

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

**“SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE ESPINÉLIOS DE LÍTIO
E MANGANÊS OBTIDOS VIA ROTA HIDROTHERMAL
ASSISTIDA POR MICRO-ONDAS”**

Daiane Piva Barbosa da Silva*

Tese apresentada como parte dos requisitos
para obtenção do título de DOUTOR EM
CIÊNCIAS, área de concentração: FÍSICO-
QUÍMICA.

Orientador: Nerilso Bocchi

*** bolsista CNPq**

São Carlos - SP

2014

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

S586sc

Silva, Daiane Piva Barbosa da.

Síntese e caracterização de espinélios de Lítio e Manganês obtidos via rota hidrotermal assistida por micro-ondas / Daiane Piva Barbosa da Silva. -- São Carlos : UFSCar, 2014.

111 f.

Tese (Doutorado) -- Universidade Federal de São Carlos, 2014.

1. Eletroquímica. 2. Baterias de lítio. 3. Nanomateriais. 4. Eletrodos de inserção. I. Título.

CDD: 541.37 (20^a)

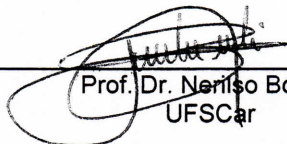


UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS

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

Folha de Aprovação

Assinaturas dos membros da comissão examinadora que avaliou e aprovou a Defesa de Tese de Doutorado da candidata Daiane Piva Barbosa da Silva, realizada em 28/11/2014:



Prof. Dr. Nerisio Bocchi
UFSCar



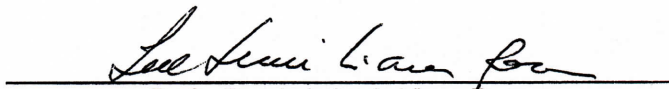
Prof. Dr. Rodrigo Del Río Quero
PUC-Chile



Prof. Dr. Marcos Benedito José Geraldo de Freitas
UFES



Prof. Dr. Marcos Antonio Coelho Berton
SENAI



Profa. Dra. Ieda Lucia Viana Rosa
UFSCar

Dedico este trabalho especialmente ao meu vô Virgílio (*in memorian*), por ter sido meu “pai” e companheiro na infância, à minha mamy Claudete, pelo amor incondicional, carinho e dedicação em todos os momentos da minha vida, à minha amiga Carol Maia, por ser a irmã que não tive, pelas risadas e piadas internas, mesmo nos momentos difíceis, ao Manoel, por ser o companheiro que sempre sonhei, “*Someone I always laugh with, even at my worst, I'm best with you*” e ao Foquinha, por ser o gato mais gostoso do mundo!

"Diz a mecânica quântica
que as partículas atômicas
se comportam de um jeito
quando são observadas
e de outro quando estão sós
(como, aliás, todos nós)."

Luis Fernando Verissimo

AGRADECIMENTOS

Ao Professor Dr. Nerilso Bocchi, pela orientação e a oportunidade de realizar este trabalho, pelo apoio e incomensurável paciência em todos os momentos desde o início da graduação, pelos momentos que também o “usei” como pai e psicólogo e pela amizade, que espero que permaneça mesmo com a distância;

Aos Professores Dr. Romeu Cardoso Rocha-Filho, Dra. Sonia Regina Biaggio e Dr. José Mario de Aquino, pelos puxões de orelha nos seminários e discussões nos cafezinhos;

Aos colegas do Laboratório de Pesquisas em Eletroquímica, em especial à Naihara, Karina, Laís, Alyne, Pamela e Ricardo, pela amizade e companheirismo nos bons e não tão bons momentos;

Ao Dr. Rogério Aparecido Davoglio, pela ajuda com a caixa seca;

À Dra. Lucimar Fialho e ao Prof. Dr. Edenir Rodrigues, pela realização das análises de ICP-AES;

Ao Prof. Dr. Caio Paranhos, pela ajuda nas análises térmicas;

À Dra. Selma Antonio, pela realização dos refinamentos de Rietveld;

Aos funcionários do Departamento de Química da UFSCar, aos técnicos das oficinas de vidraria e mecânica, às meninas da limpeza e às secretárias de Pós-Graduação;

Aos dois caras que me fizeram entrar no universo da química: Mark Ritts, o Lester (*in memorian*) e Paul Zaloon, o Beakman;

À minha família: Vó Mafalda (*in memorian*), Vó Nair (*in memorian*), Tia Amália, Tio Moacir (*in memorian*), Tia Helena, Tio Lincoln, Tio Carlos e minha prima Natália;

Aos amigos de Barra Bonita: Tiago, Tia Lucia, Tio Clodô, Patrick, Sir, Ingrid, Suzana e às “tolinhas” Anelita, Joice e Carlinha;

E aos amigos de São Carlos (e ex-sanca): Loriz, Artur, Orlando, Macgyver, Bruna, Mayumi, Kiwi, Ju, Peru, Vó, Fozzy, Jan, Ágatha, Macau, Alisson, Gui, Mari, Flora e Gisa;

À galera do QUB 04 - UFSCar, em especial: Luiz, Carol, Meire, Manu, Gilmar e Marcão;

À galera da época do mestrado na USP, a “máfia”: Leandro, Aninha, Rodrigo, Eveline e Sandrinha;

Às caronas Barra-Sanca: Moisés (*in memorian*), Eva, Gil, Analine, Carla, Carlos, Dalma, Nádia, Laís, João, Jéssica e Luciele;

À D. Natalina e S. Armando pela companhia e boa vizinhança durante quase todo o período do doutorado;

À Aninha, D. Esther e Mr. Bolacha, pelo acolhimento na reta final do desenvolvimento desta tese;

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) pela concessão da bolsa de doutorado, e,

A todos que, de alguma forma, contribuíram, mas não foram mencionados...

Obrigada! ☺

LISTA DE ABREVIATURAS

a - Parâmetro de célula unitária

C_{esp} – Capacidade específica

CE – Contra eletrodo

CTABr – Brometo de cetil-trimetoxi-amônio

C/D – Carga e Descarga

D – Tamanho de cristalito

DMC – Carbonato de Dimetileno

DME – Dióxido de Manganês Eletrolítico

DRX – Difractometria de Raios X

EC – Carbonato de Etileno

ECS – Eletrodo de Calomelanos Saturados

EDX – Espectroscopia de Dispersão de Raios X

ER – Eletrodo de referência

ET – Eletrodo de trabalho

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

I_c – Corrente de carga

I_d – Corrente de descarga

ICP-AES – *Inductively Coupled Plasma - Atomic Emission Spectrometry* (Espectroscopia de Emissão Atômica em Plasma Indutivamente Acoplado)

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

MET – Microscopia Eletrônica de Transmissão

MEV – Microscopia Eletrônica de Varredura

MMQ – Método dos Mínimos Quadrados

PCA – Potencial de Circuito Aberto

PEEK – *Polyether ether ketone* (Poliéter-éter-cetona)

Psi – “*Pound Force per Square Inch*” (Libras/polegada²)

PVDF – Fluoreto de Polivinilideno

RPM – Rotações por minuto

TCC – Teoria do Campo Cristalino

TGA – *Thermogravimetric Analysis* (Análise Termogravimétrica)

TI – Troca iônica

VC – Voltametria Cíclica

λ – Comprimento de onda

LISTA DE TABELAS

TABELA 1.1 - Comparação dos principais parâmetros de síntese utilizados em diferentes trabalhos sobre a obtenção de espinélios de lítio e manganês pelo método hidrotermal convencional	19
TABELA 4.1 - Tamanho de cristalito em função do tempo de síntese dos materiais obtidos pelo método hidrotermal assistido por micro-ondas a 140 °C, utilizando-se as razões Li/Mn de 1,2 e acetona/Mn de 1,0 e 80% do volume total do reator.....	51
TABELA 4.2 - Resultados das análises feitas por ICP-AES em amostras do material obtido após 5 min de síntese hidrotermal assistida por micro-ondas a 140 °C, utilizando-se 80% do volume total do reator e diferentes valores das razões Li/Mn e acetona/Mn.....	65
TABELA 4.3 - Resultados das análises feitas por ICP-AES para os materiais obtidos após 5 min de síntese hidrotermal assistida por micro-ondas a 140 °C, utilizando-se as razões Li/Mn de 1,2 e acetona/Mn de 1,1 e 80% do volume total do reator, seguido da etapa de troca iônica em solução de LiOH 0,100 mol L ⁻¹ , mantida a 140 °C sob agitação magnética por diferentes períodos de tempo	67
TABELA 4.4 - Variação do tamanho de cristalito em função do tempo de tratamento térmico em micro-ondas convencional para materiais obtidos após 5 min de síntese hidrotermal assistida por micro-ondas a 140 °C, utilizando-se as razões Li/Mn de 1,2 e acetona/Mn de 1,1 e 80% do volume total do reator e submetidos ou não à etapa de troca iônica em solução de LiOH 0,100 mol L ⁻¹ , mantida a 140 °C sob agitação magnética por 10 min.....	72
TABELA 4.5 - Resultados do refinamento de Rietveld para o material obtido após 5 min de síntese hidrotermal assistida por micro-ondas a 140 °C, utilizando-se as razões Li/Mn de 1,2 e acetona/Mn de 1,1 e 80% do volume total do reator, seguido da etapa de troca iônica em solução de LiOH 0,100 mol L ⁻¹ , mantida a 140 °C sob agitação magnética por 10 min e submetido ou não ao tratamento térmico em forno de micro-ondas convencional por 4 min.....	82

TABELA 4.6 - Comparação dos principais resultados eletroquímicos obtidos em diferentes trabalhos para o espinélio de lítio e manganês sintetizado pelos métodos hidrotermal e hidrotermal assistido por micro-ondas	102
---	-----

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1.1 - Comparação das densidades de energia e energia específica de vários sistemas de baterias recarregáveis (BOCCHI et al., 2010).	2
FIGURA 1.2 - Representação do processo de carga de uma bateria de íons lítio (BRUCE, 2008).	6
FIGURA 1.3 - Intervalos de potencial de alguns compostos de intercalação de íons lítio em referência ao lítio metálico (MANTHIRAM, 2009).	7
FIGURA 1.4 - Estrutura cristalina do espinélio $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ - adaptada de XIA e YOSHIO (2009).	11
FIGURA 1.5 - Estrutura do óxido de lítio e manganês tipo espinélio e seus túneis tridimensionais (FENG et al., 1999).	11
FIGURA 1.6 - Perfil voltamétrico obtido para o espinélio LiMn_2O_4 em eletrólito composto por LiClO_4 1 mol L^{-1} dissolvido em uma mistura de EC/DMC 1:1 (V/V) com $v = 0,5 \text{ mV s}^{-1}$ (SILVA, 2010).	13
FIGURA 1.7 - Esquema representativo a) do preenchimento do orbital antiligante eg durante a redução dos íons Mn^{4+} e b) da distorção Jahn-Teller, que ocorre nos íons Mn^{3+} após sucessivos ciclos de carga e descarga realizados em catodos de espinélio LiMn_2O_4	16
FIGURA 1.8 - Diferença na distribuição de temperatura nos aquecimentos (a) convencional e (b) por micro-ondas (Figura adaptada de PRADO-GONJAL et al., 2013).	23
FIGURA 3.1 - Fotos do (a) reator de micro-ondas modelo Monowave 300 da Anton Paar e (b) frasco de reação de boro-silicato, tampa de encaixe e septo de silicone revestido com Teflon®.	28
FIGURA 3.2 - Fluxograma do processo de síntese dos espinélios.	31
FIGURA 3.3 - Fotos do (a) reator montado no interior do forno de micro-ondas convencional (doméstico) e (b) interior do reator para mostrar as placas de carbeto de silício.	32

FIGURA 3.4 - Fluxograma das caracterizações realizadas.....	35
FIGURA 3.5 - Representação esquemática da célula eletroquímica utilizada nas voltametrias cíclicas.	38
FIGURA 3.6 - Representação esquemática da célula eletroquímica de três compartimentos utilizada nos testes de carga e descarga do eletrodo de trabalho (ET), empregando-se lítio metálico como contra eletrodo (CE) e eletrodo de referência (ER).....	39
FIGURA 3.7 - Câmara seca empregada nos testes de carga e descarga.	39
FIGURA 3.8 - Fluxograma do processo de preparação dos eletrodos de trabalho e caracterizações eletroquímicas realizadas.....	40
FIGURA 4.1 - Difratoogramas de raios X do material precipitado a partir da mistura reacional (2,00 mmol de KMnO_4 em 24,0 mL de LiOH $0,100 \text{ mol L}^{-1}$ acrescidos de 2,00 mmol de acetona) deixada em repouso (---) e fichas cristalográficas referentes às fases $\alpha\text{-MnO}_2$ (---), Birnessita $\text{Na}_{0,55}\text{Mn}_2\text{O}_4 \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$ (---) e Birnessita $\text{K}_{0,5}\text{Mn}_2\text{O}_4 \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$ (---).....	43
FIGURA 4.2 - Voltamograma cíclico obtido a $0,5 \text{ mV s}^{-1}$ em solução de LiClO_4 1 mol L^{-1} em EC/DMC 2:1 (2º ciclo) para um eletrodo preparado com o material precipitado a partir da mistura reacional (2,00 mmol de KMnO_4 em 24,0 mL de LiOH $0,100 \text{ mol L}^{-1}$ acrescidos de 2,00 mmol de acetona).	44
FIGURA 4.3 - Modelo proposto por FENG et al. (1998) para a reação de transformação da birnessita de estrutura lamelar em estruturas tipo túnel (espinélio, hollandita, romanechita e todorokita) sob condições hidrotermais.	45
FIGURA 4.4 - Difratoogramas de raios X dos materiais obtidos na síntese hidrotermal assistida por micro-ondas a $140 \text{ }^\circ\text{C}$ em distintos tempos de reação e para diferentes razões Li/Mn, utilizando-se 80% do volume total do reator.	47
FIGURA 4.5 - Difratoogramas de raios X do material precipitado a partir da mistura reacional (2,00 mmol de KMnO_4 em 24,0 mL de LiOH $0,100 \text{ mol L}^{-1}$ acrescidos de 2,00 mmol de acetona) deixada em repouso e materiais sintetizados pela rota hidrotermal assistida por micro-ondas a $140 \text{ }^\circ\text{C}$ e em diferentes tempos, utilizando-se as razões Li/Mn de 1,2 e acetona/Mn de 1,0 e 80% do volume total do reator.	50

FIGURA 4.6 - Difratoograma de raios X do material obtido após 5 min de síntese hidrotermal assistida por micro-ondas a 140 °C, utilizando-se as razões Li/Mn de 1,2 e acetona/Mn de 1,0 e 80% do volume total do reator.51

FIGURA 4.7 - Micrografias de MEV do material obtido após 5 min de síntese hidrotermal assistida por micro-ondas a 140 °C, utilizando-se as razões Li/Mn de 1,2 e acetona/Mn de 1,0 e 80% do volume total do reator em diferentes ampliações: (a) 100.000 X, (b) 200.000 X e (c) 500.000 X e; (d) espectro de EDX com as porcentagens atômicas e em massa dos elementos presentes no material.52

FIGURA 4.8 - Voltamogramas cíclicos obtidos a 0,5 mV s⁻¹ em solução de LiClO₄ 1 mol L⁻¹ em EC/DMC 2:1 (2º ciclo) para eletrodos preparados com o material obtido após 1, 5 e 30 min de síntese hidrotermal assistida por micro-ondas a 140 °C, utilizando-se as razões Li/Mn de 1,2 e acetona/Mn de 1,0 e 80% do volume total do reator.54

FIGURA 4.9 - Difratoogramas de raios X dos materiais obtidos após 5 min de síntese hidrotermal assistida por micro-ondas a 140 °C, utilizando-se as razões Li/Mn de 1,2 e acetona/Mn de 1,0 e 80% do volume total do reator e submetidos ou não (---) a tratamentos térmicos posteriores por 5 h em forno tipo mufla em diferentes temperaturas: 300 °C (---); 500 °C (---) e 750 °C (---).55

FIGURA 4.10 - Voltamogramas cíclicos obtidos a 0,5 mV s⁻¹ em solução de LiClO₄ 1 mol L⁻¹ em EC/DMC 2:1 (2º ciclo), para eletrodos preparados com amostras dos materiais obtidos após 5 min de síntese hidrotermal assistida por micro-ondas a 140 °C, utilizando-se as razões Li/Mn de 1,2 e acetona/Mn de 1,0 e 80% do volume total do reator e submetidos a tratamentos térmicos posteriores por 5 h em forno tipo mufla em diferentes temperaturas: 500 °C (---) e 750 °C (---).56

FIGURA 4.11 - Difratoogramas de raios X dos materiais obtidos após 5 min de síntese hidrotermal assistida por micro-ondas a 140 °C, utilizando-se as razões Li/Mn de 1,2 e acetona/Mn de 1,0 e 80% do volume total do reator e submetidos ou não a tratamentos térmicos em forno tipo mufla a 750 °C por diferentes períodos de tempo.

57

FIGURA 4.12 - Voltamogramas cíclicos, obtidos a 0,5 mV s⁻¹ em solução de LiClO₄ 1 mol L⁻¹ em EC/DMC 2:1 (2º ciclo), para eletrodos preparados com o material obtido após 5 min de síntese hidrotermal assistida por micro-ondas a 140 °C, utilizando-se

as razões Li/Mn de 1,2 e acetona/Mn de 1,0 e 80% do volume total do reator e submetidos a tratamentos térmicos a 750 °C em forno tipo mufla por diferentes períodos de tempo.58

FIGURA 4.13 - Difratoogramas de raios X dos materiais obtidos após 5 min de síntese hidrotermal assistida por micro-ondas a 140 °C, utilizando-se as razões Li/Mn de 1,2 e acetona/Mn de 1,0 e 80% do volume total do reator e submetidos a tratamentos térmicos em forno de micro-ondas convencional por diferentes períodos de tempo.60

FIGURA 4.14 - Estimativa da temperatura atingida no reator montado no interior do forno de micro-ondas convencional a diferentes tempos de aquecimento (SILVA, 2010).61

FIGURA 4.15 - Voltamogramas cíclicos obtidos a 0,5 mV s⁻¹ em solução de LiClO₄ 1 mol L⁻¹ em EC/DMC 2:1 (2º ciclo) para eletrodos preparados com o material obtido após 5 min de síntese hidrotermal assistida por micro-ondas a 140 °C, utilizando-se as razões Li/Mn de 1,2 e acetona/Mn de 1,0 e 80% do volume total do reator e submetidos a tratamentos térmicos em forno de micro-ondas convencional por diferentes períodos de tempo.62

FIGURA 4.16 - Micrografias de MEV de amostras do material obtido após 5 min de síntese hidrotermal assistida por micro-ondas a 140 °C, utilizando-se as razões Li/Mn de 1,2 e acetona/Mn de 1,0 e 80% do volume total do reator e submetidas a diferentes tratamentos térmicos (a – d); as respectivas porcentagens atômicas e em massa obtidas por EDX estão mostradas em (e) e (f).64

FIGURA 4.17 - Difratoogramas de raios X dos materiais obtidos após 5 min de síntese hidrotermal assistida por micro-ondas a 140 °C, utilizando-se as razões Li/Mn de 1,2 e acetona/Mn de 1,1 e 80% do volume total do reator, seguido da etapa de troca iônica em solução de LiOH 0,100 mol L⁻¹, mantida a 140 °C sob agitação magnética por diferentes períodos de tempos.67

FIGURA 4.18 - Micrografias de MEV e mapeamentos de elementos por EDX de amostras do material obtido após 5 min de síntese hidrotermal assistida por micro-ondas a 140 °C, utilizando-se as razões Li/Mn de 1,2 e acetona/Mn de 1,1 e 80% do volume total do reator, seguido ou não da etapa de troca iônica em solução de LiOH 0,100 mol L⁻¹, mantida a 140 °C sob agitação magnética por 10 min: (---) manganês, (---) oxigênio e (---) potássio.69

- FIGURA 4.19 - Voltamogramas cíclicos obtidos a $0,5 \text{ mV s}^{-1}$ em solução de LiClO_4 1 mol L^{-1} em EC/DMC 2:1 (2º ciclo), para eletrodos preparados com o material obtido após 5 min de síntese hidrotermal assistida por micro-ondas a $140 \text{ }^\circ\text{C}$, utilizando-se as razões Li/Mn de 1,2 e acetona/Mn de 1,1 e 80% do volume total do reator, seguido da etapa de troca iônica em solução de LiOH $0,100 \text{ mol L}^{-1}$, mantida a $140 \text{ }^\circ\text{C}$ sob agitação magnética por diferentes períodos de tempo.....70
- FIGURA 4.20 - Difratoformas de raios X dos materiais obtidos após 5 min de síntese hidrotermal assistida por micro-ondas a $140 \text{ }^\circ\text{C}$, utilizando-se as razões Li/Mn de 1,2 e acetona/Mn de 1,1 e 80% do volume total do reator, seguido da etapa de troca iônica em solução de LiOH $0,100 \text{ mol L}^{-1}$, mantida a $140 \text{ }^\circ\text{C}$ sob agitação magnética por 10 min e submetidos ou não à tratamentos térmicos em micro-ondas convencional por 3 e 4 min.....71
- FIGURA 4.21 - Voltamogramas cíclicos obtidos a $0,5 \text{ mV s}^{-1}$ em solução de LiClO_4 1 mol L^{-1} em EC/DMC 2:1 (2º ciclo) para eletrodos preparados com os materiais obtidos após 5 min de síntese hidrotermal assistida por micro-ondas a $140 \text{ }^\circ\text{C}$, utilizando-se as razões Li/Mn de 1,2 e acetona/Mn de 1,1 e 80% do volume total do reator, seguido da etapa de troca iônica em solução de LiOH $0,100 \text{ mol L}^{-1}$, mantida a $140 \text{ }^\circ\text{C}$ sob agitação magnética por 10 min e submetidos ou não à tratamentos térmicos em micro-ondas convencional por 3 e 4 min.72
- FIGURA 4.22 - Voltamogramas cíclicos obtidos a $0,5 \text{ mV s}^{-1}$ em solução de LiClO_4 1 mol L^{-1} em EC/DMC 2:1 para um eletrodo preparado com o material obtido após 5 min de síntese hidrotermal assistida por micro-ondas a $140 \text{ }^\circ\text{C}$, utilizando-se as razões Li/Mn de 1,2 e acetona/Mn de 1,1 e 80% do volume total do reator, seguido da etapa de troca iônica em solução de LiOH $0,100 \text{ mol L}^{-1}$, mantida a $140 \text{ }^\circ\text{C}$ sob agitação magnética por 10 min e submetido à tratamento térmico em micro-ondas convencional por 4 min.73
- FIGURA 4.23 - Curvas de TG e DTG para os materiais obtidos após 5 min de síntese hidrotermal assistida por micro-ondas a $140 \text{ }^\circ\text{C}$, utilizando-se as razões Li/Mn de 1,2 e acetona/Mn de 1,1 e 80% do volume total do reator, seguido da etapa de troca iônica em solução de LiOH $0,100 \text{ mol L}^{-1}$, mantida a $140 \text{ }^\circ\text{C}$ sob agitação magnética por 10 min e submetidos (b) ou não (a) ao tratamento térmico em micro-ondas convencional por 4 min.....74

- FIGURA 4.24 - Voltamograma cíclico obtido a $0,5 \text{ mV s}^{-1}$ em solução de LiClO_4 1 mol L^{-1} em EC/DMC 2:1 (2º ciclo) para um eletrodo preparado com o material obtido após 5 min de síntese hidrotermal assistida por micro-ondas a $140 \text{ }^\circ\text{C}$, utilizando-se as razões Li/Mn de 1,2 e acetona/Mn de 1,1 e 80% do volume total do reator, seguido da etapa de troca iônica em solução de LiOH $0,100 \text{ mol L}^{-1}$, mantida a $140 \text{ }^\circ\text{C}$ sob agitação magnética por 10 min e submetido à tratamento térmico em micro-ondas convencional por 5 min.....76
- FIGURA 4.25 - Micrografias de MET de campo claro (a) e (b) e campo escuro (c) e (d), em diferentes ampliações, do material obtido após 5 min de síntese hidrotermal assistida por micro-ondas a $140 \text{ }^\circ\text{C}$, utilizando-se as razões Li/Mn de 1,2 e acetona/Mn de 1,1 e 80% do volume total do reator, seguido da etapa de troca iônica em solução de LiOH $0,100 \text{ mol L}^{-1}$, mantida a $140 \text{ }^\circ\text{C}$ sob agitação magnética por 10 min.77
- FIGURA 4.26 - Micrografias de MET de campo claro (a) e (b) e campo escuro (c), em diferentes ampliações e distribuição de tamanho de partícula (d) do material obtido após 5 min de síntese hidrotermal assistida por micro-ondas a $140 \text{ }^\circ\text{C}$, utilizando-se as razões Li/Mn de 1,2 e acetona/Mn de 1,1 e 80% do volume total do reator, seguido da etapa de troca iônica em solução de LiOH $0,100 \text{ mol L}^{-1}$, mantida a $140 \text{ }^\circ\text{C}$ sob agitação magnética por 10 min e submetido ao tratamento térmico em forno de micro-ondas convencional por 4 min.....78
- FIGURA 4.27 - (a) Micrografia obtida por HRTEM do material obtido após 5 min de síntese hidrotermal assistida por micro-ondas a $140 \text{ }^\circ\text{C}$, utilizando-se as razões Li/Mn de 1,2 e acetona/Mn de 1,1 e 80% do volume total do reator, seguido da etapa de troca iônica em solução de LiOH $0,100 \text{ mol L}^{-1}$, mantida a $140 \text{ }^\circ\text{C}$ sob agitação magnética por 10 min e submetido ao tratamento térmico em forno de micro-ondas convencional por 4 min; (b) e (c) padrões de difração de elétrons dos materiais submetido ou não ao tratamento térmico, respectivamente.....80
- FIGURA 4.28 - Resultados do refinamento de Rietveld para o material obtido após 5 min de síntese hidrotermal assistida por micro-ondas a $140 \text{ }^\circ\text{C}$, utilizando-se as razões Li/Mn de 1,2 e acetona/Mn de 1,1 e 80% do volume total do reator, seguido da etapa de troca iônica em solução de LiOH $0,100 \text{ mol L}^{-1}$, mantida a $140 \text{ }^\circ\text{C}$ sob agitação magnética por 10 min e submetido (b) ou não (a) ao tratamento térmico em

forno de micro-ondas convencional por 4 min. (---) calculado, (---) diferença entre o observado e o calculado e (i) posição dos picos de radiação refletida, conhecidos como picos de Bragg.....81

FIGURA 4.29 - Voltamogramas cíclicos obtidos a $0,1 \text{ mV s}^{-1}$ em solução de LiClO_4 1 mol L^{-1} em EC/DMC 2:1 para um eletrodo preparado com o material obtido após 5 min de síntese hidrotermal assistida por micro-ondas a $140 \text{ }^\circ\text{C}$, utilizando-se as razões Li/Mn de 1,2 e acetona/Mn de 1,1 e 80% do volume total do reator, seguido da etapa de troca iônica em solução de LiOH $0,100 \text{ mol L}^{-1}$, mantida a $140 \text{ }^\circ\text{C}$ sob agitação magnética por 10 min e submetido ao tratamento térmico em forno de micro-ondas convencional por 4 min.....88

FIGURA 4.30 - Perfis de (---) carga e (---) descarga obtidos, utilizando-se I_c e I_d correspondentes à taxa C/5 e massa do material ativo igual a 2,08 mg para um eletrodo preparado a partir do material obtido após 5 min de síntese hidrotermal assistida por micro-ondas a $140 \text{ }^\circ\text{C}$, utilizando-se as razões Li/Mn de 1,2 e acetona/Mn de 1,1 e 80% do volume total do reator, seguido da etapa de troca iônica em solução de LiOH $0,100 \text{ mol L}^{-1}$, mantida a $140 \text{ }^\circ\text{C}$ sob agitação magnética por 10 min e submetido ao tratamento térmico em forno de micro-ondas convencional por 4 min.89

FIGURA 4.31 - Curvas de descarga obtidas, utilizando-se I_c e I_d correspondentes à diferentes taxas de descarga (C/1 a C/10) e massa do material ativo igual a 2,08 mg, para um eletrodo preparado a partir do material obtido após 5 min de síntese hidrotermal assistida por micro-ondas a $140 \text{ }^\circ\text{C}$, utilizando-se as razões Li/Mn de 1,2 e acetona/Mn de 1,1 e 80% do volume total do reator, seguido da etapa de troca iônica em solução de LiOH $0,100 \text{ mol L}^{-1}$, mantida a $140 \text{ }^\circ\text{C}$ sob agitação magnética por 10 min e submetido ao tratamento térmico em forno de micro-ondas convencional por 4 min.90

FIGURA 4.32 - Variação dos valores de capacidade específica inicial com a taxa de descarga (medidos no 1º ciclo) obtidos para um eletrodo (massa do material ativo igual a 2,08 mg) preparado a partir do material obtido após 5 min de síntese hidrotermal assistida por micro-ondas a $140 \text{ }^\circ\text{C}$, utilizando-se as razões Li/Mn de 1,2 e acetona/Mn de 1,1 e 80% do volume total do reator, seguido da etapa de troca iônica em solução de LiOH $0,100 \text{ mol L}^{-1}$, mantida a $140 \text{ }^\circ\text{C}$ sob agitação magnética

por 10 min e submetido ao tratamento térmico em forno de micro-ondas convencional por 4 min.91

FIGURA 4.33 - Valores de capacidade específica em função do número de ciclos, obtidos utilizando-se I_c e I_d correspondente à taxa C/1 e massa do material ativo igual a 2,08 mg, para um eletrodo preparado a partir do material obtido após 5 min de síntese hidrotermal assistida por micro-ondas a 140 °C, utilizando-se as razões Li/Mn de 1,2 e acetona/Mn de 1,1 e 80% do volume total do reator, seguido da etapa de troca iônica em solução de LiOH 0,100 mol L⁻¹, mantida a 140 °C sob agitação magnética por 10 min e submetido ao tratamento térmico em forno de micro-ondas convencional por 4 min.92

FIGURA 4.34 - Micrografias de MEV, com diferentes ampliações, obtidas para um eletrodo termoprensado por 20 min a 120 °C utilizando-se 500 psi e preparado a partir da mistura contendo 5% de PVDF, 10% de negro de acetileno e 85% do espinélio obtido após 5 min de síntese hidrotermal assistida por micro-ondas a 140 °C, utilizando-se as razões Li/Mn de 1,2 e acetona/Mn de 1,1 e 80% do volume total do reator, seguido da etapa de troca iônica em solução de LiOH 0,100 mol L⁻¹, mantida a 140 °C sob agitação magnética por 10 min e submetido ao tratamento térmico em forno de micro-ondas convencional por 4 min.94

FIGURA 4.35 - (a) Curvas de descarga, utilizando-se valores de I_d correspondentes às diferentes taxas de descarga (C/5 a C/1) e massa do material ativo igual a 0,19 mg e (b) variação dos valores de capacidade específica (medidos no 1º ciclo) com a taxa de descarga obtidas para um eletrodo preparado a partir do material obtido após 5 min de síntese hidrotermal assistida por micro-ondas a 140 °C, utilizando-se as razões Li/Mn de 1,2 e acetona/Mn de 1,1 e 80% do volume total do reator, seguido da etapa de troca iônica em solução de LiOH 0,100 mol L⁻¹, mantida a 140 °C sob agitação magnética por 10 min e submetido ao tratamento térmico em forno de micro-ondas convencional por 4 min.98

FIGURA 4.36 - Valores de capacidade específica em função do número de ciclos obtidos, utilizando-se valores de I_c e I_d correspondentes à taxa C/1 e massa do material ativo igual a 0,19 mg, para um eletrodo preparado a partir do material obtido após 5 min de síntese hidrotermal assistida por micro-ondas a 140 °C, utilizando-se as razões Li/Mn de 1,2 e acetona/Mn de 1,1 e 80% do volume total do reator,

seguido da etapa de troca iônica em solução de LiOH 0,100 mol L⁻¹, mantida a 140 °C sob agitação magnética por 10 min e submetido ao tratamento térmico em forno de micro-ondas convencional por 4 min.....99

FIGURA 4.37 - (a) Voltamograma cíclico (2º ciclo) obtido a 0,5 mV s⁻¹ em solução de LiClO₄ 1 mol L⁻¹ em EC/DMC 2:1, (b) curvas de carga e descarga e (c) variação de capacidade específica em função do número de ciclos, obtidos utilizando-se valores de I_c e I_d correspondentes às taxas C/2 e C/1, respectivamente e massa do material ativo igual a 0,06 mg para um eletrodo preparado com o material obtido após 5 min de síntese hidrotermal assistida por micro-ondas a 140 °C, utilizando-se as razões Li/Mn de 1,2 e acetona/Mn de 1,1 e 80% do volume total do reator, seguido da etapa de troca iônica em solução de LiOH 0,100 mol L⁻¹, mantida a 140 °C sob agitação magnética por 10 min e submetido ao tratamento térmico em forno de micro-ondas convencional por 4 min. 100

FIGURA 4.38 - (a) Voltamograma cíclico (2º ciclo) obtido a 0,5 mV s⁻¹ em solução de LiClO₄ 1 mol L⁻¹ em EC/DMC 2:1, (b) curvas de carga e descarga e (c) variação de capacidade específica em função do número de ciclos, obtidos utilizando-se valores de I_c e I_d correspondentes às taxas C/2 e C/1, respectivamente e massa do material ativo igual a 0,06 mg para um eletrodo preparado com o material obtido após 5 min de síntese hidrotermal assistida por micro-ondas a 140 °C, utilizando-se as razões Li/Mn de 1,2 e acetona/Mn de 1,1 e 80% do volume total do reator, seguido da etapa de troca iônica em solução de LiOH 0,100 mol L⁻¹, mantida a 140 °C sob agitação magnética por 10 min e submetido ao tratamento térmico em forno de micro-ondas convencional por 4 min..... 101

RESUMO

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE ESPINÉLIOS DE LÍCIO E MANGANÊS OBTIDOS VIA ROTA HIDROTHERMAL ASSISTIDA POR MICRO-ONDAS – O óxido de lítio e manganês na fase espinélio (LiMn_2O_4) foi obtido via rota hidrotermal assistida por micro-ondas a partir de reagentes completamente solúveis. Para tal, uma mistura das soluções aquosas de permanganato de potássio e hidróxido de lítio monohidratado ($\text{Li/Mn} = 1,2$) e acetona ($\text{acetona/Mn} = 1,1$) foi tratada em um reator de micro-ondas (850 W) a $140\text{ }^\circ\text{C}$ por diferentes tempos (10 s – 30 min) e sob constante agitação magnética. Os materiais obtidos foram caracterizados por difratometria de raios X, microscopia eletrônica de varredura e transmissão, energia dispersiva de raios X, difração de elétrons, espectroscopia de emissão atômica em plasma indutivamente acoplado, voltametria cíclica, termogravimetria, refinamento estrutural pelo método de Rietveld e cronopotenciometria. O difratograma de raios X do material sintetizado em 5 min pôde ser indexado à ficha cristalográfica JCPDS 35-0782, referente ao LiMn_2O_4 na fase espinélio, porém verificou-se a presença indesejada de íons K^+ em sua estrutura. Assim, inseriu-se no processo uma etapa de troca iônica, na qual o material recém-sintetizado foi tratado em solução aquosa de hidróxido de lítio no mesmo reator de micro-ondas a $140\text{ }^\circ\text{C}$ por diferentes tempos (5 – 40 min) e sob constante agitação magnética. Após 10 min, foi obtido um material com baixo teor de íons K^+ e com uma razão $\text{Li/Mn} = 0,52$, porém eletroquimicamente inativo. O material foi submetido a tratamentos térmicos em forno de micro-ondas convencional por distintos tempos (1 – 5 min), tendo apresentado, após 4 min, o perfil eletroquímico característico do espinélio. Nas imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura e transmissão para este material observa-se a predominância de partículas com morfologia prismática com cerca de 10 – 25 nm. Os resultados dos testes de carga e descarga demonstraram que os valores de capacidade específica são fortemente dependentes da espessura do filme compósito que compõe o eletrodo. Filmes menos espessos apresentaram um valor de capacidade específica inicial de $100 \pm 17\text{ mA h g}^{-1}$ com retenção de carga de 93% após 75 ciclos de carga e descarga a uma taxa de descarga C/1.

ABSTRACT

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF LITHIUM AND MANGANESE SPINELS OBTAINED BY MICROWAVE-ASSISTED HYDROTHERMAL ROUTE - Lithium and manganese oxide in spinel phase (LiMn_2O_4) was obtained by microwave-assisted hydrothermal route starting from completely soluble reagents. For this, a mixture of potassium permanganate and lithium hydroxide monohydrate ($\text{Li/Mn} = 1.2$) aqueous solutions and acetone ($\text{acetone/Mn} = 1.1$) was treated in a microwave reactor (850 W) at 140 °C for different times (10 s - 30 min) and under constant magnetic stirring. The obtained materials were characterized by X-ray diffraction, scanning and transmission electron microscopy, X-ray dispersive energy spectroscopy, electrons diffracton, inductively coupled plasma-atomic emission spectroscopy, cyclic voltammetry, thermogravimetry, structural refinement by Rietveld method and chronopotentiometry. The X-ray diffractogramm for the material synthesized in 5 min could be indexed to the JCPDS card number 35-0782 related to the LiMn_2O_4 in spinel phase, but the unwanted presence of K^+ ions in its structure was verified. Thus, an ionic exchange step was included in the process, in which the newly-synthesized material was treated in an aqueous solution of lithium hydroxide in the same microwave reactor for different times (5 - 40 min) and under constant magnetic stirring. After 10 min, a material with low content of K^+ ions and Li/Mn ratio = 0.52 was obtained, but it was electrochemically inactive. The material was submitted to a heat treatments in a conventional microwave oven for distinct times (1 - 5 min), having presented, after 4 min, the characteristic electrochemical profile of the spinel. The images obtained by scanning and transmission electron microscopy for this material showed the predominance of prismatic particles with nearly 10 - 25 nm. The results of charge and discharge tests showed that the specific capacity values are strongly dependent of the composite film thickness that composes the electrode. Thinner films presented a value of initial specific capacity of $100 \pm 17 \text{ mA h g}^{-1}$ with charge retention of 93% after 75 charge and discharge cycles at C/1 discharge rate.

SUMÁRIO

1	- INTRODUÇÃO	1
1.1	- Baterias	1
1.2	- Baterias recarregáveis de lítio e íons lítio.....	3
1.3	- Materiais de Eletrodo	6
1.3.1	- Materiais Anódicos.....	7
1.3.2	- Materiais Catódicos.....	8
1.4	- Espinélios	10
1.4.1	- Eletroquímica do espinélio $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$	12
1.4.2	- Fatores que alteram o desempenho dos catodos de espinélio	14
1.4.3	- Estratégias para melhorar o desempenho do espinélio	16
1.5	- Métodos de Síntese	17
1.5.1	- Método Hidrotermal Convencional.....	18
1.5.2	- Método hidrotermal assistido por micro-ondas	22
2	- OBJETIVOS	26
3	- MATERIAL E MÉTODOS	27
3.1	- Síntese de espinélios via rota hidrotermal assistida por micro-ondas	27
3.1.1	- Etapa de Troca Iônica	29
3.1.2	- Etapa de Tratamento Térmico	30
3.2	- Caracterizações dos materiais obtidos.....	31
3.2.1	- Difratomia de Raios X.....	32
3.2.2	- Microscopia Eletrônica de Varredura e Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios X.....	33
3.2.3	- Microscopia Eletrônica de Transmissão.....	33

3.2.4	- Espectroscopia de Emissão Atômica em Plasma Indutivamente Acoplado	34
3.2.5	- Análise Termogravimétrica	35
3.3	- Caracterizações eletroquímicas	36
3.3.1	- Preparação dos eletrodos de trabalho	36
3.3.2	- Voltametria Cíclica	36
3.3.3	- Testes de carga e descarga.....	37
4	- RESULTADOS E DISCUSSÃO	41
4.1	- Caracterização do produto formado a partir da mistura dos precursores.....	41
4.2	- Síntese e caracterização de espinélios de lítio e manganês obtidos via rota hidrotermal assistida por micro-ondas.....	46
4.2.1	- Etapa de Tratamento Térmico	53
4.2.2	- Etapa de Troca Iônica	66
4.2.3	- Tratamento Térmico após Troca Iônica	68
4.3	- Avaliações eletroquímicas do espinélio de lítio e manganês obtido via rota hidrotermal assistida por micro-ondas.....	86
5	- CONCLUSÕES	103
6	- TRABALHOS FUTUROS.....	105
7	- REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	106

1 - INTRODUÇÃO

O crescimento exponencial do consumo de dispositivos eletrônicos portáteis como celulares, câmeras digitais e *notebooks*, tem criado uma grande demanda por baterias cada vez mais leves e compactas, com elevada vida útil, baixo custo e ambientalmente corretas. Além do mais, são crescentes as preocupações ambientais, por todo o mundo, visando cessar, ou pelo menos reduzir drasticamente, a emissão de CO₂ nas vias de transporte. Para que este desafio possa ser alcançado, existe a necessidade de mudanças dos sistemas de propulsão veiculares, dos baseados em derivados de petróleo para outros, baseados em fontes energéticas alternativas, de modo a tornar o sistema de transportes sustentável (BOCCHI et al., 2010).

As baterias recarregáveis de íons lítio são bastante atraentes para estas aplicações, pois apresentam os maiores valores de energia específica (energia por unidade de massa) e densidade de energia (energia por unidade de volume) quando comparadas com outros sistemas de baterias recarregáveis comercializados, como pode ser observado na Figura 1.1 (BOCCHI et al., 2010). Entretanto, as baterias recarregáveis de íons lítio ainda exigem estudos para vencer desafios, tais como: i) desenvolvimento de materiais de eletrodos capazes de armazenar maior densidade de energia, ii) desenvolvimento de eletrólitos que não se inflamam facilmente, resolvendo o problema de segurança do usuário e iii) utilização de materiais que diminuam o custo final da bateria.

1.1 - Baterias

Uma bateria é um dispositivo que permite a conversão da energia química em energia elétrica (e vice-versa), através de reações eletroquímicas de oxidação e redução. Essa conversão apresenta, geralmente, alta eficiência, sem a emissão de gases. Os componentes essenciais de uma bateria são o anodo, eletrodo onde ocorre a reação de oxidação, o catodo, eletrodo onde ocorre a reação de redução, e o eletrólito, meio que permite o transporte dos íons entre os eletrodos (ATKINS e JONES, 2001).

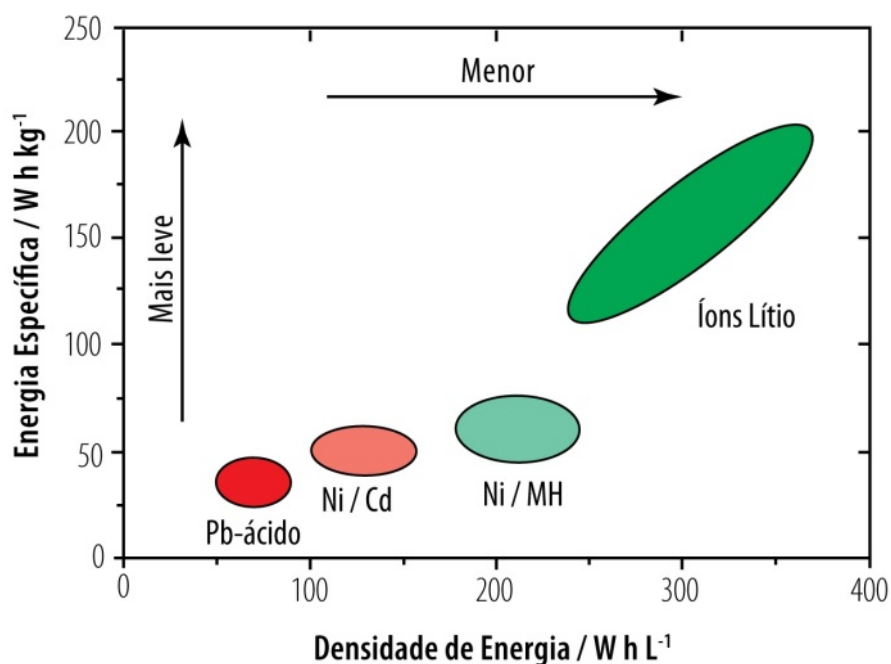


FIGURA 1.1 - Comparação das densidades de energia e energia específica de vários sistemas de baterias recarregáveis (BOCCHI et al., 2010).

