtido a 750 °C por 24 h	8,229

O ligeiro aumento no valor do parâmetro de célula unitária está associado, entre outras coisas, à estrutura de espinélio com menor número de vacâncias catiônicas, que por sua vez pode ser conseguida pelo aumento na temperatura de calcinação (mantendo-se o tempo constante) ou pelo aumento no tempo de calcinação (mantendo-se a temperatura constante) como apontado por JEONG *et al.* (2003).

Deste modo, o parâmetro de célula unitária pode ser usado para avaliar a quantidade de defeitos estruturais presentes na amostra de espinélio obtida. Os valores de parâmetro de célula unitária calculados para as amostras moídas (3 h e 4 h) com posterior calcinação a 750 °C por 4 h foram próximos ao calculado para a amostra calcinada a 750 °C por 24 h, concordantes com uma estrutura estequiométrica contendo baixo número de vacâncias. O valor de parâmetro de célula unitária observado por JEONG *et al.* (2003) para o espinélio puro obtido por moagem mecânica com posterior calcinação a 700 °C por 2 h foi de 8,232 Å, mesmo valor obtido por eles para a amostra obtida por calcinação a 700 °C por 6 h. Para a amostra calcinada a 700 °C por 2 h sem prévia moagem, os autores observaram pequena quantidade de  $\text{Mn}_2\text{O}_3$ , mostrando que a moagem auxiliaria no processo de cristalização.

KOSOVA *et al.* (2000) obtiveram valores constantes de parâmetro de célula unitária (~8,22 Å) para amostras de espinélio calcinadas a 600 °C e

800 °C por 6 h após serem moídas em moinho de alto impacto (ativador AGO-2) por 10 min. Assim, a moagem utilizada no presente trabalho possibilitou a obtenção de espinélio estequiométrico em menor tempo de reação quando comparado ao tempo utilizado por estes autores. Em contrapartida, estes mesmos autores utilizaram menor tempo de moagem. Outro fator a se considerar, é a diferença entre os moinhos utilizados, já que o moinho de alto impacto permite maiores número e intensidade de choques que o moinho utilizado no presente trabalho.

### 3.1.6.2. Microscopia eletrônica de varredura

Após verificar a obtenção do espinélio estequiométrico pela associação da moagem mecânica com posterior calcinação, era necessário verificar se a calcinação realizada após a moagem mecânica alterava muito o formato e o tamanho de partículas das amostras de espinélio obtidas. Assim, foram realizadas medidas de microscopia eletrônica de varredura para as mesmas amostras moídas (3 h e 4 h), após serem calcinadas a 750 °C por 4 h (Fig. 3.10).

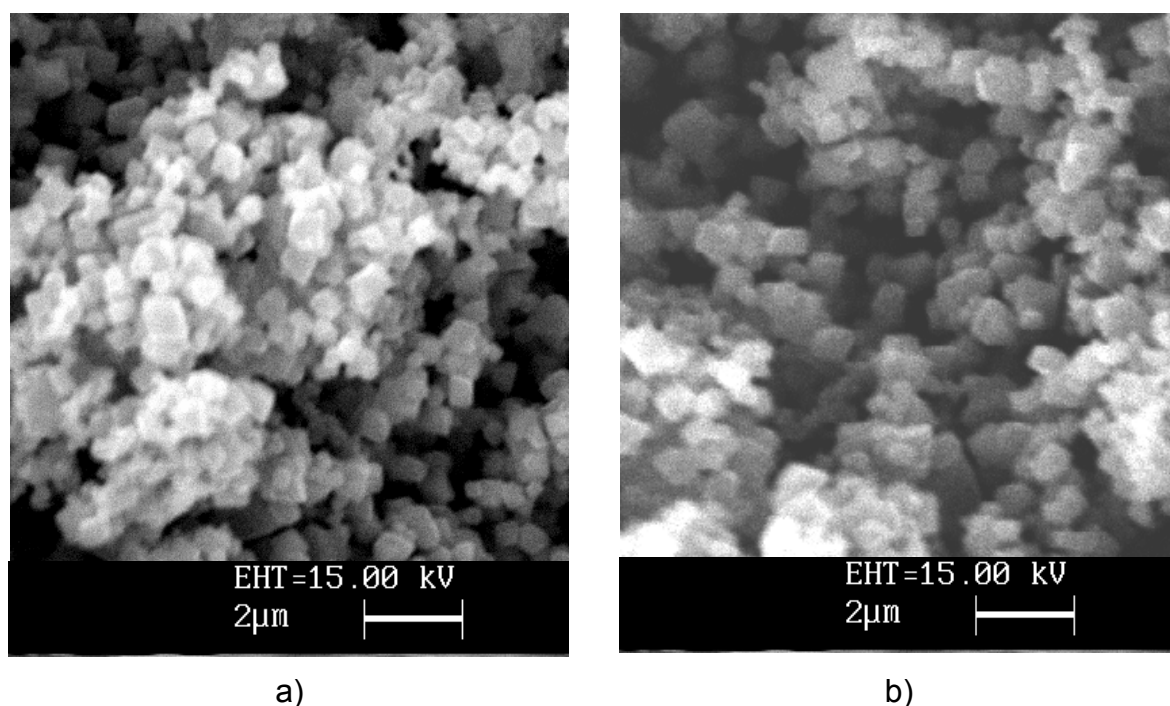


FIGURA 3.10: Micrografias obtidas por MEV para amostras das misturas LiOH + DME moídas em moinho de bolas por: a) 3 h com posterior calcinação a 750 °C por 4 h e b) 4 h com posterior calcinação a 750 °C por 4 h. Ampliação de 5000 vezes.

Comparando-se as micrografias das Fig. 3.10 a) e b), novamente não é possível perceber variações de tamanho de partículas entre elas após a calcinação das amostras a 750 °C por 4 h. Os formatos e tamanhos são uniformes e semelhantes, comprovando que o maior tempo de moagem (4 h) favorece preferencialmente o processo de cristalização do óxido sem, no entanto, diminuir substancialmente o tamanho de partículas, como verificado anteriormente.

Embora o tamanho de partículas tenha sido bastante uniforme, observa-se que houve aumento nos tamanhos de partículas das amostras das Fig. 3.10 a) e b) quando comparados àqueles das amostras das Fig. 3.8 a) e b), ou seja, das amostras de espinélio obtidas por moagem sem posterior calcinação. Para as amostras submetidas somente à moagem, o tamanho médio de partículas foi em torno de 200 nm, enquanto que para as amostras moídas e submetidas a posterior calcinação a 750 °C por 4 h foi de aproximadamente 400 nm. Assim, o processo de calcinação, ainda que por curto período de tempo, faz com que novos aglomerados de partículas sejam refeitos, mantendo-se a distribuição de tamanho de partículas uniforme. De qualquer forma, o tamanho médio de partículas das amostras moídas por 3h e 4 h e submetidas a posterior calcinação a 750 °C por 4 h foi semelhante ao tamanho médio de partículas das amostras calcinadas a 750 °C por 72 h com posterior moagem por 30 min.

### **3.1.7. Caracterização do espinélio $\text{Li}_{1,05}\text{Mn}_2\text{O}_4$ obtido por moagem com posterior calcinação a 500 °C ou 550 °C por 12 h ou 18 h**

A necessidade de se trabalhar em temperaturas mais baixas (tipicamente  $\leq 500$  °C) apresenta uma série de prejuízos quando se deseja a obtenção de fases únicas que necessitem interdifusão de cátions na rede cristalina dos óxidos, como é o caso do espinélio  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ , uma vez que a cinética das reações no estado sólido é lenta.

A temperatura limite de 500 °C está relacionada com o limite de estabilidade termodinâmica das fases que contenham íons  $\text{Mn}^{4+}$ ; esse limite é de 515 °C a pressão de oxigênio de 1 atmosfera para  $\gamma\text{-MnO}_2$ . Aumentando-se o tempo ou a temperatura de síntese da reação em estado sólido, obtém-se um aumento da formação de bisbyite- $\text{Mn}_2\text{O}_3$  como impureza (inativa eletroquimicamente). Nesse

caso, outro produto indesejável pela inatividade eletroquímica, que podem estar presente após a síntese é o  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$  (LECRAS *et al.*, 1996).

A moagem mecânica auxiliaria na obtenção da fase espinélio pura em temperaturas mais baixas que as conseguidas somente pela calcinação. A associação da moagem mecânica com posterior calcinação em tempos e temperaturas convenientes permite total reação em estado sólido, pequeno tamanho de partículas e elevada área superficial específica.

Por este motivo, investigaram-se diferentes temperaturas (500 °C, 550 °C e 600 °C) e tempos (12 h ou 18 h) de calcinação das amostras de espinélio obtidas por moagem mecânica (3 h e 4 h).

### 3.1.7.1. Difratometria de raios X

Inicialmente, misturas dos precursores DME e LiOH foram calcinadas em distintas temperaturas e tempos sem prévia moagem mecânica. Na Fig. 3.11 é mostrado o difratograma de raios X da mistura entre os precursores calcinada a 500 °C por 12 h sem prévia moagem.

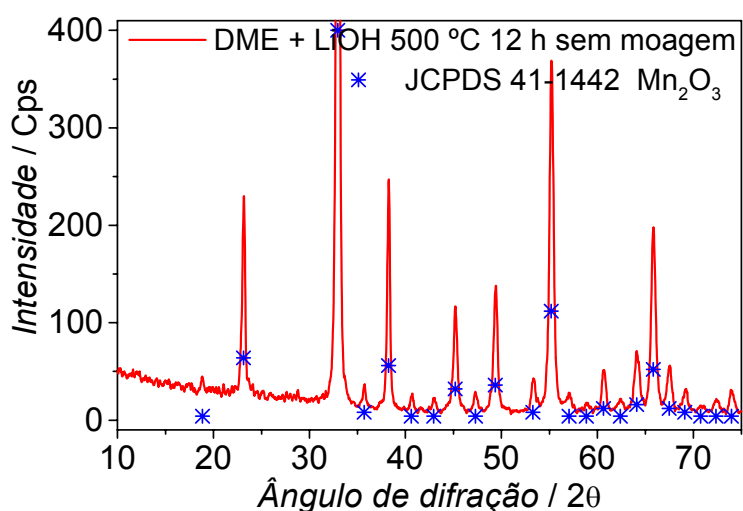


FIGURA 3.11: Difratograma de raios X de uma mistura de DME + LiOH calcinada a 500 °C por 12 h sem moagem prévia.

No difratograma de raios X da Fig. 3.11 verifica-se que a única forma alotrópica obtida foi a bisbyite- $\text{Mn}_2\text{O}_3$  de estrutura cúbica concordante com a ficha cristalográfica JCPDS 41-1442. Esta forma alotrópica também foi observada

aumentando-se o tempo e a temperatura de calcinação até 600 °C por 18 h (não mostrado aqui). Embora esta forma alotrópica também possua estrutura cúbica como a do espinélio, é eletroquimicamente inativa para inserção de íons lítio. Até 600 °C não foi verificada a presença da fase espinélio em nenhum difratograma de raios X das amostras calcinadas, mesmo para tempos maiores de calcinação. Evidentemente, tal fase deva existir, porém como a cinética da reação 3.1:



é extremamente lenta, a quantidade obtida não pôde ser detectada por difratometria de raios X.

O espinélio obtido por reação em estado sólido, a partir de carbonato, hidróxido ou nitrato de lítio e um dos óxidos de manganês ( $\text{Mn}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MnO}_2$ ,  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  ou  $\text{MnCO}_3$ ) ou  $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$  ocorre consideravelmente somente em temperaturas entre 700 °C e 900 °C por 24 h a 72 h (LECRAS *et al.*, 1996).

Nas Fig. 3.12 a) - d) são mostrados os difratogramas de raios X das amostras de espinélio obtidas por moagem mecânica (3 h e 4 h) com posterior calcinação em distintas temperaturas (500 °C e 550 °C) variando-se os tempos de calcinação (12 h ou 18 h para cada temperatura estudada).

Os difratogramas de raios X mostrados na Fig. 3.12 apresentam as reflexões características da estrutura espinélio da ficha cristalográfica JCPDS 35-782, sem a presença de outras fases como  $\text{Mn}_2\text{O}_3$ . Nos difratogramas de raios X das Fig. 3.12 a) e b) verificam-se um aumento na intensidade das reflexões com aumento nos tempos de moagem (de 3 h para 4 h), indicando melhor cristalização das amostras submetidas à calcinação após moagem por 4 h, como já havia sido verificado para as amostras calcinadas a 750 °C por 4 h. Por sinal, as intensidades e os formatos das reflexões apresentadas por estas amostras calcinadas a 500 °C foram menores e menos estreitas que as reflexões dos difratogramas das amostras calcinadas a 750 °C por 4 h, sugerindo menores tamanhos de cristalito destas amostras. Tanto para as amostras calcinadas a 500 °C por 12 h quanto para as calcinadas a 500 °C por 18 h, o comportamento observado nos difratogramas de raios X foi muito similar.



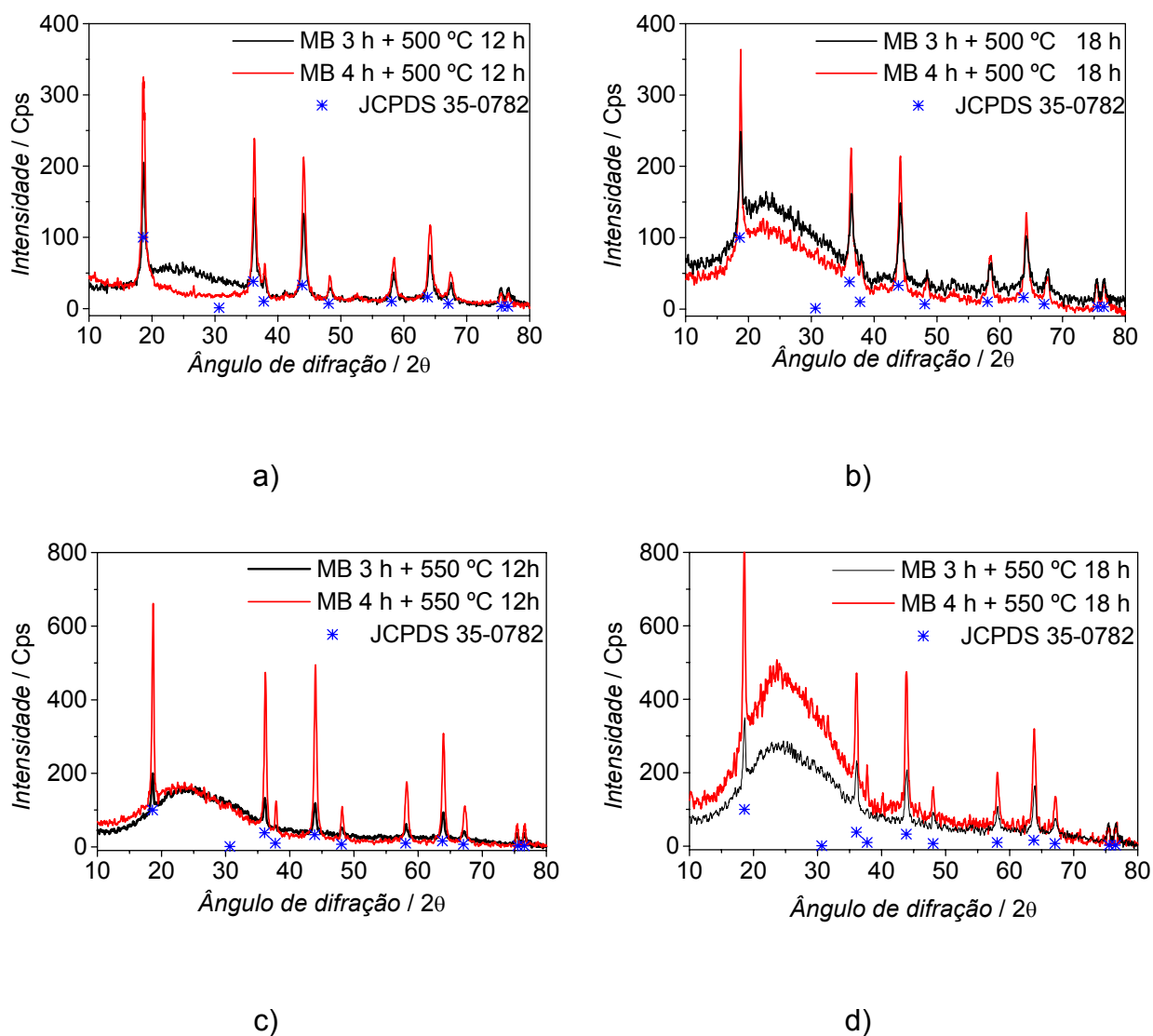


FIGURA 3.12: Difratoogramas de raios X de misturas LiOH + DME moídas em moinho de bolas por 3 h e 4 h e calcinadas a: a) 500 °C por 12 h; b) 500 °C por 18 h; c) 550 °C por 12 h; e d) 550 °C por 18 h.

Nas Fig. 3.12 c) e d) os mesmos comportamentos foram observados quanto ao efeito da moagem prévia, mas a diferença de cristalinidade torna-se ainda mais acentuada para as amostras submetidas à calcinação a 550 °C por 12 h ou 18 h. Verifica-se que na calcinação a 500 °C, o efeito de cristalização das amostras é mais pronunciado que para as amostras moídas por 4 h antes da calcinação, ou seja, nesta amostra há maior variação de intensidade da reflexão principal quando se aumenta o tempo de calcinação de 12 h para 18 h. A razão entre a intensidade

da reflexão principal (111) e a das demais reflexões aumenta para as amostras calcinadas por 18 h, indicando melhor distribuição dos cátions nos sítios tetraédricos e octaédricos. Este aumento da citada razão torna-se mais evidente para as amostras moídas por 4 h, tanto as calcinadas a 500 °C quanto as calcinadas a 550 °C. Por exemplo, nos espinélios inversos ou mistos há aumento gradativo da reflexão em  $2\theta = 31$  graus, referente ao índice de Miller (220) e diminuição gradativa da reflexão em  $2\theta = 19$  graus, referente ao índice de Miller (111).

Nos difratogramas de raios X de um espinélio estequiométrico, a intensidade relativa do pico (220) é menor que 5% e nos difratogramas de raios X apresentados aqui, esta reflexão é encoberta pela banda observada entre 35 e 20 graus, que aparece devido à pequena quantidade de amostra colocada nos ensaios de difratometria de raios X. Esta melhor distribuição dos cátions na rede cristalina também foi observada para amostras calcinadas a 550 °C. Desta maneira, o tempo de calcinação de 12 h para ser suficiente para a cristalização das amostras, porém o tempo de 18 h é necessário para evitar mistura catiônica.

Quando é comparado o efeito da temperatura de calcinação nos difratogramas de raios X, verifica-se grande aumento de cristalinidade nas amostras calcinadas a 550 °C em relação às amostras calcinadas a 500 °C. Na temperatura maior, as reflexões encontram-se muito bem definidas e intensas, indicando possivelmente aumento de tamanho de partículas, mas também aumento de cristalização dos óxidos.

A temperatura de calcinação parece ter maior efeito sobre a distribuição catiônica na rede cristalina para as amostras moídas por 3h, mas maior efeito sobre a cristalização para as amostras moídas por 4 h. As cristalinidades obtidas para as amostras calcinadas a 550 °C, em ambos os tempos de calcinação, foram semelhantes àquelas obtidas para as amostras calcinadas a 750 °C por 4 h. A fase espinélio obtida em menores temperaturas é, geralmente, deficiente em cátions (possui vacâncias catiônicas), havendo menor quantidade de íons lítio inseridos na matriz do óxido. Com aumento da temperatura de calcinação, há uma mudança estrutural no diagrama LiMnO em direção ao espinélio estequiométrico.

A moagem mecânica acelera esta tendência de obtenção mais rápida do espinélio LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> estequiométrico, com a vantagem de se controlar melhor a distribuição de tamanho de partículas, possibilitando a obtenção da fase pura e

estequiométrica em condições mais brandas. Também foram obtidas amostras de espinélio por moagem mecânica (3 h e 4 h) com posterior calcinação a 500 °C, 550 °C e 600 °C por 8 h.

No entanto, até a elaboração desta tese, estas amostras não haviam sido caracterizadas. Posteriormente, serão calculados os valores de parâmetro de célula unitária para melhor análise do número de vacâncias catiônicas presentes e da razão Li/Mn na estrutura cristalina dos óxidos obtidos e determinados os valores de valência média do manganês nos óxidos de espinélio obtidos.

### **3.1.8. Avaliação eletroquímica de catodos preparados a partir de diferentes amostras de espinélio obtidas por moagem mecânica (com ou sem posterior calcinação)**

Os testes eletroquímicos foram realizados para catodos preparados a partir de amostras de espinélio que apresentaram uma única fase cristalográfica nos difratogramas de raios X (moídas por 3 h e 4 h), sendo divididos em dois grupos como seguem:

— catodos preparados a partir de amostras de espinélio obtidas por moagem mecânica (3 h e 4 h) sem posterior calcinação e com posterior calcinação a 750 °C por 4 h; e

— catodos preparados a partir de amostras de espinélio obtidas por moagem mecânica (3 h e 4 h) com posterior calcinação a 500 °C ou 550 °C (12 h ou 18 h).

Para todas as amostras aqui obtidas, foram realizadas voltametrias cíclicas em ambas as regiões de inserção (3 V e 4 V), antes e após os testes de carga e descarga, a fim de verificar a estabilidade de inserção de íons lítio sobre os sítios mais profundos na rede cristalina (região de 3 V). Estes resultados encontram-se no ANEXO 2.

### 3.1.8.1. Catodos preparados a partir de espinélio obtido somente por moagem e por moagem com posterior calcinação a 750 °C por 4 h

Foram realizados 20 ciclos consecutivos de carga e descarga nos catodos preparados a partir de amostras de espinélio moídas, calcinadas posteriormente ou não, estabelecendo-se o potencial de 3,85 V vs. Li/Li<sup>+</sup> para o cálculo das capacidades específicas de descarga. A Fig. 3.13 ilustra as curvas de descarga dos catodos das amostras de espinélio obtidas por moagem mecânica por 4 h, com e sem posterior calcinação, idênticos aos perfis observados para os catodos das amostras obtidas por moagem mecânica por 3 h.

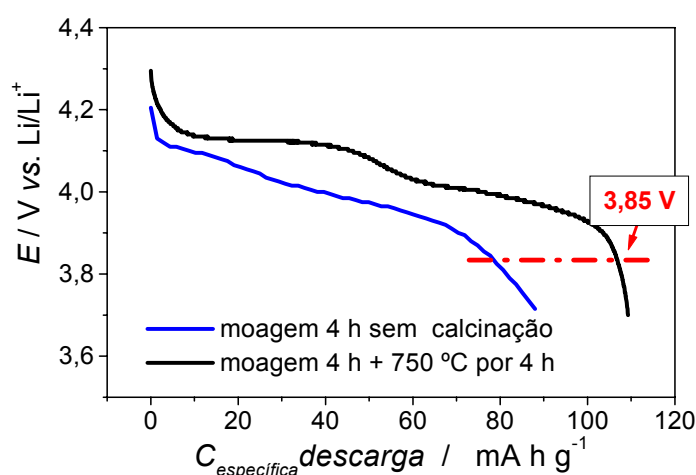


FIGURA 3.13: Curvas de descarga dos catodos preparados a partir de amostras de espinélio LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> obtidas por moagem mecânica por 4 h (com ou sem posterior calcinação) em LiClO<sub>4</sub> 1 mol L<sup>-1</sup> dissolvido numa mistura de EC e DMC na proporção 2:1 (V/V); utilizando-se  $I_c = 40 \mu\text{A}$  (C/2) e  $I_d = 80 \mu\text{A}$  (C/1).  $A \cong 0,3 \text{ cm}^2$ .

As curvas de descarga de todos os catodos preparados a partir das amostras de espinélio obtidas por moagem mecânica (sem e com posterior calcinação) foram características de óxidos do tipo espinélio, apresentando dois patamares de potenciais referentes à inserção de íons lítio em dois estágios. Não foi observada nenhuma histerese entre os potenciais de carga e de descarga para uma dada quantidade de íons lítio inseridos ou extraídos da estrutura do espinélio. Como esperado, os patamares são mais definidos para as amostras submetidas a posterior calcinação, o que é característico de ordenamento estrutural.

Os perfis da curva de descarga das amostras de espinélio obtidas somente por moagem mecânica apresentam os patamares menos definidos com uma inclinação descendente ao final do processo de descarga, já que o processo de moagem gera várias energias de interface, resultando numa distribuição de potenciais.

Na Fig. 3.14 são ilustrados os valores de capacidade específica de descarga calculados a partir de curvas de descarga em função do número de ciclos de carga e descarga para catodos preparados a partir de amostras de espinélio obtidas em diferentes condições experimentais.

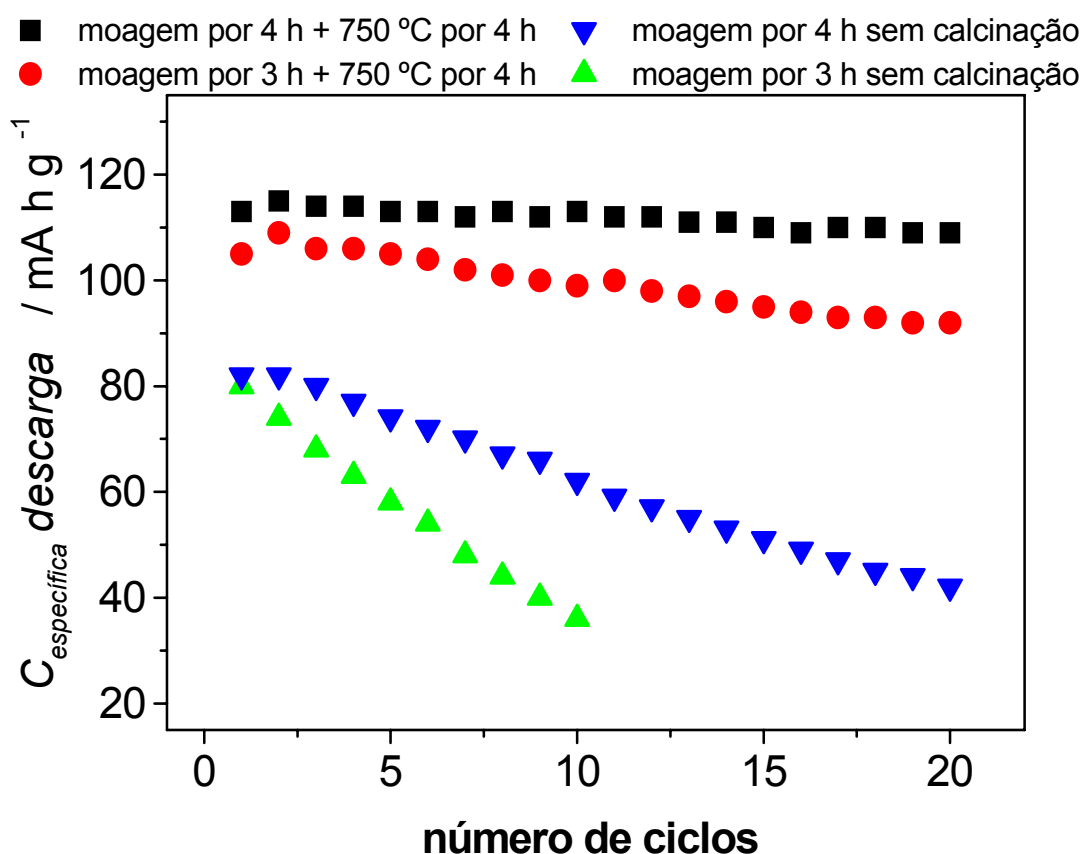


FIGURA 3.14: Capacidades específicas em função do número de ciclos para catodos preparados a partir de amostras de espinélio  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  obtidas por moagem mecânica (3 h e 4 h) sem e com posterior calcinação a 750 °C por 4 h em  $\text{LiClO}_4$  1 mol  $\text{L}^{-1}$  dissolvido numa mistura de EC e DMC na proporção 2:1 (V/V);  $I_c = 40 \mu\text{A}$  (C/2) e  $I_d = 80 \mu\text{A}$  (C/1);  $A \cong 0,3 \text{ cm}^2$ .

Os catodos preparados a partir de amostras de espinélio  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  obtidas somente por moagem (3 h e 4 h) apresentaram valores próximos de capacidade específica inicial de descarga (em torno de  $80 \text{ mA h g}^{-1}$ ), indicando mesma capacidade inicial de intercalação em ambas as estruturas.

No entanto, a estrutura da amostra de espinélio obtida por 4 h de moagem permitiu a obtenção de um catodo com menor queda de capacidade específica após 20 ciclos consecutivos. Já a estrutura da amostra de espinélio obtida por 3 h de moagem não foi capaz de manter o valor de capacidade específica do catodo nem mesmo durante os primeiros 10 ciclos de carga e descarga, razão pela qual foram realizados somente estes 10 ciclos. Isto ocorreu provavelmente pela perda de estrutura do espinélio, concordando com a menor cristalinidade apresentada por esta amostra de espinélio.

Apesar dos processos de moagem por 3 h e 4 h terem fornecidos valores de tamanho de partículas, capacidade de inserção inicial e estruturas cristalográficas muito parecidas, parece que o tempo de moagem de 4 h é o tempo mínimo para obtenção de uma amostra de espinélio com capacidade específica reversível estável, ou seja, com melhor manutenção de capacidade específica ao longo de ciclagens.

Os catodos preparados a partir de amostras de espinélio obtidas por moagem (3 h e 4 h) com posterior calcinação a  $750 \text{ }^\circ\text{C}$  por 4 h apresentaram queda nos valores de capacidade específica de 10% e 4%, respectivamente durante os primeiros 20 ciclos de carga e descarga. A amostra de espinélio obtida por moagem mecânica em moinho de bolas por 4 h com posterior calcinação a  $750 \text{ }^\circ\text{C}$  por 4 h apresentou uma única fase cristalográfica, livre de impurezas e altamente cristalina.

O tamanho médio de partículas resultou menor que 400 nm com distribuição de tamanho de partículas bastante uniforme. O catodo preparado a partir desta amostra de espinélio apresentou um valor de capacidade específica em torno de  $109 \text{ mA h g}^{-1}$  (após 20 ciclos consecutivos), muito parecido ao valor obtido anteriormente em nosso grupo (FERRACIN *et al.*, 2000) para um catodo preparado a partir de uma amostra de espinélio obtida somente por reação em estado sólido a  $750 \text{ }^\circ\text{C}$  por 24 h. Isto comprova a eficiência do processo de moagem mecânica para obtenção de amostras de espinélio  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  em menores tempos de calcinação.

### 3.1.8.2. Catodos preparados a partir de espinélio obtido por moagem com posterior calcinação a 500 °C ou 550 °C por 12 h ou 18 h

Os efeitos do tempo e da temperatura de calcinação estão diretamente relacionados ao tamanho de partículas e à área superficial específica, o que pode influenciar no desempenho de catodos. Se a reação em estado sólido não é completa, mesmo que tenha sido detectada uma única fase cristalográfica nos difratogramas de raios X, pode haver no interior do grão uma parte inativa eletroquimicamente. Por outro lado, se o tempo de calcinação for demasiado, podem ocorrer maior sinterização e fechamento dos poros, dificultando a difusão dos íons e a transferência de carga no interior dos óxidos.

Portanto, o tempo e a temperatura de calcinação realizada após moagem mecânica foram variados, a fim de se descobrir o limite mínimo necessário para obtenção de amostras de espinélio cujos catodos apresentem elevados valores de capacidade específica de descarga e manutenção desses valores durante ciclagens.

Há na literatura alguns trabalhos demonstrando que a moagem mecânica é um método eficiente de obtenção de espinélios  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  (KOSOVA *et al.*, 1999, 2000 e 2001; SOIRON *et al.*, 2001). Nestes trabalhos foram variados o tempo de moagem ou a temperatura de calcinação, porém os autores não apresentam resultados de testes de carga e descarga de catodos preparados a partir destas amostras de espinélio. SOIRON *et al.* (2001) obtiveram valores de capacidade específica em torno de  $110 \text{ mA h g}^{-1}$  para catodos preparados a partir de amostras de espinélio obtidas por moagem mecânica por 4 h, porém os autores mostram apenas os primeiros testes de carga e descarga. JEONG *et al.* (2003) obtiveram valores de capacidade específica em torno de  $115 \text{ mA h g}^{-1}$  para catodos preparados a partir de amostras de espinélio obtidas por moagem mecânica (precursores  $\text{Li}_2\text{O}$  e  $\text{Mn}_2\text{O}_3$ ) por 4 h com posterior calcinação a  $700 \text{ °C}$  por 2 h. Embora os resultados tenham sido excelentes, o que chamou atenção foi o fato destes autores terem testado uma amostra de espinélio comercial da marca Aldrich, tendo obtido um valor de capacidade específica inicial de  $120 \text{ mA h g}^{-1}$  e um valor de apenas  $80 \text{ mA h g}^{-1}$  para o 30º ciclo.

Os valores de capacidade específica de descarga (calculados a partir de curvas de descarga) em função do número de ciclos para os catodos preparados a partir de amostras de espinélio obtidas por moagem mecânica (3 h e 4 h) com posterior calcinação a 500 °C (12 h ou 18 h) podem ser vistos na Fig. 3.15.

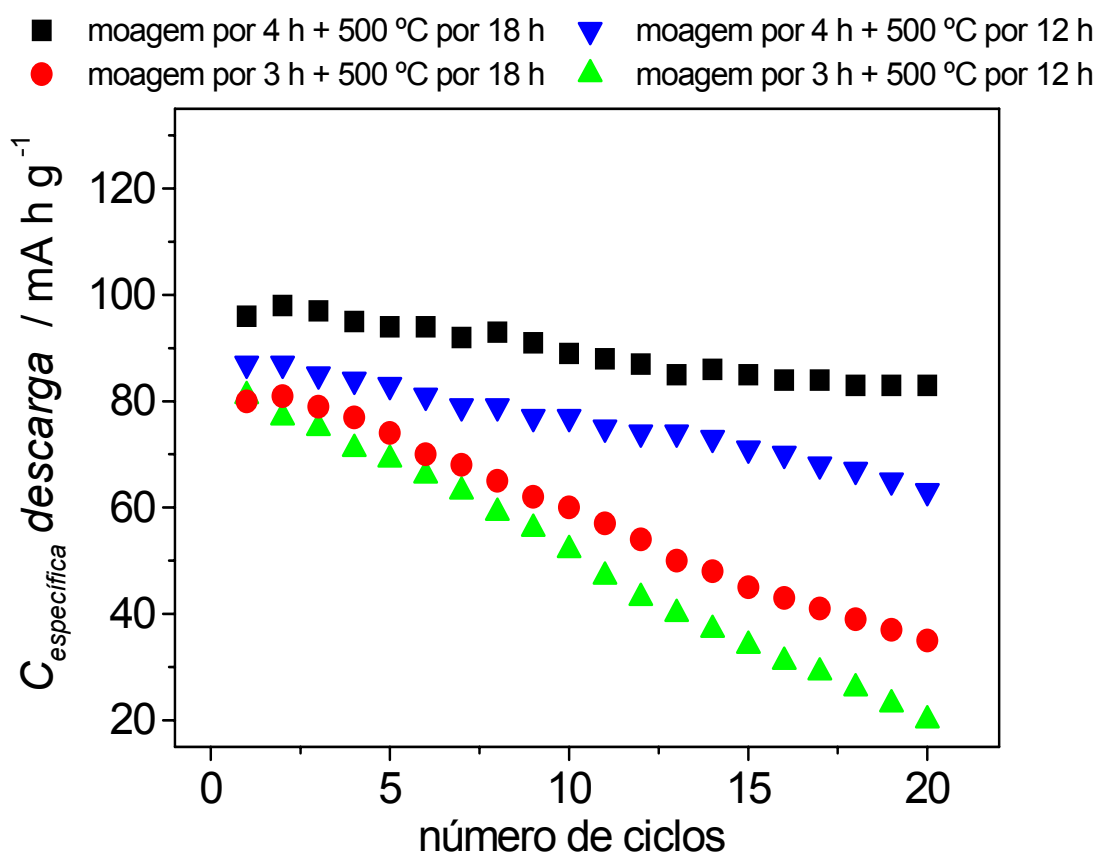


FIGURA 3.15: Capacidades específicas em função do número de ciclos para catodos preparados a partir de amostras de espinélio  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  obtidas por moagem mecânica (3 h e 4 h) com posterior calcinação a 500 °C por 12 h ou 18 h em  $\text{LiClO}_4$  1 mol  $\text{L}^{-1}$  dissolvido numa mistura de EC e DMC na proporção 2:1 (V/V);  $I_c = 40 \mu\text{A}$  (C/2) e  $I_d = 80 \mu\text{A}$  (C/1);  $A \cong 0,3 \text{ cm}^2$ .

