

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

**“Síntese hidrotérmica aquecida por micro-ondas e  
caracterização por raios X baseada em síncrotron  
*operando* de nanopartículas de  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  enriquecidas com  
Li e dopadas com Al, Co ou Ni para aplicação em baterias  
de íons lítio”**

**Juliana Bruneli Falqueto\***

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

**Orientador: Prof. Dr. Nerilso Bocchi**

**\* bolsista CAPES (8 meses) e FAPESP (43 meses, 2018/16158-6 e 2019/25700-1)**

**São Carlos - SP  
2022**



**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS**

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

---

**Folha de Aprovação**

---

Defesa de Tese de Doutorado da candidata Juliana Bruneli Falqueto, realizada em 24/05/2022.

**Comissão Julgadora:**

Prof. Dr. Nerilso Bocchi (UFSCar)

Profa. Dra. Lúcia Helena Mascaro Sales (UFSCar)

Prof. Dr. Fabio Henrique Barros de Lima (IQSC/USP)

Prof. Dr. Rodrigo Del Río Quero (PUC-Chile)

Prof. Dr. Edson Antonio Ticianelli (IQSC/USP)

O Relatório de Defesa assinado pelos membros da Comissão Julgadora encontra-se arquivado junto ao Programa de Pós-Graduação em Química.

*“Happiness is... im Regen zu tanzen, statt auf die Sonne zu warten.  
Mach dir deinen eigenen Zauber“*

Extraído do pacote de chás Sonnentor

*Dedico e agradeço, primeiramente a Deus*

*Dedico à minha família.*

## AGRADECIMENTOS

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

Agradeço de maneira especial ao meu orientador Prof. Dr. Nerilso Bocchi pela orientação, disponibilidade, ensinamentos, oportunidade, paciência, incentivos e pela confiança desde o primeiro momento. Obrigada, Professor, por compartilhar comigo tantas coisas sobre a vida na academia; você contribuiu e ainda contribui para o meu amadurecimento profissional e pessoal.

Agradeço também de maneira especial ao meu supervisor Dr. Mario El Kazzi pela orientação, paciência, oportunidade, disponibilidade, críticas construtivas e conversas sobre trabalho na indústria e academia durante os almoços no Oase do Paul Scherrer Institut (PSI).

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

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

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

Agradeço a todos os colegas de laboratório dos grupos Battery Materials and Diagnostics e Battery Electrodes and Cells do PSI pela disposição em ajudar e pela troca de conhecimento durante discussões dos mais variados temas, pelo tempo de feixe de luz durante os *beamtimes*.

Ao Prof. Dr. Rodrigo del Rio que me acolheu em seu grupo de pesquisa na lindíssima PUC-Chile em Santiago, pelas conversas científicas, disponibilidade, oportunidade e incentivos.

Ao Prof. Dr. Petr Novak pela oportunidade de fazer parte do seu grupo de pesquisa em baterias no PSI e pelas conversas científicas e disponibilidade.

Agradeço à Profa. Dra. Lucia Helena Mascaro Sales e seu grupo de pesquisa por me deixar usar o espaço físico do laboratório quando precisei e, principalmente, pelas

conversas de incentivo nos corredores, por dividir comigo a sua experiência lecionando; você contribuiu para o meu amadurecimento profissional.

Agradeço ao Prof. Dr. Edson Roberto Leite e seu grupo de pesquisa por me deixar usar o espaço físico do laboratório quando precisei e, principalmente, por me deixar usar a caixa seca.

Agradeço ao grupo de pesquisa GAIA, ao Prof. Dr. Edenir Rodrigues Pereira Filho e ao Prof. Dr. Joaquim de Araújo Nóbrega por me deixar usar o espaço físico do laboratório quando precisei. Em especial agradeço também a prestativa Dra. Lucimar Lopes Fialho do grupo pela ajuda nas análises de ICP-AES.

Agradeço também aos meus colegas do Grupo de Eletroquímica e Polímeros (GEP – UFSCar) pelas longas e produtivas conversas sobre química e pelos cafés.

A todo corpo técnico e administrativo do Departamento de Química da Universidade Federal de São Carlos-UFSCar. Em particular agradeço às “meninas da secretaria” pela prontidão e disponibilidade, ao Sr. Ademir Sertori e ao Sr. Edilson pela prontidão desde o primeiro momento e pelas conversas de incentivo no café do DQ. Em especial agradeço também ao Dr. Bruno Lima pelas análises de microscopia e discussões que contribuíram muito no desenvolvimento do meu trabalho.

Ao Dr. Glen J. Smales (Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung, BAM-Berlin) pelas análises e discussão de SAXS. Ao Dr. Ales Stefancic (Battery Materials and Diagnostics – PSI) pelo incentivo, disponibilidade e pela análise de refinamento Rietveld. Ao Dr. Lukasz Kondracki (Battery Electrodes and Cells - PSI) pelo incentivo, disponibilidade, conversas científicas sempre descontraídas, pela ajuda nas medidas, processamento de dados e análises de *operando* DRX. Ao Dr. Adam Clark (SuperXAS – PSI) pelo incentivo, disponibilidade de tempo de luz e pela ajuda nas medidas, processamento de dados e análises de *operando* XAS. Ao Dr. Nicola Cassati (MS SLS) pela disponibilidade de tempo de luz, confiança e ajuda nas medidas de DRX no síncrotron. Ao Dr. Carlos Vaz (SIM SLS) pela disponibilidade e pela ajuda nas medidas de soft-XAS. Ao Albert J. Schuler (LBK – PSI) pela disponibilidade nas medidas de ICP-OES.

Deixo aqui também meu agradecimento à Cordelia Gloor e ao Christian Marmy do Energy and Environment (ENE – PSI) pela disponibilidade e conversas sobre diversos assuntos científicos e de cultura suíça também.

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

Agradeço a Fundação de Amparo de Pesquisa do Estado de São Paulo – FAPESP (Processos 2018/16158-6 e 2019/25700-1), Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico – CNPq e Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – CAPES pelos auxílios concedidos.

## LISTA DE TABELAS

TABELA 4.1- Proporção em mol entre os reagentes limitante e dopante e sua denominação utilizada nas sínteses dos espinélios dopados com cobalto e níquel, separadamente. ....	54
TABELA 4.2 - Valores de ângulo $2\theta$ para os espinélios dopados com cobalto e níquel, separadamente, obtidos em diferentes proporções. ....	57
TABELA 4.3 - Ordem dos reagentes utilizadas e sua denominação nas sínteses dos espinélios dopados com cobalto e níquel, separadamente. ....	62
TABELA 4.4 - Valores do ângulo $2\theta$ para os espinélios dopados com cobalto e níquel, separadamente, obtidos variando-se a ordem de adição dos reagentes e utilizando a menor proporção em mol dos reagentes dopante e limitante de $0,010 \text{ Co}^{2+}$ ou $\text{Ni}^{2+}$ : $1,000 \text{ Mn}$ . ....	64
TABELA 4.5 - Resumo da proporção em mol entre Mn e o cátion dopante usados nas sínteses, fórmulas estequiométricas dos materiais obtidos, estado de oxidação médio do Mn determinados a partir dos espectros de XANES e tamanho médio de partícula, largura da curva de distribuição (derivado do ajuste de Monte Carlo dos dados SAXS visualizados na FIGURA 8.1 do Apêndice) e parâmetro de célula unitária $a$ obtido a partir do refinamento de Rietveld dos dados de DRX da FIGURA 8.2 do Apêndice para o espinélios de $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ como sintetizados.....	73
TABELA 4.6 - Resumo da porcentagem em massa de espinélio nos materiais sintetizados, capacidades específicas e eficiências coulômbicas para o $1^\circ$ e o $380^\circ$ ciclos antes e depois da correção de massa devido a presença de birnessita (quantificada por refinamento de Rietveld a partir de dados de DRX) e retenção de capacidade para os espinélios $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ sintetizados e $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ micrométrico....	80
TABELA 4.7 - Resultados dos ajustes da <b>segunda</b> esfera de coordenação da borda K dos espectros de EXAFS do Ni e Co obtidos para as amostras de espinélio dopados com Ni e com Co antes e após diferentes estágios de ciclagem a uma taxa de C/10, respectivamente. Para as amostras sintetizadas, dois ajustes da segunda esfera de coordenação foram realizados sendo a distância Ni–Mn ou Ni–Ni para a borda K do Ni e Co–Mn ou Co–Co para Co. $R_{\text{ref}}$ indica a distância esperada da estrutura de referência e $R_{\text{exp}}$ os valores ajustados. ....	88

TABELA 4.8 - Resumo do estado de oxidação médio do Mn para os eletrodos de espinélio antes da ciclagem, após o 1º carregamento a 4,3 V e o 1º descarregamento a 3,3 V e após 200 e 350 ciclos. ....	92
TABELA 4.9 - Resultados de ICP-OES obtidos para diferentes materiais de eletrodo positivo para a quantificação de Mn dissolvido no eletrólito e depositado no eletrodo negativo de Li metálico após 200 ciclos. ....	99
TABELA 4.10 - Resumo dos valores médios de OCP para eletrodos preparados a partir dos diferentes espinélios antes da ciclagem e após 350 ciclos (depois do descarregamento até potencial de corte de 3,3 V).....	102
TABELA 8.1 - Resultados do refinamento Rietveld dos dados de DRX para o espinélio não dopado .....	149
TABELA 8.2 - Resultados do refinamento Rietveld dos dados de DRX para o espinélio dopado com alumínio .....	150
TABELA 8.3 - Resultados do refinamento Rietveld dos dados de DRX para o espinélio dopado com cobalto .....	151
TABELA 8.4 - Resultados do refinamento Rietveld dos dados de DRX para o espinélio dopado com níquel.....	152
TABELA 8.5 - Concentração de íons K <sup>+</sup> no eletrólito para os eletrodos de espinélio .....	153
TABELA 8.6 - Resultados dos ajustes da <b>primeira</b> esfera de coordenação (Ni–O ou Co–O) da borda K EXAFS do Ni e do Co obtidos, respectivamente, para as amostras de espinélio dopados com Ni e com Co antes e após diferentes pontos da ciclagem à taxa C/10. Para as amostras sintetizadas, dois ajustes da segunda esfera de coordenação foram realizados sendo a distância Ni–Mn ou Ni–Ni para a borda K do Ni e Co–Mn ou Co–Co para Co. R <sub>ref</sub> indica a distância esperada da estrutura de referência e R <sub>exp</sub> os valores ajustados experimentalmente. ....	158
TABELA 8.7 - Posição da borda K do Mn e estado de oxidação do Mn de espinélios não dopado, dopado com Al, Co e Ni, separadamente, e espinélio micrométrico antes e após diferentes estados de ciclagem na taxa C/10: 1º carregamento a 4,3 V, 1º descarregamento a 3,3 V e após 200 e 350 ciclos no estado descarregado + 12 h de OCP (3,5 V).....	160

## LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1.1 - Comparação entre a energia específica e a densidade de energia para diferentes sistemas secundários de armazenamento de energia (adaptado de (MANTHIRAM, 2009). .....	4
FIGURA 1.2 - Imagem dos componentes reais de uma bateria de íons lítio comercial da Nokia (Fonte: Extraído de FALQUETO, 2018). .....	6
FIGURA 1.3 - Representação esquemática do funcionamento das baterias de íons lítio (Fonte: Extraído de FALQUETO, 2018). .....	8
FIGURA 1.4 - Ilustração esquemática de variados compostos de intercalação de íons lítio para aplicação como eletrodos positivo (destacados em vermelho) e negativo (azul) (Adaptado de GOODENOUGH e KIM, 2010). .....	9
FIGURA 1.5 - (a) Estrutura do óxido de lítio e manganês do tipo espinélio e seus túneis tridimensionais (Adaptado de CHEN et al., 2016). (b) Parte da célula unitária do óxido de lítio e manganês do tipo espinélio mostrando a estrutura local em torno de manganês octaedricamente coordenado por seis oxigênios em uma rede de espinélio perfeita (Adaptado de AMMUNDSEN et al., 1996). .....	14
FIGURA 1.6 - Voltametria cíclica típica do espinélio de lítio e manganês (Fonte: A autora). .....	15
FIGURA 1.7 - (a) Perfil de descarregamento típico do espinélio de lítio e manganês, $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ . (b) Esquema representativo do efeito Jahn-Teller que ocorre em íons $\text{Mn}^{3+}$ (Adaptado de LIU et al., 2016). .....	17
FIGURA 1.8 - Perfis da temperatura após 1 min de aquecimento em banho de óleo (esquerda) e irradiado por micro-ondas (direita) (Adaptado de SCHANCHE et al., 2003). .....	20
FIGURA 1.9 - Variação da capacidade específica em função do número de ciclos em diferentes taxas de ciclagem obtido para o espinélio $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ não dopado sintetizado a partir do precursor pirolusita $\beta\text{-MnO}_2$ por reação em estado sólido seguida de calcinação térmica seguida de calcinação térmica em ar utilizando bastões micrométricos impregnados de lítio (Adaptado de ABOU-RJEILY et al., 2020). .....	27

FIGURA 1.10 - Variação dos valores de capacidade específica em função do número de ciclos à taxa C/2 obtidos para o eletrodo preparado com o espinélio $\text{LiMn}_{0,84}\text{Al}_{0,16}\text{O}_4$ (Adaptado de CAI et al., 2020). .....	28
FIGURA 1.11 - Variação dos valores de capacidade específica em função do número de ciclos uma taxa de 7C obtidos para espinélios não dopado e dopado com alumínio calcinados à 800 °C em diferentes tempos (Adaptado de YUAN et al., 2010)).....	29
FIGURA 1.12 - Variação dos valores de capacidade específica em função do número de ciclos a uma taxa de C/1 obtidos para diferentes espinélios dopados obtidos por reação em estado sólido (Adaptado de AMARAL et al., 2010). .....	30
FIGURA 3.1 - Fotos do <b>(a)</b> reator de micro-ondas modelo Monowave 300 da Anton Paar e <b>(b)</b> frasco de reação de boro-silicato, tampa de encaixe e septo de silicone revestido com Teflon® utilizados na etapa de síntese dos espinélios e de troca iônica; e do <b>(c)</b> interior do micro-ondas convencional e do <b>(d)</b> reator utilizados na etapa de tratamento térmico dos espinélios (Fonte: A autora).....	34
FIGURA 3.2 - Fluxograma do processo otimizado de síntese do espinélio não dopado. (Fonte: A autora). .....	35
FIGURA 3.3 - Fluxograma do processo de síntese do espinélio dopado com alumínio. (Fonte: A autora). .....	36
FIGURA 3.4 - Fluxograma da síntese de espinélios dopados com cobalto e níquel, separadamente, variando a proporção em mol entre os reagentes limitante e dopante e a ordem de adição dos reagentes. (Fonte: A autora). .....	39
FIGURA 3.5 - Foto ilustrativa da célula eletroquímica utilizada nas caracterizações eletroquímicas. ....	45
FIGURA 3.6 - Célula eletroquímica utilizada nas medidas de <i>operando</i> XAS. (Fonte: A autora).....	49
FIGURA 3.7 - Célula eletroquímica utilizada nas medidas de <i>operando</i> DRX. As setas indicam o caminho de raios X entre a fonte e a célula e entre a célula e o detector. (Fonte a Autora). .....	50
FIGURA 4.1 - Perfis representativos de temperatura, pressão e potência em função do tempo para a síntese dos espinélios. ....	53

- FIGURA 4.2 - Imagem vista de cima do vaso reacional aberto com os produtos da síntese do material LMO-Ni75; em destaque o produto de coloração diferente.....54
- FIGURA 4.3 - Difractogramas de raios X obtidos a  $1^\circ \text{ min}^{-1}$  para os espinélios não dopado e dopados com **(a)** cobalto e **(b)** níquel, variando-se a proporção do cátion dopante. Padrões de difração de raios X das fixas cristalográficas ICSD dos materiais do tipo espinélio  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  com fase cúbica e do tipo birnessita  $\text{K}_{0.5}\text{Mn}_2\text{O}_{4.3}\cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$  com estrutura monoclinica. ....56
- FIGURA 4.4 - Micrografias de MEV obtidas para os espinélios dopados: **(a)** LMO-Ni75, **(b)** LMO-Ni25, **(c)** LMO-Ni10, **(d)** LMO-Co75, **(e)** LMO-Co25 e **(f)** LMO-Co10.....58
- FIGURA 4.5 - **(a)** Micrografia de MEV e **(b)** mapeamento do elemento níquel obtido por EDX para o espinélio dopado LMO-Ni75. ....59
- FIGURA 4.6 - Foto dos vasos reacionais após a mistura das soluções dos metais precursores dos dopantes **(a)** nitrato de alumínio, **(b)** nitrato de cobalto e **(c)** nitrato de níquel com a solução de  $\text{LiOH } 0,1 \text{ mol L}^{-1}$ , utilizando a proporção mais elevada do reagente do cátion dopante de  $1,000 \text{ KMnO}_4 : 0,075 \text{ M}^{2+}$  ( $\text{M}^{2+} = \text{Co}^{2+}$  ou  $\text{Ni}^{2+}$ ). ....60
- FIGURA 4.7 - Teste qualitativo de solubilidade do **(a)** nitrato de cobalto e **(b)** nitrato de níquel em acetona.....61
- FIGURA 4.8 - Difractogramas de raios X obtidos a  $1^\circ \text{ min}^{-1}$  para os espinélios não dopado e dopados com cobalto e níquel, separadamente, variando-se a ordem de adição de reagentes e utilizando a menor proporção em mol dos reagentes dopante e limitante de  $0,010 \text{ Co}^{2+}$  ou  $\text{Ni}^{2+} : 1,000 \text{ Mn}$ . Padrões de difração de raios X das fixas cristalográficas ICSD dos materiais do tipo espinélio  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  com fase cúbica e do tipo birnessita  $\text{K}_{0.5}\text{Mn}_2\text{O}_{4.3}\cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$  com estrutura monoclinica. ....63
- FIGURA 4.9 - Micrografias de MEV para os espinélios **(a)** não dopado e dopados, sendo **(b)** Co-dopado e **(c)** Ni-dopado. ....64
- FIGURA 4.10 - Fluxograma do processo de produção dos espinélios não dopado e dopado com alumínio, cobalto e níquel. (Fonte: A autora).....67
- FIGURA 4.11 - Difractogramas experimentais de raios X realizados na linha de feixe de luz síncrotron MS do SLS obtidos a partir de fonte de radiação síncrotron para os espinélios não dopado e dopados com Al, Co ou Ni sintetizados via rota hidrotérmica aquecida por micro-ondas. Padrões de difração de raios X das fixas cristalográficas

ICSD dos materiais do tipo espinélio  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  com fase cúbica e do tipo birnessita  $\text{K}_{0.5}\text{Mn}_2\text{O}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$  com estrutura monoclinica. ....69