Existem diversas classificações para os tipos de baterias. Uma delas as divide em primárias ou secundárias, de acordo com a reversibilidade das reações químicas envolvidas nos processos de carga e descarga. Em ambas as reações químicas são reversíveis e na prática, pode-se observar uma constante diminuição da reversibilidade ao longo de sucessivos ciclos de carga e descarga, porém nas baterias secundárias essa reversibilidade é mantida por um número muito elevado de ciclos. Alguns exemplos de baterias secundárias, como ilustrado na Figura 1.1, são as de chumbo-ácido, níquel-cádmio, níquel-hidreto metálico, baterias de lítio e baterias de íons lítio (BOCCHI et al., 2000).

Existe uma série de parâmetros que definem o desempenho prático de uma bateria e de seus eletrodos: 1) a capacidade de uma bateria (A h) é definida como a quantidade de corrente que pode ser fornecida em um dado intervalo de tempo. Este parâmetro é determinado experimentalmente fixando-se uma corrente constante (A) e medindo-se o tempo necessário para sua total carga, ou descarga (h). Ao se dividir o valor obtido do produto da corrente com o tempo, pela massa do material ativo (kg)

obtém-se a capacidade específica, C_{esp} em A h kg^{-1} . A capacidade específica teórica pode ser calculada através das leis de Faraday, sabendo-se o número de mols de elétrons envolvidos na reação e a massa molar do material. Fazendo-se o cálculo da capacidade específica teórica do lítio obtém-se 3862 A h kg^{-1} ;

$$C = \frac{96500 \text{ C}}{1 \text{ mol } e} \times \frac{1 \text{ mol } e}{1 \text{ mol Li}} \times \frac{1 \text{ mol Li}}{6,941 \text{ g}} \times \frac{1000 \text{ g}}{\text{kg}} \times \frac{\text{A s}}{\text{C}} \times \frac{\text{h}}{3600 \text{ s}} = 3862 \frac{\text{A h}}{\text{kg}}$$

2) a taxa de carga/descarga é a medida da velocidade com que uma bateria é carregada/descarregada, relativa à sua capacidade nominal. Uma taxa de C/1 significa que a corrente de descarga esgotará completamente a bateria em uma hora. Para uma bateria com capacidade de 120 mA h, C/1 leva a uma corrente de descarga igual a 120 mA, enquanto que uma taxa de C/5 leva a uma corrente igual a 24 mA para a mesma bateria. A corrente de carga/descarga é dada pela capacidade da bateria dividida pelo tempo de carga/descarga e visa uma normalização em relação à capacidade da bateria (que varia bastante de bateria para bateria); 3) o potencial de célula (V) de uma bateria é calculado pela diferença entre os potenciais dos materiais utilizados como catodo e anodo; 4) o produto da capacidade específica (A h kg^{-1}) com o potencial (V) de uma bateria leva a sua energia específica (W h kg^{-1}), que é a energia por unidade de massa, e indica a quantidade de energia que pode ser fornecida pela bateria em um dado intervalo de tempo (MATSUBARA et al., 2007). Enquanto as baterias de chumbo-ácido, bastante utilizadas em automóveis, apresentam um potencial de célula de 2,1 V (e uma energia específica de 33 W h kg^{-1}), as baterias de lítio apresentam potencial de célula próximo a 4,0 V gerando, durante o processo de descarga, uma energia específica na ordem de 120 W h kg^{-1} (BROUSSELY, 2009).

1.2 - Baterias recarregáveis de lítio e íons lítio

As muitas vantagens oferecidas pelas baterias de lítio resultam, em grande parte, das características do lítio. Entre os metais alcalinos, o lítio é o que possui o maior potencial padrão de redução ($-3,045 \text{ V}$) e, por ser bastante leve (baixa

densidade), apresenta elevada capacidade específica teórica (3862 A h kg^{-1}), além de outras características como alta estabilidade mecânica, boa maleabilidade e boa condutividade elétrica, sendo um excelente candidato à utilização em baterias secundárias (VARELA et al., 2002). Apesar de ser um material de manuseio relativamente fácil, o lítio apresenta instabilidade química em solventes comuns, principalmente aquosos, devido a sua elevada reatividade, motivo pelo qual as baterias recarregáveis de lítio utilizam solventes não aquosos (VICENT, 2000).

O desenvolvimento de baterias recarregáveis de lítio foi bastante árduo, pois a ciclagem do anodo de lítio metálico (termodinamicamente instável em eletrólitos orgânicos) não se mostrava completamente reversível; observava-se a formação de um filme passivo na superfície do anodo, decorrente da reação com o eletrólito (BRANDT, 1994). Em meados da década de 1970, a *Exxon* iniciou a comercialização de baterias de lítio do tipo moeda para utilização em relógios eletrônicos, constituídas de dissulfeto de titânio (TiS_2) como catodo e lítio metálico como anodo, motivo pelo qual utilizava-se um eletrólito não aquoso.

Materiais como o TiS_2 são conhecidos como compostos de intercalação, por serem capazes de intercalar espécies (átomos, íons ou moléculas) entre as camadas ou sítios de seus retículos cristalinos. Não existe ligação química convencional entre o retículo “hospedeiro” e a “espécie hospedada”. Os compostos de intercalação apresentam, geralmente, estrutura lamelar, como no caso de compostos a base de cobalto e níquel, ou com túneis uni ou tridimensionais, como no caso de olivinas e espinélios, respectivamente (VICENT, 2000).

A bateria desenvolvida pela *Exxon*, além de apresentar baixo potencial de célula ($\sim 2,0 \text{ V}$), também apresentava sérios riscos à segurança do usuário, pois durante a carga, íons lítio podiam ser redepositados sobre o anodo de lítio metálico na forma de dendritas ou depósitos esponjosos, podendo levar, respectivamente, ao curto-circuito, devido à ultrapassagem do separador e o contato com o catodo ou explosão, pois os depósitos mais volumosos podiam levar ao rompimento da bateria e à exposição do lítio metálico à umidade atmosférica (BOCCHI et al., 2010).

As dificuldades associadas à utilização de lítio metálico como material de anodo impulsionaram o desenvolvimento das baterias recarregáveis de íons lítio, constituídas por compostos de intercalação tanto como material de catodo como

material de anodo. A substituição do lítio metálico tornou essas baterias mais eficientes, seguras e de fácil manuseio (MANTHIRAM, 2009).

Em 1991, a *Sony Corporation* lançou no mercado japonês a primeira bateria comercial de íons lítio, que utilizava uma estrutura de grafite (LiC_6) como anodo e cobaltato de lítio (LiCoO_2) como catodo, ambos compostos com estrutura lamelar. Como eletrólito, era empregada uma mistura de solventes orgânicos de carbonato de etileno (EC) e carbonato de dimetileno (DMC), contendo um sal de lítio dissolvido, o hexafluorofosfato de lítio (LiPF_6) (MANTHIRAM, 2009).

O princípio de funcionamento das baterias recarregáveis de íons lítio envolve durante sua carga/descarga, um processo de inserção/extração de íons lítio (espécies hóspedes) em/de uma matriz hospedeira (material de eletrodo) e está ilustrado na Figura 1.2. Esse tipo de bateria é mais facilmente fabricado em seu estado descarregado e os íons lítio são intercalados no material de anodo durante o primeiro ciclo de carga (processo não espontâneo) (GOODENOUGH e PARK, 2013).

Neste processo, o cobalto presente no material do catodo é oxidado, elétrons fluem pelo circuito externo e são consumidos na redução do carbono do anodo. Para efeito de neutralidade de cargas, os íons lítio, inicialmente inseridos na estrutura do cobaltato de lítio, são extraídos, fluem pelo eletrólito e são inseridos entre as camadas do grafite. Já durante a descarga (processo espontâneo) ocorre exatamente o contrário: o anodo de grafite é oxidado, os elétrons fluem por um circuito externo, gerando energia e são consumidos no catodo, onde ocorre a reação de redução; os íons lítio são extraídos das lamelas do grafite e reinseridos no material de catodo.

Estas baterias são também conhecidas como “*rocking chair*” ou cadeira de balanço, uma vez que os íons lítio são transportados entre as estruturas hospedeiras do catodo e anodo durante os processos de carga e descarga. O ideal é que ocorra pequena ou nenhuma modificação nas estruturas dos compostos de inserção durante os processos de carga/descarga, garantindo uma boa ciclabilidade da bateria (BOCCHI et al., 2010).

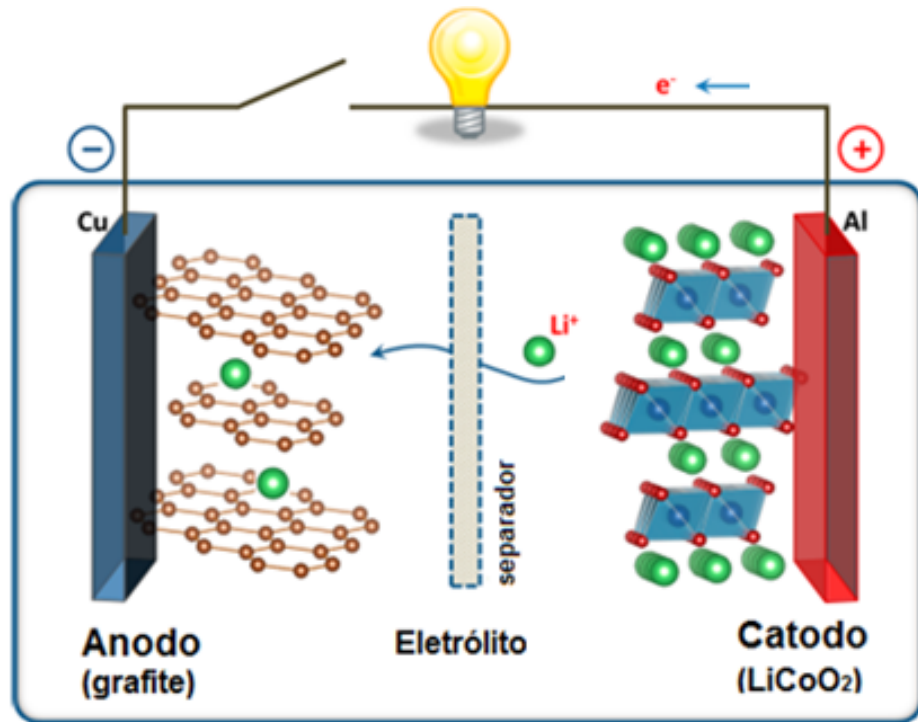


FIGURA 1.2 - Representação do processo de carga de uma bateria de íons lítio (BRUCE, 2008).

As semi-reações que ocorrem nestes processos, para a bateria representada na Figura 1.2, são apresentadas nas Equações 1.1 e 1.2; a reação global está na Equação 1.3. As semi-reações diretas representam o processo de descarga e as inversas, o processo de carga.



1.3 - Materiais de Eletrodo

Existe uma grande quantidade de materiais que possuem a propriedade de intercalar íons lítio, podendo-se obter diversas configurações de células eletroquímicas (MANTHIRAM, 2009). Na Figura 1.3 são apresentados os potenciais de diversos compostos de intercalação em relação ao lítio metálico.

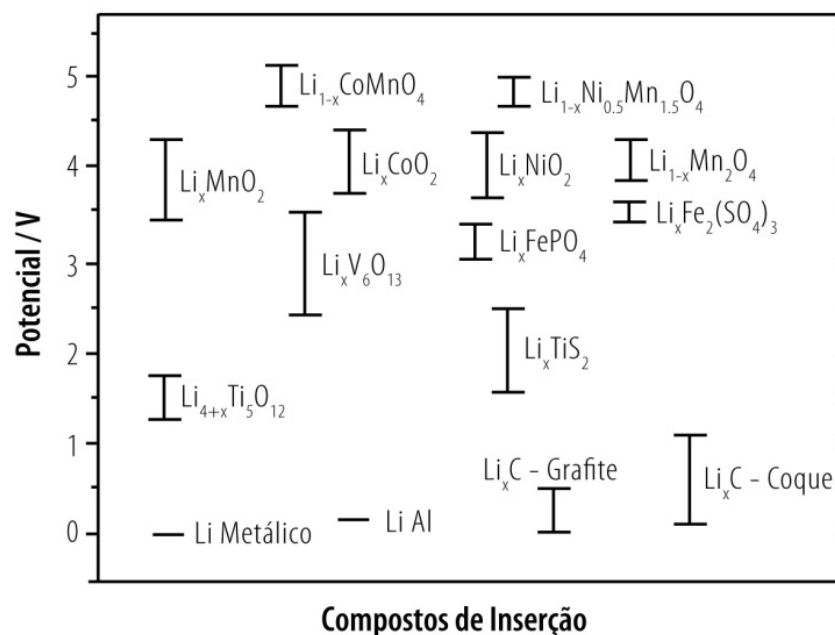


FIGURA 1.3 - Intervalos de potencial de alguns compostos de intercalação de íons lítio em referência ao lítio metálico (MANTHIRAM, 2009).

Como o potencial de célula é determinado pela diferença entre os potenciais eletroquímicos de seus eletrodos, compostos que exibem potenciais próximos ao do lítio metálico são considerados bons anodos, enquanto que compostos que apresentam potenciais mais elevados podem ser aplicados como catodos.

1.3.1 - Materiais Anódicos

Em substituição ao lítio metálico, os materiais carbonáceos têm se destacado como materiais anódicos por, além de serem leves, apresentarem potencial de redução próximo ao do lítio metálico (cerca de 200 mV vs. Li/Li⁺), podendo ser utilizados na confecção de baterias com elevado potencial de célula. É 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, resultando em uma capacidade específica teórica de 372 mA h g^{-1} . 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 (em torno de 1000 mA h g^{-1}), porém também apresenta elevada capacidade específica irreversível. O grafite natural, embora apresente considerável capacidade específica reversível, necessita de tratamentos químicos e térmicos para acentuar as características favoráveis à inserção de íons lítio (AMARAL, 2005).

A qualidade de ciclagem dos anodos de grafite está relacionada com a perda de capacidade (capacidade irreversível), que ocorre durante os primeiros ciclos, devido à decomposição do eletrólito e formação de interfase sólida entre o eletrodo e o eletrólito. O motivo da formação desta camada passiva é que o potencial de oxidação do grafite é menos do que a janela de estabilidade eletroquímica dos eletrólitos convencionais. Menores perdas de capacidade são observadas quando se utiliza grafite com menor área superficial, o que inevitavelmente conflita com o fato de que o uso de partículas menores facilita a velocidade de intercalação de íons lítio entre as camadas do grafite durante os processos de carga e descarga (CAO et al., 2000).

1.3.2 - Materiais Catódicos

A bateria lançada pela *Sony*, em 1991, utilizava como material de catodo o cobaltato de lítio, primeiramente sintetizado por MIZUSHIMA et al. (1980). O LiCoO_2 apresenta estrutura lamelar com excelente estabilidade química e, apesar de apresentar alto desempenho específico de carga (um dos motivos que faz com que ainda seja um dos materiais catódicos mais utilizados em baterias de íons lítio), possui elevado custo de obtenção e permite, na prática, a inserção de menos de um lítio por fórmula unitária, levando a uma capacidade específica reversível de $\sim 130 \text{ mA h g}^{-1}$ (KOKSBANG et al., 1996). Motivos estes, que levaram à busca e desenvolvimento de novos materiais de catodo.

Para que um dado composto de intercalação possa ser utilizado como material catódico em baterias de íons lítio, alguns critérios devem ser satisfeitos, dentre os quais: (i) ter elevado potencial de redução, para maximizar o potencial de célula; (ii) permitir a inserção/extração de grande quantidade de íons lítio para maximizar a capacidade; (iii) apresentar um processo de inserção/extração reversível sem ou com poucas mudanças na estrutura do material ao longo de todo intervalo de potencial de operação, proporcionando um bom ciclo de vida; (iv) suportar condução mista, tendo boa condutividade eletrônica e boa condutividade de íons lítio, minimizando perdas por polarização durante os processos de carga/descarga, (v) ser quimicamente estável, não sofrendo reações com o eletrólito, (vi) apresentar potencial redox para os processos de inserção/extração de íons lítio dentro da janela de potenciais do eletrólito, prevenindo sua oxidação e redução e (vii) ser barato, leve e ambientalmente correto (MANTHIRAM, 2009).

Com a utilização de alguns óxidos de inserção, como o $\text{Li}_{1-x}\text{CoMnO}_4$ ou o $\text{Li}_{1-x}\text{Ni}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$, potenciais próximos a 5 V em relação ao lítio metálico podem ser alcançados, o que é interessante para aplicações que exijam elevadas energias específicas. Porém, esses potenciais são suficientes para degradar os eletrólitos orgânicos convencionais (SCROSATI e GARCHE, 2010).

Compostos com potencial em torno de 4 V vs. Li/Li^+ fornecem uma condição menos drástica para o eletrólito. Entre eles, o niquelato e o cobaltato de lítio, ambos de estrutura lamelar, são bastante utilizados como catodos em baterias de íons lítio. O LiNiO_2 apresenta maior capacidade específica em comparação ao material isoestrutural LiCoO_2 , porém sua obtenção é dificultada pela instabilidade do Ni^{3+} (responsável pelos processos redox nestes catodos), necessitando de condições fortemente oxidantes e de muitas etapas durante sua preparação. Além disso, uma eventual sobrecarga em um catodo de LiNiO_2 pode ocasionar sérios problemas aos usuários, devido à instabilidade térmica do óxido em sua forma deslitiada, NiO_2 (WANG et al., 1998). Assim como acontece com o LiCoO_2 , o LiNiO_2 apresenta elevado custo de obtenção e permite, na prática, a inserção de menos de um íon lítio por fórmula unitária, obtendo-se uma capacidade específica reversível de cerca de 170 mA h g^{-1} (KOKSBANG et al., 1996).

Alguns compostos à base de manganês também se encontram na região de potenciais em torno de 4 V vs. Li/Li^+ . Pelo fato do manganês ser abundante na

natureza, estes materiais apresentam a vantagem de ser mais baratos e menos tóxicos que os compostos a base de cobalto e níquel (YAMADA et al., 2001). Entre os compostos de manganês situados nessa região de potenciais encontram-se o Li_xMnO_2 e o $\text{Li}_{1-x}\text{Mn}_2\text{O}_4$. Óxidos com fórmula geral LiMO_2 ($M = \text{V}, \text{Cr}, \text{Co}, \text{Mn}$ e Ni) cristalizam em uma estrutura lamelar, na qual os íons Li^+ e M^{3+} ocupam planos (111) alternados da estrutura, resultando em camadas, enquanto que óxidos de fórmula geral LiM_2O_4 ($M = \text{Ti}, \text{V}$ e Mn) cristalizam em uma estrutura tipo espinélio. O manganato de lítio com estrutura lamelar, LiMnO_2 , tem uma capacidade específica teórica de 285 mA h g^{-1} baseado no par $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$, mas não é termodinamicamente estável. Esse composto é caracterizado por apresentar um elevado valor de capacidade inicial, que decai rapidamente nos ciclos posteriores. Valores de capacidade mais estáveis são relatados para o manganato de lítio com estrutura tipo espinélio (PASQUALI et al., 2009).

1.4 - Espinélios

Espinélios são compostos de fórmula geral AB_2X_4 (sendo A e B cátions e X um ânion, mais frequentemente: O, S, Se ou Te), pertencentes ao grupo espacial $\text{Fd}3\text{m}$ (XIA e YOSHIO, 2009).

A Figura 1.4 apresenta a estrutura cristalina do espinélio de lítio e manganês ($\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$). Sua célula unitária consiste em um empacotamento cúbico compacto composto pelos íons O^{2-} que formam 32 sítios octaédricos e 64 sítios tetraédricos. Os íons manganês, nos diferentes estados de oxidação (+4 e +3), ocupam parte dos sítios octaédricos (16d), enquanto que os íons Li^+ ($0 \leq x \leq 1$) ocupam os sítios tetraédricos (8a). Um segundo íon lítio ($1 \leq x \leq 2$) pode ainda ser inserido nos sítios octaédricos livres (16c) (THACKERAY et al., 1983).

A estrutura deste material apresenta túneis tridimensionais que facilitam o transporte de íons lítio, além de vacâncias e interstícios na rede cristalina, que permitem a compensação de cargas através da variação do estado de oxidação do manganês, sem muita alteração da estrutura de rede. Estes túneis são formados pela conexão dos sítios tetraédricos 8a com os sítios octaédricos 16d vazios, como mostrado na Figura 1.5 (FENG et al., 1999, GUYOMARD e TARASCON, 1994).

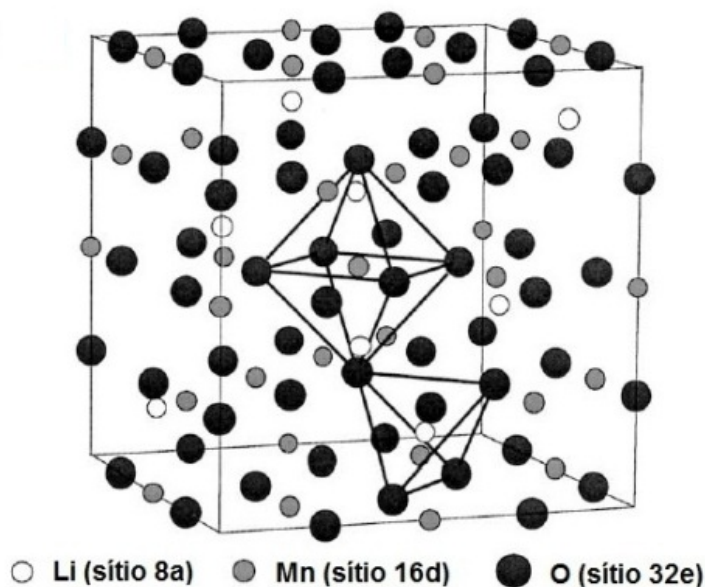


FIGURA 1.4 - Estrutura cristalina do espinélio $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ - adaptada de XIA e YOSHIO (2009).

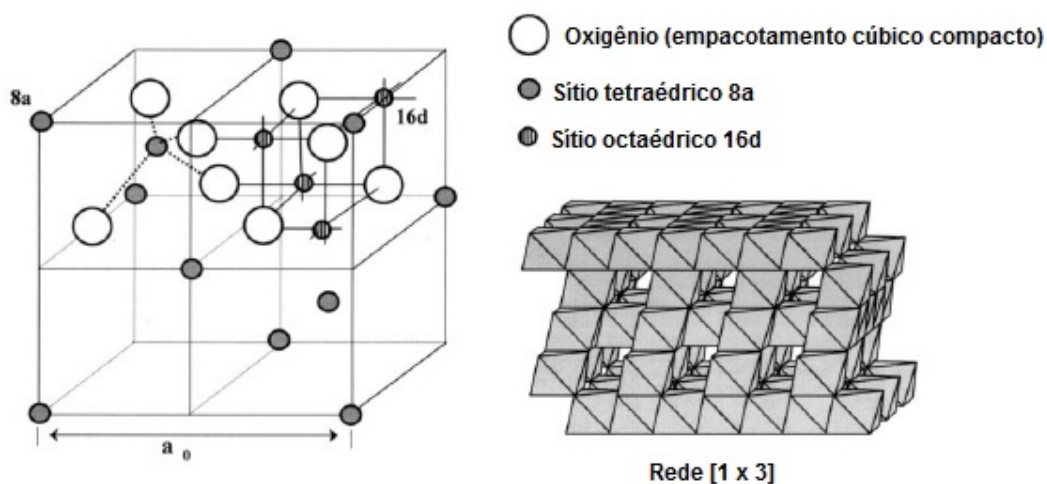


FIGURA 1.5 - Estrutura do óxido de lítio e manganês tipo espinélio e seus túneis tridimensionais (FENG et al., 1999).

Por se tratar de uma estrutura cúbica, um único parâmetro de célula unitária (a) descreve o espinélio. Este parâmetro é definido como sendo a distância entre os átomos localizados nas arestas de um cubo, e sua variação pode ser um indicativo da quantidade de íons inseridos (predominantemente Li^+) e/ou da substituição de

íons presentes na estrutura do óxido por outros íons metálicos com diferentes raios iônicos (dopantes) (MYUNG et al., 2001).

1.4.1 - Eletroquímica do espinélio $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$

Algumas características tornam o espinélio de lítio e manganês bastante atraente para a aplicação como catodo em baterias de íons lítio. Além de apresentar boa condutividade elétrica e iônica, este material permite, teoricamente, a inserção de dois íons lítio por fórmula unitária, exibindo duas regiões de carga/descarga, em 3 e 4 V vs. Li/Li^+ , o que leva a uma capacidade específica teórica de 296 mA h g^{-1} (MIURA et al., 1996).

A Figura 1.6 traz o perfil voltamétrico típico para o espinélio de lítio e manganês. Como citado anteriormente, o processo espontâneo de uma bateria é a descarga, que corresponde à redução dos íons Mn^{4+} e à inserção de íons lítio na estrutura do espinélio. Seguindo-se o voltamograma no sentido da varredura catódica pode-se observar a presença de dois picos na região de 4 V vs. Li/Li^+ , correspondentes à redução de parte do Mn^{4+} e à inserção do primeiro íon lítio na estrutura do espinélio (SILVA, 2010).

Segundo KANO et al. (1995), este material possui dois sub-patamares, relacionados a uma transição ordem/desordem que ocorre na estrutura do óxido durante a inserção do primeiro íon lítio. Quando há um pequeno número de íons lítio na estrutura do espinélio, a repulsão com os íons adjacentes é baixa. Com a adição de uma maior quantidade de íons lítio, a atividade de um dado íon lítio a ser inserido é influenciada por outros íons já presentes em sítios tetraédricos adjacentes, levando à transição ordem/desordem. Isso significa que inicialmente os íons lítio são inseridos randomicamente, havendo um ordenamento nas suas inserções posteriores. Assim, os picos C_1 e A_1 estão associados ao equilíbrio representado na Equação 1.4 e os picos C_2 e A_2 , pela Equação 1.5:



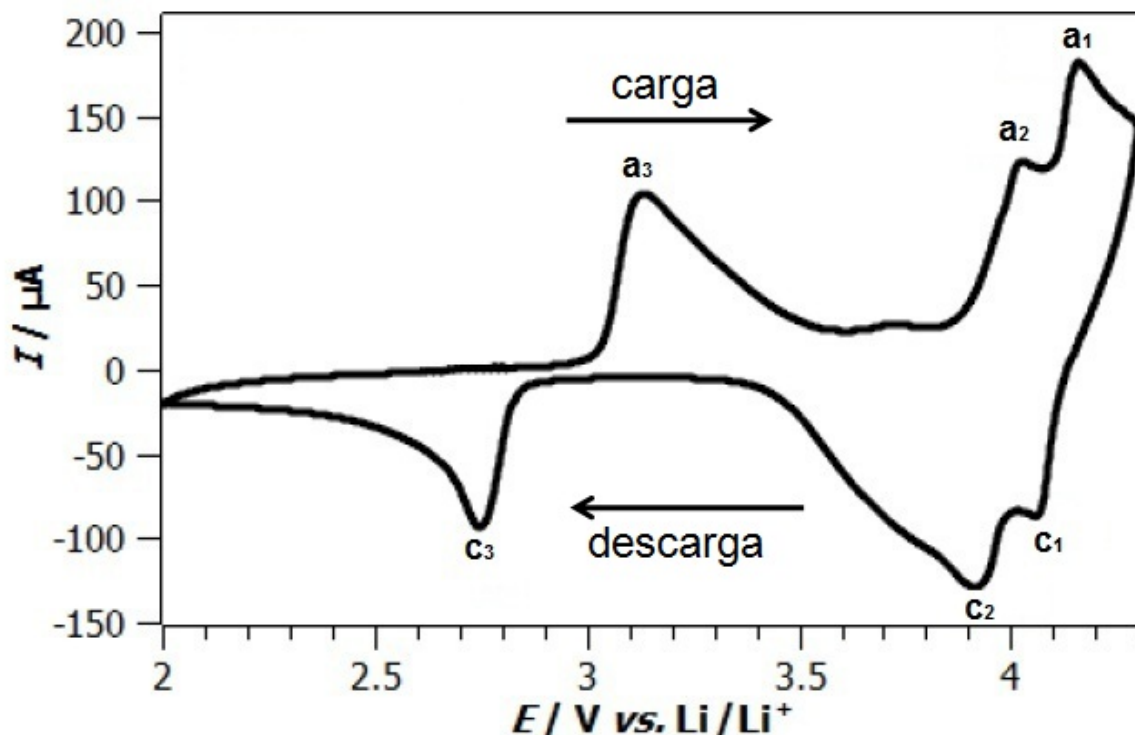


FIGURA 1.6 - Perfil voltamétrico obtido para o espinélio LiMn_2O_4 em eletrólito composto por LiClO_4 1 mol L^{-1} dissolvido em uma mistura de EC/DMC 1:1 (V/V) com $v = 0,5 \text{ mV s}^{-1}$ (SILVA, 2010).

Outro pico pode ser observado na região de 3 V vs. Li/Li^+ e correspondente à inserção do segundo íon lítio na estrutura do material.

Ao se inverter a varredura para o sentido anódico, o manganês, agora no estado de oxidação $3+$, é reoxidado; observam-se novamente 3 picos, um na região de 3 V e outros 2 na região de 4 V vs. Li/Li^+ , que correspondem às extrações dos íons lítios anteriormente inseridos na estrutura do espinélio, constatando a reversibilidade desses processos. Como já dito anteriormente, a inserção de dois íons lítio por fórmula unitária do espinélio leva a uma elevada capacidade específica teórica, porém observa-se, na prática, uma contínua queda no valor de capacidade ao longo dos ciclos de carga/descarga (THACKERAY et al., 1998).

1.4.2 - Fatores que alteram o desempenho dos catodos de espinélio

O processo de inserção do primeiro íon lítio por fórmula unitária do espinélio ($0 \leq x \leq 1$) ocorre na região de 4 V vs. Li/Li⁺ e corresponde a uma capacidade específica teórica de 148 mA h g⁻¹. Nestas condições, as ciclagens do eletrodo são consideradas satisfatórias já que a estrutura cúbica compacta formada pelos íons O²⁻ do espinélio contrai e expande de forma isotrópica durante os processos de extração e inserção de íons lítio (GUYOMARD e TARASCON, 1994).

Já o processo de inserção do segundo íon lítio por fórmula unitária do espinélio ($1 \leq x \leq 2$), que ocorre na região de 3 V vs. Li/Li⁺, envolve duas fases cristalinas distintas. A mudança está associada ao aparecimento de uma distorção anisotrópica da simetria cúbica no octaedro formado por MnO₆ no espinélio LiMn₂O₄ para uma simetria tetragonal no Li₂Mn₂O₄. Esta distorção estrutural está associada ao efeito Jahn-Teller e é relacionada ao preenchimento e desocupação do orbital antiligante eg dos íons Mn³⁺ durante sucessivos ciclos de carga e descarga (THACKERAY et al., 1998). Quando o íon Mn⁴⁺ recebe um elétron e se reduz a Mn³⁺, tem-se um aumento do seu raio iônico (de 0,53 Å para 0,64 Å) e uma diminuição em sua carga líquida, o que faz com que os átomos de oxigênio nas posições axiais se afastem do manganês aumentando a distância das ligações Mn – O (SILVA, 2010).

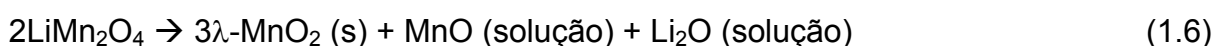
Em um átomo isolado, todos os orbitais de uma mesma subcamada têm a mesma energia. A subcamada d consiste em cinco orbitais (d_{xy}, d_{yz}, d_{xz}, d_z² e d_x²-y²), sendo que d_{xy}, d_{yz} e d_{xz} apresentam quatro lobos situados entre os eixos, enquanto que d_z² e d_x²-y² apresentam os lobos sobre os eixos. Segundo a Teoria do Campo Cristalino (TCC) esses níveis energéticos perdem sua degenerescência devido ao efeito do campo elétrico produzido pela aproximação dos ligantes. Orbitais com lobos localizados nas vizinhanças dos ligantes apresentam um aumento em seus níveis energéticos, enquanto que orbitais mais afastados apresentam uma diminuição. No caso de uma espécie com simetria octaédrica, na qual as ligações ocorrem sobre os eixos, os orbitais que se encontram entre os eixos (d_{xy}, d_{yz} e d_{xz}) apresentam energia mais baixa e formam um conjunto de orbitais ligantes, denominados t_{2g}, enquanto que os orbitais situados sobre os eixos (d_z² e d_x²-y²)

apresentam energia mais alta e são conhecidos como orbitais antiligantes eg (BASOLO e JOHNSON, 1967).

O manganês tem uma distribuição eletrônica $[\text{Ar}]3d^54s^2$ e, portanto, o íon Mn^{4+} apresenta uma distribuição $[\text{Ar}]3d^3$. Segundo a regra de Hund, os 3 elétrons se encontram desemparelhados e cada qual ocupa um orbital t_{2g} , como indicado na Figura 1.7(a). Durante o processo de descarga, ocorre a redução de parte do manganês e a ocupação de um orbital antiligante eg pelo elétron adicional, gerando além de um aumento energético, maior repulsão entre os elétrons. Como pode ser verificado na representação da Figura 1.7(a), este processo é reversível durante os primeiros ciclos de carga/descarga, mas torna-se irreversível ao longo dos ciclos, pois a ocupação assimétrica dos orbitais eg leva a uma distorção dos mesmos (visando uma diminuição da energia) e acarreta na mudança da simetria octaédrica para tetragonal. A Figura 1.7(b) traz uma representação da expansão da célula unitária ao longo do eixo z, causada pela mudança de simetria. Essa mudança corresponde a um aumento de 6,5% em seu volume, o que é bastante grave para que o eletrodo consiga manter sua integridade estrutural (THACKERAY et al., 1998). Portanto, as ciclagens de catodos de $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ com $1 \leq x \leq 2$ não se mostram satisfatórias por apresentarem uma contínua queda de capacidade específica ao longo dos ciclos de carga e descarga, devido às distorções proveniente do efeito Jahn-Teller.

Limitar a utilização do espinélio à região de 4 V diminui, porém não elimina a distorção Jahn-Teller. Além disso, na prática ocorre a inserção de apenas 0,8 Li por fórmula unitária do espinélio, o que reduz sua capacidade específica de 148 para $\sim 120 \text{ mA h g}^{-1}$ (THACKERAY et al., 1998).

Além da fadiga estrutural provocada pela distorção Jahn-Teller, esse material sofre com outros problemas práticos, que reduzem sua capacidade com o aumento do número de ciclos, tais como: i) lenta dissolução de manganês para o eletrólito, causada pela reação de desproporcionamento do manganês (Equação 1.6), que leva à perda de oxigênio estrutural e acarreta uma diminuição da cristalinidade do material e; ii) decomposição do eletrólito convencional em potenciais elevados ($> 4,4 \text{ V vs. Li/Li}^+$) (MANTHIRAM, 2009).



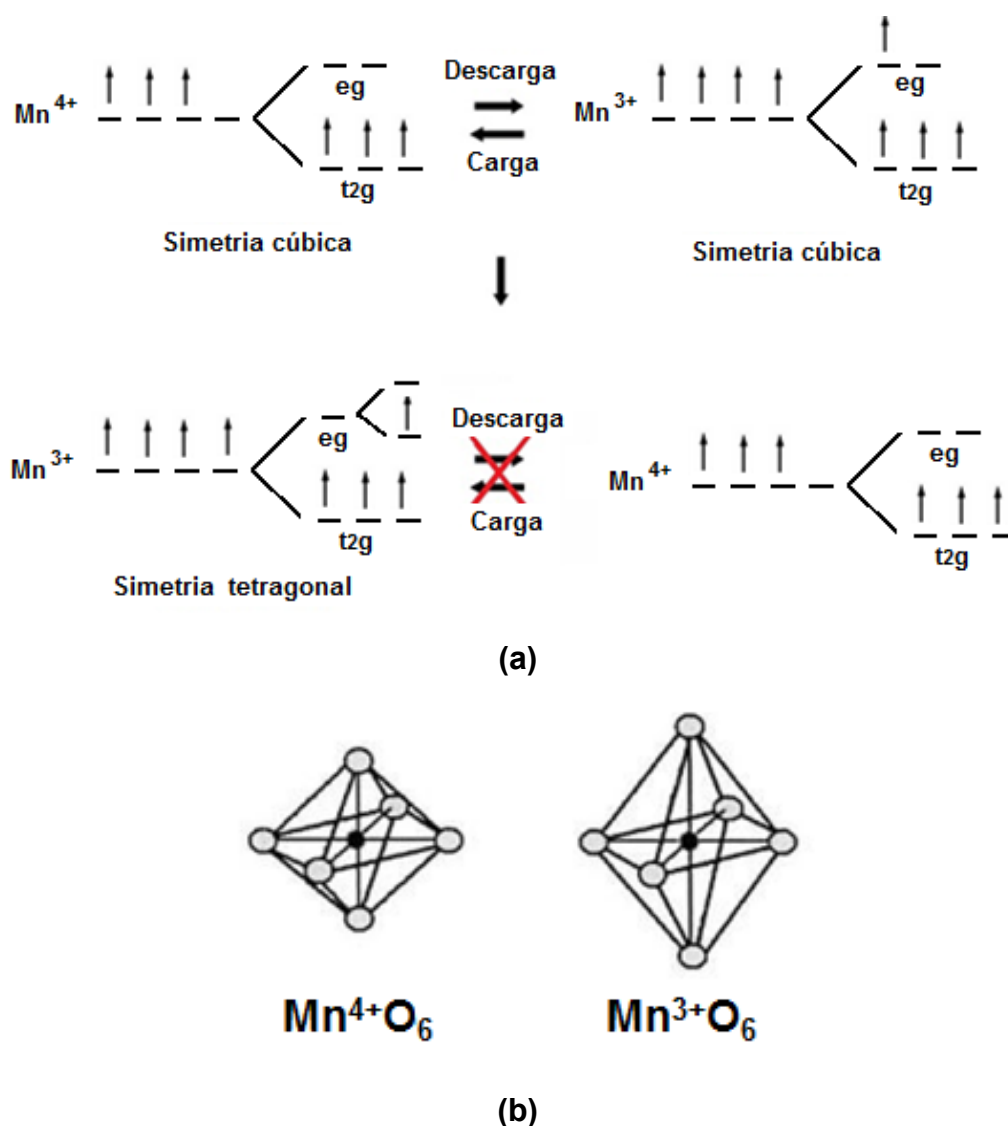


FIGURA 1.7 - Esquema representativo a) do preenchimento do orbital antiligante *eg* durante a redução dos íons Mn⁴⁺ e b) da distorção Jahn-Teller, que ocorre nos íons Mn³⁺ após sucessivos ciclos de carga e descarga realizados em catodos de espinélio LiMn₂O₄.

1.4.3 - Estratégias para melhorar o desempenho do espinélio

Muitas pesquisas vêm sendo realizadas com o objetivo de eliminar ou diminuir a queda acentuada na capacidade específica reversível do espinélio LiMn₂O₄ ao longo dos ciclos de carga e descarga e diversas estratégias visando à diminuição

desses problemas vêm sendo propostas nos últimos anos, dentre as quais algumas merecem destaque:

- mudança na morfologia e tamanho das partículas do material, o que pode ser obtido com: (i) a mudança dos precursores; (ii) a mudança das condições de síntese; (iii) a utilização de diferentes metodologias de síntese e (iv) a utilização do processo de moagem, que também leva à introdução de pequenos defeitos estruturais no material (PASQUALI et al., 2009);

- dopagem: (i) com pequeno excesso de íons lítio; (ii) catiônica, com a substituição de parte dos íons Mn^{3+} por outros íons não susceptíveis à distorção Jahn-Teller; (iii) aniônica, com a substituição de parte dos íons O^{2-} por outros ânions como F^- e S^{2-} e (iv) concomitante (AMARAL et al., 2010).

1.5 - Métodos de Síntese

O método convencional de síntese de óxidos por reações em estado sólido consiste em reagir os precursores (óxidos, hidróxidos ou sais) em temperaturas adequadas (≥ 750 °C) para proporcionar a interdifusão dos cátions na rede. Como o processo de interdifusão de cátions é cineticamente lento, longos períodos de síntese são necessários. Além disso, no método de síntese no estado sólido é difícil o controle do tamanho das partículas, da morfologia e da microestrutura dos materiais. São obtidos, comumente, materiais contendo impurezas (outras fases), com partículas irregulares e com ampla faixa de distribuição de tamanho, na região de micrometros. Neste sentido, há interesse por processamentos que facilitem a interdifusão dos cátions e, portanto, ofereçam menor consumo de energia e de tempo durante a etapa de preparação. Já há algum tempo, métodos alternativos de síntese vêm sendo propostos e têm como objetivo uma melhor mistura dos precursores, reduzindo assim tanto o tempo como a temperatura da reação (PASQUALI et al., 2009).

Um procedimento interessante para a obtenção de estruturas difíceis de conseguir com outros métodos é a síntese solvotermal (quando se utiliza apenas água como solvente, o método é conhecido com síntese hidrotermal). Este método consiste na dissolução parcial dos reagentes em um dado solvente mantido em um

reator fechado capaz de suportar altas pressões; são necessárias temperaturas bem menores que no método em estado sólido (<200 °C). Além da economia energética gerada pela utilização de temperaturas mais baixas, este método leva à obtenção de materiais com partículas menores e com faixa mais estreita de distribuição de tamanho. Porém algumas reações ainda requerem longos tempos de síntese (JIANG et al., 2007, ELLIS et al., 2010).

1.5.1 - Método Hidrotermal Convencional

Há mais de uma década, diversos trabalhos vêm sendo publicados e comprovam a obtenção do espinélio de lítio e manganês pelo método hidrotermal convencional (KANASAKU et al., 2000, ZHANG et al., 2003, LIU et al., 2004b, JIANG et al., 2007, YUE et al., 2009, LIDDLE et al., 2010, LEE et al., 2011, CUI et al., 2012, HAO et al., 2012b, SATHIYARAJ et al., 2012, XIA et al., 2012, WANG et al., 2012). Em todos esses trabalhos o LiOH é utilizado como fonte de lítio e o espinélio é obtido através de sua reação com um precursor e fonte de manganês que, na maioria das vezes é o MnO₂, em um processo no qual ocorre a redução do estado de oxidação dos íons manganês. Como o dióxido de manganês é insolúvel em água, a reação ocorre a partir da superfície de suas partículas, fazendo com que o produto tenha morfologia e tamanho semelhantes (ou maior) que seus precursores. Sais de manganês solúveis também podem ser utilizados na síntese do espinélio.

Em alguns trabalhos (SATHIYARAJ et al., 2012, ZHANG et al., 2003), o Mn(NO₃)₂, que é solúvel, foi utilizado como fonte de manganês. Neste sal, o íon manganês se encontra no estado de oxidação +2, sendo necessário que ocorra um aumento em seu estado de oxidação, o que se dá com a adição de agentes oxidantes, como o peróxido de hidrogênio. Outros trabalhos (LIU et al., 2004b, HAO et al., 2012b, LIDDLE et al., 2010) partem do KMnO₄, que também é completamente solúvel em água e no qual o manganês se encontra com estado de oxidação +7. Neste caso é necessária a utilização de agentes redutores.

A Tabela 1.1 traz um resumo dos trabalhos mais recentes sobre a obtenção do espinélio de lítio e manganês via método hidrotermal convencional.

TABELA 1.1 - Comparação dos principais parâmetros de síntese utilizados em diferentes trabalhos sobre a obtenção de espinélio de lítio e manganês pelo método hidrotermal convencional

Trabalho	Fonte de Mn	Li/ Mn	t/ h	$\theta / ^\circ\text{C}$	Morfologia	Tamanho
(CUI et al., 2012)	MnO ₂	0,5	96	180	Prismática	~1 μm
(LEE et al., 2011)	MnO ₂	1,0	96	200	Prismática	~1 μm
(WANG et al., 2012)	MnO ₂	1,0	20	180	Prismática	<1 μm
(LIDDLE et al., 2010)	KMnO ₄	1,2	5	180	Prismática	100-300 nm

No trabalho de CUI et al. (2012) uma suspensão de MnO₂ (previamente tratado em moinho de bolas planetário durante 6 h a 450 RPM para a redução do tamanho de suas partículas) em solução aquosa de LiOH (razão Li/Mn = 0,5) foi mantida sob vigorosa agitação por 30 min e, em seguida, transferida para uma autoclave de aço inoxidável revestida com Teflon[®] com volume de 100 mL. O reator foi mantido a 180 °C por 4 dias e resfriado naturalmente à temperatura ambiente. Os difratogramas de raios X (DRX) indicaram a obtenção de um material puro, condizente com a fase espinélio e as imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) mostraram a obtenção de partículas octaédricas, na faixa de micrometros, e menos aglomeradas quando comparadas com as do material obtido pelo método sol-gel. Considerando a capacidade específica teórica do espinélio como 148 mA h g⁻¹, obteve-se uma capacidade específica máxima de 114 mA h g⁻¹ ao se utilizar uma taxa de carga/descarga igual a C/10. Após 100 ciclos observou-se uma excelente retenção de cerca de 90% dessa capacidade.