Embora as curvas de descarga dos catodos preparados a partir de amostras de espinélio obtidas por moagem mecânica com posterior calcinação a 550 °C não sejam apresentadas, apresentaram os dois patamares característicos na região de 4 V vs.  $\text{Li/Li}^+$ , correspondentes aos processos de extração de íons lítio da estrutura do espinélio. O mesmo não ocorreu para as curvas de descarga dos



catodos preparados a partir de amostras de espinélio obtidas por moagem mecânica com posterior calcinação a 500 °C, nas quais foi verificada pouca distinção entre os patamares da região de 4 V.

Os valores de capacidade específica inicial de descarga resultaram entre 80 mA h g<sup>-1</sup> e 100 mA h g<sup>-1</sup>, com eficiência coulômbica ( $C_{\text{descarga}}/C_{\text{carga}}$ ) acima de 98% para todos os catodos preparados a partir das distintas amostras de espinélio da Fig. 3.15.

Foi verificado um aumento progressivo nos valores de capacidade específica inicial com o aumento do tempo de moagem e de calcinação. O aumento no tempo de moagem parece compensar a diminuição no tempo de calcinação, já que o catodo preparado a partir da amostra de espinélio moída por 4 h com posterior calcinação a 500 °C por 12 h apresentou o mesmo valor de capacidade específica inicial que o catodo preparado a partir da amostra de espinélio moída por 3 h com posterior calcinação a 500 °C por 18 h, com menor queda de capacidade específica durante ciclagens.

Estes valores de capacidade específica máximos mostram que tanto a moagem mecânica prévia quanto o tempo de calcinação das amostras de espinélio foram eficientes para obtenção da fase espinélio pura, sem fases intermediárias, mas não para compensar a baixa temperatura de calcinação utilizada na obtenção destes óxidos, exceto para o catodo preparado a partir da amostra de espinélio moída por 4 h com posterior calcinação a 500 °C por 18 h, que apresentou um valor de capacidade específica de descarga próximo de 85 mA h g<sup>-1</sup> ao final de 20 ciclos.

JEONG *et al.* (2003) conseguiram excelente manutenção dos valores de capacidade específica de descarga (em torno de 80 mA h g<sup>-1</sup>) para catodos preparados a partir de amostras de espinélio obtidas por moagem mecânica por 4 h com posterior calcinação a 500 °C por 4 h a partir dos precursores Li<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Talvez a utilização do precursor Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, fase intermediária na obtenção do espinélio LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, acelere a interdifusão do lítio na estrutura do óxido e, conseqüentemente, leve à obtenção do espinélio num tempo menor. Os autores mencionam que utilizaram tais precursores para que a obtenção do espinélio fosse por uma reação direta. Ademais, estes autores utilizaram correntes menores que a utilizada no presente trabalho (C/5 contra C/2 para o processo de carga dos catodos).

Na Fig. 3.16 são mostrados os valores de capacidade específica de descarga (calculados a partir de curvas de descarga) em função do número de ciclos para os catodos preparados a partir de amostras de espinélio obtidas por moagem mecânica (3 h e 4 h) com posterior calcinação a 550 °C (12 h ou 18 h).

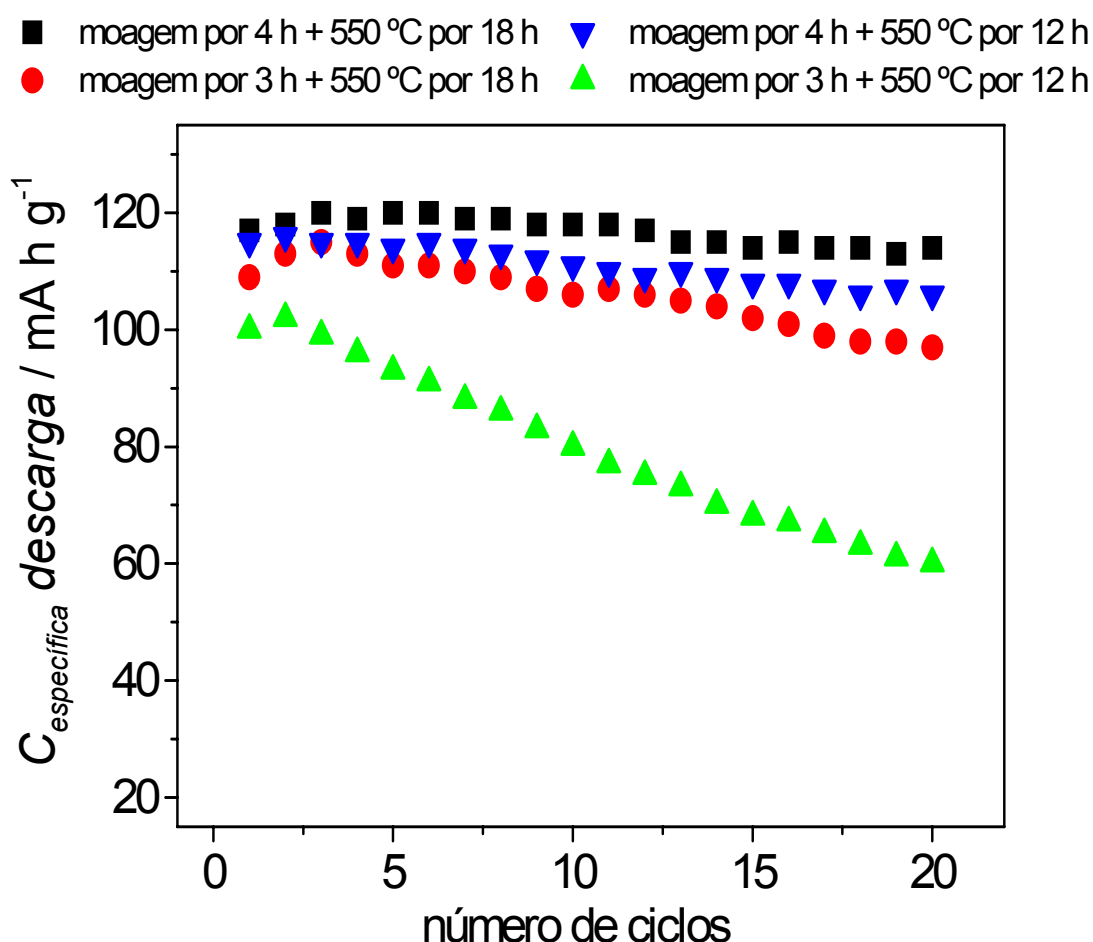


FIGURA 3.16: Capacidades específicas em função do número de ciclos para catodos preparados a partir de amostras de espinélio  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  obtidas por moagem mecânica (3 h e 4 h) com posterior calcinação a 550 °C por 12 h ou 18 h em  $\text{LiClO}_4$  1 mol  $\text{L}^{-1}$  dissolvido numa mistura de EC e DMC na proporção 2:1 (V/V);  $I_c = 40 \mu\text{A}$  (C/2) e  $I_d = 80 \mu\text{A}$  (C/1);  $A \cong 0,3 \text{ cm}^2$ .

Observa-se aumento considerável nos valores de capacidade específica inicial de descarga para catodos preparados a partir de amostras de espinélio calcinadas a 550 °C quando comparados aos obtidos para catodos preparados a partir de amostras de espinélio calcinadas a 500 °C, para ambos os tempos de moagem e calcinação.

Estes valores foram idênticos aos observados para o catodo preparado a partir da amostra de espinélio obtida por calcinação a 750 °C por 24 h com posterior moagem por 30 min. Exceto para o catodo preparado a partir da amostra de espinélio obtida por moagem por 3 h com posterior calcinação a 550 °C por 12 h, os valores de capacidade específica de descarga mantiveram-se acima de 97 mA h g<sup>-1</sup> após 20 ciclos consecutivos de carga e descarga.

O catodo preparado a partir da amostra de espinélio obtida por moagem por 4 h com posterior calcinação a 550 °C por 18 h apresentou excelente capacidade específica ao final dos testes iniciais (~ 114 mA h g<sup>-1</sup>), valor semelhante ao do catodo preparado a partir da amostra de espinélio obtida por moagem mecânica por 4 h com posterior calcinação a 750 °C por 4 h.

Até o presente momento verificou-se a viabilidade de utilização da moagem mecânica, associada ou não, com posterior calcinação, como rota de obtenção do espinélio estequiométrico. Nestes casos, foram conseguidos espinélios estequiométricos em temperaturas ou tempos menores que os conseguidos somente pela calcinação dos precursores. Ademais, têm-se a vantagem de melhor controle na distribuição de tamanho de partículas dos óxidos obtidos.

### 3.1.9. Conclusões parciais

A moagem levou a obtenção do espinélio  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  com estrutura cristalina altamente desordenada, partículas nanométricas e elevado grau de defeitos estruturais. Esta estrutura cristalina manteve-se inalterada até 4 h de moagem, quando se iniciou o processo de amorfização da amostra. Quando a moagem foi associada à posterior calcinação a  $750\text{ }^\circ\text{C}$  por 4 h, obteve-se uma única fase cristalográfica, livre de impurezas, altamente cristalina e com distribuição uniforme no tamanho de partículas, cujo parâmetro de célula unitária foi similar ao obtido somente por calcinação a  $750\text{ }^\circ\text{C}$  por 24 h. Para as amostras submetidas somente à moagem, o tamanho médio de partículas foi de aproximadamente 200 nm, enquanto para as amostras moídas e submetidas a posterior calcinação a  $750\text{ }^\circ\text{C}$  por 4 h, foi de aproximadamente 400 nm. O catodo preparado a partir da amostra de espinélio obtida por moagem por 4 h com posterior calcinação a  $750\text{ }^\circ\text{C}$  por 4 h apresentou capacidade específica de descarga em torno de  $109\text{ mA h g}^{-1}$ , após 20 ciclos consecutivos de carga e descarga realizados a uma alta taxa de corrente ( $\sim\text{C}/1$ ). O catodo preparado a partir da amostra de espinélio obtida somente por moagem (por 4 h) apresentou capacidade específica de descarga em torno de  $45\text{ mA h g}^{-1}$ , após 20 ciclos consecutivos realizados nas mesmas taxas de correntes.

A moagem mecânica acelera termodinamicamente a obtenção da estrutura espinélio, com a vantagem de se controlar melhor a distribuição de tamanho de partículas, possibilitando a obtenção da fase pura e estequiométrica em condições mais brandas que as conseguidas somente por calcinação. Foi possível a obtenção da fase espinélio pura já em  $500\text{ }^\circ\text{C}$ , verificando-se aumento na cristalinidade da amostra para tempos e temperaturas superiores. O catodo preparado a partir da amostra de espinélio obtida por moagem mecânica por 4 h com posterior calcinação a  $550\text{ }^\circ\text{C}$  por 18 h apresentou excelente manutenção de capacidade específica ao final dos testes iniciais, com um valor em torno de  $114\text{ mA h g}^{-1}$ , semelhante ao valor apresentado para o catodo preparado a partir da amostra de espinélio obtida por moagem mecânica por 4 h com posterior calcinação a  $750\text{ }^\circ\text{C}$  por 4 h.

### 3.1.10. Caracterização dos espinélios $\text{Li}_{1,05}\text{M}_y\text{Mn}_{2-y}\text{O}_{4-z}\text{N}_z$ ( $y = 0,02$ ; $\text{M} = \text{Ga}^{3+}, \text{Al}^{3+}, \text{Co}^{3+}$ / $z = 0,02$ ; $\text{N} = \text{F}^-, \text{S}^{2-}$ )

Após obtenção a 750 °C por 72 h, todas as amostras de espinélio dopadas foram moídas em moinho de bolas por 30 min para controle do tamanho de partículas. Porém, antes da moagem, foram caracterizadas por difratometria de raios X para identificação de fases e obtenção dos parâmetros de célula unitária.

#### 3.1.10.1. Difratometria de raios X

A Fig. 3.17 ilustra difratogramas de raios X típicos obtidos para amostras de espinélios dopadas  $\text{Li}_{1,05}\text{M}_y\text{Mn}_{2-y}\text{O}_{4-z}\text{N}_z$  ( $y = 0,02$ ;  $\text{M} = \text{Ga}^{3+}, \text{Al}^{3+}, \text{Co}^{3+}$  /  $z = 0,02$ ;  $\text{N} = \text{F}^-, \text{S}^{2-}$ ). Estes e os demais difratogramas de raios X obtidos para amostras de espinélio dopadas (ANEXO 1) foram concordantes com os da ficha cristalográfica JCPDS 35-782, referente ao espinélio estequiométrico  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ , de fase cúbica pertencente ao grupo espacial  $Fd3m$ ; nenhuma outra fase  $\text{LiMnO}$  ou impurezas foram detectadas. Nestes difratogramas de raios X, verifica-se tendência decrescente na cristalinidade das amostras de espinélio dopadas somente com cátion em relação às amostras dopadas com cátion e  $\text{S}^{2-}$  e destas em relação às amostras dopadas com cátion e  $\text{F}^-$ . A posição e o intervalo do FWHM (“Full Width – Half Maximun”, isto é, o intervalo de valores do ângulo de difração  $2\theta$  fornecido para que a área da reflexão preenchida por este intervalo fornecido seja de 90%) da reflexão do plano (400) são fortes indicativos do grau de cristalinidade da amostra de espinélio (LEE *et al.*, 2001; MANEV *et al.*, 1998). Estes autores observaram quantidade máxima de inserção de íons lítio na estrutura do espinélio quando o ângulo de difração  $2\theta$  correspondente à reflexão deste plano foi 43,95° e o intervalo do FWHM de 0,2. Para valores maiores, os autores verificaram diminuição na capacidade de inserção de íons lítio nas estruturas das amostras de espinélio obtidas. Ainda no trabalho de LEE *et al.* (2001), os autores apontaram que a razão entre as reflexões dos planos (311)/(400) com valores entre 0,96 e 1,1 seria outro forte indicativo de óxidos de espinélio que apresentam bons valores de capacidade inicial e manutenção de capacidade durante ciclagens.

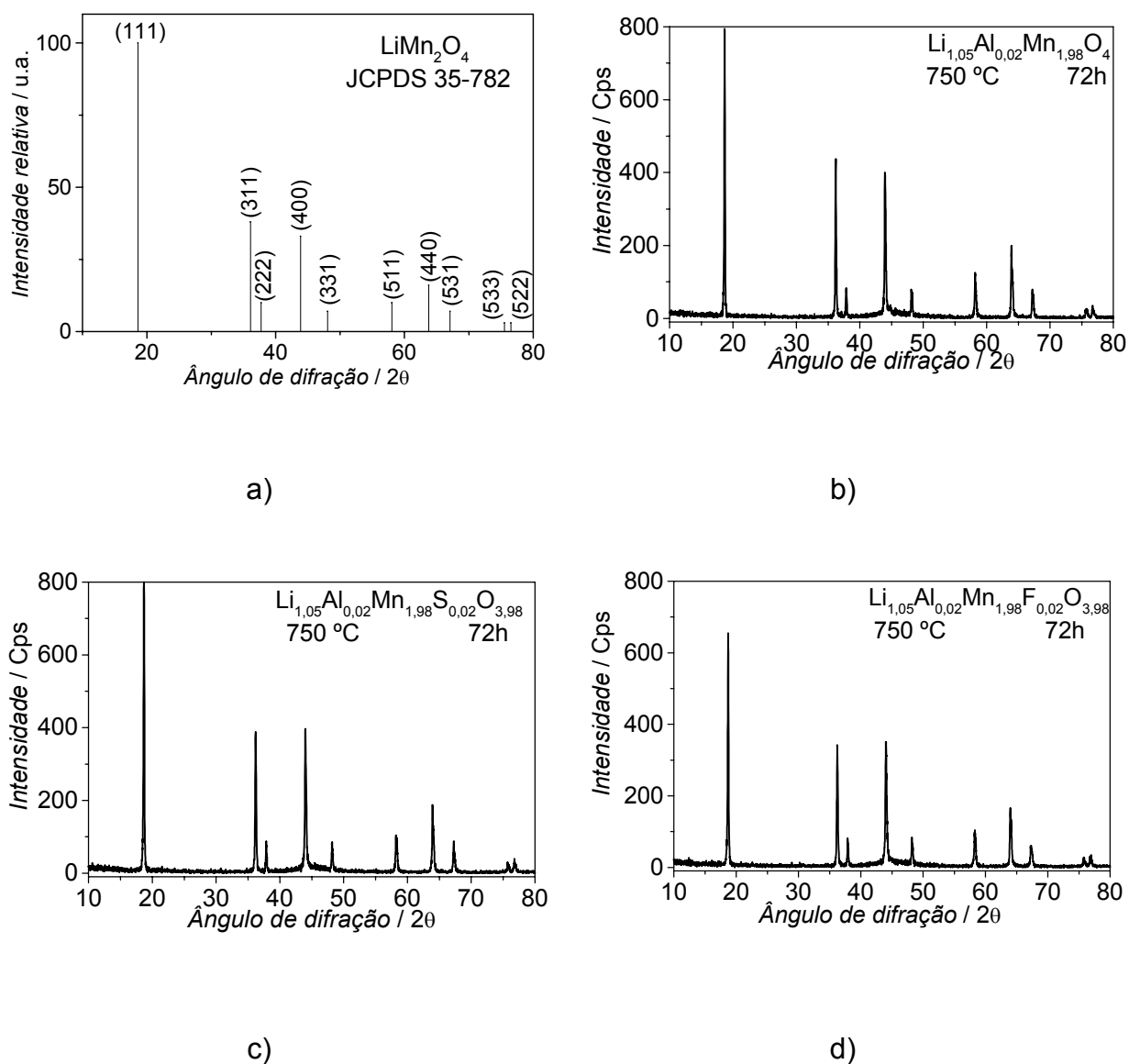


FIGURA 3.17: Difrátogramas de raios X das amostras de espinélio: a)  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  estequiométrico da ficha cristalográfica JCPDS 35-782; b)  $\text{Li}_{1,05}\text{Al}_{0,02}\text{Mn}_{1,98}\text{O}_4$ ; c)  $\text{Li}_{1,05}\text{Al}_{0,02}\text{Mn}_{1,98}\text{S}_{0,02}\text{O}_{3,98}$  e d)  $\text{Li}_{1,05}\text{Al}_{0,02}\text{Mn}_{1,98}\text{F}_{0,02}\text{O}_{3,98}$  obtidas a  $750^\circ\text{C}$  por 72h sob atmosfera estática de ar.

TABELA 3.7: Posição e intervalo do FWHM para a reflexão do plano (400) extraídos dos difratogramas de raios X das amostras de espinélio dopadas (ANEXO 1).

AMOSTRA	PLANO (400)	
	Posição 2θ do FWHM / graus	Intervalo 2θ do FWHM
$\text{Li}_{1,05}\text{Al}_{0,02}\text{Mn}_{1,98}\text{O}_4$	43,94	0,22
$\text{Li}_{1,05}\text{Al}_{0,02}\text{Mn}_{1,98}\text{S}_{0,02}\text{O}_{3,98}$	43,96	0,24
$\text{Li}_{1,05}\text{Al}_{0,02}\text{Mn}_{1,98}\text{F}_{0,02}\text{O}_{3,98}$	43,96	0,26
$\text{Li}_{1,05}\text{Ga}_{0,02}\text{Mn}_{1,98}\text{O}_4$	44,00	0,24
$\text{Li}_{1,05}\text{Ga}_{0,02}\text{Mn}_{1,98}\text{S}_{0,02}\text{O}_{3,98}$	44,05	0,26
$\text{Li}_{1,05}\text{Ga}_{0,02}\text{Mn}_{1,98}\text{F}_{0,02}\text{O}_{3,98}$	44,05	0,28
$\text{Li}_{1,05}\text{Co}_{0,02}\text{Mn}_{1,98}\text{O}_4$	44,10	0,24
$\text{Li}_{1,05}\text{Co}_{0,02}\text{Mn}_{1,98}\text{S}_{0,02}\text{O}_{3,98}$	44,14	0,29
$\text{Li}_{1,05}\text{Co}_{0,02}\text{Mn}_{1,98}\text{F}_{0,02}\text{O}_{3,98}$	44,16	0,32

Na Tab. 3.7 são mostrados a posição e o intervalo do FWHM para a reflexão do plano (400) extraídos dos difratogramas de raios X das amostras de espinélio dopadas (ANEXO 1). Os valores encontrados para as amostras de espinélio dopadas com alumínio (corrigidos pelo padrão interno de silício) foram mais próximos daqueles encontrados por LEE *et al.* (2001) e MANEV *et al.* (1998) (43,95° e 0,22°). Portanto, é de se esperar que ocorra maior inserção de íons lítio nas amostras de espinélio dopadas na seguinte ordem: alumínio, gálio e cobalto. De fato, tanto nos testes iniciais de carga e descarga quanto nos prolongados, esta ordem foi observada, como será mostrado mais adiante. Os valores encontrados para a razão entre as reflexões dos planos (311)/(400) estão no intervalo entre 0,96 e 1,1 para todas as amostras de espinélio dopadas, indicando não haver misturas

catiônicas nestes óxidos. No entanto, foram encontrados valores da razão (311)/(400) maiores e menores que 1,0 para amostras de espinélio dopadas somente com cátion e dopadas com cátion e ânion e somente com ânion, respectivamente. Este fato está provavelmente relacionado a orientações preferenciais de certos planos cristalográficos.

Para análise da influência da natureza dos íons dopantes na rede hospedeira, os parâmetros de célula unitária,  $a$ , foram calculados a partir dos difratogramas de raios X das amostras de espinélio dopadas. A Fig. 3.18 ilustra os valores de  $a$  obtidos para amostras de espinélio dopadas com distintos íons dopantes  $\text{Li}_{1,05}\text{M}_y\text{Mn}_{2-y}\text{O}_{4-z}\text{N}_z$  ( $y = 0,02$ ;  $\text{M} = \text{Ga}^{3+}, \text{Al}^{3+}, \text{Co}^{3+}$ ;  $z = 0,02$ ;  $\text{N} = \text{F}^-, \text{S}^{2-}$ ).

Todas as representações da Fig. 3.18 contem também o valor do parâmetro de célula unitária,  $a$ , calculado para a amostra de espinélio pura obtida a 750 °C por 72 h ( $a = 8,234 \text{ \AA}$ ), permitindo afirmar que sua composição é muito próxima daquela do espinélio estequiométrico  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  da ficha cristalográfica JCPDS 35-782 ( $a = 8,241 \text{ \AA}$ ). AMATUCCI *et al.* (2001) encontraram um valor de  $a$  de 8,235 Å para  $x = 1,03$  em  $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$  obtido por reação em estado sólido a 800 °C por 24 h. O valor de  $a$  para a amostra de espinélio obtida a 750 °C por 72 h foi utilizado como referência, sendo ligeiramente superior ao valor calculado para a amostra de espinélio obtida a 750 °C por 24 h (8,229 Å).

Os valores de  $a$  das amostras de espinélio dopadas com  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Ga}^{3+}$ ,  $\text{Co}^{3+}$ ,  $\text{S}^{2-}$  e  $\text{F}^-$  foram menores que o da amostra de espinélio pura obtida no mesmo tempo de calcinação, sugerindo que as amostras de espinélio foram efetivamente dopadas, pois a dopagem está associada à substituição dos íons  $\text{Mn}^{3+}$  (raio iônico de 0,65 Å) em sítios octaédricos por íons de igual estado de oxidação e menor raio iônico ( $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Ga}^{3+}$  ou  $\text{Co}^{3+}$  com raios iônicos de 0,53 Å, 0,63 Å ou 0,60 Å, respectivamente (SHANNON, 1976).



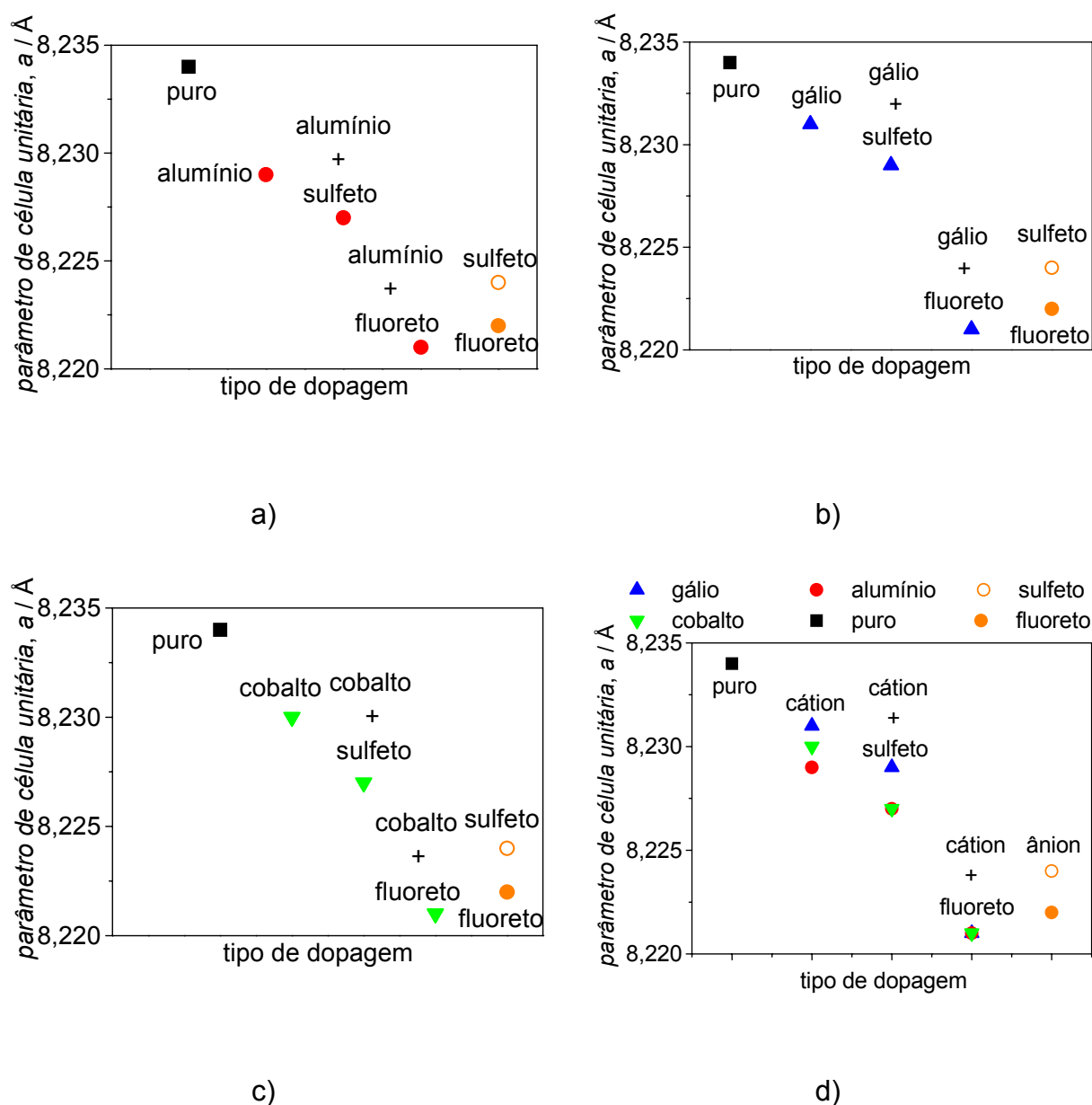


FIGURA 3.18: Valores do parâmetro de célula unitária,  $a$ , calculados para amostras de espinélio dopadas ou não com distintos íons: a)  $\text{Li}_{1,05}\text{Al}_{0,02}\text{Mn}_{1,98}\text{O}_{4-z}\text{N}_z$  ( $z = 0$  e  $0,02$ ;  $\text{N} = \text{S}^{2-}$  e  $\text{F}^-$ ); b)  $\text{Li}_{1,05}\text{Ga}_{0,02}\text{Mn}_{1,98}\text{O}_{4-z}\text{N}_z$  ( $z = 0$  e  $0,02$ ;  $\text{N} = \text{S}^{2-}$  e  $\text{F}^-$ ); c)  $\text{Li}_{1,05}\text{Co}_{0,02}\text{Mn}_{1,98}\text{O}_{4-z}\text{N}_z$  ( $z = 0$  e  $0,02$ ;  $\text{N} = \text{S}^{2-}$  e  $\text{F}^-$ ) e d)  $\text{Li}_{1,05}\text{M}_{0,02}\text{Mn}_{1,98}\text{O}_{4-z}\text{N}_z$  ( $\text{M} = \text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Co}^{3+}$  e  $\text{Ga}^{3+}$ ;  $z = 0$  e  $0,02$ ;  $\text{N} = \text{S}^{2-}$  e  $\text{F}^-$ ).

Observa-se na Fig. 3.18 d) que os valores de  $a$  são maiores para amostras de espinélio dopadas com cátions de maior raio iônico, ou seja:  $a(\text{Li}_{1,05}\text{Ga}_{0,02}\text{Mn}_{1,98}\text{O}_4) > a(\text{Li}_{1,05}\text{Co}_{0,02}\text{Mn}_{1,98}\text{O}_4) > a(\text{Li}_{1,05}\text{Al}_{0,02}\text{Mn}_{1,98}\text{O}_4)$ . Entretanto, quando as amostras de espinélio são dopadas com cátions e ânions, os valores

de  $a$  tornam-se semelhantes (caso da dopagem com cátion e  $S^{2-}$ ) ou iguais (caso da dopagem com  $F^-$ ). Também observa-se tendência decrescente nos valores de  $a$  das amostras de espinélio dopadas na seguinte ordem:  $M^{3+} > M^{3+} + S^{2-} > M^{3+} + F^-$ . É importante ressaltar que esta tendência foi observada para as amostras de espinélio dopadas com os três diferentes cátions trivalentes, podendo-se inferir que os raios iônicos dos ânions também influenciam os valores de  $a$ . Isto é confirmado, pois o raio iônico do  $S^{2-}$  (1,84 Å) é maior que o raio iônico do  $F^-$  (1,33 Å). Porém, esta análise não explica o valor de  $a$  calculado para a amostra de espinélio dopada somente com  $S^{2-}$ , já que o raio iônico do  $S^{2-}$  é maior que o raio iônico do  $O^{2-}$  (1,60 Å). Neste caso, o que poderia justificar o menor valor de  $a$  calculado para a amostra dopada com  $S^{2-}$  é a maior afinidade eletrônica do  $S^{2-}$ . Os valores de energia de ligação ânion- $O^{2-}$  na rede parecem também influenciar os valores de  $a$  das amostras de espinélio dopadas, já que existe correlação entre estas grandezas físicas; os valores de energia de ligação  $S^{2-}-O^{2-}$  e  $F^- - O^{2-}$  são maiores que o da  $O^{2-}-O^{2-}$ .

WHITFIELD e DAVIDSON (2000) observaram a mesma tendência de diminuição nos valores de  $a$  para amostras de espinélio dopadas com  $F^-$ . SUN *et al.* (2001) encontraram um valor de  $a$  de 8,1928 Å para amostras de  $Li_{1,05}Al_{0,28}Mn_{1,76}O_{3,98}S_{0,02}$  obtidas pelo método sol-gel, menor que o valor observado para a amostra de espinélio pura (8,2021 Å). Portanto, os valores de  $a$  encontrados no presente trabalho para amostras de espinélio, dopadas ou não, estão em boa concordância com os resultados relatados por outros autores, embora os métodos de preparação dos óxidos sejam diferentes. Além de indicar efetiva dopagem, catodos preparados a partir de amostras de espinélio com valores menores de  $a$  podem também indicar melhor desempenho durante sucessivas ciclagens, já que estes óxidos sofrem menor variação volumétrica durante as contrações/expansões que ocorrem nos processos de extração/inserção de íons lítio. Conseqüentemente, tais catodos apresentariam menor queda de capacidade específica durante sucessivas ciclagens.

### 3.1.10.2. Valência média do manganês

Assim como o parâmetro de célula unitária, a valência média do manganês também é importante para avaliar a dopagem ou não de amostras de espinélio de manganês e lítio, pois há sempre um compromisso entre estas grandezas; diminuição do parâmetro de célula unitária pode ser resultado de um aumento no estado de oxidação do manganês (PALACIN *et al.*, 2000). Evidentemente, há outros fatores que podem modificar esta dependência, tais como tipo de sítio ocupado pelo íon dopante, energia de ligação do íon dopante com  $O^{2-}$  etc., porém é, em geral, mantida. Neste trabalho, as determinações dos valores de valência média do manganês foram feitas pelo método de Vetter para amostras de espinélio dopadas e moídas em moinho de bolas por 30 min.

A Fig. 3.19 ilustra os valores médios de valência média do manganês,  $n$ , determinados para amostras de espinélio dopadas ou não com distintos íons. Está mostrado também o valor médio de  $n$  e o desvio padrão da média determinados para amostras de espinélio  $Li_{1,05}Mn_2O_4$  puras obtidas a 750 °C por 72 h e moídas por 30 min.

Como visto anteriormente, o valor de  $n$  determinado para a amostra de espinélio pura obtida a 750 °C por 24 h e moída em moinho de bolas por 30 min (3,53) é ligeiramente superior ao da amostra de espinélio não moída (3,49). A amostra de espinélio pura obtida a 750 °C por 72 h e moída em moinho de bolas por 30 min também apresentou valor de  $n$  (3,54) ligeiramente superior ao da amostra de espinélio não moída (3,50). Estes resultados indicam que a moagem mecânica leva a uma parcial oxidação de  $Mn^{3+}$  do retículo cristalino dos espinélios.

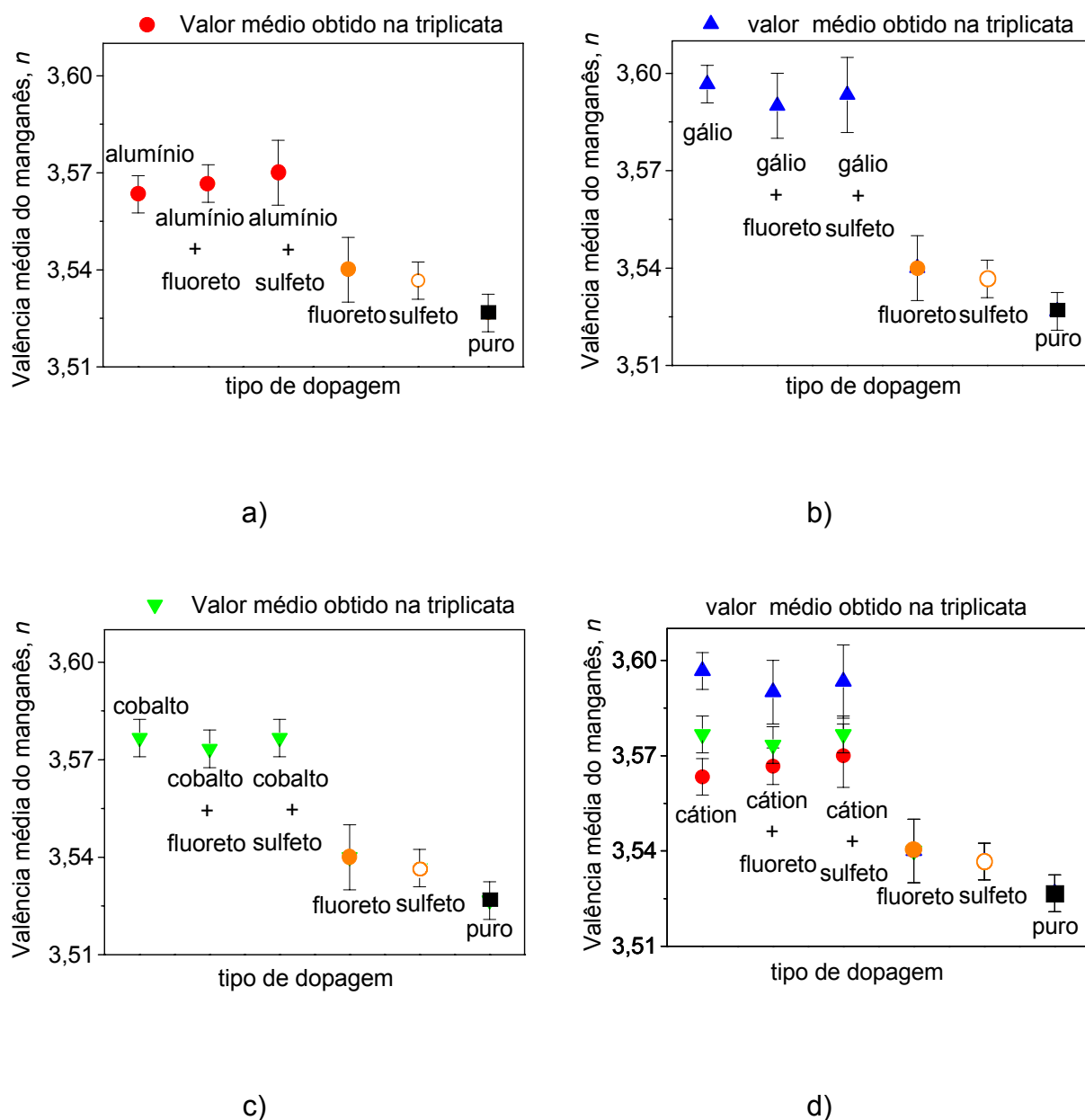


FIGURA 3.19: Valores médios de valência média do manganês,  $n$ , para amostras de espinélio dopadas ou não com distintos íons: a)  $\text{Li}_{1,05}\text{Al}_{0,02}\text{Mn}_{1,98}\text{O}_{4-z}\text{N}_z$  ( $z = 0$  e  $0,02$ ;  $\text{N} = \text{S}^{2-}$  e  $\text{F}^-$ ); b)  $\text{Li}_{1,05}\text{Ga}_{0,02}\text{Mn}_{1,98}\text{O}_{4-z}\text{N}_z$  ( $z = 0$  e  $0,02$ ;  $\text{N} = \text{S}^{2-}$  e  $\text{F}^-$ ); c)  $\text{Li}_{1,05}\text{Co}_{0,02}\text{Mn}_{1,98}\text{O}_{4-z}\text{N}_z$  ( $z = 0$  e  $0,02$ ;  $\text{N} = \text{S}^{2-}$  e  $\text{F}^-$ ) e d)  $\text{Li}_{1,05}\text{M}_{0,02}\text{Mn}_{1,98}\text{O}_{4-z}\text{N}_z$  ( $\text{M} = \text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Co}^{3+}$  e  $\text{Ga}^{3+}$ ;  $z = 0$  e  $0,02$ ;  $\text{N} = \text{S}^{2-}$  e  $\text{F}^-$ ).