FIGURA 4.12 - **(a)** Espectros da borda K do Mn registrado no modo de transmissão na linha de feixe de luz SuperXAS (SLS) para materiais padrões de referência e para amostras de espinélios sintetizados. Cada estado de oxidação do Mn foi determinado com base na posição a altura  $y = 0,563$  onde as duas referências para  $\text{Mn}^{3+}$  e  $\text{Mn}^{4+}$  se cruzam, representadas pela seta preta horizontal. **(b)** Ajuste linear dos estados de oxidação dos materiais padrões de referência:  $\text{Li}_2\text{Mn}_2\text{O}_4$  e  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  para  $\text{Mn}^{3+}$ ,  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  para  $\text{Mn}^{3,5+}$  e  $\alpha\text{-Mn}_2\text{O}_4$  e  $\beta\text{-Mn}_2\text{O}_4$  para  $\text{Mn}^{4+}$  usados para a determinação do estado de oxidação do Mn das amostras de espinélios  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ . ....70

FIGURA 4.13 - Micrografias de MEV obtidas para os espinélios enriquecidos com Li **(A)** não dopado, **(B)** Al-dopado, **(D)** Co-dopado e **(E)** Ni-dopado sintetizados pela rota hidrotérmica aquecida por micro-ondas e para o **(F)** espinélio  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  micrométrico. Em **(C)** estão ilustrados os valores de fração volumétrica em função do tamanho de partícula determinado por SAXS. ....75

FIGURA 4.14 - Caracterizações eletroquímicas obtidas em meia célula e em solução de  $\text{LiPF}_6$  1 mol  $\text{L}^{-1}$  em EC e DMC 1:1 ( $\text{V}/\text{V}$ ) para eletrodos preparados a partir de espinélios nanométricos não dopado e dopados, enriquecidos com Li, sintetizados pela rota hidrotérmica aquecida por micro-ondas e a partir de uma amostra de espinélio micrométrico em solução  $\text{LiPF}_6$  1 mol  $\text{L}^{-1}$  em uma mistura de EC:DMC 1:1 ( $\text{V}/\text{V}$ ). **(a)** 3º ciclo das voltametrias cíclicas obtidas a 0,1  $\text{mV s}^{-1}$  **(b)** 1º ciclo de carregamento e descarregamento galvanostático uma taxa lenta de C/10. Os picos associados aos processos de oxidação e redução de Mn são marcados com Ox e Rd, respectivamente. ....77

FIGURA 4.15 - Desempenho eletroquímico em solução de  $\text{LiPF}_6$  1 mol  $\text{L}^{-1}$  em EC e DMC 1:1 ( $\text{V}/\text{V}$ ) no intervalo de potenciais de 3,3 a 4,3 V, após correção da massa de birnessita de potássio, de eletrodos preparados a partir de espinélios nanométricos  $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$  não dopado e dopados, enriquecidos com lítio, sintetizados pela rota hidrotérmica aquecida por micro-ondas e a partir de espinélio  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  micrométrico em: **(a)** ciclagens prolongadas a uma taxa de C/10 e **(b)** em diferentes taxas denominada de teste de *rate capability*. ....82

FIGURA 4.16 - Perfis de carregamento e descarregamento em meia célula e em solução de  $\text{LiPF}_6$  1 mol  $\text{L}^{-1}$  em EC e DMC 1:1 ( $\text{V}/\text{V}$ ) obtidos no 1º ciclo em cada taxa

para eletrodos preparados a partir de espinélios nanométricos  $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$  não dopado e dopados, enriquecidos com lítio, sintetizados pela rota hidrotérmica aquecida por micro-ondas e a partir do espinélio  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  micrométrico (indicados na figura). .....84

FIGURA 4.17 - Resultados de medidas de XAS obtidos para os espinélios  $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$  dopados com Co e Ni antes e após diferentes estágios de ciclagem a uma taxa de C/10: 1º carregamento a 4,3 V, 1º descarregamento a 3,3 V e após 200 ciclos (após descarregamento) e para os materiais padrões de referência  $\text{Co}_3\text{O}_4$  e NiO. **(a)** Borda L do Co no modo TEY, **(b)** borda K do Co no modo de fluorescência e **(c)** transformada de Fourier (FT) resultante da borda K do Co; **(d)** Borda L do Ni no modo TEY, **(e)** borda K do Ni no modo de fluorescência e **(f)** transformada de Fourier resultante da borda K do Ni. ....86

FIGURA 4.18 - **(a-d)** Espectros da borda K do Mn registrados na linha de feixe de luz SuperXAS do SLS e **(e)** resultados do estado de oxidação médio do Mn obtidos para os espinélios não dopado e dopados com Al, Co e Ni, separadamente, e para o espinélio micrométrico em diferentes estágios de ciclagem a uma taxa de C/10: 1º carregamento a 4,3 V, 1º descarregamento a 3,3 V e após 200 e 350 ciclos (após descarregamento) + 12 h de OCP (3,5 V). Cada estado de oxidação foi determinado com base na posição a altura  $y = 0,563$  onde as duas referências para  $\text{Mn}^{3+}$  e  $\text{Mn}^{4+}$  se cruzam (mais detalhes são apresentados na FIGURA 8.8 do Apêndice). Os espectros da borda K do Mn foram comparados diretamente com materiais padrões de referência para o Mn:  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  [ $\text{Mn}^{3+}$ ],  $\text{Li}_2\text{Mn}_2\text{O}_4$  [ $\text{Mn}^{3+}$ ],  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  [ $\text{Mn}^{3.5+}$ ],  $\alpha\text{-Mn}_2\text{O}_4$  [ $\text{Mn}^{4+}$ ] e  $\beta\text{-Mn}_2\text{O}_4$  [ $\text{Mn}^{4+}$ ]. ....90

FIGURA 4.19 - Padrões experimentais de difração de raios X coletados usando fonte de radiação síncrotron na linha de luz MS no SLS para espinélios  $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$  não dopado e dopados com Al, Co e Ni, separadamente, enriquecidos com Li, em diferentes estágios de ciclagem a uma taxa de C/10: **(a)** 1º carregamento a 4,3 V, **(b)** 1º descarregamento a 3,3 V e; **(c)** após 200 ciclos (após descarregamento). No inserte é mostrado uma ampliação na região de  $11,8^\circ$  a  $14,2^\circ$  em que não foi detectada nenhuma formação significativa da fase de espinélio distorcida ( $\text{Li}_2\text{Mn}_2\text{O}_4$  ICSD-40486). ....93

FIGURA 4.20 - Evolução dos valores médio do parâmetro de rede  $a$  dos espinélios  $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$  nanométricos não dopado e dopado com Al, Co e Ni, separadamente,

enriquecidos com Li, antes e após diferentes estágios de ciclagem a uma taxa de C/10: 1º carregamento a 4,3 V, 1º descarregamento a 3,3 V e após 200 ciclos no estado descarregado + 12 h de OCP (3,5 V). Os valores médios do parâmetro de rede foram calculados por refinamentos de Rietveld dos difratogramas registrados usando radiação síncrotron.....95

FIGURA 4.21 - Espectros da borda L do Mn registrada no modo TEY na linha de feixe de luz SIM do SLS, obtidos para os espinélios  $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$  não dopado e dopados com Al, Co e Ni, separadamente, e para o espinélio  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  micrométrico **(a)** antes e em diferentes estágios de ciclagem a uma taxa de C/10: **(b)** 1º carregamento a 4,3 V, **(c)** 1º descarregamento a 3,3 V + 12 h de OCP (3,5 V) e após **(d)** 200 e **(e)** 350 ciclos (após descarregamento) + 12 h de OCP (3,5 V). (f) Materiais padrões de referência:  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  (Mn em estados de oxidação 3+ e 4+),  $\text{Li}_2\text{Mn}_2\text{O}_4$  (Mn em estado de oxidação 3+) e  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  micrométrico totalmente delitiado a 4,3 V representando Mn no estado de oxidação 4+.....97

FIGURA 4.22 - Correlação entre a porcentagem de birnessita de potássio nos materiais sintetizados via rota hidrotérmica aquecida por micro-ondas e a concentração de Mn dissolvido no eletrólito e depositado no eletrodo negativo de Li metálico após 200 ciclos de carregamento e descarregamento a uma taxa de C/10. ....99

FIGURA 4.23 - Espectros de impedância adquiridos no OCP antes (esfera) e após 350 ciclos (estrela) entre 3,3 V e 4,3 V a uma taxa de C/10 na faixa de frequência de 300 kHz a 5 mHz com uma amplitude senoidal de 10 mV (rms) para eletrodos preparados a partir dos espinélios  $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$  nanométricos não dopado e dopados e do espinélio  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  micrométrico (indicado na figura) ..... 101

FIGURA 4.24 - Medidas de XAS *operando* a fim de rastrear a evolução do estado de oxidação do Mn e sua geometria local relacionada às diferenças dependentes do tamanho das partículas durante o 1º ciclo e o 2º carregamento de eletrodos preparados a partir de espinélios micro e nanométrico. **(a,e)** Micrografias de MEV obtidas para os espinélios nanométrico não dopado e micrométrico. **(b,f)** Evolução da fração dos componentes espectrais  $\text{Li}_{-0}\text{Mn}_2\text{O}_4$ ,  $\text{Li}_{0,5}\text{Mn}_2\text{O}_4$  e  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  (painéis superiores) durante ciclagens (painéis inferiores). As linhas verticais coloridas indicam inflexões/espécies majoritárias de Mn ou inversões da polaridade do eletrodo. **(c,g)**

Componentes espectrais obtidos por MCR e <b>(d,h)</b> suas respectivas transformadas de Fourier.....	106
FIGURA 4.25 - Medidas de XAS <i>operando</i> a fim de obter a assinatura espectroscópica do efeito Jahn-Teller para eletrodos preparados a partir dos espinélios nanométrico não dopado e micrométrico durante o <b>(a,d)</b> 1º descarregamento até 2,0 V e 2º carregamento até 4,3 V. <b>(b,e)</b> Espectros e suas respectivas <b>(c,f)</b> transformadas de Fourier obtidos. Os círculos cheios e coloridos em (a) e (d) indicam a posição no perfil galvanostático onde foram extraídos os espectros do conjunto de dados. ....	110
FIGURA 4.26 - Medidas de DRX <i>operando</i> a fim de monitorar a evolução das estruturas dos eletrodos de espinélio nano e micrométrico e o surgimento de novas fases durante o 1º ciclo e o 2º carregamento. Gráficos de contorno (painéis a direita) com os difratogramas obtidos por DRX <i>operando</i> e perfil de carregamento e descarregamento correspondentes (painéis a esquerda) para o eletrodo de espinélio <b>(a)</b> $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ nanométrico não dopado e <b>(b)</b> $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ micrométrico (após a correção da intensidade dos padrões de difração; o gráfico antes da correção pode ser visualizado na FIGURA 8.11 do Apêndice). ....	113
FIGURA 4.27 - Padrões de DRX <i>operando</i> <b>(a)</b> coletados em diferentes estados da ciclagem <b>(b)</b> para o eletrodo de espinélio $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ não dopado enriquecido com Li nanométrico.....	115
FIGURA 4.28 - Desempenho eletroquímico em meia célula e em solução de $\text{LiPF}_6$ 1 mol $\text{L}^{-1}$ em EC e DMC 1:1 (v/v) obtido na faixa de potencial de 2,0 a 4,3 V a uma taxa de C/20 para eletrodos preparados a partir de amostras de espinélio de tamanho nano e micrométrico. <b>(a)</b> Capacidades específicas de descarregamento a (esquerda) e eficiências coulômbicas (direita). <b>(b)</b> Capacidades específicas de descarregamento em faixa de potencial superior (FPS) e faixa de potencial inferior (FPI) após a divisão dos valores de capacidade obtidos na ampla faixa de potencial de 2,0 a 4,3 V visualizados em “a”. Perfis galvanostáticos de carregamento e descarregamento do 1º, 5º e 50º ciclos obtidos para eletrodos preparados a partir do espinélio <b>(c)</b> $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ nanométrico não dopado e <b>(d)</b> $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ micrométrico. ....	117
FIGURA 4.29 - Resultados de <i>ex-situ</i> XAS <b>(a)</b> espectros da borda K do Mn (XANES) e <b>(b)</b> transformada de Fourier de eletrodos preparados a partir de amostras de espinélios nanométrico e micrométrico em diferentes estados de ciclagem em 2,0 a 4,3 V a C/20: após na 2º e 11º descarregamento. ....	119

- FIGURA 4.30 - Desempenho eletroquímico obtido para eletrodos positivos preparados a partir do espinélio nanométrico e micrométrico usando o programa de ciclagem esquematizado em **(a)**. **(b)** Valores de capacidade específica de descarregamento obtidos em duplicata ao final de cada 32 ciclos. **(c)** Valores de capacidade específica de descarregamento e eficiência coulômbica obtidos ao longo de todos os ciclos até o 256<sup>o</sup> ciclo..... 125
- FIGURA 4.31 - Perfis de carregamento e descarregamento registrados para eletrodos positivos preparados a partir dos espinélio nanométrico e micrométrico usando o programa de ciclagem proposto: **(a)** 2<sup>o</sup> e 226<sup>o</sup> perfis de carregamento e descarregamento no ampla faixa de potenciais de 2,0 a 4.3 V a uma taxa de C/20 para ambos os eletrodos; **(b)** 5<sup>o</sup> e 256<sup>o</sup> perfis de carregamento e descarregamento obtidos no intervalo de potenciais de 3,3 a 4.3 V a uma taxa de C/5. .... 127
- FIGURA 8.1 - Ajuste de Monte Carlo dos dados de SAXS para as amostras de espinélios LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> sintetizados: **(a)** não dopado, **(b)** dopado com Al, **(c)** dopado com Co e **(d)** dopado com Ni. .... 145
- FIGURA 8.2 - Ajuste por refinamento Rietveld de dados de DRX usando fonte de radiação síncrotron para amostras de espinélio não dopadas, dopadas com Al, Co e Ni. A cruz preta, a linha vermelha e a linha verde representam os dados observados, os dados calculados e a diferença entre os dados observados e calculados, respectivamente. Os resultados do refinamento são apresentados com mais detalhes nas TABELA 8.1 a 8.4..... 146
- FIGURA 8.3 - Ajuste por refinamento Rietveld de dados de DRX usando fonte de radiação síncrotron para amostras de espinélio não dopadas, dopadas com Al, Co e Ni em diferentes estados de ciclagem na taxa C/10: 1<sup>o</sup> carregamento a 4,3, 1<sup>o</sup> descarregamento a 3,3 V, 200 ciclos no estado descarregado + 12 h de OCP (3,5 V) (indicado na figura escrita em língua inglesa). Os resultados do refinamento são apresentados nas TABELA 8.1 a 8.4. .... 148
- FIGURA 8.4 - Desempenho eletroquímico em janela de 3,3 a 4,3 V, antes de remover a contribuição da massa de birnessita de potássio, de eletrodos preparados a partir de espinélios Li<sub>1+x</sub>Mn<sub>2-x</sub>O<sub>4</sub> nanométricos não dopados e dopados, enriquecidos com lítio, sintetizados pela rota hidrotérmica aquecida por micro-ondas e de espinélio LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> micrométrico a ciclagem **(a)** de longo prazo a taxa C/10 e **(b)** em diferentes taxas C denominado *rate capability test*..... 154

- FIGURA 8.5 - Bordas L do **(a)** Co e do **(b)** Ni no modo TFY obtidas para eletrodos de espinélio dopados com Co e Ni, antes e após diferentes estados de ciclagem a C/10: no 1º carregamento a 4,3 V, 1º descarregamento a 3,3 V e após 200 ciclos (após descarregamento). ..... 155
- FIGURA 8.6 - Ajustes da borda K EXAFS do Ni para o espinélio dopado com Ni antes da ciclagem (nomeado *as-synthesized*) simulando duas condições para a distância da segunda esfera de coordenação: **(A,B)** Ni–Mn e **(C,D)** Ni–Ni. Uma vez que o melhor resultado da simulação para espinélio sintetizado é a distância Ni–Mn, foi simulada essa condição de ajuste para o espinélio em diferentes estados de ciclagem: **(E,F)** 1º carregamento a 4,3 V e **(G e H)** 1º descarregamento a 3,3 V (figura escrita em língua inglesa). ..... 156
- FIGURA 8.7 - Ajustes da borda K EXAFS do Co para o espinélio dopado com Co simulando Co–Mn **(A,B)** antes da ciclagem (nomeado *as-synthesized*) e para o espinélio em diferentes estados de ciclagem: **(C,D)** 1º carregamento a 4,3 V e **(E,F)** 1º descarregamento a 3,3 V (figura escrita em língua inglesa). ..... 157
- FIGURA 8.8 - Detalhes dos espectros na posição da borda K do Mn registrados na linha de feixe de luz SuperXAS do SLS obtidos para os espinélios não dopado e dopados com Al, Co e Ni, separadamente, e para o espinélio micrométrico em diferentes estados de ciclagem a uma taxa C/10: **(a)** 1º carregamento a 4,3 V, **(b)** 1º descarregamento a 3,3 V, e após **(c)** 200 e **(d)** 350 ciclos (após descarregamento) + 12 h de OCP (3,5 V). Cada estado de oxidação foi determinado com base na posição a altura  $y = 0,563$  onde as duas referências  $Mn^{3+}$  e  $Mn^{4+}$  se cruzam. Os espectros de borda K do Mn foram comparados diretamente com materiais padrão de referência para o Mn:  $Mn_2O_3 [Mn^{3+}]$ ,  $Li_2Mn_2O_3 [Mn^{3+}]$ ,  $LiMn_2O_4 [Mn^{3.5+}]$ ,  $\alpha-Mn_2O_4 [Mn^{4+}]$  e  $\beta-Mn_2O_4 [Mn^{4+}]$ . ..... 159
- FIGURA 8.9 - Resultados das medidas de *operando* XAS obtidos para eletrodos de espinélios  $Li_{1-x}Mn_{2-x}O_4$  nanométrico Al-dopado e  $LiMn_2O_4$  micrométrico. **(a)** Perfis eletroquímicos do primeiro ciclo obtidos a taxa C/10 com os pontos de coleta dos espectros assinalados por círculos. Espectros da borda K do Mn coletados em diferentes pontos da ciclagem indicados na figura para o eletrodo de espinélio **(b)** Al-dopado e **(c)** micrométrico. **(d,e)** Aproximação na região do início da borda dos espectros obtidos em b e c, as setas indicam como a posição da borda muda de acordo com o estado de oxidação do Mn. .... 162