LEE et al. (2011) estudaram a influência da adição de um co-solvente na síntese hidrotermal do espinélio ao se partir de LiOH e γ -MnO₂ na razão 1:1. Fixando-se a temperatura de síntese em 200 °C, amostras com pureza semelhante – com traços de Mn₃O₄ - foram obtidas somente após 10 dias de síntese quando se utilizou água pura, ao passo que o tempo foi reduzido para 4 dias, ao se utilizar 1,4%

de etanol como co-solvente, o que comprova o poder redutor do etanol, já que o estado de oxidação do manganês deve ser reduzido para a obtenção do espinélio. Pelas micrografias de MEV, pôde-se verificar que, a utilização de um co-solvente levou à obtenção de partículas prismáticas com tamanhos uniformes (aproximadamente 1 μm) e maiores, porém menos agregadas que as obtidas com água pura. A uma taxa de descarga de C/10, os materiais obtidos com e sem a utilização de co-solvente apresentaram, respectivamente, capacidade específica de 127 mA h g^{-1} e 98 mA h g^{-1} , demonstrando que partículas mais agregadas levam a um menor contato do material ativo com o eletrólito.

WANG et al. (2012) conseguiram reduzir drasticamente o tempo de reação hidrotermal para 20 h, utilizando como precursor dióxido de manganês esférico previamente sintetizado pelos mesmos autores (o que exigiu 48 h de síntese e 6 h de secagem). Os autores utilizaram uma razão Li/Mn igual a 1 e uma temperatura de síntese igual a 180 °C. Observaram uma mudança na morfologia, obtendo espinélios na forma de octaédros de $\sim 1 \mu\text{m}$, o que os levou a propor um processo de dissolução-recristalização do precursor sob condições hidrotermais, onde parte do dióxido de manganês seria dissolvido e reduzido pelos íons OH^- em solução, formando MnOOH , que por sua vez reagiria com o LiOH e MnO_2 levando à formação de núcleos do espinélio. O crescimento preferencial ao longo de facetas específicas do cristal gerariam as partículas octaédricas. O material obtido apresentou capacidade específica de 128 mA h g^{-1} com retenção de 89% desta capacidade após 50 ciclos de carga e descarga a uma taxa igual a C/5.

Visando a obtenção de espinélios com menores tamanhos de partículas, alguns autores propuseram a utilização de precursores completamente solúveis. LIU et al. (2004b) preparam um composto orgânico-inorgânico através da reação equimolar entre o permanganato de potássio e o surfactante catiônico brometo de cetil-trimetoxi-amônio (CTABr). O espinélio é obtido após 24 h de reação entre o CTAMnO_4 e o LiOH a 130 °C. Aumentando-se o tempo de reação, os picos de difração tornaram-se mais finos e intensos, indicando um aumento na cristalinidade dos produtos, além do crescimento de suas partículas. Quando a reação foi feita em 48 h, observou-se o colapso das nanoestruturas formadas inicialmente. Neste trabalho, também foi mostrada a influência do tratamento térmico posterior à síntese do espinélio. O material obtido após 24 h de reação a 90 °C, que apresentou picos

de difração largos e pouco intensos, foi submetido ao tratamento térmico durante 5 h em diferentes temperaturas (300, 500 e 750 °C). Os picos se tornaram mais finos e intensos e não se observou mudança de fase. Diferente do que ocorre com o aumento do tempo de síntese, o posterior tratamento térmico leva à condensação das pequenas partículas formadas inicialmente e à manutenção dos tamanhos de partículas na região de nanômetros (80-150 nm).

Já LIDDLE et al. (2010) estudaram a reação entre o LiOH e o KMnO_4 (na razão Li/Mn = 1,2), utilizando diferentes redutores orgânicos em quantidade equimolar com o Mn, eliminando assim a necessidade de uma etapa separada para a redução do permanganato. Quando a mistura reacional foi deixada em repouso à temperatura ambiente, observou-se a precipitação de MnO_2 , o que não foi observado sob condições hidrotermais. Após 1 h de reação hidrotermal a 180 °C, o material obtido e caracterizado por DRX apresentou uma estrutura de Li-birnessita e, após 5 h de reação, obteve-se a fase espinélio pura, com partículas entre 100 e 300 nm. Maiores tempos de reação não resultaram em mudanças no parâmetro de célula unitária ou tamanho do cristalito. Maiores valores de capacidade específica (105 mA h g⁻¹ com ~87% de retenção após 100 ciclos de carga/descarga a uma taxa C/3) foram obtidas utilizando-se acetona como agente redutor.

Em um trabalho posterior, realizado no mesmo grupo de pesquisas, HAO et al. (2012b) relataram que o espinélio de lítio e manganês, obtido através da reação hidrotermal a 200 °C por 5 h, a partir de KMnO_4 em solução aquosa de LiOH com adição de acetona (acetona/Mn = 1,0), apresentou vacâncias de oxigênio em sua estrutura, o que foi minimizado por um posterior tratamento térmico do material a 500 °C por 4 h. Este material apresentou maiores valores de capacidade específica e melhor retenção de capacidade ao longo dos ciclos de carga/descarga: 115 mA h g⁻¹ com 93,6% de retenção após 100 ciclos à mesma taxa de descarga utilizada anteriormente (C/3).

Utilizando-se o método hidrotermal, consegue-se uma redução bastante significativa nas temperaturas de síntese, porém longos tempos ainda são necessários, o que acarreta no crescimento das partículas do material obtido, além de elevados gastos energéticos. Com o intuito de se obter materiais com partículas na ordem de nanômetros e, visando à redução dos custos energéticos, AHNIYAZ et al. (2004) e RAGUPATHY et al. (2010) realizaram a síntese do espinélio de lítio e

manganês pelo processo hidrotermal assistido por micro-ondas, desenvolvido por KOMARNENI et al. (1996) para a síntese de filmes de BaTiO₃,

1.5.2 - Método hidrotermal assistido por micro-ondas

Alguns trabalhos já utilizam a síntese hidrotermal assistida por micro-ondas com o intuito de diminuir o tempo necessário para a síntese desses materiais. Micro-ondas são um tipo de radiação eletromagnética não ionizante, que possui frequência entre 300 MHz a 300.000 MHz, correspondendo a comprimentos de onda de 1 mm a 1 m. Esta ampla gama de frequências se presta a uma vasta variedade de aplicações. O termo micro-ondas é comumente usado para se referir ao forno de micro-ondas, mas a radiação de micro-ondas é onipresente na tecnologia moderna: sistemas de comunicação sem fio, tais como *bluetooth*, sistemas de navegação global por satélite (GPS), radar e satélites de comunicação operam em frequências de micro-ondas (NÜCHTER et al., 2004).

A síntese de materiais assistida por micro-ondas teve início em 1985 e rapidamente se tornou uma das principais áreas de estudo. Diferentemente do aquecimento convencional, onde o calor é transferido das paredes do recipiente para o interior da solução por condução, irradiação e convecção, o aquecimento por micro-ondas é muito mais rápido, pois se dá pela direta interação da radiação com as partículas dos reagentes, como ilustrado na Figura 1.8 (NÜCHTER et al., 2004, PRADO-GONJAL et al., 2013).

Existem dois mecanismos principais para a transformação de energia eletromagnética em calor: o primeiro deles, chamado rotação de dipolo, relaciona-se com o alinhamento das moléculas (que tem dipolos permanentes ou induzidos) com o campo elétrico aplicado. Quando o campo é removido, as moléculas voltam a um estado desordenado, e a energia que foi absorvida para a orientação nestes dipolos é dissipada na forma de calor. Como o campo elétrico na frequência de 2,45 GHz oscila (muda de sinal) $4,9 \times 10^9$ vezes por segundo, ocorre um pronto aquecimento destas moléculas. O segundo mecanismo é chamado de condução iônica e o calor é gerado através de perdas por fricção que acontecem através da migração de íons dissolvidos quando sob a ação de um campo eletromagnético. Estas perdas dependem do tamanho, carga, condutividade dos íons dissolvidos e interação destes

últimos com o solvente (SANSEVERINO, 2002, KOMARNENI et al., 1999, RAGUPATHY et al., 2010).

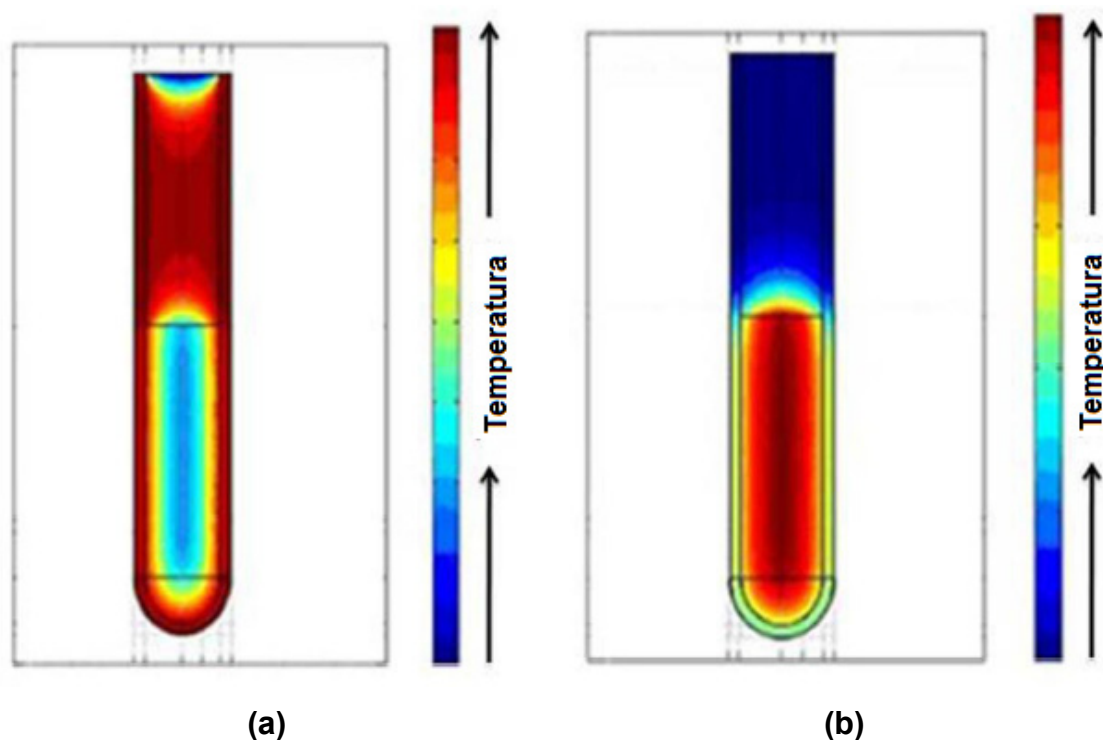


FIGURA 1.8 - Diferença na distribuição de temperatura nos aquecimentos (a) convencional e (b) por micro-ondas (Figura adaptada de PRADO-GONJAL et al., 2013).

As principais vantagens da utilização de energia de micro-ondas sobre o aquecimento convencional para uma reação química são: (i) maiores taxas de aquecimento em uma reação onde alguma substância (solvente ou um reagente) presente absorva bem as micro-ondas; (ii) o reator ou recipiente da reação pode ser transparente às micro-ondas, assim, a energia é absorvida somente pelos reagentes ou solventes; (iii) a energia é transferida diretamente para a amostra, não havendo contato físico com a fonte de aquecimento; (iv) a possibilidade de maiores rendimentos, maior seletividade e menor decomposição térmica (SANSEVERINO, 2002).

Reatores de micro-ondas específicos para condução de reações químicas apresentam diversas vantagens quando comparados com micro-ondas domésticos.

Além de apresentar maior segurança operacional e distribuição homogênea das micro-ondas em seu interior, possibilitam o controle da temperatura e pressão aplicadas, podendo-se trabalhar com potências menores, o que evita a decomposição térmica que ocorre em certas reações conduzidas em forno micro-ondas doméstico, onde a potência não é possível de variação, e o que ocorre é uma interrupção sequencial da irradiação que corresponde aos níveis de potência do seletor; a amostra está submetida sempre a mesma potência, mas por períodos de tempo diferentes). Assim, reatores construídos especialmente para a realização de reações químicas são mais eficientes do ponto de vista energético e garantem uma maior reprodutibilidade de experimentos (SANSEVERINO, 2002)

AHNIYAZ et al. (2004) obtiveram o espinélio LiMn_2O_4 em um tempo de 15 min, pelo aquecimento de uma suspensão de $\gamma\text{-MnOOH}$ em solução aquosa de LiOH e H_2O_2 em um reator confeccionado em Teflon[®], hermeticamente fechado, no interior de um forno de micro-ondas comercial (2,45 GHz). Todos os picos do difratograma de raios X do material obtido puderam ser indexados à ficha cristalográfica JCPDS 35-0782, que corresponde ao óxido de manganês litiado em sua fase espinélio. O difratograma, porém, apresentava picos relativamente fracos e alargados devido, provavelmente, ao deslocamento dos cátions na estrutura do material, causado pelo pequeno tamanho dos cristalitos e baixa cristalinidade do material, que ocorre pela rápida formação de fase em baixas temperaturas. Observou-se uma ordenação dos cátions na estrutura do material após tratamento térmico acima de 800 °C por 2 h (picos mais finos no DRX). O material obtido apresentou a mesma morfologia (agulhas) que o precursor utilizado e não foram realizados testes eletroquímicos.

Já o trabalho de RAGUPATHY et al. (2010) apresenta a síntese do espinélio pelo tratamento de uma suspensão de MnO_2 em solução aquosa de LiOH (na razão 2:1) pelo aquecimento dos vasos de reação de Teflon[®] em um reator de micro-ondas Ethos D – Milestone (2,25 GHz e 1200 W) durante 60 min a 140 °C. Todos os picos do DRX do material obtido puderam ser indexados à ficha cristalográfica do espinélio de lítio e manganês e, utilizando-se a equação de Scherrer, foi encontrado um tamanho médio de partículas em torno de 120 nm, o que foi confirmado pelas micrografias de MEV, onde pôde-se observar partículas esféricas de 100-300 nm. Voltamogramas cíclicos do material obtido, realizados em eletrólito composto por

LiAsF_6 1 mol L^{-1} dissolvido em uma mistura de EC/DMC 1:1 (V/V), apresentaram os dois picos de redução e oxidação característicos do espinélio. Foi obtido um valor de capacidade específica de descarga inicial de 87 mA h g^{-1} , utilizando-se uma corrente de descarga igual a 48 mA g^{-1} , sendo equivalente a uma taxa C/3, com retenção de carga de 85% após 25 ciclos de carga/descarga.

A partir dos trabalhos relatados anteriormente fica evidente que a utilização de aquecimento por micro-ondas acoplado ao método hidrotermal leva a uma redução ainda maior das temperaturas de síntese e a uma redução bastante significativa nos tempos necessários para a obtenção dos materiais. Além disso, pôde-se verificar que, mesmo que se parta de reagentes insolúveis em água, é possível a obtenção de materiais com partículas na faixa de nanômetros. Visando uma melhora nos resultados eletroquímicos e, também, como ainda não há relatos na literatura, neste trabalho de doutorado foi proposta a utilização de reagentes completamente solúveis na síntese do espinélio LiMn_2O_4 via rota hidrotermal assistida por micro-ondas.

2 - OBJETIVOS

Considerando-se que: (i) a obtenção de espinélios pelo método convencional de síntese no estado sólido exige longos tempos e elevadas temperaturas, levando a elevados gastos energéticos, além de ser difícil o controle da morfologia, microestrutura e tamanho das partículas; (ii) o método hidrotermal convencional utiliza temperaturas bastante inferiores e podem-se obter partículas menores e com menor faixa de distribuição de tamanho; (iii) o tamanho e a morfologia do produto ficam limitados aos dos precursores, quando obtido pelo método hidrotermal empregando-se reagentes insolúveis, e (iv) a utilização de micro-ondas leva a um rápido aquecimento da mistura reacional, o principal objetivo deste trabalho de doutorado foi a síntese de espinélios de lítio e manganês a partir de reagentes completamente solúveis, pelo método hidrotermal assistido por micro-ondas, visando a diminuição do tempo e do gasto energético da síntese e a obtenção de materiais com menores tamanhos de partículas e com boas características eletroquímicas para a aplicação como eletrodo positivo em baterias de íons lítio.

As etapas executadas durante o desenvolvimento deste trabalho foram:

- Otimização da síntese do espinélio LiMn_2O_4 via reação hidrotermal assistida por micro-ondas;
- Caracterização estrutural dos materiais obtida por Difractometria de Raios X (DRX);
- Análise da morfologia e distribuição de tamanho de partículas por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET);
- Caracterização química, análise química elementar e análise térmica obtidas por Espectroscopia Dispersiva de Raios X (EDX), Espectroscopia de Emissão Atômica em Plasma Indutivamente Acoplado (ICP-AES) e Análise Termogravimétrica (TGA), respectivamente e;
- Avaliação dos processos de inserção e extração de íons Li^+ na matriz do material, utilizando medidas de Voltametria Cíclica (VC) e testes de Carga e Descarga (C/D) em um eletrodo compósito constituído, predominantemente, pelo espinélio obtido.

3 - MATERIAL E MÉTODOS

A ideia original do projeto desta tese propunha a utilização do dióxido de manganês eletrolítico (DME) como precursor para a síntese hidrotermal assistida por micro-ondas dos espinélios de lítio e manganês, visto que o mesmo havia sido obtido e utilizado anteriormente no LaPE – Laboratório de Pesquisas em Eletroquímica do DQ – Departamento de Química da UFSCar para a síntese de espinélios via reação no estado sólido. Dentre as escassas referências que utilizam a síntese hidrotermal assistida por micro-ondas, RAGUPATHY et al. (2010) utilizaram como precursor o MnO_2 amorfo. Porém, como este dióxido é insolúvel em água, a qualidade do espinélio preparado mostrou-se dependente do processo de síntese, bem como de um prévio ou posterior processo de moagem com a finalidade de reduzir o tamanho das partículas obtidas.

Segundo BRUCE et al. (2008), reduzindo a dimensão das partículas da escala micrométrica para a escala nanométrica, o tempo de inserção/extração dos íons Li^+ é reduzido por um fator de 10^6 . Além disso, revisando-se trabalhos sobre a síntese hidrotermal convencional de espinélios, observa-se que melhores resultados (maiores valores de capacidade específica e melhores porcentagens de retenção de carga ao longo das ciclagens) são obtidos ao se utilizar precursores completamente solúveis em água, pois o tamanho final da partícula não fica restrito à dimensão da partícula do precursor.

Tendo em conta estas informações e a meta de reduzir a temperatura e o tempo de síntese, optou-se por utilizar como precursor (fonte de manganês) o permanganato de potássio ($KMnO_4$) comercial.

3.1 - Síntese de espinélios via rota hidrotermal assistida por micro-ondas

Seguindo a rota hidrotermal descrita por LIDDLE et al. (2010) e, posteriormente, HAO et al. (2012b), foram utilizados hidróxido de lítio monohidratado ($LiOH.H_2O$ Riedel-de Haën, 98%) como fonte de Li, permanganato de potássio ($KMnO_4$ Sigma-Aldrich, 99%) como fonte de Mn e acetona (Quemis, PA)

como agente redutor, inicialmente, na proporção de 1,2Li:1Mn:1acetona e, posteriormente, na proporção de 1,2Li:1Mn:1,1acetona.

Para obtenção dos espinélios via rota hidrotermal assistida por micro-ondas, dissolveu-se 2,00 mmol de KMnO_4 em 24,0 mL de LiOH $0,100 \text{ mol L}^{-1}$ contidos em um frasco de reação de boro-silicato (com capacidade máxima de 30 mL), onde, em seguida foram adicionados 2 (ou 2,2) mmol de acetona. O frasco foi fechado com uma tampa de encaixe feita de PEEK, selada com septo de silicone revestido com Teflon[®] e devidamente acondicionado no interior do reator de micro-ondas modelo Monowave 300 da Anton Paar, com potência de 850 W, equipado com agitador magnético, sensor de pressão e sensor de temperatura de infravermelho (Figura 3.1).



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

Os parâmetros definidos na programação do reator foram: temperatura atingida após o aquecimento, tempo de retenção, temperatura após o resfriamento e velocidade de agitação (RPM), sendo que a potência aplicada era deixada a critério do aparelho. O aquecimento foi realizado o mais rápido possível até as temperaturas pré-estipuladas de: (i) $200 \text{ }^\circ\text{C}$ - seguindo trabalho de HAO et al. (2012b), (ii) $180 \text{ }^\circ\text{C}$ -

seguindo LIDDLE et al. (2010) ou (iii) 140 °C - seguindo RAGUPATHY et al. (2010) e conforme recomendação contida no artigo de MA et al. (1997). Para os três valores de temperatura investigados, foram estudados diferentes tempos de reação (10 – 60 min). Posteriormente, o frasco de reação foi resfriado, também o mais rápido possível, até 55 °C. Durante todo o processo o sistema foi mantido sob agitação magnética de 600 RPM. O produto obtido foi separado por filtração a vácuo utilizando-se membranas de nitrato de celulose Sartorius com tamanho de poros de 0,45 µm e lavado diversas vezes com água desionizada até que a água de lavagem apresentasse pH em torno de 7. Por fim, o produto foi seco por 12 h em estufa a 130 °C.

Os frascos, tampas e barras de agitação magnética utilizados nas sínteses foram sempre limpos com uma solução de peróxido de hidrogênio acidificado e lavados com água desionizada em abundância. Antes da utilização, os frascos foram desengraxados com etanol e manuseados com luvas.

3.1.1 - Etapa de Troca Iônica

Amostras dos materiais sintetizados foram submetidas a uma etapa de troca iônica visando à redução na quantidade de íons potássio inseridas na estrutura do material. HAO et al. (2012a), observaram a substituição dos íons potássio por íons lítio quando o material (contendo K⁺ em sua estrutura) foi tratado com solução de hidróxido de lítio, sob condições hidrotermais.

Para tal, o material a ser tratado foi adicionado em um frasco reacional de 30 mL contendo 24,0 mL de solução de LiOH 0,100 mol L⁻¹, que foi fechado e acondicionado no interior do reator de micro-ondas modelo Monowave 300 da Anton Paar. O aquecimento foi realizado o mais rápido possível até a temperatura pré-estipulada de 140 °C, que foi mantida por diferentes tempos (5 – 40 min), sempre sob agitação magnética de 600 RPM. Posteriormente, o frasco de reação foi resfriado até 55 °C e o produto filtrado a vácuo, utilizando-se membranas de nitrato de celulose Sartorius com tamanho de poros de 0,45 µm, lavado diversas vezes com água desionizada e seco por 12 h em estufa a 130 °C.

3.1.2 - Etapa de Tratamento Térmico

Amostras dos materiais sintetizados foram submetidas a tratamentos térmicos em forno tipo mufla, utilizando-se cadinhos de porcelana, em diferentes temperaturas: 300, 500 e 750 °C por 5 h (LIU et al., 2004a). Os cadinhos contendo os materiais a serem tratados foram colocados no interior da mufla quando esta já havia atingido a temperatura final desejada. Decorrido o tempo de tratamento, o forno foi desligado e aberto para resfriamento. A fim de prevenir uma possível quebra dos cadinhos de porcelana pela exposição repentina a uma alta temperatura, os mesmos foram previamente mantidos em estufa a 110 °C por 12 h e somente retirados no momento de serem colocados no forno.

Para comparação e redução dos tempos e gastos energéticos, realizou-se, concomitantemente, tratamento térmico em forno de micro-ondas convencional (doméstico), no interior do qual foi montado um pequeno reator de material refratário (vide fotografias na Figura 3.2), constituído de óxido de alumínio (80%) e zircônia (20%) (procedência Zircar Ceramics), revestido com pequenas placas de carbeto de silício, material que apresenta grande susceptibilidade à radiação de micro-ondas mesmo em temperatura ambiente (SILVA et al., 2014). Para realização do tratamento térmico, os cadinhos de porcelana contendo os materiais previamente sintetizados foram colocados no interior deste reator e submetidos à radiação no intervalo de 1 – 5 min (MOURA et al., 2012). O forno de micro-ondas foi operado em sua potência máxima (800 W); encerrado o tempo de irradiação, a porta do forno foi aberta para que o sistema resfriasse naturalmente.

Os cadinhos de porcelana usados em ambos os tratamentos térmicos foram sempre limpos com uma solução de peróxido de hidrogênio acidificado e lavado com água desionizada.

As etapas descritas acima estão sumarizadas na Figura 3.2, que ilustra um fluxograma do processo de síntese dos espinélios.

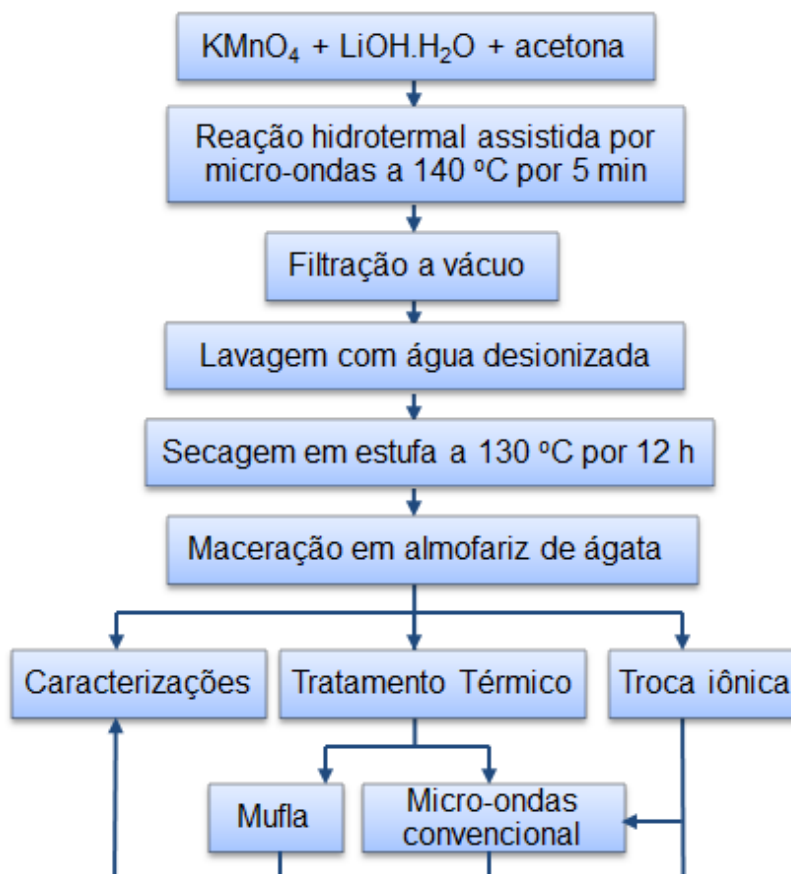


FIGURA 3.2 - Fluxograma do processo de síntese dos espinélios.

3.2 - Caracterizações dos materiais obtidos

Diferentes métodos foram utilizados visando às caracterizações: estrutural, morfológica, química e térmica dos materiais obtidos.

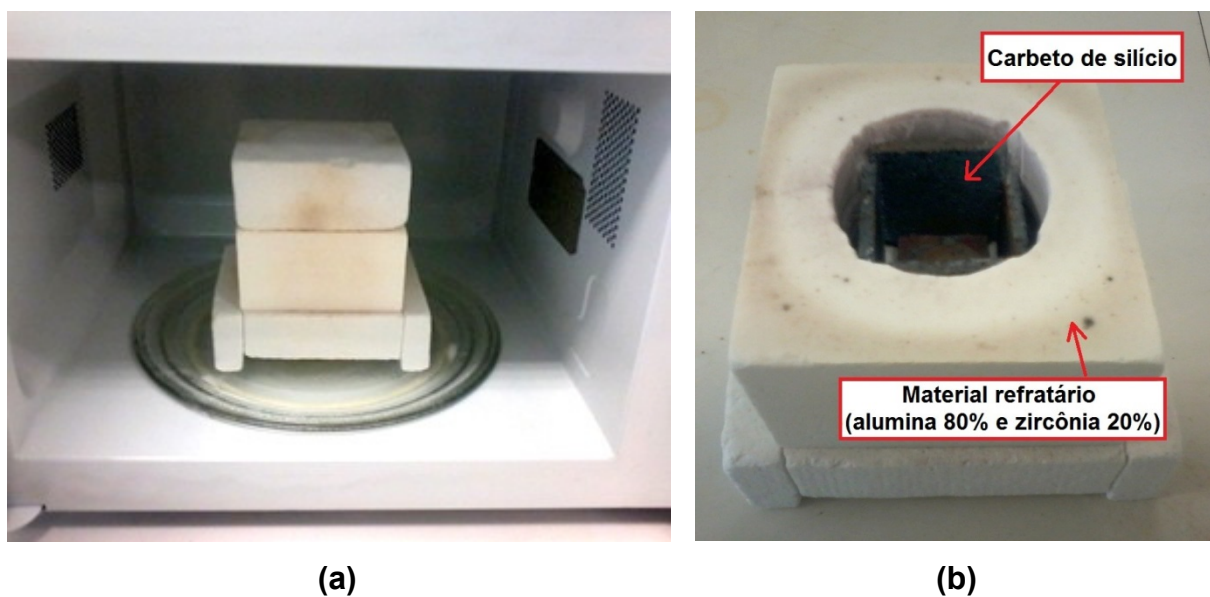


FIGURA 3.3 - Fotos do (a) reator montado no interior do forno de micro-ondas convencional (doméstico) e (b) interior do reator para mostrar as placas de carbeto de silício.

3.2.1 - Difratomia de Raios X

Os materiais obtidos foram caracterizados estruturalmente por Difratomia de Raios X (DRX). Para esta análise utilizou-se um difratômetro Siemens, modelo D5000 com radiação do tipo Cu K_α com comprimento de onda de $1,54056 \text{ \AA}$ e monocromador de grafite. A velocidade de varredura foi de 1° min^{-1} em um intervalo de 5° a 75° . Os difratogramas obtidos, além de fornecerem informações sobre a estrutura cristalina do material, foram utilizados para estimar o tamanho de cristalitos, através da equação de Scherrer (CULLITY e STOCK, 2001). Para a realização dos refinamentos da estrutura cristalina foi utilizado o método de Rietveld. Neste caso, os difratogramas foram obtidos utilizando-se um difratômetro Bruker, modelo D8 Advance, com anodo de Cu ($K_{\alpha_1} = 1,5406 \text{ \AA}$ e $K_{\alpha_2} = 1,5444 \text{ \AA}$, $I_{\alpha_2}/I_{\alpha_1} = 0,5$) com potência de 40 kV e 40 mA de corrente, detector LYNXEYE/Bruker, fendas divergência 0,2 mm, Soller $2,5^\circ$ e filtro de Ni. A velocidade de varredura foi de $0,5^\circ \text{ min}^{-1}$, com coleta a $\Delta 2\theta = 0,0204^\circ$, em um intervalo de 5° a 100° . O parâmetro de célula unitária e tamanho médio de cristalito foram obtidos a

partir do programa Topas Academic V.5 e os resultados do perfil do pico de difração foram melhor ajustados conforme descrito por CHEARY e COELHO (1992).

3.2.2 - Microscopia Eletrônica de Varredura e Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios X

A morfologia e o tamanho médio das partículas dos materiais sintetizados foram analisados por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV). Para tanto, foram utilizados dois diferentes equipamentos: (i) microscópio FEI modelo Magellan 400L, operando com feixe de elétrons de 20 kV e (ii) microscópio FEI modelo Inspect F50, operando com feixe de elétrons de 20 kV, acoplado a um Espectrômetro de Dispersão de Raios X (EDX) da marca EDAX, sendo possível a análise da composição química e o mapeamento dos elementos na superfície das amostras.

Amostras dos materiais sintetizados, na forma de pó, foram suspensas em acetona e, após 30 min de agitação em banho de ultrassom, parte do sobrenadante foi gotejada sobre um substrato de silício previamente colado no porta-amostras com fita de carbono. A evaporação do solvente se deu em temperatura ambiente. Foram realizadas diferentes ampliações e o tamanho médio das partículas foi determinado com o auxílio do *software* IMAGE J. Para a avaliação da morfologia do material compósito do eletrodo fabricado para a realização dos testes eletroquímicos, este foi diretamente colado no porta-amostras com fita de carbono.

3.2.3 - Microscopia Eletrônica de Transmissão

A partir da análise dos resultados obtidos por MEV, optou-se em realizar também análises por Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET). Para tanto, foi utilizado um microscópio FEI modelo Tecnai G2 F20, operando com feixe de elétrons de 200 kV. Foram obtidas imagens de campos claro e escuro, com diferentes ampliações. O tamanho médio das partículas foi determinado com o auxílio do *software* IMAGE J. Padrões de difração de elétrons e imagens de alta resolução foram obtidos para se observar em detalhes a microestrutura dos materiais sintetizados.

Amostras dos materiais sintetizados, na forma de pó, foram suspensas em isopropanol e, após 30 min de agitação em banho de ultrassom, parte do sobrenadante obtido foi gotejada sobre uma grade de cobre recoberta com carbono amorfo de 200 mesh (74 μm). A evaporação do solvente se deu em temperatura ambiente.

3.2.4 - Espectroscopia de Emissão Atômica em Plasma Indutivamente Acoplado

A análise química elementar de lítio, manganês e potássio foi realizada usando um Espectrofotômetro de Emissão Atômica em Plasma Indutivamente Acoplado (ICP-AES, *Inductively Coupled Plasma - Atomic Emission Spectrometry*) da marca Thermo Scientific, modelo iCAP6500 duo. Através dessa análise foi possível a quantificação dos elementos e a determinação da razão em mol de Li/Mn.

Para a realização dessas análises, uma massa de cerca de 10,0 mg de cada amostra foi digerida em 3,00 mL de HNO_3 concentrado com algumas gotas de H_2O_2 . A solução obtida foi transferida para um balão volumétrico e seu volume ajustado, com água desionizada, em 25,0 mL (solução 1). Essa solução foi utilizada na quantificação dos íons lítio e potássio, porém, devido à elevada concentração de íons manganês, foi necessária uma segunda diluição: 5,0 mL da solução 1 foram transferidos para outro balão volumétrico e o volume ajustado, novamente, para 25,0 mL (solução 2). Por esse motivo, foram construídas duas curvas de calibração, sendo uma para o manganês e outra multi-elementar. Para ambas as curvas foram preparadas cinco soluções de 10,0 mL cada uma, sendo uma do branco, para a qual se ajustou apenas a acidez do meio com HNO_3 e mais outras quatro, nas quais foram adicionados diferentes volumes dos padrões com concentração igual a 1000 ppm.

Para cada elemento a ser analisado foram escolhidos três comprimentos de onda (de maiores intensidades de emissão) e a leitura foi realizada tanto no modo axial como no radial. Através da regressão linear de cada curva de calibração, definiu-se o comprimento de onda (λ) a ser utilizado: 260,5 nm para o Mn; 610,3 nm para o Li e 766,4 nm para o K. O modo axial foi escolhido por apresentar menor

limite de detecção, porém ambos os resultados foram sempre muito próximos. Cada medida foi realizada em triplicata.

3.2.5 - Análise Termogravimétrica

As análises termogravimétricas (TGA) foram realizadas utilizando um equipamento da marca NETZSCH modelo TG 209F3. Para tal, uma massa de cerca de 4,00 mg do material a ser analisado foi acondicionada no porta-amostras de alumina (Al_2O_3). O aquecimento foi realizado sob atmosfera inerte com taxa de fluxo de N_2 igual a 20 mL min^{-1} na balança e 10 mL min^{-1} para proteção. A taxa de aquecimento foi de $20 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ em um intervalo de temperatura entre $40 \text{ }^\circ\text{C}$ e $900 \text{ }^\circ\text{C}$.

As etapas descritas acima estão sumarizadas na Figura 3.4, que ilustra um fluxograma das caracterizações realizadas.

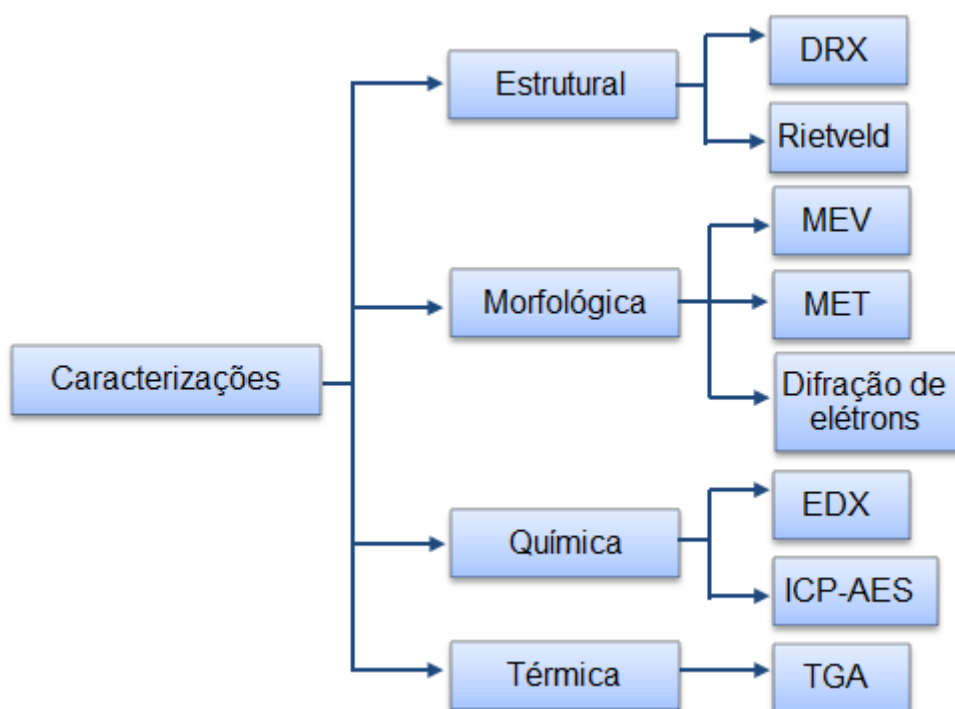


FIGURA 3.4 - Fluxograma das caracterizações realizadas.

3.3 - Caracterizações eletroquímicas

Em todos os testes eletroquímicos foi utilizado um eletrólito constituído por um sal de lítio, perclorato de lítio 1 mol L^{-1} (Aldrich, 95% de pureza), dissolvido em uma mistura de carbonatos orgânicos, carbonato de etileno (Aldrich, PA) e carbonato de dimetileno (Aldrich, PA) na proporção 2:1 (V/V).

3.3.1 - Preparação dos eletrodos de trabalho

Para fabricação dos eletrodos de trabalho (eletrodo compósito), preparou-se uma mistura, conforme estabelecido anteriormente em nosso laboratório por AMARAL (2005) e BROCENSCHI (2009), contendo 10% (m/m) de negro de acetileno (Vulcan XC72 da Cabot), 5% (m/m) de fluoreto de polivinilideno (PVDF da Aldrich) e 85% (m/m) de uma amostra do material a ser caracterizada, preparada anteriormente. Estes diferentes componentes foram pesados respeitando-se as proporções citadas, misturados e homogeneizados em almofariz de ágata. A mistura foi dispersa em pequenos volumes ($<1 \text{ mL}$) de ciclopentanona (Aldrich, pureza 99%), formando, assim, uma pasta viscosa, que foi aplicada, com auxílio de um pincel, sobre lâminas de platina (utilizadas como coletor de corrente). Estas lâminas foram então (i) aquecidas a $120 \text{ }^\circ\text{C}$ por 20 min com o auxílio de uma placa de aquecimento ou (ii) termoprensadas a 100 psi, a $120 \text{ }^\circ\text{C}$ por 20 min. O tempo e a temperatura utilizados são necessários para garantir a polimerização do PVDF e a formação de um filme aderente sobre o substrato de platina.

3.3.2 - Voltametria Cíclica

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

As voltametrias cíclicas (VC) foram realizadas a temperatura ambiente ($\sim 25 \text{ }^\circ\text{C}$), no intervalo de potencial entre 0,5 e 1,3 V vs. ECS com velocidade de varredura

de $0,5 \text{ mV s}^{-1}$, utilizando-se um potenciostato da marca ECOCHEMIE/AUTOLAB modelo PGSTAT 20 gerenciado pelo *software* GPES da AUTOLAB.

Como célula eletroquímica, utilizou-se um béquer de 10 mL, visando minimizar o volume do eletrólito. Como contra eletrodo foi utilizada uma lâmina de platina e, como eletrodo de referência, um eletrodo de calomelanos saturados (ECS). A Figura 3.3 traz um esquema do arranjo experimental utilizado para estas medidas.

3.3.3 - Testes de carga e descarga

Os testes de carga e descarga realizados a corrente constante fornecem curvas de E vs. t características do material. Por estes testes foi possível obter os valores de capacidade específica do material em diferentes taxas (C/10 – C/1). Pôde-se também verificar a estabilidade dos eletrodos, observando-se a evolução dos valores de capacidade específica ao longo do número de ciclos.

Os testes de carga e descarga foram realizados a temperatura ambiente (~ 25 °C), utilizando-se um potenciostato/galvanostato EG&G PRINCETON APPLIED RESEARCH (PAR), modelo 263A, interfaciado a um microcomputador para aquisição e registro dos dados por meio do *software* Power Suite. Após a estabilização do valor de potencial de circuito aberto (PCA), foram feitos dois ciclos voltamétricos, no intervalo de potenciais de 3,5 a 4,3 V vs. Li/Li⁺ com velocidade de varredura igual a $0,1 \text{ mV s}^{-1}$, responsáveis pela ativação do material, e, em seguida, os ciclos de carga e descarga em diferentes taxas (C/10, C/5, C/4, C/3, C/2 e C/1). Os potenciais de corte na carga e na descarga foram 4,35 V e 3,3 V vs. Li/Li⁺, respectivamente.

A célula eletroquímica utilizada nestes testes é composta por três compartimentos separados, de um lado, por um capilar de vidro (capilar de Luggin) e do outro lado, por uma placa porosa, que permitem o fluxo de íons lítio. Utilizou-se como contra eletrodo e eletrodo de referência cilindros de lítio metálico de ~ 1 cm de comprimento e $\sim 0,3$ cm de diâmetro. A Figura 3.4 traz a representação esquemática da célula eletroquímica empregada, bem como o posicionamento dos eletrodos no seu interior.

Devido à reatividade química do lítio ao ar e na presença de umidade, os testes de carga e descarga usando eletrodos de lítio metálico foram realizados em atmosfera de argônio com umidade controlada. Para isto, a célula eletroquímica da Figura 3.4 foi inserida em uma câmara seca da marca LABCONCO modelo 50600, cuja fotografia é mostrada na Figura 3.5.

As etapas descritas acima estão sumarizadas na Figura 3.8, que ilustra um fluxograma do processo de preparação dos eletrodos de trabalho e caracterizações eletroquímicas realizadas.

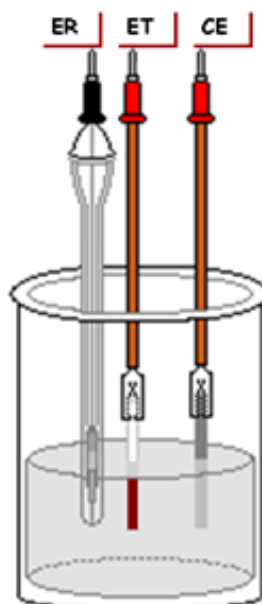


FIGURA 3.5 - Representação esquemática da célula eletroquímica utilizada nas voltametrias cíclicas.

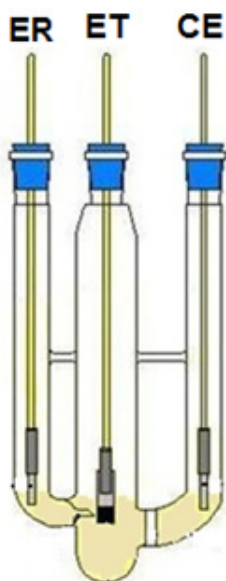


FIGURA 3.6 - Representação esquemática da célula eletroquímica de três compartimentos utilizada nos testes de carga e descarga do eletrodo de trabalho (ET), empregando-se lítio metálico como contra eletrodo (CE) e eletrodo de referência (ER).