Analisando-se os valores  $n$  apresentados na Fig. 3.19, nota-se, apesar da dispersão, aumento dos valores de  $n$  para amostras de espinélio dopadas com cátions quando comparados aos da amostra de espinélio pura obtida com o mesmo

tempo de calcinação e moída. Quando os valores de  $n$  são comparados entre as amostras de espinélio dopadas (Fig. 3.19 d), observa-se a seguinte tendência para uma mesma quantidade de dopante:  $n(\text{Li}_{1,05}\text{Ga}_{0,02}\text{Mn}_{1,98}\text{O}_4) > n(\text{Li}_{1,05}\text{Co}_{0,02}\text{Mn}_{1,98}\text{O}_4) > n(\text{Li}_{1,05}\text{Al}_{0,02}\text{Mn}_{1,98}\text{O}_4)$ . A adição de ânions parece não interferir nos valores de  $n$  das amostras de espinélio dopadas, pois o aumento observado nos valores de  $n$  determinados para amostras de espinélio dopadas com ânions está dentro do desvio padrão dos valores de  $n$  determinados para amostras de espinélios puras obtidas nas mesmas condições. O aumento nos valores de  $n$  determinados para amostras de espinélio dopadas parece depender do processo de moagem e da natureza do dopante catiônico que substitui parcialmente os íons  $\text{Mn}^{3+}$  do retículo do espinélio.

Dispersão de valores de  $n$  também foi observada por outros autores e pode ser atribuída à possível presença de defeitos estequiométricos na rede cristalina dos espinélios (LE CRAS *et al.*, 1996). Estes autores apontaram que pequenas quantidades de outras fases não detectáveis por difratometria de raios X também podem levar a variações nos valores de  $n$  da fase espinélio. Os valores de  $n$  determinados para amostras de espinélio dopadas somente com cátions e com cátions e ânions resultaram próximos de 3,58, considerando-se os desvios da média obtidos.

Este aumento nos valores de  $n$  em relação aos das amostras de espinélio puras também é concordante com os menores valores de parâmetro de célula unitária observados anteriormente. Portanto, ambos os valores ( $a$  e  $n$ ) são indicativos da dopagem das amostras de espinélio e sugerem que catodos preparados com estas amostras de espinélio podem apresentar menores quedas de capacidade específica ao longo das ciclagens.

SUN *et al.* (2000) encontraram um valor de  $n = 3,55$  para amostras de espinélio dopadas com alumínio e  $\text{S}^{2-}$  (simultaneamente) obtidas por sol-gel. HAN *et al.* (2002) encontraram valores de  $n = 3,58$  para amostras de espinélio  $\text{Li}_{0,98}\text{Mn}_{1,98}\text{O}_{3,94}\text{I}_{0,06}$  obtidas por reação em estado sólido entre os precursores. AMATUCCI *et al.* (2001) apontaram que o valor de  $n = 3,552$  seria correspondente a um parâmetro de célula unitária de 8,224 Å para amostras de espinélio obtidas por reação em estado sólido a 800 °C por 24 h. No mesmo trabalho, os autores demonstraram que catodos preparados a partir de amostras de espinélio com

valores de  $n$  foram maiores que 3,55 experimentaram menor queda de capacidade específica após 25 ciclos de carga e descarga.

Considerando-se o efeito da moagem realizada em todas as amostras de espinélio dopadas obtidas no presente trabalho, os valores de  $n$  determinados são bastante coerentes com aqueles observados por estes autores. Embora o aumento na valência média do manganês represente menor capacidade específica teórica no catodo (menor quantidade de íons  $\text{Mn}^{3+}$ ), também pode representar maior manutenção de capacidade específica ao longo de sucessivas ciclagens, pois uma menor quantidade de íons  $\text{Mn}^{3+}$  diminui o efeito Jahn Teller. Assim, os valores de valência média do manganês determinados sugerem a efetiva dopagem das amostras de espinélio obtidas e, conseqüentemente, uma diminuição nos problemas de estabilidade dos catodos preparados com estes óxidos.

### 3.1.10.3. Microscopia eletrônica de varredura

Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) também foram realizadas para verificação do tamanho médio e do formato das partículas de amostras de espinélio  $\text{Li}_{1,05}\text{M}_y\text{Mn}_{2-y}\text{O}_{4-z}\text{N}_z$  ( $y = 0,02$ ;  $\text{M} = \text{Ga}^{3+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Co}^{3+}$  /  $z = 0,02$ ;  $\text{N} = \text{F}^-$ ,  $\text{S}^{2-}$ ) obtidas a  $750\text{ }^\circ\text{C}$  por 72 h e moídas em moinho de bolas por 30 min. Na Fig. 3.20 são apresentadas micrografias com ampliação de 5000 vezes realizadas aleatoriamente para algumas das amostras de espinélio dopadas.

Analisando-se estas micrografias, verifica-se a presença de grãos com formatos similares e distribuições uniformes de tamanho de partículas em todos os casos. O tamanho da maioria das partículas é menor que 400 nm, concordando com os valores de tamanho médio de partículas calculados anteriormente a partir dos difratogramas de raios X e também da distribuição de tamanho de partículas. Como todas as micrografias são semelhantes, conclui-se que há uma morfologia única e bem definida para as amostras de espinélio submetidas à moagem em moinho de bolas por 30 min.

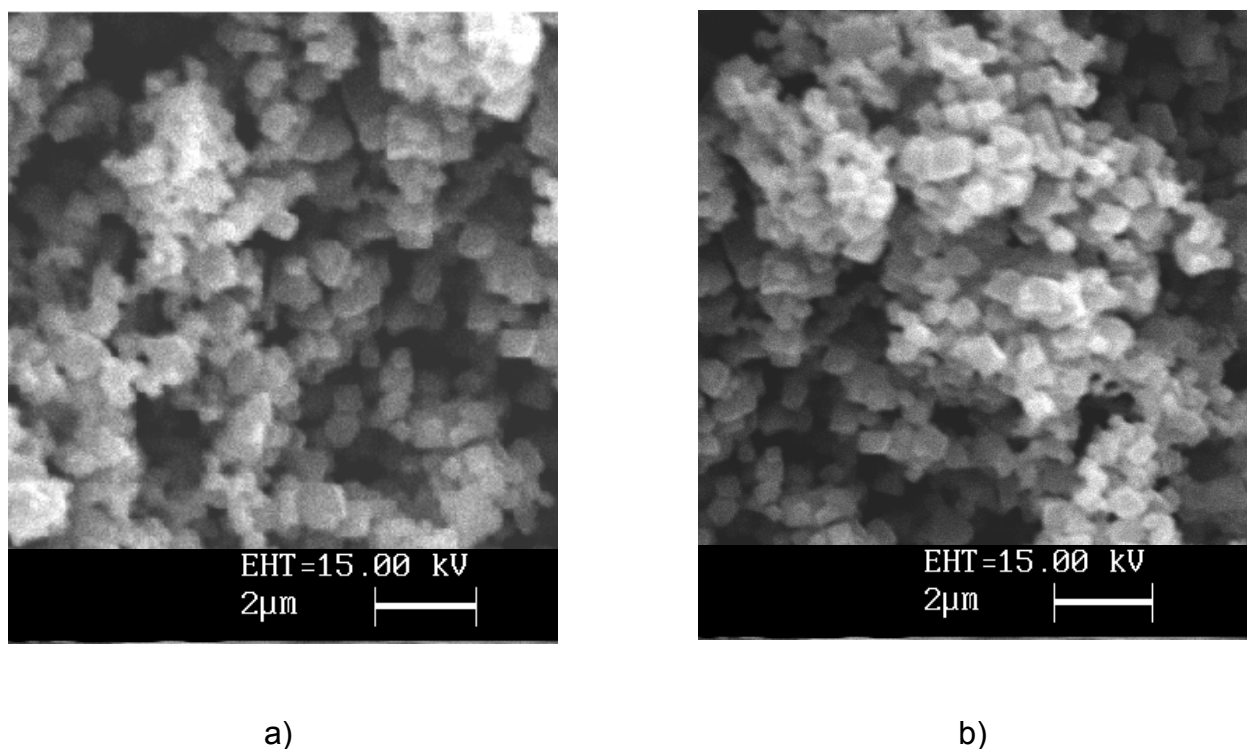


FIGURA 3.20: Micrografias obtidas por MEV para amostras de: a)  $\text{Li}_{1,05}\text{Al}_{0,02}\text{Mn}_{1,98}\text{O}_4$  e b)  $\text{Li}_{1,05}\text{Ga}_{0,02}\text{Mn}_{1,98}\text{O}_4$  obtidas a  $750\text{ }^\circ\text{C}$  por 72 h e moídas em moinho de bolas por 30 min. Ampliação de 5000 vezes.

Como esperado, não há alteração na morfologia dos óxidos devido à dopagem. As partículas de espinélio moídas são semelhantes às aquelas obtidas por reações em temperaturas mais baixas, ou seja, sem crescimento desordenado de grãos. HAN *et al.* (2002) obtiveram, por reação em estado sólido a  $500\text{ }^\circ\text{C}$ , partículas de espinélio cujos cristalitos possuíam formas esféricas e com tamanhos no intervalo de  $0,1\text{ }\mu\text{m}$  a  $0,5\text{ }\mu\text{m}$ . O mesmo tipo de morfologia também foi observado por KANG *et al.* (2001) para amostras de espinélio obtidas por sol gel e reação em estado sólido, ambas moídas por 15 min.

### 3.1.11. Avaliação eletroquímica de catodos preparados a partir dos espinélios $\text{Li}_{1,05}\text{M}_y\text{Mn}_{2-y}\text{O}_{4-z}\text{N}_z$ ( $y = 0,02$ ; $\text{M} = \text{Ga}^{3+}, \text{Al}^{3+}, \text{Co}^{3+}$ ; $z = 0,02$ ; $\text{N} = \text{F}^-, \text{S}^{2-}$ )

Para esta avaliação, os catodos preparados a partir das amostras de espinélio  $\text{Li}_{1,05}\text{M}_y\text{Mn}_{2-y}\text{O}_{4-z}\text{N}_z$  ( $y = 0,02$ ;  $\text{M} = \text{Ga}^{3+}, \text{Al}^{3+}, \text{Co}^{3+}$ ;  $z = 0,02$ ;  $\text{N} = \text{F}^-, \text{S}^{2-}$ ) foram inicialmente submetidos a uma voltametria cíclica e, em seguida, a dez ciclos consecutivos de carga e descarga.

Na Fig. 3.21 estão representadas curvas de carga e descarga típicas para catodos preparados a partir de amostras de espinélio pura (curva a)) e dopadas (curvas b), c) e d)) em  $\text{LiClO}_4$  1 mol  $\text{L}^{-1}$  dissolvido em uma mistura de EC e DMC na proporção 2:1 (V/V), utilizando-se  $I_c = 40 \mu\text{A}$  (C/2) e  $I_d = 80 \mu\text{A}$  (C/1).

Como as curvas de carga e descarga das Fig. 3.21 b), c) e d) são representadas em função da capacidade específica, ambas se interceptam quando aproximadamente 50% de cada processo tenha ocorrido. Tanto a curva de carga quanto a de descarga apresentam dois patamares de potenciais correspondentes aos processos de extração (carga) e inserção (descarga) de íons lítio na estrutura do espinélio, não sendo observada nenhuma histerese entre os potenciais de carga e de descarga para uma dada quantidade de íons lítio inseridos ou extraídos.

Todos os catodos preparados a partir das demais amostras de espinélio dopadas apresentaram curvas de carga e descarga semelhantes às mostradas na Fig. 3.21. Portanto, somente os valores de capacidade específica de descarga calculados para o 1º e 10º ciclo estão mostrados na Tab. 3.8.



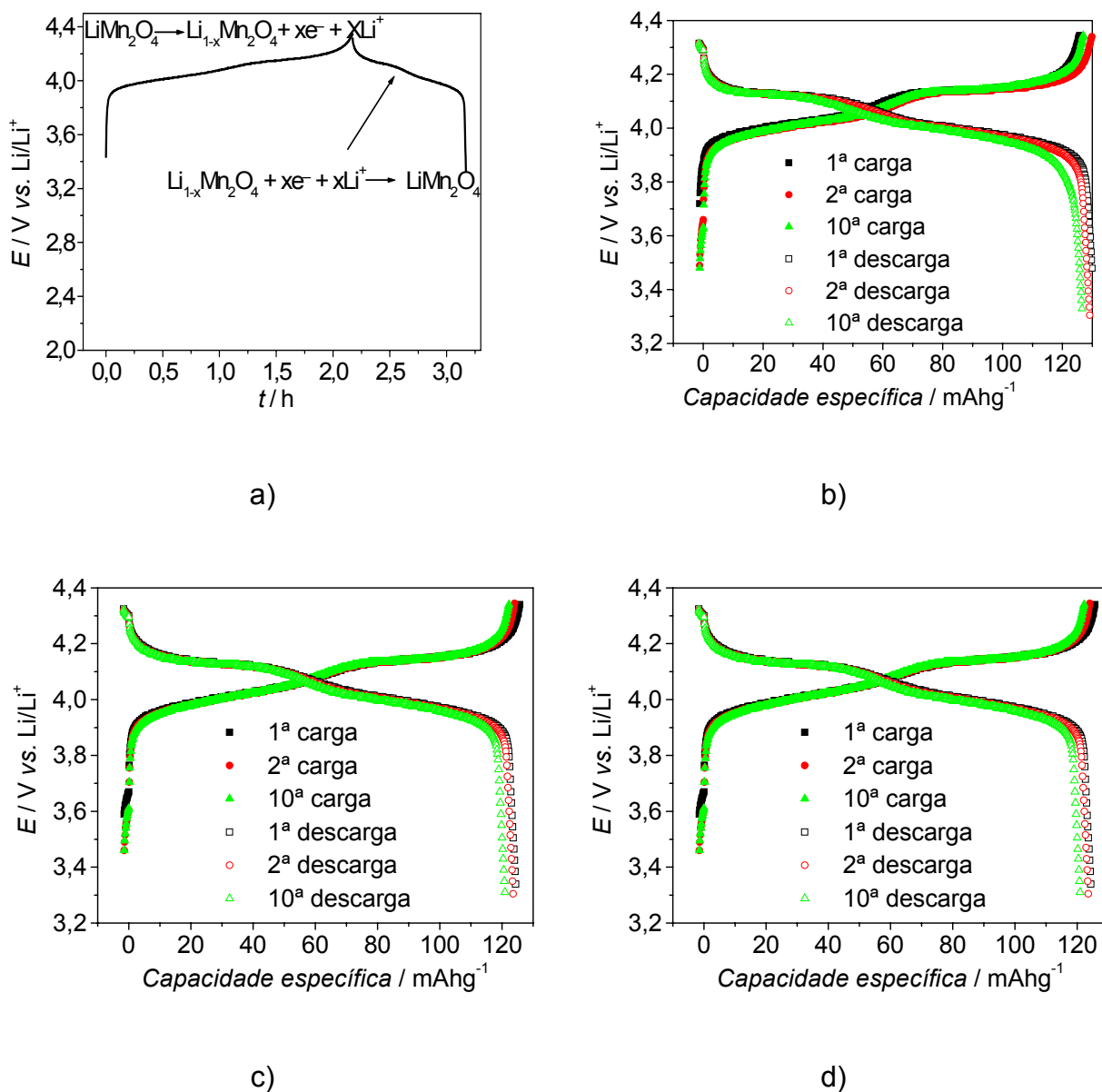


FIGURA 3.21: Curvas de carga e descarga obtidas para catodos preparados a partir das seguintes amostras de espinélio: a)  $\text{Li}_{1,05}\text{Mn}_2\text{O}_4$ ; b)  $\text{Li}_{1,05}\text{Al}_{0,02}\text{Mn}_{1,98}\text{O}_4$ ; c)  $\text{Li}_{1,05}\text{Ga}_{0,02}\text{Mn}_{1,98}\text{O}_4$ ; e d)  $\text{Li}_{1,05}\text{Co}_{0,02}\text{Mn}_{1,98}\text{O}_4$  em  $\text{LiClO}_4$  1 mol  $\text{L}^{-1}$  dissolvido em uma mistura de EC e DMC na proporção 2:1 (V/V);  $I_c = 40 \mu\text{A}$ ;  $I_d = 80 \mu\text{A}$  (C/1);  $A \cong 0,3 \text{ cm}^2$ .

TABELA 3.8: Valores de capacidade específica de descarga (obtidos no 1º e 10º ciclos) para catodos preparados a partir de amostras de espinélio  $\text{Li}_{1,05}\text{M}_y\text{Mn}_{2-y}\text{O}_{4-z}\text{N}_z$  ( $y = 0,02$ ;  $\text{M} = \text{Ga}^{3+}, \text{Al}^{3+}, \text{Co}^{3+}/z = 0,02$ ;  $\text{N} = \text{F}^-, \text{S}^{2-}$  em  $\text{LiClO}_4$  1 mol  $\text{L}^{-1}$  dissolvido numa mistura de EC e DMC 2:1 (V/V), utilizando-se  $I_c = 40 \mu\text{A}$  e  $I_d = 80 \mu\text{A}$  (C/1).

ESPINÉLIO	$C_{\text{especifica}}^{\text{descarga}} / \text{mA h g}^{-1}$	$C_{\text{especifica}}^{\text{descarga}} / \text{mA h g}^{-1}$
	(1º ciclo)	(10º ciclo)
$\text{Li}_{1,05}\text{Al}_{0,02}\text{Mn}_{1,98}\text{O}_4$	126	122
$\text{Li}_{1,05}\text{Al}_{0,02}\text{Mn}_{1,98}\text{S}_{0,02}\text{O}_{3,9}$	124	121
$\text{Li}_{1,05}\text{Al}_{0,02}\text{Mn}_{1,98}\text{F}_{0,02}\text{O}_{3,9}$	124	121
$\text{Li}_{1,05}\text{Ga}_{0,02}\text{Mn}_{1,98}\text{O}_4$	121	118
$\text{Li}_{1,05}\text{Ga}_{0,02}\text{Mn}_{1,98}\text{S}_{0,02}\text{O}_3$	118	116
$\text{Li}_{1,05}\text{Ga}_{0,02}\text{Mn}_{1,98}\text{F}_{0,02}\text{O}_3$	118	116
$\text{Li}_{1,05}\text{Co}_{0,02}\text{Mn}_{1,98}\text{O}_4$	120	117
$\text{Li}_{1,05}\text{Co}_{0,02}\text{Mn}_{1,98}\text{S}_{0,02}\text{O}_3$	117	115
$\text{Li}_{1,05}\text{Co}_{0,02}\text{Mn}_{1,98}\text{F}_{0,02}\text{O}_3$	118	116
$\text{Li}_{1,05}\text{Mn}_2\text{S}_{0,02}\text{O}_{3,98}$	120	115
$\text{Li}_{1,05}\text{Mn}_2\text{F}_{0,02}\text{O}_{3,98}$	118	114

Analisando-se os dados da Tab. 3.8, observa-se que catodos preparados a partir de amostras de espinélio dopadas com alumínio apresentam valores de capacidade específica iniciais ligeiramente superiores aos daqueles preparados a partir de amostras de espinélio dopadas com gálio e cobalto. De maneira geral, os catodos preparados a partir de amostras de espinélio dopadas somente com cátions apresentam valores ligeiramente superiores àqueles apresentados pelos preparados a partir de amostras de espinélio dopadas com cátions e ânions.

Os testes iniciais de carga e descarga forneceram uma idéia geral do comportamento eletroquímico dos catodos preparados a partir de diferentes amostras de espinélio dopadas e moídas. Os valores de capacidade específica de descarga após os primeiros 10 ciclos de carga e descarga ficaram em torno de  $115 \text{ mA h g}^{-1}$ .

Como os resultados obtidos nestes testes iniciais foram semelhantes, os catodos preparados a partir de amostras de espinélio dopadas com cátions e ânions concomitantemente foram selecionados para os testes prolongados de carga e descarga realizados em protótipos de baterias de lítio, usando eletrólito polimérico gelificado especialmente desenvolvido neste trabalho (tema da próxima seção).

### 3.1.12. Conclusões parciais

Os difratogramas de raios X das amostras de espinélio dopadas foram concordantes com o do espinélio estequiométrico, sem presença de outras fases ou impurezas. Os valores de parâmetro de célula unitária,  $a$ , calculados para as amostras de espinélio dopadas com  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Ga}^{3+}$ ,  $\text{Co}^{3+}$ ,  $\text{S}^{2-}$  e  $\text{F}^-$  foram menores que o da amostra de espinélio pura obtida no mesmo tempo de calcinação, sugerindo efetiva dopagem das amostras de espinélio. Os valores de  $a$  foram maiores para amostras de espinélio dopadas com cátions de maior raio iônico, ou seja:  $a(\text{Li}_{1,05}\text{Ga}_{0,02}\text{Mn}_{1,98}\text{O}_4) > a(\text{Li}_{1,05}\text{Co}_{0,02}\text{Mn}_{1,98}\text{O}_4) > a(\text{Li}_{1,05}\text{Al}_{0,02}\text{Mn}_{1,98}\text{O}_4)$ . Também foi observada tendência decrescente nos valores de  $a$  das amostras de espinélio dopadas na seguinte ordem:  $\text{M}^{3+} > \text{M}^{3+} + \text{S}^{2-} > \text{M}^{3+} + \text{F}^-$ .

Os valores de valência média do manganês,  $n$ , calculados para as amostras de espinélio dopadas apresentaram tendência decrescente na seguinte ordem:  $n(\text{Li}_{1,05}\text{Ga}_{0,02}\text{Mn}_{1,98}\text{O}_4) > n(\text{Li}_{1,05}\text{Co}_{0,02}\text{Mn}_{1,98}\text{O}_4) > n(\text{Li}_{1,05}\text{Al}_{0,02}\text{Mn}_{1,98}\text{O}_4)$ . Já a adição de ânions parece não interferir nos valores de  $n$  das amostras dopadas. O aumento nos valores de  $n$  determinados para amostras de espinélio dopadas parece depender do processo de moagem e da natureza do dopante catiônico que substitui parcialmente os íons  $\text{Mn}^{3+}$  do retículo do espinélio.

As micrografias obtidas por MEV mostraram grãos com formatos similares e distribuições uniformes de tamanho de partículas (menores que 400 nm).

Os catodos de espinélios dopados apresentaram valores de capacidade específica de descarga decrescentes na seguinte ordem:  $C(\text{Li}_{1,05}\text{Al}_{0,02}\text{Mn}_{1,98}\text{O}_4) > C(\text{Li}_{1,05}\text{Ga}_{0,02}\text{Mn}_{1,98}\text{O}_4) > C(\text{Li}_{1,05}\text{Co}_{0,02}\text{Mn}_{1,98}\text{O}_4) > C(\text{Li}_{1,05}\text{M}_{0,02}\text{Mn}_{1,98}\text{O}_{3,98}\text{S}_{0,02}) > C(\text{Li}_{1,05}\text{M}_{0,02}\text{Mn}_{1,98}\text{O}_{3,98}\text{F}_{0,02})$ . Como os resultados obtidos nos testes iniciais de carga e descarga foram semelhantes, os catodos preparados a partir de amostras de espinélio dopadas com cátions e ânions concomitantemente foram selecionados para os testes prolongados realizados nos protótipos.

## 3.2. DESENVOLVIMENTO DO MATERIAL ELETROLÍTICO

### 3.2.1. Caracterização dos eletrólitos poliméricos gelificados

Eletrólitos poliméricos (EP) utilizados em baterias secundárias de lítio podem ter sua condutividade e flexibilidade aumentadas pela adição de um solvente polar (plastificante) como carbonato de etileno (EC), carbonato de propileno (PC) ou carbonato de dimetileno (DMC) a uma matriz polimérica gelificada, tal como a poliacrilonitrila (PAN). Esta categoria de EP é denominada eletrólitos poliméricos gelificados (EPG), nos quais a solução de eletrólito líquido é parcialmente imobilizada pela sua incorporação a uma matriz polimérica (KUO *et al.*, 2002).

Para testes de estabilidade química, determinação da condutividade iônica e realização dos testes de estabilidade química prolongados, os eletrólitos poliméricos gelificados foram preparados na forma de filmes finos e colocados numa célula especialmente confeccionada em Teflon<sup>®</sup> para montagem dos protótipos de baterias de lítio.

Os eletrólitos poliméricos gelificados foram caracterizados por calorimetria de varredura diferencial para determinação da temperatura de transição vítrea,  $T_g$ , espectroscopia de infravermelho para identificação de ligações químicas, voltametria cíclica para determinação do intervalo de potenciais de estabilidade química e espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE) para determinação da condutividade iônica. Como já mencionado anteriormente, para preparação dos diferentes eletrólitos poliméricos gelificados, seus componentes (polímero, mistura de solventes orgânicos e sal de lítio) foram misturados na mesma proporção proposta por OSAKA *et al.* (1997) e RAJENDRAN *et al.* (2001).

Embora não seja mostrada na presente tese, foi realizada uma termogravimetria do copolímero de PAN-PVA na forma de pó até 700 °C, sob atmosfera de N<sub>2</sub>. Nenhuma perda de massa foi detectada até 197 °C, o que significa não ter ocorrido degradação do polímero, tornando possível seu aquecimento até próximo de 100 °C, temperatura necessária na preparação do eletrólito polimérico gelificado.

### 3.2.1.1. Calorimetria de varredura diferencial

Todos os eletrólitos poliméricos gelificados preparados a partir do copolímero PAN/PVA foram submetidos à calorimetria de varredura diferencial (DSC) para determinação da temperatura de transição vítrea,  $T_g$ . Nesta transição, as cadeias poliméricas passam de um estado mais rígido para um estado de maior movimentação (estado amorfo), permitindo a obtenção de maiores valores de condutividade iônica.

A Fig. 3.22 mostra curvas de calorimetria de varredura diferencial obtidas para o copolímero PAN/PVA e para os eletrólitos poliméricos gelificados preparados no presente trabalho, respectivamente.

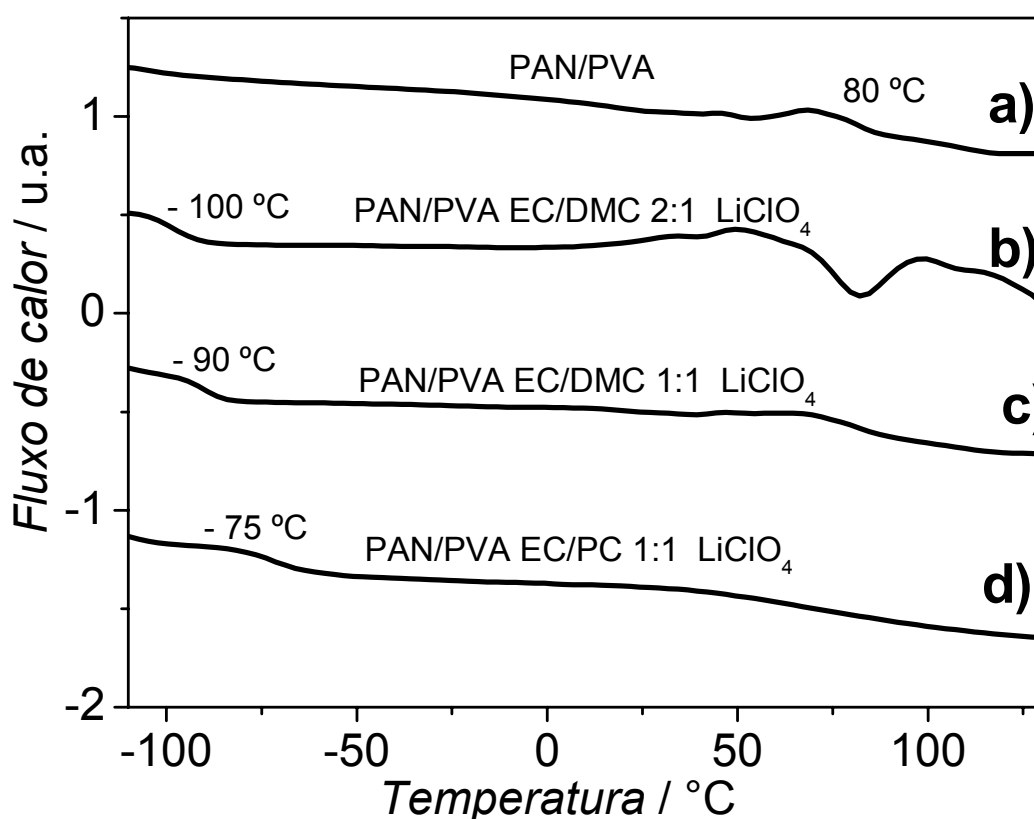


FIGURA 3.22: Curvas de calorimetria de varredura diferencial obtidas, sob atmosfera de N<sub>2</sub>, para o copolímero PAN/PVA e para os eletrólitos poliméricos gelificados; taxa de aquecimento = 10 °C min<sup>-1</sup>.

De acordo com a Fig. 3.22 a), o termograma do copolímero PAN-PVA puro apresentou a primeira inflexão em torno de 80 °C, associada à temperatura de transição vítrea do material, valor ligeiramente abaixo do observado para a PAN pura, próximo de 90 °C (JAYATHILAKA *et al.*, 2003).

Em geral, baixos valores de  $T_g$  são essenciais para obtenção altos valores de condutividade iônica à temperatura ambiente, requisito necessário para um eletrólito polimérico gelificado apropriado (BASAK e MANORAMA, 2004).

Quando os plastificantes foram adicionados (EC, DMC ou PC), verifica-se pelas Fig. 3.22 b) a d) um deslocamento desta primeira inflexão para temperaturas muito menores (entre -100 °C e -75 °C), indicando que os eletrólitos poliméricos gelificados eram amorfos à temperatura ambiente e que a adição de solventes à matriz polimérica levou a diminuição do valor de  $T_g$  do eletrólito polimérico gelificado. JAYATHILAKA *et al.* (2003) discutiram minuciosamente curvas de DSC obtidas para diversos eletrólitos poliméricos gelificados à base de PAN/EC/PC/LiTFSI e mostraram que a  $T_g$  para estes géis corresponde à primeira inflexão próxima a -100 °C; a segunda inflexão, quando observada, foi atribuída aos processos de cristalização pelo resfriamento dos solventes utilizados como plastificante.

Outros termogramas foram obtidos para diferentes composições de sal de lítio, sendo similares aos apresentados na Fig. 3.22, sugerindo que tanto a natureza quanto a composição do sal de lítio não alteravam a  $T_g$  dos géis, pelo menos para as variações utilizadas neste trabalho. Já quanto à natureza dos plastificantes, quando PC foi substituído por DMC (em ambas as composições deste) foi observado diminuição da  $T_g$  do eletrólito polimérico gelificado, talvez pela menor gelificação observada visualmente para a mistura de solvente EC:DMC de mesma composição.

De todo modo, os valores de  $T_g$  obtidos dos dados de DSC mostraram a natureza predominantemente amorfa destes géis acima de -75 °C (valor máximo observado para a primeira inflexão), o que favorece o transporte iônico nestes eletrólitos. Ademais, os valores obtidos para os géis preparados com a mistura de solvente EC:PC mostraram um gel menos amorfo que poderia resultar em menores valores de condutividade iônica quando comparado aos géis obtidos com a mistura EC:DMC.

Os valores de  $T_g$  obtidos ( $\sim -85$  °C) foram menos negativos que os encontrados por JAYATHILAKA *et al.* (2003) ( $\sim -105$  °C) para eletrólitos poliméricos gelificados preparados à base de PAN. O maior valor de  $T_g$  obtido no presente trabalho deve estar relacionado à natureza do copolímero PAN/PVA e às composições utilizadas, já que são diferentes daquelas utilizadas por JAYATHILAKA *et al.* (2003).

As curvas calorimétricas apresentadas pelos eletrólitos poliméricos gelificados preparados com EC/DMC foram mais parecidas com aquela da matriz polimérica PAN/PVA, sugerindo que esta mistura de solventes alterava menos a matriz polimérica durante o processo de gelificação e possuía, portanto, um domínio mais amorfo do que as preparadas com EC:PC.

De qualquer forma, os valores de  $T_g$  obtidos para eletrólitos poliméricos gelificados preparados a partir do copolímero PAN/PVA foram muito próximos aos observados para eletrólitos preparados à base de PAN, conferindo ampla faixa de temperatura na qual o copolímero PAN/PVA encontra-se amorfo, favorecendo a mobilidade iônica na matriz polimérica.

### 3.2.1.2. Espectroscopia de infravermelho

Inicialmente, as medidas de espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier foram realizadas para as diferentes misturas de solventes (plastificantes) usadas na presença e ausência do sal perclorato de lítio (Fig. 3.23).

Nos espectros das Fig. 3.23 a) e b) são comparadas às misturas de solventes orgânicos com seus respectivos eletrólitos (após a adição do  $\text{LiClO}_4$ ).