FIGURA 8.10 - Resultados de *operando* XAS obtidos para eletrodo  $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$  nanométrico Al-dopado no **(a)** primeiro ciclo e segundo carregamento a C/20 entre 2,0 e 4,3 V. Componentes **(b)** espectrais e suas respectivas **(c)** transformadas de Fourier obtidos por MCR a partir do conjunto de dados dos espectros. O MCR extrai as assinaturas espectrais das diferentes espécies de Mn [ $\text{Mn}_2\text{O}_4$  (linha rosa),  $\text{Li}_{0,5}\text{Mn}_2\text{O}_4$  (linha verde),  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  (linha vermelha) e  $\text{Li}_2\text{Mn}_2\text{O}_4$  (linha azul clara)] presentes durante a medida de *operando* XAS. Os círculos coloridos apresentados no perfil galvanostático indicam a posição onde a contribuição da espécie de Mn correspondente é a maior. Os círculos laranja em b e c indicam a longa distância de ligação Mn–O associada à distorção de Jahn-Teller..... 163

FIGURA 8.11 - Resultados de *operando* DRX antes da correção da intensidade dos padrões de difração do eletrodo de espinélio  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  micrométrico..... 164

FIGURA 8.12 - Padrões de DRX *operando* coletados em diferentes estados da ciclagem para o eletrodo de espinélio  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  micrométrico. .... 164

## RESUMO

SÍNTESE HIDROTÉRMICA AQUECIDA POR MICRO-ONDAS E CARACTERIZAÇÃO POR RAIOS X BASEADA EM SÍNCROTRON OPERANDO DE NANOPARTÍCULAS DE  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  (LMO) ENRIQUECIDAS COM LI E DOPADAS COM Al, Co OU Ni PARA APLICAÇÃO EM BATERIAS DE ÍONS LÍTIO: Uma rota hidrotérmica aquecida por micro-ondas (HMO) fácil, rápida e eficiente foi usada para sintetizar espinélios não dopados e dopados com Al ou Co ou Ni. A reação foi realizada a uma baixa temperatura de  $140^\circ\text{C}$  por 5 min em um reator HMO a partir de soluções aquosas de  $\text{KMnO}_4$ ,  $\text{LiOH}$ , acetona ( $\text{Li/Mn} = 1,2$ ;  $\text{acetona/Mn} = 1,1$ ) e do nitrato do respectivo dopante catiônico. O material obtido foi então adicionado no mesmo reator com uma solução aquosa de  $\text{LiOH}$  e submetida a um novo tratamento térmico por HMO na mesma temperatura de  $140^\circ\text{C}$  por 10 min. Por fim, foi realizado um tratamento térmico em forno de micro-ondas convencional por 4 min. Três diferentes proporções em mol dos dopantes ( $\text{M/Mn} = 0,075, 0,025$  e  $0,010$ ;  $\text{M} = \text{dopante catiônico}$ ) e duas ordens de adição dos reagentes usando uma dada proporção foram investigadas nas sínteses. A melhor condição foi obtida quando o precursor do cátion dopante foi dissolvido em acetona usando a menor proporção em mol dos reagentes. Os padrões de difração de raios X (DRX) dos espinélios não dopados e dopados com Al, Co ou Ni foram todos semelhantes com picos de difração altamente cristalinos correspondentes ao espinélio cúbico com grupo espacial  $Fd\bar{3}m$  (ICSD-88644). A presença de outras fases associadas aos dopantes e seu impacto na cristalização não foram detectados. Todos os materiais sintetizados apresentaram uma quantidade significativa de birnessita de potássio identificada por DRX e calculada por refinamento de Rietveld. As composições químicas foram determinadas por espectroscopia de emissão atômica com plasma indutivamente acoplado (ICP-AES), resultando em  $\text{Li}_{1,24}\text{K}_{0,05}\text{Mn}_{1,92}\text{O}_{4,00}$ ,  $\text{Li}_{1,46}\text{K}_{0,06}\text{Al}_{0,04}\text{Mn}_{1,85}\text{O}_{4,00}$ ,  $\text{Li}_{1,39}\text{K}_{0,07}\text{Co}_{0,02}\text{Mn}_{1,85}\text{O}_{4,00}$  e  $\text{Li}_{1,30}\text{K}_{0,10}\text{Ni}_{0,02}\text{Mn}_{1,87}\text{O}_{4,00}$ . A partir dos resultados de espalhamento de raios X de baixo ângulo (SAXS), pode-se inferir que foram obtidas nanopartículas. Além disso, não foram observadas alterações significativas por microscopia eletrônica de varredura (MEV), indicando que a baixa dopagem com Al, Co ou Ni (inferior a 2,5%) não teve efeito sobre a morfologia da superfície dos espinélios sintetizados por HMO. Posteriormente, foi realizado um estudo sistemático para entender a fundo o mecanismo de perda de capacidade das

nanopartículas de LMO quando ciclado em duas faixas de potenciais diferentes: 3,3 – 4,3 V vs. Li<sup>+</sup>/Li e 2,0 – 4,3 V vs. Li<sup>+</sup>/Li. Na primeira faixa, a nanocristalinidade e a dopagem desempenharam um papel importante para a melhoria do desempenho eletroquímico em relação às micropartículas de LMO. Reduziram significativamente a resistência à transferência de carga, diminuíram a capacidade irreversível do 1º ciclo para 6% e atingiram uma retenção de capacidade entre 85 e 90% após 380 ciclos com excelente eficiência coulômbica próxima de 99% sem comprometer a capacidade específica a uma alta taxa de ciclagem de 5C. A partir de medidas de espectroscopia de absorção de raios X (XAS), os valores de estado de oxidação do Co e Ni nos espinélios sintetizados foram determinados como sendo ~2,7<sup>+</sup> e ~2,0<sup>+</sup>, respectivamente. Eles não variaram após ciclagem nem no interior e nem na superfície das partículas, o que implica que Co e Ni não contribuíram para a compensação de cargas e para a capacidade específica. O ajuste da estrutura fina de absorção de raios X estendida (EXAFS) indicou que Co e Ni estão na estrutura dos espinélios devido às distâncias metal-metal mais curtas do que as dos respectivos óxidos padrões. Os resultados de refinamentos de Rietveld confirmaram que foram obtidos espinélios enriquecidos com Li com parte do Li substituindo o Mn na estrutura e quebrando a simetria. Na faixa de potencial de 2,0 V a 4,3 V vs. Li<sup>+</sup>/Li, os eletrodos de espinélio nanométrico não dopado e micrométrico apresentaram valores iniciais semelhantes de capacidade específica em torno de 200 mA h g<sup>-1</sup> (1C = 296 mA h g<sup>-1</sup>) a uma taxa de C/20. O melhor desempenho eletroquímico foi obtido para o espinélio nanométrico não dopado com capacidade específica de 201 mA h g<sup>-1</sup>, 53,5% de retenção de capacidade e 99% de eficiência coulômbica após o 55º ciclo a uma taxa de C/20. Os resultados de XAS *operando* indicaram que é mais fácil intercalar íons Li<sup>+</sup> na estrutura do LMO nanométrico do que no micrométrico, o que corrobora com seu melhor desempenho eletroquímico. Até onde se sabe, a assinatura espectroscópica da distorção Jahn-Teller em torno do Mn<sup>3+</sup> no LMO foi obtida pela primeira vez no presente trabalho. Usando o programa de ciclagem proposto, foi possível obter um desempenho eletroquímico superior para o eletrodo de LMO nanométrico não dopado enriquecido com Li. Este eletrodo apresentou excelente ciclabilidade com retenção de capacidade de 101,5% na faixa de potenciais de 3,3 a 4,3 V vs. Li<sup>+</sup>/Li a uma taxa de C/5.

## ABSTRACT

MICROWAVE-ASSISTED HYDROTHERMAL SYNTHESIS AND *OPERANDO* SYNCHROTRON-BASED X-RAY CHARACTERIZATION OF LI-RICH  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  (LMO) NANOPARTICLES DOPED WITH Al, Co OR Ni FOR LITHIUM-ION BATTERIES APPLICATION: A facile, fast and efficient microwave-assisted hydrothermal (MWH) route was used to synthesize undoped and doped spinels with Al or Co or Ni. The reaction was carried at low temperature of 140 °C for 5 min in an MWH reactor from aqueous solution of  $\text{KMnO}_4$ , LiOH, acetone (Li/Mn = 1.2; acetone/Mn = 1.1) and the nitrate of the respective cationic dopant. The obtained material was then added in the same reactor with an aqueous solution of LiOH and submitted to a new MWH treatment at the same temperature of 140 °C for 10 min. Finally, a heat treatment in a conventional microwave oven for 4 min was carried out. Three different mol proportions of the dopants (M/Mn = 0.075, 0.025 and 0.010; M = cationic dopant) and two orders of reagents addition using a given proportion were investigated in the syntheses. The best condition was achieved when the precursor of the doping cation was dissolved in acetone using the lowest mol proportion of the reagents. The X-ray diffraction (XRD) patterns of the undoped and doped spinels (Al, Co or Ni) were all similar with highly crystalline diffraction peaks corresponding to the cubic spinel with space group  $Fd\bar{3}m$  (ICSD-88644). The presence of other phases associate with the dopants and their impact on the crystallization were not detected. All synthesized materials presented a significant amount of potassium birnessite identified by XRD and calculated by Rietveld refinement. The chemical compositions were determined by inductively coupled plasma atomic emission spectroscopy (ICP-AES), resulting in  $\text{Li}_{1.24}\text{K}_{0.05}\text{Mn}_{1.92}\text{O}_{4.00}$ ,  $\text{Li}_{1.46}\text{K}_{0.06}\text{Al}_{0.04}\text{Mn}_{1.85}\text{O}_{4.00}$ ,  $\text{Li}_{1.39}\text{K}_{0.07}\text{Co}_{0.02}\text{Mn}_{1.85}\text{O}_{4.00}$  and  $\text{Li}_{1.30}\text{K}_{0.10}\text{Ni}_{0.02}\text{Mn}_{1.87}\text{O}_{4.00}$ . From the results of small-angle X-ray scattering (SAXS), it can be inferred that nanoparticles were obtained. Beside this, no significant changes were observed by scanning electronic microscopy (SEM), indicating that the low doping with Al, Co or Ni (less than 2.5%) had no effect on the surface morphology of the spinels synthesized by MWH. Afterward, a systematic study to understand in-depth the capacity fading mechanism of LMO nanoparticles when cycled in half cell in two different potential

ranges: 3.3 – 4.3 V vs. Li<sup>+</sup>/Li and 2.0 – 4.3 V vs. Li<sup>+</sup>/Li was carried out. In the first range, the nanocrystallinity and cationic doping played an important role in improving the electrochemical performance with respect to LMO microparticles. They significantly reduced the charge-transfer resistance, lowered the 1<sup>st</sup> cycle irreversible capacity to 6%, and achieved a capacity retention between 85 and 90% after 380 cycles with excellent columbic efficiency close to 99% without compromising the specific charge at a high cycling rate of 5C. From X-ray absorption spectroscopy (XAS) measurements, the values of oxidation state of Co and Ni in as-synthesized spinels were found to be ~2.7+ and ~2.0+, respectively. They did not change upon cycling neither in the bulk nor on the surface, implying that Co and Ni did not contribute for the charge compensation and specific capacity. The fitting of the extended X-ray absorption fine structure (EXAFS) indicated that Co and Ni are in the structure of the spinels due to the shorter metal-metal distances than those of the respective standard oxides. Rietveld refinements results confirmed that Li-rich spinels were obtained with part of the Li substituting the Mn into the structure and breaking the symmetry. In the potential range of 2.0 V – 4.3 V vs. Li<sup>+</sup>/Li, the electrodes of undoped nano-sized and micron-sized spinels presented similar initial values of specific capacity of around 200 mA h g<sup>-1</sup> (1C = 296 mA h g<sup>-1</sup>) at a C/20 rate. The best electrochemical performance was achieved for the nano-sized undoped LiMO with a specific capacity of 201 mA h g<sup>-1</sup>, 53.5% of capacity retention and 99% of coulombic efficiency after the 55<sup>th</sup> cycle at a C/20 rate. Results from *operando* XAS indicated that it is easier to intercalate Li<sup>+</sup> ions into the structure of the nano-sized than into the micro-sized spinel which corroborates with its better electrochemical performance. As far as we know, the spectroscopic signature of the Jahn-Teller distortion around Mn<sup>3+</sup> in the LMO was obtained for the first time in the present work. Using the proposed cycling program, it was possible to obtain a superior electrochemical performance for the electrode of undoped Li-rich nano-sized LMO. This electrode exhibited excellent cyclability with a capacity retention of 101.5% in the potential range of 3.3 to 4.3 V vs. Li<sup>+</sup>/Li at a C/5 rate.

## SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO .....	1
1.1	Aspectos Gerais sobre Baterias.....	2
1.2	Baterias de Íons Lítio.....	5
1.3	Materiais de Eletrodo Positivo.....	11
1.4	Particularidades do Espinélio $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ .....	13
1.5	Estratégias para Melhorar o Desempenho do Espinélio $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ .....	18
1.6	Aspectos Gerais dos Métodos de Síntese Aquecido por Micro-ondas.....	19
1.7	Aspectos Gerais e Revisão Bibliográfica sobre a Caracterização por Raios X Baseada em Síncrotron <i>Operando e In Situ</i> .....	22
1.8	Revisão Bibliográfica sobre Síntese e Performance Eletroquímica do Espinélio $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ .....	26
2	OBJETIVOS .....	32
3	PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL .....	33
3.1	Síntese do Espinélio Não Dopado .....	33
3.2	Síntese do Espinélio Dopado com Alumínio .....	36
3.3	Síntese dos Espinélios Dopados com Cobalto ou Níquel .....	37
3.4	Caracterizações Químicas e Físicas <i>Ex-situ</i> Antes e Após Diferentes Estágios de Ciclagem .....	40
3.4.1	Caracterização Química por Espectroscopia de Emissão Atômica/Óptica por Plasma Indutivamente Acoplado .....	40
3.4.2	Caracterizações Morfológicas por Microscopia Eletrônica de Varredura e Química por Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios X.....	41
3.4.3	Caracterização Estrutural por Difractometria de Raios X utilizando Radiação de Anodo de Cu .....	42
3.4.4	Caracterização Estrutural por Espalhamento de Raios X a Baixo Ângulo....	42
3.4.5	Caracterização Estrutural por Difractometria de Raios X utilizando Radiação Síncrotron e Espectroscopia de Absorção de Raios X Mole e Duro .....	43
3.5	Caracterizações Eletroquímicas.....	44
3.5.1	Preparação dos Eletrodos de Trabalho .....	44
3.5.2	Célula Eletroquímica.....	45
3.5.3	Testes Eletroquímicos .....	46

3.6	Preparação de Amostras do Material de Eletrodo Após os Testes de Ciclagem em Diferentes Estágios .....	47
3.7	Caracterizações <i>Operando</i> .....	48
3.7.1	<i>Operando</i> XAS .....	48
3.7.2	<i>Operando</i> DRX .....	50
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO .....	51
4.1	Obtenção de nanopartículas de espinélios dopados com Co ou Ni em uma única etapa rápida, fácil e eficiente pela rota hidrotérmica aquecida por micro-ondas	52
4.1.1	Síntese dos Espinélios Dopados com Co ou Ni Variando a Proporção dos Cátions Dopantes.....	53
4.1.2	Síntese dos Espinélios Dopados com Co ou Ni Variando a Ordem de Adição dos Reagentes .....	61
4.1.3	Conclusões Parciais .....	66
4.2	Preparação dos Eletrodos de Nanopartículas de Espinélios Dopados que Apresentam Elevados Valores de Capacidade Específica e sua Manutenção em Ciclagem Prolongadas .....	67
4.2.1	Composição, Morfologia e Estrutura dos Espinélios Sintetizados .....	68
4.2.2	Performance Eletroquímica no Intervalo de Potenciais de 3,3 V a 4,3 V.....	76
4.2.3	<i>Ex-situ</i> XAS Duro e Mole e DRX Antes e Após Diferentes Estágios de Ciclagem .....	85
4.2.4	Dissolução do Mn e Resistência à Transferência de Carga dos Espinélios Após Longa Ciclagem .....	98
4.2.5	Conclusões Parciais .....	103
4.3	Obtendo Maior Compreensão do Mecanismo de Armazenamento/Liberação de Carga do Espinélio Usando Medidas <i>Operando</i> .....	105
4.3.1	Investigação do Mecanismo de Armazenamento/Liberação de Carga por Medidas de XAS <i>Operando</i> .....	105
4.3.2	Investigação do Mecanismo de Armazenamento/Liberação de Carga por Medidas de DRX <i>Operando</i> .....	112
4.3.3	Desempenho Eletroquímico dos Eletrodos de Espinélios Nano e Micrométrico em Um Amplo Intervalo de Potenciais .....	116
4.3.4	Conclusões Parciais .....	121

4.4	Proposição de Um Programa de Ciclagem para Desempenho Eletroquímico Superior do Espinélio $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ Nanométrico .....	123
4.4.1	Conclusões Parciais .....	128
5	CONCLUSÕES .....	129
6	TRABALHOS FUTUROS .....	131
7	REFERÊNCIAS.....	132
8	APÊNDICE.....	143

## 1 INTRODUÇÃO

A civilização moderna tornou-se dependente de combustíveis fósseis como fonte de energia e, como consequência, convive com a problemática da emissão de CO<sub>2</sub> e do aquecimento global. A fim de reduzir essa emissão de CO<sub>2</sub> provenientes do uso de motores de combustão interna e usinas termoelétricas, há a necessidade do emprego de novas tecnologias de produção e de armazenamento de energias renováveis. No contexto de armazenamento de energia, as baterias recarregáveis de íons lítio apresentam-se como um dos sistemas mais promissores para esse tipo aplicação (MANTHIRAM, 2009; ZENG et al., 2019; DING et al., 2019; CAO et al., 2019). Atualmente, elas são utilizadas quase que exclusivamente como fonte portátil de energia e sem sua concepção, invenções modernas como computadores, marca-passos, equipamentos médicos, ferramentas elétricas, câmeras digitais e dispositivos de comunicação sem fios não teriam sido possíveis (NITTA et al., 2015). No entanto, as baterias de íons lítio ainda representam um dos principais custos e é o fator limitante no *design* para dispositivos em todas as escalas (GOODENOUGH e PARK, 2013; EFTEKHAR, 2017; MASSÉ et al., 2017). Consequentemente, a pesquisa na área do melhoramento das baterias de íons lítio tem se intensificado nos últimos anos (DING et al., 2019).

Além disso, para construção de baterias melhores, é crucial entender como os componentes em um dispositivo real respondem e interagem durante seu uso. Assim, parte significativa das pesquisas sobre baterias de íons de lítio focam no desenvolvimento de técnicas avançadas de caracterização *in situ* e *operando* para o entendimento aprofundado do mecanismo de reação durante uma resposta eletroquímica da bateria. Em particular, a caracterização por raios X baseadas em síncrotron se destacam como uma das técnicas mais eficazes que permitem a caracterização quase não destrutiva (LIN et al., 2017).