FIGURA 3.7 - Câmara seca empregada nos testes de carga e descarga.

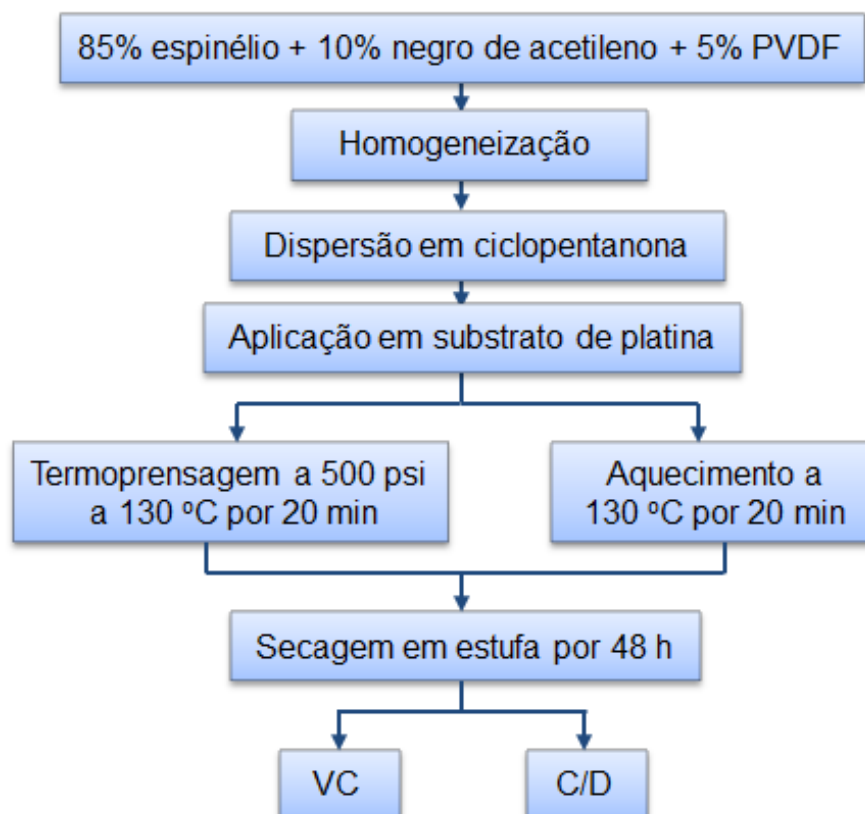


FIGURA 3.8 - Fluxograma do processo de preparação dos eletrodos de trabalho e caracterizações eletroquímicas realizadas.

4 - RESULTADOS E DISCUSSÃO

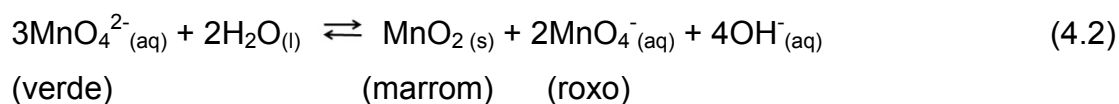
Como mencionado anteriormente, a ideia original do projeto desta tese era utilizar o dióxido de manganês eletrolítico (DME) como precursor para a síntese hidrotermal assistida por micro-ondas dos espinélios de lítio e manganês, visto que o mesmo já havia sido obtido e utilizado anteriormente no LaPE do DQ – UFSCar para a síntese de espinélios via reação no estado sólido. Entretanto, após uma revisão dos trabalhos sobre a síntese hidrotermal convencional de espinélios, observou-se que os melhores resultados (maiores valores de capacidade específica e melhores porcentagens de retenção de carga ao longo das ciclagens) foram obtidos ao se utilizar precursores completamente solúveis em água, pois o tamanho final da partícula não fica restrito à dimensão da partícula do precursor. Tendo em conta isto e a meta de reduzir a temperatura e o tempo de síntese, optou-se por utilizar como precursor (fonte de manganês) o permanganato de potássio (KMnO_4) comercial.

O uso do permanganato de potássio na oxidação de moléculas orgânicas insaturadas e funcionalizadas é uma das mais antigas reações conhecidas no ramo da orgânica sintética. Porém, a atenção sempre esteve voltada ao mecanismo de formação dos produtos orgânicos, deixando de lado a utilidade do óxido de manganês subsequente. Assim, seguindo as metodologias descritas por LIDDLE et al. (2010) e HAO et al. (2012b), a obtenção dos espinélios foi iniciada dissolvendo-se 2,00 mmol de KMnO_4 em 24,0 mL de LiOH 0,100 mol L^{-1} contidos em um frasco de reação de boro-silicato de 30 mL (80% do volume do frasco reacional), onde, em seguida foram adicionados 2,00 mmol de acetona.

4.1 - Caracterização do produto formado a partir da mistura dos precursores

Ao se manter a mistura reacional em repouso e sem aquecimento e/ou irradiação, observou-se, após alguns minutos, a formação de um precipitado marrom, que pôde ser separado por filtração a vácuo com o auxílio de membranas de nitrato de celulose com poros de 0,45 μm .

Logo após a adição da acetona, a cor púrpura do permanganato dá lugar à cor verde do íon manganato, que por ser instável em soluções moderadamente alcalinas, sofre desproporcionamento, levando à reconstituição do íon permanganato e à precipitação de dióxido de manganês amorfo, de cor marrom. As reações envolvidas nesses processos e a equação balanceada da oxidação da acetona formando piruvaldeído são apresentadas a seguir (LIDDLE et al., 2010). O piruvaldeído é facilmente isolado da mistura reacional uma vez que o frasco de reação é resfriado.



O precipitado marrom obtido, após ser lavado diversas vezes com água desionizada, seco em estufa a 130 °C pelo período de 12 h e macerado em almofariz de ágata, foi submetido à caracterização estrutural e eletroquímica. Os resultados obtidos são apresentados nas Figuras 4.1 e 4.2, respectivamente.

Com o auxílio do *software* SEARCH-MATCH e, aplicando-se as restrições “materiais inorgânicos”, “fichas com qualidade *star*” e selecionando-se os possíveis elementos que o material poderia conter (elementos presentes na mistura reacional: Mn, O, K e Li), foi possível se obter uma lista com os materiais que apresentavam picos de difração condizentes com os da amostra a ser identificada. Analisando-se as fichas dos “candidatos”, foi possível chegar a três possíveis fases presentes no precipitado: dióxido de manganês em sua fase alfa (α -MnO₂) e os polimorfos do dióxido de manganês contendo Na⁺ ou K⁺ entre suas lamelas, como é mostrado na Figura 4.1. Porém, na mistura reacional não havia sódio e sim lítio e potássio, o que nos leva a inferir que o precipitado seja formado, possivelmente, de uma mistura das fases α -MnO₂ e da estrutura birnessita contendo os íons K⁺ e Li⁺ entre suas camadas.

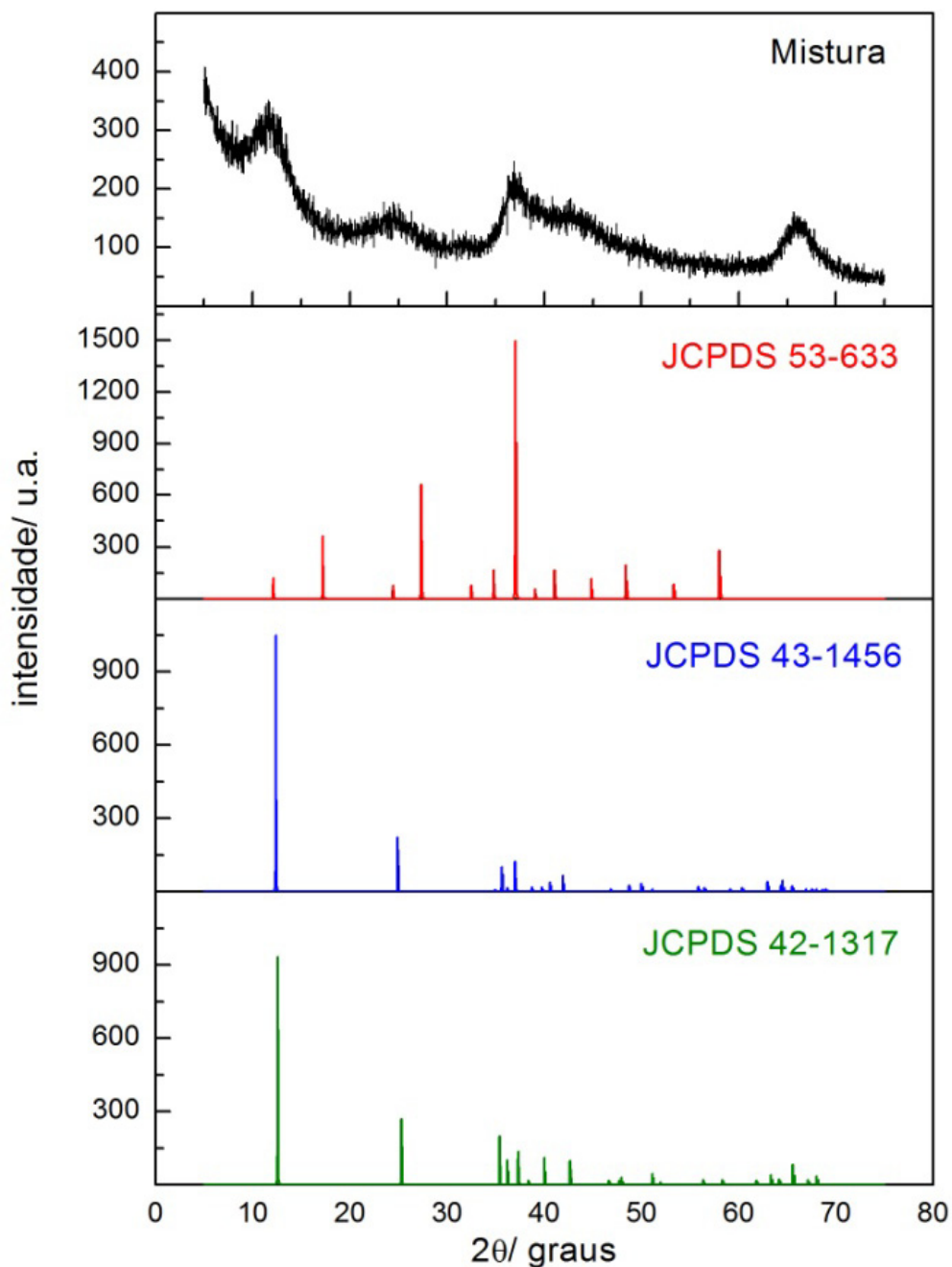


FIGURA 4.1 - Difratogramas de raios X do material precipitado a partir da mistura reacional (2,00 mmol de KMnO_4 em 24,0 mL de LiOH 0,100 mol L^{-1} acrescidos de 2,00 mmol de acetona) deixada em repouso (---) e fichas cristalográficas referentes às fases $\alpha\text{-MnO}_2$ (---), Birnessita $\text{Na}_{0,55}\text{Mn}_2\text{O}_4 \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$ (---) e Birnessita $\text{K}_{0,5}\text{Mn}_2\text{O}_4 \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$ (---).

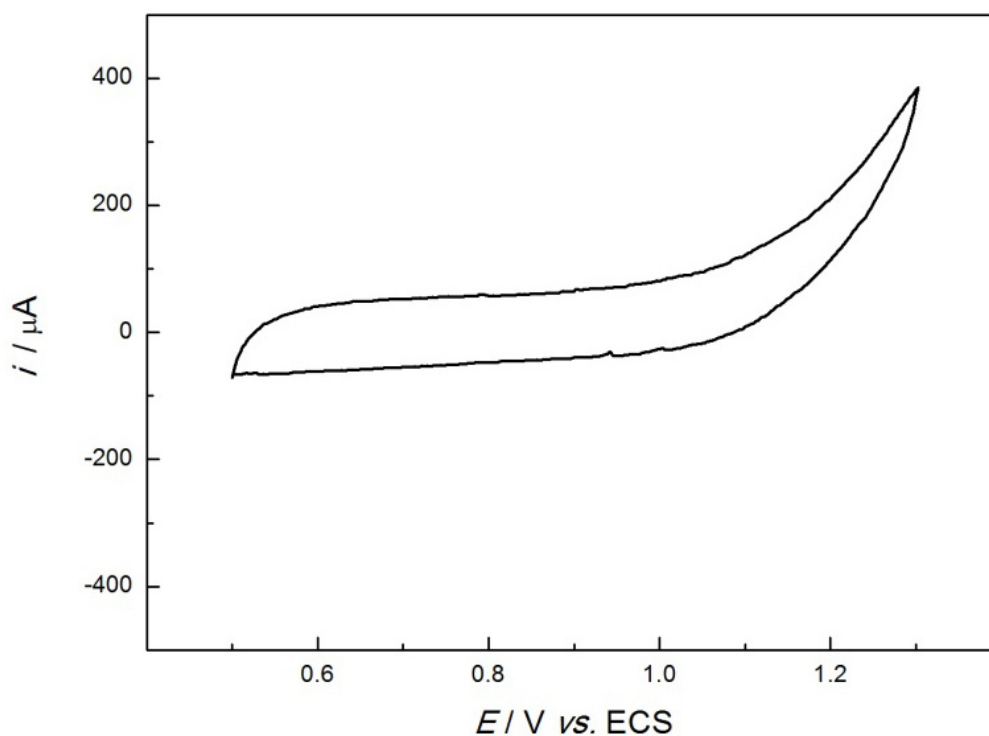


FIGURA 4.2 - Voltamograma cíclico obtido a $0,5 \text{ mV s}^{-1}$ em solução de LiClO_4 1 mol L^{-1} em EC/DMC 2:1 (2º ciclo) para um eletrodo preparado com o material precipitado a partir da mistura reacional (2,00 mmol de KMnO_4 em 24,0 mL de LiOH $0,100 \text{ mol L}^{-1}$ acrescidos de 2,00 mmol de acetona).

Existe uma grande variedade de polimorfos de óxidos de manganês. Esta tamanha diversidade estrutural pode ser atribuída à fácil conversão entre o Mn(III) e o Mn(IV) e à formação de defeitos cristalinos. A estrutura birnessita, um polimorfo do MnO_2 de estrutura lamelar formada por unidades octaédricas de MnO_6 que compartilham suas arestas e vértices, possui distância interlamelar de 0,71 nm, por onde podem ser inseridos cátions, mais comumente íons K^+ ou Na^+ e moléculas de água (responsáveis pela atração eletrostática das lamelas) que podem facilmente ser trocados por outros cátions (OTUBO, 2003).

FENG et al. (1998) demonstraram que óxidos de manganês lamelares, quando tratados pelo método hidrotermal, podem dar origem a óxidos de manganês com diferentes estruturas tipo túnel. Os autores propuseram um modelo para este tipo de reação, apresentado na Figura 4.3, pelo qual a estrutura formada depende do cátion inserido entre as lamelas, que atuaria como *template* controlando o

tamanho do túnel formado. Como pode ser observado nesta figura, a inserção de íons lítio leva à formação da estrutura tipo espinélio.

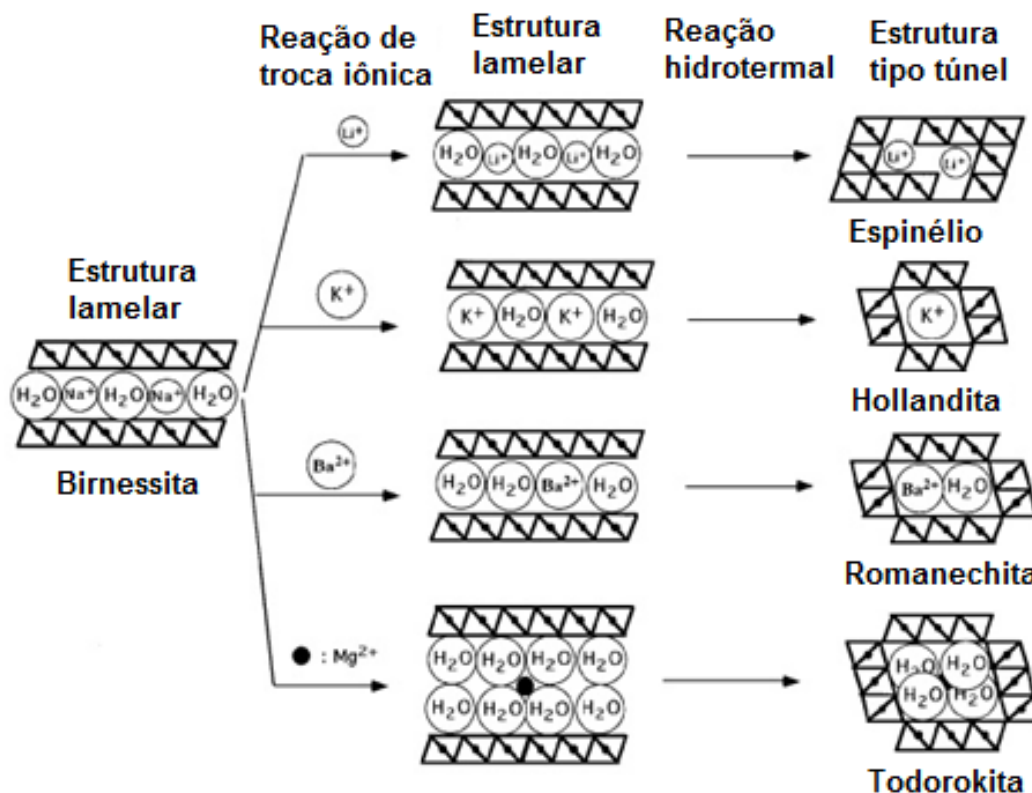


FIGURA 4.3 - Modelo proposto por FENG et al. (1998) para a reação de transformação da birnessita de estrutura lamelar em estruturas tipo túnel (espinélio, hollandita, romanechita e todorokita) sob condições hidrotermais.

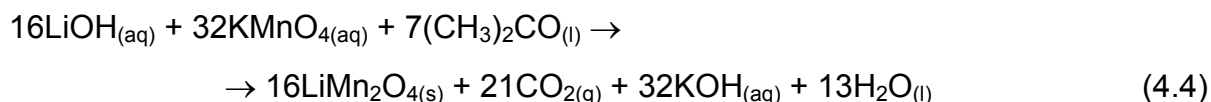
Partindo dos mesmos reagentes e nas mesmas concentrações utilizadas neste trabalho, LIDDLE et al. (2010) isolaram, após poucas horas de síntese hidrotermal convencional, um pó marrom pouco cristalino que apresentou picos de difração de baixa intensidade correspondentes à fase Li-birnessita. Este resultado é outro indicativo de que esta fase seja mesmo um intermediário da síntese do espinélio pelo método hidrotermal.

No voltamograma da Figura 4.2 não se observam os picos referentes às reações de redução e oxidação (relacionadas aos processos de inserção e extração de íons lítio) característicos do espinélio no intervalo de potenciais analisados. O eletrodo preparado a partir do material precipitado apresenta baixos valores de

densidade de corrente, refletindo a inatividade associada aos processos de inserção-extração de íons lítio. Em vez disto, o voltamograma apresenta um comportamento capacitivo, caracterizado pelo formato retangular da curva, como também verificado por LIANG et al. (2006).

4.2 - Síntese e caracterização de espinélios de lítio e manganês obtidos via rota hidrotermal assistida por micro-ondas

HAO et al. (2012b) admitiram a hipótese de que, sob condições hidrotermais, o dióxido de manganês não chegaria a precipitar e que o intermediário formado seria suficientemente reativo para gerar a fase espinélio em curtos períodos de tempo (5 h). Estes autores propuseram a seguinte equação química balanceada da reação que leva à formação do espinélio:



Quando a mistura reacional (2,00 mmol de KMnO_4 em 24,0 mL de LiOH 0,100 mol L^{-1} acrescidos de 2,00 mmol de acetona) foi imediatamente submetida ao tratamento hidrotermal assistido por micro-ondas por 1 h a diferentes temperaturas (200, 180 e 140 °C), observou-se um aumento da pressão no interior do frasco reacional, chegando aos valores de 22, 25 e 7 bar, respectivamente. Estes resultados são indicativos da formação de dióxido de carbono, de acordo com a equação 4.4 proposta por HAO et al. (2012b). Por outro lado, no trabalho de JIANG et al. (2007) foi estudada a influência da razão entre as fontes de lítio e manganês (Li/Mn) na obtenção do espinélio pela rota hidrotermal convencional, utilizando LiOH e $\gamma\text{-MnO}_2$. A autoclave contendo a mistura reacional foi mantida a 200 °C por períodos que variaram de 1 a 7 dias. Quando se utilizou uma razão Li/Mn de 1, pode-se observar nos DRX que, após 1 dia de síntese os picos relacionados ao dióxido de manganês começavam a diminuir a intensidade e, após 2 dias de síntese a fase espinélio já havia sido obtida. Com o aumento do tempo de reação ocorreu apenas um aumento nas intensidades dos picos, relacionado ao aumento de

cristalinidade do material obtido e/ou aumento no tamanho das partículas formadas. Quando a razão Li/Mn foi aumentada para 2, observou-se a formação da fase Li_2MnO_3 além da fase desejada e, quando a razão foi diminuída para 0,75 não foi possível a obtenção da fase espinélio nem após 3 dias de síntese.

Como a síntese dos espinélios havia sido realizada sempre com uma razão Li/Mn de 1,2 (2,00 mmol de KMnO_4 em 24,0 mL de LiOH 0,100 mol L^{-1}), seguindo as metodologias descritas por LIDDLE et al. (2010) e HAO et al. (2012b), a reação hidrotermal assistida por micro-ondas foi então realizada variando-se o tempo de reação (10 s, 30 s, 1 min, 2 min, 3 min e 5 min) e a concentração da solução de LiOH para que a razão Li/Mn fosse a estequiométrica (0,5) e mantendo-se as demais condições experimentais (140 °C e porcentagem de ocupação do frasco reacional de 80%). Os DRX mais significativos dos materiais obtidos são apresentados na Figura 4.4.

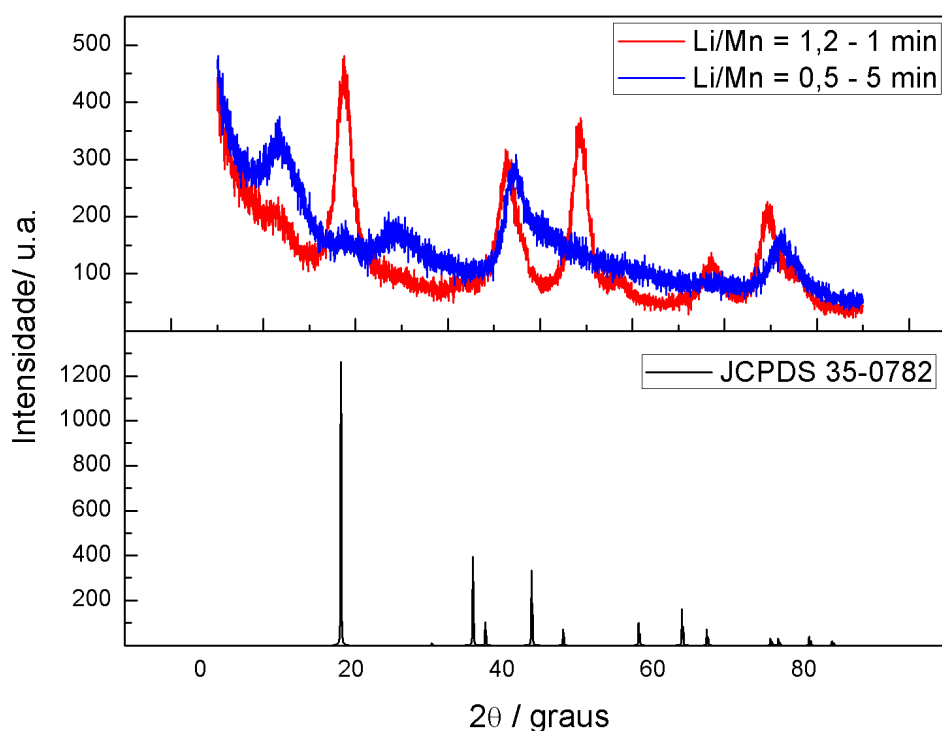


FIGURA 4.4 - Difratomogramas de raios X dos materiais obtidos na síntese hidrotermal assistida por micro-ondas a 140 °C em distintos tempos de reação e para diferentes razões Li/Mn, utilizando-se 80% do volume total do reator.

Todos os picos observados no material obtido utilizando-se a razão Li/Mn de 1,2, após 1 min de reação (exceto um de baixa intensidade em $2\theta = 11^\circ$), puderam ser indexados à ficha cristalográfica JCPDS 35-0782, que corresponde ao LiMn_2O_4 na fase espinélio. Quando os precursores de Li e Mn foram misturados seguindo-se a estequiometria da reação, mesmo após 5 min de reação, os difratogramas resultaram bastante semelhantes ao apresentado na Figura 4.1, podendo ser indexados às mesmas fichas cristalográficas já citadas anteriormente (dióxido de manganês e o polimorfo birnessita). O pico de baixa intensidade observado na Figura 4.4 em $2\theta = 11^\circ$ corresponderia, então, a traços da fase intermediária (Li-birnessita), como já reportado por HAO et al. (2012b).

Em concordância com o que havia sido descrito por JIANG et al. (2007) para a síntese hidrotermal, o excesso de íons lítio em relação à estequiometria da reação também é essencial para a formação do espinélio quando se utiliza a síntese hidrotermal assistida por micro-ondas. É importante lembrar que o presente trabalho teve como base os artigos publicados por LIDDLE et al. (2010) e HAO et al. (2012b), nos quais foram utilizada a razão Li/Mn de 1,2 e onde os autores afirmam que esse excesso, ainda maior, seria necessário para a obtenção de espinélios ricos em Li^+ . TARASCON et al. (1995) demonstraram que a substituição de parte dos sítios da estrutura do espinélio ocupados pelos íons $\text{Mn}^{3+/4+}$ por Li^+ garantiriam uma reserva adicional de Li^+ , que poderia ser usada nos processos de intercalação, contribuindo para a manutenção da capacidade específica do material no decorrer dos ciclos redox.

É importante ressaltar que, anteriormente às experiências que acabam de ser descritas, foram realizadas sínteses hidrotermais assistidas por micro-ondas a 180 e 200 °C por tempos de reação que variaram de 10 a 60 min. Todos os materiais obtidos apresentaram difratogramas semelhantes ao mostrado na Figura 4.4 quando se utilizou a razão Li/Mn de 1,2. Para ambas as temperaturas, com o aumento do tempo de reação, não se verificou o aparecimento nem o desaparecimento de picos, apenas um aumento em suas intensidades. As intensidades também resultaram maiores ao se utilizar maiores valores de temperatura, devido, possivelmente, ao aumento no tamanho das partículas formadas.

MA et al. (1997) compararam os métodos hidrotermal e hidrotermal assistido por micro-ondas para a síntese de BaTiO_3 e demonstraram que, ao se utilizar a

síntese assistida por micro-ondas, materiais com as mesmas características e propriedades puderam ser obtidos, utilizando-se cerca de 30% a menos do valor da temperatura necessária para a síntese hidrotermal convencional, que era de 200 °C. Além disso, dentre os poucos artigos que usam o método hidrotermal assistido por micro-ondas para a síntese do espinélio, RAGUPATHY et al. (2010) relatam que obtiveram este material pelo tratamento de uma mistura aquosa de LiOH e MnO₂ (1:2) por 1 h, empregando uma temperatura de 140 °C. Com estas informações, optou-se, a partir daqui, pela realização da síntese do espinélio sempre a uma temperatura de 140 °C.

Da mesma forma que para o espinélio obtido a 180 e 200 °C, quando este material foi formado a 140 °C por tempos de reação variando de 10 a 60 min não foram observadas alterações nos perfis dos difratogramas obtidos, verificando-se apenas um aumento nas intensidades dos picos com o aumento do tempo de síntese. Comparando-se esses difratogramas com aqueles obtidos a 180 e 200 °C, verificou-se, novamente, uma menor intensidade dos picos, devido, possivelmente, à formação de menores tamanhos de partículas.

Analisando-se os difratogramas dos espinélios obtidos pelo método hidrotermal assistido por micro-ondas a 140 °C por tempos de reação curtos e longos (Figura 4.5) é possível acompanhar a evolução dos picos, incluindo aquele em $2\theta = 11^\circ$, correspondente à fase intermediária Li-birnessita. Com 10 s de reação já é possível verificar o aparecimento de picos ($2\theta = 15^\circ$ e $2\theta = 40^\circ$) que não eram observados no material obtido a partir da mistura dos reagentes (Figura 4.1). Aumentando-se o tempo de reação, observa-se, sucessivamente: o desaparecimento do pico próximo a $2\theta = 25^\circ$, no tempo de 1 min; o aparecimento dos picos próximos a $2\theta = 47^\circ$ e 65° em 3 min e; após 5 min, o desaparecimento do pico em torno de $2\theta = 11^\circ$. A partir deste tempo de reação, todos os picos puderam ser indexados à ficha cristalográfica JCPDS 35-0782, como pode ser observado mais detalhadamente na Figura 4.6. Após um tempo de reação de 5 min, verifica-se apenas um aumento na intensidade dos picos.

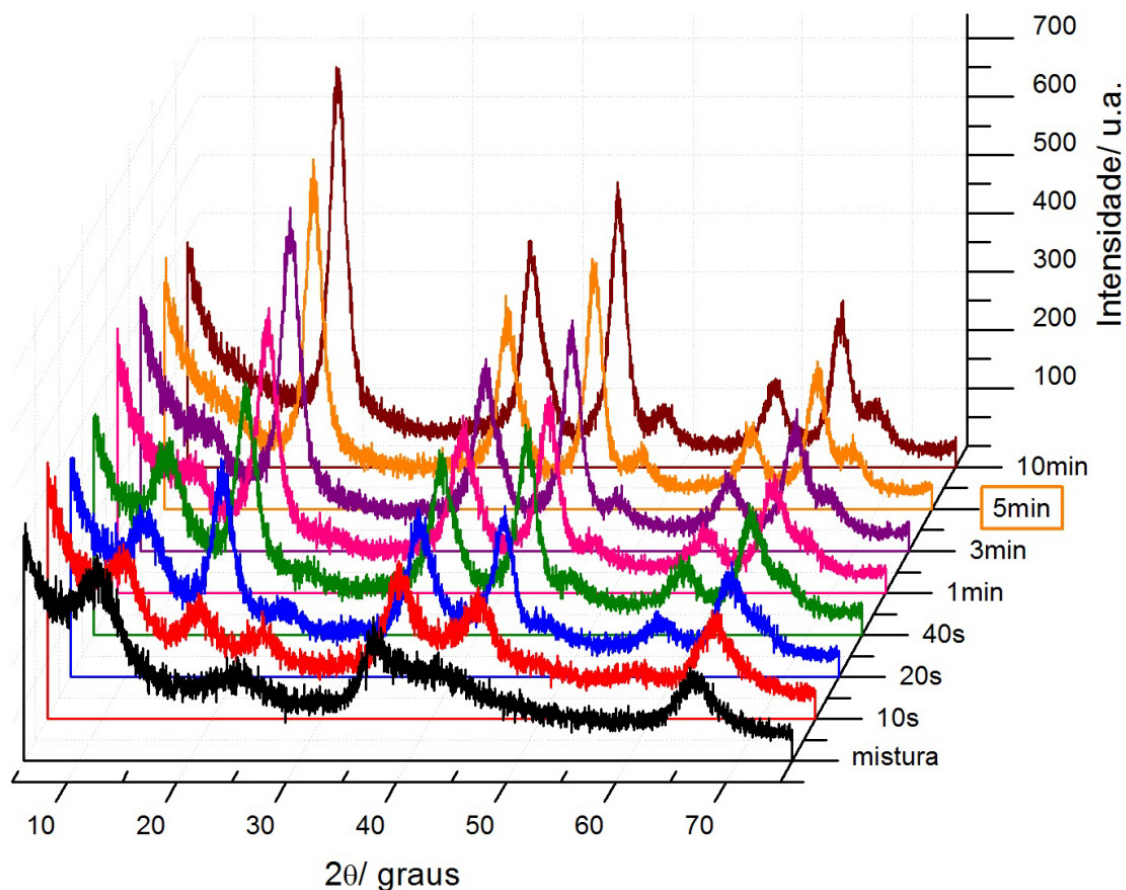


FIGURA 4.5 - Difratoogramas de raios X do material precipitado a partir da mistura reacional (2,00 mmol de KMnO_4 em 24,0 mL de LiOH 0,100 mol L^{-1} acrescidos de 2,00 mmol de acetona) deixada em repouso e materiais sintetizados pela rota hidrotermal assistida por micro-ondas a 140 °C e em diferentes tempos, utilizando-se as razões Li/Mn de 1,2 e acetona/Mn de 1,0 e 80% do volume total do reator.

A partir dos difratogramas da Figura 4.5, os tamanhos de cristalito foram estimados pela equação de Scherrer, $D = k \lambda / \beta \cos \theta$, onde λ é comprimento de onda da radiação utilizada na obtenção do difratograma (no caso $\text{K}\alpha\text{Cu} = 0,15406$ nm); β corresponde à largura a meia altura (FWHM) obtida a partir do ajuste de uma função Lorentziana aos picos dos difratogramas e θ à posição do centro do pico. Para partículas pequenas pode-se utilizar $k = 0,9$, supondo que as partículas sejam esféricas. Como pode ser observado na Tabela 4.1, os tamanhos de cristalito variaram entre 3 nm e 5 nm, para os materiais obtidos em 20 s e 30 min de reação, respectivamente.

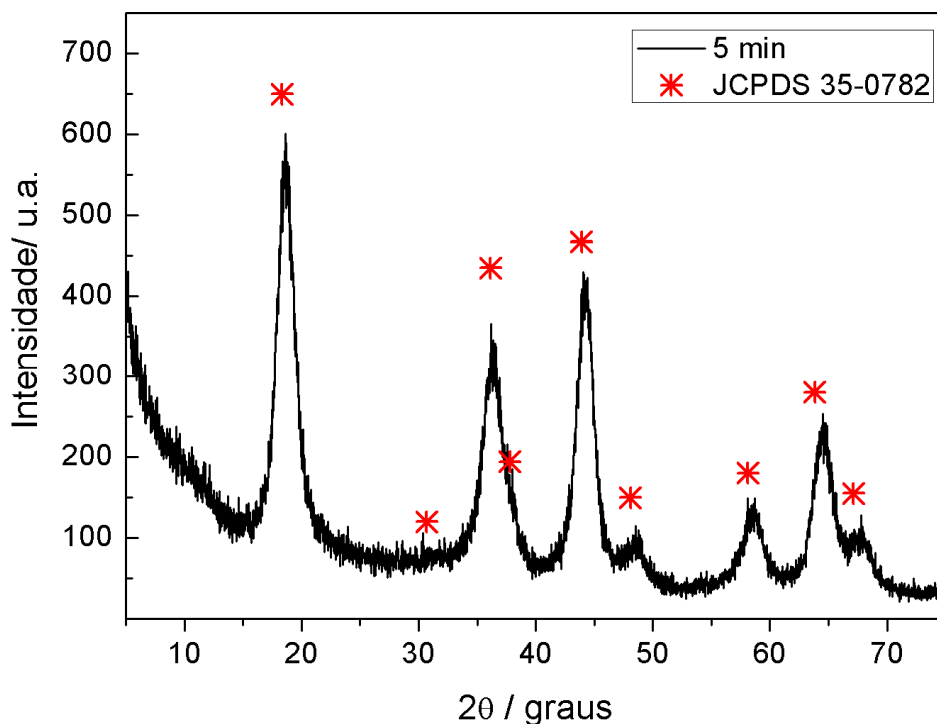


FIGURA 4.6 - Difratoograma de raios X do material obtido após 5 min de síntese hidrotermal assistida por micro-ondas a 140 °C, utilizando-se as razões Li/Mn de 1,2 e acetona/Mn de 1,0 e 80% do volume total do reator.

TABELA 4.1 - Tamanho de cristalito em função do tempo de síntese dos materiais obtidos pelo método hidrotermal assistido por micro-ondas a 140 °C, utilizando-se as razões Li/Mn de 1,2 e acetona/Mn de 1,0 e 80% do volume total do reator

tempo síntese	20 s	40 s	1 min	3 min	5 min	10 min	30 min
D (nm)	3,4	3,4	3,6	3,8	4,3	4,3	4,4

Visando-se a determinação da morfologia e do tamanho das partículas, que podem ser compostas por diversos cristalitos, uma amostra do material sintetizado no tempo de 5 min (tempo a partir do qual não foram observadas mudanças no DRX) foi submetida à análise por microscopia eletrônica de varredura (MEV). As imagens obtidas são apresentadas na Figura 4.7.

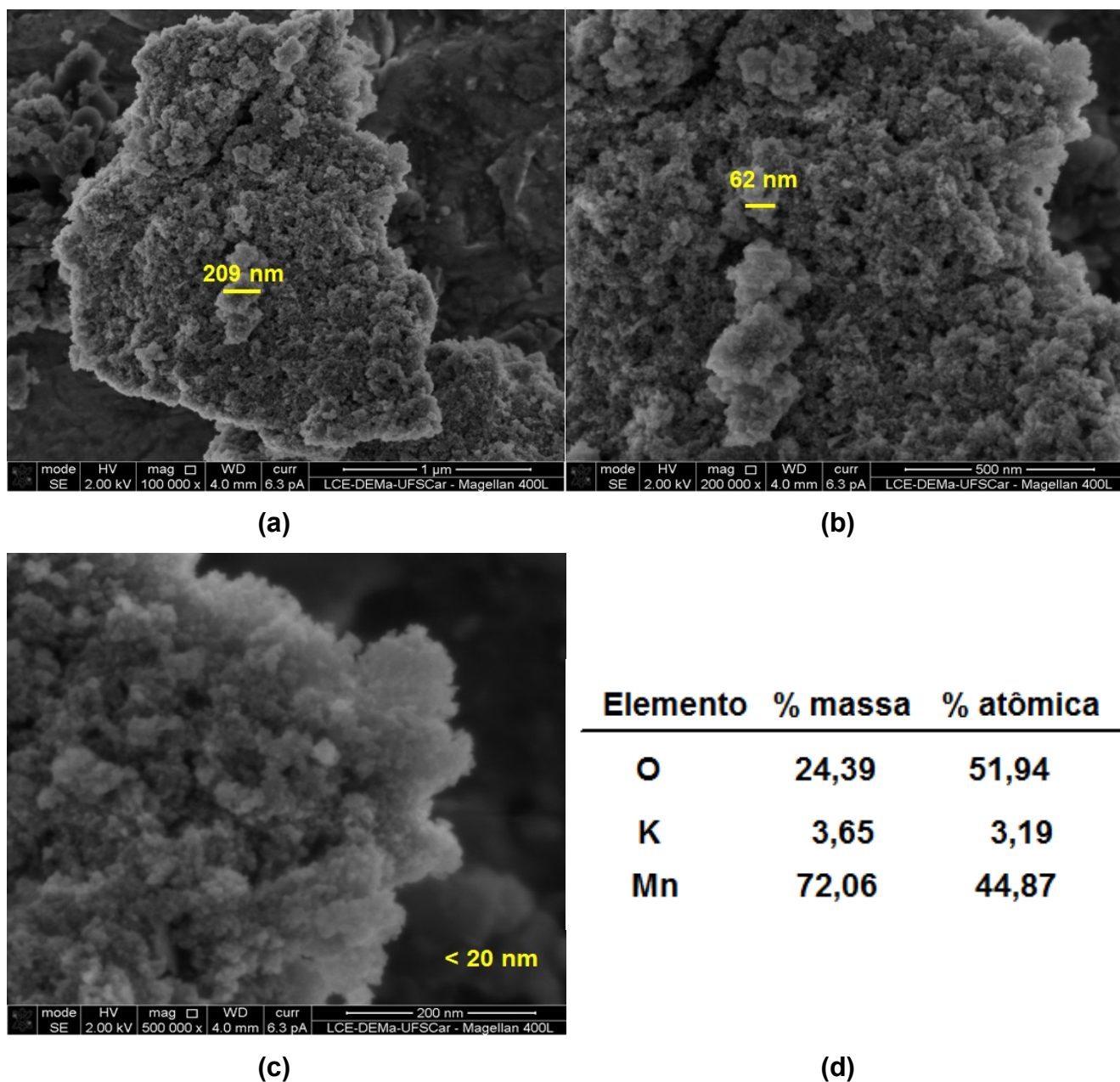


FIGURA 4.7 - Micrografias de MEV do material obtido após 5 min de síntese hidrotermal assistida por micro-ondas a 140 °C, utilizando-se as razões Li/Mn de 1,2 e acetona/Mn de 1,0 e 80% do volume total do reator em diferentes ampliações: (a) 100.000 X, (b) 200.000 X e (c) 500.000 X e; (d) espectro de EDX com as porcentagens atômicas e em massa dos elementos presentes no material.

Na Figura 4.7(a) pode-se verificar a ocorrência de partículas de até 200 nm que se unem formando aglomerados de cerca de 2 μm . Aumentando-se a ampliação, nas Figuras 4.7(b) e (c), pode-se observar que essas partículas são, na verdade, um conjunto de partículas ainda menores que vão de cerca de 20 nm até 80 nm com morfologia não muito definida (amorfa), possivelmente devido à sua rápida formação nas condições de síntese utilizadas. No espectro de EDX, apresentado na Figura 4.7(d), pode-se verificar a presença de potássio, proveniente do KMnO_4 usado como precursor na síntese do material.

Mesmo que os DRX tenham indicado a obtenção da fase desejada, o material praticamente não apresentou resposta eletroquímica característica do espinélio nos testes de voltametria cíclica realizados, mesmo para maiores tempos de síntese (30 min), como pode ser observado na Figura 4.8, o que pode estar relacionado, possivelmente, ao pequeno tamanho das partículas, devido à sua rápida formação.

4.2.1 - Etapa de Tratamento Térmico

LIU et al. (2004a) realizaram a síntese do espinélio pelo método hidrotermal convencional e observaram que o aumento do tempo de reação de 4 h para até 96 h levou ao crescimento das partículas e ao colapso das nanoestruturas obtidas inicialmente. Baseados nos resultados obtidos por análise termogravimétrica, os autores submeteram amostras do material obtido em 4 h de reação a tratamentos térmicos em três diferentes temperaturas: 300, 500 e 750 $^{\circ}\text{C}$, que correspondiam, respectivamente, aos patamares relacionados à perda de água adsorvida, decomposição de resíduos orgânicos provenientes dos precursores utilizados na síntese e perda de oxigênio, por um período de 5 h. Após os tratamentos térmicos, foi possível verificar um estreitamento dos picos de difração e, diferentemente do que fora observado com o aumento do tempo de reação, os materiais calcinados mantiveram as nanoestruturas, o que foi atribuído à condensação das partículas ao invés do seu crescimento.

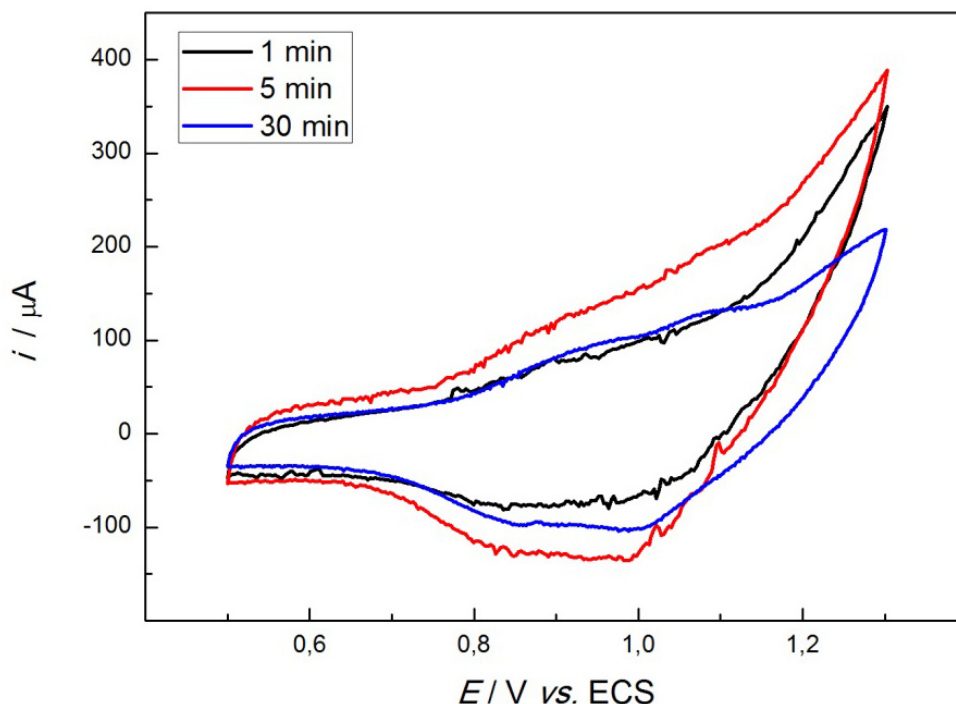


FIGURA 4.8 - Voltamogramas cíclicos obtidos a $0,5 \text{ mV s}^{-1}$ em solução de LiClO_4 1 mol L^{-1} em EC/DMC 2:1 (2º ciclo) para eletrodos preparados com o material obtido após 1, 5 e 30 min de síntese hidrotermal assistida por micro-ondas a $140 \text{ }^\circ\text{C}$, utilizando-se as razões Li/Mn de 1,2 e acetona/Mn de 1,0 e 80% do volume total do reator.