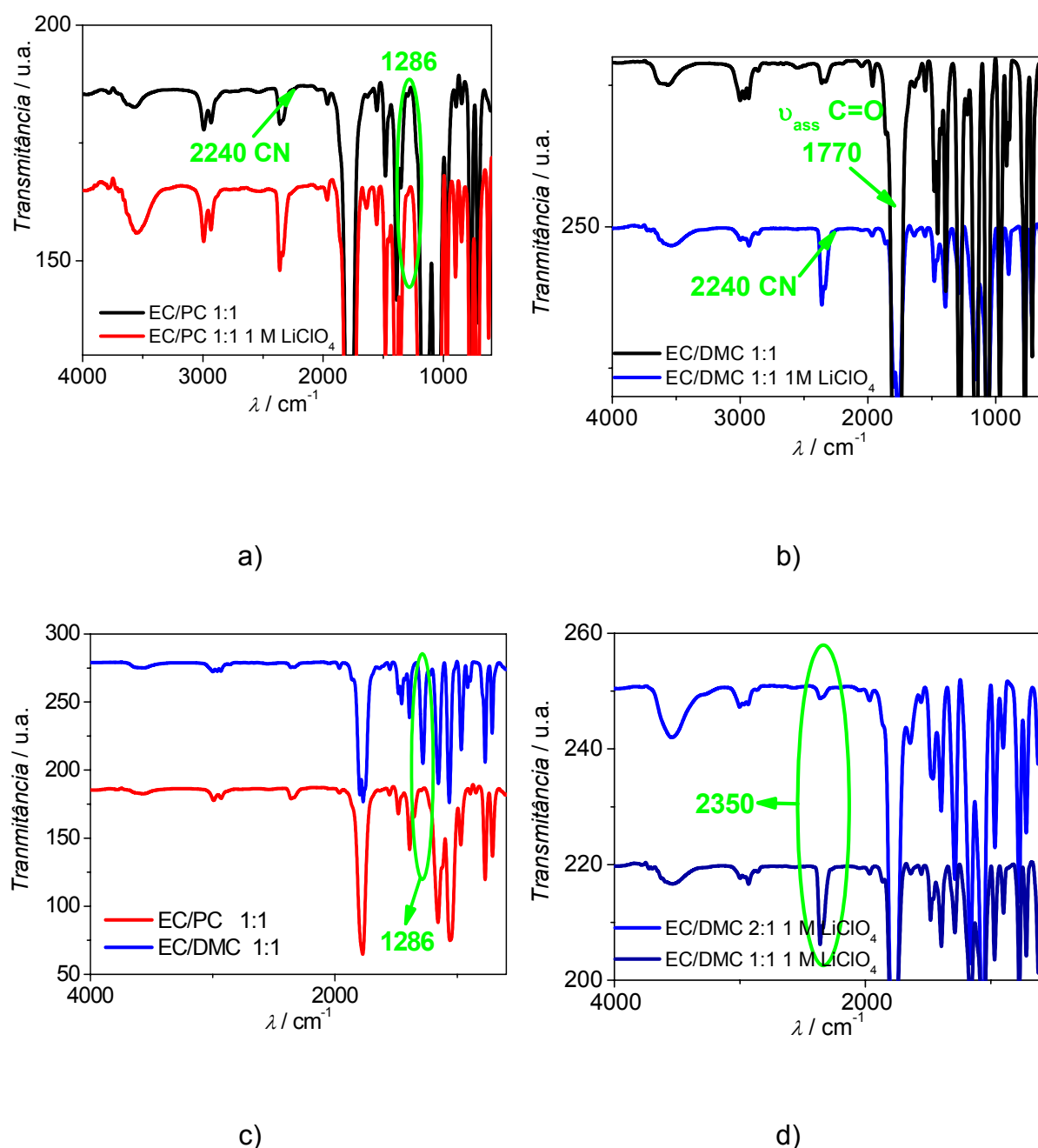


FIGURA 3.23: Espectros de infravermelho com transformada de Fourier obtidos para: a) EC/PC 1:1 (V/V) com e sem LiClO<sub>4</sub>; b) EC/DMC 1:1 (V/V) com e sem LiClO<sub>4</sub>; c) EC/PC 1:1 (V/V) e EC/DMC 1:1 (V/V) sem LiClO<sub>4</sub>; e d) EC/DMC 1:1 (V/V) e EC/DMC 2:1 (V/V) com LiClO<sub>4</sub>.

Observam-se bandas características da deformação assimétrica C=O em 1770 cm<sup>-1</sup> nos espectros de ambos os solventes orgânicos [carbonato de propileno (PC) e carbonato de dimetileno (DMC)]; observa-se também ausência de bandas em 2240 cm<sup>-1</sup>, referentes à ligação C≡N do copolímero PAN/PVA. Nos

espectros da Fig. 3.23 c) são comparadas as diferentes naturezas dos solventes orgânicos, onde se observa a presença de uma banda em  $1286\text{ cm}^{-1}$  somente para o DMC [ausente na Fig. 3.23 a)], referente ao estiramento simétrico  $\text{CH}_3$  por efeito indutivo, que concorda com a presença de um grupo metila adicional no DMC. A comparação desta região dos espectros dos diferentes solventes é mais bem visualizada no espectro ampliado da Fig. 3.24 a).

Na Fig. 3.23 d) são comparados espectros obtidos para misturas de solventes EC/DMC em diferentes proporções (EC/DMC 1:1 e EC/DMC 2:1). Observa-se um aumento da banda em  $2350\text{ cm}^{-1}$  com a diminuição na proporção de EC, que deve estar relacionada a alguma interação na molécula de EC. Isto é confirmado, observando-se que a intensidade desta banda permanece constante comparando-se as Fig. 3.23 a) e b), onde o solvente EC encontra-se na mesma proporção tanto com PC como com DMC.

Ao se comparar os espectros de infravermelho ampliados da Fig. 3.24 b), verifica-se alteração nos espectros com a adição do sal perclorato de lítio na região de  $1000$  a  $550\text{ cm}^{-1}$ . Aparece uma banda em  $624\text{ cm}^{-1}$ , tanto no eletrólito com PC quanto com DMC, referente ao estiramento assimétrico Li-O nos eletrólitos.

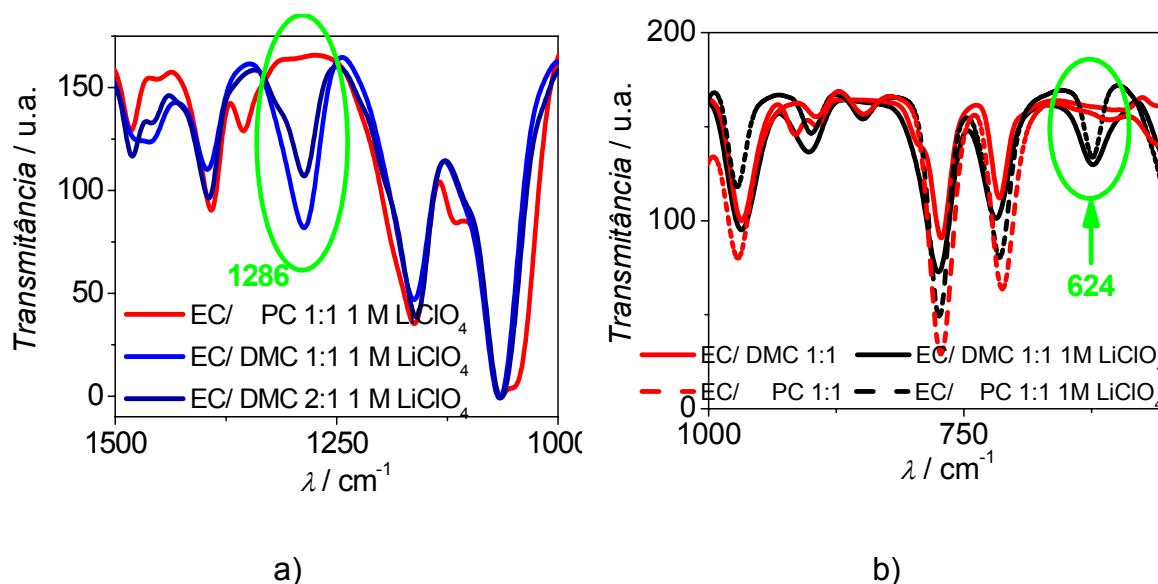


FIGURA 3.24: Espectros ampliados de infravermelho com transformada de Fourier obtidos para: a) EC/PC 1:1 (V/V), EC/DMC 1:1 (V/V) e EC/DMC 2:1 (V/V) com  $\text{LiClO}_4$  e b) EC/PC 1:1 (V/V) e EC/DMC 1:1 (V/V) com e sem  $\text{LiClO}_4$ .

Os espectros de infravermelho com transformada de Fourier obtidos para os eletrólitos poliméricos gelificados preparados a partir de diferentes misturas de solventes (plastificantes) estão mostrados nas Fig. 3.25. Não foram evidenciadas bandas características de ligações do polímero PVA, talvez por superposição entre as bandas da PAN e dos solventes ou pela baixa proporção de PVA no copolímero PAN/PVA (95/5). Também foi feito um espectro de infravermelho para polímero PVA puro para comparação, porém nenhuma das bandas características foi verificada no copolímero PAN/PVA.

Na Fig. 3.25 a) são comparados os espectros de infravermelho obtidos para a mistura de solventes EC/PC 1:1 (V/V) e o eletrólito polimérico gelificado preparado com esta mistura de solventes e quantidade máxima do copolímero PAN/PVA (10 g). Na Fig. 3.25 b) são comparados os espectros de infravermelho obtidos para os eletrólitos poliméricos gelificados preparados com as misturas de solventes EC/PC 1:1 (V/V) e EC/DMC 1:1 (V/V) e a quantidade máxima do copolímero PAN/PVA (10 g). O espectro obtido para o eletrólito polimérico gelificado preparado com a mistura EC/DMC 2:1 (V/V) foi idêntico ao do preparado com EC/DMC 1:1 (V/V).

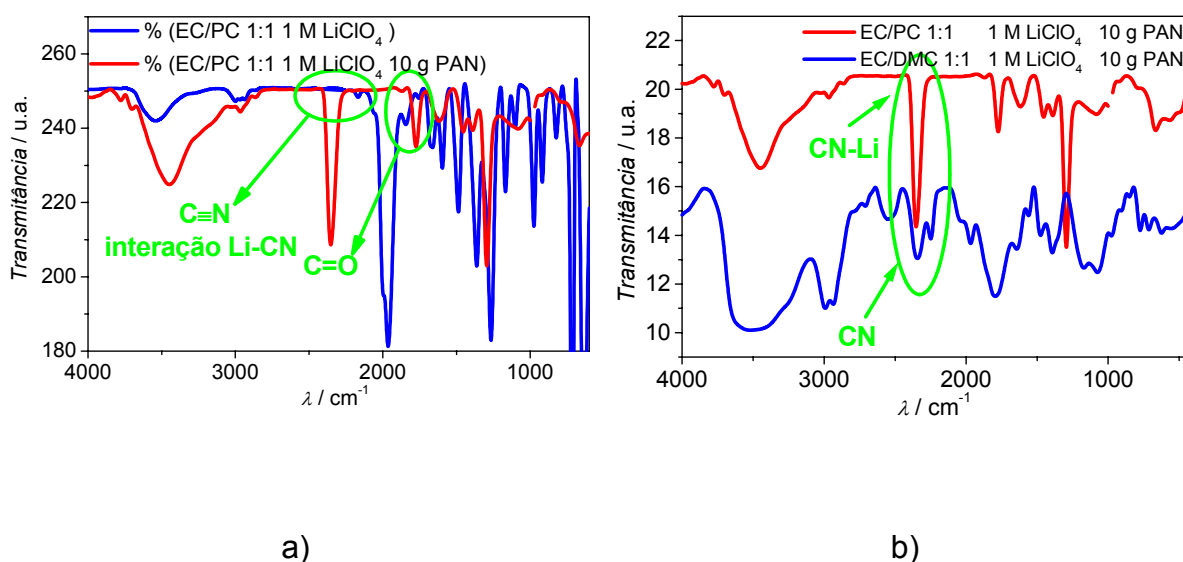


FIGURA 3.25: Espectros de infravermelho com transformada de Fourier obtidos para: a) mistura de solventes EC/PC 1:1 (V/V) e eletrólito polimérico gelificado preparado com esta mistura de solventes e PAN/PVA (10 g); e b) eletrólitos poliméricos gelificados preparados com as misturas de solventes EC/PC 1:1 (V/V) e EC/DMC 1:1 (V/V) e PAN/PVA (10 g).

Observam-se nos espectros das Fig. 3.25 a) e b) as principais bandas características de eletrólito polimérico preparado com o copolímero PAN/PVA e concordantes com bandas observadas por outros autores para eletrólitos poliméricos preparados com PAN (RAJENDRAN *et al.*, 2001 e DEKI *et al.*, 2001).

As bandas que absorvem nas regiões características de ligações presentes na PAN são:  $2940\text{ cm}^{-1}$  para C-H;  $2240\text{ cm}^{-1}$  para  $\text{C}\equiv\text{N}$ ;  $1074\text{ cm}^{-1}$  para C-C e  $1251\text{ cm}^{-1}$  C-N. No espectro do eletrólito polimérico gelificado preparado com a mistura de solventes EC/PC 1:1 (V/V) [Fig. 3.25 a)], observa-se uma banda intensa em  $2240\text{ cm}^{-1}$ , referente ao estiramento  $\text{C}\equiv\text{N}$  e ausente no espectro obtido para a mistura de solventes EC/PC 1:1 (V/V). Observa-se também a ausência da banda em  $1770\text{ cm}^{-1}$ , referente ao estiramento assimétrico C=O e observada no espectro obtido para a mistura de solventes EC/PC 1:1 (V/V). Isto deve ter ocorrido devido provavelmente a menor concentração de solventes no eletrólito polimérico.

Nos espectros da Fig. 3.25 b) aparecem as diferenças mais significativas entre os eletrólitos poliméricos gelificados preparados com distintas misturas de solventes (plastificantes).

Os espectros obtidos para os eletrólitos poliméricos gelificados preparados com EC/DMC apresentam um ombro em  $2240\text{ cm}^{-1}$ , independente da quantidade usada do copolímero PAN/PVA. No caso do eletrólito polimérico gelificado preparado com EC/PC, este ombro em  $2240\text{ cm}^{-1}$  desaparece com o aumento da quantidade do copolímero PAN/PVA.

Isto é um indicativo de que este ombro deslocou-se para valores maiores de  $\lambda$ , sobrepondo-se à banda em  $2350\text{ cm}^{-1}$  (referente ao solvente), indicando interação entre  $\text{C}\equiv\text{N}$  e  $\text{Li}^+$  por um efeito indutivo. Esta possível interação entre  $\text{Li}^+$  e copolímero é indesejável, pois se torna uma barreira ao movimento migratório dos íons lítio na rede do eletrólito polimérico.

Por outro lado, o eletrólito polimérico gelificado preparado com EC/DMC parece inibir a interação entre  $\text{C}\equiv\text{N}$  e  $\text{Li}^+$ , pelo menos com a quantidade máxima do copolímero PAN/PVA utilizada (10 g).

### 3.2.2. Avaliação eletroquímica dos eletrólitos poliméricos gelificados

Nesta avaliação, fez-se um estudo sistemático sobre a influência da natureza e composição dos componentes da mistura de solventes (plastificante) usada na preparação dos eletrólitos poliméricos. Assim, foram realizadas voltametrias cíclicas com eletrólitos poliméricos preparados com as misturas EC/PC 1:1 (V/V), EC/DMC 1:1 (V/V) e EC/DMC 2:1 (V/V).

Como mencionado anteriormente, é conhecido que o solvente DMC possui maior janela de estabilidade anódica que o solvente PC em eletrólitos líquidos (TARASCON e GUIOMARD, 1994). A variação da proporção entre EC e DMC de 1:1 (V/V) para 2:1 (V/V) foi feita para que o eletrólito polimérico gelificado tivesse a mesma composição que o eletrólito líquido já utilizado em trabalhos anteriores (FERRACIN *et al.*, 2000). A concentração do sal de lítio foi mantida em  $1 \text{ mol L}^{-1}$  para que a razão entre os átomos de lítio do sal e os heteroátomos de oxigênio da mistura de solventes orgânicos fosse 1/9.

Segundo JAYATHILAKA *et al.* (2003) um excesso de íons lítio não coordenado é benéfico ao transporte de cargas no interior da matriz polimérica.

#### 3.2.2.1. Voltametria cíclica

Inicialmente, os eletrólitos poliméricos gelificados foram preparados a partir da mistura de solventes EC/PC 1:1 (V/V) e do sal  $\text{LiClO}_4$ . No entanto, estes eletrólitos poliméricos causaram corrosão por pites na superfície do aço inoxidável do tipo AISI 304 usado como coletor de corrente nos protótipos de baterias de lítio, razão pela qual este sal de lítio foi substituído por  $\text{LiBF}_4$ . As medidas de voltametria cíclica usando os eletrólitos poliméricos gelificados foram sempre realizadas na velocidade de varredura de  $10 \text{ mV s}^{-1}$ , variando-se os limites anódico e catódico da varredura de potenciais. Para comparação, foram realizadas também medidas de voltametria cíclica usando os respectivos eletrólitos líquidos (“brancos”).

Nas Fig. 3.26 a) e b) são apresentados os perfis voltamétricos obtidos para a mistura de solventes orgânicos EC/DMC na presença e ausência de  $\text{LiBF}_4$   $1 \text{ mol L}^{-1}$ , o eletrólito polimérico gelificado preparado com EC/DMC 2:1 (V/V) e o copolímero PAN/PVA (5 g) e o eletrólito polimérico gelificado

preparado com EC/DMC 2:1 (V/V) e o copolímero PAN/PVA (5 g) na presença e ausência de  $\text{LiBF}_4$  1 mol  $\text{L}^{-1}$ . Medidas voltamétricas como estas também foram realizadas variando-se a proporção dos componentes da mistura de solventes, a natureza do sal de lítio e a quantidade do copolímero PAN/PVA.

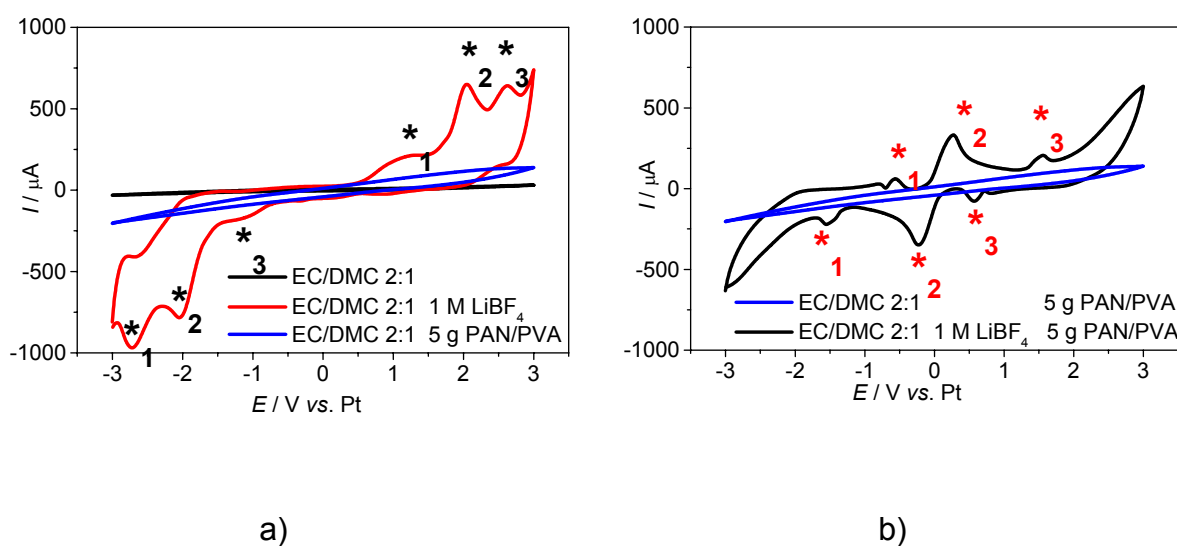


FIGURA 3.26: Voltamogramas cíclicos estabilizados de eletrodos de Pt em: a) mistura de solventes orgânicos EC/DMC na presença e ausência de  $\text{LiBF}_4$  1 mol  $\text{L}^{-1}$ , em eletrólito polimérico gelificado preparado com EC/DMC 2:1 (V/V) e em copolímero PAN/PVA (5 g) sem o sal de lítio; e b) eletrólito polimérico gelificado preparado com EC/DMC 2:1 (V/V) e em copolímero PAN/PVA (5 g) na presença e ausência de  $\text{LiBF}_4$  1 mol  $\text{L}^{-1}$ . ET e CE= Pt; A = 2  $\text{cm}^2$ ;  $\nu$  = 10  $\text{mV s}^{-1}$ .

Das Fig. 3.26 a) e b) verificam-se que somente os perfis voltamétricos obtidos para a mistura de solventes orgânicos EC/DMC e para o eletrólito polimérico gelificado contendo  $\text{LiBF}_4$  1 mol  $\text{L}^{-1}$  apresentaram picos catódicos e anódicos, correspondentes à deposição de íons lítio sobre o eletrodo de Pt ( $\text{Li}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{Li}$ ) e dissolução de lítio ( $\text{Li} \rightarrow \text{Li}^+ + \text{e}^-$ ), respectivamente. O fato de aparecerem vários picos em ambas as varreduras, provavelmente deve estar relacionado às diferentes coordenações do lítio com os solventes presentes.

Comparando-se somente os perfis voltamétricos obtidos na presença de  $\text{LiBF}_4$  1 mol  $\text{L}^{-1}$  (curvas vermelha e preta da Fig. 3.26 a) e b), respectivamente), verifica-se que os potenciais de pico são deslocados para potenciais menos

positivos na varredura direta e menos negativos na varredura inversa para eletrólito polimérico gelificado, indicando maior reversibilidade deste sistema. Este deslocamento sugere que os íons lítio devem possuir outra coordenação no interior da matriz polimérica. Sugere também que a matriz polimérica estaria favorecendo os processos redox para o par  $\text{Li}/\text{Li}^+$  provavelmente pelo aumento do número de transportadores de carga no eletrólito polimérico gelificado.

Como mencionado, foram também realizadas medidas voltamétricas para eletrólitos poliméricos gelificados com distintas quantidades do copolímero PAN/PVA (5 g e 10 g). Em todos os casos, foi observado diminuição nos valores de corrente de oxidação em 3 V (limite de potencial anódico) com o aumento na quantidade de PAN/PVA quando comparados aos valores observados para os eletrólitos líquidos. Este resultado deve-se provavelmente a maior viscosidade dos eletrólitos poliméricos gelificados.

Os eletrólitos poliméricos gelificados preparados a partir da mistura de solventes EC/DMC 2:1 apresentaram menores valores de corrente de oxidação que aqueles preparados a partir da mistura EC/PC 1:1, resultando em uma maior janela de estabilidade eletroquímica para o eletrólito polimérico gelificado preparado a partir de EC/DMC 2:1 (V/V). Diferentemente dos eletrólitos poliméricos gelificados preparados com EC/DMC 2:1 (V/V), copolímero PAN/PVA (10 g) e  $\text{LiClO}_4$  1 mol  $\text{L}^{-1}$ , aqueles preparados com  $\text{LiBF}_4$  1 mol  $\text{L}^{-1}$  apresentaram perfis voltamétricos estáveis após 20 ciclos consecutivos, sugerindo ausência de oxidação nestes eletrólitos poliméricos gelificados.

Entre todos os eletrólitos poliméricos gelificados, aquele preparado com EC/DMC 2:1 (V/V), copolímero PAN/PVA (10 g) e  $\text{LiBF}_4$  1 mol  $\text{L}^{-1}$  (cuja composição equivale a 71% (mol/mol) de EC/DMC 2:1 (V/V), 21% (mol/mol) de PAN/PVA e 8% (mol/mol) de  $\text{LiBF}_4$ ) foi o que apresentou maior janela de estabilidade eletroquímica, processos redox para o par  $\text{Li}/\text{Li}^+$  mais reversíveis e menores valores de corrente de oxidação em 3,0 V. Ademais, os perfis voltamétricos observados para este eletrólito polimérico gelificado foram os mais estáveis durante sucessivas voltametrias cíclicas e o coletor de corrente de aço inoxidável do tipo AISI 304 dos protótipos de baterias de lítio não apresentou corrosão por pites em contato com este eletrólito polimérico gelificado.

Para finalizar, a Fig. 3.27 ilustra a janela de estabilidade química obtida para os eletrólitos poliméricos gelificados preparados com EC/DMC 2:1 (V/V) ou EC/PC 1:1 (V/V), mais o copolímero PAN/PVA (10 g) e  $\text{LiBF}_4$  1 mol  $\text{L}^{-1}$  e colocado no interior de uma célula especialmente confeccionada em Teflon<sup>®</sup>.

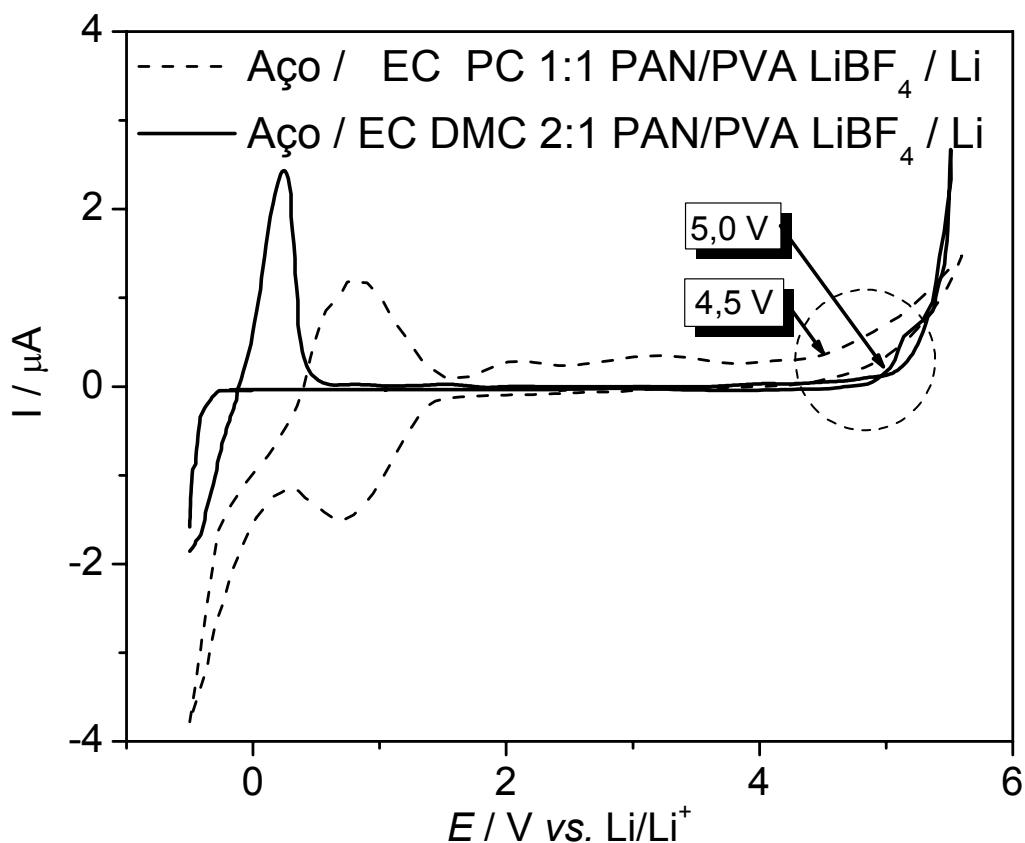


FIGURA 3.27: Voltamogramas cíclicos obtidos para os eletrólitos poliméricos gelificados preparados com EC/DMC 2:1 (V/V) ou EC/PC 1:1 (V/V), copolímero PAN/PVA (10 g) e  $\text{LiBF}_4$  1 mol  $\text{L}^{-1}$  quando colocado no interior de uma célula especialmente confeccionada em Teflon<sup>®</sup> para montagem dos protótipos de baterias de lítio. Eletrodo de trabalho de aço inoxidável do tipo AISI 304 e eletrodos auxiliar e de referência de lítio metálico;  $\nu = 10 \text{ mV s}^{-1}$ .

Os processos catódico e anódico observados próximos de 0 V correspondem aos processos redox para o par  $\text{Li/Li}^+$ . A oxidação do eletrólito polimérico gelificado ocorre somente próxima de 5 V vs.  $\text{Li/Li}^+$  para o eletrólito polimérico gelificado preparado a partir da mistura EC/DMC e próxima de 4,5 V para o preparado a partir de EC/PC, resultando ampla janela de estabilidade química para ambos os géis, embora os processos tenham sido mais reversíveis para o primeiro



caso, provavelmente pela menor gelificação observada visualmente e discutida anteriormente. De qualquer forma, ambos mostraram-se convenientes para aplicação em baterias recarregáveis de íons lítio já que os potenciais foram superiores a 4,3 V (potencial necessário para esta aplicação).

### 3.2.2.2. Espectroscopia de impedância eletroquímica

Medidas de espectroscopia de impedância eletroquímica foram realizadas para determinar a condutividade iônica dos eletrólitos poliméricos gelificados à base de PAN/PVA e verificar a variação da condutividade iônica destes eletrólitos com a temperatura e suas estabilidade química com o tempo de uso no protótipo de bateria de lítio (em contato com aço inoxidável e com lítio metálico).

Para determinação das condutividades iônicas, filmes de espessura de cerca de 100  $\mu\text{m}$  dos eletrólitos poliméricos gelificados à base de PAN/PVA foram colocados no interior do protótipo, usando-se eletrodos de aço inoxidável do tipo AISI 304 como eletrodos de trabalho, auxiliar e pseudo-referência. Os valores de condutividade iônica dos eletrólitos poliméricos foram calculados a partir dos valores de resistência extraídos de extrapolações, na região de altas frequências, das curvas do diagrama do plano complexo ao eixo de impedância real. Este cálculo foi feito, usando a equação:

$$\sigma = \frac{l}{R_s A} \quad (3.1)$$

onde  $l$ ,  $R_s$  e  $A$  são, respectivamente, a espessura, a resistência e a área da seção transversal do filme de eletrólito polimérico gelificado.

Na Fig. 3.28 é mostrado um espectro de impedância eletroquímica típico, representado na forma do diagrama do plano complexo, obtido, à temperatura ambiente, para o eletrólito polimérico gelificado preparado com EC/DMC 2:1 (V/V), copolímero PAN/PVA (10 g) e  $\text{LiBF}_4$  1 mol  $\text{L}^{-1}$ .

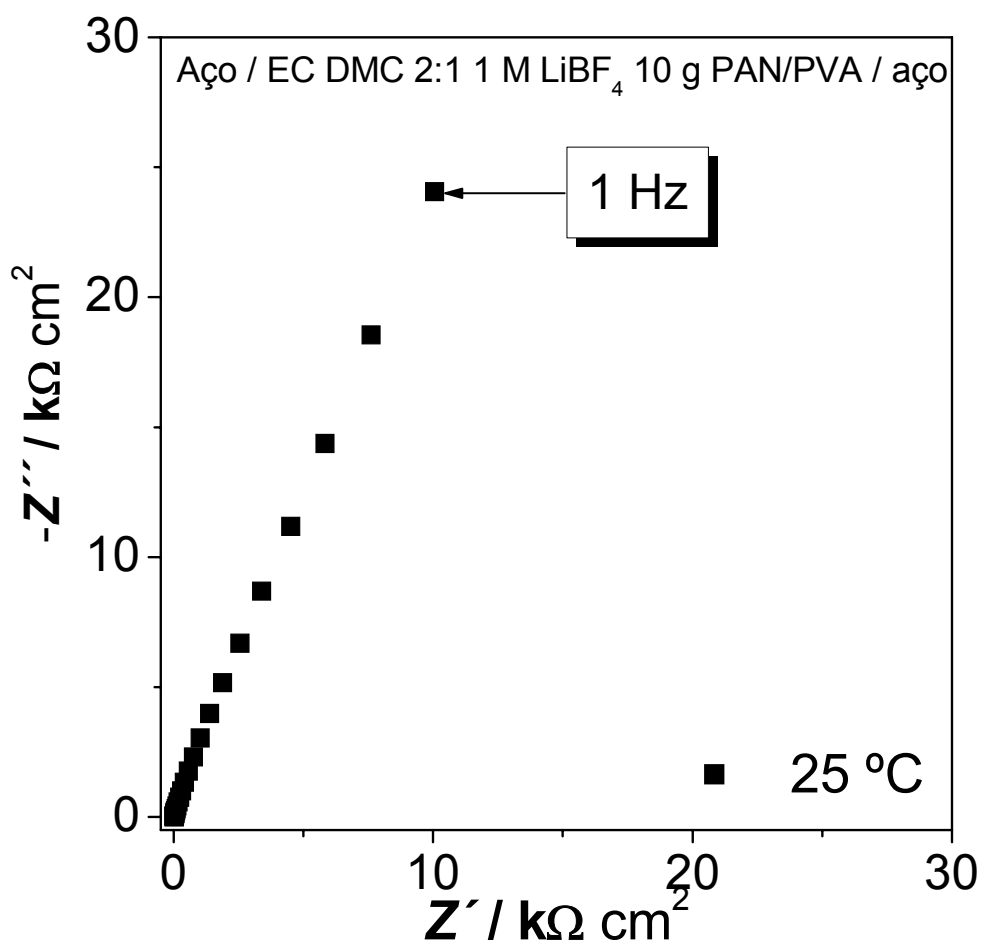


FIGURA 3.28: Espectro de impedância eletroquímica obtido, à temperatura ambiente, para o eletrólito polimérico gelificado preparado com EC/DMC 2:1 (V/V), copolímero PAN/PVA (10 g) e LiBF<sub>4</sub> 1 mol L<sup>-1</sup>. A  $\cong$  0,785 cm<sup>2</sup>.

Os espectros de impedância eletroquímica obtidos para os demais eletrólitos poliméricos resultaram semelhantes àquele da Fig. 3.28, apresentando um comportamento capacitivo em todo intervalo de frequência. Este comportamento é característico, considerando-se que ambos os eletrodos de aço inoxidável são bloqueantes e, portanto, nenhuma contribuição interfacial é observada para a condutividade total do sistema (PANERO e SCROSATI, 2000).

A ausência de um semicírculo nos espectros de impedância indica que os transportadores de corrente no sistema são apenas iônicos, ou seja, a condutividade total do sistema é devida, principalmente, à condução iônica (RAJENDRAN *et al.*, 2004).

Segundo PANERO e SCROSATI (2000) a forma espectros com uma região linear fornece evidências da boa integridade física do filme polimérico, já que efeitos de quebra de homogeneidade, tais como cristalização ou separação de fases, deveriam refletir na evolução de semicírculos nos espectros de impedância. O comportamento dos espectros observados para os eletrólitos poliméricos gelificados indica também completa dissolução da mistura de solventes na matriz polimérica.

A quantidade do copolímero PAN/PVA usado na preparação de eletrólitos poliméricos gelificados contendo EC/DMC 2:1 (V/V) e  $\text{LiBF}_4$  1 mol  $\text{L}^{-1}$  também foi variada (5 g – 10 g). Os valores de condutividade iônica calculados, a 25 °C, para estes eletrólitos poliméricos gelificados em função da massa de PAN/PVA estão mostrados na Fig.3.29.

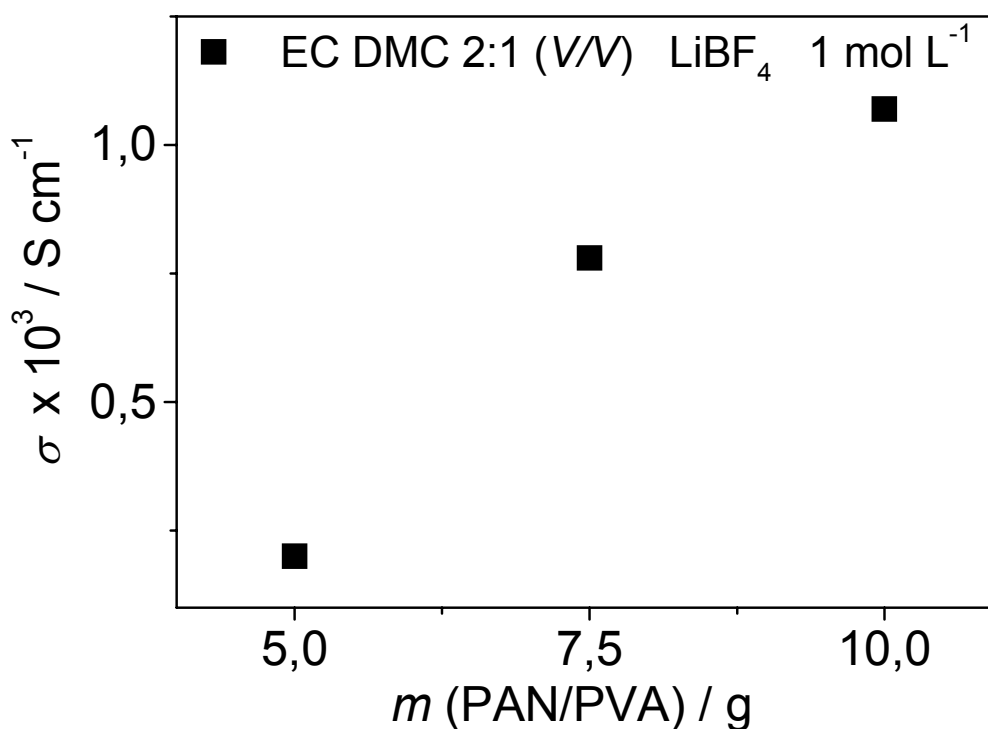


FIGURA 3.29: Valores de condutividade iônica obtidos, à temperatura ambiente, em função da massa do copolímero PAN/PVA usado na preparação de eletrólitos poliméricos gelificados contendo EC/DMC 2:1 (V/V) e  $\text{LiBF}_4$  1 mol  $\text{L}^{-1}$ .  $A \cong 0,785 \text{ cm}^2$ .