## 1.1 Aspectos Gerais sobre Baterias

Uma bateria é um dispositivo que permite a conversão de energia química em energia elétrica e vice-versa, através de reações de oxirredução que ocorrem nos dois principais componentes: o eletrodo negativo (que opera em faixa de potencial menor) e o eletrodo positivo (que opera em faixa de potencial maior do que o eletrodo negativo). Outros componentes de uma bateria são o eletrólito que é o meio que permite o transporte de íons entre os eletrodos e o separador que é um material microporoso embebido pelo eletrólito e que fica acomodado entre os dois eletrodos a fim de impedir que ocorra curto-circuito na bateria (OLDHAM et al., 2013; BOCCHI et al., 2000).

As baterias são uma das mais importantes invenções da humanidade e apesar de serem utilizadas atualmente quase que exclusivamente como fonte portátil de energia, no passado eram as únicas fontes de eletricidade disponíveis (DOU, 2015). Antes de Benjamin Franklin descobrir a eletricidade na década de 1740, o conceito de bateria pode ter existido há mais de 2000 anos. Em 1936, um grupo de arqueólogos descobriu uma coleção de frascos de terracota em Khujut Rabu, num vilarejo próximo à Bagdá (OLDHAM et al., 2013). Os frascos continham folhas de cobre enroladas em uma vara de ferro. Um dos arqueólogos discutiu a possibilidade dessa combinação de cobre e ferro ser uma forma de célula galvânica. Quando imersas em um líquido ácido, cobre e ferro poderiam produzir uma reação química que resultaria em eletricidade. Acredita-se que essa primeira forma de bateria tenha sido utilizada para eletrodepositar ouro em artefatos (FROOD, 2003).

A primeira bateria verdadeira foi inventada pelo físico italiano Alessandro Volta em 1800, a qual era composta por discos de cobre e zinco separados por panos encharcados de água salgada. Esse dispositivo era de curtíssima duração, chegando a durar no máximo uma hora. Seus problemas envolviam o vazamento do eletrólito, que causava curto-circuito e a formação de bolhas de hidrogênio que aumentava a resistência interna da bateria (MOTTELAY, 2008). Todas as baterias inventadas até então eram células não recarregáveis. Gaston Planté resolveu esse problema criando a primeira bateria recarregável, a bateria de chumbo-ácido, que podia fornecer energia por um período maior por sucessivos ciclos de carregamento e descarregamento. A bateria de chumbo-ácido foi inventada em 1859 e até hoje é a tecnologia utilizada para

dar partida na maioria dos veículos movidos a motores a combustão (LINDEN e REDDY, 2002).

Na prática, as baterias não recarregáveis também apresentam reversibilidade das reações químicas envolvidas nos processos de carregamento e descarregamento, porém observa-se uma constante diminuição da reversibilidade ao longo de sucessivos ciclos. Já nas baterias recarregáveis, que são usadas principalmente em aplicações de alta potência, essa reversibilidade é mantida por um número elevado de ciclos. Uma bateria pode ser considerada recarregável quando é capaz de suportar no mínimo 300 ciclos de carregamento e descarregamento liberando pelo menos 80% da sua capacidade específica inicial. Outros exemplos de baterias recarregáveis amplamente conhecidos são as baterias de lítio e as baterias de íons lítio (BOCCHI et al., 2000).

As baterias de lítio utilizam o metal lítio como eletrodo negativo, diferentemente das de íons lítio que utilizam outros materiais, como o grafite, que possuem lítio intercalado na sua estrutura. Esse metal apresenta excelentes características para essa aplicação, destacando-se a sua leveza (densidade  $0,53 \text{ g cm}^{-3}$ ) e o seu baixíssimo potencial padrão de redução ( $-3,05 \text{ V vs. EPH}$  – eletrodo padrão de hidrogênio). Com essas características, o lítio metálico torna-se atraente como eletrodo negativo em baterias, apresentando elevados valores de capacidade específica e altos valores de potencial de célula. Porém, o lítio metálico sofre da formação de depósitos não uniformes de lítio, conhecidos com dendritas, durante o carregamento da bateria. Esses depósitos podem causar o curto-circuito da bateria quando perfuram o separador e atingem o eletrodo positivo, provocando a morte da bateria. Além disso, a formação de dendritas traz sérios problemas de segurança para a bateria devido ao aquecimento excessivo do local o que pode levar a ocorrência de incêndios (BOCCHI et al., 2019; THE ROYAL SWEDISH ACADEMY OF SCIENCES, 2019).

A maior revolução dos sistemas recarregáveis de armazenamento de energia ocorreu com o início da comercialização das baterias de íons lítio em 1991 pela Sony Corporation (XIA e YOSHIO, 2009). Características tais como maior segurança para o usuário (quando comparadas com as baterias de lítio metálico), excelente densidade de energia, menor massa e tamanho (FIGURA 1.1) e o fato de serem menos nocivas ao meio ambiente fizeram com que estas baterias substituíssem

as de níquel-cádmio e de níquel-hidreto metálico em muitas aplicações e, hoje, são consideradas a melhor opção de fornecimento de energia (ALIAS e MOHAMAD, 2015).

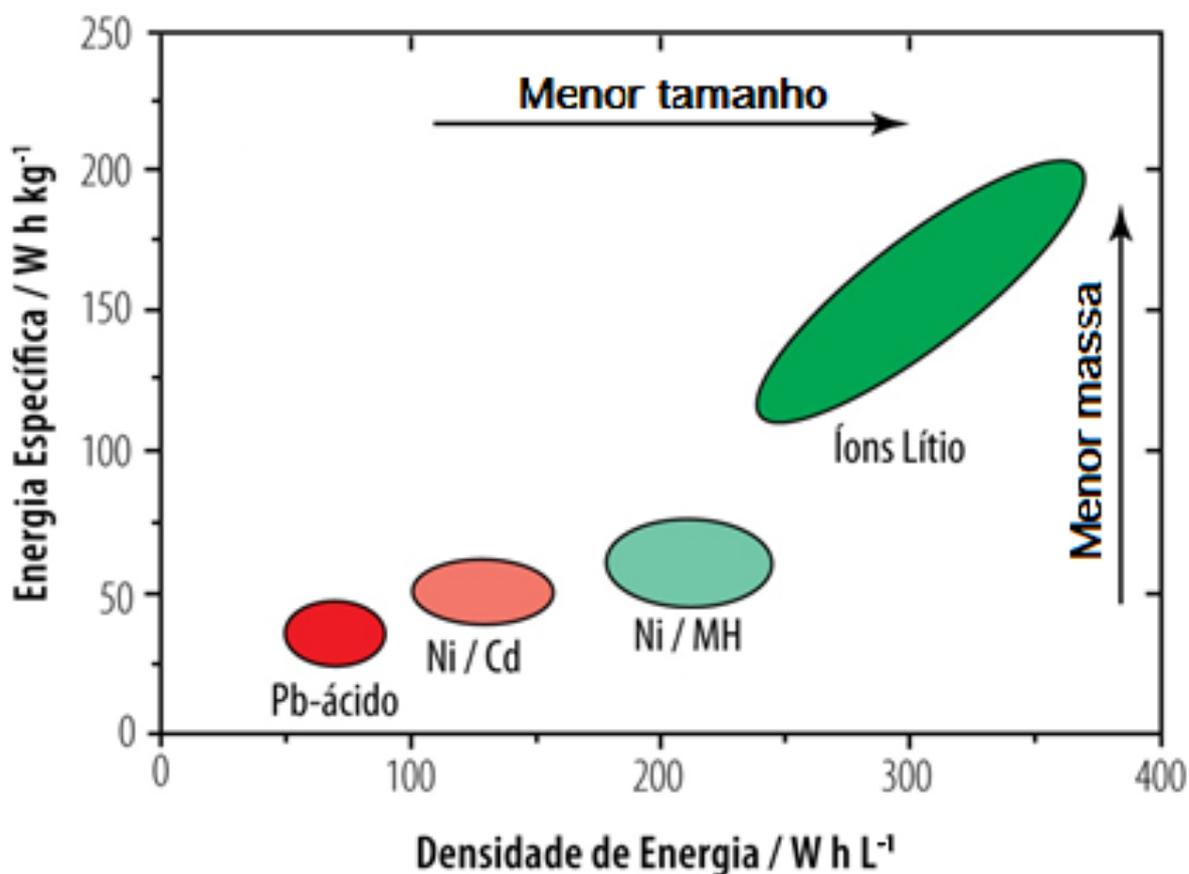


FIGURA 1.1 - Comparação entre a energia específica e a densidade de energia para diferentes sistemas secundários de armazenamento de energia (adaptado de (MANTHIRAM, 2009).

A demanda por baterias de íons lítio aumentou rapidamente nas últimas décadas devido ao seu uso em redes elétricas como armazenadoras de energia de fontes renováveis e, principalmente, devido ao aumento na produção de veículos elétricos. No entanto, para que as baterias de íons lítio de grande escala, utilizadas em redes elétricas se tornem viáveis, é necessário que haja uma redução em seus custos de produção (DENG, 2015; DING, et al., 2019; ZENG, et al., 2019; CAO, et al., 2019).

## 1.2 Baterias de Íons Lítio

Desde os primeiros estudos na década de 1970, as baterias de íons lítio encontraram um lugar central na eletroquímica de estado sólido, mas foi a partir da sua comercialização no início da década de 1990 pela Sony Corporation que se tornaram o dispositivo eletroquímico de conversão de energia mais difundido no mundo. Após três décadas, as baterias de íons lítio são um componente vital para a sociedade atual (EFTEKHARI, 2017; THE ROYAL SWEDISH ACADEMY OF SCIENCES, 2019).

As primeiras baterias de lítio tinham o eletrodo positivo de  $TiS_2$  e o eletrodo negativo de lítio metálico e foram apresentadas por Whittingham enquanto trabalhava na Exxon Mobil Corporation em 1976. Em seguida, a Exxon tentou comercializar essas baterias, mas não foi bem-sucedida devido aos problemas causados pela formação de dendritas após ciclagem extensiva. Em 1981, Goodenough foi o primeiro a propor o uso do óxido de cobalto e lítio (ou cobaltato de lítio,  $LiCoO_2$ ) com estrutura lamelar como material de eletrodo positivo. Também na década de 1980, Yoshino propôs construir uma bateria utilizando o cobaltato de lítio como eletrodo positivo e testou vários materiais de carbono como eletrodo negativo. A Sony Corporation, maior produtora de aparelhos eletrônicos, começou a comercializar as baterias de íons lítio em 1991 (THE ROYAL SWEDISH ACADEMY OF SCIENCES, 2019).

As baterias de íons lítio são compostas por quatro principais componentes: eletrodo positivo, eletrodo negativo, separador (como pode ser visualizado na FIGURA 1.2) e o eletrólito. Os materiais de ambos os eletrodos das baterias de íons lítio são formados por composto de intercalação que permitem a inserção e extração reversível de íons lítio da sua estrutura (OLDHAM et al., 2013). O eletrodo negativo comumente usado é o grafite sobre um coletor de corrente de cobre; quanto ao material do eletrodo positivo, esse varia dependendo da aplicação, mas basicamente são óxidos de um ou mais metais de transição e o coletor de corrente utilizado é o alumínio. Os materiais de eletrodo positivo serão discutidos com mais detalhes na seção “Materiais de Eletrodo Positivo”. São utilizados cobre e alumínio como coletores de corrente por serem metais eletroquimicamente estáveis no intervalo de potencial de operação dos eletrodos da bateria. Esses coletores de

corrente possuem uma camada passiva que é formada em uma reação eletroquímica quando se aplica potenciais mais elevados em presença de sais inorgânicos como  $\text{LiPF}_6$ ; são essas camadas passivas que protegem os coletores de corrente da corrosão, proporcionando assim um bom desempenho quanto à esse aspecto da bateria durante as ciclagens (MYUNG et al., 2011).

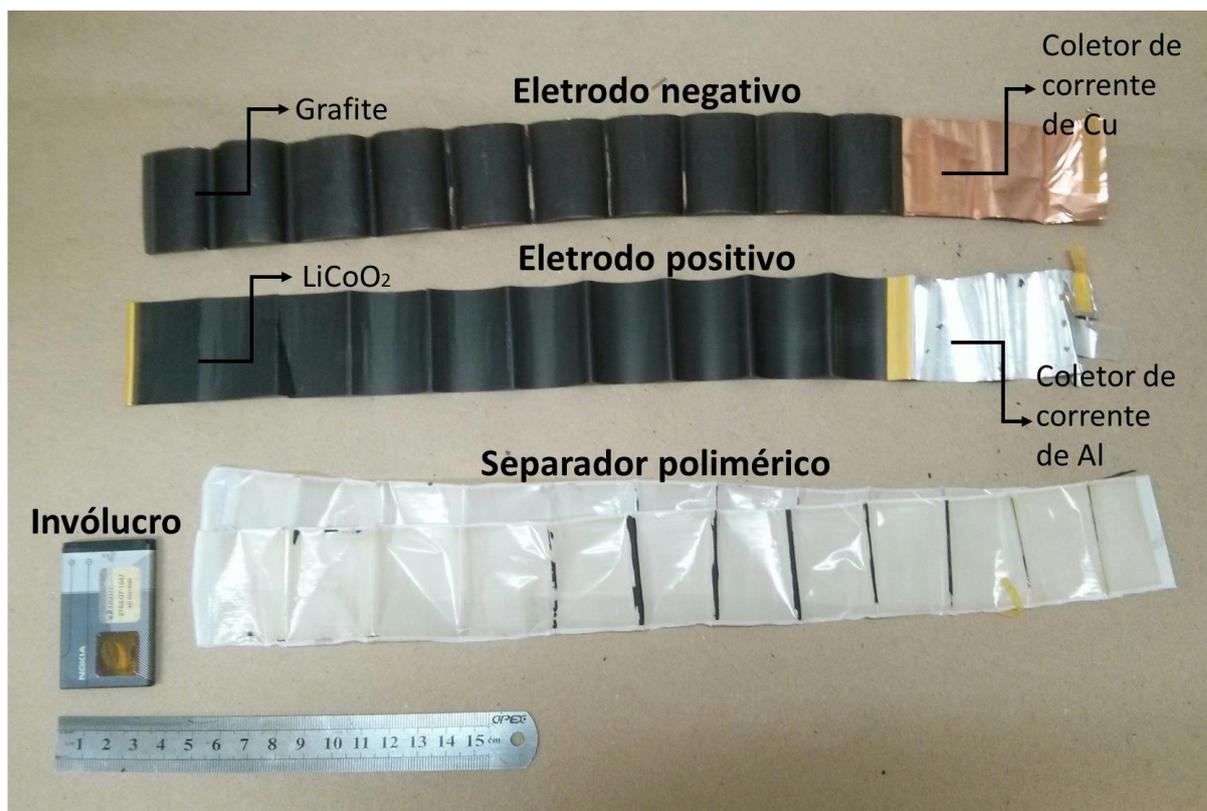


FIGURA 1.2 - Imagem dos componentes reais de uma bateria de íons lítio comercial da Nokia (Fonte: Extraído de FALQUETO, 2018).

O separador, que é um material microporoso, é colocado entre os eletrodos positivo e negativo e sua função é de absorver o eletrólito possibilitando assim o transporte iônico entre os mesmos, também atua como isolante eletrônico impedindo que ocorra curto-circuito da bateria. A maioria dos separadores existentes no mercado de baterias é formada por multicamadas de polietileno (PE) e polipropileno (PP), formando uma membrana polimérica microporosa do tipo PE-PP, porém, isso pode variar de acordo com a aplicação da bateria (MIRANDA et al., 2015). Quanto ao eletrólito das baterias de íons lítio, na maioria dos casos, é o sal de lítio

LiPF<sub>6</sub> dissolvido em uma mistura de solventes não aquosos: carbonato de etileno e carbonato de dimetileno (ARAI et al., 2001; KANAMURA et al., 2002).

O funcionamento das baterias de íons lítio é fundamentado pelo processo de intercalação iônica, nesse caso a intercalação de íons Li<sup>+</sup> nas estruturas cristalinas dos materiais hospedeiros dos eletrodos positivo e negativo. Esse funcionamento é comumente denominado de cadeira de balanço (*rocking-chair*) devido ao movimento alternado dos íons Li<sup>+</sup> entre os eletrodos. O potencial de célula nesse sistema resulta da diferença de concentração de íons Li<sup>+</sup> entre os eletrodos positivo e negativo (MANTHIRAM, 2009). A FIGURA 1.3 representa um esquema para o funcionamento das baterias de íons lítio.

Tomando como exemplo uma bateria composta por LiCoO<sub>2</sub> e grafite como materiais ativos dos eletrodos, como visualizado na FIGURA 1.3, durante o carregamento, que é um processo não espontâneo, o metal de transição cobalto presente no material de eletrodo positivo é oxidado e elétrons fluem pelo circuito externo e são consumidos na redução do carbono do eletrodo negativo. Concomitantemente, por efeito de neutralidade de cargas, íons Li<sup>+</sup> saem da estrutura cristalina do eletrodo positivo e migram para o eletrodo negativo pelo eletrólito, sendo acomodados entre as lamelas do grafite. Durante o descarregamento, que é um processo espontâneo, ocorre o contrário, o eletrodo negativo de grafite é oxidado e os elétrons gerados do processo fluem pelo circuito externo até o eletrodo positivo, onde são consumidos para a redução do cobalto e, ao mesmo tempo, íons lítio são extraídos da estrutura lamelar do grafite e reinsertados nas lamelas do material do eletrodo positivo (BRUCE, 2008). O que é desejável para uma boa ciclabilidade da bateria é que ocorra nenhuma ou mínima modificação nas estruturas dos compostos de intercalação dos eletrodos durante os processos de carregamento e descarregamento (AMARAL et al., 2010).