Tendo em conta os resultados obtidos por LIU et al. (2004a), ao invés de se aumentar o tempo de síntese, optou-se em submeter amostras do material obtido em 5 min de síntese hidrotermal assistida por micro-ondas a $140 \text{ }^\circ\text{C}$ (material que apresentou apenas os picos referentes à fase espinélio) a tratamentos térmicos nos mesmos valores de temperatura descritos por aqueles autores. Os difratogramas obtidos para as amostras tratadas em diferentes temperaturas são apresentados na Figura 4.9. Como se nota nesta figura, o tratamento térmico da amostra realizado a $300 \text{ }^\circ\text{C}$ não levou à alterações significativas no perfil do difratograma obtido, quando comparado ao da amostra não tratada. Maiores intensidades dos picos podem ser observadas após o tratamento térmico da amostra realizado a $500 \text{ }^\circ\text{C}$, porém também é possível observar o aparecimento de picos próximos a $2\theta = 11^\circ$ e $2\theta = 25^\circ$. Esses picos também estão presentes após o tratamento da amostra a $750 \text{ }^\circ\text{C}$ e

podem estar relacionados à presença da fase α -MnO₂ e/ou birnessita, já que sua cristalinidade também pode ter aumentado.

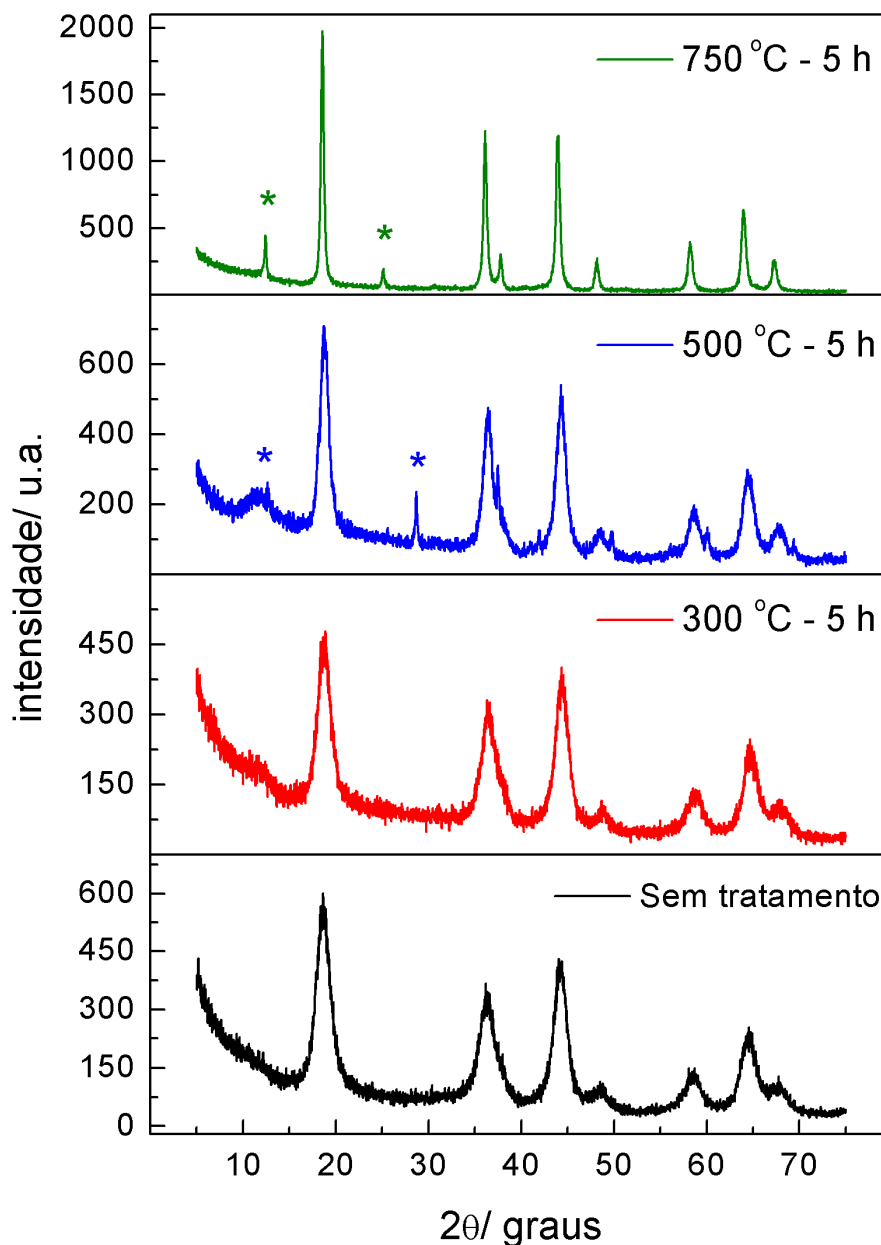


FIGURA 4.9 - Difratogramas de raios X dos materiais obtidos após 5 min de síntese hidrotermal assistida por micro-ondas a 140 °C, utilizando-se as razões Li/Mn de 1,2 e acetona/Mn de 1,0 e 80% do volume total do reator e submetidos ou não (---) a tratamentos térmicos posteriores por 5 h em forno tipo mufla em diferentes temperaturas: 300 °C (---); 500 °C (---) e 750 °C (---).

Na Figura 4.10 são apresentados voltamogramas cíclicos de eletrodos preparados com amostras dos materiais obtidos por síntese hidrotermal assistida por micro-ondas e submetidos a tratamentos térmicos posteriores em diferentes temperaturas. Pode-se observar que a amostra do material tratado termicamente a 500 °C ainda apresenta baixos valores de densidade de corrente, refletindo a inatividade associada aos processos de inserção-extração de íons lítio. Já a amostra do material tratado a 750 °C apresenta dois picos catódicos, próximos a 0,95 e 0,80 V vs. ECS, relacionados à redução dos íons Mn^{4+} para Mn^{3+} e a consequente inserção de íons Li^+ em sítios tetraédricos da estrutura do espinélio, bem como dois picos anódicos em 0,96 e 1,1 V vs. ECS relacionados à reação de oxidação do íons Mn^{3+} para Mn^{4+} e a consequente extração de íons Li^+ da estrutura do espinélio.

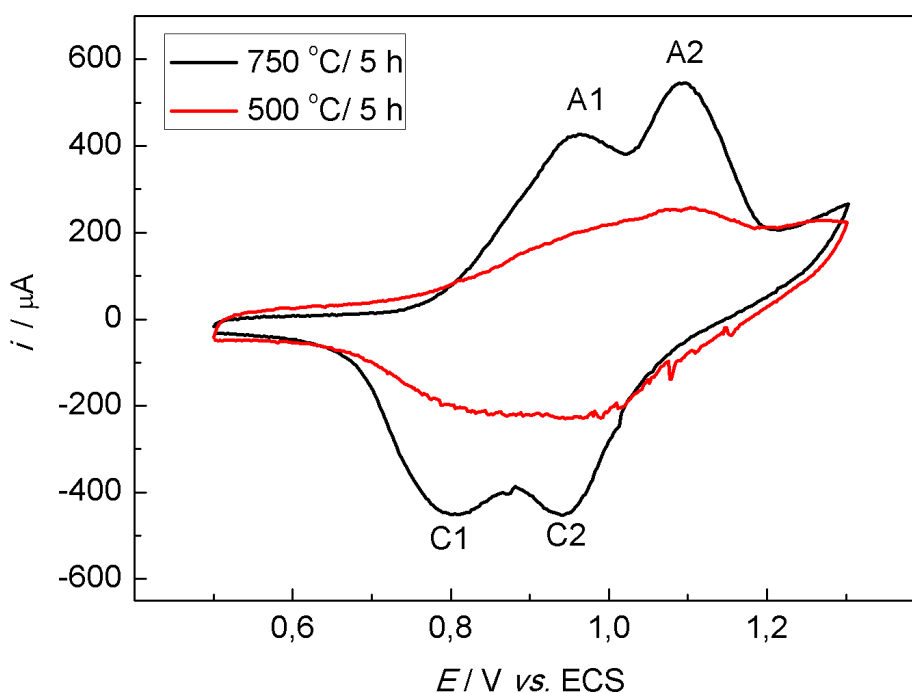


FIGURA 4.10 - Voltamogramas cíclicos obtidos a $0,5 \text{ mV s}^{-1}$ em solução de $LiClO_4$ 1 mol L^{-1} em EC/DMC 2:1 (2º ciclo), para eletrodos preparados com amostras dos materiais obtidos após 5 min de síntese hidrotermal assistida por micro-ondas a 140 °C, utilizando-se as razões Li/Mn de 1,2 e acetona/Mn de 1,0 e 80% do volume total do reator e submetidos a tratamentos térmicos posteriores por 5 h em forno tipo mufla em diferentes temperaturas: 500 °C (---) e 750 °C (---).

A ocorrência de dois picos catódicos e anódicos foi interpretada por KANOH et al. (1995) e está resumida nas equações 1.4 e 1.5.

Visando-se a redução no tempo e no gasto energético, amostras do material sintetizado em 5 min pelo método hidrotermal assistido por micro-ondas foram submetidas a tratamentos térmicos a 750 °C em forno tipo mufla por períodos de tempo menores que 5 h. Os materiais obtidos também foram caracterizados por DRX e VC e os resultados são apresentados nas Figuras 4.11 e 4.12, respectivamente.

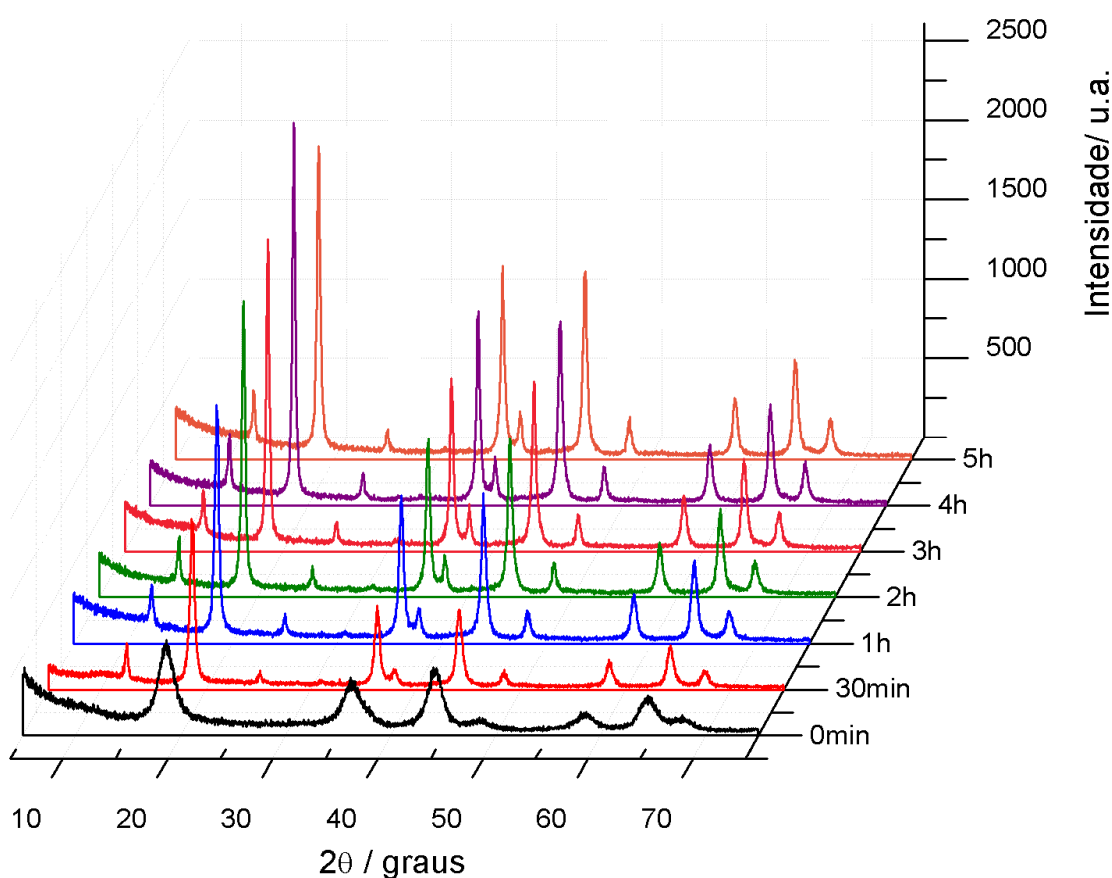


FIGURA 4.11 - Difrátogramas de raios X dos materiais obtidos após 5 min de síntese hidrotermal assistida por micro-ondas a 140 °C, utilizando-se as razões Li/Mn de 1,2 e acetona/Mn de 1,0 e 80% do volume total do reator e submetidos ou não a tratamentos térmicos em forno tipo mufla a 750 °C por diferentes períodos de tempo.

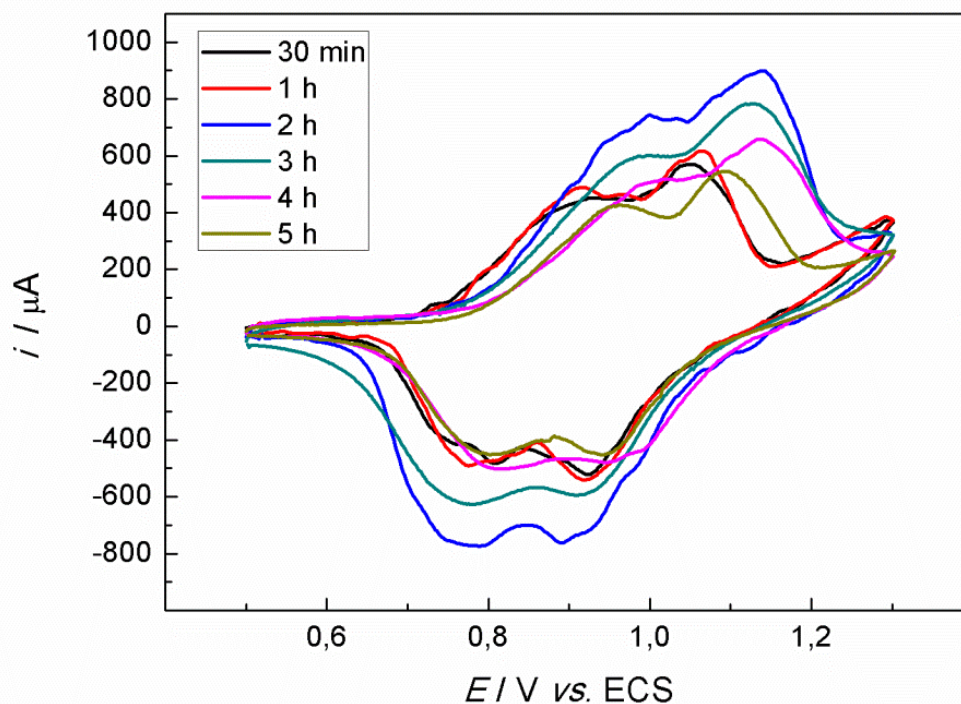


FIGURA 4.12 - Voltamogramas cíclicos, obtidos a $0,5 \text{ mV s}^{-1}$ em solução de LiClO_4 1 mol L^{-1} em EC/DMC 2:1 (2º ciclo), para eletrodos preparados com o material obtido após 5 min de síntese hidrotermal assistida por micro-ondas a $140 \text{ }^\circ\text{C}$, utilizando-se as razões Li/Mn de 1,2 e acetona/Mn de 1,0 e 80% do volume total do reator e submetidos a tratamentos térmicos a $750 \text{ }^\circ\text{C}$ em forno tipo mufla por diferentes períodos de tempo.

Após 30 min de exposição à temperatura de $750 \text{ }^\circ\text{C}$ já é possível se observar uma maior definição dos picos referentes ao espinélio (JCPDS 35-0782), além do surgimento dos picos próximos a $2\theta = 11^\circ$ e $2\theta = 25^\circ$. Com o aumento no tempo de sinterização, verifica-se um afinamento e aumento de intensidade desses picos. Pela equação de Scherrer, pôde-se estimar o tamanho de cristalito de tais amostras, que passou de 4,3 nm para amostra do material sem tratamento térmico, para 16 nm após 30 min, chegando a um máximo de 25 nm. Estes são ainda menores que aqueles obtidos por LIDDLE et al. (2010), após 5 h de tratamento hidrotermal convencional a $180 \text{ }^\circ\text{C}$ (38 nm), possivelmente devido à rápida formação dos cristalitos.

Com relação à caracterização eletroquímica (Figura 4.12), todas as amostras do material submetido ao tratamento térmico a 750 °C, mesmo por curtos períodos de tempo, apresentaram os dois picos anódicos e catódicos característicos do espinélio.

Na tentativa de reduzir o tempo de tratamento e o gasto energético, amostras do material sintetizado em 5 min pelo método hidrotermal assistido por micro-ondas foram também submetidas a tratamentos térmicos em forno de micro-ondas convencional (doméstico). Este tipo de tratamento já foi utilizado anteriormente por MOURA et al. (2012), para obter as fases α e β -CoMoO₄ pela síntese hidrotermal assistida por micro-ondas seguida de tratamento térmico realizado a 600 °C por 10 min em forno micro-ondas convencional. A Figura 4.13 ilustra os difratogramas de raios X obtidos para os materiais obtidos após 5 min de síntese hidrotermal assistida por micro-ondas a 140 °C e submetidos a tratamentos térmicos em forno de micro-ondas convencional por diferentes períodos de tempo (1- 4 min). Picos mais bem definidos e com maiores intensidades foram obtidos para tempos de tratamento térmico maiores que 3 min. Diferente do observado com a utilização do forno tipo mufla, todos os picos puderam ser indexados à ficha cristalográfica JCPDS 35-0782, referente ao LiMn₂O₄ na fase espinélio.

O mesmo forno de micro-ondas convencional empregado neste trabalho também já havia sido utilizado anteriormente em um trabalho desenvolvido por SILVA (2010), no qual foram estimados, com o auxílio de um termopar, os valores de temperatura atingidos no interior de um reator montado dentro do forno em diferentes tempos de aquecimento. Os resultados, reproduzidos na Figura 4.14, mostram que com 2 min de aquecimento atinge-se uma temperatura próxima a 550 °C, que chega a cerca de 700 °C após 3 min de aquecimento e atinge 800 °C após 4 min.

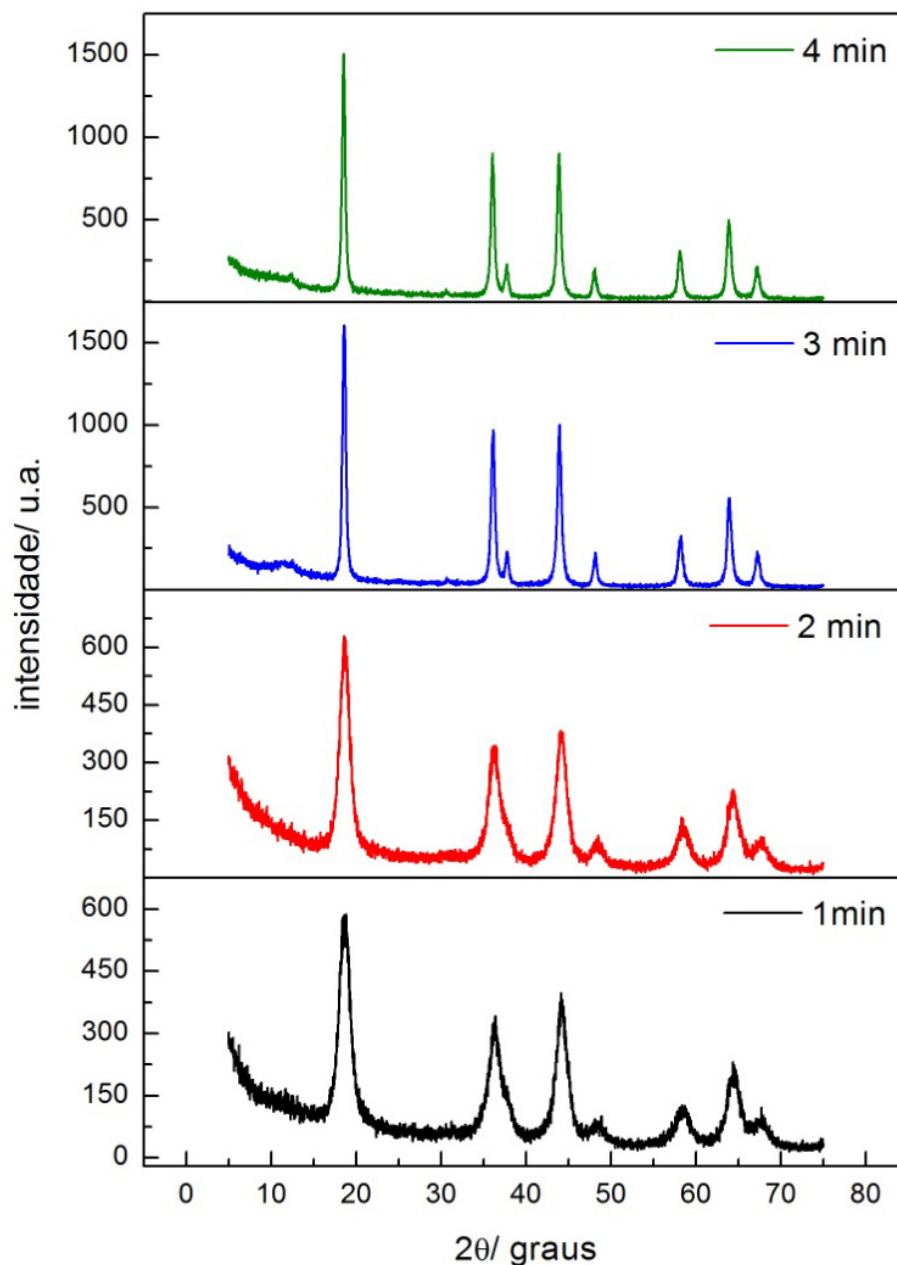


FIGURA 4.13 - Difratoqramas de raios X dos materiais obtidos após 5 min de síntese hidrotermal assistida por micro-ondas a 140°C , utilizando-se as razões Li/Mn de 1,2 e acetona/Mn de 1,0 e 80% do volume total do reator e submetidos a tratamentos térmicos em forno de micro-ondas convencional por diferentes períodos de tempo.

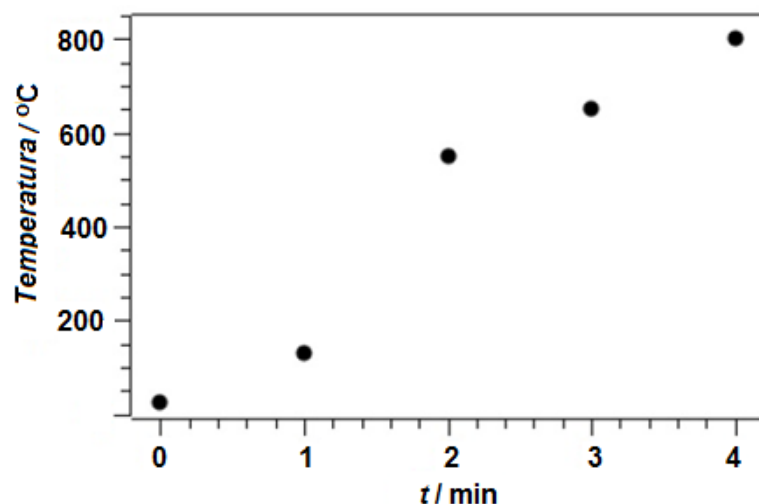


FIGURA 4.14 - Estimativa da temperatura atingida no reator montado no interior do forno de micro-ondas convencional a diferentes tempos de aquecimento (SILVA, 2010).

Os voltamogramas cíclicos obtidos para eletrodos preparados com o material obtido após 5 min de síntese hidrotermal assistida por micro-ondas a 140 °C e submetidos a tratamentos térmicos em forno de micro-ondas convencional por diferentes períodos de tempo estão apresentados na Figura 4.15. Pode-se observar, com clareza, a presença de dois picos anódicos e dois picos catódicos (característicos do espinélio) para as amostras do material tratadas por 3 e 4 min, enquanto que a amostra submetida ao tratamento térmico por 2 min apresenta-se inativa aos processos de inserção e extração de íons lítio. Estes resultados e aqueles já apresentados anteriormente (Figura 4.10) indicam que materiais empregados na confecção de eletrodos positivos de baterias de íons lítio exigem um tratamento térmico em temperaturas superiores a 700 °C. Resultados obtidos por termogravimetria (Figura 4.23) indicam que este material é estável até uma temperatura próxima a 800 °C.

A partir dos difratogramas da Figura 4.13 e da equação de Scherrer, foram estimados os valores de tamanho de cristalito de amostras do material obtido após 5 min de síntese hidrotermal assistida por micro-ondas a 140 °C e tratado termicamente em forno de micro-ondas convencional por 3 e 4 min, resultando em 18 e 20 nm, respectivamente. Estes valores continuam sendo menores que o do espinélio obtido tanto pela síntese hidrotermal por LIDDLE et al. (2010) quanto pelo

método convencional de síntese no estado sólido por AMARAL (2005), onde foram obtidas partículas com cerca de 40 nm após 72 h de síntese.

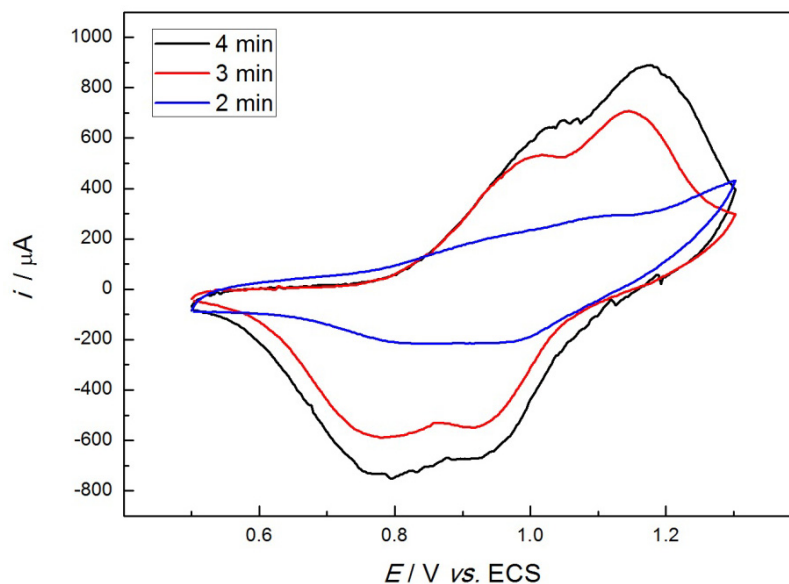


FIGURA 4.15 - Voltamogramas cíclicos obtidos a $0,5 \text{ mV s}^{-1}$ em solução de LiClO_4 1 mol L^{-1} em EC/DMC 2:1 (2º ciclo) para eletrodos preparados com o material obtido após 5 min de síntese hidrotermal assistida por micro-ondas a $140 \text{ }^\circ\text{C}$, utilizando-se as razões Li/Mn de 1,2 e acetona/Mn de 1,0 e 80% do volume total do reator e submetidos a tratamentos térmicos em forno de micro-ondas convencional por diferentes períodos de tempo.

Na Figura 4.16 são apresentadas as imagens obtidas por MEV de amostras do material obtido após 5 min de síntese hidrotermal assistida por micro-ondas a $140 \text{ }^\circ\text{C}$ e submetidas a diferentes tratamentos térmicos. Nas imagens (a) e (c), referentes às amostras do material tratado por 3 h a $750 \text{ }^\circ\text{C}$ em forno tipo mufla, pode-se verificar a presença de partículas com diferentes tamanhos e morfologias: esferas e octaédros que vão de cerca de 40 a 120 nm e se unem em aglomerados que atingem de 200 nm até alguns micrometros, além de partículas maiores na forma de plaquetas de no mínimo 400 nm. Já em (b) e (d), que trazem as imagens das amostras do material tratado por 3 min em micro-ondas convencional, verificam-se uma menor ocorrência de partículas esféricas e o aumento no número de partículas angulares e octaédricas, que vão de 40 a 400 nm e também se unem em

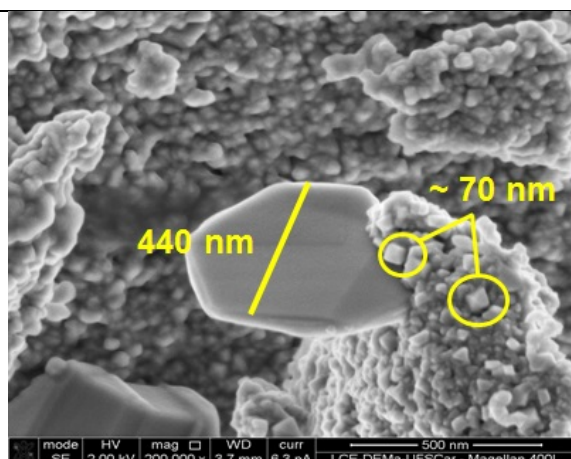
aglomerados de 1,2 μm para mais. Em ambos os casos, os resultados das análises por EDX, revela a presença de potássio, o que pode levar a uma baixa atividade eletroquímica associada a estes materiais.

Em comparação com outros trabalhos descritos na literatura, não se verifica um padrão de morfologia e tamanho de partículas para o espinélio, que depende de parâmetros tais como: método de síntese, precursores, tempo e temperatura. AMARAL et al. (2010) obtiveram partículas cúbicas de cerca de 400 nm através da síntese convencional no estado sólido a 700 °C por 72 h seguida por 30 min de moagem em moinho de bolas. Partindo dos mesmos precursores, porém pela síntese no estado sólido assistida por micro-ondas convencional, SILVA (2010) obteve, após 3 e 4 min, aglomerados próximos a 20 μm , compostos por partículas globulares e pequenos prismas geométricos na faixa de 1 μm . Já pelo método hidrotermal, CUI et al. (2012), partindo de MnO_2 obtiveram, a 180 °C por 96 h, o espinélio com morfologia octaédrica com partículas de cerca de 1 μm , enquanto WANG et al. (2012) obtiveram, após 20 h de síntese hidrotermal convencional, espinélio com partículas majoritariamente esféricas, podendo-se observar algumas partículas octaédricas, ambas na faixa de 1 μm . A partir destas informações, pode-se inferir que um maior tempo de síntese é necessário para a obtenção de partículas octaédricas com melhores características eletroquímicas.

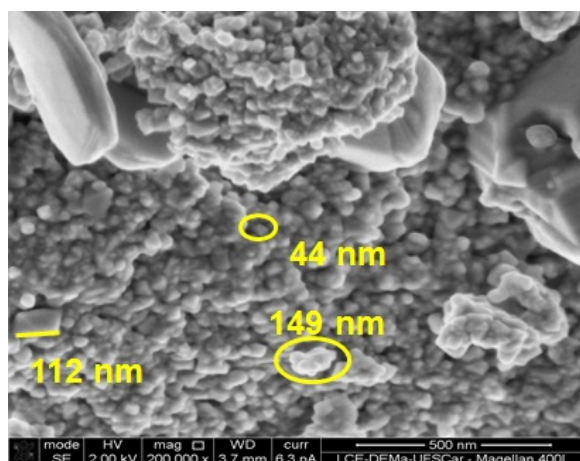
Já LIDDLE et al. (2010) obtiveram um material constituído por uma mistura de partículas cúbicas, octaédricas e trigonal prismáticas, que variavam de cerca de 15 - 40 nm até cerca de 100 - 300 nm, ao partirem de permanganato de potássio, em uma síntese hidrotermal convencional a 180 °C por 5 h, usando acetona como agente redutor. No único trabalho que utiliza a síntese hidrotermal assistida por micro-ondas, RAGUPATHY et al. (2010), partindo de MnO_2 e LiOH , obtiveram partículas esféricas de 150 – 300 nm, após 1 h de síntese a 140 °C.

Como as análises por EDX revelaram a presença de potássio na estrutura do material obtido após 5 min de síntese hidrotermal assistida por micro-ondas a 140 °C e submetido a diferentes tratamentos térmicos em forno de micro-onda e esta técnica é imprópria para a análise de elementos leves como o lítio, optou-se, então, por realizar análises química por ICP-AES, através das quais foi possível a quantificação dos íons presentes nos materiais.

Mufla – 750 °C 3 h



(a)

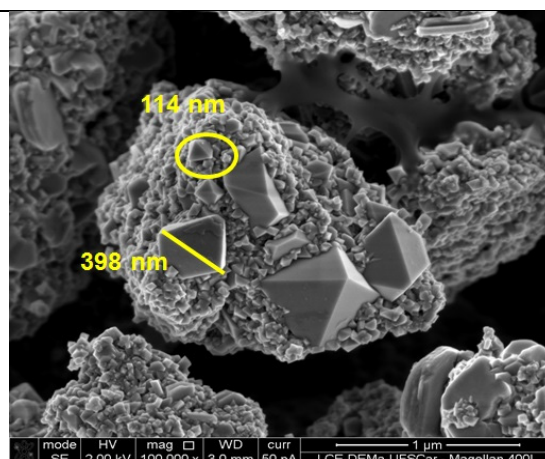


(c)

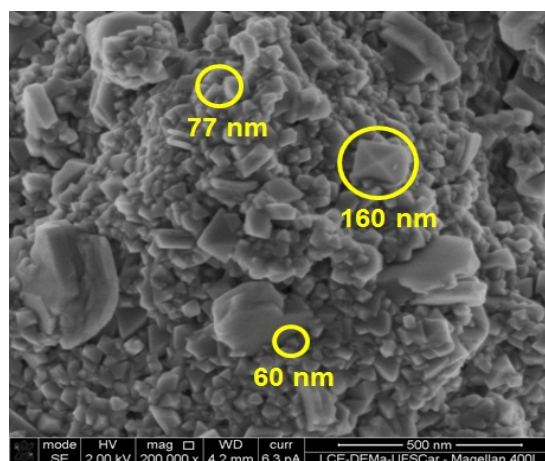
Elemento	% massa	% atômica
O	18,91	44,06
K	3,40	3,24
Mn	77,69	52,70

(e)

Micro-ondas- 3 min



(b)



(d)

Elemento	% massa	% atômica
O	21,07	47,43
K	3,12	2,88
Mn	75,81	49,70

(f)

FIGURA 4.16 - Micrografias de MEV de amostras do material obtido após 5 min de síntese hidrotérmal assistida por micro-ondas a 140 °C, utilizando-se as razões Li/Mn de 1,2 e acetona/Mn de 1,0 e 80% do volume total do reator e submetidas a diferentes tratamentos térmicos (a – d); as respectivas porcentagens atômicas e em massa obtidas por EDX estão mostradas em (e) e (f).

Como pode ser observado na Tabela 4.2, além da confirmação da presença indesejável dos íons potássio, pôde-se verificar que a razão Li/Mn no material obtido, seguindo-se os parâmetros experimentais utilizados por LIDDLE et al. (2010), diferiu bastante do valor encontrado por estes autores (0,52), tendo sido obtido um valor igual a 0,61, bastante superior ao esperado pela estequiometria do espinélio (0,5). A fim de melhorar este resultado, alguns ajustes experimentais foram feitos na metodologia de síntese do espinélio, a saber: (i) diminuição da razão nominal inicial Li/Mn de 1,2 para 1,15; 1,10 e 1,05 e; (ii) aumento da razão nominal acetona/Mn de 1,0 para 1,1. Os resultados das análises feitas por ICP-AES dos materiais obtidos com os ajustes citados também são apresentados na Tabela 4.2, na qual se observa a obtenção de um material com razão Li/Mn bem mais próximo do valor esperado para um dos ajustes realizados na metodologia de síntese.

TABELA 4.2 - Resultados das análises feitas por ICP-AES em amostras do material obtido após 5 min de síntese hidrotermal assistida por micro-ondas a 140 °C, utilizando-se 80% do volume total do reator e diferentes valores das razões Li/Mn e acetona/Mn

Razão		Mn (10 ⁻⁵ mol)	Li (10 ⁻⁵ mol)	K (10 ⁻⁶ mol)	Li/Mn exp.
Li/Mn	acetona/Mn				
1,20	1,0	7,4	4,5	5,8	0,61
1,20	1,1	4,8	2,5	11	0,53
1,15	1,0	4,6	3,1	9,4	0,68
1,15	1,1	4,6	2,7	11	0,59
1,10	1,0	5,8	2,7	9,2	0,46
1,10	1,1	6,9	3,3	7,5	0,47
1,05	1,0	4,0	2,9	8,5	0,72
1,05	1,1	4,5	2,7	10	0,61

Como a acetona é utilizada na síntese como agente redutor, auxiliando a redução do estado de oxidação do Mn de +7 (no permanganato de potássio) para +3,5 (no espinélio), era de se esperar que um aumento na quantidade de acetona levasse a uma maior redução no estado de oxidação do Mn no material obtido, com

consequente aumento na quantidade de cátions (Li^+ e K^+) inseridos na sua estrutura para manutenção da sua eletroneutralidade. Ou seja, esperava-se um aumento na razão $(\text{Li}+\text{K})/\text{Mn}$ no material obtido quando se utilizou na sua síntese uma razão acetona/Mn de 1,1 (LIDDLE et al., 2010) ao invés do que vinha sendo utilizado anteriormente Li/Mn de 1,0), o que não foi observado na maioria dos casos, como se pode verificar na Tabela 4.2, comparando-se materiais sintetizados com diferentes valores da razão acetona/Mn e iguais valores da razão Li/Mn .

O material que apresentou razão experimental Li/Mn mais próxima ao esperado foi aquele obtido, partindo-se das razões nominais Li/Mn de 1,2 e acetona/Mn de 1,1 (Li/Mn de 0,53). Como também pode ser notado na Tabela 4.2, as análises elementares ainda confirmaram a presença de íons potássio em todos os materiais, corroborando os resultados das análises feitas anteriormente por EDX. Em função disto, decidiu-se incluir na metodologia de síntese do espinélio uma etapa adicional denominada de etapa de troca iônica.

4.2.2 - Etapa de Troca Iônica

Nesta etapa, descrita em detalhes na seção anterior, o material já sintetizado foi tratado novamente no reator de micro-ondas, agora em solução de LiOH 0,100 mol L^{-1} , mantida a 140 °C sob agitação magnética por diferentes tempos (5 – 40 min). Após filtragem e secagem, os materiais obtidos também foram analisados por difratometria de raios X e ICP-AES, tendo sido encontrado os resultados apresentados na Figura 4.17 e Tabela 4.3, respectivamente.

Nos difratogramas de raios X da Figura 4.17, pode-se observar claramente que os picos próximos a 2θ igual a 11° e 25°, referentes a estrutura birnessita com íons K^+ intercalados entre as lamelas, desaparecem após um tempo de 10 min de etapa de troca iônica, o que está de acordo com os resultados da análise elementar apresentados na Tabela 4.3. Durante esta etapa, a troca de íons potássio por íons lítio aumenta com o aumento do tempo de tratamento e, após 10 min, o material obtido apresenta uma diminuição de cerca de 70% na quantidade de íons K^+ inserido em sua estrutura, além de uma razão Li/Mn de 0,52, próxima ao valor esperado para o espinélio.

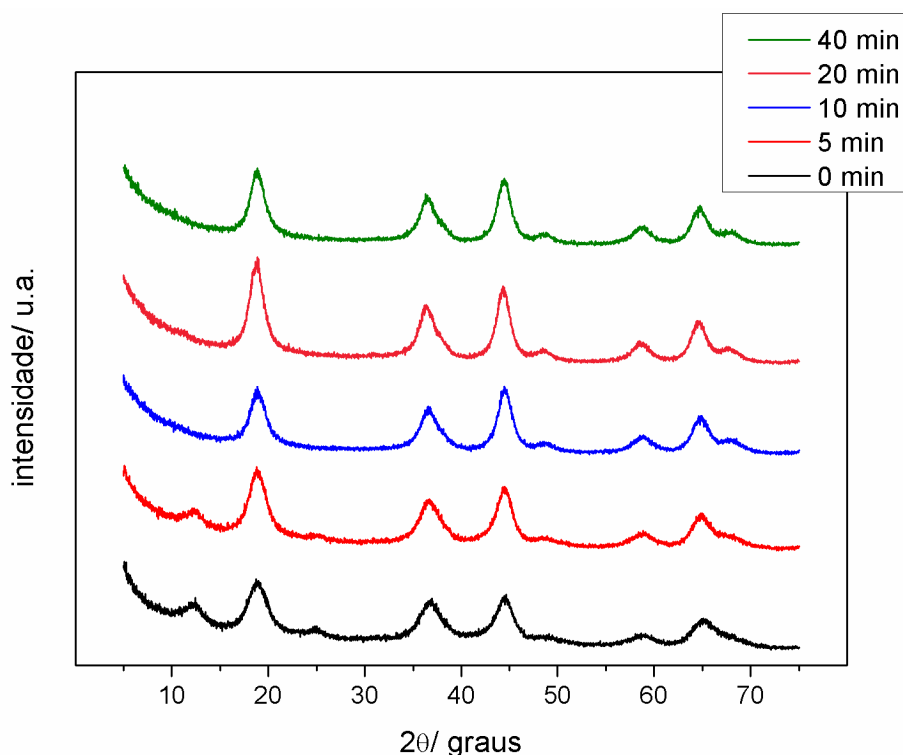


FIGURA 4.17 - Difractogramas de raios X dos materiais obtidos após 5 min de síntese hidrotermal assistida por micro-ondas a 140 °C, utilizando-se as razões Li/Mn de 1,2 e acetona/Mn de 1,1 e 80% do volume total do reator, seguido da etapa de troca iônica em solução de LiOH 0,100 mol L⁻¹, mantida a 140 °C sob agitação magnética por diferentes períodos de tempos.

TABELA 4.3 - Resultados das análises feitas por ICP-AES para os materiais obtidos após 5 min de síntese hidrotermal assistida por micro-ondas a 140 °C, utilizando-se as razões Li/Mn de 1,2 e acetona/Mn de 1,1 e 80% do volume total do reator, seguido da etapa de troca iônica em solução de LiOH 0,100 mol L⁻¹, mantida a 140 °C sob agitação magnética por diferentes períodos de tempo

Troca iônica (min)	Mn (10 ⁻⁵ mol)	Li (10 ⁻⁵ mol)	K (10 ⁻⁶ mol)	Li/ Mn exp.
0	4,8	2,5	11	0,53
5	6,3	3,8	4,0	0,61
10	9,0	4,7	3,4	0,52
20	8,5	4,6	2,5	0,55
40	8,4	4,7	2,7	0,56

O tamanho de cristalito do material obtido após 10 min da etapa de troca iônica, calculado pela equação de Scherrer, foi igual a 3,8 nm, valor um pouco menor que o do material não submetido a esta etapa de troca iônica, que apresenta tamanho de cristalito igual a 4,3 nm. Esta diferença provavelmente esteja diretamente relacionada à substituição de parte dos íons K^+ , com raio iônico igual a 1,33 Å, por íons Li^+ , com raio iônico igual a 0,60 Å.