Verifica-se aumento nos valores de condutividade iônica à medida que a massa de PAN/PVA é aumentada, atingindo-se um valor de condutividade de  $1,07 \times 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$  para o eletrólito polimérico gelificado preparado com 10 g de PAN/PVA. Uma maior quantidade deste copolímero no eletrólito aumenta sua viscosidade e deveria, portanto, levar a uma diminuição da mobilidade iônica e, conseqüentemente, de sua condutividade iônica. O aumento da condutividade iônica do eletrólito polimérico com a adição do copolímero indica um aumento no número de transportadores de carga, sugerindo que a matriz polimérica possui participação efetiva no mecanismo de transporte iônico. JAYATHILAKA *et al.* (2003) também evidenciaram este mesmo comportamento para eletrólitos poliméricos preparados à base de PAN.

Desta maneira, a influência da natureza e composição da mistura de solventes (plastificante) e da natureza dos sais de lítio sobre os valores de condutividade iônica dos eletrólitos poliméricos gelificados foram estudados somente para eletrólitos preparados com 10 g do copolímero PAN/PVA. Os valores de condutividade iônica para estes eletrólitos poliméricos gelificados estão mostrados na Tab. 3.9. Os valores de condutividade iônica resultaram próximos de  $10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$  em concordância com valores obtidos por outros autores para um eletrólito polimérico gelificado à base de PAN (RAJENDRAN *et al.*, 2001; Sik *et al.*, 2003 e JAYATHILAKA *et al.*, 2003).

TABELA 3.9: Valores de condutividade iônica determinados, a 25 °C, para eletrólitos poliméricos gelificados preparados com 10 g do copolímero PAN/PVA.

Eletrólito polimérico gelificado à base de PAN/PVA	$\sigma \times 10^3 / \text{ S cm}^{-1}$
EC/PC 1:1 (V/V) e LiBF <sub>4</sub> 1 mol L <sup>-1</sup>	0,75
EC/DMC 1:1 (V/V) e LiBF <sub>4</sub> 1 mol L <sup>-1</sup>	1,47
EC/DMC 2:1 (V/V) e LiBF <sub>4</sub> 1 mol L <sup>-1</sup>	1,07
EC/DMC 1:1 (V/V) e LiClO <sub>4</sub> 1 mol L <sup>-1</sup>	1,10
EC/DMC 2:1 (V/V) e LiClO <sub>4</sub> 1 mol L <sup>-1</sup>	0,90

No caso do eletrólito polimérico gelificado à base de PAN/PVA com a mistura com EC/PC 1:1 (V/V), optou-se em determinar o valor de sua condutividade iônica somente com o sal  $\text{LiBF}_4$ , uma vez que a estabilidade química do eletrólito preparado com EC/PC 1:1 (V/V) e  $\text{LiClO}_4$  era pior.

Verifica-se, na Tab. 3.9, que o eletrólito polimérico gelificado à base de PAN/PVA preparado com EC/PC apresentou menor valor de condutividade iônica quando comparado aos preparados com EC/DMC. O menor valor de condutividade iônica obtido para este eletrólito pode estar relacionado à maior viscosidade do solvente PC quando comparada à dos solventes EC e DMC, o que contribuiria para uma menor mobilidade iônica daquele eletrólito polimérico gelificado.

Os eletrólitos poliméricos gelificados à base de PAN/PVA preparados com EC/DMC 1:1 (V/V) apresentaram valores de condutividade iônica um pouco maiores que aqueles preparados com EC/DMC 2:1 (V/V), para ambos os sais de lítio. Apesar disto, optou-se pela utilização do eletrólito polimérico gelificado preparado com EC/DMC 2:1 (V/V), pois tem a mesma composição dos eletrólitos líquidos utilizados anteriormente nos testes iniciais de carga e descarga dos catodos preparados a partir de amostras de espinélio dopadas e moídas.

Comparando-se eletrólitos preparados com distintos sais de lítio, verificam-se maiores valores de condutividade iônica para eletrólitos poliméricos gelificados à base de PAN/PVA preparados com  $\text{LiBF}_4$ , para ambas as misturas de solventes [EC/DMC 1:1 (V/V) e EC/DMC 2:1 (V/V)]. É importante ressaltar que eletrólitos poliméricos gelificados com valores de condutividade iônica da ordem de  $10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$  já são usados em baterias de lítio, permitindo a circulação de correntes da ordem de mA sem perdas por polarização durante os ciclos de carga e descarga, o que satisfaz plenamente aos propósitos do presente trabalho.

Sik *et al.* (2003) encontraram valores de condutividade iônica próximos de  $2,4 \times 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$ , à temperatura ambiente, para eletrólitos poliméricos gelificados à base de PAN com EC/PC, porém numa composição diferente da estudada aqui. Já PANERO e SCROSATI (2000) encontraram um valor de condutividade iônica próximo de  $3,9 \times 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$ , à temperatura ambiente, para um eletrólito polimérico gelificado à base de PAN com EC/DMC 2:1 (V/V) e  $\text{LiClO}_4$   $1 \text{ mol L}^{-1}$ , de composição também diferente da estudada aqui. OSAKA *et al.* (1997) obtiveram um valor de condutividade iônica de  $2,0 \times 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$  para um eletrólito polimérico gelificado à base de PAN

(10 g) preparado com EC/PC 1:1 (V/V) e  $\text{LiClO}_4$  1 mol  $\text{L}^{-1}$  e, portanto, com composição idêntica a do presente trabalho.

O maior valor de condutividade iônica ( $1,47 \times 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$ ) foi obtido para o eletrólito polimérico gelificado à base de PAN (10 g) preparado com EC/DMC 1:1 (V/V) e  $\text{LiBF}_4$  1 mol  $\text{L}^{-1}$ . Embora este valor tenha sido inferior aos relatados por PANERO e SCROSATI (2000) e Sik *et al.* (2003), pode ser considerado promissor já que o copolímero PAN/PVA oferece vantagens em relação ao polímero puro de PAN. O copolímero PAN/PVA é de fabricação nacional, possui maior maleabilidade e é altamente hidrofóbico ([www.crylor.com.br](http://www.crylor.com.br)). Esta última propriedade é uma característica proveniente do PVA, que torna o copolímero PAN/PVA o que o torna apropriado para utilização em baterias recarregáveis de íons lítio. Ademais, o PVA ainda possui excelentes estabilidades mecânica e química, alta resistência à abrasão e excelente biocompatibilidade (RAJENDRAN *et al.*, 2004).

### 3.2.2.2.1. Variação da condutividade iônica com a temperatura

Para elucidação do mecanismo de condução iônica nos eletrólitos poliméricos gelificados preparados no presente trabalho, as condutividades iônicas dos eletrólitos poliméricos gelificados representados na Tab. 3.10 foram determinadas em diferentes temperaturas, num intervalo de 25 °C a 85 °C. Estas condutividades iônicas foram determinadas durante os processos de aquecimento e de resfriamento dos eletrólitos poliméricos gelificados, mostrando pouca histerese entre ambos os processos.

Na Fig. 3.30 são mostrados vários espectros de impedância eletroquímica obtidos durante o processo de aquecimento do eletrólito polimérico gelificado e representados na forma de diagrama do plano complexo para o mesmo eletrólito polimérico gelificado de PAN/PVA da Fig. 3.28, porém de forma ampliada na região de altas frequências.

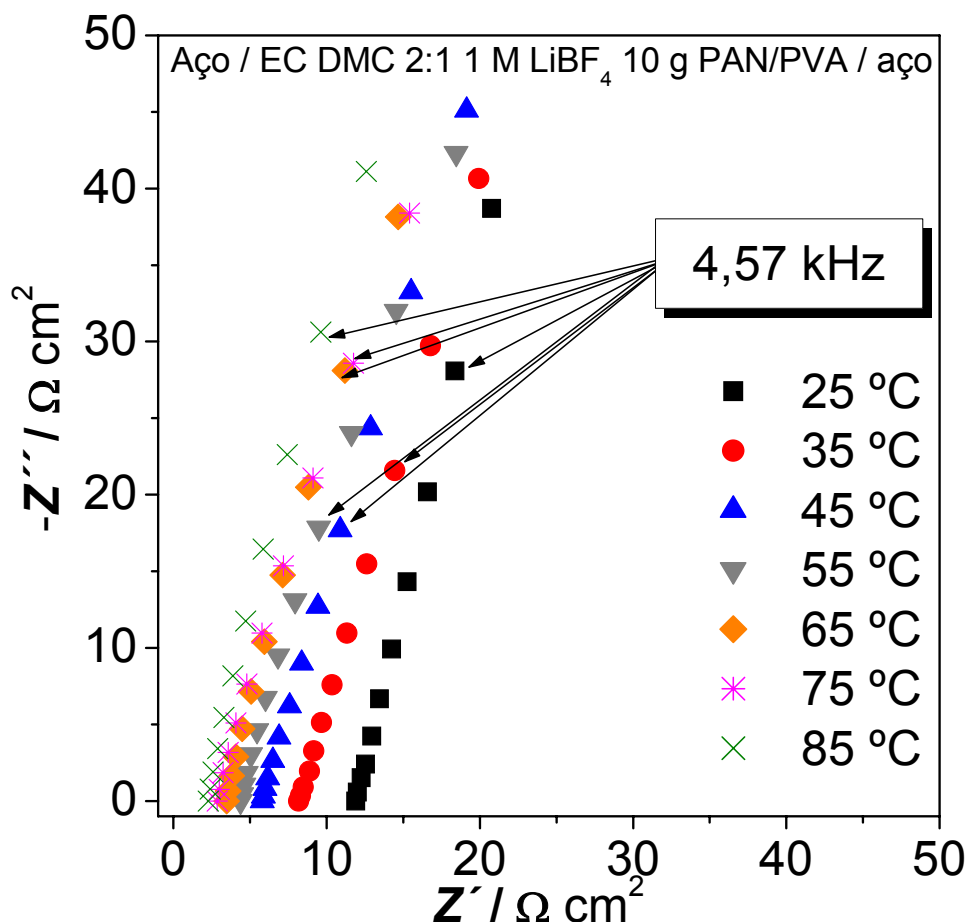


FIGURA 3.30: Ampliação dos espectros de impedância eletroquímica representados na forma de diagrama do plano complexo obtidos em distintas temperaturas durante o aquecimento do eletrólito polimérico gelificado de composição EC/DMC 2:1 LiBF<sub>4</sub> 1 mol L<sup>-1</sup> 10 g PAN/PVA (21% PAN/PVA, 71% EC/DMC 2:1 (V/V) e 8% LiBF<sub>4</sub>).  $A \cong 0,785 \text{ cm}^2$ .

Os espectros de impedância do eletrólito polimérico gelificado mostrados na Fig. 3.30 foram característicos para todas as temperaturas analisadas, embora tenha sido verificada uma tendência de formação de uma região com semicírculo para os espectros realizados nas maiores temperaturas de 75 °C e 85 °C (não mostrado na Fig. 3.30). Os espectros de impedância eletroquímica dos eletrólitos poliméricos gelificados de PAN/PVA com diferentes naturezas de solvente e sal de lítio apresentaram comportamento idêntico ao apresentado na Fig. 3.30. Os valores de condutividade iônica dos eletrólitos poliméricos gelificados de PAN/PVA, determinados em diferentes temperaturas, são mostrados na Tab. 3.10.

TABELA 3.10: Valores de condutividade iônica dos eletrólitos poliméricos gelificados de PAN/PVA determinados em diferentes temperaturas.

Eletrólito polimérico gelificado de PAN/PVA	$\sigma \times 10^3 / \text{S cm}^{-1}$						
	25 °C	35 °C	45 °C	55 °C	65 °C	75 °C	85 °C
EC PC 1:1 LiBF <sub>4</sub> 1 mol L <sup>-1</sup>	0,75	1,03	1,19	1,41	1,85	2,09	2,41
EC DMC 1:1 LiBF <sub>4</sub> 1 mol L <sup>-1</sup>	1,47	2,15	2,97	3,44	5,27	6,04	7,10
EC DMC 2:1 LiBF <sub>4</sub> 1 mol L <sup>-1</sup>	1,07	1,56	2,19	2,90	3,67	4,46	5,60
EC DMC 1:1 LiClO <sub>4</sub> 1 mol L <sup>-1</sup>	1,10	1,61	2,15	2,70	3,80	4,43	5,76
EC DMC 2:1 LiClO <sub>4</sub> 1 mol L <sup>-1</sup>	0,90	1,12	1,46	1,99	2,42	2,80	3,51

Pelos valores da Tab. 3.10 verifica-se um aumento nos valores de condutividade iônica dos eletrólitos poliméricos gelificados de PAN/PVA com o aumento da temperatura, como era esperado. Para ambos os sais de lítio, os maiores valores de condutividade iônica foram observados para os eletrólitos poliméricos gelificados de PAN/PVA com EC/DMC (em ambas as composições) quando comparados ao único eletrólito polimérico gelificado de PAN/PVA com EC/PC 1:1.

Comparando-se o efeito da natureza do sal de lítio sobre a condutividade iônica dos eletrólitos poliméricos gelificados de PAN/PVA, os maiores valores de condutividade iônica foram observados para àqueles eletrólitos poliméricos gelificados com LiBF<sub>4</sub>, para todas as misturas de solventes orgânicos.

O menor valor de condutividade iônica, à temperatura ambiente, obtido para o eletrólito polimérico gelificado de PAN/PVA com EC/PC 1:1 e LiBF<sub>4</sub>, foi de  $7,5 \times 10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$  e o maior valor, a 85 °C, para o eletrólito polimérico gelificado com EC/DMC 2:1 e LiBF<sub>4</sub>, foi de  $7,10 \times 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$ . Em eletrólitos poliméricos complexos formados pela mistura de muitas fases, se a condução iônica ocorrer somente no domínio amorfo do polímero, ela obedecerá a um comportamento de Arrhenius para a dependência da condutividade iônica com a temperatura, de acordo com expressão 3.2:



$$\sigma = \sigma_0 \exp(-E_a/kT) \quad (3.2)$$

sendo  $\sigma$  e  $\sigma_0$  as condutividades iônicas do eletrólito polimérico nas temperaturas  $T$  e  $0$  K, respectivamente;  $E_a$  a energia de ativação relacionada ao movimento segmental da cadeia polimérica e  $k$  a constante de Boltzman (BASAK e MANORAMA, 2004).

A partir dos valores de resistência observados nas diferentes temperaturas, as condutividades iônicas foram calculadas e são mostradas nas Fig. 3.31 a) e b) na forma logarítmica em função do inverso da temperatura, como gráfico de Arrhenius. Na Fig. 3.31 a) são comparados os diferentes eletrólitos poliméricos gelificados com  $\text{LiBF}_4$  e na Fig. 3.31 b) são comparados os diferentes eletrólitos poliméricos gelificados com  $\text{LiClO}_4$ .

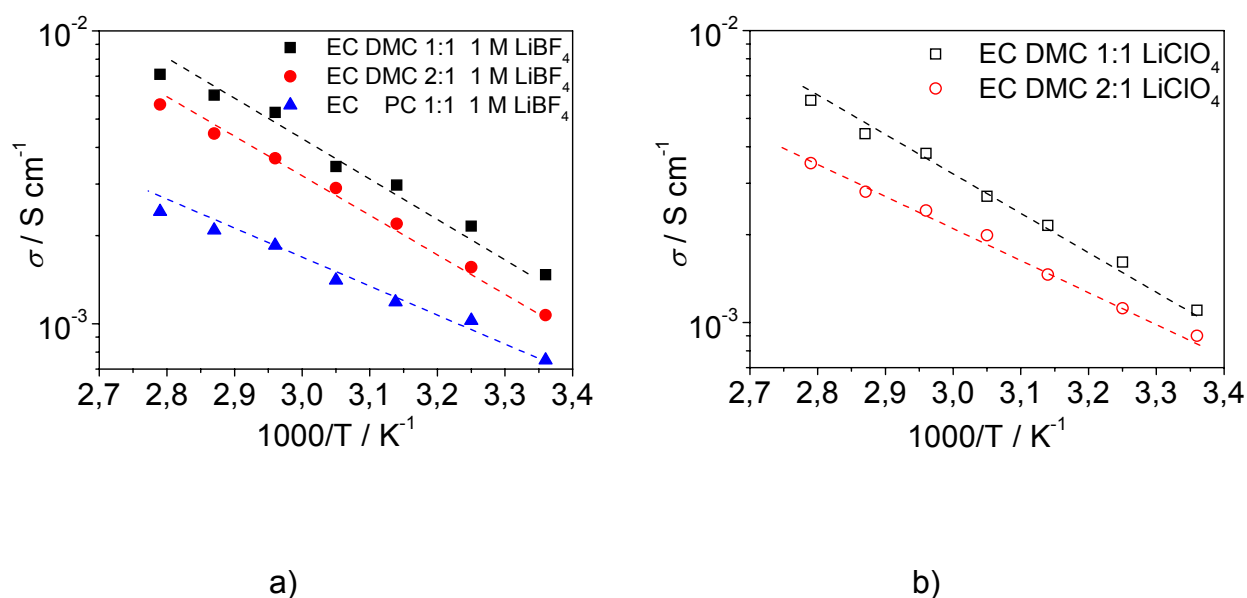


FIGURA 3.31: Gráfico de Arrhenius da condutividade iônica dos eletrólitos poliméricos gelificados obtidos em diferentes proporções dos plastificantes (EC, PC e DMC), utilizando a)  $1 \text{ mol L}^{-1} \text{ LiBF}_4$  e b)  $1 \text{ mol L}^{-1} \text{ LiClO}_4$ ; todos com quantidade máxima de PAN/PVA (10 g PAN/PVA).

Ao analisar ambos os gráficos, verifica-se que as condutividades iônicas dos eletrólitos poliméricos gelificados seguiram comportamento de Arrhenius para todo o intervalo de temperatura analisado, ou seja, a variação do logaritmo da condutividade iônica dos eletrólitos poliméricos gelificados de PAN/PVA foi linear com o inverso da temperatura. Este aumento uniforme de  $\log \sigma$  pode ser interpretado como um mecanismo de condução iônica que atua por saltos entre sítios coordenados (dos plastificantes; com participação da matriz polimérica), acompanhado por uma relaxação estrutural local e movimento segmental do polímero (BASAK e MANORAMA, 2004).

Outra maneira de interpretação deste mecanismo é o transporte iônico ocorrer na fase amorfa rica em plastificantes, tendo o copolímero PAN/PVA como parte desta fase amorfa, aumentando o número de transportadores de carga. Desta maneira, o copolímero PAN/PVA não estaria atuando apenas como uma matriz polimérica rígida e não interativa, mas participando do processo de transporte de cargas com os plastificantes, sendo parte ativa da fase amorfa do eletrólito polimérico gelificado. Alguns autores (HUANG *et al.*, 1996) observaram comportamento não linear no gráfico de Arrhenius para eletrólitos poliméricos à base de PAN, justificado com base na teoria VTF, interpretado como um modelo de volume livre (Vogel-Tamman-Fulcher/ free volume model), porém, as medidas de condutividade iônica foram realizadas em maiores intervalos de temperatura, em geral, regiões de menores temperaturas, onde a probabilidade de domínio cristalino no eletrólito polimérico gelificado é maior, principalmente pela cristalização dos solventes orgânicos (JAYATHILAKA *et al.*, 2003).

Como esperado, os dados observados nas Fig. 3.31 a) e b) se ajustaram bem para um comportamento de Arrhenius pelas quantidades de sais de lítio presentes nos eletrólitos poliméricos gelificados e pelo intervalo de temperatura em que as condutividades iônicas foram medidas. Esta linearidade também é coerente com os dados de DSC, que mostravam eletrólitos poliméricos gelificados de PAN/PVA com amplo domínio amorfo nesta faixa de temperatura.

Caso as condutividades iônicas fossem determinadas em temperaturas mais baixas, em regiões de menor domínio amorfo, ou para eletrólitos poliméricos gelificados com menores quantidades de sais de lítio, talvez estes eletrólitos apresentassem comportamento segundo a teoria VTF (concordante com um

mecanismo de transporte iônico que não seja na região amorfa da matriz polimérica e que a matriz polimérica possua um papel inerte em relação ao mecanismo de condução iônica). CROCE *et al.* (1993) verificaram comportamento segundo Arrhenius para a variação da condutividade iônica com a temperatura (para temperaturas superiores a 25 °C) em eletrólitos poliméricos gelificados à base de PAN. Porém, os autores verificaram comportamento segundo VTF para a variação da condutividade iônica em intervalo de menores temperaturas (de 60 °C a -50 °C).

Só para constatação, os dados foram ajustados segundo a equação 3.2 do modelo de VTF (PAS *et al.*, 2005):

$$\sigma = AT^{1/2} \exp\left[\frac{-B}{T - T_0}\right] \quad (3.2)$$

sendo  $A$  e  $B$  constantes referentes ao número de transportadores de carga e a energia de ativação para a condução iônica, respectivamente.  $T_0$  refere-se a uma temperatura idealizada correspondente a entropia configuracional zero, de acordo com a análise de Adam-Gibbs (PAS *et al.*, 2005).

Como esperado, o ajuste segundo VTF não apresentou variações significativas daquele segundo Arrhenius. Porém, neste caso, tal ajuste pode ser interpretado como um modelo onde há um volume livre para condução iônica na matriz polimérica do gel, onde os íons  $\text{Li}^+$  podem se coordenar ao hetero-átomo da matriz e sofrer livre condução iônica.

A partir dos coeficientes angulares das retas observadas nas Fig. 3.31 a) e b) foram extraídos os valores de energia de ativação, (pseudo-energia de ativação) relacionada ao movimento segmental das cadeias poliméricas, dos eletrólitos poliméricos gelificados que se encontram mostrados na Tab. 3.11.

TABELA 3.11: Valores de energia de ativação dos eletrólitos poliméricos gelificados de PAN/PVA.

Eletrólitos poliméricos gelificados de PAN/PVA	$E_a \cdot 10^2 / \text{eV}$
EC PC 1:1 LiBF <sub>4</sub> 1 mol L <sup>-1</sup>	0,881
EC DMC 1:1 LiBF <sub>4</sub> 1 mol L <sup>-1</sup>	1,247
EC DMC 2:1 LiBF <sub>4</sub> 1 mol L <sup>-1</sup>	1,210
EC DMC 1:1 LiClO <sub>4</sub> 1 mol L <sup>-1</sup>	1,241
EC DMC 2:1 LiClO <sub>4</sub> 1 mol L <sup>-1</sup>	1,054

Ao analisar os dados da Tab. 3.11, verifica-se que os valores de  $E_a$  dos eletrólitos poliméricos gelificados de PAN/PVA com EC/DMC (em ambas as composições) foram maiores que o valor obtido para o eletrólito polimérico gelificado de PAN/PVA com EC/PC 1:1, indicando maiores movimentos entre os segmentos de cadeia destes eletrólitos poliméricos, o que poderia estar facilitando a condução iônica. Entre os eletrólitos poliméricos gelificados de PAN/PVA com EC/DMC parece haver ligeira tendência de aumento da  $E_a$  no eletrólito de proporção 1:1 em relação à proporção 2:1, mais evidente para os eletrólitos poliméricos gelificados com o sal de LiClO<sub>4</sub>.

Comparando-se os diferentes sais de lítio, parece não haver diferenças nos valores de  $E_a$  dos eletrólitos poliméricos gelificados de PAN/PVA, pelo menos para as composições estudadas. No entanto, a magnitude destes valores de pseudo-energia de ativação ( $10^{-2}$  eV) é coerente com eletrólitos poliméricos com agentes plastificantes e mostra que o copolímero PAN/PVA também exerce poder de solvatação sobre os íons lítio, reforçando as análises anteriores.

Assim, de acordo com ambos os resultados, espectros de infravermelho e de impedância eletroquímica, acredita-se que o mecanismo de condução iônica nestes géis são similares ao proposto para géis a base de PAN,

onde assume-se que os íons  $\text{Li}^+$  na matriz são solvatados pela PAN (pelos grupos CN) e pelos plastificantes (pelos hetero-átomos de O). Estes íons  $\text{Li}^+$  movem-se de uma posição a outra próxima, em um determinado volume, (free volume model), concomitantemente ao movimento da cadeia polimérica que se encontra no estado gelificado (HUANG *et al.*, 1996; WANG *et al.*, 1999 e JAYATHILAKA *et al.*, 2003).

### 3.2.2.2.2. Variação da condutividade iônica com o tempo

A parte seguinte foi a verificação da estabilidade do eletrólito polimérico gelificado (com a quantidade máxima de 10 g PAN/PVA) em relação ao tempo. Neste ponto, o eletrólito polimérico gelificado de PAN/PVA preparado a partir de EC/DMC 2:1 com  $\text{LiBF}_4$  (21% de PAN/PVA, 71% de EC/DMC 2:1 e 8% de  $\text{LiBF}_4$ , porcentagens molares) havia sido escolhido para ser utilizado nos testes prolongados de carga e descarga que seriam realizados nos protótipos construídos em teflon.

A escolha do sal de lítio ocorreu em função dos melhores perfis voltamétricos, maiores valores de condutividade iônica e também por este sal não ter apresentado corrosão por pites quando em contato com a superfície de aço inoxidável dos protótipos por período prolongado.

A escolha da mistura EC/DMC 2:1 ocorreu em função também dos maiores valores de condutividade iônica observados e também por ser esta composição semelhante à composição do eletrólito líquido utilizado nos testes iniciais de carga e descarga.

O eletrólito polimérico gelificado de PAN/PVA preparado a partir de EC/DMC 2:1 com  $\text{LiBF}_4$  (21% de PAN/PVA, 71% de EC/DMC 2:1 e 8% de  $\text{LiBF}_4$ , porcentagens molares) foi montado entre as superfícies de aço inoxidável e deixado em repouso durante 3 semanas consecutivas. A cada semana, um espectro de impedância eletroquímica era realizado para a célula formada aço/eletrólito polimérico gelificado/ aço.

Na Fig. 3.32 são mostrados vários espectros de impedância eletroquímica representados na forma de diagrama do plano complexo para o eletrólito polimérico gelificado de PAN/PVA deixado em contato com a superfície do aço inoxidável durante estas 3 semanas.

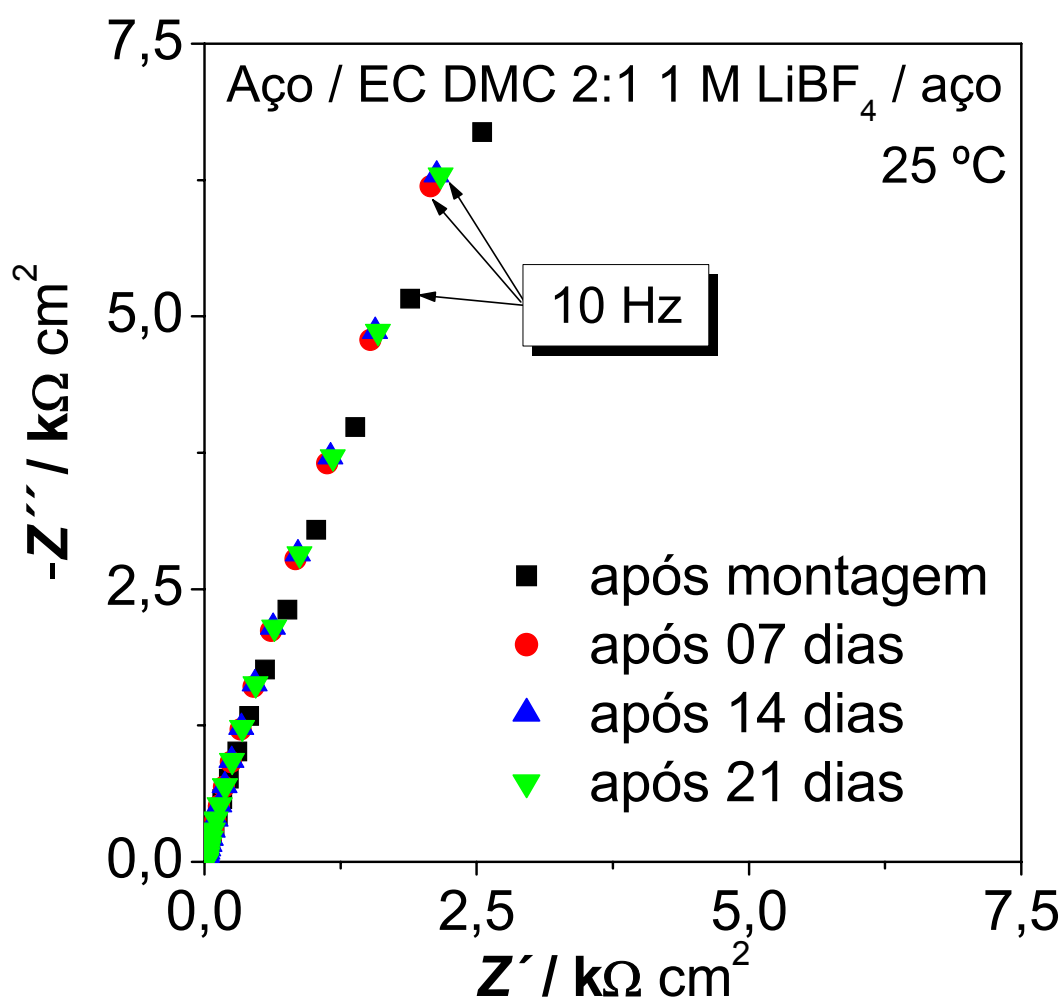


FIGURA 3.32: Ampliação dos espectros de impedância eletroquímica representados na forma de diagrama do plano complexo realizados em distintas semanas para o eletrólito polimérico gelificado de composição EC/DMC 2:1 LiBF<sub>4</sub> 1 mol L<sup>-1</sup> 10 g PAN/PVA (21% PAN/PVA, 71% EC/DMC 2:1 (V/V) e 8% LiBF<sub>4</sub>) em contato com aço inoxidável. A  $\cong$  0,785 cm<sup>2</sup>.

Verifica-se na Fig. 3.32 que os espectros foram similares aos mostrados até aqui e apresentaram pouca variação durante o período de 3 semanas em que o eletrólito polimérico gelificado de PAN/PVA ficou exposto à superfície de aço inoxidável.

A maior variação de condutividade iônica ocorreu durante a primeira semana, provavelmente, por algum fenômeno de passivação da superfície do aço inoxidável sem, no entanto, comprometer os valores de condutividade iônica do eletrólito polimérico gelificado de PAN/PVA.

Os correspondentes valores de condutividade iônica do eletrólito polimérico gelificado de PAN/PVA determinados, à temperatura ambiente, são mostrados na Tab. 3.12.

TABELA 3.12: Valores de condutividade iônica do eletrólito polimérico gelificado, preparado a partir de EC DMC 2:1 (V/V) LiBF<sub>4</sub>. 1 mol L<sup>-1</sup> 10 g PAN/PVA, determinados à temperatura ambiente, 25 °C.

tempo de armazenamento	Condutividade iônica x 10 <sup>3</sup> / S cm <sup>-1</sup>
após montagem	1,07
após 7 dias	1,03
após 14 dias	1,02
após 21 dias	1,02

Como pode ser visto na Tab. 3.12, os valores de condutividade iônica do eletrólito polimérico gelificado preparado a partir de EC DMC 2:1 (V/V) LiBF<sub>4</sub> 1 mol L<sup>-1</sup> 10 g PAN/PVA apresentaram pouca variação durante o período de 3 semanas, como mencionado anteriormente, o que comprova a estabilidade química deste eletrólito polimérico gelificado. O fato dos espectros não ter apresentado variação de perfil também é indicativo da estabilidade química do mesmo.

Para que possa ser utilizado em baterias recarregáveis de lítio sem que comprometa as reações envolvidas nos processos de carga e descarga da bateria, o eletrólito polimérico gelificado deve apresentar estabilidade química em relação ao seu contato com lítio metálico, por isto, o eletrólito polimérico gelificado de PAN/PVA preparado a partir de EC/DMC 2:1 com LiBF<sub>4</sub> (21% de PAN/PVA, 71% de EC/DMC 2:1 e 8% de LiBF<sub>4</sub>, porcentagens molares) também foi montado entre as superfícies de lítio metálico e deixado em repouso durante 3 semanas consecutivas.

Na Fig. 3.33 a) são mostrados vários espectros de impedância eletroquímica representados na forma de diagrama do plano complexo para o eletrólito polimérico gelificado de PAN/PVA deixado em contato com as superfícies de lítio metálico durante 3 semanas consecutivas. Na Fig. 3.33 b) é mostrado o circuito proposto para ajuste destes espectros de impedância.

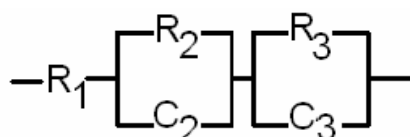
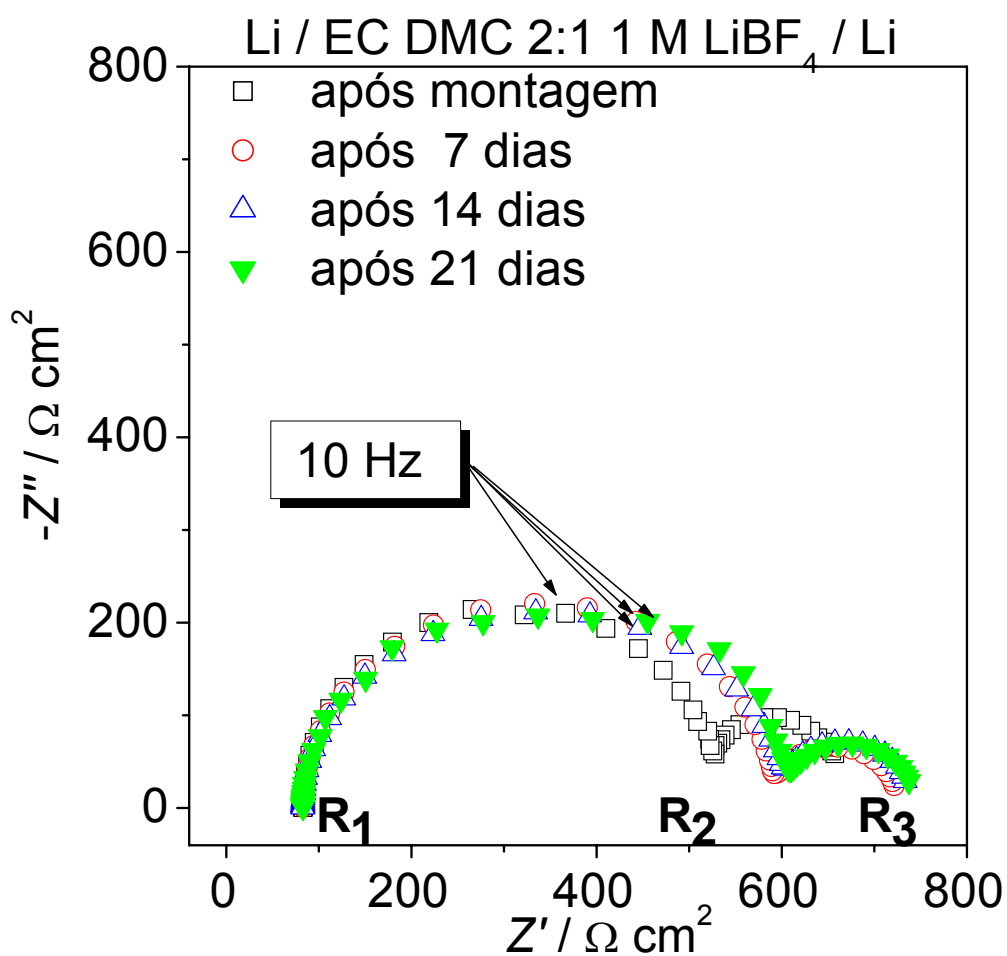


FIGURA 3.33: **a)** Espectros de impedância eletroquímica representados na forma de diagrama do plano complexo realizados em distintas semanas para o eletrólito polimérico gelificado de composição EC/DMC 2:1 LiBF<sub>4</sub> 1 mol L<sup>-1</sup> 10 g PAN/PVA (21% PAN/PVA, 71% EC/DMC 2:1 (V/V) e 8% LiBF<sub>4</sub>) em contato com lítio metálico;  $A \cong 0,785 \text{ cm}^2$  e **b)** circuito equivalente proposto para os mesmos espectros.