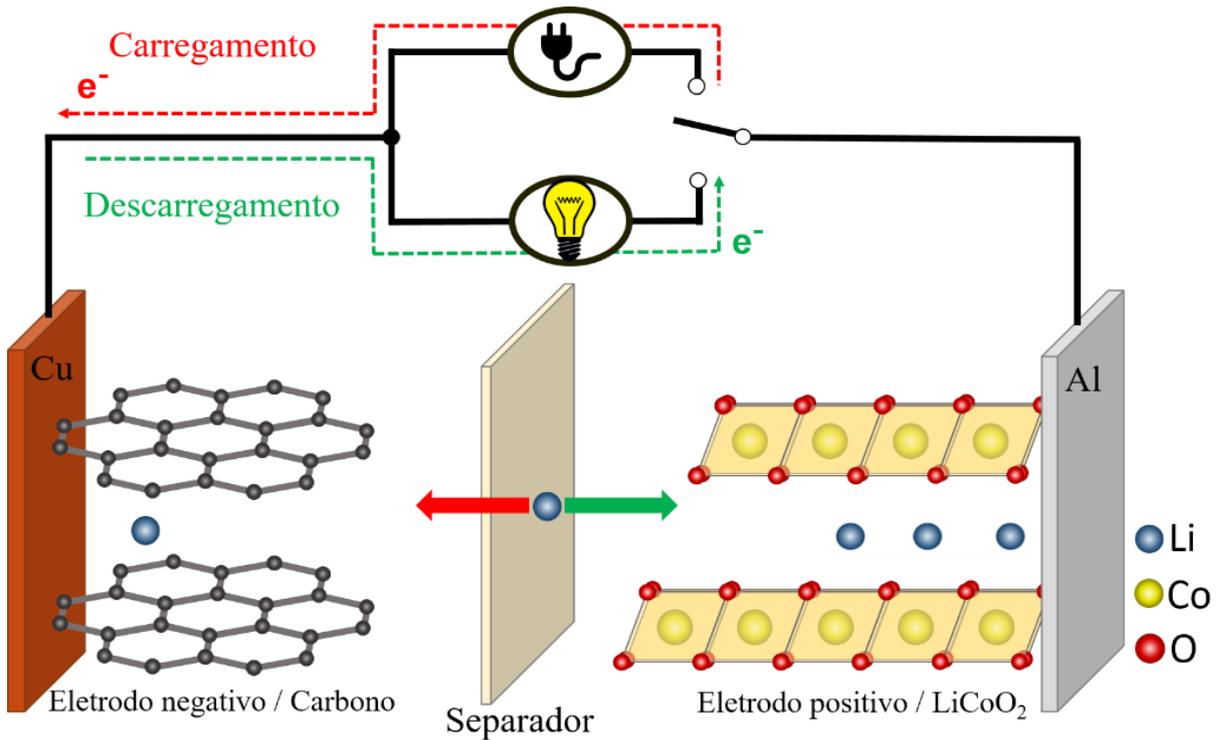
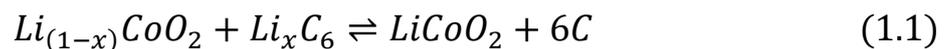


FIGURA 1.3 - Representação esquemática do funcionamento das baterias de íons lítio (Fonte: Extraído de FALQUETO, 2018).

As reações de descarregamento e carregamento desse sistema podem ser resumidas pela equação 1.1 onde a reação direta é de descarregamento (processo espontâneo) e a inversa é a de carregamento (processo não espontâneo). Esse é um mecanismo de armazenamento de cargas reversível, sendo que um par de eletrodos fornece uma diferença de potencial no intervalo de 3,4 V a 3,7 V vs.  $\text{Li}^+/\text{Li}$ , a temperatura ambiente (BRUCE, 2008). Além disso, este mecanismo é limitado pela velocidade de intercalação e desintercalação dos íons lítio na matriz hospedeira (TORRESI et al., 2002).



Uma infinidade de configurações de células eletroquímicas pode ser feita usando materiais que intercalam íons lítio. Na FIGURA 1.4 são apresentados os potenciais de diversos compostos intercalação em relação ao eletrodo de referência de  $\text{Li}^+/\text{Li}$ , representada pela linha pontilhada. 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 e maiores valores de capacidade específica são considerados bons candidatos para aplicação como materiais para eletrodo negativo, enquanto compostos que apresentam potenciais mais elevados e maiores valores de capacidade específica são bons candidatos para materiais para eletrodo positivo (MANTHIRAM, 2009).

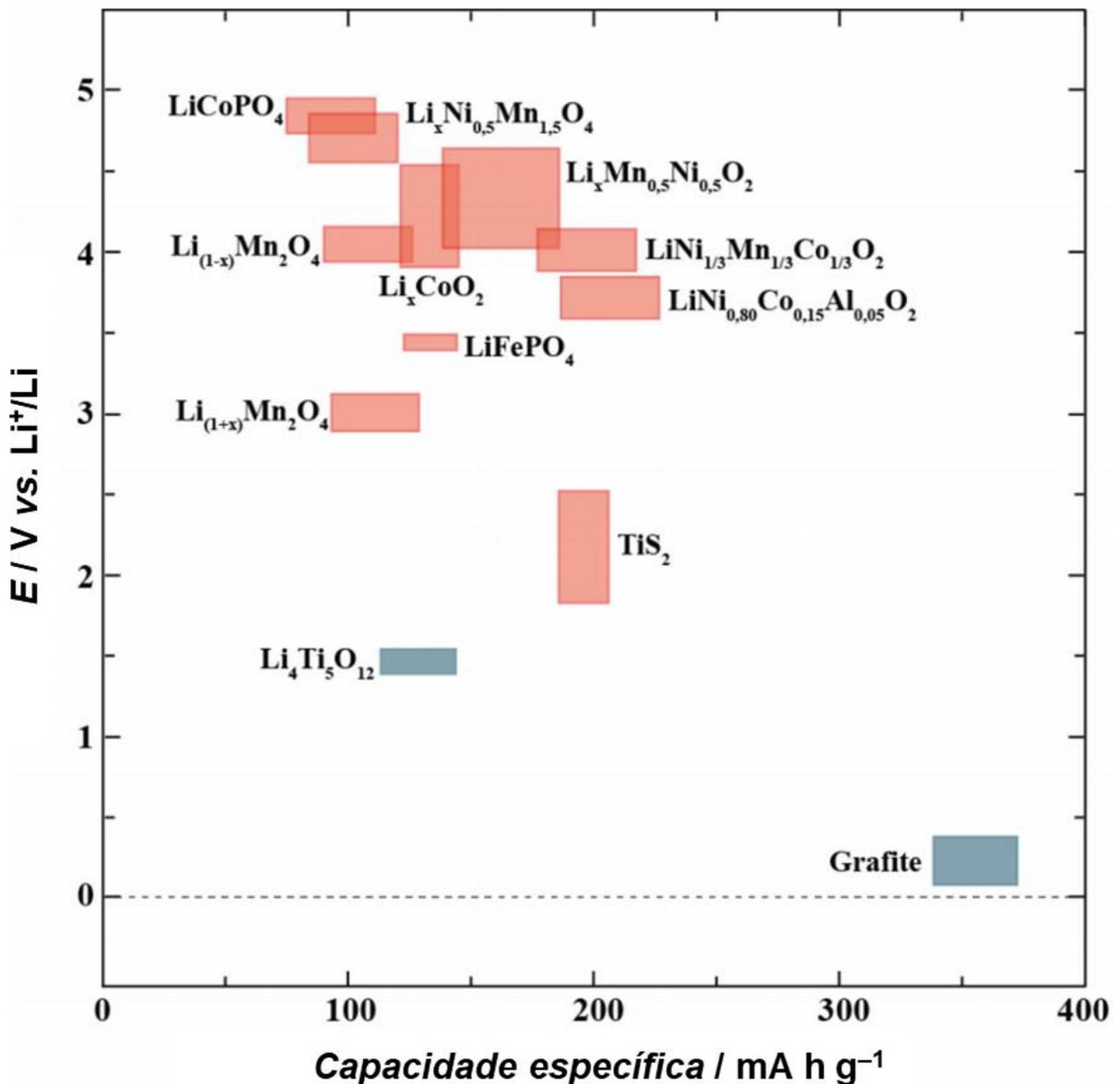


FIGURA 1.4 - Ilustração esquemática de variados compostos de intercalação de íons lítio para aplicação como eletrodos positivo (destacados em vermelho) e negativo (azul) (Adaptado de GOODENOUGH e KIM, 2010).

Os eletrodos positivo e negativo são os componentes mais importantes que determinam a performance das baterias de íons lítio. É a partir deles que é calculado a capacidade de uma bateria (A h), definida como a quantidade de corrente (A) que pode ser fornecida em um dado intervalo de tempo (h). A capacidade é determinada experimentalmente, fixando-se uma corrente constante e medindo-se o tempo necessário para seu carregamento ou descarregamento total. Quando a capacidade é dividida pela massa do material ativo (kg) do eletrodo, obtém-se a capacidade específica,  $C_{esp} = A \text{ h kg}^{-1}$ , amplamente usada para fins de comparação quanto ao desempenho de compostos de intercalação. A capacidade específica teórica é calculada através das leis de Faraday, sabendo-se a quantidade em mol de elétrons envolvidos na reação e a massa molar do material ativo. Por exemplo, na equação 1.2, a capacidade específica teórica do lítio é de  $3861 \text{ A h kg}^{-1}$ :

$$C_{esp} = \frac{96485 \text{ C}}{1 \text{ mole}} \times \frac{1 \text{ mole}}{1 \text{ molLi}} \times \frac{1 \text{ molLi}}{6,941 \text{ g}} \times \frac{1000 \text{ g}}{\text{kg}} \times \frac{\text{A s}}{\text{C}} \times \frac{\text{h}}{3600 \text{ s}} = 3861 \frac{\text{A h}}{\text{kg}} \quad (1.2)$$

Como os materiais do eletrodo negativo oferecem maior capacidade de armazenamento de íons lítio do que os materiais de eletrodo positivo, os materiais de eletrodo positivo são os fatores limitantes para a performance das baterias de íons lítio. Em relação ao material do eletrodo negativo, o grafite é o material mais bem-sucedido empregado nas baterias de íons lítio. Ele tem sido amplamente utilizado por apresentar baixo custo, fácil manuseio e processamento, pequena variação volumétrica durante as intercalações e desintercalações de íons  $\text{Li}^+$ , maior ciclabilidade e elevado valor de capacidade específica de  $372 \text{ mA h g}^{-1}$  (MIRANDA et al., 2015). Outra característica importante sobre o grafite que deve ser mencionada é a *Solid-Electrolyte Interphase* (SEI) para esse material que apresenta uma excelente reversibilidade de intercalação e desintercalação de íons  $\text{Li}^+$  que ocorre em  $\sim 0,10 \text{ V}$  vs.  $\text{Li}^+/\text{Li}$ , bem abaixo do potencial de redução de muitos eletrólitos orgânicos (SUO et al., 2017). A SEI é uma camada passiva formada por produtos da decomposição do eletrólito na superfície do material dos eletrodos, permitindo o transporte iônico e impedindo o transporte eletrônico. Essa camada, geralmente nanométrica, é importante pois previne futuras decomposições do eletrólito, garantindo a continuidade da reação eletroquímica (SUO et al., 2017; AN et al., 2016).

### 1.3 Materiais de Eletrodo Positivo

As principais características que um composto de intercalação deve apresentar para ser considerado promissor como eletrodo positivo são:

- (i) elevados valores de capacidade específica;
- (ii) suficientes valores de condutividade eletrônica e iônica para que a intercalação e desintercalação de íons lítio não sejam prejudicadas;
- (iii) apresentar um processo de inserção e extração de íons lítio reversível sem ou com mínimas mudanças estruturais do material, resultando em uma longa ciclabilidade do material;
- (iv) ser quimicamente estável, não sofrendo reações com o eletrólito e;
- (v) ser barato, leve e ambientalmente amigável (MANTHIRAM, 2009).

Geralmente, os materiais de eletrodo positivo são diversos, variando na composição do metal de transição e no desempenho eletroquímico (GOODENOUGH e PARK, 2013). Existem vários candidatos que apresentam a maioria das características acima mencionadas e que, por isso, ainda vem sendo explorados como material de eletrodo positivo para baterias de íons lítio. Um material que foi muito utilizado como eletrodo positivo em baterias para aplicações portáteis foi o  $\text{LiCoO}_2$ . Esse material apresenta estrutura lamelar e são nessas lamelas que os íons lítios são acomodados. Além disso, esse material apresenta uma boa ciclabilidade e um elevado valor de capacidade específica prática de  $\sim 140 \text{ mA h g}^{-1}$ , porém apresenta as desvantagens de ter alto custo devido ao valor agregado do cobalto e trazer baixa segurança para o usuário devido à sua menor estabilidade térmica quando comparado com os outros materiais empregados como eletrodo positivo (CHEN et al., 2016; DOU 2015).  $\text{LiCoO}_2$  se decompõe a temperaturas elevadas produzindo oxigênio que reage exotermicamente com os compostos orgânicos do eletrólito da bateria (DOUGHTY e ROTH, 2012). Outro material que também apresenta estrutura lamelar é o  $\text{LiNiO}_2$ , mas é pouco usado devido ao valor agregado do níquel, a sua preparação difícil e a baixa estabilidade térmica (DOU, 2015; CHEN et al., 2016).

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

Os materiais para eletrodo positivo comerciais mais comuns que operam em altos valores de potencial são óxidos lamelares baseados em Ni e Co, frequentemente denotados como famílias de  $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z\text{O}_2$  (NCM) e  $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Al}_z\text{O}_2$  (NCA) (THACKERAY e AMINE, 2021). Entretanto, devido ao alto custo do níquel e cobalto, a pesquisa em materiais para baterias mudou o foco para o desenvolvimento de novos materiais para eletrodo positivo que tragam maior segurança para os usuários, apresentam baixo custo e sejam ambientalmente amigáveis (GREY e TARASCON, 2017). No contexto do desenvolvimento de novos materiais, esforços têm sido feitos para projetar e melhorar o desempenho das famílias de materiais NCM, a fim de obter estruturas ricas em manganês, com excesso de lítio e de baixo custo de produção. Um material da família NCM rico em manganês é atraente devido ao baixo valor agregado do manganês. Um exemplo é o material NCM-325 ( $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/2}\text{Mn}_{1/5}\text{O}_2$ ), entretanto esse material exige uma ativação eletroquímica em altos valores de potencial ( $>4,5$  V vs.  $\text{Li}^+/\text{Li}$ ) para fornecer uma alta capacidade específica ( $>250$  mA h  $\text{g}^{-1}$ ). Além disso, o NCM-325 apresenta instabilidade, queda de potencial de célula e aumento da impedância do sistema durante longas ciclagens (CROY et al., 2019).

Larcher e Tarascon (2014) destacaram que para a obtenção de baterias mais verdes e sustentáveis, é importante o uso de materiais para eletrodo positivo baseados em elementos sustentáveis como o manganês e a subsequente substituição de métodos de síntese em que são empregadas altas temperaturas por sínteses alternativas de mais baixas temperaturas como, por exemplo, sínteses hidro(solvo)termal aquecidas por micro-ondas.

Com essas considerações, o óxido de manganês e lítio  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  do tipo espinélio têm mostrado grande potencial para aplicações em baterias de íons lítio (LIU et al., 2016). Esse material é considerado um dos mais promissores dentre os materiais usados em eletrodos positivos devido, principalmente, à maior abundância

do manganês, que o torna 30 vezes mais barato que o cobalto, ambientalmente amigável e de baixo custo comparado com  $\text{LiCoO}_2$  e  $\text{LiNiO}_2$  (NITTA et al., 2015; YAN et al., 1999; HE et al., 2006). Além disso, esse material pode intercalar dois íons lítio por célula unitária, o que faz com que seu valor de capacidade específica teórica seja de  $296 \text{ mA h g}^{-1}$ , que é um valor considerado elevado.

#### 1.4 Particularidades do Espinélio $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$

O espinélio  $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$  faz parte do grupo espacial  $Fd3m$ , onde os íons  $\text{Li}^+$  ( $0 \leq x \leq 1$ ) ocupam sítios tetraédricos e os íons manganês, em dois estados de oxidação (3+ e 4+), ocupam sítios octaédricos em uma estrutura cúbica (MIURA et al., 1996). Um segundo conjunto de íons  $\text{Li}^+$  ( $1 \leq x \leq 2$ ) pode ser inserido nos sítios octaédricos livres em potenciais mais baixos na região de 3 V vs.  $\text{Li}^+/\text{Li}$  (THACKERAY et al., 1983). A estrutura desse material, visualizada na FIGURA 1.5a, apresenta túneis tridimensionais que facilitam o transporte dos íons  $\text{Li}^+$  (NITTA et al., 2015). Por se tratar de uma estrutura cúbica, um único parâmetro de célula unitária  $a$  descreve este material. Este parâmetro é definido como sendo a distância entre os átomos localizados nas arestas de um cubo e sua variação em relação à uma estrutura do tipo espinélio perfeita ( $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ ) pode indicar que ocorreu uma saturação do material com um excesso de Li e/ou da substituição de íons presentes na estrutura do óxido por outros íons metálicos com diferentes raios iônicos (FIGURA 1.5b) (MYUNG et al., 2001; XIAO et al., 2018; LIU et al., 2019).

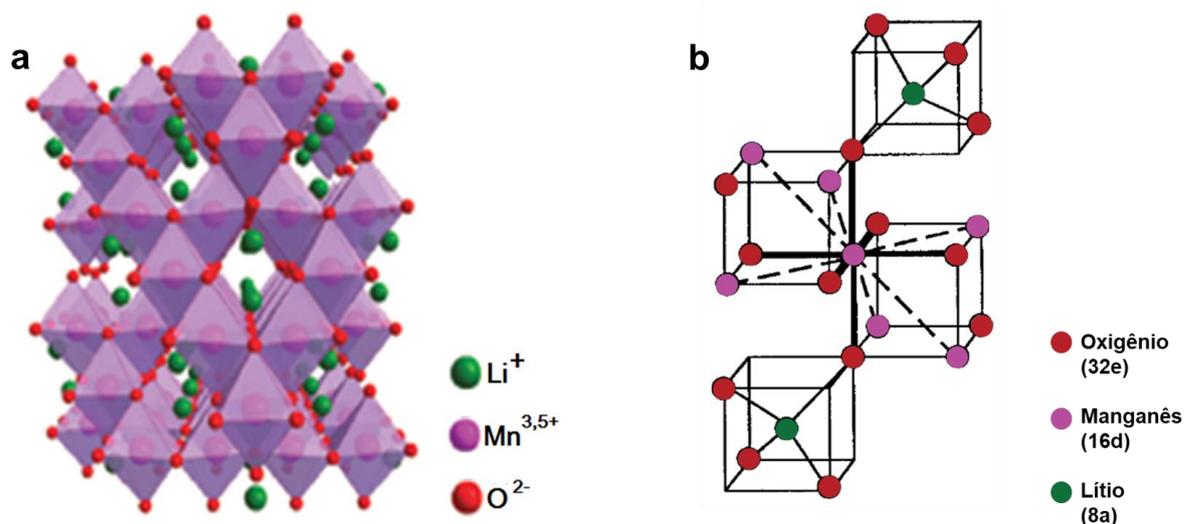


FIGURA 1.5 - (a) Estrutura do óxido de lítio e manganês do tipo espinélio e seus túneis tridimensionais (Adaptado de CHEN et al., 2016). (b) Parte da célula unitária do óxido de lítio e manganês do tipo espinélio mostrando a estrutura local em torno de manganês octaedricamente coordenado por seis oxigênios em uma rede de espinélio perfeita (Adaptado de AMMUNDSEN et al., 1996).

Algumas características tornam o espinélio de lítio e manganês bastante atraente para aplicação como eletrodo positivo em baterias de íons lítio. Além de trazer segurança ao usuário, apresentar baixo custo de preparação e seu precursor ser abundante e ambientalmente amigável, esse material permite a inserção de dois íons lítio por fórmula unitária, exibindo duas regiões de carregamento/descarregamento, em 3 e 4 V vs.  $\text{Li}^+/\text{Li}$ , o que leva a uma capacidade específica teórica de  $296 \text{ mA h g}^{-1}$  (MIURA et al., 1996).