A diminuição da quantidade de íons K^+ no material obtido após 10 min da etapa de troca iônica também foi comprovada por mapeamento de elementos obtido por EDX a partir de microscopias de MEV, apresentadas na Figura 4.18. Porém, quando os materiais obtidos por síntese hidrotermal assistida por micro-ondas em 5 min e submetidos à etapa de troca iônica em solução de $LiOH$ $0,100 \text{ mol L}^{-1}$ por 10 min (denominados, a partir daqui, por MWH 5 min + TI 10 min) foram caracterizados por voltametria cíclica, não apresentaram, como mostrado na Figura 4.19, a resposta eletroquímica característica do espinélio, que deveria trazer dois picos de redução e oxidação do manganês, relacionados aos processos de inserção e extração de íons lítio. O que está possivelmente relacionado, mais uma vez, aos pequenos tamanhos de partícula obtidos e/ou à presença de moléculas de água. O material MWH 5 min + TI 10 min foi submetido ao tratamento térmico em micro-ondas convencional por 3 e 4 min e, em seguida, caracterizado por difratometria de raios X e voltametria cíclica, obtendo-se os resultados apresentados nas Figuras 4.20 e 4.21, respectivamente.

4.2.3 - Tratamento Térmico após Troca Iônica

Todos os picos observados nos DRX da Figura 4.20 puderam ser indexados à ficha JCPDS 35-0782, referente ao $LiMn_2O_4$ na fase espinélio. Além disso, verifica-se um nítido aumento na definição e intensidade dos picos após o material ter sido submetido ao tratamento térmico em micro-ondas convencional. Os tamanhos de cristalito foram calculados mais uma vez pela equação de Scherrer e são apresentados na Tabela 4.4, que também traz uma comparação com amostras não submetidas à etapa de troca iônica.

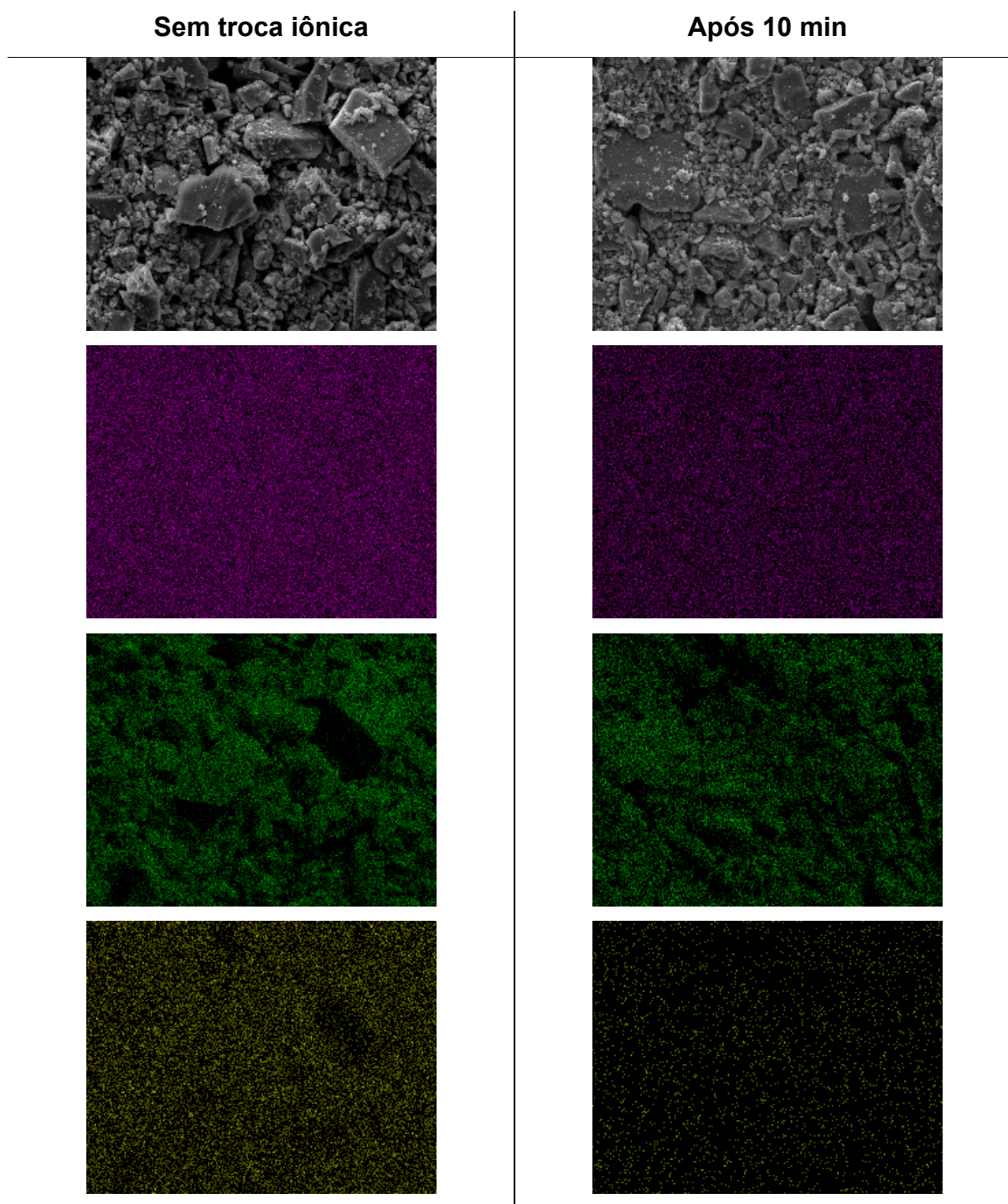


FIGURA 4.18 - Micrografias de MEV e mapeamentos de elementos por EDX de amostras do material obtido após 5 min de síntese hidrotérmal assistida por micro-ondas a 140 °C, utilizando-se as razões Li/Mn de 1,2 e acetona/Mn de 1,1 e 80% do volume total do reator, seguido ou não da etapa de troca iônica em solução de LiOH 0,100 mol L⁻¹, mantida a 140 °C sob agitação magnética por 10 min: (---) manganês, (---) oxigênio e (---) potássio.

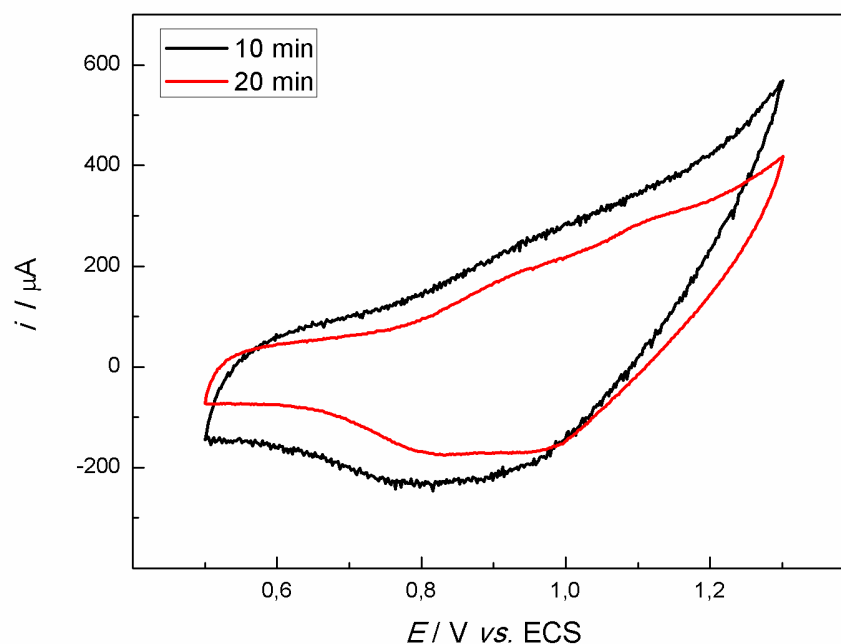


FIGURA 4.19 - Voltamogramas cíclicos obtidos a $0,5 \text{ mV s}^{-1}$ em solução de LiClO_4 1 mol L^{-1} em EC/DMC 2:1 (2º ciclo), para eletrodos preparados com o material obtido após 5 min de síntese hidrotermal assistida por micro-ondas a $140 \text{ }^\circ\text{C}$, utilizando-se as razões Li/Mn de 1,2 e acetona/Mn de 1,1 e 80% do volume total do reator, seguido da etapa de troca iônica em solução de LiOH $0,100 \text{ mol L}^{-1}$, mantida a $140 \text{ }^\circ\text{C}$ sob agitação magnética por diferentes períodos de tempo.

Pode-se observar que o tamanho de cristalito, que era próximo a $3,8 \text{ nm}$ para a amostra submetida à troca iônica e sem tratamento térmico, passou para $9,4$ e 14 nm , respectivamente, para as amostras tratadas por 3 e 4 min em micro-ondas convencional. Comparando-se com os resultados obtidos para as amostras sem a etapa de troca iônica, observa-se, novamente uma diminuição deste parâmetro, confirmando a troca de íons K^+ por íons Li^+ , de menor raio iônico.

Nos voltamogramas da Figura 4.21 verifica-se uma maior definição dos picos referentes aos processos de redução e oxidação do manganês, característicos do espinélio, após 4 min de tratamento térmico em micro-ondas convencional do material MWH 5 min + TI 10 min. Cabe ressaltar que não se pode fazer uma comparação em relação aos valores de corrente, pois foram utilizados eletrodos com material compósito poroso e com diferentes áreas geométricas expostas ao eletrólito.

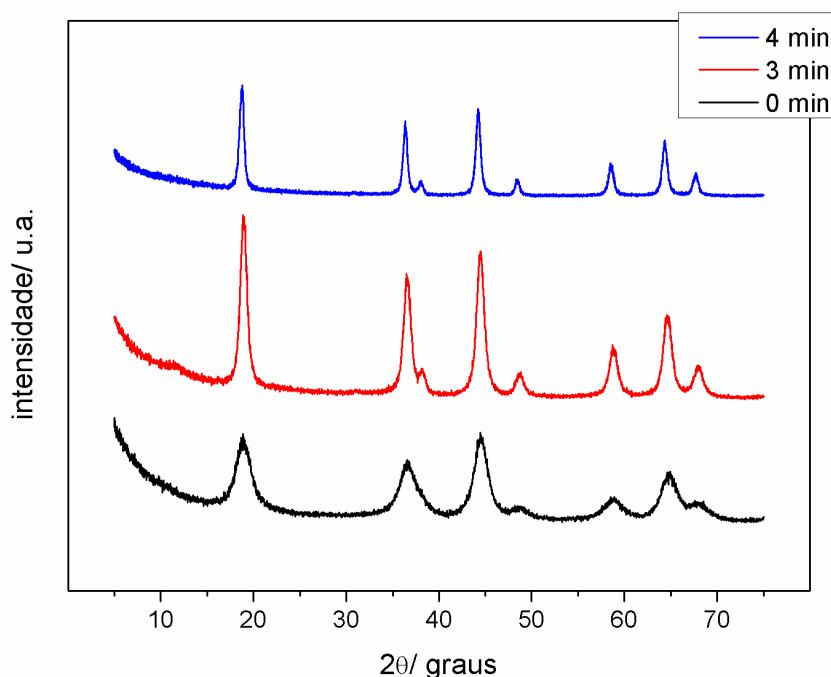


FIGURA 4.20 - Difratoogramas de raios X dos materiais obtidos após 5 min de síntese hidrotermal assistida por micro-ondas a 140 °C, utilizando-se as razões Li/Mn de 1,2 e acetona/Mn de 1,1 e 80% do volume total do reator, seguido da etapa de troca iônica em solução de LiOH 0,100 mol L⁻¹, mantida a 140 °C sob agitação magnética por 10 min e submetidos ou não à tratamentos térmicos em micro-ondas convencional por 3 e 4 min.

Já na Figura 4.22, que traz os voltamogramas referentes aos dez primeiros ciclos do eletrodo preparado com o material MWH 5 min + TI 10 min submetido ao tratamento térmico em micro-ondas convencional por 4 min, verifica-se uma estabilidade satisfatória do material com a manutenção dos picos de redução e oxidação ao longo da ciclagem. A diferença observada entre o primeiro ciclo e os consecutivos está relacionada a uma acomodação estrutural sofrida pelo material nos ciclos iniciais devido aos processos de inserção e extração de íons Li⁺. Este comportamento também foi observado anteriormente por (AMARAL, 2001) para eletrodos de espinelios obtidos pelo método convencional de reação em estado sólido.

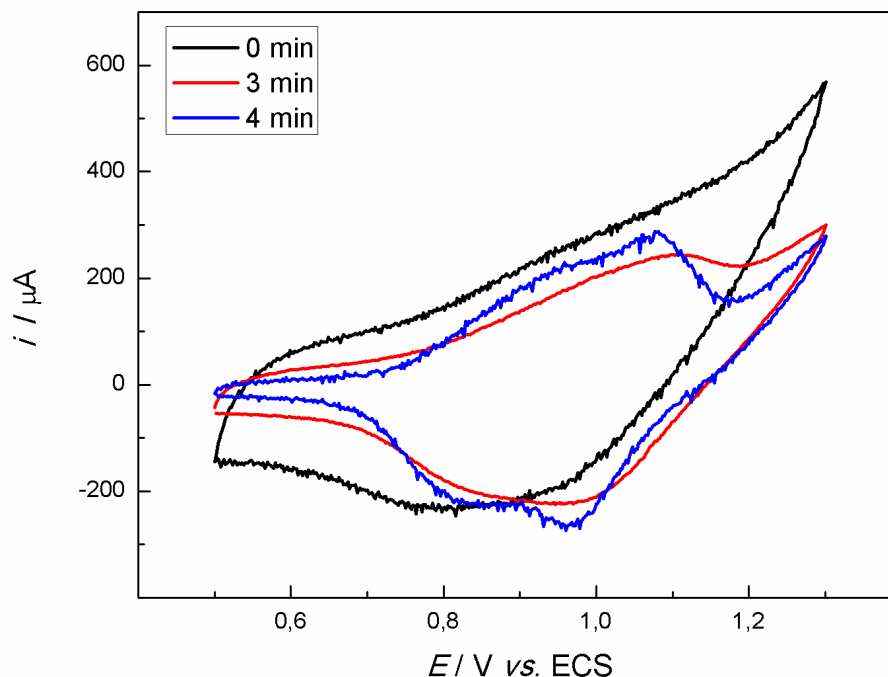


FIGURA 4.21 - Voltamogramas cíclicos obtidos a $0,5 \text{ mV s}^{-1}$ em solução de LiClO_4 1 mol L^{-1} em EC/DMC 2:1 (2º ciclo) para eletrodos preparados com os materiais obtidos após 5 min de síntese hidrotermal assistida por micro-ondas a $140 \text{ }^\circ\text{C}$, utilizando-se as razões Li/Mn de 1,2 e acetona/Mn de 1,1 e 80% do volume total do reator, seguido da etapa de troca iônica em solução de LiOH $0,100 \text{ mol L}^{-1}$, mantida a $140 \text{ }^\circ\text{C}$ sob agitação magnética por 10 min e submetidos ou não à tratamentos térmicos em micro-ondas convencional por 3 e 4 min.

TABELA 4.4 - Variação do tamanho de cristalito em função do tempo de tratamento térmico em micro-ondas convencional para materiais obtidos após 5 min de síntese hidrotermal assistida por micro-ondas a $140 \text{ }^\circ\text{C}$, utilizando-se as razões Li/Mn de 1,2 e acetona/Mn de 1,1 e 80% do volume total do reator e submetidos ou não à etapa de troca iônica em solução de LiOH $0,100 \text{ mol L}^{-1}$, mantida a $140 \text{ }^\circ\text{C}$ sob agitação magnética por 10 min

Tempo de tratamento térmico (min)		0	3	4
<i>D</i> (nm)	Com troca iônica	3,8	9,4	14
	Sem troca iônica	4,3	18	20

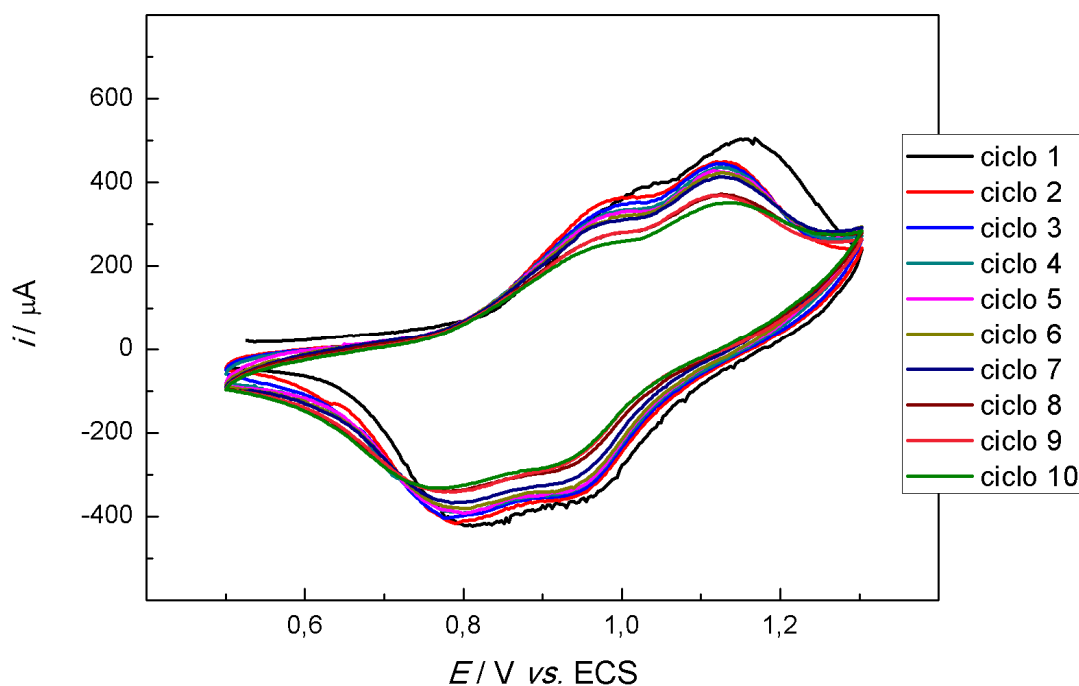


FIGURA 4.22 - Voltamogramas cíclicos obtidos a $0,5 \text{ mV s}^{-1}$ em solução de LiClO_4 1 mol L^{-1} em EC/DMC 2:1 para um eletrodo preparado com o material obtido após 5 min de síntese hidrotérmal assistida por micro-ondas a $140 \text{ }^\circ\text{C}$, utilizando-se as razões Li/Mn de 1,2 e acetona/Mn de 1,1 e 80% do volume total do reator, seguido da etapa de troca iônica em solução de LiOH $0,100 \text{ mol L}^{-1}$, mantida a $140 \text{ }^\circ\text{C}$ sob agitação magnética por 10 min e submetido à tratamento térmico em micro-ondas convencional por 4 min.

Na Figura 4.23 são apresentadas a curva termogravimétrica (TG) e a sua derivada em função do tempo (DTG) obtidas para o material MWH 5 min + TI 10 min. Da primeira (em vermelho), pode-se retirar, por extrapolação, a temperatura de *onset*, que é a temperatura na qual tem início a perda de massa. Na segunda (em azul), os pontos de inflexão da primeira derivada em relação ao tempo indicam as temperaturas nas quais ocorrem as maiores taxas de perdas de massa.

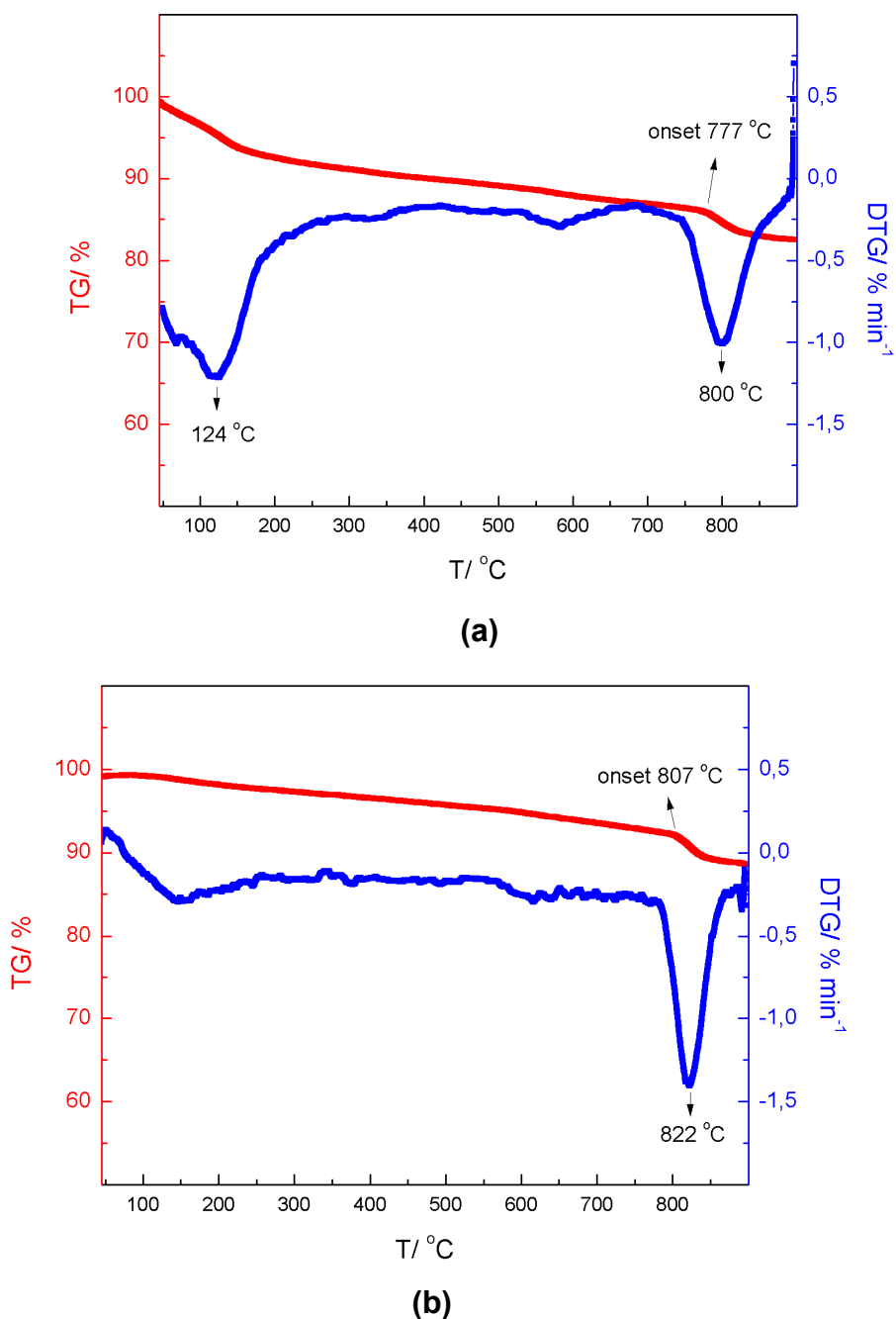


FIGURA 4.23 - Curvas de TG e DTG para os materiais obtidos após 5 min de síntese hidrotermal assistida por micro-ondas a 140 °C, utilizando-se as razões Li/Mn de 1,2 e acetona/Mn de 1,1 e 80% do volume total do reator, seguido da etapa de troca iônica em solução de LiOH 0,100 mol L⁻¹, mantida a 140 °C sob agitação magnética por 10 min e submetidos (b) ou não (a) ao tratamento térmico em micro-ondas convencional por 4 min.

Na Figura 4.23a, que traz as análises termogravimétricas para a amostra do material MWH 5 min + TI 10 min não tratada termicamente, observa-se claramente a presença de duas regiões de perdas de massa: uma com máximo em 124 °C, possivelmente relacionada à perda de parte da água presente no material (já que o mesmo foi sintetizado em meio aquoso) e outra com máximo em 800 °C. A perda de cerca de 10% de massa entre estes valores de temperatura também pode, possivelmente, estar relacionado à perda de água intersticial. Verifica-se também que o valor da temperatura de *onset* encontra-se próximo a 777 °C, ou seja, o material é estável até esta temperatura e, a partir deste valor começa a sofrer processos de degradação que atingem um máximo em 800 °C. Após o tratamento térmico por 4 min em micro-ondas convencional (Figura 4.23b) verifica-se algumas mudanças no perfil termogravimétrico: (i) há uma diminuição na perda de massa no ponto de inflexão na região de 120 °C, o que demonstra que o material encontra-se menos hidratado e (ii) há um deslocamento do valor da temperatura de *onset* para valores mais positivos (807 °C), com um máximo de perda de massa próximo a 822 °C, confirmando uma maior estabilidade térmica do material obtido após o tratamento térmico.

De acordo com dados já apresentados anteriormente na Figura 4.14, o valor estimado da temperatura no interior do reator montado dentro do aparelho de micro-ondas convencional é cerca de 800 °C, após 4 min de aquecimento, que é superior ao valor da temperatura de *onset* observada na Figura 4.23a. Porém, mesmo após o tratamento térmico realizado neste valor de temperatura não foram observados picos referentes a outras fases no DRX.

Já ao se aumentar o tempo de tratamento térmico para 5 min, observa-se uma mudança na coloração do material obtido, que passa de preto para marrom avermelhado. KOYAMA e TANAKA (2005) afirmam que o aquecimento do LiMn_2O_4 na fase espinélio leva à introdução de deficiência de oxigênio e à eventual decomposição a Mn_3O_4 e LiMnO_2 ortorrômbico. SILVA et al. (2014) mostra que, aumentando-se o tempo de síntese no estado sólido assistida por micro-ondas, obtém-se uma mistura das fases espinélio (JCPDS 35-0782) e Mn_3O_4 (JCPDS 24-0734). Em função da quantidade reduzida do material MWH 5 min + TI 10 min tratado termicamente por 5 min, não foi possível a realização de sua caracterização por DRX, mas foi possível a confecção de um eletrodo, que foi caracterizado por

voltametria cíclica (Figura 4.24). Observa-se claramente nesta figura uma maior separação entre os picos catódicos e anódicos, com o deslocamento do pico de oxidação para valores mais positivos. Estas características voltamétricas corroboram com os resultados da análise termogravimétrica, que mostram que parte do espinélio é convertida numa fase eletroquimicamente inativa (possivelmente Mn_3O_4).

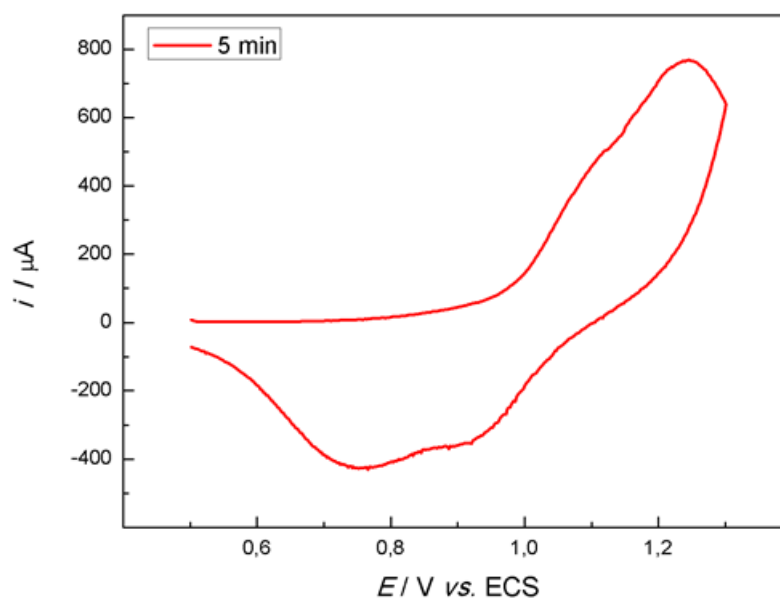


FIGURA 4.24 - Voltamograma cíclico obtido a $0,5 \text{ mV s}^{-1}$ em solução de LiClO_4 1 mol L^{-1} em EC/DMC 2:1 (2º ciclo) para um eletrodo preparado com o material obtido após 5 min de síntese hidrotermal assistida por micro-ondas a $140 \text{ }^\circ\text{C}$, utilizando-se as razões Li/Mn de 1,2 e acetona/Mn de 1,1 e 80% do volume total do reator, seguido da etapa de troca iônica em solução de LiOH $0,100 \text{ mol L}^{-1}$, mantida a $140 \text{ }^\circ\text{C}$ sob agitação magnética por 10 min e submetido à tratamento térmico em micro-ondas convencional por 5 min.

Como a resolução das imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) não foi suficiente para a observação do tamanho de partículas, os materiais sintetizados também foram analisados por microscopia eletrônica de transmissão (MET). As imagens obtidas para os materiais MWH 5 min + TI 10 min submetidos ou não ao tratamento térmico em micro-ondas convencional por 4 min são apresentadas nas Figuras 4.25 e 4.26.

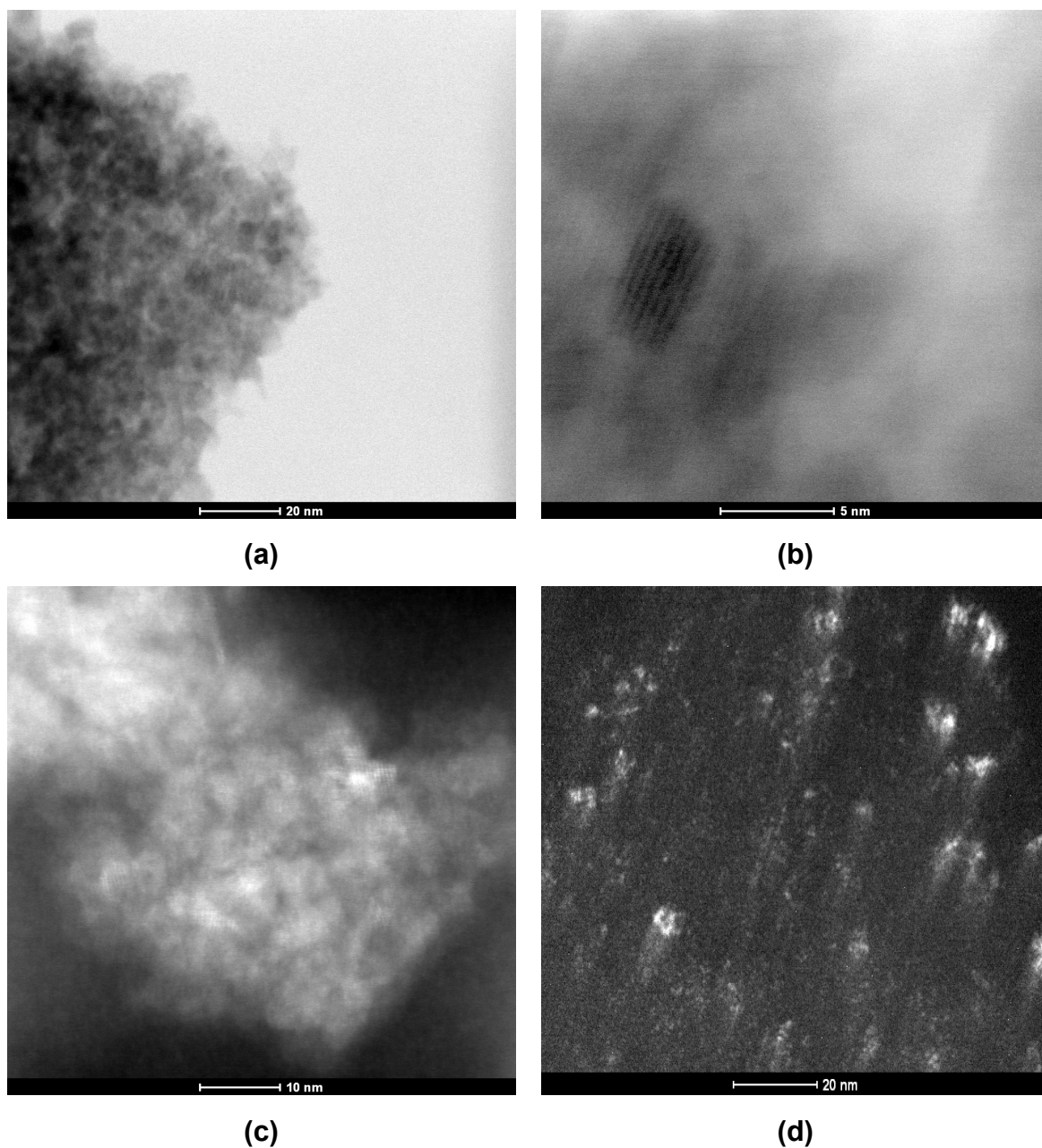


FIGURA 4.25 - Micrografias de MET de campo claro (a) e (b) e campo escuro (c) e (d), em diferentes ampliações, do material obtido após 5 min de síntese hidrotermal assistida por micro-ondas a 140 °C, utilizando-se as razões Li/Mn de 1,2 e acetona/Mn de 1,1 e 80% do volume total do reator, seguido da etapa de troca iônica em solução de LiOH 0,100 mol L⁻¹, mantida a 140 °C sob agitação magnética por 10 min.

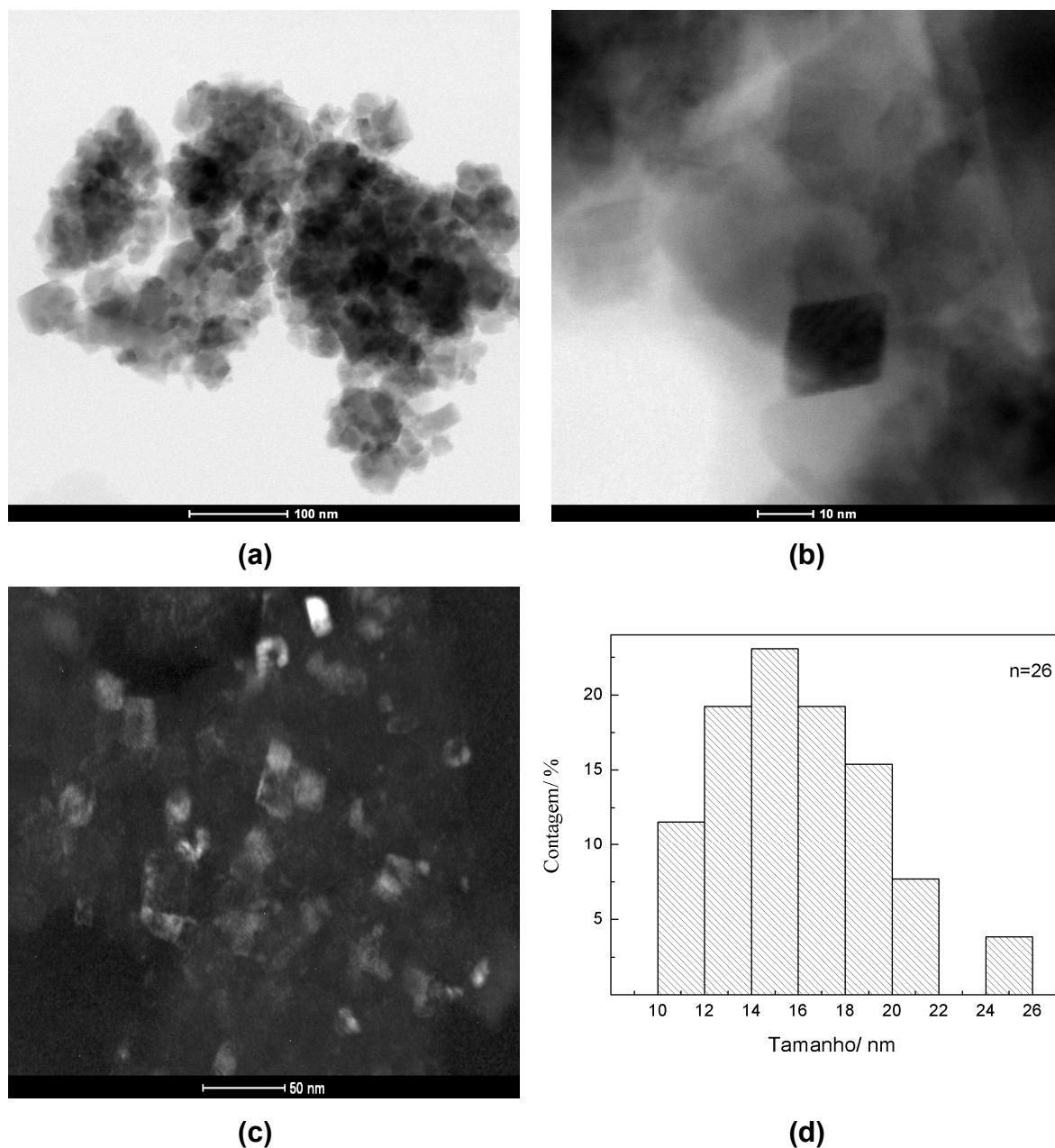


FIGURA 4.26 - Micrografias de MET de campo claro (a) e (b) e campo escuro (c), em diferentes ampliações e distribuição de tamanho de partícula (d) do material obtido após 5 min de síntese hidrotermal assistida por micro-ondas a 140 °C, utilizando-se as razões Li/Mn de 1,2 e acetona/Mn de 1,1 e 80% do volume total do reator, seguido da etapa de troca iônica em solução de LiOH 0,100 mol L⁻¹, mantida a 140 °C sob agitação magnética por 10 min e submetido ao tratamento térmico em forno de micro-ondas convencional por 4 min.

A amostra do material MWH 5 min + TI 10 min não submetida ao tratamento térmico apresenta partículas menores que 5 nm, como pode ser observado nas Figuras 4.25b e d, o que está de acordo com o valor calculado pela equação de Scherrer e apresentado na Tabela 4.4. Essas partículas se unem formando aglomerados de até 100 nm, como mostram as Figuras 4.25a e c. Após o tratamento térmico do material em forno de micro-ondas convencional por 4 min, ainda continua se observando a presença de aglomerados (Figura 4.26a), porém as partículas são, agora, de cerca de 20 nm e apresentam morfologia prismática (Figura 4.26b). Na imagem de campo escuro, com menor ampliação (Figura 4.26c), pôde-se realizar a contagem do tamanho de diversas partículas. A distribuição do tamanho de partículas está mostrada no histograma da Figura 4.26d, onde se observa uma predominância de partículas entre 10 e 22 nm, o que também está de acordo com o valor calculado pela equação de Scherrer.

Na Figura 4.27 são apresentados os padrões de difração de elétrons do material MWH 5 min + TI 10 min submetido (b) ou não (c) ao tratamento térmico em micro-ondas convencional por 4 min, além da micrografia em alta resolução para a amostra submetida ao tratamento térmico (a), na qual pode-se verificar claramente a ocorrência de linhas, que representam os diferentes planos cristalográficos presentes em uma partícula cristalina. Em ambos os padrões de difração de elétrons (b e c) pode-se observar a ocorrência de anéis concêntricos, também relacionados à presença de um material cristalino, o que indica que o material obtido na síntese hidrotermal assistida por micro-ondas é constituído de um óxido cristalino de lítio e manganês na fase espinélio com partículas muito pequenas, que crescem durante o tratamento térmico em forno de micro-ondas convencional, mas se mantêm no intervalo de tamanho de partículas considerado nanométrico.

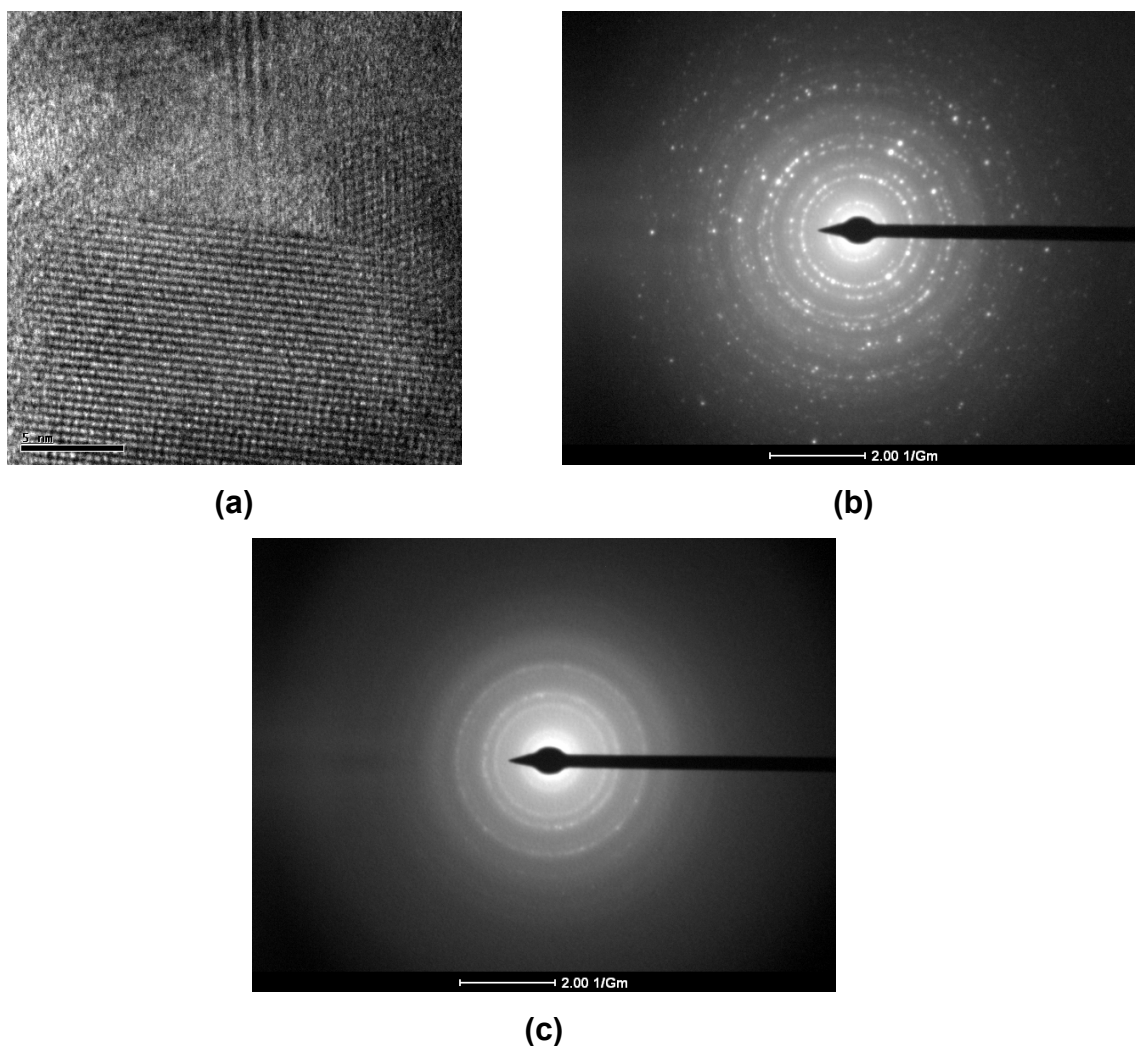


FIGURA 4.27 - (a) Micrografia obtida por HRTEM do material obtido após 5 min de síntese hidrotermal assistida por micro-ondas a 140 °C, utilizando-se as razões Li/Mn de 1,2 e acetona/Mn de 1,1 e 80% do volume total do reator, seguido da etapa de troca iônica em solução de LiOH 0,100 mol L⁻¹, mantida a 140 °C sob agitação magnética por 10 min e submetido ao tratamento térmico em forno de micro-ondas convencional por 4 min; (b) e (c) padrões de difração de elétrons dos materiais submetido ou não ao tratamento térmico, respectivamente.

Para verificar a pureza e quantificar a presença ou não de pequenas quantidades de outras fases, realizou-se o refinamento da estrutura cristalina utilizando o método de Rietveld. Para isso, difratogramas das amostras do material MWH 5 min + TI 10 min submetido ou não ao tratamento térmico em micro-ondas convencional por 4 min foram obtidos utilizando-se uma varredura mais lenta (0,5° min⁻¹). Através do *software* Topas Academic v. 5 foi possível a realização do ajuste

dos picos de difração e os cálculos do parâmetro de célula unitária e tamanho médio de cristalito. Os resultados do refinamento de Rietveld são apresentados na Figura 4.28 e na Tabela 4.5.