A célula Li/ eletrólito polimérico/ Li difere da célula aço/ eletrólito polimérico/ aço, pois agora os eletrodos não são do tipo bloqueantes.

A espessura deste eletrólito polimérico gelificado de PAN/PVA foi maior que a espessura dos eletrólitos poliméricos preparados até então, entre 0,7 e 1 mm, para que representasse exatamente o perfil da célula que seria montada posteriormente. Ademais, a montagem do eletrólito polimérico entre os eletrodos de lítio tornava difícil o controle exato de sua espessura, já que o conjunto era cortado já na forma de “sanduíche”, sendo o eletrólito polimérico gelificado de PAN/PVA adicionado sobre a superfície do lítio imediatamente após sua gelificação.

Na Fig. 3.33 a) verificam-se espectros com dois semicírculos, um de magnitude maior na região de maiores freqüências que aumenta ao longo do tempo de contato com as superfícies de lítio e outro de magnitude menor na região de menores freqüências com pouca variação ao longo do tempo de contato com as superfícies de lítio.

Adotou-se o circuito proposto por CROCE e SCROSATI (1993) e também adotado por KIM e OH (2001), (Fig. 3.33 b) onde:

$R_1$  é referente à resistência do eletrólito;

$R_2$  referente à resistência crescente proveniente da camada passivante sobre o eletrodo de lítio e

$R_3$  referente à resistência à transferência de carga na interface com lítio.

Mesmo nesta célula com eletrodos não bloqueantes, não houve variação significativa no valor de  $R_1$ , indicando que a condutividade iônica do eletrólito polimérico gelificado permaneceu inalterada ao longo do tempo de armazenamento.

O primeiro semicírculo à esquerda é altamente comprimido, sugerindo uma superfície não uniforme da parte capacitiva (com um CPE,  $C_2$ , em vez de um capacitor). É geralmente aceito que este semicírculo, crescente com o tempo, é

referente à formação de um filme passivante sobre a superfície do eletrodo, sendo suas composição e densidade não uniformes, tornando o semicírculo comprimido.

A magnitude deste semicírculo variou bastante durante a primeira semana de contato com lítio metálico, porém tornou-se constante para as demais semanas de contato, sugerindo que houve a formação do filme passivante sobre a superfície do lítio metálico, mas que não houve um crescimento constante durante o período, mostrando boa estabilidade química do eletrólito polimérico gelificado frente ao lítio.

MATSUDA *et al.* (2001) mencionam que esta resistência interfacial Li/eletrólito polimérico gelificado nos eletrodos de lítio, estimada do diâmetro do semicírculo na região de menores frequências ( $R_2 - R_1$ ) torna-se constante após o período inicial de armazenamento, sugerindo a formação de um filme fino passivante na superfície do eletrodo de lítio que pode favorecer uma rápida transferência de íons  $\text{Li}^+$  e prevenir reações paralelas entre eletrodo e eletrólito durante testes de carga e descarga da célula.

No segundo semicírculo de magnitude constante que aparece na região de menores frequências na Fig. 3.33 a), tem-se  $R_3$ , que descreve a resistência à transferência de carga na interface eletrólito polimérico/Li e permanece constante ao longo do tempo de contato.

KIM e OH (2001) sugerem que a perda de solvente do interior da matriz polimérica para a superfície em contato com o eletrodo de lítio provocaria aumento tanto de  $R_2$  quanto de  $R_3$ , ocasionando uma diminuição na superfície de contato eletrólito polimérico/Li. Como não foi evidenciado aumento significativo no valor de  $R_2$  e praticamente não houve aumento no valor de  $R_3$ , durante o tempo de contato com lítio, foi eliminada a hipótese de expulsão do solvente do interior da matriz polimérica.

Desta maneira, o eletrólito polimérico gelificado de PAN/PVA preparado a partir de EC/DMC 2:1 (V/V) com  $\text{LiBF}_4$  (21% de PAN/PVA, 71% de EC/DMC 2:1 e 8% de  $\text{LiBF}_4$ , porcentagens molares) mostrou-se estável em relação ao tempo de contato com aço inoxidável e com lítio metálico.

### 3.2.3. Conclusões parciais

Os valores de  $T_g$  obtidos para os eletrólitos poliméricos gelificados (entre  $-100\text{ }^\circ\text{C}$  e  $-75\text{ }^\circ\text{C}$ ) foram mais negativos que o encontrado para o copolímero PAN/PVA puro ( $\sim 80\text{ }^\circ\text{C}$ ), indicando que os eletrólitos poliméricos gelificados eram amorfos à temperatura ambiente e que a adição de solventes à matriz polimérica levou a diminuição do valor de  $T_g$  do eletrólito polimérico gelificado.

Pelos espectros de infravermelho dos eletrólitos poliméricos gelificados com quantidade máxima de copolímero PAN/PVA foi evidenciado interações entre  $\text{C}\equiv\text{N}$  e  $\text{Li}^+$ , sugerindo transporte iônico baseado na complexação com a matriz e com os solventes.

Pelas voltametrias cíclicas, verificou-se que a oxidação do eletrólito polimérico gelificado ocorre somente próxima de  $5\text{ V vs. Li/Li}^+$ , resultando ampla janela de estabilidade química. O deslocamento nos perfis voltamétricos dos eletrólitos poliméricos gelificados em relação aos perfis dos eletrólitos líquidos sugere que os íons lítio devem possuir outra coordenação no interior da matriz polimérica e que a matriz polimérica estaria favorecendo os processos redox para o par  $\text{Li/Li}^+$  provavelmente pelo aumento do número de transportadores de carga.

Pelas medidas de espectroscopia de impedância eletroquímica, verificou-se aumento nos valores de condutividade iônica à medida que a massa de PAN/PVA foi aumentada, atingindo-se um valor de  $1,07 \times 10^{-3}\text{ S cm}^{-1}$  para o eletrólito polimérico gelificado preparado com  $10\text{ g}$  de PAN/PVA, sugerindo novamente participação da matriz polimérica no mecanismo de condução iônica. O eletrólito polimérico gelificado à base de PAN/PVA preparado com EC/PC apresentou menor valor de condutividade iônica quando comparado aos preparados com EC/DMC.

Os eletrólitos poliméricos gelificados à base de PAN/PVA preparados com EC/DMC 1:1 (V/V) apresentaram valores de condutividade iônica um pouco maiores que aqueles preparados com EC/DMC 2:1 (V/V), para ambos os sais de lítio. Os maiores valores de condutividade iônica foram observados para os eletrólitos poliméricos gelificados com  $\text{LiBF}_4$ , para todas as misturas de solventes orgânicos. O eletrólito polimérico gelificado à base de PAN/PVA com EC DMC 1:1 e  $\text{LiBF}_4\ 1\text{ mol L}^{-1}$  apresentou o maior valor de condutividade iônica, a temperatura ambiente, em torno de  $1,47 \times 10^{-3}\text{ S cm}^{-1}$ .

Todos os eletrólitos poliméricos gelificados apresentaram uma variação linear dos seus valores de condutividade iônica com o inverso da temperatura, interpretada como decorrente de um mecanismo de condução iônica que atua por saltos entre sítios coordenados (dos plastificantes; com participação da matriz polimérica), acompanhado por uma relaxação estrutural local e movimento segmental do polímero. Por fim, o eletrólito polimérico gelificado de PAN/PVA preparado a partir de EC/DMC 2:1 (V/V) com  $\text{LiBF}_4$   $1 \text{ mol L}^{-1}$  (21% de PAN/PVA, 71% de EC/DMC 2:1 e 8% de  $\text{LiBF}_4$ , porcentagens molares) mostrou-se estável em relação ao tempo de contato com aço inoxidável e com lítio metálico.

O mecanismo de condução iônica nestes géis foi similar aos propostos para géis a base de PAN, onde se assume que os íons  $\text{Li}^+$  na matriz são solvatados pela PAN (pelos grupos CN) e pelos plastificantes (pelos hetero-átomos de O).

Para os eletrólitos poliméricos gelificados a base de PAN-PVA investigados neste trabalho, os melhores resultados de interação entre  $\text{Li}^+$ -PAN-PVA e  $\text{Li}^+$ -plastificantes foram obtidos utilizando  $\text{LiBF}_4$  como sal de lítio e a mistura EC/DMC como plastificantes, sendo os eletrólitos poliméricos gelificados escolhidos para os testes prolongados de carga e descarga realizados nos protótipos de baterias.

### 3.3. AVALIAÇÃO ELETROQUÍMICA DOS PROTÓTIPOS DE BATERIAS DE LÍCIO

Os testes prolongados de carga e descarga foram realizados em protótipos de baterias de lítio montados de forma a ter catodos preparados a partir de amostras de espinélio dopadas (com cátions e ânions concomitantemente) e moídas (por 30 min após a calcinação), o eletrólito polimérico gelificado à base do copolímero PAN/PVA, eletrodos auxiliar e de referência, ambos de lítio metálico na forma de discos finos. Como mencionado anteriormente, a dopagem e o controle no tamanho de partículas das amostras de espinélio visam à obtenção de catodos de espinélio com altos valores de capacidade específica (mesmo sob altas taxas de descarga) e boa retenção de capacidade durante ciclagens, já o eletrólito polimérico gelificado evita o problema de lenta dissolução do manganês durante os testes eletroquímicos.

Antes dos testes de carga e descarga, os protótipos foram submetidos à voltametria cíclica a uma velocidade de varredura de potenciais de  $0,5 \text{ mV s}^{-1}$  no intervalo de potencial de 3,30 V a 4,35 V vs. Li/Li<sup>+</sup>. Embora não sejam mostrados, os perfis voltamétricos obtidos foram característicos de amostras de espinélio LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, com dois picos de oxidação e redução, referentes aos processos de extração e inserção de íons lítio em duas etapas, respectivamente. Este procedimento prévio era realizado a fim comprovar o perfeito funcionamento dos protótipos montados.

Na Fig. 3.34 são mostradas curvas de carga e descarga típicas obtidas para um dado catodo (preparado a partir do espinélio Li<sub>1,05</sub>Al<sub>0,02</sub>Mn<sub>1,98</sub>S<sub>0,02</sub>O<sub>3,98</sub>) colocado no interior de um dos protótipos de baterias de lítio.

Observa-se que as curvas foram semelhantes àquelas obtidas para os catodos submetidos aos testes iniciais de carga e descarga realizados na célula eletroquímica convencional com eletrólito líquido. Este resultado confirma a eficiência do eletrólito polimérico gelificado na condução iônica do sistema e o bom funcionamento do protótipo montado.

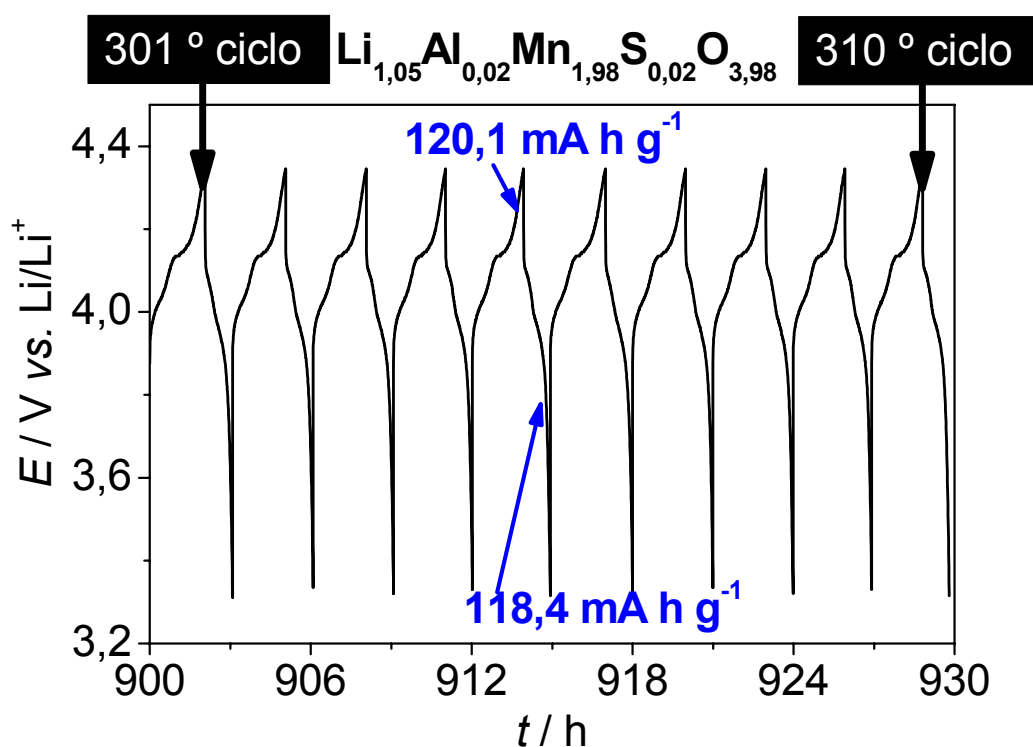


FIGURA 3.34: Curvas de carga e descarga típicas obtidas para um catodo preparado a partir do espinélio  $\text{Li}_{1,05}\text{Al}_{0,02}\text{Mn}_{1,98}\text{S}_{0,02}\text{O}_{3,98}$  em eletrólito polimérico gelificado a base de PAN/PVA (10 g) com EC/DMC 2:1 ( $V/V$ ) e  $\text{LiBF}_4$  1 mol  $\text{L}^{-1}$ ;  $I_c = 40 \mu\text{A}$  (C/2) e  $I_d = 80 \mu\text{A}$  (C/1);  $A \cong 0,785 \text{ cm}^2$ .

Verifica-se que os perfis das curvas apresentaram dois patamares de extração e inserção de íons lítio em dois estágios, característicos deste tipo de espinélio e permaneceram constantes após trezentos ciclos consecutivos de carga e descarga. Pode ainda ser visto que a realização de um ciclo completo de carga e descarga levava aproximadamente 3 h para ocorrer, ou seja, as taxas de correntes aplicadas para os processos de carga e descarga correspondiam a C/2 e C/1, respectivamente, representando portanto, altas taxas de corrente. Mesmo sob condições drásticas de correntes, o catodo de espinélio mostrado nesta Fig. apresentou excelentes valores de capacidade específica de carga ( $120,1 \text{ mA h g}^{-1}$ ) e descarga ( $118,4 \text{ mA h g}^{-1}$ ) após trezentos ciclos consecutivos.

A partir das curvas de descarga obtidas para os demais catodos, calculou-se os valores de capacidade específica de descarga que são mostrados nas Fig. 3.35 a) - f) em função do número de ciclos.

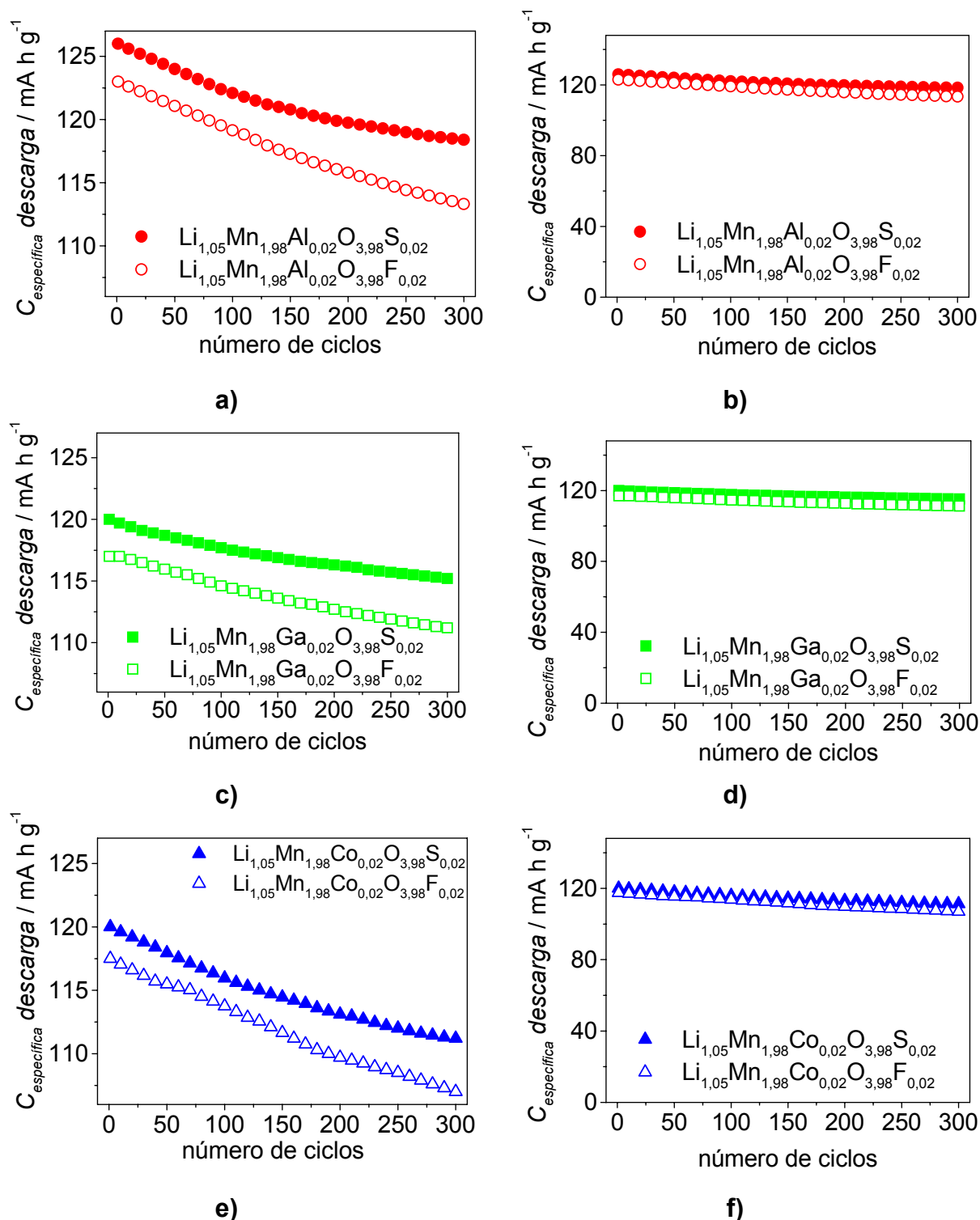


FIGURA 3.35: Valores de capacidade específica de descarga em função do número de ciclos para catodos preparados a partir das seguintes amostras de espinélio dopadas em eletrólito polimérico gelificado a base de PAN/PVA (10 g) com EC/DMC 2:1 (V/V) e  $\text{LiBF}_4$  1 mol  $\text{L}^{-1}$ : a) e b)  $\text{Li}_{1,05}\text{Al}_{0,02}\text{Mn}_{1,98}\text{O}_{3,98}\text{N}_{0,02}$  ( $\text{N} = \text{S}^{2-}; \text{F}^-$ ); c) e d)  $\text{Li}_{1,05}\text{Ga}_{0,02}\text{Mn}_{1,98}\text{O}_{3,98}\text{N}_{0,02}$  ( $\text{N} = \text{S}^{2-}; \text{F}^-$ ); e) e f)  $\text{Li}_{1,05}\text{Co}_{0,02}\text{Mn}_{1,98}\text{O}_{3,98}\text{N}_{0,02}$  ( $\text{N} = \text{S}^{2-}; \text{F}^-$ );  $I_c = 40 \mu\text{A}$  (C/2) e  $I_d = 80 \mu\text{A}$  (C/1);  $A \cong 0,785 \text{ cm}^2$ .

Para os três cátions dopantes investigados, observa-se que tanto os valores de capacidade específica quanto a manutenção destes valores de

capacidade ao longo das ciclagens foram maiores para catodos preparados a partir de amostras de espinélio dopadas concomitantemente com cátion e sulfeto quando comparados aos valores obtidos para os catodos preparados a partir de amostras de espinélio dopadas concomitantemente com cátion e fluoreto. Para melhor comparação, os valores de capacidade específica de descarga em função do número de ciclos para catodos preparados a partir das distintas amostras de espinélio dopadas são apresentados em conjunto na Fig. 3.36.

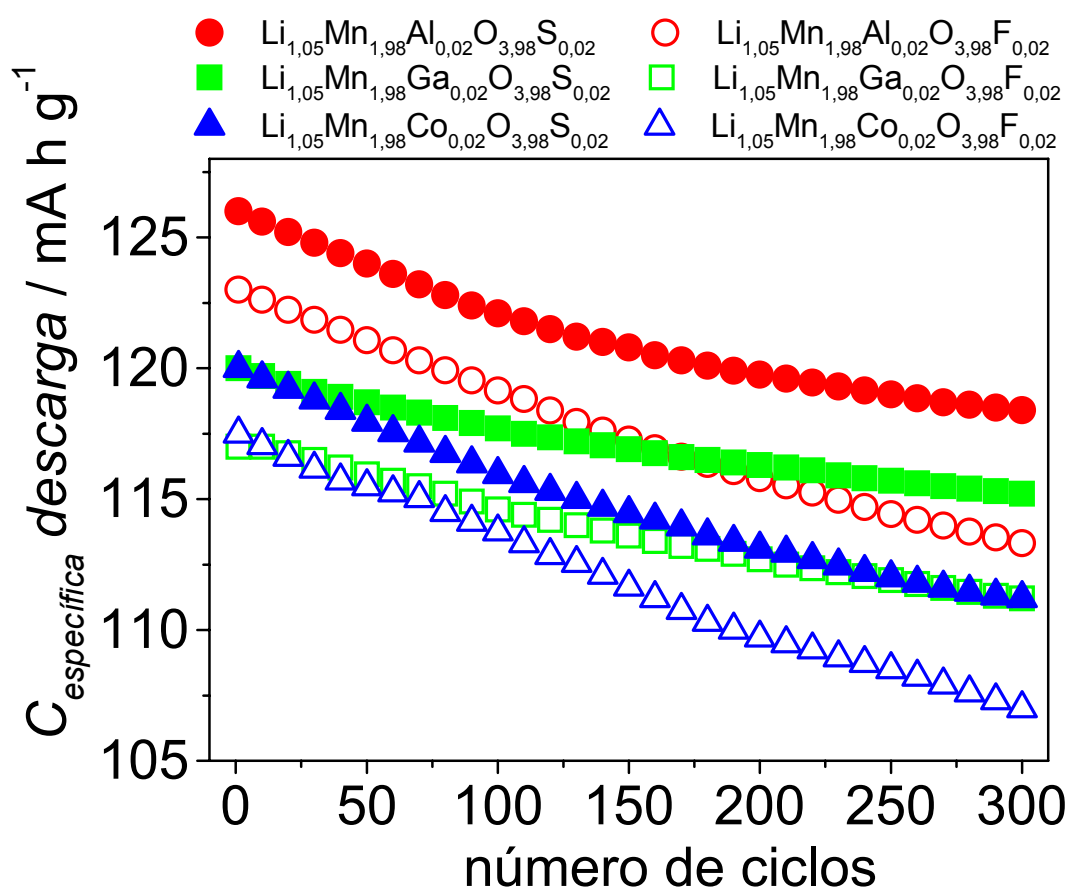


FIGURA 3.36: Valores de capacidade específica de descarga em função do número de ciclos para catodos preparados a partir de diferentes amostras de espinélio dopadas  $\text{Li}_{1,05}\text{M}_y\text{Mn}_{2-y}\text{O}_{4-z}\text{N}_z$  ( $y = 0,02$ ;  $M = \text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Ga}^{3+}$ ,  $\text{Co}^{3+}$  /  $z = 0,02$ ;  $N = \text{S}^{2-}$ ,  $\text{F}^-$ ) em eletrólito polimérico gelificado a base de PAN/PVA (10 g) com EC/DMC 2:1 ( $\text{V}/\text{V}$ ) e  $\text{LiBF}_4$  1 mol  $\text{L}^{-1}$ ;  $I_c = 40 \mu\text{A}$  (C/2) e  $I_d = 80 \mu\text{A}$  (C/1);  $A \cong 0,785 \text{ cm}^2$ .

Verifica-se que o catodo de espinélio dopado concomitantemente com alumínio e sulfeto apresenta os maiores valores de capacidade específica, embora o



catodo de espinélio dopado com gálio e sulfeto apresente maior manutenção dos valores de capacidade após trezentos ciclos de carga e descarga. Já o catodo de espinélio dopado com cobalto e fluoreto apresenta os menores valores de capacidade específica e de manutenção destes valores de capacidade após os trezentos ciclos de carga e descarga. Cabe ressaltar que, mesmo para este último catodo, a queda nos valores de capacidade específica observada foi de apenas 8%, confirmando o excelente desempenho dos catodos ao longo das ciclagens.

È importante lembrar que todos os catodos foram preparados a partir de amostras de espinélio dopadas e submetidas a um processo de moagem para controle do tamanho de partículas. Comparando-se os valores de capacidade específica obtidas para estes catodos e para aqueles preparados a partir de amostras de espinélio pura sem posterior moagem ( $\sim 105 \text{ mA h g}^{-1}$ ), observa-se que os primeiros apresentam valores de capacidade aproximadamente 10% superiores.

Portanto, tanto o processo de moagem quanto a dopagem (aniônica e catiônica) contribuíram para aumentar os valores de capacidade específica e a manutenção destes valores ao longo das ciclagens dos catodos de espinélio investigados. O aumento nos valores de capacidade específica deve estar relacionado à melhor distribuição e menor tamanho de tamanho de partículas, ocupação de sítios anteriormente não ocupados e aumento de porosidade das amostras. Já a manutenção dos valores de capacidade específica ao longo das ciclagens deve estar relacionada a uma menor variação volumétrica dos parâmetros de célula unitária experimentada pelos catodos durante os ciclos de carga e descarga e também a uma diminuição da quantidade de íons  $\text{Mn}^{3+}$ , responsável pelo efeito Jahn-Teller no estado descarregado dos catodos.

A cada 100 ciclos consecutivos de carga e descarga, os protótipos de baterias de lítio também foram submetidos à avaliação por impedância eletroquímica. Para tal, os testes de carga e descarga eram interrompidos com o catodo no estado descarregado (3,30 V vs. Li/Li<sup>+</sup>). Em seguida, a célula era polarizada neste mesmo potencial e submetida a um potencial alternado numa ampla faixa de freqüências.

A Fig. 3.37 ilustra um espectro de impedância eletroquímica típico, representado na forma do diagrama do plano complexo, obtido para o protótipo montado com o catodo preparado a partir do espinélio  $\text{Li}_{1,05}\text{Al}_{0,02}\text{Mn}_{1,98}\text{O}_{3,98}\text{S}_{0,02}$  em

eletrólito polimérico gelificado a base de PAN/PVA (10 g) com EC/DMC 2:1 ( $V/V$ ) e  $\text{LiBF}_4$  1 mol  $\text{L}^{-1}$ .

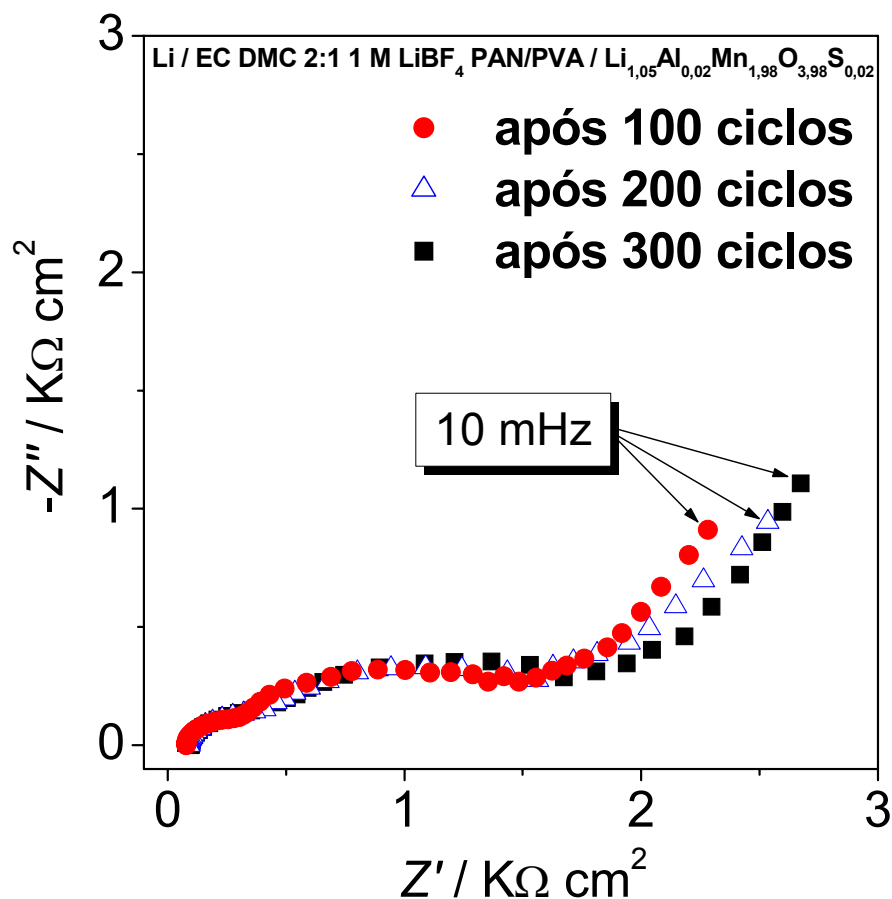


FIGURA 3.37: Espectros de impedância eletroquímica obtidos periodicamente (a cada 100 ciclos de carga e descarga) para o protótipo montado com o catodo preparado a partir do espinélio  $\text{Li}_{1,05}\text{Al}_{0,02}\text{Mn}_{1,98}\text{O}_{3,98}\text{S}_{0,02}$  em eletrólito polimérico gelificado a base de PAN/PVA (10 g) com EC/DMC 2:1 ( $V/V$ ) e  $\text{LiBF}_4$  1 mol  $\text{L}^{-1}$ .  $A \cong 0,785 \text{ cm}^2$ .

Verifica-se nos espectros desta Fig. dois semicírculos nas regiões de freqüências médias e altas, que variam pouco durante os trezentos ciclos de carga e descarga, indicando perfeito funcionamento do protótipo e boa concordância com os resultados estáveis obtidos durante os testes de carga e descarga. Todos os demais protótipos de baterias de lítio apresentaram pequena variação da impedância total, em geral, nos ciclos iniciais de carga e descarga, o que concorda com os dados de impedância eletroquímica realizados para o eletrólito polimérico gelificado, ou seja,

há a formação de uma camada passivante na interface lítio/eletrólito polimérico gelificado, cuja espessura se mantém constante após certo tempo.

Cabe ressaltar que a impedância total do protótipo de bateria de lítio é referente às diversas resistências interfaciais entre catodo, eletrólito polimérico e anodo, não sendo objetivo deste trabalho distinguir estas diferentes contribuições, mas acompanhar a evolução da impedância total do sistema e, se possível, correlacioná-la com a evolução dos testes de carga e descarga.

Amine *et al.* (2001) realizaram medidas de impedância eletroquímica em protótipos  $\text{LiNi}_{0,08}\text{Co}_{0,02}\text{O}_2$ /blenda polimérica/grafite e sugeriram que o aumento na resistência interfacial do eletrodo positivo (catodo) era a principal razão para o aumento da impedância do sistema e da queda da capacidade específica experimentada pelo catodo durante as ciclagens.

Após a realização dos testes prolongados de carga e descarga, os protótipos foram desmontados e alguns catodos também foram submetidos à análise por difratometria de raios X para verificar a manutenção ou não da estrutura do espinélio após os trezentos ciclos de carga e descarga. Todos os catodos analisados apresentaram difratogramas de raios X semelhantes aos apresentados antes dos testes de carga e descarga e concordantes com os da ficha cristalográfica 35-782, referente ao espinélio estequiométrico  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ , de fase cúbica pertencente ao grupo espacial  $Fd3m$ . Não foram identificadas outras fases  $\text{LiMnO}$ , impurezas ou mesmo misturas catiônicas nos diferentes sítios.

### 3.4. Conclusões parciais

Os catodos preparados a partir de amostras de espinélio dopadas concomitantemente com cátion e sulfeto apresentaram maiores valores de capacidade específica e de manutenção destas capacidades com as ciclagens quando comparados aos preparados a partir de amostras de espinélio dopadas concomitantemente com cátion e fluoreto, mostrando que os íons sulfeto foram mais eficazes na prevenção do efeito Jahn-Teller. Provavelmente os íons sulfeto apresentem características de coordenação na rede cristalina mais semelhantes aos do oxigênio e também consiga minimizar a variação volumétrica do retículo durante sucessivos ciclos de carga e descarga.

Particularmente, o catodo preparado a partir de amostra de espinélio dopada concomitantemente com alumínio e sulfeto apresentou os maiores valores de capacidade específica entre todos os catodos analisados, embora o catodo preparado a partir de amostra de espinélio dopada com gálio e sulfeto tenha apresentado menor queda de capacidade específica (apenas 4 %) após trezentos ciclos de carga e descarga.

O catodo preparado a partir de amostra de espinélio dopada com cobalto e fluoreto apresentou menores valores de capacidade específica e de manutenção destas capacidades após trezentos ciclos de carga e descarga. Mesmo para este último caso, a queda de capacidade específica após trezentos ciclos consecutivos foi de apenas 8%, confirmando o excelente desempenho dos catodos ao longo das ciclagens.

Os espectros de impedância eletroquímica obtidos a partir dos protótipos montados, embora tenham sido utilizados somente para acompanhamento da evolução da impedância do sistema, mostraram pequeno aumento na impedância total dos protótipos durante os testes iniciais, mas que se estabilizaram posteriormente, sugerindo formação de uma camada passivante inicial sobre a superfície dos eletrodos de lítio que se mantém constante com a ciclagem.

Após os testes prolongados de carga e descarga, os catodos de espinélio analisados apresentaram difratogramas de raios X semelhantes aos apresentados antes dos testes de carga e descarga, concordantes com os do espinélio estequiométrico  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  e sem mudanças de fase ou presença de impurezas.

---

---

## Conclusões

4

---

#### 4. CONCLUSÕES FINAIS

Quando utilizada como método de síntese, a moagem em moinho de bolas permitiu a obtenção do espinélio  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  com estrutura cristalina altamente desordenada, menores tamanhos de partículas e grande número de defeitos estruturais.

Ao associá-la com posterior calcinação, obteve-se um espinélio estruturalmente similar àquele obtido por calcinação a  $750\text{ }^\circ\text{C}$  por 24 h, porém em menores tempo e temperatura de calcinação.

Quando utilizada após a calcinação dos precursores, obteve-se a maioria das partículas em escala nanométrica, com distorções na rede cristalina, defeitos estruturais e oxidação parcial dos íons manganês. A moagem até 30 min levou a uma distribuição de tamanho de partículas mais homogênea, sem alteração da fase espinélio ou amorfização.

Desta forma, a moagem mecânica representa uma maneira extremamente eficaz e de baixo custo para obtenção de óxidos com estrutura cristalina definida e aptos à inserção de íons lítio. Ela pode ser utilizada para acelerar a cristalização do óxido, quando utilizada anteriormente à calcinação ou também apenas como controle de tamanho de partículas, quando utilizada após a calcinação.

O eletrólito polimérico gelificado à base do copolímero poli(acrilonitrila/polivinilacrilato) (PAN/PVA) também representa uma alternativa de baixo custo, já que possui tecnologia nacional, com características marcantes para utilização em substituição aos eletrólitos líquidos convencionais. Dentre todos os eletrólitos poliméricos gelificados à base do copolímero PAN/PVA investigados, aquele preparado a partir da mistura 1:1 (V/V) dos carbonatos de etileno e dimetileno (EC/DMC) com  $\text{LiBF}_4$   $1\text{ mol L}^{-1}$  apresentou o maior valor de condutividade iônica, a  $25\text{ }^\circ\text{C}$ , ( $1,47 \times 10^{-3}\text{ S cm}^{-1}$ ). Medidas de voltametria cíclica mostraram que este eletrólito gelificado possui os processos redox referentes à inserção/extração de íons lítio e somente se oxida a potenciais próximos de  $5\text{ V vs. Li/Li}^+$ .

Ademais, mostrou-se estável em contato com aço inoxidável, com lítio metálico e durante os testes prolongados de carga e descarga realizados nos protótipos montados.