Na FIGURA 1.6 é visualizado o perfil voltamétrico típico do espinélio  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ . Um íon de lítio é (des)intercalado dos/nos sítios pequenos tetraédricos dentro dos limites de potencial de corte de 3,3 V e 4,3 V vs.  $\text{Li}^+/\text{Li}$ , fornecendo uma capacidade teórica de  $148 \text{ mA h g}^{-1}$  e o estado de oxidação do Mn varia reversivelmente entre 3,5+ e 4+ (GOODENOUGH e KIM, 2010; LIU et al., 2016). Vale ressaltar que um estado de oxidação de 3,5+ para o Mn nessa estrutura corresponde a 50% de Mn em 3+ e 50% em 4+. No entanto, experimentalmente é relatado que quando espinélio  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  é ciclado entre 3,3 V e 4,3 V vs.  $\text{Li}^+/\text{Li}$  normalmente fornece uma capacidade específica de descarregamento inicial em torno de  $120 \text{ mA h g}^{-1}$ , que é menor do que a teórica, mas é aceitável se esse valor permanece estável após longa

ciclagem (NITTA et al., 2015; CHEN et al., 2016; LU et al., 2017). Um segundo íon lítio é (des)intercalado dos/nos sítios maiores octaédricos dentro dos limites de potencial de corte de 2,0 V e 3,3 V vs.  $\text{Li}^+/\text{Li}$ , fornecendo uma capacidade teórica de  $148 \text{ mA h g}^{-1}$  em que o estado de oxidação do Mn varia entre  $3+$  e  $3,5+$ . Esta faixa de potenciais inferior não é amplamente estudada devido à ciclabilidade insatisfatória relacionada principalmente à forte presença do efeito Jahn-Teller nessa região de potenciais (GOODENOUGH e KIM, 2010; LIU et al., 2016; GOODENOUGH e PARK, 2013).

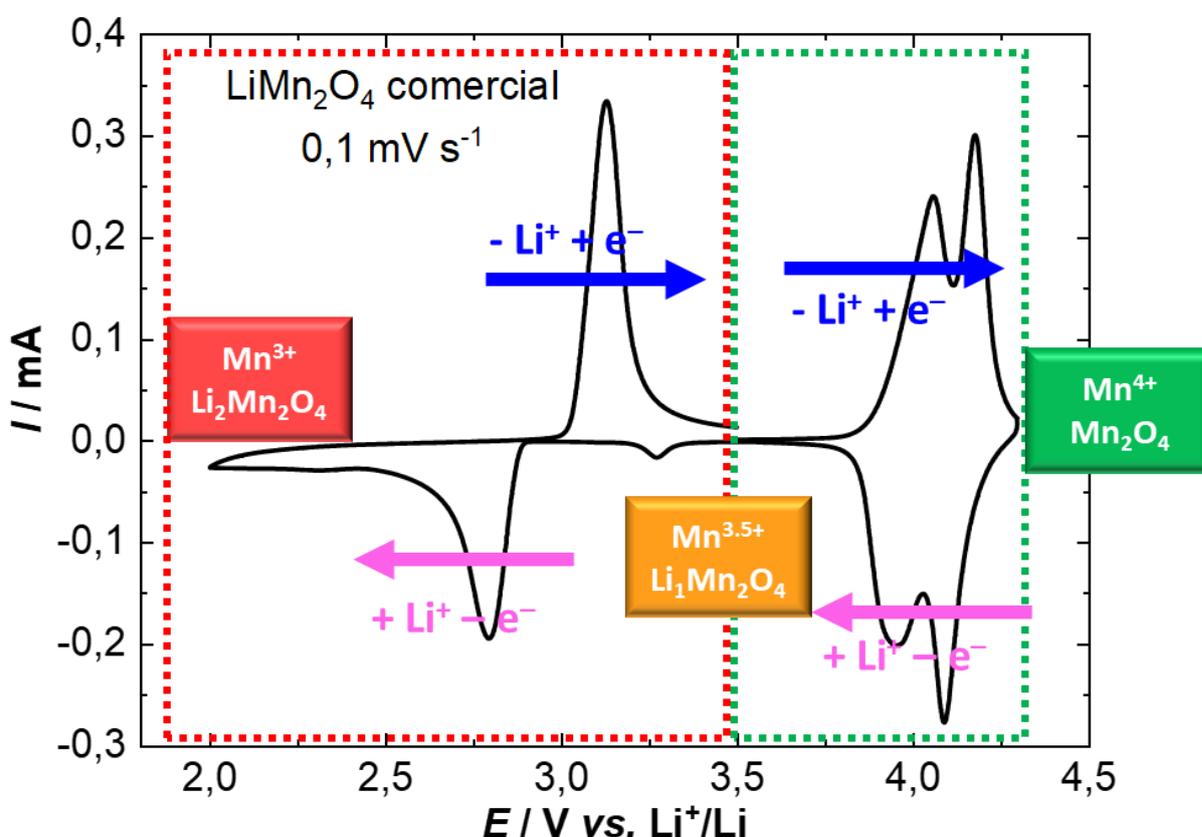


FIGURA 1.6 - Voltametria cíclica típica do espinélio de lítio e manganês (Fonte: A autora).

Na distorção Jahn-Teller do espinélio  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  ocorre uma transformação de fase cúbica para tetragonal durante o descarregamento proposta como sendo totalmente irreversível e, portanto, sendo uma das razões para explicar a perda de capacidade do espinélio durante a ciclagem na região de 3 V vs.  $\text{Li}^+/\text{Li}$  (LIU et al., 2019; LIU et al., 2016). Esse efeito é mais pronunciado nesta região de potenciais, pois é onde se tem a maior concentração de  $\text{Mn}^{3+}$  que sofre esta distorção.

Quando o  $Mn^{4+}$  recebe um elétron e se reduz a  $Mn^{3+}$ , ocorre um aumento do raio iônico de 0,53 Å para 0,64 Å e uma diminuição da carga líquida, o que faz com que os oxigênios nas posições axiais do octaedro  $[MnO_6]$  se afastem do manganês, aumentando as distâncias de ligações Mn–O (SILVA, 2015). É importante ressaltar que essa mudança de fase gera um aumento de 6,5% do volume da célula unitária (LIU et al., 2016). Na FIGURA 1.7a é observado o perfil de descarregamento típico com três distintos patamares para o espinélio e na FIGURA 1.7b é visualizado um esquema representativo do efeito Jahn-Teller que ocorre nos íons  $Mn^{3+}$  neste material.

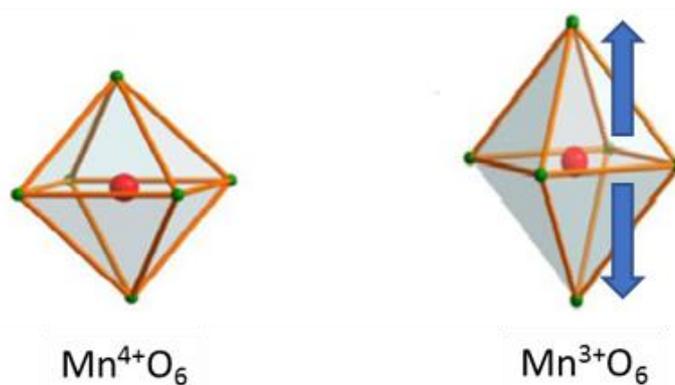
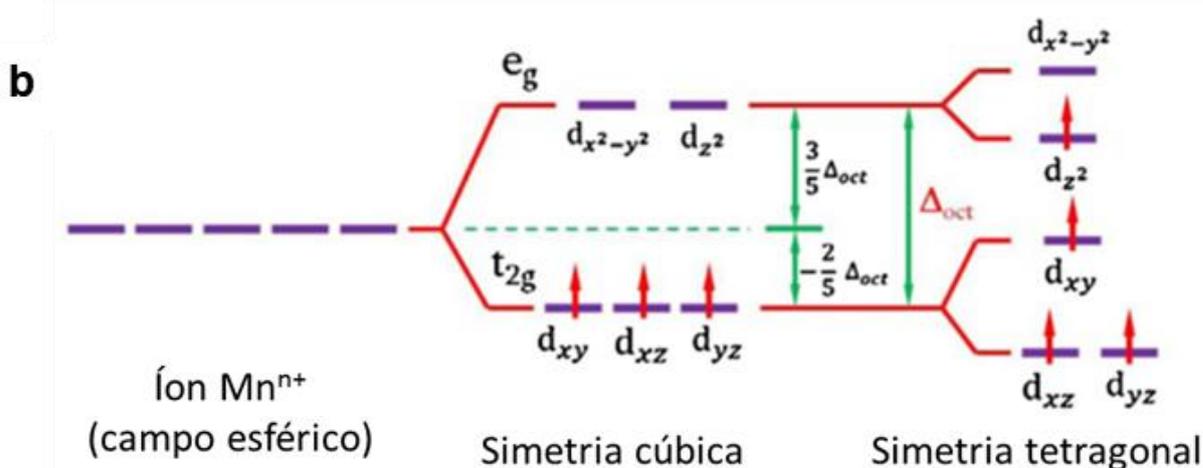
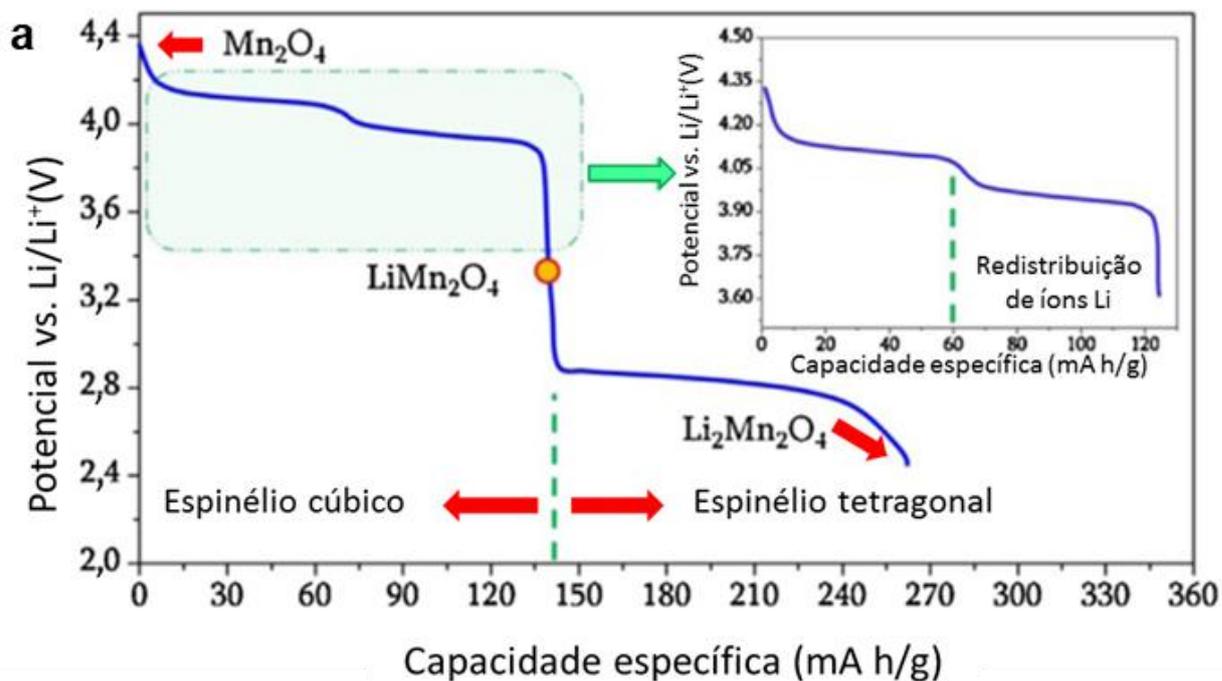
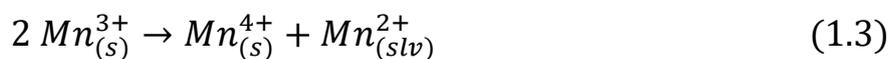


FIGURA 1.7 - (a) Perfil de descarregamento típico do espinélio de lítio e manganês,  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ . (b) Esquema representativo do efeito Jahn-Teller que ocorre em íons  $\text{Mn}^{3+}$  (Adaptado de LIU et al., 2016).

Outra razão proposta para a baixa ciclabilidade do espinélio é a dissolução lenta do manganês na interface eletrodo/solução devido à seguinte reação de desproporcionamento (Equação 1.3) (NITTA, 2015; LIU et al., 2019).



## 1.5 Estratégias para Melhorar o Desempenho do Espinélio $Li_xMn_2O_4$

Na tentativa de solucionar ou minimizar o problema de baixa ciclabilidade do espinélio, que prejudica a sua aplicação comercial, alguns métodos são sugeridos sendo aplicados separadamente ou conjunto, que incluem:

- (i) o controle de tamanho de partículas alcançando a escala nanométrica, uma vez que em materiais nanoestruturados a migração de íons lítio são mais rápidos do que em materiais microestruturados (VELÁSQUEZ et al., 2018; ARMSTRONG et al., 2014; ELLIS, B.L. et al., 2010);
- (ii) o enriquecimento do material com excesso de lítio durante a síntese (*Li-rich*  $LiMn_2O_4$ ) (LIU et al., 2019; ELLIS et al., 2010; GUMMOW et al., 1994; ZHUO et al., 2017);
- (iii) a substituição parcial (1 a 3%) do  $Mn^{3+}$  por outros cátions (RAJA et al., 2009; AMARAL et al., 2010; LIANG et al., 2006; IDEMOTO et al., 2019; CAI et al., 2020; CHEN et al., 2018; YUAN et al., 2010; LEE et al., 2017; FANG et al., 2015);

Um íon muito utilizado na dopagem catiônica do espinélio devido a sua abundância, baixa toxicidade e baixo custo quando comparado com outros dopantes é o  $Al^{3+}$  (BULUT et al., 2016; LEE et al., 2014; LEE et al., 2001; LEE et al., 2017; LIANG et al., 2006; YUAN et al., 2010). As propriedades eletroquímicas do espinélio  $LiMn_2O_4$  são afetadas pelo método de síntese, bem como pelo tipo e a ordem de adição dos precursores utilizados. A seguir serão discutidos os principais métodos de síntese utilizados na produção do espinélio  $Li_xMn_2O_4$ .

## 1.6 Aspectos Gerais dos Métodos de Síntese Aquecido por Micro-ondas

Atualmente, o que é comumente usado na obtenção do  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  do tipo espinélio é a síntese de estado sólido. Neste método de síntese, altas temperaturas ( $\geq 650^\circ\text{C}$ ) são utilizadas para garantir uma maior difusão dos cátions na rede dos materiais precursores, sendo necessário longos tempos de síntese, pois esse processo de difusão é cineticamente lento. Além disso, em muitos casos, são obtidas micropartículas com ampla distribuição de tamanho de partícula, diferentes morfologias e fases adicionais (ZHU e CHEN, 2014).

Métodos alternativos de síntese têm sido propostos com o objetivo de reduzir a temperatura e o tempo de síntese, bem como aumentar a homogeneidade morfológica e o controle do tamanho de partículas. Nesse sentido, a síntese hidrotérmica utilizando temperaturas mais baixas ( $\leq 200^\circ\text{C}$ ) e precursores solúveis tem se mostrado promissora na obtenção de partículas nanométricas de  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  do tipo espinélio. No entanto, a maioria dos métodos de aquecimento convencionais (que envolvem transferência de calor por condução ou convecção) ainda requerem longos tempos de síntese e podem levar à reações ineficientes e não uniformes devido à formação de gradientes de temperatura dentro dos vasos de reação (SCHANCHE, 2003). Os métodos de síntese aquecidos por micro-ondas surgiram como uma fonte de aquecimento alternativa aos métodos convencionais de aquecimento (ZHU e CHEN, 2014).

No campo de síntese de materiais, o método de aquecimento por micro-ondas mostra-se eficiente na obtenção de partículas nanométricas com distribuição estreita de tamanho. Além disso, esse método permite a possibilidade de realizar sínteses rápidas, geralmente em minutos ao invés de horas ou até mesmo dias, levando a um custo relativamente menor quando comparado com outros métodos de síntese. Como efeito de comparação, na FIGURA 1.8 são visualizados os perfis de temperatura após 1 min de aquecimento por banho de óleo e por micro-ondas. O aquecimento convencional geralmente envolve o uso de um banho de óleo, que aquece as paredes do reator, que atuam como um intermediário, transferindo a energia térmica da fonte de calor externa para o solvente e, finalmente, para os reagentes proporcionando a reação. Por outro lado, no aquecimento por micro-ondas,

a radiação eletromagnética é capaz de aquecer os materiais alvos (reagentes e/ou solventes da reação) no interior sem aquecer todo reator, o que economiza tempo e energia. (ZHU e CHEN, 2014; MENG et al., 2016).

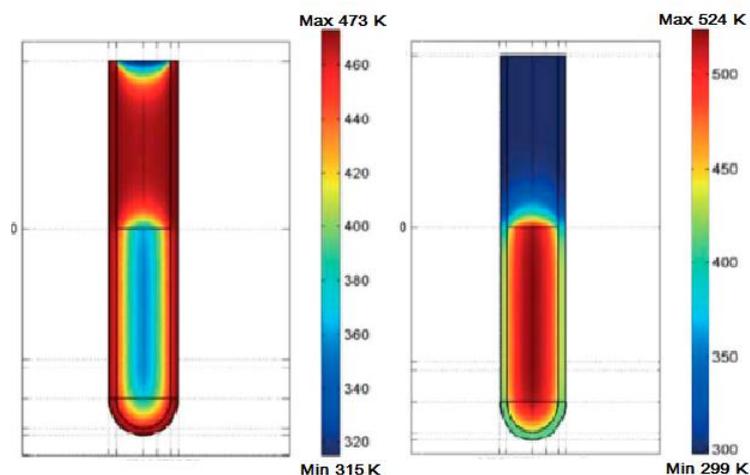


FIGURA 1.8 - Perfis da temperatura após 1 min de aquecimento em banho de óleo (esquerda) e irradiado por micro-ondas (direita) (Adaptado de SCHANCHE et al., 2003).

Durante o aquecimento por micro-ondas, moléculas polares como a água se orientam com a rápida alternância do campo elétrico. Logo, o calor é gerado por rotação, atrito e colisão das moléculas (mecanismo de aquecimento por polarização por dipolo). No caso de íons, quaisquer deles presentes na solução movimentam-se baseados na orientação do campo elétrico. Como os íons estão em constante flutuação, a direção dos seus movimentos muda constantemente, gerando calor por atrito e colisão (mecanismo de aquecimento por condução iônica) (BILECKA e NIEDERBERGER, 2010; ZHU e CHEN, 2014).