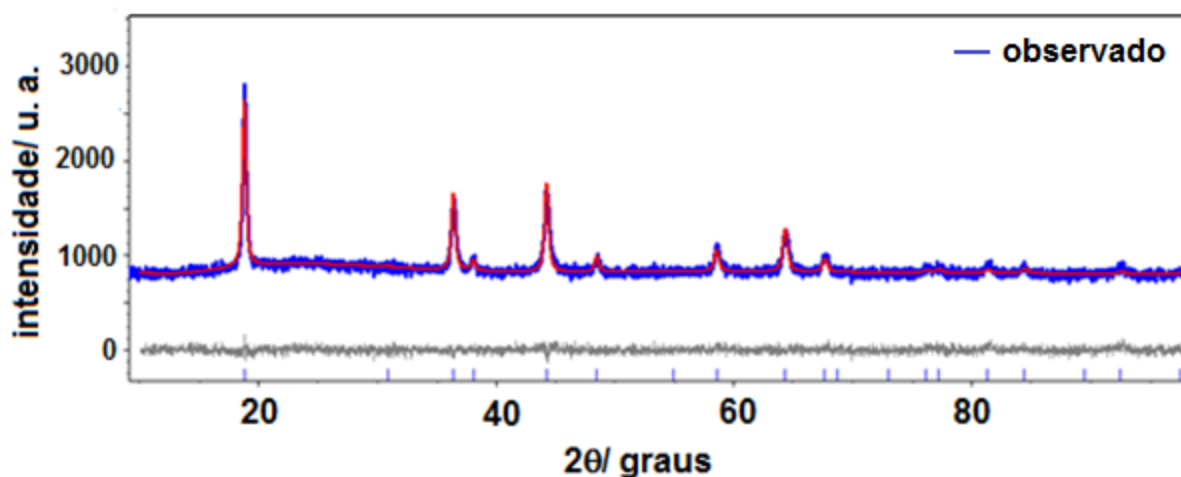
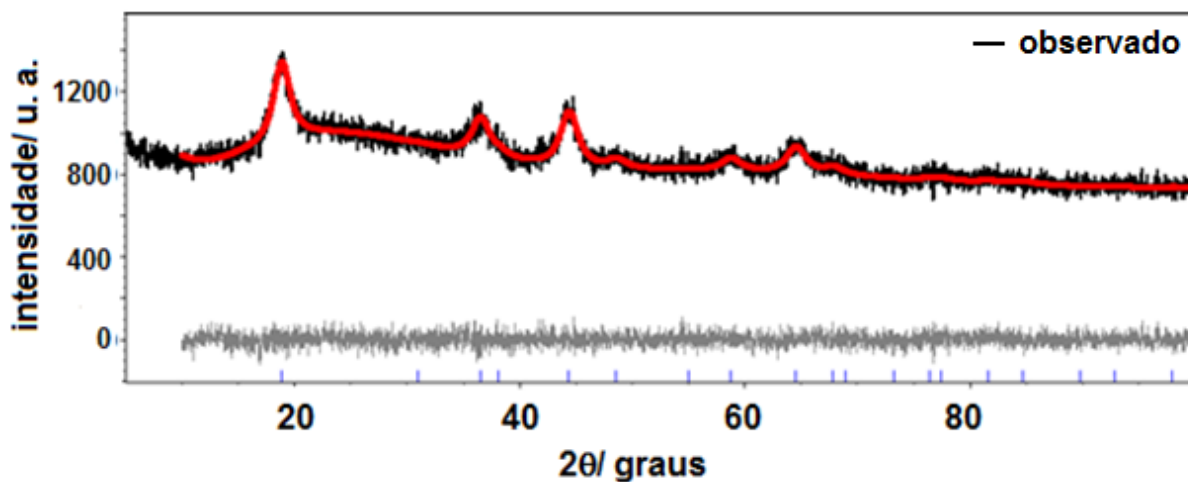


FIGURA 4.28 - Resultados do refinamento de Rietveld para o material obtido após 5 min de síntese hidrotérmal assistida por micro-ondas a 140 °C, utilizando-se as razões Li/Mn de 1,2 e acetona/Mn de 1,1 e 80% do volume total do reator, seguido da etapa de troca iônica em solução de LiOH 0,100 mol L⁻¹, mantida a 140 °C sob agitação magnética por 10 min e submetido (b) ou não (a) ao tratamento térmico em forno de micro-ondas convencional por 4 min. (---) calculado, (---) diferença entre o observado e o calculado e (|) posição dos picos de radiação refletida, conhecidos como picos de Bragg.

TABELA 4.5 - Resultados do refinamento de Rietveld para o material obtido após 5 min de síntese hidrotermal assistida por micro-ondas a 140 °C, utilizando-se as razões Li/Mn de 1,2 e acetona/Mn de 1,1 e 80% do volume total do reator, seguido da etapa de troca iônica em solução de LiOH 0,100 mol L⁻¹, mantida a 140 °C sob agitação magnética por 10 min e submetido ou não ao tratamento térmico em forno de micro-ondas convencional por 4 min

	JCPDS 35-0782	MWH5 + TI 10	MWH5 + TI 10 + MW4
a (Å)	8,24742	8,166	8,186
D (nm)	-	3,4	23
R_{wp}[*] (%)	-	3,41	3,52
Gof[*]	-	1,01	1,04

* R_{wp} = padrão ponderado; Gof = qualidade do ajuste.

Como pode ser observado na Figura 4.28 e já mostrado anteriormente, após o tratamento térmico em micro-ondas convencional, observa-se uma maior definição dos picos de difração e um aumento na intensidade dos mesmos. Os refinamentos estruturais mostram uma boa relação entre os padrões de DRX observados e os teóricos, representado pela linha em cinza. Além disso, não foi observada a presença de fases secundárias, indicando que ambas as amostras apresentam 100% da fase LiMn₂O₄ com estrutura cúbica tipo espinélio, referente à ficha cristalográfica JCPDS 35-0782.

A partir da Tabela 4.5, pode-se verificar que os valores de R_{wp} foram iguais a 3,41% e 3,52%, enquanto os valores de Gof foram iguais a 1,01 e 1,04 para os materiais sem e com tratamento térmico, respectivamente; estes índices de concordância indicam a boa qualidade dos ajustes. Na mesma tabela, também são apresentados os valores de tamanho de cristalito obtidos pelo *software* Topas academics V.5, que estão, mais uma vez, em concordância com os valores calculados pela equação de Scherrer (apresentados na Tabela 4.4) e observados nas imagens de MEV e MET. Com respeito ao parâmetro de célula unitária (a), os valores obtidos para os materiais sintetizados são um pouco menores que o valor contido na ficha cristalográfica JCPDS 35-0782 para o espinélio puro.

Como verificado ao longo da apresentação dos resultados de síntese e caracterização dos espinélios de lítio e manganês via rota hidrotermal assistida por

micro-ondas, a técnica de voltametria cíclica (VC) foi sempre empregada para avaliar a atividade eletroquímica dos materiais. Analisando-se os voltamogramas cíclicos registrados para os distintos materiais obtidos, uma observação importante merece destaque e reflexão. Somente os materiais com tamanho de cristalito maior que 10 nm (Tabela 4.4) apresentaram o perfil eletroquímico característico dos espinélios, mesmo que os DRX, inclusive aqueles realizados com velocidade de varredura mais lenta (Figura 4.28), indicassem a obtenção da fase espinélio sem nenhum contaminante. Assim, ambos os materiais obtidos com 5 min de síntese hidrotermal assistida por micro-ondas a 140 °C e tratados termicamente por 3 min e 4 min, que apresentaram, respectivamente, tamanhos de cristalino de 18 e 20 nm, revelaram os perfis voltamétricos característicos do espinélio, com dois picos de oxidação e dois picos de redução (Figura 4.15). Por outro lado, dos materiais obtidos com 5 min de síntese hidrotermal assistida por micro-ondas a 140 °C, submetidos à etapa de troca iônica em solução de LiOH e tratados termicamente por 3 min e 4 min, somente este último mostrou o VC característico do espinélio (Figuras 4.21 e 4.22). É interessante ressaltar que o material tratado termicamente por 4 min apresentou um tamanho de cristalito 14 nm, enquanto aquele tratado por 3 min apresentou um tamanho de cristalino de 9,4 nm.

Na tentativa de buscar uma explicação para as observações apontadas, alguns trabalhos que reportam a síntese e caracterização dos espinélios de lítio e manganês foram revistos, mas nenhum deles relata resultados com tamanhos de partículas menores que 50 nm.

LV et al (2014) afirmam que a rota de síntese afeta o tamanho das partículas obtidas e leva à alterações de morfologia e a área superficial específica, que, no caso dos espinélios de lítio e manganês, desempenham papéis importantes para sua performance eletroquímica. Estes autores realizaram a síntese hidrotermal convencional de espinélios a 150 °C por 24 h, a partir de KMnO_4 e LiOH, utilizando anilina como agente redutor e obtiveram partículas octaédricas entre 200 – 400 nm, que apresentaram um valor de capacidade específica próximo à 127 mA h g^{-1} a uma taxa de descarga de C/4, que passou para $\sim 73 \text{ mA h g}^{-1}$ a uma taxa de C/2 e $\sim 49 \text{ mAh g}^{-1}$ quando se utilizou C/1. Os mesmos autores também observaram a estrutura birnessita como intermediária da reação e que o aumento da temperatura de síntese levou à redução do espinélio à Mn_3O_4 . Através de medidas de espectroscopia de

impedância eletroquímica, os autores ainda observaram que, ao se passar de partículas de cerca de 300 nm para partículas entre 60 – 140 nm, ocorreu um aumento de cerca de 10 vezes na resistência à transferência de carga do material.

Ao diminuir o tamanho de partículas de 300 - 900 nm para cerca de 50 - 120 nm, CHEN et al. (2010) observaram um aumento na área superficial específica, que levou à um valor mais elevado de capacidade específica ($\sim 139 \text{ mA h g}^{-1}$ a uma taxa igual a C/5) e a uma melhor estabilidade do material ao longo dos ciclos de carga e descarga. De acordo com estes autores, tamanhos de partículas apropriados facilitam a difusão dos íons lítio no catodo de LiMn_2O_4 , porém a performance eletroquímica pode diminuir quando o tamanho de partícula é muito pequeno.

JIN et al. (2014) relataram que espinélios nanométricos mantêm uma boa performance eletroquímica mesmo em elevadas taxas de descarga, devido à rápida velocidade de intercalação dos íons lítio, especialmente em baixas temperaturas, enquanto que espinélios micrométricos apresentam uma melhor ciclabilidade. De acordo com os autores, estes resultados ocorreram porque a difusividade do íon lítio no eletrólito ($10^{-5} - 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$) é muito maior do que no eletrodo ($10^{-9} - 10^{-10} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$) e, portanto, uma partícula menor leva ao encurtamento do caminho de difusão dos íons lítio no eletrodo, além de apresentarem uma maior superfície de contato com o eletrólito, conduzindo a maiores valores de capacidade específica e melhor ciclabilidade. Os autores obtiveram valores de capacidade específica próximos a 122 mA h g^{-1} a uma taxa de descarga de C/1 ao utilizar materiais com partículas entre 100 – 300 nm, porém uma severa queda na capacidade (cerca de 50%) foi observada após 50 ciclos, atribuída a uma possível destruição estrutural irreversível devido à dissolução de íons manganês.

Consultando a literatura específica sobre nanomateriais, primeiramente nota-se que estes são definidos como substâncias ou materiais de diferentes formatos, ou qualquer forma irregular, menores do que 10^2 nm e são caracterizados por apresentar uma elevada razão superfície/volume quando comparados com materiais micrométricos; por esse motivo, apresentam também uma elevada fração de átomos não coordenados em sua superfície (SUN, 2007). É bem conhecido que na região de tamanhos considerada nanométrica, as propriedades físicas e químicas de semicondutores são modificadas e que pequenas variações nos diâmetros das partículas levam a grandes modificações na relação superfície/volume, fazendo com

que a superfície, a interface e efeitos quânticos assumam um significado que normalmente não existe para materiais micrométricos (CARP et al., 2004). Em semicondutores, um desses possíveis efeitos é caracterizado pelo alargamento do *band gap* e o conseqüente deslocamento da banda de absorção para menores valores de comprimento de onda, conhecido como *blue shift*.

Diversas outras propriedades físicas, tais como: resistência mecânica, plasticidade, habilidade de sinterização e de formação de liga, difusividade, reatividade química, bem como, o modo de crescimento de cristais já foram verificadas como sendo dependentes do tamanho de partículas (SUN, 2007). Materiais nanocristalinos possuem grãos ultrapequenos com um grande número de bordas, que podem atuar como canais para a rápida difusão atômica (COSANDEY et al., 2000). O elevado valor de difusividade de um nanosólido também aumenta a difusão de um líquido para dentro do nanosólido, como relatado primeiramente por LI e CHA (1988). Estes autores observaram um aumento na eficiência de difusão entre 10 e 10^4 ao utilizarem pós nanométricos como eletrodos. COSANDEY et al. (2000) estudaram o efeito do tamanho de partículas de SnO_2 sobre a sensibilidade de um sensor de H_2 e verificaram um aumento de sensibilidade de uma ordem de magnitude quando o tamanho das partículas diminui para valores abaixo de 10 nm. Diversos outros exemplos sobre fenômenos provocados por materiais nanoestruturados podem ser citados (SUN, 2007, JUNIOR, 2007), mas, até onde se sabe, nenhum deles está diretamente relacionado ao fenômeno observado para os espinélios de lítio e manganês sintetizados neste trabalho via rota hidrotermal assistida por micro-ondas e com tamanho de cristalito menor que 10 nm. Dado que o espinélio de lítio e manganês é um material semicondutor (YAMAMURA et al., 1998), é possível que o valor de sua condutividade possa ter diminuído significativamente com a diminuição do tamanho de partículas causado por um possível alargamento do *band gap*, como também observado para o dióxido de titânio (CARP et al., 2004). Isto pode ser avaliado por medidas de espectroscopia de impedância eletroquímica, devendo ser um dos temas dos trabalhos futuros.

Tendo em conta os resultados de caracterização descritos até aqui, foi selecionado o material obtido após 5 min de síntese hidrotermal assistida por micro-ondas a 140 °C, utilizando-se as razões Li/Mn de $1,2$ e acetona/Mn de $1,1$ e 80% do volume total do reator, seguido da etapa de troca iônica assistida por micro-ondas

em solução de LiOH 0,100 mol L⁻¹ por 10 min e submetido ao tratamento térmico em forno de micro-ondas convencional por 4 min para os testes eletroquímicos prolongados (testes de carga e descarga). Os resultados obtidos são apresentados a seguir.

4.3 - Avaliações eletroquímicas do espinélio de lítio e manganês obtido via rota hidrotermal assistida por micro-ondas

Esta etapa foi realizada no interior de uma câmara seca utilizando-se o arranjo experimental mostrado na Figura 3.4. Inicialmente, os eletrodos preparados com o material selecionado foram imersos no eletrólito (EC e DMC na proporção 2:1 (V/V) contendo LiClO₄ na concentração de 1 mol L⁻¹) e monitorava-se os potenciais de circuito aberto (PCA) por aproximadamente 15 min. Os valores de PCA observados encontraram-se entre 2,8 e 3,1 V vs. Li/Li⁺, em concordância com os valores já relatados na literatura (AMARAL, 2001, FERRACIN et al., 2000). Em seguida, os eletrodos foram submetidos a dois ciclos de voltametria cíclica entre 3,5 e 4,3 V vs. Li/Li⁺ a uma velocidade de varredura de 0,1 mV s⁻¹ ou 0,5 mV s⁻¹, para se verificar o perfil voltamétrico típico do espinélio, além de realizar a ativação do material para posteriores testes de carga e descarga.

Os voltamogramas obtidos são apresentados na Figura 4.29, onde pode-se observar com clareza a presença de dois picos anódicos, em 4,02 e 4,13 V vs. Li/Li⁺, e dois picos catódicos, em 4,09 e 3,97 V vs. Li/Li⁺, característicos do espinélio e relacionados ao processo de oxidação/redução dos íons Mn³⁺/Mn⁴⁺ e a consequente extração/inserção de íons Li⁺ de/em sítios tetraédricos da estrutura do material. A ocorrência de dois picos anódicos e catódicos foi explicada por KANO et al. (1995) e apresentada anteriormente nas Equações 1.4 e 1.5. Além disso, verifica-se que as cargas envolvidas em ambos os processos são praticamente iguais e que os processos de oxidação ocorrem em valores de potencial um pouco inferiores aos observados para espinélios obtidos por métodos convencionais de síntese, indicando, uma boa reversibilidade das reações e uma maior facilidade na extração dos íons lítio do material do eletrodo, respectivamente (YI et al., 2007). Além disso, pode-se observar um aumento pronunciado dos valores de corrente em potenciais

acima de 4,25 V vs. Li/Li⁺, o que pode estar relacionado a uma possível oxidação do eletrólito, mesmo não tendo sido detectada nenhuma mudança de coloração.

Para os testes de carga e descarga, os valores de corrente a serem aplicados foram calculados multiplicando-se a capacidade nominal do material (no caso do espinélio de lítio e manganês, $C \cong 120 \text{ mA h g}^{-1}$) pela massa do material ativo utilizada no eletrodo e dividindo-se pelo tempo de carga/descarga (referente à cada taxa utilizada). A Figura 4.30a apresenta os perfis E vs. t para os processos de carga e descarga a uma taxa igual a $C/5$ para um eletrodo preparado com 2,08 mg do material obtido após 5 min de síntese hidrotermal assistida por micro-ondas a 140 °C, utilizando-se as razões Li/Mn de 1,2 e acetona/Mn de 1,1 e 80% do volume total do reator, seguido da etapa de troca iônica em solução de LiOH 0,100 mol L⁻¹ por 10 min e submetido ao tratamento térmico em forno de micro-ondas convencional por 4 min. Na Figura 4.30b, os valores de capacidade específica do material foram calculados multiplicando-se os valores de tempo do eixo da abscissa da Figura 4.30a pelo valor da corrente aplicada e dividindo-se pela massa do material ativo. Embora os patamares correspondentes aos processos de oxidação/redução dos íons Mn³⁺/Mn⁴⁺ não sejam bem definidos, é possível estimar que ocorram em valores de potenciais muito parecidos com aqueles dos picos anódicos/catódicos dos voltamogramas cíclicos da Figura 4.29. As curvas de carga e descarga das Figuras 4.30a e b não são simétricas porque os processos de carga e descarga atingiram os potenciais de corte (4,35 V e 3,30 vs. Li/Li⁺, respectivamente) em tempos menores que 18000 s.

A Figura 4.31 apresenta os perfis cronopotenciométricos de descarga para o mesmo eletrodo da Figura 4.30, porém realizados em diferentes taxas. Como esperado, maiores valores de correntes levaram a menores valores de tempo de descarga do material de eletrodo. Os valores de capacidade específica obtidos são apresentados na Figura 4.32 e encontram-se entre 50 e 60 mA h g⁻¹, independentemente das taxas de carga e descarga utilizadas. Apesar dos baixos valores de capacidade, sua pequena variação com as taxas de carga e descarga, no intervalo estudado, é interessante do ponto de vista da aplicação deste material como catodo de baterias de íons lítio, já que pode ser carregado em altas taxas (ou pequenos tempos). Na Figura 4.33, que traz a variação dos valores de capacidade específica ao longo dos ciclos de carga e descarga, verifica-se uma retenção de

aproximadamente 86% da capacidade inicial após 25 ciclos e 58% após 75 ciclos, atingindo valores próximos a 30 mA h g^{-1} .

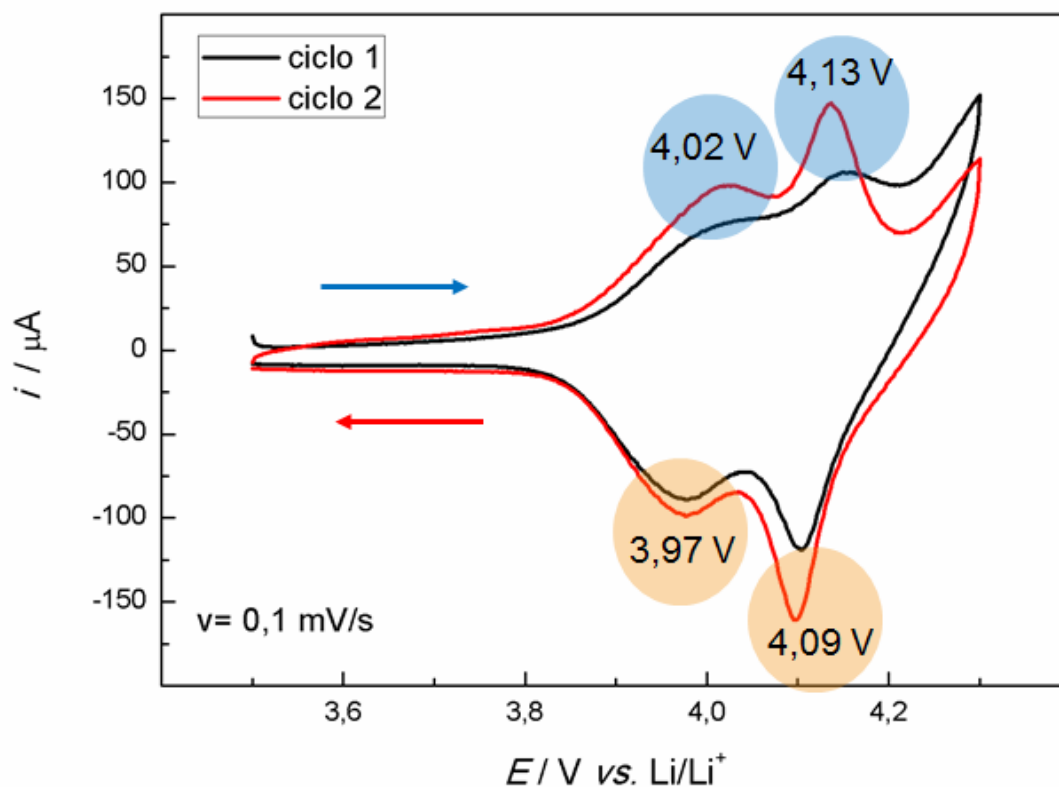
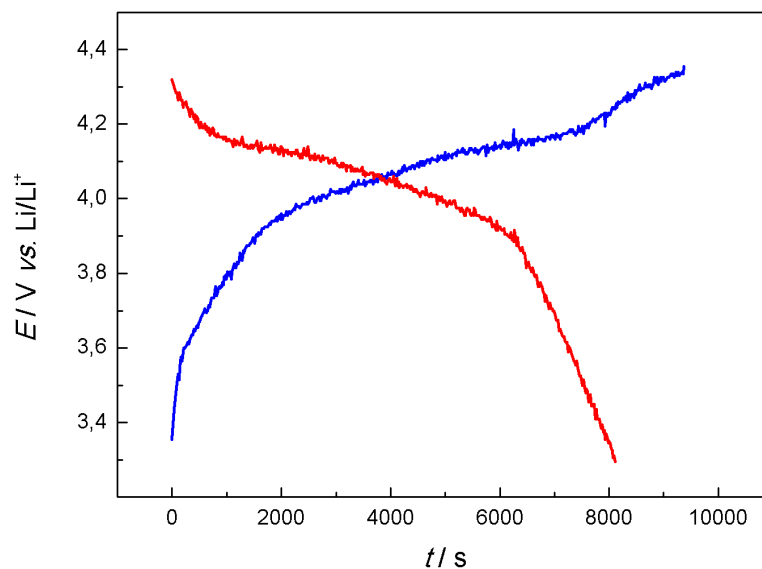
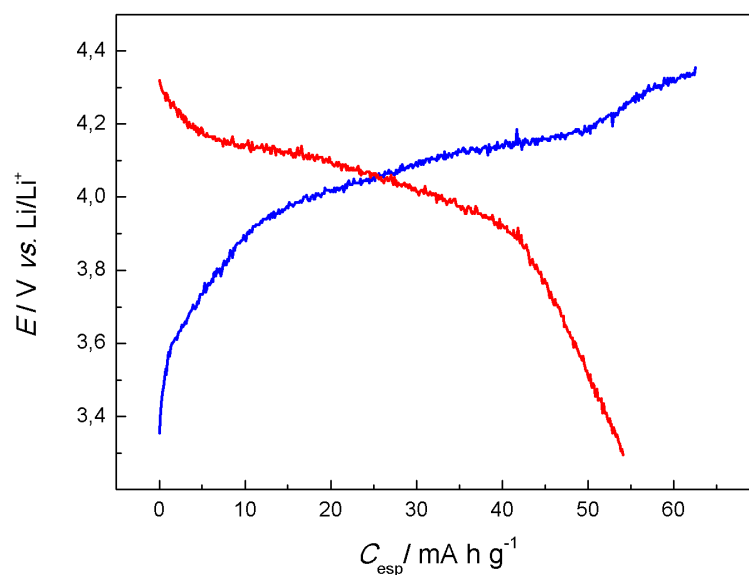


FIGURA 4.29 - Voltamogramas cíclicos obtidos a $0,1 \text{ mV s}^{-1}$ em solução de LiClO_4 1 mol L^{-1} em EC/DMC 2:1 para um eletrodo preparado com o material obtido após 5 min de síntese hidrotérmica assistida por micro-ondas a $140 \text{ }^\circ\text{C}$, utilizando-se as razões Li/Mn de 1,2 e acetona/Mn de 1,1 e 80% do volume total do reator, seguido da etapa de troca iônica em solução de LiOH $0,100 \text{ mol L}^{-1}$, mantida a $140 \text{ }^\circ\text{C}$ sob agitação magnética por 10 min e submetido ao tratamento térmico em forno de micro-ondas convencional por 4 min.



(a)



(b)

FIGURA 4.30 - Perfis de (---) carga e (---) descarga obtidos, utilizando-se I_c e I_d correspondentes à taxa $C/5$ e massa do material ativo igual a 2,08 mg para um eletrodo preparado a partir do material obtido após 5 min de síntese hidrotermal assistida por micro-ondas a 140 °C, utilizando-se as razões Li/Mn de 1,2 e acetona/Mn de 1,1 e 80% do volume total do reator, seguido da etapa de troca iônica em solução de LiOH 0,100 mol L⁻¹, mantida a 140 °C sob agitação magnética por 10 min e submetido ao tratamento térmico em forno de micro-ondas convencional por 4 min.

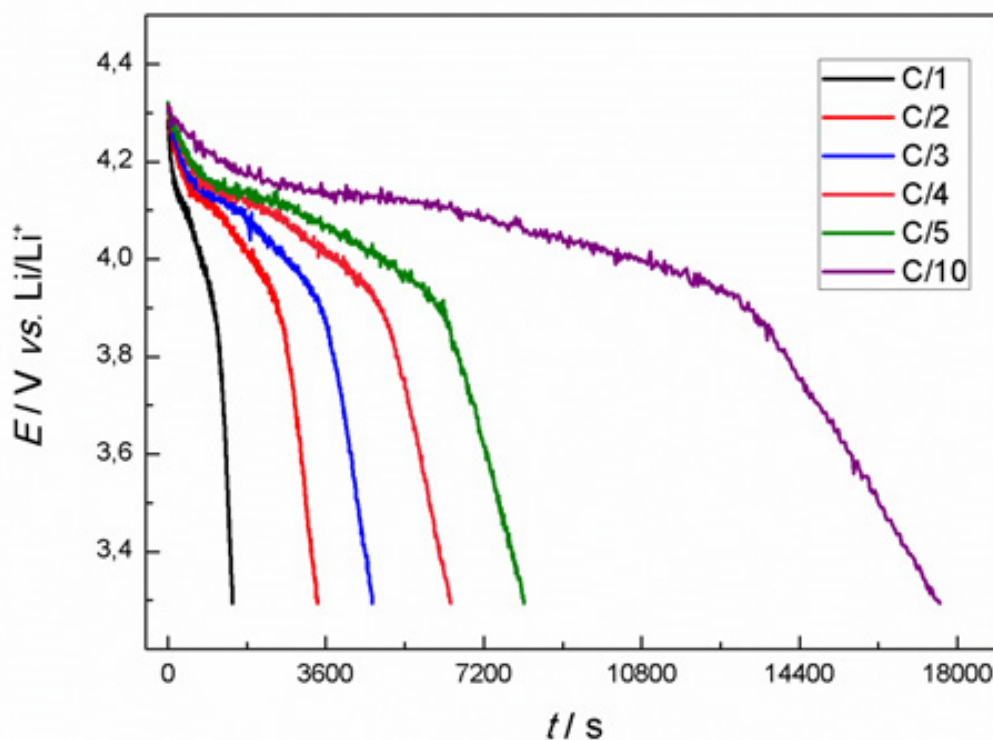


FIGURA 4.31 - Curvas de descarga obtidas, utilizando-se I_c e I_d correspondentes à diferentes taxas de descarga (C/1 a C/10) e massa do material ativo igual a 2,08 mg, para um eletrodo preparado a partir do material obtido após 5 min de síntese hidrotermal assistida por micro-ondas a 140 °C, utilizando-se as razões Li/Mn de 1,2 e acetona/Mn de 1,1 e 80% do volume total do reator, seguido da etapa de troca iônica em solução de LiOH 0,100 mol L⁻¹, mantida a 140 °C sob agitação magnética por 10 min e submetido ao tratamento térmico em forno de micro-ondas convencional por 4 min.

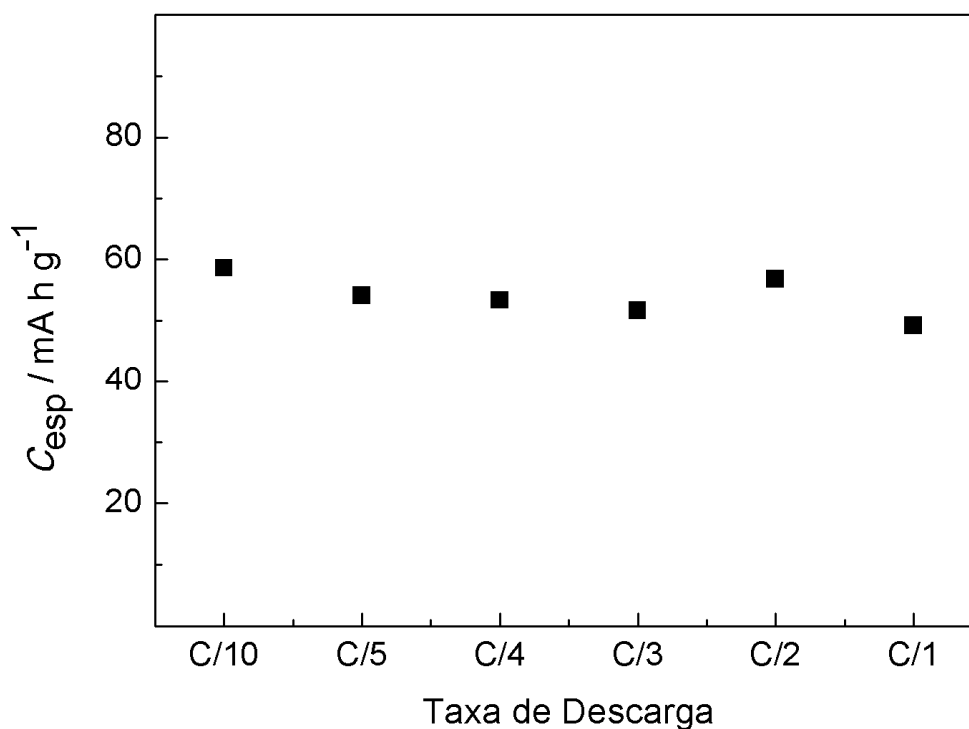


FIGURA 4.32 - Variação dos valores de capacidade específica inicial com a taxa de descarga (medidos no 1º ciclo) obtidos para um eletrodo (massa do material ativo igual a 2,08 mg) preparado a partir do material obtido após 5 min de síntese hidrotermal assistida por micro-ondas a 140 °C, utilizando-se as razões Li/Mn de 1,2 e acetona/Mn de 1,1 e 80% do volume total do reator, seguido da etapa de troca iônica em solução de LiOH 0,100 mol L⁻¹, mantida a 140 °C sob agitação magnética por 10 min e submetido ao tratamento térmico em forno de micro-ondas convencional por 4 min.

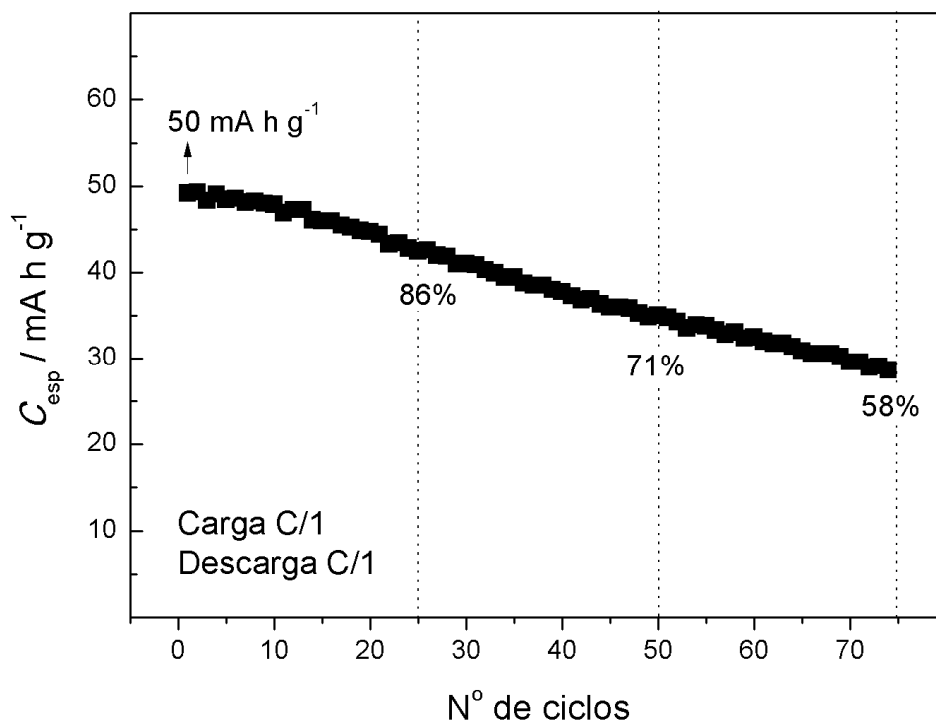


FIGURA 4.33 - Valores de capacidade específica em função do número de ciclos, obtidos utilizando-se I_c e I_d correspondente à taxa C/1 e massa do material ativo igual a 2,08 mg, para um eletrodo preparado a partir do material obtido após 5 min de síntese hidrotermal assistida por micro-ondas a 140°C , utilizando-se as razões Li/Mn de 1,2 e acetona/Mn de 1,1 e 80% do volume total do reator, seguido da etapa de troca iônica em solução de LiOH $0,100 \text{ mol L}^{-1}$, mantida a 140°C sob agitação magnética por 10 min e submetido ao tratamento térmico em forno de micro-ondas convencional por 4 min.

Como já apresentado anteriormente, tanto os valores de capacidade específica quanto os de porcentagem de retenção de carga são relativamente baixos quando comparados com outros trabalhos que descrevem a obtenção do espinélio pelas rotas hidrotermal e hidrotermal assistida por micro-ondas (RAGUPATHY et al., 2010, LIDDLE et al., 2010, WANG et al., 2012, LEE et al., 2011, CUI et al., 2012), geralmente próximos a 100 mA h g^{-1} e com retenção de capacidade entre 85 e 90% após 50 a 100 ciclos. Mesmo obtendo-se valores de capacidade específica bastante inferiores aos relatados na literatura é interessante se observar o fato de que esses valores se mantêm praticamente constantes, independentemente da taxa de

descarga utilizada. De forma geral, verifica-se uma tendência de diminuição dos valores de capacidade com o aumento das taxas de carga e descarga (LIU et al., 1998, SILVA, 2010, KE et al., 2010). Maiores taxas (ou maiores valores de corrente) implicam maiores valores de velocidade de extração e inserção de íons lítio, fazendo com que menores quantidades de íons vençam, em geral, os caminhos difusionais e ocupem/desocupem os sítios da estrutura cristalina do espinélio. Cabe ressaltar que a pequena variação dos valores de capacidade específica em função das taxas de carga e descarga (C/1 a C/10) pode estar relacionada ao tamanho nanométrico das partículas do material obtido, o que acarretaria em reduzidos caminhos de difusão para os íons Li^+ . Este fato é bastante interessante do ponto de vista da aplicação deste material como catodo em baterias de íons lítio, já que o mesmo poderia ser carregado em altas taxas (ou pequenos tempos) sem uma diminuição drástica dos valores de capacidade específica, como é comumente relatado.

Uma das hipóteses formuladas para tentar explicar os baixos valores de capacidade específica obtidos foi a de que os filmes preparados sobre o coletor de corrente de platina seriam muito espessos e, portanto, apenas parte do material ativo de espinélio estaria entrando em contato com o eletrólito. Cabe ressaltar que o espinélio utilizado na confecção deste eletrodo constitui-se de partículas de cerca de 15 nm e que, apesar de facilitarem a mistura uniforme do espinélio com o agente condutor (negro de acetileno) e a consequente diminuição da resistência do eletrodo (XIAO et al., 2013), o tamanho bastante reduzido das partículas levam a uma elevada compactação do material durante a etapa de termoprensagem do eletrodo. Isto pode ser confirmado pelas imagens de MEV da Figura 4.34, onde se observa uma superfície bastante compacta e homogênea, o que dificultaria a percolação do eletrólito no filme.

Optou-se por aperfeiçoar o processo de preparação do eletrodo, fazendo-se duas modificações: (i) utilizar menores massas do material ativo de espinélio, para se obter filmes compósitos bem mais finos e (ii) eliminar a etapa de prensagem do processo de preparação dos eletrodos, empregando-se apenas aquecimento para polimerização do aglutinante PVDF e a formação de filmes compósitos mais aderentes sobre à superfície do substrato de platina.

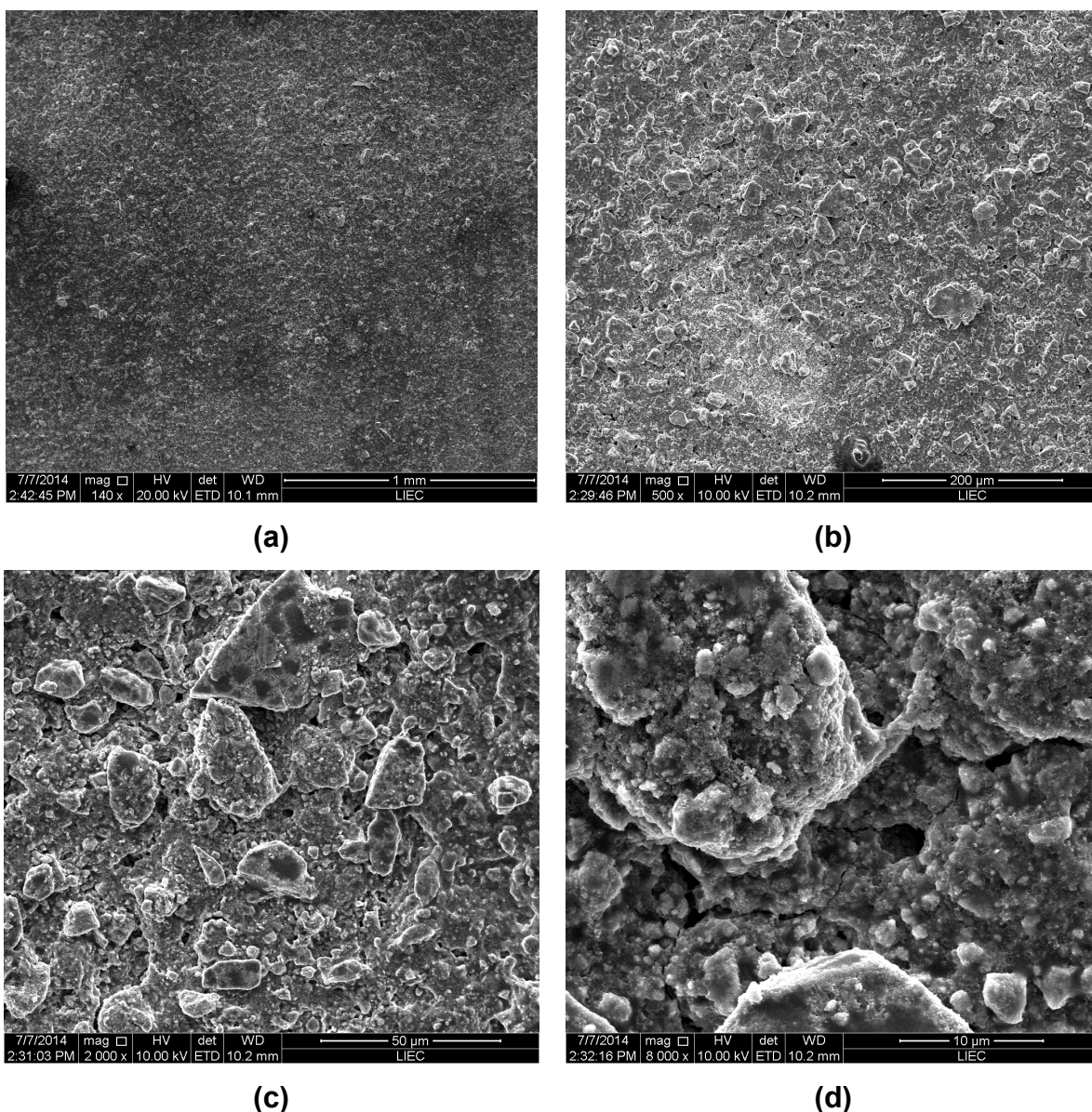


FIGURA 4.34 - Micrografias de MEV, com diferentes ampliações, obtidas para um eletrodo termoprensado por 20 min a 120 °C utilizando-se 500 psi e preparado a partir da mistura contendo 5% de PVDF, 10% de negro de acetileno e 85% do espinélio obtido após 5 min de síntese hidrotérmal assistida por micro-ondas a 140 °C, utilizando-se as razões Li/Mn de 1,2 e acetona/Mn de 1,1 e 80% do volume total do reator, seguido da etapa de troca iônica em solução de LiOH 0,100 mol L⁻¹, mantida a 140 °C sob agitação magnética por 10 min e submetido ao tratamento térmico em forno de micro-ondas convencional por 4 min.

A Figura 4.35 apresenta os resultados das cronopotenciometrias e da variação dos valores de capacidade específica em função da taxa de carga e descarga, empregando-se um eletrodo preparado com uma massa de material ativo bem menor (cerca de 10%) do que àquela utilizada anteriormente. Observa-se que os valores de capacidade iniciais aumentaram aproximadamente 65% e permaneceram, novamente, praticamente constantes (cerca de 85 mA h g⁻¹) com o aumento da taxa de carga e descarga. Estes valores já são comparáveis aos obtidos por RAGUPATHY et al. (2010). Na Figura 4.36 verifica-se, mais uma vez, uma acentuada queda dos valores de capacidade específica com o número de ciclos, obtendo-se, ao final de 75 ciclos de carga e descarga em taxa C/1, um valor de aproximadamente 30 mA h g⁻¹, que corresponde a 38% do valor inicial.

Como mencionado anteriormente, para um sistema eletroquímico baseado na inserção/extração de íons lítio em um óxido poroso, taxas de C/2 e C/1 representam condições drásticas. Optou-se, então, em fazer mais uma alteração nas condições dos testes de carga e descarga: além de diminuir ainda mais a espessura do filme preparado sobre o eletrodo de platina, passou-se a utilizar um valor de corrente de carga menor que o valor de descarga, para minimizar os efeitos de altos valores de corrente para o processo não espontâneo de extração de íons lítio.

A Figura 4.37 apresenta em (a) o voltamograma cíclico, obtido a 0,5 mV s⁻¹ em solução de LiClO₄ 1 mol L⁻¹ em EC/DMC 2:1, em (b) os perfis de carga e descarga e em (c) o gráfico da variação da capacidade específica em função do número de ciclos, para um eletrodo preparado com massa do material ativo igual a 0,06 mg (ainda menor que o utilizado anteriormente) ao se utilizar valores de I_c e I_d correspondentes às taxas C/2 e C/1, respectivamente. Pode-se observar com clareza em (a) a presença de 3 processos de oxidação e 2 de redução. Além dos picos redox característicos do espinélio, na verredura anódica verifica-se um aumento nos valores de corrente em potenciais acima de 4,25 V vs. Li/Li⁺, relacionado a um processo irreversível, possivelmente de oxidação do eletrólito. Em (b) verifica-se, no primeiro ciclo, capacidades específicas de carga e descarga próximas a 170 e 100 mA h g⁻¹, respectivamente, o que levaria a uma eficiência coulômbica de cerca de 60%, porém, apenas na curva de carga (em azul) observa-se a ocorrência de um terceiro patamar em potenciais acima de 4,25 V vs. Li/Li⁺, em concordância com o observado no voltamograma cíclico. Desconsiderando-se este

terceiro processo, o valor de capacidade específica atingida no processo de carga ficaria próximo à 120 mA h g^{-1} . Na Figura 4.37 (c) pode-se observar, novamente, uma queda drástica nos valores de capacidade específica ao longo dos ciclos de carga e descarga, que atinge valores menores que 30 mA h g^{-1} após 40 ciclos. Desta etapa, pode-se inferir que a diminuição da espessura do filme, aliada a uma velocidade de carga menor, tenham sido essenciais à ativação de todo o material presente no eletrodo, levando a valores de capacidade específica bastante satisfatórios durante os primeiros ciclos e que, a acentuada queda nos valores de capacidade específica, deva estar relacionada à oxidação do eletrólito em potenciais acima de $4,25 \text{ V vs. Li/Li}^+$.