Os espinélios dopados apresentaram valores de parâmetro de célula unitária ( $a$ ) menores (8,221 Å - 8,229 Å) que o espinélio puro (8,234 Å), diminuindo na seguinte ordem:  $a(\text{Li}_{1,05}\text{Ga}_{0,02}\text{Mn}_{1,98}\text{O}_4) > a(\text{Li}_{1,05}\text{Co}_{0,02}\text{Mn}_{1,98}\text{O}_4) > a(\text{Li}_{1,05}\text{Al}_{0,02}\text{Mn}_{1,98}\text{O}_4) > a(\text{Li}_{1,05}\text{Mn}_{0,02}\text{Mn}_{1,98}\text{O}_{3,98}\text{S}_{0,02}) > a(\text{Li}_{1,05}\text{Mn}_{0,02}\text{Mn}_{1,98}\text{O}_{3,98}\text{F}_{0,02})$ . Os valores de valência média do manganês ( $n$ ) dos espinélios dopados (3,56 – 3,50) foram maiores que aquele do espinélio puro ( $3,53 \pm 0,01$ ), diminuindo na seguinte ordem:  $n(\text{Li}_{1,05}\text{Ga}_{0,02}\text{Mn}_{1,98}\text{O}_4) > n(\text{Li}_{1,05}\text{Co}_{0,02}\text{Mn}_{1,98}\text{O}_4) > n(\text{Li}_{1,05}\text{Al}_{0,02}\text{Mn}_{1,98}\text{O}_4) > n(\text{Li}_{1,05}\text{Mn}_{0,02}\text{Mn}_{1,98}\text{O}_{3,98}\text{F}_{0,02}) > n(\text{Li}_{1,05}\text{Mn}_{0,02}\text{Mn}_{1,98}\text{O}_{3,98}\text{S}_{0,02})$ .

A dopagem e o controle no tamanho de partículas das amostras de espinélio permitiram a obtenção de catodos de espinélio com altos valores de capacidade específica, mesmo sob altas taxas de descarga, e excelente manutenção destas capacidades durante ciclagens. Para os três cátions dopantes investigados, os catodos de espinélio dopados com alumínio e sulfeto/fluoreto apresentaram os maiores valores de capacidade específica ( $\sim 125 \text{ mA h g}^{-1}$ ). Por outro lado, os catodos de espinélio dopados com gálio e sulfeto/fluoreto apresentaram as menores quedas de capacidade específica após trezentos ciclos de carga e descarga ( $\sim 4\%$ ). Já os catodos de espinélio dopados com cobalto e sulfeto/fluoreto apresentaram os menores valores de capacidade específica ( $\sim 120 \text{ mA h g}^{-1}$ ) e de manutenção destas capacidades durante ciclagens (8%), ainda assim, excelentes resultados para catodos de baterias recarregáveis de lítio.

Cabe ressaltar que este projeto representa uma associação de idéias científicas, tecnológicas e viáveis de fabricação de baterias recarregáveis de íons lítio que só foi possível sua realização pelos inúmeros auxílios concedidos, entre eles, de infra-estrutura, de bolsas de fomento, de ensino público e gratuito, de formação acadêmica, os quais deixo mais uma vez explícito meus agradecimentos.

---

---

**ETAPAS futuras**

5



## 5. ETAPAS FUTURAS

O presente trabalho permitiu que algumas lacunas ficassem abertas para estudos futuros, entre os quais:

— Testes prolongados de carga e descarga dos catodos preparados a partir dos espinélios dopados concomitantemente com os cátions e ânions já investigados neste trabalho, porém em temperaturas superiores a 40 °C, onde a lenta dissolução de manganês torna-se mais acentuada;

— Avaliação eletroquímica destes mesmos catodos na região de 3 V vs. Li/Li<sup>+</sup>, onde é mais proeminente o efeito Jahn-Teller, ou em ambas as regiões (3 V e 4 V vs. Li/Li<sup>+</sup>);

— Investigação por XANES do efeito dos dopantes aniônicos sobre a borda O do retículo cristalino dos espinélios dopados com sulfeto e fluoreto;

— Variação da natureza e da quantidade do sal de lítio na matriz de PAN/PVA, utilizando sais de maiores massas moleculares;

— Utilização da moagem mecânica associada à posterior calcinação em tempos e temperaturas diferentes das investigadas aqui, tanto para moagem quanto para calcinação dos óxidos.

---

---

# referências **BIBLIOGRÁFICAS**

6

---

## 6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ALLEN, T. Particle size measurement, 4<sup>a</sup> ed., London. Chapman and Hall, 1990, 128 pp..
- AMARAL, F., A.. *Obtenção, caracterização e avaliação eletroquímica de espinélio de lítio e manganês dopados ou não com íons cobalto, cromo e gálio*. São Carlos-SP, Programa de Pós-Graduação em Química-UFSCar, 2001. Dissertação, 82 p.
- AMARILLA, J. M.; MARTÍN De Vidales, J. L. & ROJAS, R. M.. "Electrochemical characteristics of cobalt-doped  $\text{LiCo}_y\text{Mn}_{2-y}\text{O}_4$  ( $0 \leq y \leq 0,66$ ) spinels synthesized at low temperature from  $\text{Co}_x\text{Mn}_{3-x}\text{O}_4$  precursors". *Solid State Ionics*, 127: 73, 2000.
- AMATUCCI, G., G.; PEREIRA, N.; ZHENG, T. & TARASCON, J. M.. "Failure mechanism and improvement of the elevated temperature cycling of  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  compounds through the use of the  $\text{LiAl}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_{4-z}\text{F}_z$  solid solution". *J. Electrochem. Soc.*, 148(2): A171, 2001.
- AMINE, K.; CHEN, C.H.; LIU, J.; HAMMOND, M.; JANSEN, A.; DEES, D.; BLOOM, I.; VISSERS, D.; HENRIKSEN, G.. "Factors responsible for impedance rise in high power lithium ion batteries". *J. Power Sources*, 97-98: 684, 2001.
- ANTONINI, A.; BELLITTO, C.; PASQUALI, M. & PISTOIA, G.. "Factors affecting the stabilization of Mn spinel capacity upon storing and cycling at high temperatures". *J. Electrochem. Soc.*, 145(8): 2726, 1998.
- AOSHIMA, T.; OKAHARA, K.; KIYOHARA, C. & SHIZUKA, K.. "Mechanisms of manganese spinels dissolution and capacity fade at high temperature". *J. Power Sources*, 97-98: 377, 2001.
- APPETECHI, G., B.; CROCE, F.; MARASSI, R; PERSI, L.; ROMAGNOLI, P. & SCROSATI, B. "Lithium insertion into carbonaceous materials and transition metal oxides from high performance polymer electrolytes". *Electrochim. Acta*, 45: 23, 1999.
- ARMAND, M., B.; CHABAGNO, J., M. & DUCLLOT, M.. Second international meeting on solid electrolytes, St Andrews, Scotland, 1978.
- ARORA, P.; POPOV, B. N. & WHITE, R. E. "Electrochemical investigations of cobalt-doped  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  as cathode material for lithium-ion batteries". *J. Electrochem. Soc.*, 145(3): 807, 1998.
- AURBACH, D.. "Review of selected electrode-solution interactions which determine the performance of Li and Li ion batteries". *J. Power Sources*, 89:206, 2000.
- BASAK, P & MANORAMA, S. V. "Poly(ethylene-oxide)-polyurethane/poly(acrylonitrile) semi-interpenetrating polymer networks for solid polymer electrolytes: vibrational spectroscopic studies in support of electrical behaviour". *European Polymer J.*, 40: 1155, 2004.

- BERTHIER, C.; GORECKI, W.; MINIER, M.; ARMAND, M., B.; CHABARGO, J., M. & RIGAUD, P.. "Microscopic investigation of ionic conductivity in alkali metal salts-poly(ethylene oxide) adducts". *Solid State Ionics*, 11: 91, 1983.
- BRANDT, K.. "Historical development of secondary lithium batteries". *Solid State Ionics*, 69: 173, 1994.
- BROUSSELY, M.; BIENSAN, B. & SIMOM, B.. "Lithium insertion into host materials: the key to success for Li ion batteries". *Electrochim. Acta*, 45: 3, 1999.
- CAO, F.; BARSUKOV, I. V.; BANG, H. J.; ZALESKI, P. & JOSEFOWICZ, J. Y.. "Evaluation of graphite materials as anode for lithium-ion batteries" *J. Electrochem. Soc.*, 147(10):3579, 2000.
- CHENG, Z., Y.; GAO, L., Z.; LIU, X., Q. & YU, Z., L. "Properties and structure of spinel Li-Mn-O-F compounds for cathode materials of secondary lithium ion battery". *Chin. J. Chem.*, 19(4): 347, 2001.
- CHENG, Z., Y.; LIU, X., Q.; HE, Y. & YU, Z., L. "High capacity  $\text{Li}_{1,1}\text{Mn}_2\text{O}_{3,95}\text{F}_{0,05}$  cathode materials for li ion rechargeable battery". *Acta Chim. Sinica*, 59(9): 1380, 2001.
- CHO, J. & THACKERAY, M. M.. "Structural changes of  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  spinel electrodes during electrochemical cycling". *J. Electrochem. Soc.*, 146(10): 3577, 1999.
- CROCE, F. & SCROSATI, B.. "XXXXXXXXxxx". *J. Power Sources*, 43: 9, 1993.
- CROCE, F.; BROWN, S., D.; GREENBAUM, S., G.; SLANE, S., M. & SALMOMON, M.. "Lithium-7 NMR and ionic conductivity studies of gel electrolytes based on poly(acrylonitrile)". *Chem. Mater.*, 5: 1268, 1993.
- CULLITY, B. D.. Elements of X-ray diffraction. Reading, Massachusetts, Addison Wesley Publishing Company, 1967, 331 pp..
- DELMAS, C.; MÉNÉTRIER, L.; CROGUENNEC, L.; LEVASSEUR, S.; PÉRÈS, J. P.; POUILLERIE, C.; PRADO, G.; FOURNÈS, L. & WEILL, F.. "Lithium batteries: a new tool in solid state chemistry". *International Journal of Inorganic Materials*, 1: 11, 1999.
- FERRACIN, L. C.; AMARAL, F. A. & BOCCHI, N.. "Characterization and electrochemical performance of the spinel  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  prepared from  $\varepsilon\text{-MnO}_2$ ". *Solid State Ionics*, 130: 215, 2000.
- FONSECA, C. P.; CEZARE, T. T. & NEVES, S.. "P(DMS-co-EO)/P(EPI-co-EO) blend as a polymeric electrolyte" *J. Power Sources*, 112: 395, 2002.
- FONSECA, C. P.; PALLONE, E. M. J. A. & NEVES, S.. "Electrochemical properties of  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  films produced by combustion reaction" *Solid State Sci*, 6: 1353, 2004.
- 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.
- GRAY, F., M.. Solid polymer electrolytes- Fundamentals and technological applications, VCH, New York, 1991.

- GUMMOW, R. J.; DEKOCK, A.; THACKERAY, M. M.. "Improved capacity retention in rechargeable 4 V lithium manganese oxide (spinel) cells". *Solid State Ionics*, 69: 59, 1994.
- GUYOMARD, D. & TARASCON, J. M.. "High voltage stable liquid electrolytes for  $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_2\text{O}_4$ /carbon rocking-chair lithium batteries". *J. Power Sources*, 54: 92, 1995.
- GUYOMARD, D. & TARASCON, J. M.. "Rechargeable  $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_2\text{O}_4$ /carbon cells with a new electrolyte composition". *J. Electrochem. Soc.*, 140(11): 3071, 1993.
- GUYOMARD, D. & TARASCON, J. M.. "The carbon  $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_2\text{O}_4$  system". *Solid State Ionics*, 69: 222, 1994.
- HOSSAIN, S.. "Rechargeable Lithium Batteries (Ambient Temperature)" IN: *Handbook of Batteries*. LINDEN, D. (Ed.). Nova Iorque, McGraw-Hill, Inc., p.36-77, 1995.
- <http://www.crylor.com.br/consultado> em 20/07/2005
- HU, G., R.; PENG, Z., D.; YANG, J., H.; ZHOU, G., H. & LIU, Y., X. "Synthesis of cathode material  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  for lithium-ion batteries by high-energy ball milling". *Transactions of nonferrous metals society of China*, 10(6): 817, 2000.
- HUANG, B.; WANG, Z.; LI, G.; HUANG, H.; XUE, R.; CHEN, L & WANG, F.. "Lithium ion conduction in polymer electrolytes based on PAN". *Solid State Ionics*, 85: 79, 1996.
- JANG, D. H.; SHIN, Y. J. & OH, S. M.. "Dissolution of spinel oxides and capacity losses in 4 V  $\text{Li}/\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$  coils". *J. Electrochem. Soc.*, 143: 2204, 1996.
- JAYATHILAKA, P. R.; DISSANAYAKE, M. K. R.; ALBINSSON, I. & MELLANDER, B. "Dielectric relaxation, ionic conductivity and thermal studies of the gel polymer electrolyte system PAN/EC/PC/LiTFSI" *Solid State Ionics* 156: 179, 2003.
- JEONG, T. W.; JOO, J. H. & LEE, K. S.. "Synthesis of spinel  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  powders for lithium ion battery by mechanical alloying of  $\text{Li}_2\text{O}_2$  and  $\text{Mn}_2\text{O}_3$ ". *J. Alloys Compd.*, 358: 294, 2003.
- KAIBARA *et al.*, 2000.
- KANAMURA, K.. "Anodic oxidation of nonaqueous electrolytes on cathode materials and current collectors for rechargeable lithium batteries". *J. Power Sources*, 81-82: 123, 1999.
- KANG, S. H.; GOODENOUGH, J. B. & RABENBERG, L. K.. "Effect of ball-milling on 3V capacity of lithium-manganese oxospinel cathodes". *Chem. Mater.*, 13(5): 1758, 2001.
- KILLIAN, J. G.; COFFEY, B. M.; GAO, F.; POEHLER, T. O. & SEARSON, P. C. "Polypyrrole composite electrodes in all – polymer battery system". *J. Electrochem. Soc.*, 143: 936-942, 1996.
- KIM, C. S. & OH, S. M.. "Performance os gel type polymer electrolytes acording to the affinity between polymer matrix and plasticizing solvent molecules". *Electrochim. Acta*, 46: 1323, 2001.

- KOCK, A.; FERG, E. & GUMMOW, R. J.. "The effect of multivalent cation dopants on lithium manganese spinel cathodes". *J. Power Sources*, 70: 247, 1998.
- KOKSBANG, R.; BARKER, J.; SHI, H. & SAÏDI, M. Y.. "Cathode materials for lithium rocking chair batteries". *Solid State Ionics*, 84: 1, 1996.
- KOSOVA, N. V. & UVAROV, R. T.. "Mechanochemical synthesis of  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  cathode material for lithium batteries". *Solid State Ionics*, 135: 107, 2000.
- KOSOVA, N. V.; ASANOV, I. P.; DEVYATKINA, E. T. & AVVAKUMOV, E. G.. "State of manganese atoms during the mechanical synthesis of  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ ". *J. Solid State Chem.*, 146: 184, 1999.
- KOSOVA, N. V.; DEVYATKINA, E. T. & KOZLOVA, S. G.. "Mechanochemical way for preparation of disordered lithium-manganese spinel compounds". *J. Power Sources*, 97-98: 406, 2001.
- KOSOVA, N. V.; UVAROV, N. F.; DEVYATKINA, E. T. & AVVAKUMOV, E. G.. "Mechanochemical synthesis of  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  cathode material for lithium batteries". *Solid State Ionics*, 135: 107, 2000.
- LAURINDO, E. A.; AMARAL, F. A.; SANTOS, M.; FERRACIN, L. C.; BOCCHI, N. & ROCHA-FILHO, R. C.. "Produção de dióxido de manganês eletrolítico para uso em baterias de lítio". *Quim. Nova*, 22: 600, 1999.
- LECRAS, F.; STROBEL, P.; ANNE, M.; BLOCH, D.; SOUPART, J., B. & ROUSCHE, J., C.. "XXXXXX". *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.*, 33: 67, 1996.
- LEVI M. D; GAMOLSKY, K.; AURBACH, D.; HEIDER, U. & OESTEN, R.. "Evidence for slow droplet formation during cubic-to-tetragonal phase transition in  $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$  spinel". *J. Electrochem. Soc.*, 147(1): 25, 2000.
- LI, W & CURRIE, J. C.. "Morphology effects on the electrochemical performance of  $\text{LiNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$ ". *J. Electrochem. Soc.*, 144: 2772, 1997.
- LIU, W.; CHAPUT, F.; DUNN, B. & FARRINGTON, G. C.. "Synthesis and electrochemical studies of spinel phase  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  cathode materials prepared by the pechini process". *J. Electrochem. Soc.*, 143(3): 879, 1996.
- LU, CHUNG-HSIN; LIN, SHANG-WEI; LU, CHUNG-HSIN; LIN, SHANG-WEI.. "Influence of the particle size on the electrochemical properties of lithium manganese oxide". *J. Power Sources*, 97-98: 458, 2001.
- MATSUDA, Y.; TAKEMITSU, T.; TANIGAWA, T.; & FUKUSHIMA, T.. "Effect of organic additives in electrolyte solutions on behavior of lithium metal anode". *J. Power Sources*, 97-98: 589, 2001.
- 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: 249, 1996.
- MIZUSHIMA, K.; JONES, P. C.; WISEMAN, P. J. & GOODENOUGH, J. B.. "A new cathode material for batteries of high energy density". *Mat. Res. Bull.*, 15:783, 1980.
- MONTORO, L.A.; ABBATE, M.; ALMEIDA, E.C.; ROSOLEN, J. M.. "Electronic structure of the transition metal ions in  $\text{LiCoO}_2$ ,  $\text{LiNiO}_2$  and  $\text{LiCo}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_2$ ". *Chem. phys. letters*, 309(1-2): 14, 1999.

- NAINVILLE, I.; LEMARCHAND, A. & BADIALI, J. P.. "XXx". *Electrochim. Acta*, 41: 2855, 1996.
- NICOTERA, I.; RANIERI, G. A.; TERENCE, M.; CHADWICK, A. V. & WEBSTER, M. Y.. "A study of stability of plasticized PEO electrolytes". *Solid State Ionics*, 146: 143, 2002.
- OSAKA, T.; MOMMA, T.; ITO, H. & SCROSATI, B.. "Performance of lithium/ gel electrolyte / polypyrrole in secondary batteries". *J. Power Sources*, 68: 392, 1997.
- OSTROVSKII, D.; BRODIN, A. & TORELL, L.. "Molecular and ionic interactions in poly(acrylonitrile)- and poly(methylmetacrylate)-based gel electrolytes". *J. Chem. Physics*, 109(17): 7618, 1998.
- OUVRARD, G. & GUYOMARD, D. *Current Opinion in Solid State & Materials Science* 1: 260, 1996.
- PAS, S.J.; INGRAM, M.D.; FUNKE, K. & HILL, A."XXXXXXXXXXXXXXXX" *J.Electrochim. Acta* 50: 3955, 2005.
- PERAMUNAGE, D.; PASQUARIELLO, D., M. & ABRAHAM, K., M.. "Polyacrylonitrile-based electrolytes with ternary solvent mixtures as plasticizers". *J. Electrochem. Soc.*, 142: 1789, 1995.
- PISTOIA, G. & WANG, G.. "Aspects of the Li<sup>+</sup> insertion into Li<sub>x</sub>Mn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> for 0 ≤ x ≤ 1". *Solid State Ionics*, 66: 135, 1993.
- PISTOIA, G.; ANTONINI, A.; ROSATI, R.; BELLITTO, C. & INGO, G. M. "Doped Li-Mn spinels: physical/Chemical characteristics and electrochemical". *Chem. Mater.*, 9: 1443, 1997.
- PISTOIA, G.; ANTONINI, A.; ZANE, D. & PASQUALI, M.. "Synthesis of Mn spinels from different polymorphs of MnO<sub>2</sub>". *J. Power Sources*, 56: 37, 1995.
- PREISLER, E. "Growth of electrodeposited γ-manganese dioxide from a suspension bath". *J. Appl. Electrochem.*, 19: 540, 1989.
- PREISLER, E. "Material problems encountered in anodic MnO<sub>2</sub> deposition". *J. Appl. Electrochem.*, 19: 559, 1989.
- Processo RHA6 610419/95-1.
- RAJENDRAN, S.; KANNAN, R. & MAHENDRAN, O.." Study on Li ion conduction behaviour of the plasticized polymer electrolytes based on poly acrylonitrile" *Mat. Letters*, 48: 331, 2001.
- RAJENDRAN, SIVAKUMAR e SUBADEVI, 2004
- RATNER, M. A.; JOHANSSON, P. & SHRIVER, D. F.. "Polymer electrolytes: ionic transport mechanisms and relaxation coupling". *MRS Bulletin*, March: 31, 2000.
- REICH S. & MICHAELI, I.. "Electrical-conductivity of small ions in polyacrylonitrile in glass-transition region". *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.*, 13(1): 9, 1975.
- ROSOLEN, J.M.; ABBATE, M.. "XANES and EXAFS of chemically deintercalated LiCo<sub>0.5</sub>Ni<sub>0.5</sub>O<sub>2</sub>". *Solid State Ionics*, 139(1-2): 83, 2001.

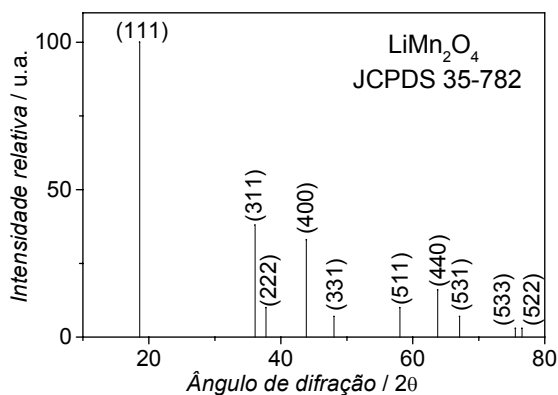
- SANTIAGO, E.I.; AMANCIO-FILHO, S.T.; BUENO, P.R.; BULHÕES, L.O.S.. "Electrochemical performance of cathodes based on  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  spinel obtained by combustion synthesis". *J. Power Sources*, 97-98: 447, 2001.
- SATO, Y.; NAKANO, T.; KOBAYAKAWA, K.; KAWAI, T. & YOKOYAMA, A. "Particle –size effect of carbon powders on the discharge capacity of lithium ion batteries". *J. Power Sources*, 75: 271, 1998.
- SCHOONMAN, J.; TULLER, H. L. & KELDER, E. M.. "Defect chemical aspects of lithium-ion battery cathodes". *J. Power Sources*, 81-82: 44, 1999.
- SCROSATI, B. Applications of electroactive polymers, Chapman and Hall, London, 1993.
- SCROSATI, B.. "Challenge of portable power". *Nature*, 373: 557, 1995.
- SHANNON, R. D. "Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides". *Acta Crystallogr.*, 32: 751, 1976.
- SHARMA, M. M.; KRISHNAN, B.; ZACHARIAH, S. & SHAH, C. U.. "Study to enhance the electrochemical activity of manganese dioxide by doping technique". *J. Power Sources*, 79: 69, 1999.
- SHIN, J., H.; LIM, Y., T.; KIM, K., W.; AHN, H., J. & AHN, J., H. "Effect of ball milling on structural and electrochemical properties of  $(\text{PEO})_n\text{LiX}$  ( $\text{LiX} = \text{LiCF}_3\text{SO}_3$  and  $\text{LiBF}_4$ ) polymer electrolytes". *J. Power Sources*, 107: 103, 2002.
- SLANE, S. & SALOMON, M.. "Composite gel electrolyte for rechargeable lithium batteries". *J. Power Sources*, 55: 7, 1995.
- SOIRON, S.; AYMARD, L. & TARASCON, J. M.. "Mechanochemical synthesis of Li-Mn-O spinels: positive electrode for lithium batteries" *J. Power Sources*, 97-98: 402, 2001.
- SONG, D; IKUTA, H; UCHIDA, T & WAKIHARA, M.. "XXXXX". *Solid State Ionics*, 117:151, 1999.
- SUN, Y. K. & JEON, Y. S. "Synthesis and electrochemical characteristics of oxysulfide spinel material for lithium secondary batteries". *Electrochem. Communications*, 1(12): 597, 1999.
- SUN, Y. K.; JEON, Y. S. & LEE, H. J.. "Overcoming Jahn-Teller distortion for spinel Mn phase". *Electrochemical and Solid-State Letters*, 3(1): 7, 2000.
- SUN, Y. K.; LEE, Y., S. & YOSHIO, M. "Cycling behavior of the oxysulfide  $\text{LiAl}_{0,18}\text{Mn}_{1,82}\text{O}_{3,97}\text{S}_{0,03}$  cathode materials at elevated temperature". *Mater. Letters*, 56(4): 418, 2002.
- SUN, Y., K. & NAHM, K., S. "Electrochemical properties of the oxysulfide  $\text{LiAl}_{0,18}\text{Mn}_{1,82}\text{O}_{3,97}\text{S}_{0,03}$  cathode materials at elevated temperature". *Korean Journal of Chem. Engineering.*, 19(4): 718, 2002.
- SUN, Y., K.; OH, B. & LEE, H., J. "Synthesis and electrochemical characterization of oxysulfide spinel  $\text{LiAl}_{0,15}\text{Mn}_{1,85}\text{O}_{3,97}\text{S}_{0,03}$  cathode materials for rechargeable batteries". *Electrochim. Acta*, 46(4): 541, 2000.



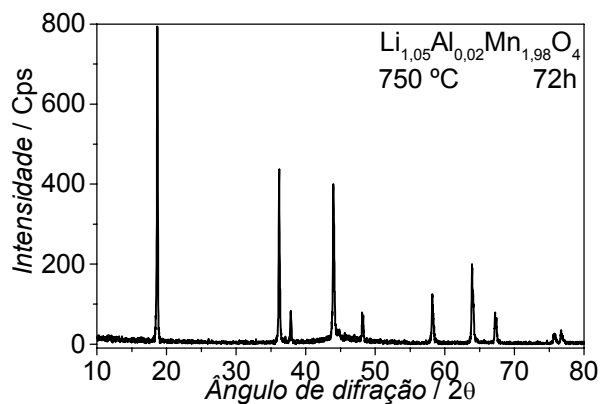
- SUN, Y.; PARK, G.; LEE, Y. & YOASHIO, M.. "Structural changes (degradation) of oxysulfide  $\text{LiAl}_{0,24}\text{Mn}_{1,76}\text{O}_{3,98}\text{S}_{0,02}$  spinel on high temperature cycling". *J. Electrochem. Soc.*, 148(9): A994, 2001.
- SURYANARAYANA, C.. "Mechanical Alloying and milling". *Progress in Materials Science*, 46: 1, 2001.
- TARASCON, J. M. & GUYOMARD, D.. "New electrolyte compositions stable over the 0 to 5 V voltage range and compatible with the  $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_2\text{O}_4$ /carbon Li-ion cells". *Solid State Ionics*, 69: 293, 1994.
- TARASCON, J. M.; MCKINMON, W. R.; COOWAR, F.; BOWMER, T. N.; AMATUCCI, G. & GUYOMARD, D.. "Synthesis conditions and oxygen stoichiometry effects on Li insertion into the spinel  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ ". *J. Electrochem. Soc.*, 141(6): 1421, 1994.
- THACKERAY, M. M.. "Manganese oxides for lithium batteries". *Prog. Solid State Chem.*, 25: 1, 1997.
- THACKERAY, M. M.; De KOCK, A.; ROSSOUW, M. H.; LILES, W.; BITTIHN, D. R. E. & HOGE, D.. "Spinel electrodes from the Li-Mn-O system for rechargeable lithium battery applications". *J. Electrochem. Soc.*, 139: 363, 1992.
- THACKERAY, M. M.; ROSSOUW, M. H.; GUMMOW, R. J.; LILES, D. C.; PEARCE, K.; DE KOCK, A.; DAVID, W. I. F. & HULL, S.. "Ramsdellite- $\text{MnO}_2$  for lithium batteries: the ramsdellite to spinel transformation". *Electrochim. Acta*, 38(9): 1259, 1993.
- THACKERAY, M. M.; SHAO-HORN, Y.; KAHAIAN, A. J.; KEPLER, K. D.; SKINNER, E.; VAUGHEY, J. T. & HACKNEY, A. J.. "Structural fatigue in spinel electrodes in high voltage (4 V)  $\text{Li}/\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$  cells". *Electrochemical and Solid-State Letters*, 1(1): 7, 1998.
- VACASSY, R.; HOFMANN, H.; PAPAGEORGIOU, N. & GRÄTZEL, M.. "Influence of particle size of electrode materials on intercalation rate and capacity of new electrodes". *J. Power Sources*, 81-82: 621, 1999.
- VENANCIO, E. C.; MOTHEO, A., J.; AMARAL, F. A. & BOCCHI, N. "Performance of polyaniline electrosynthesized in the presence of tri-chloroacetic acid as a battery cathode". *J. Power Sources*, 94: 36, 2001.
- VETTER, K. J. & JAEGER, N. "Potentialausbildung an der mangan-dioxid elektrode als oxidelektrode mit nichtstöchiometrischem oxid". *Electrochim. Acta*, 11: 401, 1966.
- VICENT, C. A.. "Lithium batteries: a 50-year perspective, 1959-2009", *Solid State Ionics*, 134: 159, 2000.
- VOLGLER, C.; BUTZ, A.; DITTRICH, H.; ARNOLD, G. & WOHLFAHRT-MEHRENS, M.. "Electrochemical and structural comparison of doped lithium manganese spinels". *J. Power Sources*, 84: 243, 1999.
- WANG, G. X.; BRADHURST, D. H.; LIU, H. K. & DOU, S. X. "Improvement of electrochemical properties of spinel  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  using a Cr dopant effect". *Solid State Ionics*, 120: 95, 1999.

- WANG, G. X.; ZHONG, S.; BRADHURST, D. H.; DOU, S. X. & LIU, H. K.. "Synthesis and characterisation of  $\text{LiNiO}_2$  compounds as cathodes for rechargeable lithium batteries". *J. Power Sources*, 76: 141, 1998.
- WANG, Z.; GAO, W.; CHEN, L.; MO, Y. & HUANG, X. "Study on roles of polyacrylonitrile in "sal in polymer" electrolytes". *Solid State Ionics*, 154-155: 51, 2002.
- WANG, Z.; HUANG, B.; XUE, R.; HUANG, X. & CHEN, L. "XXX" *Solid State Ionics* 121: 141, 1999.
- WEN, T.; KUO, H. & GOPALAN, A.. "Studies on composite electrolytes composed of thermoplastic polyurethane and polyacrylonitrile". *Macromolecules*, 34: 2958, 2001.
- WILL, F. G.. "Impact of lithium abundance and cost on electric vehicle battery applications". *J. Power Sources*, 63: 23, 1996.
- WOHLFAHRT-MEHRENS, M.; BUTZ, A.; OESTEN, R.; ARNOLD, G.; HEMMER, R. P. & HUGGINS, R. A.. "The influence of doping on the operation of lithium manganese oxide spinel". *J. Power Sources*, 68: 582, 1997.
- ZACHAU-CHRISTIANSEN, B.; WEST, K.; JACOBSEN, T. & SKAARUP, S.. "Insertion of lithium in to the manganese dioxide - pyrolusite and ramsdellite". *Solid State Ionics*, 70-71: 401, 1994.
- ZHANG, D.; POPOV, B. N. & WHITE, R. E. "Electrochemical investigation of  $\text{CrO}_{2,65}$  doped  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  as cathode material for lithium ion batteries". *J. Power Sources*, 76: 81, 1998.
- ZHANG, D.; POPOV, B. N.; PODRAZHANKY, Y. M.; ARORA, P. & WHITE, R. E. "Cobalt doped chromium oxides as cathode materials for secondary lithium batteries". *J. Power Sources*, 83: 121, 1999.

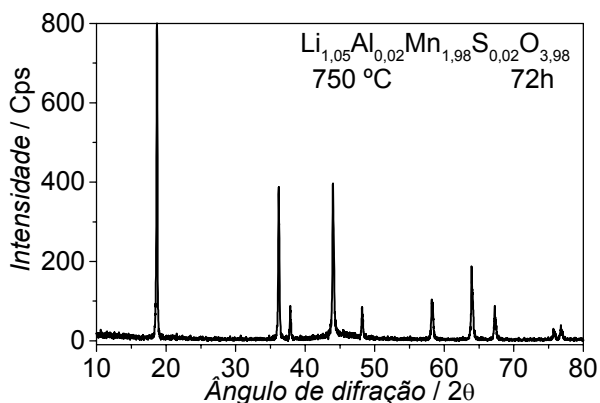
## 1. DIFRATOGRAMAS DE RAIOS X DAS AMOSTRAS DE ESPINÉLIO DOPADAS



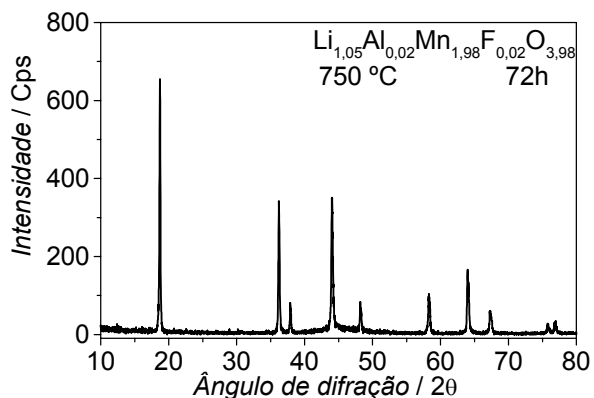
a)



b)

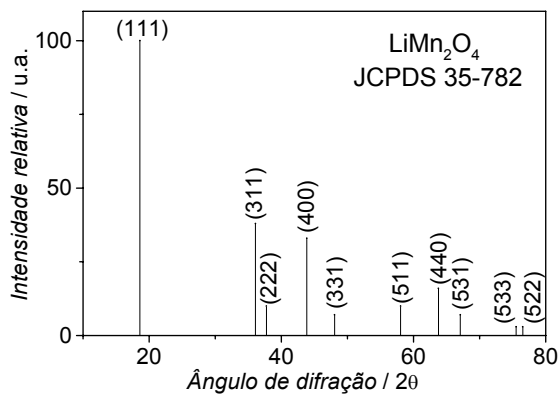


c)

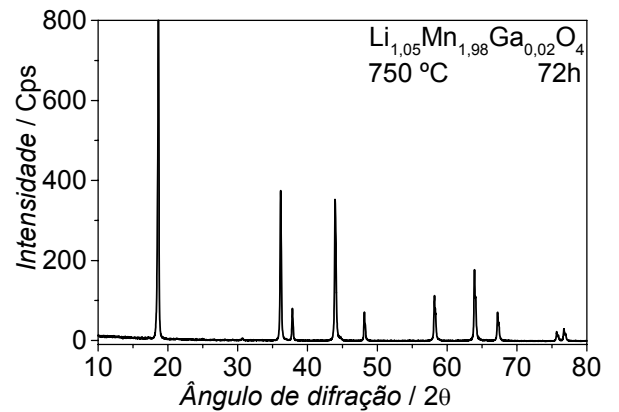


d)

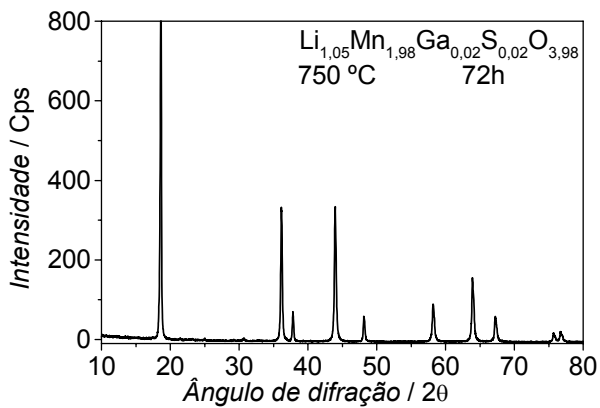
FIGURA 1: Difratoogramas de raios X das amostras de espinélio: a) LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> estequiométrico da ficha cristalográfica JCPDS 35-782; b) Li<sub>1,05</sub>Al<sub>0,02</sub>Mn<sub>1,98</sub>O<sub>4</sub>; c) Li<sub>1,05</sub>Al<sub>0,02</sub>Mn<sub>1,98</sub>S<sub>0,02</sub>O<sub>3,98</sub> e d) Li<sub>1,05</sub>Al<sub>0,02</sub>Mn<sub>1,98</sub>F<sub>0,02</sub>O<sub>3,98</sub> obtidas a 750 °C por 72h sob atmosfera estática de ar.