De forma geral, o método de síntese hidro(solvo)termal aquecido por micro-ondas pode proporcionar as seguintes vantagens quando comparado com outros métodos de síntese (ZHU e CHEN, 2014; MENG et al., 2016; BILECKA e NIEDERBERGER, 2010):

- (i) aquecimento uniforme, podendo ser também rápido, se desejado;
- (ii) economia de energia devido ao emprego de menores temperaturas e tempos de síntese;

- (iii) ausência de contato direto entre a fonte de calor e o sistema reacional (reagentes e/ou solventes);
- (iv) obtenção de nanopartículas com distribuição estreita de tamanho de partículas;
- (v) excelente controle dos parâmetros reacionais o que implica na maior segurança para o usuário;
- (vi) nucleação homogênea;
- (vii) aquecimento seletivo de compostos com maior interação com as micro-ondas;
- (viii) altos rendimentos;
- (ix) alta qualidade dos produtos devido à menor ocorrência de reações secundárias; e
- (x) reprodutibilidade.

Mesmo diante de inúmeras vantagens, o emprego das micro-ondas ainda apresenta algumas limitações que devem ser mencionadas, sendo a principal o elevado valor do equipamento que está na faixa de milhares de dólares. Outra dificuldade, que não é exclusiva desse método de síntese, mas para os métodos de obtenção de nanopartículas em geral, é a dificuldade de monitorar *in situ* a sua formação (BILECKA e NIEDERBERGER, 2010).

Um desafio deste método de síntese é o escalonamento para quantidades industriais maiores devido à limitação da profundidade de penetração das micro-ondas. No entanto, é importante ressaltar que o estudo em pequena escala da síntese aquecida por micro-ondas é importante, pois os parâmetros de síntese são críticos para o escalonamento. Além disso, o aquecimento por micro-ondas não se limita à escala de laboratório. Segundo Bilecka e Niederberger (2010), um dos maiores sistemas de síntese aquecida por micro-ondas compreende aproximadamente 100 L. No mesmo artigo, os autores destacaram que a técnica de micro-ondas com tempos de reação mais curtos e produzindo maiores rendimentos tem potencial para contribuir para a química verde. Outro exemplo de síntese aquecida por micro-ondas em larga escala é o trabalho de MENG e colaboradores (2020), no qual mais de 20 g de carbono dots@g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> foram produzidos em uma síntese para um dispositivo emissor de luz branca. Uma combinação da rota aquecida por micro-ondas com processamentos de fluxo contínuo (*continuous-flow*) ou de parada (*stop-flow*) também são métodos

possíveis de escalonamento (GLASNOV e KAPPE, 2007; DŁUGOSZ e BANACH, 2020; TADDEI et al., 2016; DZIDO et al., 2015)

Assim, sabendo da possibilidade do emprego de uma metodologia fácil, rápida e eficiente e também da ausência de relatos na literatura, o grande desafio deste trabalho foi propor rotas de síntese que sejam promissoras no desenvolvimento de espinélios nanométricos dopados para dispositivos de armazenamento de energia, utilizando a rota hidrotérmica aquecida por micro-ondas.

## **1.7 Aspectos Gerais e Revisão Bibliográfica sobre a Caracterização por Raios X Baseada em Síncrotron Operando e *In Situ***

As tecnologias presentes nas baterias de íons lítio desencadearam avanços na sociedade contemporânea, incluindo, entre outros, revoluções no transporte, na eletrônica e no armazenamento de energia elétrica. O notável desenvolvimento das baterias de íons lítio é atribuído não somente na melhoria da engenharia e *design* dos dispositivos, mas, principalmente, aos esforços para melhorar os materiais de eletrodos e eletrólitos. Essas melhorias só foram possíveis devido ao entendimento aprofundado entre as mudanças estruturais que ocorrem tanto nos materiais de eletrodos quanto nas interfaces eletrodo/eletrólito e a performance das baterias durante os processos eletroquímicos, dos mecanismos de degradações durante os ciclos de carregamento e descarregamento e dos mecanismos de decomposição térmica durante o aquecimento das baterias. Esse entendimento aprofundado só foi possível graças ao desenvolvimento de novas técnicas de caracterização e suas combinações, além do aprimoramento das já existentes. Nos últimos anos, parte significativa dos estudos em baterias de íons lítio consiste em desenvolver técnicas de caracterização avançadas para condições *in situ* e *operando* (LIN et al., 2017; LIU et al., 2019; HARKS et al., 2015).

Medidas *in situ* e, em particular, *operando* permitem o monitoramento direto dos fenômenos e oferece, portanto, a possibilidade de correlacionar os processos químicos ou físicos às respostas eletroquímicas de uma bateria. A expressão em Latim "*in situ*" significa "em posição" e em pesquisas de baterias de íons lítio refere-se às medidas realizadas em sua posição original dentro do dispositivo e, portanto, sem desmontar a bateria. Esta forma de realizar a medida permite que a

caracterização ocorra sob condições mais realistas, ao contrário das medidas *ex situ*. Medidas *ex situ* são análises convencionais dos materiais (geralmente eletrodos e eletrólito) realizadas em estágios anteriores e posteriores da operação da bateria. Ainda, nas medidas realizadas *ex situ* podem ocorrer perturbações como resultado de contaminações durante o manuseio da amostra entre o uso na bateria e a realização da medida. Já as medidas *operando* representam um caso especial das medidas *in situ*. Em pesquisas de baterias de íons lítio esse tipo de caracterização refere-se às medidas realizadas quando a bateria está em operação, sendo carregada e/ou descarregada; logo, esse tipo de medida permite extrair informações fora dos estados de equilíbrio (HARKS et al., 2015; LU et al., 2017).

No entanto, para realizar medidas *in situ* é necessária uma bateria totalmente operacional sob as condições impostas pelo equipamento que irá fazer a medida. Na maioria dos casos, esses equipamentos demandam por dispositivos e configurações de medida especialmente projetados, o que dificulta a aplicação direta dessa técnica (HARKS et al., 2015). Felizmente, segundo HARKS e colaboradores (2015), métodos *in situ* para caracterizar materiais de eletrodo e eletrólitos de baterias de íons lítio tiveram um rápido desenvolvimento na última década, o que é evidente pela quantidade crescente de publicações sobre esse tópico.

Ainda sobre o desenvolvimento de técnicas analíticas, segundo LIN e colaboradores (2017), aquelas que utilizam luz síncrotron para caracterizações *in situ* de baterias de íons lítio vêm crescendo de forma acelerada nos últimos anos à medida que mais pesquisadores se familiarizam com as técnicas de luz síncrotron que propiciam *insights* significativos devido à técnica ser não destrutível e capaz de investigar várias escalas de comprimento e tempo.

Por exemplo, a análise por difração de raios X é amplamente utilizado para estudar estruturas cristalinas e transformação de fases em materiais de eletrodo e eletrólitos sólidos; já a difração de raios X *in situ* e *operando* são utilizadas para monitorar as mudanças estruturais dos materiais durante o carregamento e/ou descarregamento ou também durante mudanças de temperatura. Comparando com os equipamentos de laboratórios, os raios X de fonte de luz síncrotron fornecem difratogramas com intensidades mais altas e energia de fótons maiores, o que resulta em maior poder de penetração na amostra, menores tempos de aquisição de dados e melhor resolução devido às maiores taxas de sinal/ruído, o que favorece o trabalho *in*

*situ* e *operando* (LIU et al., 2019). Utilizando difração de raios X *in situ* de luz síncrotron, Orikasa e colaboradores (2013) destacaram em trabalho com o sistema  $\text{LiFePO}_4/\text{FePO}_4$  a importância de estudar a transformação de fases de materiais de eletrodo de baterias de íons lítio em condições de carregamento e descarregamento rápidas e fora do estado de equilíbrio. Os autores encontraram uma fase cristalina metaestável com uma composição intermediária ( $\text{Li}_x\text{FePO}_4$ ;  $0,60 \leq x \leq 0,75$ ) no material do eletrodo quando carregado/descarregado a taxa rápida de 10C. Esta foi a primeira observação da fase metaestável durante o desempenho eletroquímico e suporta a hipótese da formação de uma solução sólida fora do equilíbrio a taxas de ciclagem rápidas em vez de transição de fase  $\text{LiFePO}_4/\text{FePO}_4$ , como observado em taxas lentas; segundo os autores, essa observação pode explicar a alta *rate capability* do  $\text{LiFePO}_4$ .

Recentemente, o Grupo de Eletroquímica do Instituto Paul Scherrer na Suíça, liderado pelo Prof. Petr Novák e em colaboração com pesquisadores de Israel, investigaram o material lamelar NCM enriquecido com lítio e dopado com Fe (BILLAUD et al., 2019). Eles prepararam o material por síntese de Pechini, explorando várias razões Li/Fe mantendo constante a razão NCM. Os seguintes valores percentuais da razão molar de Fe em relação a todos os metais de transição (Fe/TM x 100 %, com TM = Fe + NCM) foram encontrados para os materiais obtidos: 1,23 %, 2,44 % e 5,88 %; estes valores também foram confirmados por espectrometria de massa de plasma acoplado indutivamente (ICP-MS). Uma caracterização crucial realizada neste trabalho foi a de difração de raios X *operando*, a fim de avaliar a atividade eletroquímica de uma fase adicional de espinélio  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ . A observação relatada pelos autores sugere que este componente de espinélio é reversivelmente ativo em 4,4 V vs.  $\text{Li}^+/\text{Li}$ . Em alguns casos, essa fase adicional é formada durante a síntese do material e em outros casos é formada *in situ* após ciclagem prolongada. No caso investigado pelos autores, ocorreu a formação *in situ* de uma estrutura tipo espinélio após ciclagem prolongada (50 ciclos) e em potenciais mais baixos de 3,0 V vs.  $\text{Li}^+/\text{Li}$ .

Outro estudo utilizando caracterização por difração de raios X *operando* foi realizado por MISRA e colaboradores (2012) sobre os mecanismos de inserção/extração de íons  $\text{Li}^+$  em fios de tamanho nanométrico de Si. Os resultados utilizando essa caracterização revelaram a formação de uma fase metaestável de  $\text{Li}_{15}\text{Si}_4$  em potenciais mais baixos durante a ciclagem eletroquímica. Os autores

apontaram que esta fase só pôde ser revelada através da caracterização *in situ* do eletrodo e que essa fase é a responsável pela redução significativa do desempenho dos eletrodos que são compostos por fios de Si de tamanho nanométrico. Além disso, os autores demonstraram que otimizando os parâmetros de crescimento dos fios durante a síntese, a formação dessa fase metaestável pode ser eliminada, melhorando o desempenho eletroquímico do eletrodo.

De acordo com LIN e colaboradores (2017), outra caracterização que vem sendo amplamente aplicada em estudos estruturais para materiais de bateria é a espectroscopia de absorção de raios X duro. Os pesquisadores têm reconhecido cada vez mais a natureza complementar da técnica de espectroscopia de absorção de raios X àquela de difração de raios X. A difração de raios X é eficaz para materiais com estrutura ordenada de longo alcance. Assim, é difícil obter informações precisas para materiais amorfos. Já a espectroscopia de absorção de raios X pode fornecer informações precisas para materiais em estado gasoso, líquido ou sólido com ou organização de longo alcance. Esta técnica é uma ferramenta poderosa para investigar estruturas de materiais fornecendo informações como distância de ligações, números de coordenação e estado de oxidação do elemento de estudo em um determinado material, medindo-se o coeficiente de absorção de raios X em função da energia do fóton dos raios X. O espectro de espectroscopia de absorção dos raios X duro completo apresenta duas regiões principais, a estrutura perto da borda (*X-ray absorption near edge structure*, XANES), que se refere à região perto da energia de absorção e a estrutura fina de absorção de raios X estendida (*Extended X-ray absorption fine structure*, EXAFS), que compreende à região estendida acima da borda de absorção. A região de XANES revela informações sobre alterações do estado de oxidação e do ambiente de coordenação local de maneira elementar específica, enquanto a região EXAFS revela informações sobre alterações estruturais locais de comprimento de ligação, número de coordenação e grau de desordem da estrutura (LIN et al., 2017; BAK et al., 2018).

Inúmeros grupos de pesquisa utilizaram e vem utilizando a técnica de espectroscopia de absorção de raios X duro para investigar materiais de intercalação para aplicação em baterias de íons lítio. Um exemplo é o trabalho de OKUMURA e colaboradores (2011) que empregou essa técnica para confirmar a substituição parcial de manganês por lítio e/ou níquel e oxigênio por fluoreto em óxidos de manganês e lítio do tipo espinélio; mais especificamente os autores caracterizaram:  $\text{LiMn}_{2-x}\text{Li}_x\text{O}_4$ ,

$\text{LiMn}_{1,9-y}\text{Li}_{0,1}\text{Ni}_y\text{O}_4$  e  $\text{LiMn}_{1,8}\text{Li}_{0,1}\text{Ni}_{0,1}\text{O}_{4-\eta}\text{F}_\eta$ . Seus experimentos revelaram a mudança de estado de oxidação do manganês pela substituição parcial de  $\text{Li}^+$  e/ou  $\text{Ni}^{2+}$  através do deslocamento da energia da borda de absorção em XANES nos espectros. Analisando a parte de EXAFS, os autores também observaram a diminuição da distância atômica entre Mn e O com o aumento do teor do cátion dopante de menor valência. Os autores associaram este resultado ao aumento de  $\text{Mn}^{4+}$  formado por compensação de cargas (oxidação de  $\text{Mn}^{3+}$  a  $\text{Mn}^{4+}$ ). Os resultados de EXAFS também revelaram que a distorção local em torno do manganês diminuiu, uma vez que o número de  $\text{Mn}^{3+}$  diminuiu. Por outro lado, a distância entre Mn e O(F) aumentou com o aumento do teor de  $\text{F}^-$ . Segundo os autores, isso ocorreu devido ao aumento de  $\text{Mn}^{3+}$  formado pela compensação de cargas (redução de  $\text{Mn}^{4+}$  a  $\text{Mn}^{3+}$ ).

Outro exemplo do uso de espectroscopia de absorção de raios X duro para caracterização de óxidos de manganês e lítio foi realizado por YOON e colaboradores (2003). Os autores realizaram um estudo de EXAFS *in situ* muito cuidadoso sobre  $\text{LiMn}_{0,5}\text{Ni}_{0,5}\text{O}_2$ . Distâncias atômicas com precisão de até 0,02 Å foram determinadas ajustando os dados de EXAFS. Foram feitos ajustes das ligações Mn–O e Ni–O para a primeira camada. Como resultado, os autores confirmaram a oxidação de  $\text{Ni}^{2+}$  para  $\text{Ni}^{3+}$  e de  $\text{Ni}^{3+}$  para  $\text{Ni}^{4+}$ .

Por fim, a combinação de diferentes técnicas de caracterização por raios X baseada em síncrotron *operando* é fundamental para obter um quadro mais completo e informações mais abrangentes sobre as mudanças químicas e estruturais em materiais de eletrodos, principalmente quando esses materiais são dopados, como visto nos trabalhos de revisão acima citados.

## **1.8 Revisão Bibliográfica sobre Síntese e Performance Eletroquímica do Espinélio $\text{LiMn}_2\text{O}_4$**

Atualmente, a maioria dos eletrodos de espinélio  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  comerciais são sintetizados por precursores de dióxido de manganês eletrolítico (*electrolytic manganese dioxide*, EMD). Abou-Rjeily e colaboradores (2020) relataram um trabalho no qual o espinélio  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  não dopado foi sintetizado partindo do precursor pirolusita  $\beta\text{-MnO}_2$  que é abundante e barato, por reação em estado sólido seguida de calcinação térmica em ar utilizando bastões micrométricos impregnados de lítio. A morfologia de

varetas não muito bem definidas na escala micrométrica foi mantida mesmo após a síntese. No desempenho eletroquímico (FIGURA 1.9) na faixa de potenciais de 3,3 a 4,5 V vs. Li<sup>+</sup>/Li, esse material ativo para intercalação de íons de lítio apresentou uma capacidade de descarregamento específica inicial de 95 mA h g<sup>-1</sup> a uma taxa de C/20. O eletrodo desse material sintetizado foi capaz de ser ciclado em altas taxas de até 9C, mantendo metade de sua capacidade específica inicial de descarregamento.

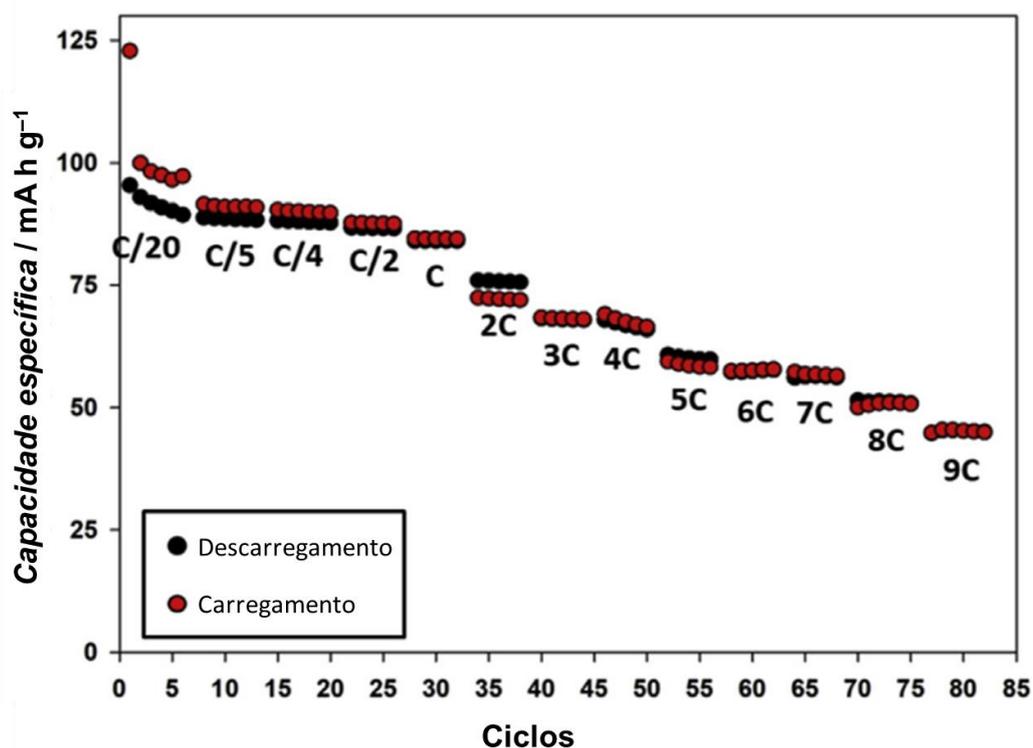


FIGURA 1.9 - Variação da capacidade específica em função do número de ciclos em diferentes taxas de ciclagem obtido para o espínlio LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> não dopado sintetizado a partir do precursor pirolusita  $\beta$ -MnO<sub>2</sub> por reação em estado sólido seguida de calcinação térmica seguida de calcinação térmica em ar utilizando bastões micrométricos impregnados de lítio (Adaptado de ABOU-RJEILY et al., 2020).