Visando-se a eliminação do possível processo de oxidação do eletrólito, optou-se, então, em fazer uma última alteração nas condições dos testes, isto é, diminuir o valor do potencial de corte no processo de carga de $4,35 \text{ V vs. Li/Li}^+$ para $4,25 \text{ V vs. Li/Li}^+$. Os resultados obtidos, utilizando-se novamente um eletrodo preparado com massa do material ativo igual a $0,06 \text{ mg}$, são apresentados na Figura 4.38. Diferentemente do observado anteriormente, no voltamograma cíclico apresentado em (a), verifica-se apenas os processos característicos do espinélio. Conseqüentemente, em (b) não há a ocorrência de um terceiro patamar durante o processo de carga, e observa-se que os valores de capacidade específica de carga e descarga, no primeiro ciclo, encontram-se próximos a 130 e 95 mA h g^{-1} , respectivamente, o que resulta em valores de eficiência coulômbica de $\sim 80\%$ (1° ciclo) e $\sim 90\%$ (após 50 ciclos). Em (c) é apresentado o gráfico da variação da capacidade específica em função do número de ciclos, e verifica-se que durante os primeiros 10 ciclos ocorre um aumento nos valores de capacidade específica que resultam em $100 \pm 17 \text{ mA h g}^{-1}$, possivelmente devido à percolação do eletrólito e ativação de todo o material eletroativo. Observa-se ainda uma excelente estabilidade, com retenção de 95% desta capacidade após 50 ciclos e 93% após 75 ciclos.

Os resultados obtidos são, agora, comparáveis aos apresentados por outros autores e ainda melhores que os relatados por LIDDLE et al. (2010) e RAGUPATHY et al. (2010), que serviram como base no desenvolvimento deste trabalho. Como pode ser observado na Tabela 4.6, os espinélios de lítio e manganês obtidos via rota hidrotermal convencional apresentam valores de capacidade específica sempre

maiores que 100 mA h g^{-1} e valores de retenção de carga próximos a 90% após 50 (ou 100) ciclos. O material obtido por WANG et al. (2012) atingiu um valor de capacidade específica de 128 mA h g^{-1} a uma taxa de descarga C/5, enquanto que o obtido por CUI et al. (2012) atingiu um valor de 114 mA h g^{-1} a uma taxa C/10. Cabe ressaltar que em ambos os trabalhos, os materiais foram sintetizados a uma temperatura igual a $180 \text{ }^\circ\text{C}$ por 20 h e 4 dias, respectivamente. O material obtido por LIDDLE et al. (2010), que partiu dos mesmos precursores utilizados neste trabalho, porém empregando a rota hidrotermal convencional ($180 \text{ }^\circ\text{C}$ por 5 h), atingiu um valor de capacidade específica de 105 mA h g^{-1} com 87% de retenção de carga após 100 ciclos à taxa C/3. Já, no único trabalho que relata a obtenção do espinélio via rota hidrotermal assistida por micro-ondas, a $140 \text{ }^\circ\text{C}$, por 1 h (RAGUPATHY et al., 2010), alcançou-se um valor de capacidade específica de 87 mA h g^{-1} a uma taxa C/1 com 85% de retenção de carga após 25 ciclos.

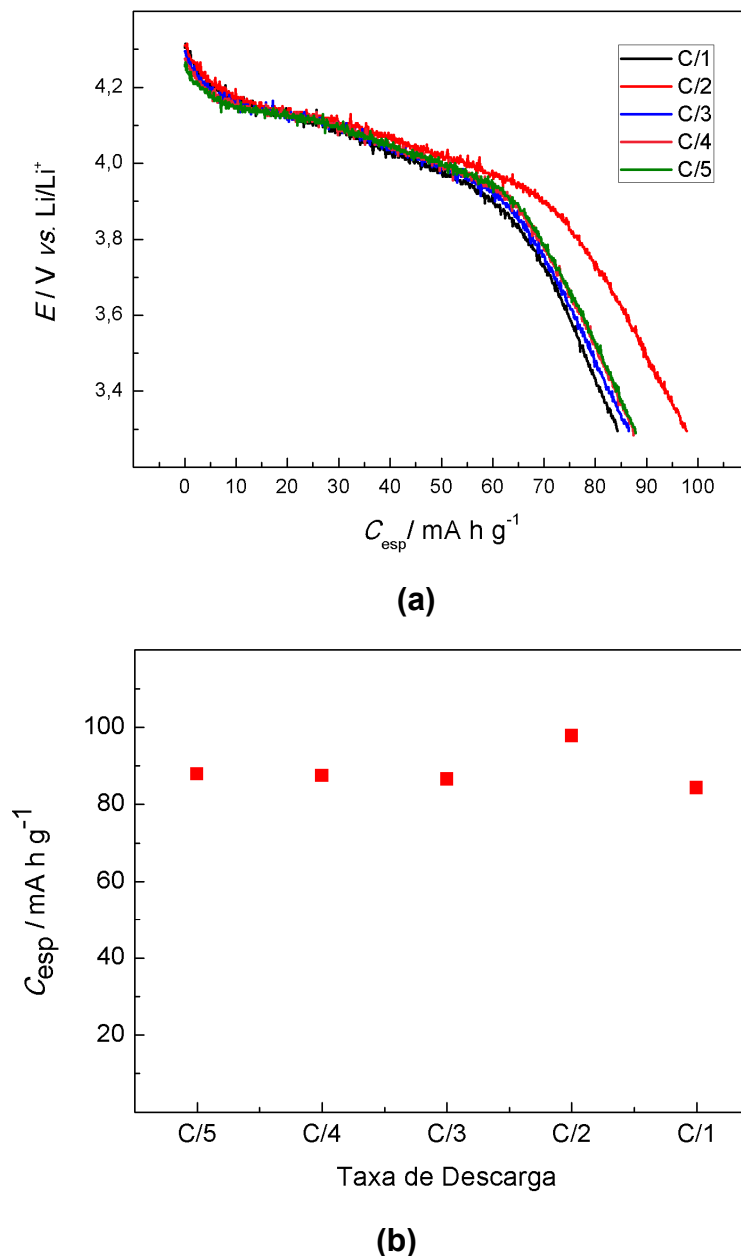


FIGURA 4.35 - (a) Curvas de descarga, utilizando-se valores de I_d correspondentes às diferentes taxas de descarga (C/5 a C/1) e massa do material ativo igual a 0,19 mg e (b) variação dos valores de capacidade específica (medidos no 1º ciclo) com a taxa de descarga obtidas para um eletrodo preparado a partir do material obtido após 5 min de síntese hidrotermal assistida por micro-ondas a 140 °C, utilizando-se as razões Li/Mn de 1,2 e acetona/Mn de 1,1 e 80% do volume total do reator, seguido da etapa de troca iônica em solução de LiOH 0,100 mol L⁻¹, mantida a 140 °C sob agitação magnética por 10 min e submetido ao tratamento térmico em forno de micro-ondas convencional por 4 min.

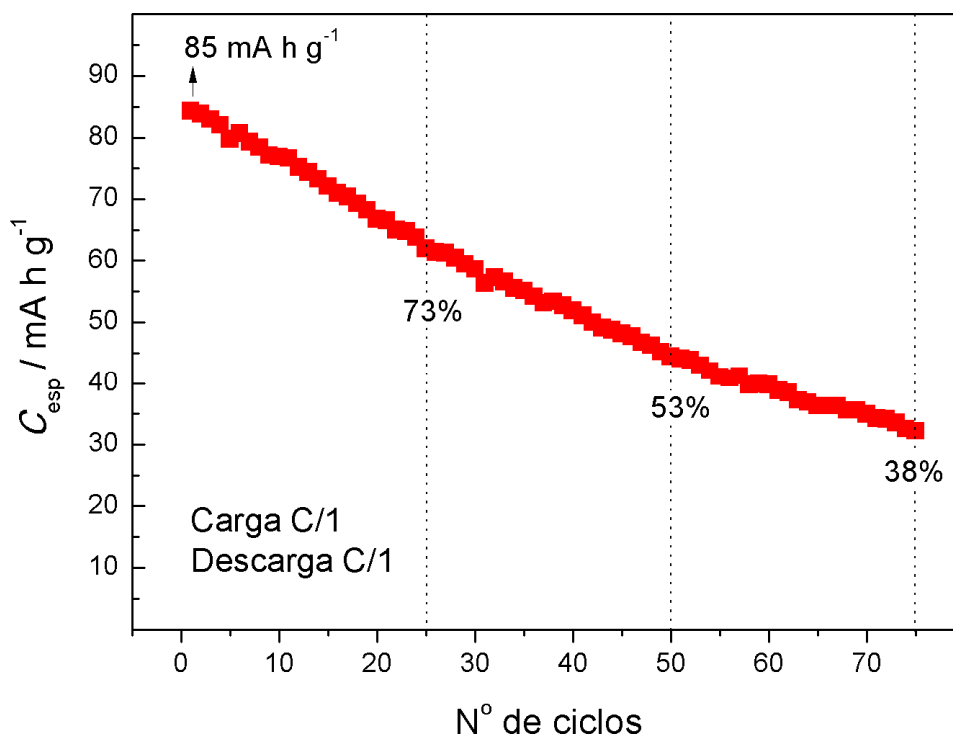


FIGURA 4.36 - Valores de capacidade específica em função do número de ciclos obtidos, utilizando-se valores de I_c e I_d correspondentes à taxa C/1 e massa do material ativo igual a 0,19 mg, para um eletrodo preparado a partir do material obtido após 5 min de síntese hidrotermal assistida por micro-ondas a $140 \text{ }^{\circ}\text{C}$, utilizando-se as razões Li/Mn de 1,2 e acetona/Mn de 1,1 e 80% do volume total do reator, seguido da etapa de troca iônica em solução de LiOH $0,100 \text{ mol L}^{-1}$, mantida a $140 \text{ }^{\circ}\text{C}$ sob agitação magnética por 10 min e submetido ao tratamento térmico em forno de micro-ondas convencional por 4 min.

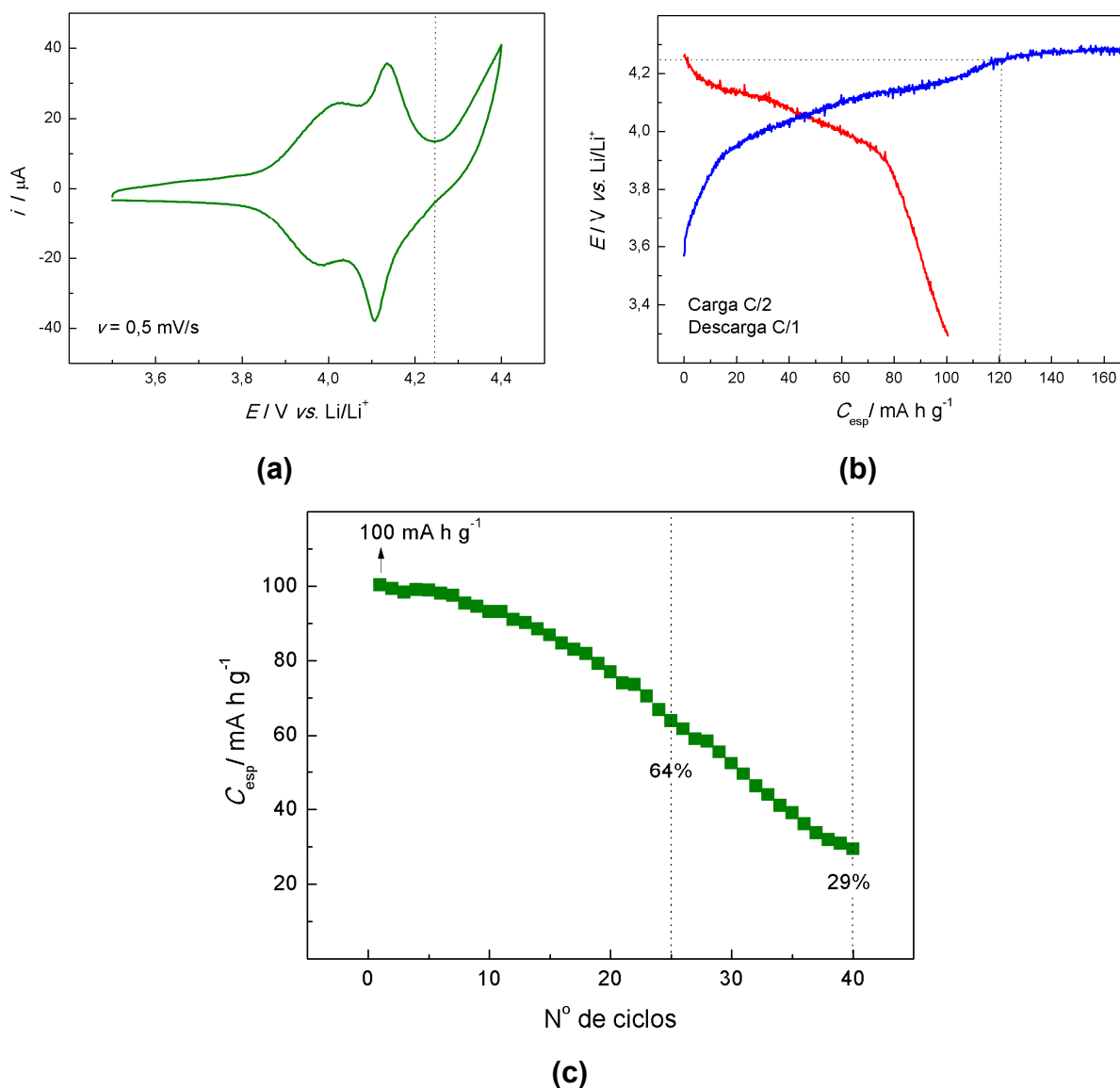


FIGURA 4.37 - (a) Voltamograma cíclico (2º ciclo) obtido a $0,5 \text{ mV s}^{-1}$ em solução de LiClO_4 1 mol L^{-1} em EC/DMC 2:1, (b) curvas de carga e descarga e (c) variação de capacidade específica em função do número de ciclos, obtidos utilizando-se valores de I_c e I_d correspondentes às taxas C/2 e C/1, respectivamente e massa do material ativo igual a $0,06 \text{ mg}$ para um eletrodo preparado com o material obtido após 5 min de síntese hidrotermal assistida por micro-ondas a $140 \text{ }^\circ\text{C}$, utilizando-se as razões Li/Mn de 1,2 e acetona/Mn de 1,1 e 80% do volume total do reator, seguido da etapa de troca iônica em solução de LiOH $0,100 \text{ mol L}^{-1}$, mantida a $140 \text{ }^\circ\text{C}$ sob agitação magnética por 10 min e submetido ao tratamento térmico em forno de micro-ondas convencional por 4 min.

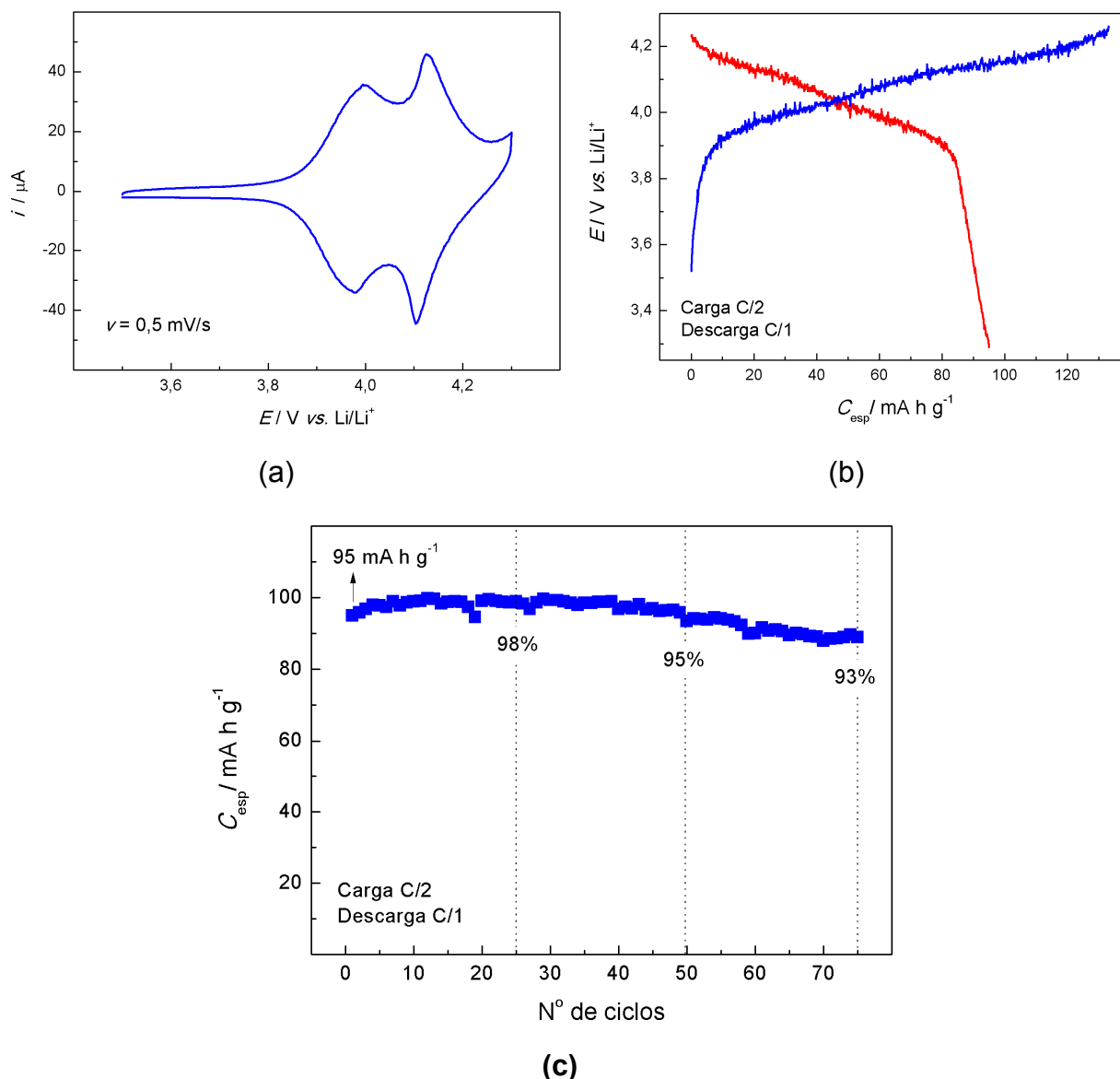


FIGURA 4.38 - (a) Voltamograma cíclico (2º ciclo) obtido a $0,5 \text{ mV s}^{-1}$ em solução de LiClO_4 1 mol L^{-1} em EC/DMC 2:1, (b) curvas de carga e descarga e (c) variação de capacidade específica em função do número de ciclos, obtidos utilizando-se valores de I_c e I_d correspondentes às taxas C/2 e C/1, respectivamente e massa do material ativo igual a $0,06 \text{ mg}$ para um eletrodo preparado com o material obtido após 5 min de síntese hidrotérmal assistida por micro-ondas a $140 \text{ }^\circ\text{C}$, utilizando-se as razões Li/Mn de 1,2 e acetona/Mn de 1,1 e 80% do volume total do reator, seguido da etapa de troca iônica em solução de LiOH $0,100 \text{ mol L}^{-1}$, mantida a $140 \text{ }^\circ\text{C}$ sob agitação magnética por 10 min e submetido ao tratamento térmico em forno de micro-ondas convencional por 4 min.

TABELA 4.6 - Comparação dos principais resultados eletroquímicos obtidos em diferentes trabalhos para o espinélio de lítio e manganês sintetizado pelos métodos hidrotermal e hidrotermal assistido por micro-ondas

Trabalho	Método	$C_{\text{esp}}/$ mA h g^{-1}	Taxa de descarga	Retenção de carga / %	Número de ciclos
(CUI et al., 2012)	Hidrotermal	114	C/10	90	100
(LEE et al., 2011)	Hidrotermal	110	C/2	88	50
(WANG et al., 2012)	Hidrotermal	128	C/5	89	50
(LIDDLE et al., 2010)	Hidrotermal	105	C/3	87	100
(RAGUPATHY et al., 2010)	Hidrotermal/ micro-ondas	87	C/1	85	25
Este trabalho	Hidrotermal/ micro-ondas	100	C/1	93	75

5 - CONCLUSÕES

O método hidrotermal assistido por micro-ondas foi utilizado com sucesso na obtenção do espinélio de lítio e manganês (LiMn_2O_4) com notáveis reduções nos valores de temperatura e tempo do processo, quando comparado com os métodos convencional e hidrotermal, levando a uma redução significativa nos gastos energéticos. Além disso, a utilização de reagentes de partida completamente solúveis foi uma opção interessante, principalmente na obtenção de materiais com tamanhos de partículas na faixa nanométrica. Um produto com alto grau de pureza (LiMn_2O_4) na fase espinélio com predominância de partículas no intervalo de 10 a 25 nm foi sintetizado após 5 min de reação hidrotermal assistida por micro-ondas a 140 °C, utilizando-se uma mistura constituída por 2,00 mmol de KMnO_4 dissolvido em 24,0 mL (80% do volume do reator) de LiOH 0,100 mol L^{-1} e 2,20 mmol de acetona (razões $\text{Li/Mn} = 1,2$ e $\text{acetona/Mn} = 1,1$), seguido de uma etapa de troca iônica assistida por micro-ondas por 10 min em 24,0 mL de LiOH 0,100 mol L^{-1} (80% do volume do reator) a 140 °C no mesmo reator e uma etapa de tratamento térmico em micro-ondas convencional por 4 min.

Ao longo do desenvolvimento das diversas atividades deste trabalho, algumas conclusões específicas foram verificadas, sendo descritas a seguir.

A razão $\text{acetona/Mn} = 1,1$ permitiu a obtenção de espinélios com razões Li/Mn mais próximas do valor estequiométrico (0,5) durante a realização da reação hidrotermal assistida por micro-ondas a 140 °C entre o KMnO_4 e LiOH (razão $\text{Li/Mn} = 1,2$).

A etapa de troca iônica assistida por micro-ondas diminuiu consideravelmente o teor de íons K^+ (determinado por espectroscopia de emissão atômica em plasma indutivamente acoplado) dos espinélios obtidos na reação hidrotermal assistida por micro-ondas, utilizando-se a mistura de KMnO_4 , LiOH (razão $\text{Li/Mn} = 1,2$) e acetona (razão $\text{acetona/Mn} = 1,1$).

A etapa de tratamento térmico em micro-ondas convencional levou à obtenção de espinélios eletroquimicamente ativos, o que não ocorria para os materiais obtidos somente pela reação hidrotermal assistida por micro-ondas, mesmo após a etapa de troca iônica.

As análises de difratometria de raios X permitiram indexar o material sintetizado nas condições ótimas à ficha cristalográfica JCPDS 35-0782, referente

ao LiMn_2O_4 na fase espinélio. O refinamento estrutural pelo método de Rietveld demonstrou a alta pureza do espinélio sintetizado.

As imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura e transmissão do espinélio sintetizado nas condições ótimas revelaram a ocorrência de partículas esféricas, octaédricas e angulares com tamanhos predominantemente na faixa de 10 – 25 nm, que estão de acordo com os valores calculados pela equação de Scherrer.

O eletrodo confeccionado a partir espinélio sintetizado nas condições ótimas apresentou o perfil voltamétrico característico com dois picos anódicos e catódicos, referentes às reações de oxidação e redução dos íons manganês e a consequente extração e inserção de íons Li^+ da/na estrutura do espinélio, respectivamente.

Os testes de carga e descarga do eletrodo confeccionado a partir espinélio sintetizado nas condições ótimas mostraram que os valores de capacidade específica iniciais são fortemente dependentes da espessura do filme compósito que compõe o eletrodo e praticamente independentes da taxa de descarga utilizada (C/1 - C/10).

Eletrodos preparados com filmes finos apresentaram, durante os testes de carga e descarga, valores de capacidade específica inicial no intervalo entre $95 \pm 4 \text{ mA h g}^{-1}$ e $100 \pm 17 \text{ mA h g}^{-1}$ com retenção de carga na faixa de 93% após 75 ciclos de carga e descarga a uma taxa de descarga C/1.

6 - TRABALHOS FUTUROS

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

Medidas de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE) dos espinélios obtidos com diferentes tamanhos de partículas (maiores ou menores que 10 nm), visando a determinação da resistência à transferência de carga no material, como realizado no trabalho de LV et al. (2014);

Análises visando à detecção e quantificação da presença de íons Mn^{2+} , provenientes de uma possível dissolução do eletrodo nas condições utilizadas nos testes de carga e descarga;

Desenvolvimento de uma metodologia apropriada para a preparação de eletrodos com materiais nanométricos, onde seja possível um controle de espessura do mesmo;

Utilização de um eletrólito orgânico preparado com outro sal de lítio ($LiPF_6$ ou $LiSiF_6$) em substituição do $LiClO_4$, visando uma maior janela de potenciais eletroquímicos;

Realização dos testes de carga e descarga em protótipos de bateria tipo botão, visando uma diminuição no volume de eletrólito utilizado e uma maior autonomia para a realização dos testes fora da caixa seca;

Realização de dopagens catiônicas (Al^{3+} , Co^{3+} ou Ga^{3+}), aniônica (S^{2-} ou F^-) e/ou concomitantes, visando uma melhora na estabilidade dos valores de capacidade específica ao longo do número de ciclos de carga e descarga, como já realizado neste laboratório por AMARAL et al. (2010) para espinélios obtidos por reação no estado sólido.

7 - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AHNIYAZ, A.; FUJIWARA, T.; WANG, H. & YOSHIMURA, M. "Low temperature rapid synthesis of spinel lithium manganese oxide fine particles by microwave heating". *Key Eng. Mater.*, **264-268**: 133, 2004.

AMARAL, F. A. Obtenção, Caracterização e Avaliação Eletroquímica de Espinélios de Lítio Dopados ou Não com Íons Cobalto, Crômio e Gálio. São Carlos, Programa de Pós-Graduação em Química - UFSCar, 2001. Dissertação de mestrado, 84 p.

AMARAL, F. A. Propriedades Estruturais e Eletroquímicas de Espinélios de Lítio e Manganês Dopados para Uso em Baterias de Lítio. São Carlos, Programa de Pós-Graduação em Química - UFSCar, 2005. Tese de Doutorado, 170 p.

AMARAL, F. A.; BOCCHI, N.; BROCCENSCHI, R. F.; BIAGGIO, S. R. & ROCHA-FILHO, R. C. "Structural and electrochemical properties of the doped spinels $\text{Li}_{1.05}\text{M}_{0.02}\text{Mn}_{1.98}\text{O}_{3.98}\text{N}_{0.02}$ ($\text{M} = \text{Ga}^{3+}$, Al^{3+} or Co^{3+} ; $\text{N} = \text{S}^{2-}$ or F^-) for use as cathode material in lithium batteries". *J. Power Sources*, **195** (10): 3293, 2010.

ATKINS, P. & JONES, L. *Princípios de Química*. 3a ed. Porto Alegre, Bookman, 2001, p. 965

BASOLO, F. & JOHNSON, R. C. *Química de los Compuestos de Coordinación*. 1a ed. Buenos Aires, Editorial Reverté, 1967, p. 174

BOCCHI, N.; FERRACIN, L. C. & BIAGGIO, S. R. "Pilhas e baterias: funcionamento e impacto ambiental". *Quim. Nova na Escola*, **11**: 3, 2000.

BOCCHI, N.; ROCHA-FILHO, R. C. & BIAGGIO, S. R. "Estratégia de implantação do carro elétrico no Brasil". IN: *Cadernos Fórum Nacional 10*. VELLOSO, J. P. R. (Eds.). Rio de Janeiro, INAE, 2010. p. 165-191.

BRANDT, K. "Historical development of secondary lithium batteries". *Solid State Ionics*, **69**: 173, 1994.

BROCCENSCHI, R. F. *Compósitos de Polipirrol e $\text{Li}_{1.05}\text{Mn}_2\text{O}_4$: Preparação por Dip Coating ou Casting e Caracterização Eletroquímica*. São Carlos, Programa de Pós-Graduação em Química - UFSCar, 2009. Dissertação de mestrado, 100 p.

BRUCE, P. G. "Energy storage beyond the horizon: rechargeable lithium batteries". *Solid State Ionics*, **179**: 752, 2008.

CAO, F.; BARSUKOV, I. V.; BANG, H. J.; ZALESKI, P. & PRAKASH, J. "Evaluation of graphite materials as anodes for lithium-ion batteries". *J. Electrochem. Soc.*, **147** (10): 3579, 2000.

CARP, O.; HUISMAN, C. L. & RELLER, A. "Photoinduced reactivity of titanium dioxide". *Prog. Solid State Chem.*, **32**: 33, 2004.

- CHEARY, R. W. & COELHO, A. "A fundamental parameters approach to X-ray line-profile fitting". *J. Appl. Cryst.*, **25**: 109, 1992.
- CHEN, Y. C.; XIE, K.; PAN, Y. & ZHENG, C. M. "Effect of calcination temperature on the electrochemical performance of nanocrystalline LiMn_2O_4 prepared by a modified resorcinol-formaldehyde route". *Solid State Ionics*, **181**: 1445, 2010.
- COSANDEY, F.; SKANDAN, G. & SINGHAL, A. "Materials and processing issues in nanostructured semiconductor gas sensors". *JOM J. Min. Met. Mat. S.*, **52** (10): 2000.
- CUI, Y.; BAO, W.; YUAN, Z.; ZHUANG, Q. & SUN, Z. "Comparison of different soft chemical routes synthesis of submicro- LiMn_2O_4 and their influence on its electrochemical properties". *J. Solid State Electrochem.*, **16**: 1551, 2012.
- CULLITY, B. D. & STOCK, S. R. *Elements of X-Ray Diffraction*. 3a ed. Nova Jersey, Prentice Hall, 2001, p. 664
- ELLIS, B. L.; LEE, K. T. & NAZAR, L. F. "Positive electrode materials for Li-ion and Li batteries". *Chem. Mater.*, **22**: 691, 2010.
- FENG, Q.; YANAGISAWA, K. & YAMASAKI, N. "Hydrothermal soft chemical process for synthesis of manganese oxides with tunnel structures". *J. Porous Mater.*, **5** (2): 153, 1998.
- FENG, Q.; KANOHB, H. & OOIB, K. "Manganese oxide porous crystals". *J. Mater. Chem.*, **9**: 319, 1999.
- FERRACIN, L. C.; AMARAL, F. A. & BOCCHI, N. "Characterization and electrochemical performance of the spinel LiMn_2O_4 prepared from $\epsilon\text{-MnO}_2$ ". *Solid State Ionics*, **130**: 215, 2000.
- GOODENOUGH, J. B. & PARK, K.-S. "The Li-ion rechargeable battery: a perspective". *J. Am. Chem. Soc.*, **135**: 1167, 2013.
- GUYOMARD, D. & TARASCON, J. M. "The carbon/ $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_2\text{O}_4$ system". *Solid State Ionics*, **69**: 222, 1994.
- HAO, X.; AUSTIN, M. H. & BARTLETT, B. M. "Two-step hydrothermal synthesis of submicron $\text{Li}_{1+x}\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_{4-d}$ for lithium-ion battery cathodes ($x=0.02$, $d=0.12$)". *Dalton Transactions*, **41**: 8067, 2012a.
- HAO, X.; GOURDON, O.; LIDDLE, B. J. & BARTLETT, B. M. "Improved electrode kinetics in lithium manganospinel nanoparticles synthesized by hydrothermal methods: identifying and eliminating oxygen vacancies". *J. Mater. Chem.*, **22**: 1578, 2012b.

JIANG, C. H.; DOU, S. X.; LIU, H. K.; ICHIHARA, M. & ZHOU, H. S. "Synthesis of spinel LiMn_2O_4 nanoparticles through one-step hydrothermal reaction". *J. Power Sources*, **172** (1): 410, 2007.

JIN, Y.-C.; LU, M.-I.; WANG, T.-H.; YANG, C. R. & DUH, J.-G. "Synthesis of high-voltage spinel cathode material with tunable particle size and improved temperature durability for lithium ion battery". *J. Power Sources*, **262**: 483, 2014.

JUNIOR, E. M. Estudo de Titanatos Nanoestruturados Obtidos por Tratamento Hidrotérmico de Óxido de Titânio em Meio Alcalino. Natal, Programa de Pós-Graduação em Química - UFRN, 2007. Tese de Doutorado, 186 p.

KANASAKU, T.; AMEZAWA, K. & YAMAMOTO, N. "Hydrothermal synthesis and electrochemical properties of Li-Mn-spinel". *Solid State Ionics*, **133** (1-2): 51, 2000.

KANO, H.; FENG, Q.; MIYAI, Y. & OOI, K. "Kinetic properties of a $\text{Pt}/\lambda\text{-MnO}_2$ electrode for the electroinsertion of lithium ions in an aqueous phase". *J. Electrochem. Soc.*, **142** (3): 702, 1995.

KE, D.; RONG, H. G.; DONG, P. Z. & LU, Q. "Synthesis of spinel LiMn_2O_4 with manganese carbonate prepared by micro-emulsion method". *Electrochim. Acta*, **55**: 1733, 2010.

KOKSBANG, R.; BARKER, J.; SHI, H. & SAÏDI, M. Y. "Cathode materials for lithium rocking chair batteries". *Solid State Ionics*, **84** (1-2): 1, 1996.

KOMARNENI, S.; MENON, V. C.; LI, Q. H. & ROY, R. "Microwave-hydrothermal processing of BiFeO_3 and CsAl_2PO_6 ". *J. Am. Chem. Soc.*, **79**: 1409, 1996.

KOMARNENI, S.; RAJHA, R. K. & KATSUKI, H. "Microwave-hydrothermal processing of titanium dioxide". *Mater. Chem. Phys.*, **61** (1): 50, 1999.

KOYAMA, Y. & TANAKA, I. "First principles calculations of lithium battery materials". IN: *Solid State Ionics for Batteries*. MINAMI, T., IATSUMISAGO, M., WAKIHARA, M., IWAKURA, C., KOHJIYA, S. & TANAKA, I. (Eds.). Nova Iorque, Springer, 2005. p. 225-256.

LEE, J.-W.; KIM, J.-I. & MIN, S. H. "Highly crystalline lithium-manganese spinel prepared by a hydrothermal process with co-solvent". *J. Power Sources*, **196** (3): 1488, 2011.

LI, C. M. & CHA, C. S. "Electrodes with surface intercalated powder of catalysts: II. Microelectrodes with surface-intercalated powder of catalysts". *Acta Chim. Sin.*, **1**: 14, 1988.

LIANG, Y.-Y.; BAO, S.-J. & LI, H.-L. "A series of spinel phase cathode materials prepared by a simple hydrothermal process for rechargeable lithium batteries". *J. Solid State Chem.*, **179** (7): 2133, 2006.

- LIDDLE, B. J.; COLLINS, S. M. & BARTLETT, B. M. "A new one-pot hydrothermal synthesis and electrochemical characterization of $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{2-y}\text{O}_4$ spinel structured compounds". *Energ. Environ. Sci.*, **3** (9): 1339, 2010.
- LIU, Z.; YU, A. & LEE, J. Y. "Cycle life improvement of LiMn_2O_4 cathode in rechargeable lithium batteries". *J. Power Sources*, **74**: 228, 1998.
- LIU, Z.; WANG, W.-L.; LIU, X.; WU, M.; LI, D. & ZENG, Z. "Hydrothermal synthesis of nanostructured spinel lithium manganese oxide". *J. Solid State Chem.*, **177** (4-5): 1585, 2004a.
- LIU, Z.; WANG, W.-L.; LIU, X.; WU, M.; ZENG, Z. & LI, D. "Synthesis of nanostructured spinel LiMnO by hydrothermal method at $70\text{ }^\circ\text{C}$ ". *Inorg. Chem. Commun.*, **7** (2): 308, 2004b.
- LV, X.; CHEN, S.; CHEN, C.; LIU, L.; LIU, F. & QIU, G. "One-step hydrothermal synthesis of LiMn_2O_4 cathode materials for rechargeable lithium batteries". *Solid State Sciences*, **31**: 16, 2014.
- MA, Y.; VILENO, E.; SUIB, S. L. & DUTTA, P. K. "Synthesis of tetragonal BaTiO_3 by microwave heating and conventional heating". *Chem. Mater.*, **9** (12): 3023, 1997.
- MANTHIRAM, A. "Materials aspects: an overview". IN: *Lithium Batteries Science and Technology*. NARZI, G. A. & PISTOIA, G. (Eds.). Nova Iorque, Springer, 2009. p. 1-41.
- MATSUBARA, E. Y.; NERI, C. R. & ROSOLEN, M. "Pilhas alcalinas: um dispositivo útil para o ensino de química". *Quim. Nova*, **30** (4): 1020, 2007.
- MIURA, K.; YAMADA, A. & TANAKA, M. "Electric states of spinel $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ as a cathode of the rechargeable battery". *Electrochim. Acta*, **41** (2): 249, 1996.
- MIZUSHIMA, K.; JONES, P. C.; WISEMAN, P. J. & GOODENOUGH, J. B. "A new cathode material for batteries of high energy density". *Mater. Res. Bull.*, **15**: 783, 1980.
- MOURA, A. P.; OLIVEIRA, L. H.; PEREIRA, P. F. S.; ROSA, I. L. V.; LI, M. S.; LONGO, E. & VARELA, J. A. "Photoluminescent properties of CoMoO_4 nanorods quickly synthesized and annealed in a domestic microwave oven". *Advances in Chemical Engineering and Science*, **2** (4): 465, 2012.
- MYUNG, S.-T.; KOMABA, S. & KUMAGAI, N. "Enhanced structural stability and cyclability of Al-doped LiMn_2O_4 spinel synthesized by the emulsion drying method". *J. Electrochem. Soc.*, **148** (5): A482, 2001.
- NÜCHTER, M.; ONDRUSCHKA, B.; BONRATH, W. & GUM, A. "Microwave assisted synthesis – a critical technology overview". *Green Chem.*, **6**: 128, 2004.

OTUBO, L. Preparação e Caracterização de Nanocompósitos Organo-Inorgânicos de Óxido de Manganês e Materiais Poliméricos. Campinas, Instituto de Química - UNICAMP, 2003. Dissertação de mestrado, 154 p.

PASQUALI, M.; PASSERINI, S. & PISTOIA, G. "Trends in cathode materials for rechargeable batteries". IN: Lithium Batteries Science and Technology. NARZI, G. A. & PISTOIA, G. (Eds.). Nova Iorque, Springer, 2009. p. 315-354.

PRADO-GONJAL, J.; SCHMIDT, R. & MORÁN, E. "Microwave-assisted synthesis and characterization of perovskite oxides". IN: Perovskite: Crystallography, Chemistry and Catalytic Performance. ZHANG, J. & LI, H. (Eds.). Hauppauge (USA), Novascience Publishers, 2013. p. 117-140.

RAGUPATHY, P.; VASAN, H. N. & MUNICHANDRAIAH, N. "Microwave driven hydrothermal synthesis of LiMn_2O_4 nanoparticles as cathode material for Li-ion batteries". Mater. Chem. Phys., **124** (1): 870, 2010.

SANSEVERINO, A. M. "Microondas em síntese orgânica". Quim. Nova, **25** (4): 660, 2002.

SATHIYARAJ, K.; GANGULIBABU, D. B.; KALAISELVI, N. & PETER, A. J. " H_2O_2 -aided one-pot hydrothermal synthesis of nanocrystalline LiMn_2O_4 cathode for lithium batteries". IEEE T. Nanotechnol., **11** (2): 314, 2012.

SCROSATI, B. & GARCHE, J. "Lithium batteries: Status, prospects and future". J. Power Sources, **195**: 2419, 2010.

SILVA, J. P. Síntese Assistida por Microondas de LiMn_2O_4 , Caracterização e Testes Como Catodo Para Dispositivos de Armazenamento de Energia. São Carlos, Programa de Pós-Graduação em Química - UFSCar, 2010. Dissertação de Mestrado, 81 p.

SILVA, J. P.; BIAGGIO, S. R.; BOCCHI, N. & ROCHA-FILHO, R. C. "Practical microwave-assisted solid-state synthesis of the spinel LiMn_2O_4 ". Solid State Ionics, **268**: 42, 2014.

SUN, C. Q. "Size dependence of nanostructures: impact of bond order deficiency". Prog. Solid State Chem., **35**: 1, 2007.

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

THACKERAY, M. M.; DAVID, W. I. F.; BRUCE, P. G. & GOODENOUGH, J. B. "Lithium insertion into manganese spinels". Mater. Res. Bull., **18**: 461, 1983.

THACKERAY, M. M.; SHAO-HORN, Y.; KAHAIAN, A. J.; KEPLER, K. D.; SKINNER, E.; VAUGHNEY, J. T. & HACKNEYB, S. A. "Structural fatigue in spinel electrodes in high voltage (4 V) $\text{Li}/\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ cells". Electrochem. Solid-State Lett., **1** (1): 7, 1998.

VARELA, H.; HUGUENIN, F.; MALTA, M. & TORRESI, R. M. "Materiais para cátodos de baterias secundárias de lítio". *Quim. Nova*, **25** (2): 287, 2002.

VICENT, C. A. "Lithium batteries: a 50-year perspective, 1959–2009". *Solid State Ionics*, **134**: 159, 2000.

WANG, G. X.; ZHONG, S.; BRADHURST, D. H.; DOU, S. X. & LIU, H. K. "Synthesis and characterization of LiNiO_2 compounds as cathodes for rechargeable lithium batteries". *J. Power Sources*, **76** (2): 141, 1998.

WANG, H.-E.; QIAN, D.; LU, Z.-G. & LI, Y.-K. "Synthesis and electrochemical properties of LiMn_2O_4 and LiCoO_2 -coated LiMn_2O_4 cathode materials". *J. Alloys Compd.*, **517**: 186, 2012.

XIA, A. & YOSHIO, M. "Spinel cathode materials for lithium-ion batteries". IN: *Lithium Batteries Science and Technology*. NAZRI, G. A. & PISTOIA, G. (Eds.). Nova Iorque, Springer, 2009. p. 362-380.

XIA, H.; RAGAVENDRAN, K. R.; XIE, J. & LU, L. "Ultrafine LiMn_2O_4 /carbon nanotube nanocomposite with excellent rate capability and cycling stability for lithium-ion batteries". *J. Power Sources*, **212**: 28, 2012.

XIAO, L.; GUO, Y.; QUA, D.; DENG, B.; LIU, H. & TANG, D. "Influence of particle sizes and morphologies on the electrochemical performances of spinel LiMn_2O_4 cathode materials". *J. Power Sources*, **225**: 286, 2013.

YAMADA, A.; CHUNG, S. C. & HINOKUMA, K. "Optimized LiFePO_4 for lithium battery cathodes". *J. Electrochem. Soc.*, **148** (3): A224, 2001.

YAMAMURA, S.; KOSHIKA, H.; NISHIZAWA, M.; MATSUE, T. & UCHIDA, I. "In situ conductivity measurements of LiMn_2O_4 thin films during lithium insertion/extraction by using interdigitated microarray electrodes". *J. Solid State Electrochem.*, **2**: 211, 1998.

YI, T.-F.; HU, X.-G.; DAI, C.-S. & GAO, K. "Effects of different particle sizes on electrochemical performance of spinel LiMn_2O_4 cathode materials". *J. Mater. Sci.*, **42**: 3825, 2007.

YUE, H.; HUANG, X.; LV, D. & YANG, Y. "Hydrothermal synthesis of $\text{LiMn}_2\text{O}_4/\text{C}$ composite as a cathode for rechargeable lithium-ion battery with excellent rate capability". *Electrochim. Acta*, **54**: 5363, 2009.

ZHANG, Y. C.; WANG, H.; XU, H. Y.; WANG, B.; YAN, H.; AHNIYAZ, A. & YOSHIMURA, M. "Low-temperature hydrothermal synthesis of spinel-type lithium manganese oxide nanocrystallites". *Solid State Ionics*, **158** (1-2): 113, 2003.