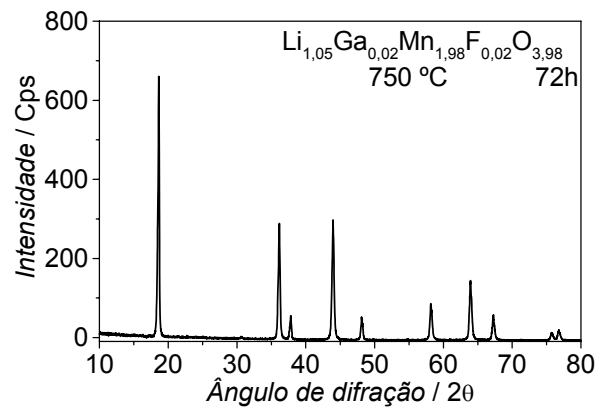
a)



b)

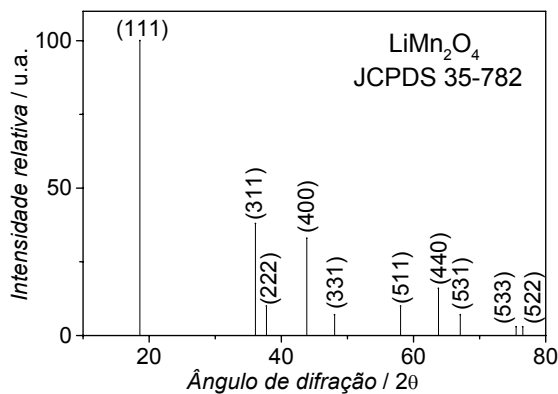


c)

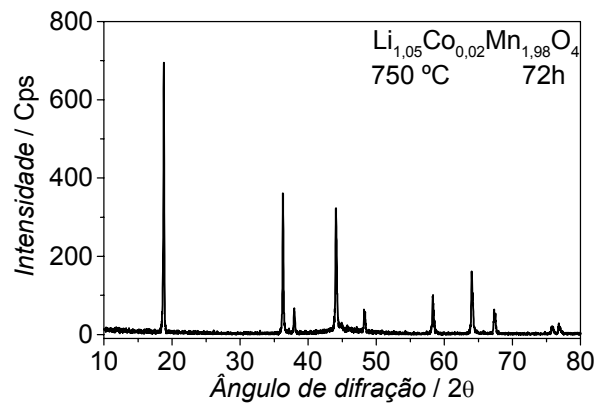


d)

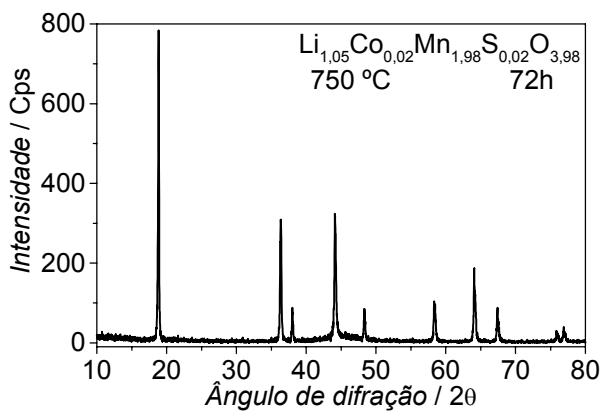
FIGURA 2: Difratoogramas de raios X das amostras de espinélio: a)  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  estequiométrico da ficha cristalográfica JCPDS 35-782; b)  $\text{Li}_{1,05}\text{Ga}_{0,02}\text{Mn}_{1,98}\text{O}_4$ ; c)  $\text{Li}_{1,05}\text{Ga}_{0,02}\text{Mn}_{1,98}\text{S}_{0,02}\text{O}_{3,98}$  e d)  $\text{Li}_{1,05}\text{Ga}_{0,02}\text{Mn}_{1,98}\text{F}_{0,02}\text{O}_{3,98}$  obtidos a 750 °C por 72h sob atmosfera estática de ar.



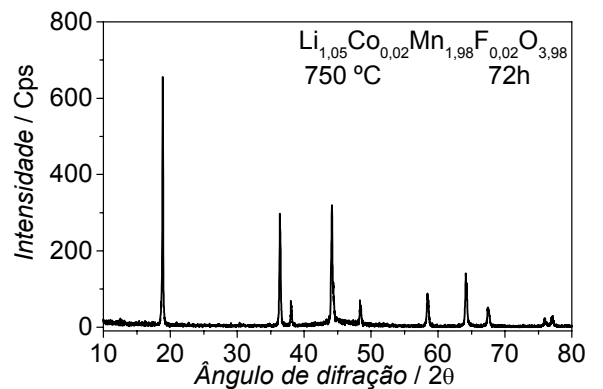
a)



b)

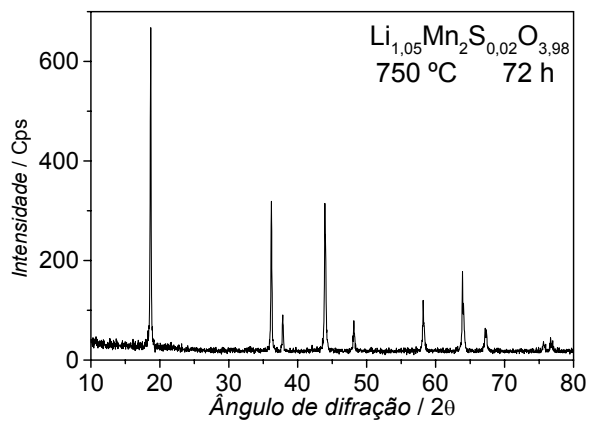


c)

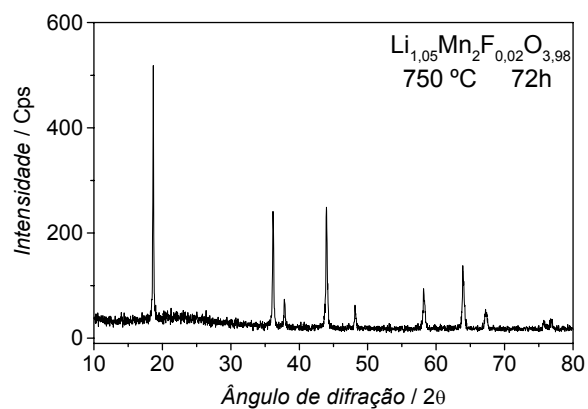


d)

FIGURA 3: Difratoogramas de raios X das amostras de espinélio: a) LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> estequiométrico da ficha cristalográfica JCPDS 35-782; b) Li<sub>1,05</sub>Co<sub>0,02</sub>Mn<sub>1,98</sub>O<sub>4</sub>; c) Li<sub>1,05</sub>Co<sub>0,02</sub>Mn<sub>1,98</sub>S<sub>0,02</sub>O<sub>3,98</sub> e d) Li<sub>1,05</sub>Co<sub>0,02</sub>Mn<sub>1,98</sub>F<sub>0,02</sub>O<sub>3,98</sub> obtidos a 750 °C por 72h sob atmosfera estática de ar.



a)



b)

FIGURA 4: Difratoogramas de raios X das amostras de espinélio: a)  $\text{Li}_{1,05}\text{Mn}_2\text{S}_{0,02}\text{O}_{3,98}$  e b)  $\text{Li}_{1,05}\text{Mn}_2\text{F}_{0,02}\text{O}_{3,98}$  obtidas a 750 °C por 72h sob atmosfera estática de ar.

## 2. VOLTAMOGRAMAS CÍCLICOS DOS ÓXIDOS ESPINÉLIO OBTIDOS POR MOAGEM MECÂNICA

Na Fig. 1 são mostrados os perfis voltamétricos dos catodos preparados a partir das amostras de óxido obtidas por calcinação a 550 °C em distintos tempos de calcinação, sem o auxílio da moagem. Os perfis voltamétricos dos catodos preparados a partir das amostras obtidas por calcinação a 500 °C foram semelhantes e, portanto, não serão apresentados.

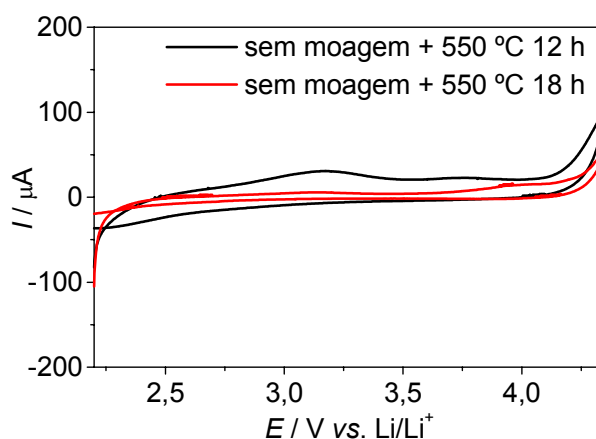


FIGURA 1: Perfis voltamétricos (antes dos testes de carga e descarga) dos catodos preparados a partir das amostras de óxido obtidas a 550 °C (por 12 h e 18 h) sem moagem prévia em  $\text{LiClO}_4$  1 mol/L dissolvido numa mistura de EC e DMC na proporção 2:1 ( $V/V$ ); utilizando-se  $v=0,5$  mV/s.  $A \cong 0,3$  cm<sup>2</sup>.

Como era esperado, estes voltamogramas não apresentaram picos característicos de extração e inserção de íons lítio, comprovando que a fase obtida (bisbyite- $\text{Mn}_2\text{O}_3$ ) era eletroquimicamente inativa. Os testes iniciais de carga e descarga destes catodos foram interrompidos pois mostraram não haver capacidade específica de descarga. Os testes eletroquímicos dos catodos preparados a partir das amostras obtidas por moagem (por 3 h e 4 h) com posterior calcinação (a 500 °C ou a 550 °C) (por 12 h ou 18 h) foram realizados na seguinte sequência: uma voltametria cíclica no intervalo de 2,2 V a 4,35 V (regiões de 3 V e 4 V); 20 ciclos consecutivos de carga e descarga no intervalo de 3,70 V a 4,35 V (região de 4 V) e outra voltametria cíclica no intervalo de 2,2 V a 4,35 V (regiões de 3 V e 4 V).

Os testes de carga e descarga foram realizados no intervalo de maior interesse para baterias recarregáveis de lítio (região de 4 V) e as voltametrias cíclicas foram realizadas num intervalo mais amplo de potencial para que fossem analisados os sítios mais profundos de inserção de íons lítio (regiões de 3 e 4 V).

A seguir, serão apresentados os perfis voltamétricos antes e após os testes de carga e descarga para análise do alcance de inserção e extração no interior dos óxidos e verificação da manutenção destes perfis após os testes de carga e descarga. Por simplificação, os catodos foram divididos em dois grupos, o primeiro para aqueles preparados a partir das amostras de espinélio calcinadas a 500 °C e o segundo para os preparados a partir das amostras calcinadas a 550 °C.

Nas Figs. 2 a), b), c) e d) são mostrados os perfis voltamétricos dos catodos preparados a partir das amostras de espinélio obtidas por moagem mecânica (por 3 h e 4 h) com posterior calcinação a 500 °C, variando-se os tempos de calcinação.



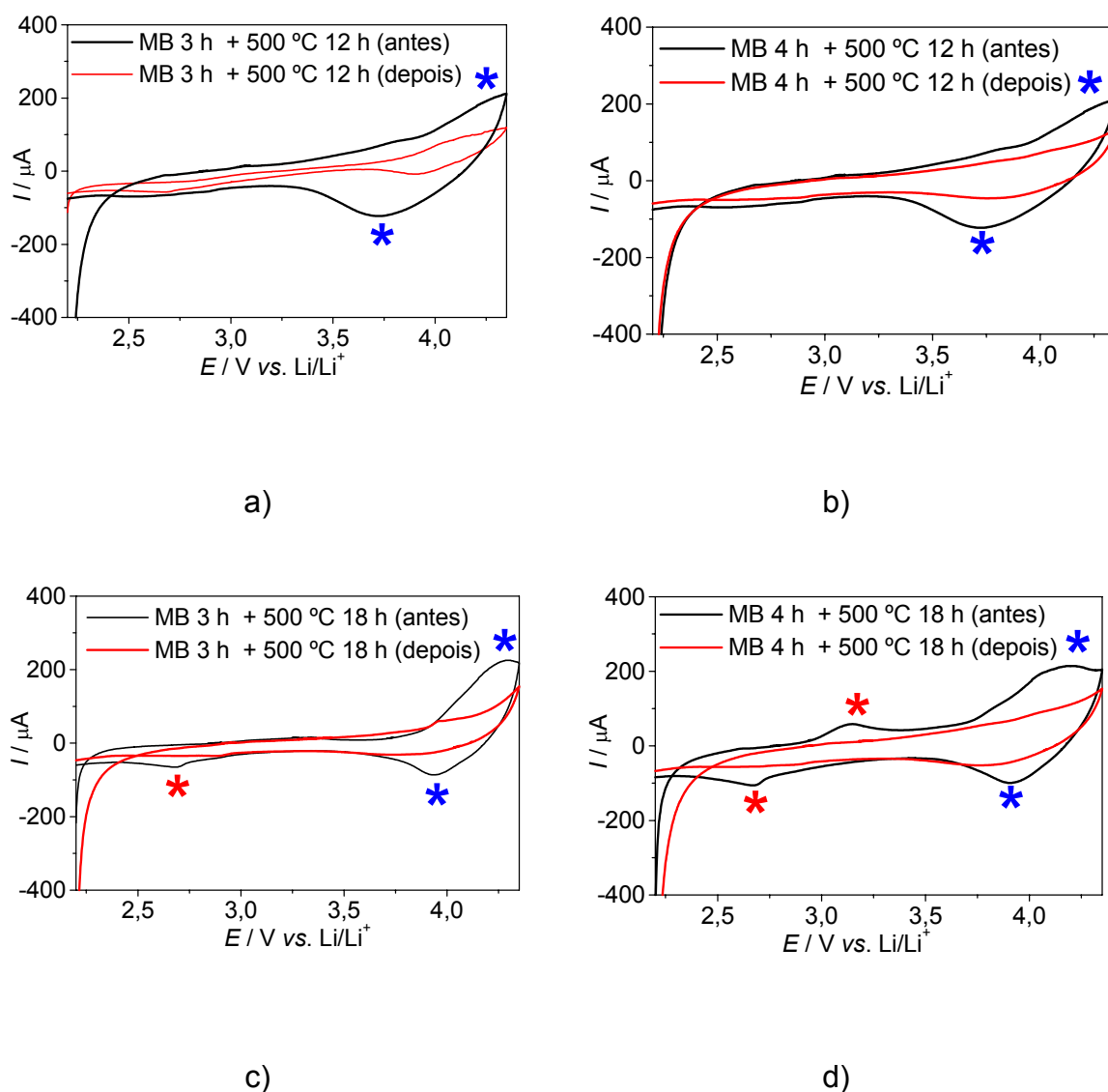


FIGURA 2: Perfis voltamétricos (antes e depois dos testes de carga e descarga iniciais) dos catodos preparados a partir das amostras de espinélio obtidas por moagem mecânica (por 3 h e 4 h) com posterior calcinação a 500 °C (por 12 h e 18 h) em  $\text{LiClO}_4$  1 mol/L dissolvido numa mistura de EC e DMC na proporção 2:1 ( $V/V$ ); utilizando-se  $v = 0,5$  mV/s;  $A \cong 0,3$  cm<sup>2</sup>.

Pelos perfis voltamétricos das Figs. 2 a) e b) verifica-se que em ambos catodos houve os processos de extração e inserção de íons lítio na região de 4 V (asterisco azul). Estes processos de extração e inserção não ocorrem em duas etapas, característico das estruturas do tipo espinélio nesta região de potencial, provavelmente pelo pequeno ordenamento dos sítios cristalográficos, concordando

com os difratogramas de raios X apresentados anteriormente. Também não foram verificados os processos de extração e inserção de íons lítio na região de 3 V, que ocorrem numa única etapa, sugerindo que os sítios mais profundos de inserção estivessem inacessíveis.

Embora os perfis voltamétricos iniciais dos catodos preparados com estas amostras tenham sido semelhantes, os perfis obtidos após os testes de carga e descarga mostraram maior diminuição de carga no catodo preparado a partir da amostra de espinélio moída por 3 h [Fig. 2 a)], concordando com a maior queda de capacidade específica de descarga observada para este catodo, como será mostrado adiante. Desta forma, os testes eletroquímicos sugerem incompleta reação em estado sólido, levando a menor capacidade de inserção de íons lítio na estrutura.

Aumentando-se o tempo de calcinação a 500 °C para 18 h [Fig. 2 c) e d)], os perfis voltamétricos mostraram que os sítios de inserção na região de 4 V (asterisco azul) foram progressivamente tornando-se mais nítidos e ordenados. Os sítios de inserção na região de 3 V (asterisco vermelho) apareceram em ambos voltamogramas, indicando que o aumento no tempo de calcinação foi suficiente para tornar acessíveis os sítios mais profundos no interior dos óxidos.

Obviamente, estes processos foram mais pronunciados para os catodos preparados a partir da amostra de espinélio submetida a 4 h de moagem prévia [Fig. 2 d)]. Neste catodo, foram observados quatro picos referentes aos processos de extração/inserção nas regiões de 3 V e 4 V. Mais uma vez foi observada maior diminuição de carga após os testes de carga e descarga no voltamograma do catodo da amostra de espinélio moída por 3 h quando comparada à diminuição de carga observada no voltamograma do catodo da amostra de espinélio moída por 4 h.

Nas Figs. 3 a), b), c) e d) são mostrados os perfis voltamétricos dos catodos preparados a partir das amostras de espinélio obtidas por moagem mecânica (por 3 h e 4 h) com posterior calcinação a 550 °C em distintos tempos de calcinação.

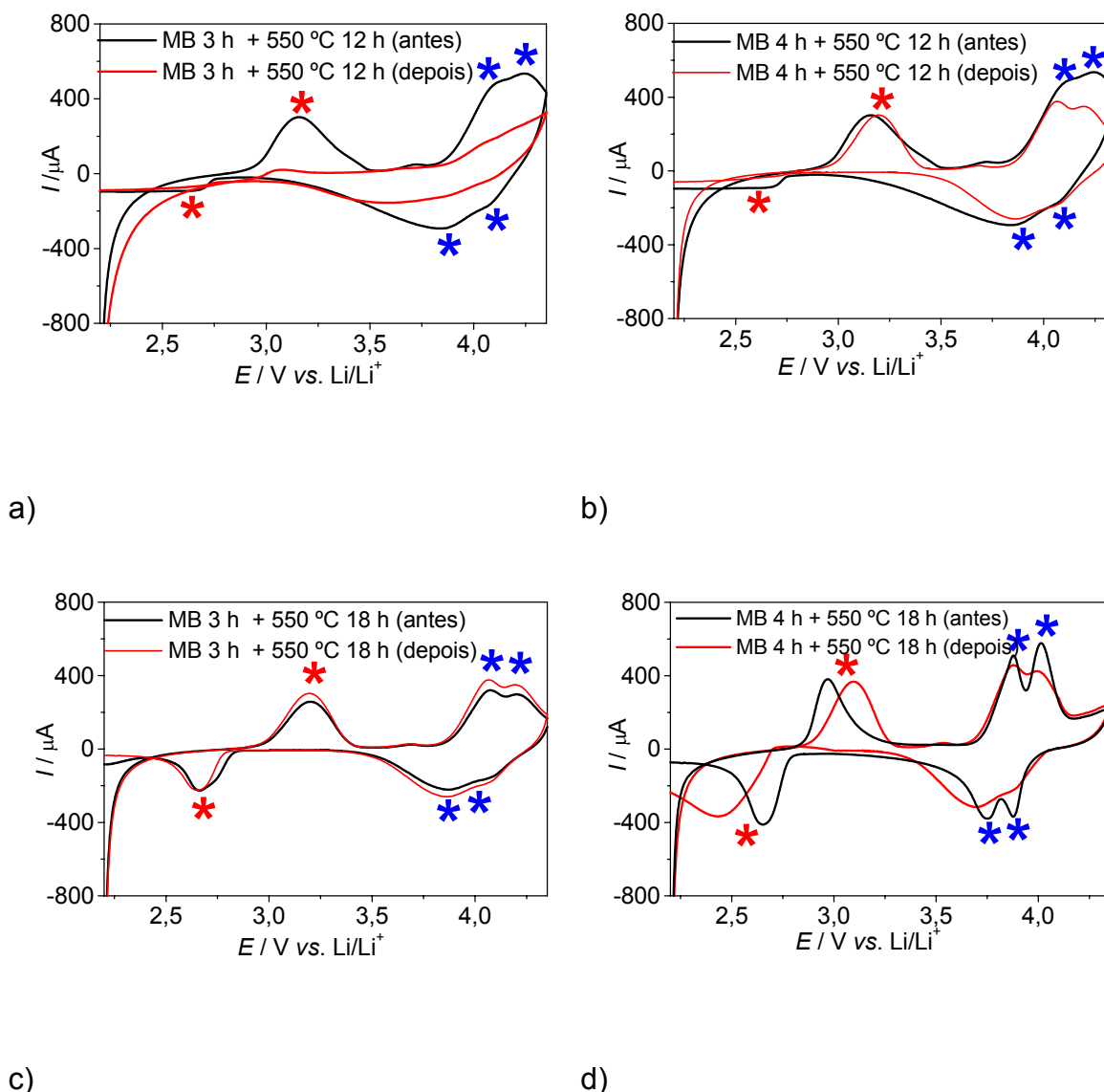


FIGURA 3: Perfis voltamétricos (antes e depois dos testes de carga e descarga iniciais) dos catodos preparados a partir das amostras de espinélio obtidas por moagem mecânica (por 3 h e 4 h) com posterior calcinação a 550 °C (por 12 h e 18 h) em  $\text{LiClO}_4$  1 mol/L dissolvido numa mistura de EC e DMC na proporção 2:1 ( $V/V$ ); utilizando-se  $v = 0,5$  mV/s;  $A \cong 0,3$  cm<sup>2</sup>.

Nesta temperatura de calcinação, houve aumento no número de sítios disponíveis à inserção de íons lítio. As correntes de pico observadas nos voltamogramas destes catodos foram maiores que as observadas nos voltamogramas dos catodos das Figs. 2, indicando maior capacidade de inserção nestas estruturas.

Nas Figs. 3 a) e b) verificou-se um pico mais acentuado na região de 3 V (asterisco vermelho), indicando aumento de capacidade específica destes catodos também nesta região, ou seja, as amostras de espinélio calcinadas a 550 °C estariam aptas a inserção de mais de um íon lítio por fórmula unitária.

Na região de 4 V, foi verificado melhor separação dos picos referentes aos processos de extração e inserção de íons lítio (asterisco azul), sendo possível diferenciar os sítios tetraédricos 8 a e 16 d.

Após os testes de carga e descarga, verificou-se maior manutenção do perfil voltamétrico no catodo da amostra de espinélio moída por 4 h, mais uma vez concordando com a menor queda de capacidade específica com as ciclagens.

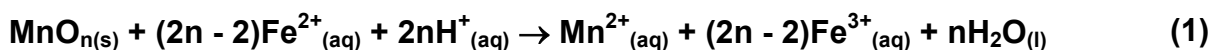
Por fim, nas Figs. 3 c) e d) verificou-se perfis voltamétricos bem definidos, com boa separação dos picos nas varreduras direta e reversa, antes e após os testes de carga e descarga.

Para a amostra de espinélio obtida por moagem mecânica por 4 h com posterior calcinação a 550 °C por 18 h, os picos referentes aos sítios tetraédricos 8 a e 16 d (na região de 4 V) foram bem definidos e separados, sugerindo estrutura estequiométrica.

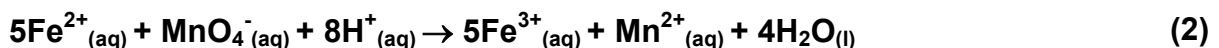
## 1. DETERMINAÇÃO DA VALÊNCIA MÉDIA DO MANGANÊS

A determinação da valência média do manganês nas amostras de espinélio  $\text{Li}_{1,05}\text{M}_y\text{Mn}_{2-y}\text{O}_{4-z}\text{N}_z$  ( $y = 0,02$ ;  $\text{M} = \text{Ga}^{3+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$  e  $\text{Co}^{3+}$  /  $z = 0,02$ ;  $\text{N} = \text{F}^-$  e  $\text{S}^{2-}$ ) foi realizada seguindo-se o método proposto por Vetter (1966). Este método consiste na titulação com solução de permanganato do excesso de íons ferro (II) usado para reduzir os íons manganês de uma dada amostra de óxido de manganês.

Inicialmente, ao se adicionar a solução ácida de sulfato ferroso em excesso (concentração e volumes conhecidos) numa quantidade conhecida de uma dada amostra de óxido de manganês, os íons manganês (IV) contidos nela são reduzidos a íons manganês (II) de acordo com a EQUAÇÃO 1:

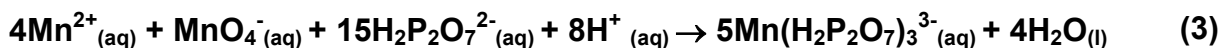


A porção de íons ferro (II) em excesso é, posteriormente, titulada potenciometricamente com uma solução de permanganato de potássio conforme a EQUAÇÃO 2:



Nesta etapa do método de Vetter (EQUAÇÃO 2), obtém-se o volume de equivalência,  $V_1$ , que é o primeiro salto de potencial observado na titulação potenciométrica. No momento que ocorre este salto, a adição de solução de permanganato é imediatamente suspensa para que não haja excesso de íons permanganato. Dado que as curvas de titulações potenciométricas são sigmóides e os pontos de equivalência estão localizados nos segmentos ascendentes das curvas (ponto de inflexão), utiliza-se o método analítico da primeira ( $\delta E/\delta V$  contra  $V$ ) ou segunda ( $\delta^2 E/\delta V^2$  contra  $V$ ) derivada para localização dos pontos finais de cada titulação. O gráfico de  $\delta E/\delta V$  contra  $V$  tem um máximo no ponto de inflexão da curva de titulação correspondente, isto é, no ponto final. Nos casos em que os gráficos da primeira derivada não apresentam um ponto de máximo nítido, utiliza-se gráficos de

$\delta^2 E / \delta V^2$  contra  $V$ . Após a titulação dos íons ferro (II) em excesso, eleva-se o pH até 7 com adição de pirofosfato de sódio para posterior titulação de todos os íons manganês (II) do meio, tanto os provenientes da amostra contendo manganês (EQUAÇÃO 1) quanto os dos íons permanganato (EQUAÇÃO 2). Então, titula-se potenciometricamente com a mesma solução de permanganato de potássio anterior, obtendo-se o volume de equivalência,  $V_2$ , de acordo com a EQUAÇÃO 3 a seguir; neste caso a titulação é feita ultrapassando-se o segundo salto de potencial.



Uma alíquota de solução ácida de sulfato ferroso, exatamente igual à adicionada na amostra de óxido de manganês, é também titulada com a mesma solução de permanganato de potássio utilizada na titulação dos íons ferro (II) em excesso e dos íons manganês (II) total (EQUAÇÃO 1). Do salto de potencial desta titulação obtém-se o volume de equivalência,  $V_0$ , correspondente ao volume de solução de permanganato de potássio necessário para oxidar todos os íons ferro (II) presentes na solução ácida de sulfato ferroso, ou seja, numa solução que não contém a amostra de óxido de manganês dissolvida (branco).

Assim, o método proposto por Vetter consiste em 3 titulações potenciométricas, onde obtém-se os volumes  $V_0$ ,  $V_1$  e  $V_2$ .

A partir dos volumes equivalentes obtidos nas três titulações potenciométricas, calcula-se a valência média do manganês,  $n$ , nas amostras de espinélio obtidas, considerando-se a estequiometria das reações representadas pelas EQUAÇÕES 1, 2 e 3. A valência média do manganês é dada pela EQUAÇÃO 4 abaixo, cuja dedução encontra-se adiante neste mesmo apêndice.

$$n = 2 + \frac{5 V_{\text{Ox}}}{4 V_{\text{Mn}}} \quad (4)$$

onde:

$$V_{Ox} = (V_0 - V_1), \quad (5)$$

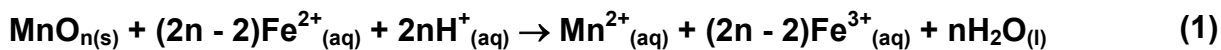
corresponde ao volume de solução de permanganato de potássio necessário para oxidar os íons ferro (II) que reagiram com os íons manganês (IV) da amostra e

$$V_{Mn} = (V_2 - V_1/4), \quad (6)$$

corresponde ao volume de solução de permanganato de potássio necessário para oxidar somente os íons manganês (II) provenientes da amostra.

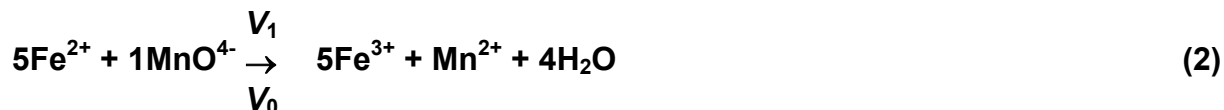
## 2. DEDUÇÃO DA EQUAÇÃO 4

Considerando-se um óxido de manganês não estequiométrico, tem-se a seguinte estequiometria para reação com  $Fe^{2+}$ :



### 2.1. Titulação do excesso de $Fe^{2+}$

Na titulação do excesso de  $Fe^{2+}$  e do branco com solução de  $KMnO_4$ :



$$n MnO_4^- = \frac{1}{5} n Fe^{2+}$$

$$V_1(KMnO_4) \cdot M(KMnO_4) = \frac{1}{5} n Fe^{2+}(\text{excesso})$$

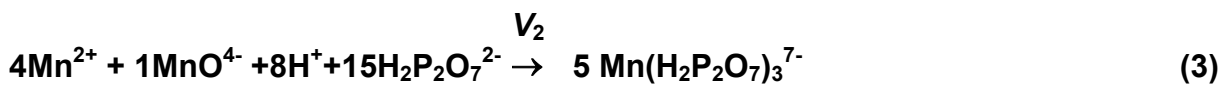
$$V_0(\text{KMnO}_4) \cdot M(\text{KMnO}_4) = \frac{1}{5} n \text{Fe}^{2+}(\text{total})$$

$$n \text{Fe}^{2+}(\text{reagiu}) = n \text{Fe}^{2+}(\text{total}) - n \text{Fe}^{2+}(\text{excesso})$$

$$n \text{Fe}^{2+}(\text{reagiu}) = 5M(\text{KMnO}_4) \cdot [V_0 - V_1]$$

## 2.2. Titulação do $\text{Mn}^{2+}(\text{total}) = \text{Mn}^{2+}(\text{amostra}) + \text{Mn}^{2+}(\text{MnO}_4^-)$

Na titulação do excesso de  $\text{Fe}^{2+}$  com solução de  $\text{KMnO}_4$ :



$$n^\circ \text{ mols } \text{Mn}^{2+}(\text{total}) = 4 n^\circ \text{ de mols } \text{KMnO}_4$$

$$n^\circ \text{ mols } \text{Mn}^{2+}(\text{total}) = M(\text{KMnO}_4) \cdot 4 V_2(\text{KMnO}_4)$$

$$n^\circ \text{ mols } \text{Mn}^{2+}(\text{MnO}_4^-) = M(\text{KMnO}_4) \cdot V_1(\text{KMnO}_4)$$

$$n^\circ \text{ mols } \text{Mn}^{2+}(\text{amostra}) = M(\text{KMnO}_4) \cdot [4 V_2 - V_1]$$

$$n^\circ \text{ mols } \text{Mn}^{2+}(\text{amostra}) = 4M(\text{KMnO}_4) \cdot [V_2 - V_1/4]$$

Da EQUAÇÃO 1, tem-se que:

$$(2n - 2) \text{ mols de } \text{Fe}^{2+} \text{ produzem } 1 \text{ mol de } \text{Mn}^{2+}$$

$$n^\circ \text{ mols } \text{Mn}^{2+}(\text{amostra}) = \frac{1}{(2n - 2)} \text{ mols de } \text{Fe}^{2+}(\text{reagiu})$$

$$\underbrace{4 M(\text{KMnO}_4)}_{V_{\text{Mn}}} \cdot [V_2 - V_1/4] = \frac{1}{(2n - 2)} \underbrace{5M(\text{KMnO}_4)}_{V_{\text{Ox}}} \cdot [V_0 - V_1]$$

$$4 V_{\text{Mn}} = \frac{1}{(2n - 2)} 5 V_{\text{Ox}}$$

$$2n - 2 = \frac{5 V_{\text{Ox}}}{4 V_{\text{Mn}}}$$

$$2n = 2 + \frac{5 V_{\text{Ox}}}{4 V_{\text{Mn}}} \text{ mas valência média do Mn } (n) = 2n$$



$$n = 2 + \frac{5 V_{\text{Ox}}}{4 V_{\text{Mn}}}$$

### 3. DETALHES EXPERIMENTAIS

Inicialmente preparou-se uma solução ácida de sulfato ferroso amoniacal ( $\text{H}_2\text{SO}_4$  1,4 mol/L +  $\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  0,05 mol/L) adicionando-se o sulfato ferroso amoniacal à solução já preparada de ácido sulfúrico e completando-se o volume com esta última solução ácida.

Com o auxílio de um aparelho de ultrassom, cerca de 80 mg da amostra a ser analisada foram dissolvidos em 50,00 mL da solução ácida de sulfato ferroso amoniacal preparada anteriormente, havendo, assim, um excesso de íons  $\text{Fe}^{2+}$ . As amostras foram deixadas de 1 a 2 h sob agitação ultrassônica para que se dissolvessem completamente, tornando a solução resultante levemente amarelada. Em seguida, a solução foi colocada na célula eletroquímica (Fig. 2.5). Por se tratar de três retrotitulações consecutivas, as quantidades foram otimizadas para que não houvesse um consumo excessivo de reagentes. Se uma quantidade maior de amostra fosse utilizada, o volume gasto de solução ácida de sulfato ferroso amoniacal era elevado. Se fosse adicionada  $\text{H}_2\text{O}$  para completar o volume necessário para que os eletrodos ficassem imersos, os tempos de obtenção dos pontos de equivalências tornavam-se extremamente altos. Se fosse adicionado solução de ácido sulfúrico para completar o volume necessário para que os eletrodos ficassem imersos, a quantidade de pirofosfato de sódio utilizada para complexação precipitava sem que se atingisse o pH desejado. Os equilíbrios envolvidos nas retrotitulações eram bastante lentos, o que dificultava a determinação da valência média do manganês nas amostras.

Paralelamente, preparou-se uma solução de  $\text{KMnO}_4$  0,01 mol/L, armazenando-a em local escuro até o momento da titulação. O excesso de íons  $\text{Fe}^{2+}$  foi titulado com a solução de  $\text{KMnO}_4$  0,01 mol/L, acompanhando-se a variação de potencial do eletrodo indicador de platina em relação ao eletrodo de referência de calomelano saturado (ECS). No início da titulação, a solução de  $\text{KMnO}_4$  0,01 mol/L foi adicionada de 1,00 mL em 1,00 mL até próximo ao ponto de equivalência. A partir

daí, o volume de solução de  $\text{KMnO}_4$  0,01 mol/L foi adicionado em alíquotas de 0,1 mL e o potencial foi medido após sua completa estabilização. Imediatamente após o salto de potencial, interrompeu-se a titulação e adicionou-se entre 20 g e 25 g de pirofosfato de sódio (Synth, PA) até que o pH da solução fosse aproximadamente 7. Em seguida, continuou-se a titulação com solução de  $\text{KMnO}_4$  0,01 mol/L da mesma solução ácida de sulfato ferroso amoniacal contendo a amostra, agora com pirofosfato de sódio. Acompanhou-se a variação de potencial até um novo salto no potencial. O pirofosfato de sódio foi usado para que os íons  $\text{Mn}^{3+}$ , provenientes da oxidação dos íons  $\text{Mn}^{2+}$ , permanecessem complexados no estado de oxidação 3+.

Por último, tomou-se o mesmo volume (50,00 mL) da solução ácida de sulfato ferroso amoniacal, porém sem a amostra dissolvida e titulou-se com a mesma solução de  $\text{KMnO}_4$  0,01 mol/L (branco). É importante mencionar que as titulações com  $\text{KMnO}_4$  0,01 mol/L deveriam ser realizadas de forma rápida e contínua para que se minimizasse a redução, causada pela luz, dos íons  $\text{Mn}^{7+}$  a íons  $\text{Mn}^{4+}$ , uma vez que essa reação altera a concentração de íons permanganato. No entanto, como isto não era possível devido ao fato das reações envolvidas serem lentas, envolveu-se a bureta em papel alumínio e as titulações foram feitas em uma sala parcialmente escura.