Em (2020), Cai e colaboradores apresentaram um método de síntese por combustão para obtenção de uma série de espínlios LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> dopados com Al. Foram obtidas partículas micrométricas com morfologia variadas dependendo da quantidade de dopante utilizado. O eletrodo preparado com o espínlio LiMn<sub>0,84</sub>Al<sub>0,16</sub>O<sub>4</sub> foi o que apresentou melhor desempenho eletroquímico alcançando no primeiro descarregamento o valor de 107 mA h g<sup>-1</sup> a uma taxa de C/2 com uma retenção de capacidade de 93,9% após 400 ciclos (FIGURA 1.10).

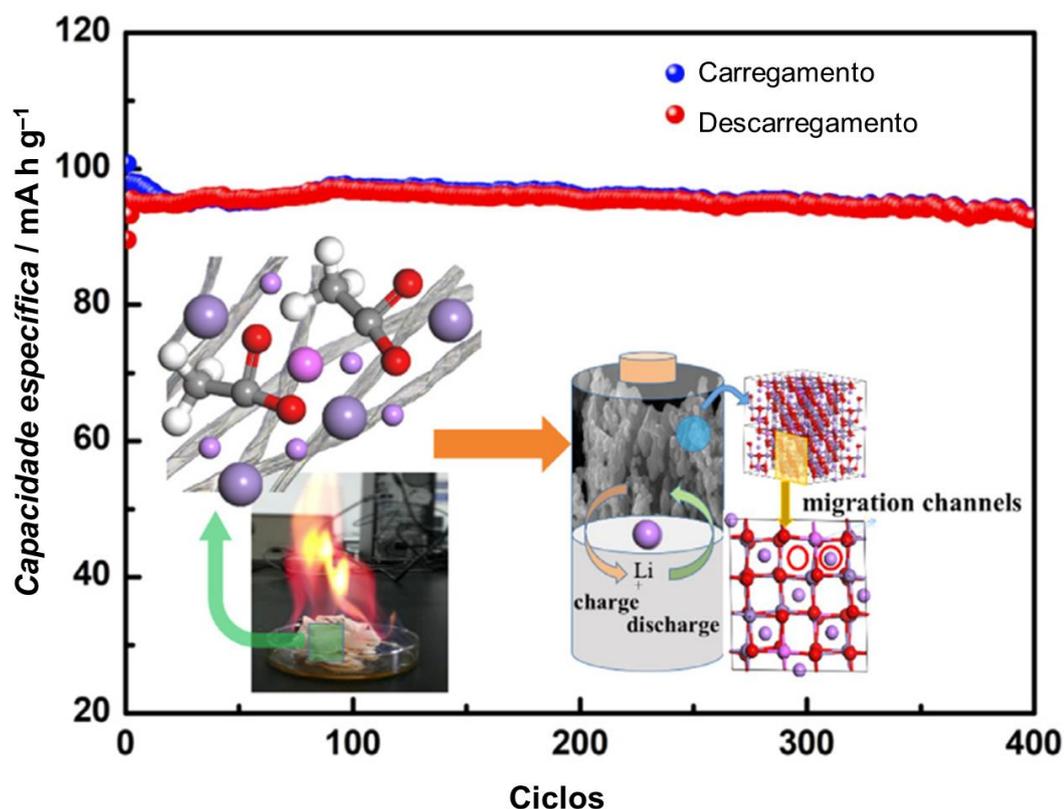


FIGURA 1.10 - Variação dos valores de capacidade específica em função do número de ciclos à taxa C/2 obtidos para o eletrodo preparado com o espinelio  $\text{LiMn}_{0,84}\text{Al}_{0,16}\text{O}_4$  (Adaptado de CAI et al., 2020).

Ainda sobre a síntese do espinelio dopado, Yuan e colaboradores (2010) um trabalho sobre a síntese do espinelio não dopado  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  e dopado  $\text{LiAl}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$  ( $x = 0,05; 0,1; 0,15$ ) utilizando moagem a temperatura ambiente seguida de calcinação a  $800\text{ }^\circ\text{C}$  variando o tempo de 3, 6 e 12 h. Além da fase do espinelio, foram obtidas fases adicionais. O maior valor de capacidade alcançado foi de  $115\text{ mA h g}^{-1}$  com 70% de retenção de carga após 1600 ciclos a uma taxa de 7C para o eletrodo de um dos espinelios dopados (FIGURA 1.11). Interessante ressaltar aqui que o espinelio não dopado apresentou um valor de capacidade específica de descarregamento inicial menor do que os espinelios dopados com Al.

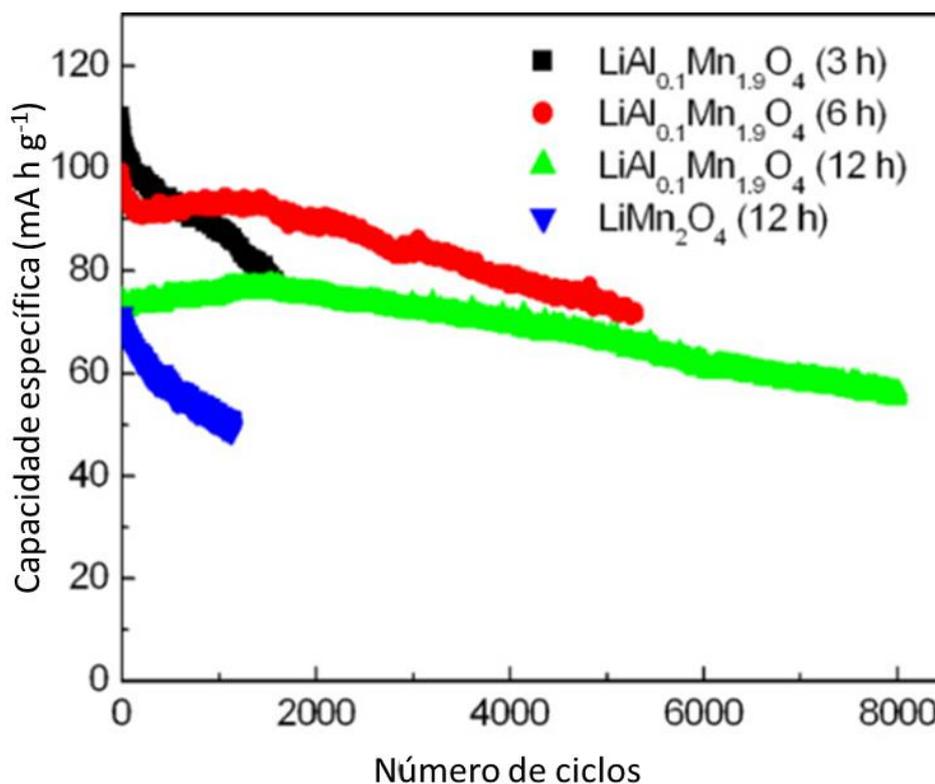


FIGURA 1.11 - Variação dos valores de capacidade específica em função do número de ciclos uma taxa de 7C obtidos para espinélios não dopado e dopado com alumínio calcinados à 800 °C em diferentes tempos (Adaptado de YUAN et al., 2010)).

Amaral e colaboradores (2010) publicaram um trabalho sobre a síntese de espinélios dopados com cátions  $\text{Ga}^{3+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$  e  $\text{Co}^{3+}$  e dopados concomitantemente com cátions e ânions  $\text{S}^{2-}$  e  $\text{F}^{-}$ , partindo dos precursores  $\epsilon\text{-MnO}_2$ ,  $\text{LiOH}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  e  $\text{Li}_2\text{S}$  e utilizando o método de síntese em estado sólido, em que foi aplicado 750 °C por 72 h, seguido de moagem por 30 min, obtiveram partículas de  $\text{LiAl}_{0,02}\text{Mn}_{1,98}\text{O}_{3,98}\text{S}_{0,02}$  com um tamanho médio menor que 400 nm sem fases adicionais. O valor de capacidade específica alcançado no primeiro ciclo foi de 126  $\text{mA h g}^{-1}$  e perda da capacidade de 4% após 300 ciclos a uma taxa de C/1, como visto na FIGURA 1.12. Interessante ressaltar aqui que o espinélio não dopado apresentou um valor de capacidade específica de descarregamento inicial menor do que os espinélios dopados, sendo de  $\sim 105 \text{ mA h g}^{-1}$ .

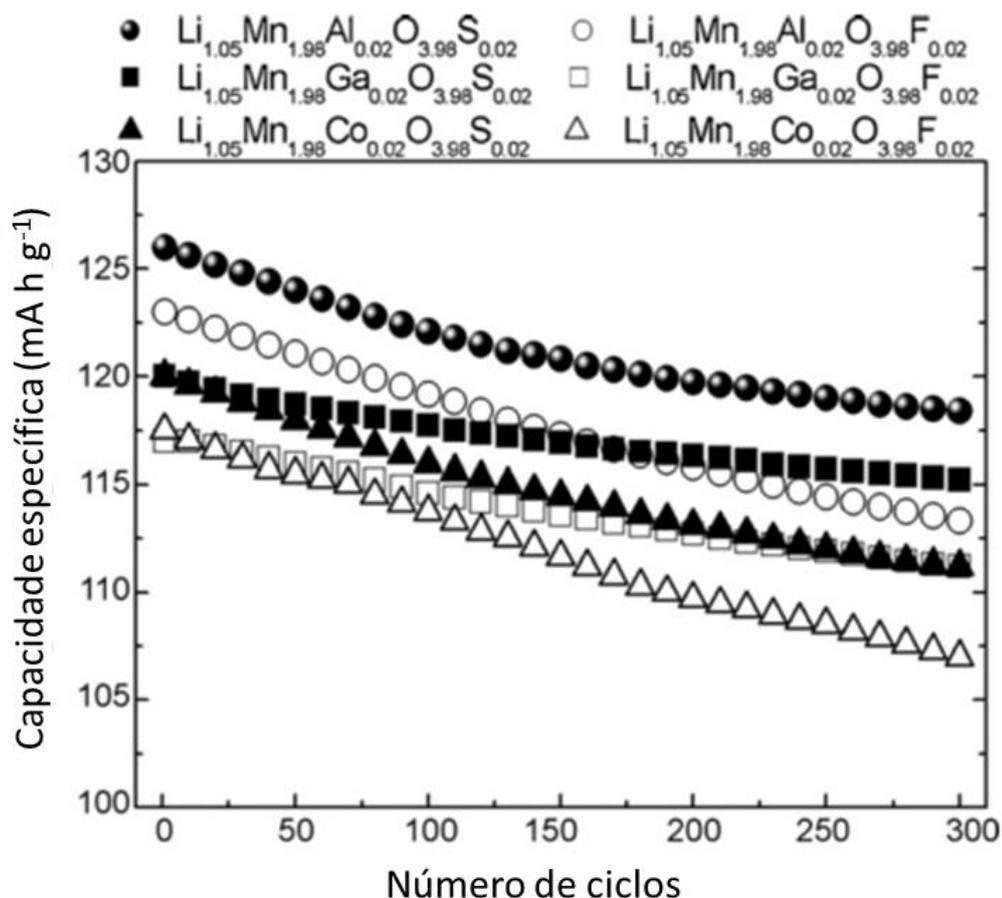


FIGURA 1.12 - Variação dos valores de capacidade específica em função do número de ciclos a uma taxa de C/1 obtidos para diferentes espinélios dopados obtidos por reação em estado sólido (Adaptado de AMARAL et al., 2010).

Com foco na redução do tamanho das partículas, pesquisadores têm investigado sínteses com precursores totalmente solúveis em água, a fim de obter partículas verdadeiramente nanométricas. Em 2010, o grupo de pesquisa de Bartlett publicou um trabalho sobre a preparação de nanopartículas na faixa de 15 a 40 nm de espinélio  $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{2-y}\text{O}_4$  usando uma metodologia de síntese hidrotérmica convencional em uma única etapa na qual ocorria a redução do permanganato de potássio,  $\text{KMnO}_4$ , utilizando distintos redutores orgânicos, a saber: três álcoois distintos, acetona, 1-hexeno e isobutiraldeído, em solução aquosa de  $\text{LiOH}$ . A temperatura empregada foi de 180 °C por um tempo longo de síntese de 5 h. No entanto, mesmo obtendo partículas menores que 40 nm, partículas maiores na faixa de 100 a 300 nm foram claramente identificadas nos produtos de síntese. O espinélio  $\text{Li}_{1.02}\text{Mn}_{1.96}\text{O}_4$  preparado com o redutor orgânico acetona exibiu uma capacidade

específica inicial de  $104 \text{ mA h g}^{-1}$  a uma taxa de C/3 com uma retenção de capacidade ~87% após 100 ciclos (LIDDLE et al., 2010).

Pesquisas recentes usando a síntese hidrotérmica aquecida por micro-ondas para obter nanomateriais mostraram resultados promissores em uma variedade de aplicações (MENG et al., 2016). Em particular, Ragupathy e colaboradores (2010) obtiveram partículas de espinélio  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  não dopadas na faixa de 100 a 200 nm aquecendo uma suspensão de  $\text{MnO}_2$  amorfo em uma solução aquosa de  $\text{LiOH}$  usando um reator de micro-ondas. Foi empregada a temperatura de  $140 \text{ }^\circ\text{C}$  por 1 h. O eletrodo do espinélio  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  não dopado obtido apresentou uma capacidade específica inicial de  $89 \text{ mA h g}^{-1}$  a uma corrente específica de  $48 \text{ mA g}^{-1}$  (taxa de C/3) com uma retenção de capacidade de 85% após 25 ciclos.

Outro exemplo é o trabalho de Chen e colaboradores (2014), no qual o espinélio  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  não dopado foi obtido pelo método hidrotérmico convencional e pelo método hidrotérmico aquecido por micro-ondas a partir dos precursores  $\text{MnCl}_2$ ,  $\text{KMnO}_4$  e  $\text{LiOH}$  dissolvidos em água. Os tempos de síntese do método convencional variaram de 1 a 18 h em temperaturas de 150, 170 e  $200 \text{ }^\circ\text{C}$ , enquanto na síntese hidrotérmica aquecida por micro-ondas as sínteses foram realizadas em apenas 1 h em temperaturas de 150 e  $165 \text{ }^\circ\text{C}$ . O resultado mais interessante desse trabalho é que os materiais sintetizados pela rota aquecida por micro-ondas apresentaram desempenho eletroquímico superior do que aqueles sintetizados pela rota hidrotérmica convencional.

Assim, levando em consideração a sustentabilidade de compostos a base de manganês para a obtenção de materiais para baterias mais verdes e a ecoeficiência da metodologia hidrotérmica aquecida por micro-ondas, neste trabalho descreve-se: *i*) uma rota hidrotérmica aquecida por micro-ondas fácil, rápida e eficiente para obter nanopartículas do espinélio  $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$  enriquecido com Li e dopado com pequenas quantidades (1% a 2%) de Al, Co ou Ni para aplicação em eletrodos positivos de baterias de íons lítio e; *ii*) o uso da caracterização por raios X baseada em síncrotron *operando*, a fim de se obter uma maior compreensão do mecanismo de armazenamento/liberação de cargas dos eletrodos preparados a partir dos espinélios sintetizados.

## 2 OBJETIVOS

Este trabalho é motivado principalmente pela necessidade de materiais para eletrodo de baterias de íons lítio ambientalmente amigáveis, seguros, com elevada capacidade específica e longa ciclabilidade. Assim, buscando contribuir para o avanço das tecnologias em armazenamento de energia, os objetivos específicos deste trabalho são:

1. Obter nanopartículas de espinélios de manganês e lítio dopados com Co e Ni, separadamente, em uma única etapa rápida, fácil e eficiente pela rota hidrotérmica aquecida por micro-ondas;
2. Preparar eletrodos de nanopartículas de espinélios dopados que apresentem elevados valores de capacidade específica e sua manutenção durante prolongados ciclos de carregamento e descarregamento;
3. Obter uma maior compreensão do mecanismo de armazenamento/liberação de carga dos eletrodos preparados a partir dos espinélios  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  sintetizados, usando caracterização por raios X baseada em síncrotron *operando*.

### 3 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

A síntese e caracterização das nanopartículas de espinélio dopados foram realizadas utilizando a infraestrutura disponível no LaPE (Laboratório de Pesquisas em Eletroquímica) do DQ – CCET da UFSCar. Foram estudadas diferentes rotas de dopagem e diferentes proporções de dopantes. As amostras de espinélio dopados que apresentaram os melhores resultados quanto ao menor teor de fases secundárias foram selecionados para estudos mais aprofundados, utilizando caracterizações químicas, físicas diversas e eletroquímicas prolongadas antes e após diferentes estágios de ciclagem. Essas caracterizações foram realizadas utilizando a infraestrutura disponível no Grupo de Baterias e Diagnósticos do Paul Scherrer Institute (PSI) na Suíça. A seguir, são descritas as etapas de síntese dos espinélios não dopado e dopados com cátions, bem como as caracterizações *ex-situ* diversas, incluindo as caracterizações por espectroscopia de absorção de raios X e difração de raios X baseadas em síncrotron *operando*, bem como as avaliações eletroquímicas.

#### 3.1 Síntese do Espinélio Não Dopado

A síntese do espinélio não dopado foi realizada segundo método desenvolvido no LaPE do DQ-UFSCar (SILVA et al., 2022).  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  foi produzido a partir de reagentes totalmente solúveis em água: permanganato de potássio ( $\text{KMnO}_4$  Sigma-Aldrich, 99%) como fonte de Mn, hidróxido de lítio ( $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$  Sigma-Aldrich, 99%) como fonte de Li e acetona (Sigma-Aldrich, PA) como agente redutor do manganês (VII) presente no permanganato de potássio. As proporções em mol utilizadas foram 1,000  $\text{KMnO}_4$  : 1,200  $\text{LiOH}$ : 1,100 acetona. Os vasos reacionais utilizados foram de boro-silicato com capacidade de 30 mL e com tampa de encaixe feita de PEEK (poliéter-éter-cetona), selada com septo de silicone revestido com Teflon® (FIGURA 3.1 b) que era devidamente acondicionado no interior do reator de micro-ondas modelo Monowave 300 da Anton Paar com potência de 850 W (FIGURA 3.1 a), equipado com agitador magnético, sensor de pressão e sensor de temperatura de infravermelho.

O aquecimento do sistema reacional foi realizado utilizando a maior potência permitida pelo equipamento (maior taxa de aquecimento) até 140 °C e

mantido em temperatura constante por 5 min. Por fim, o sistema foi resfriado na maior taxa permitida pelo equipamento até 55 °C. Durante todo o processo, o sistema foi mantido sob agitação magnética de 600 rpm. O produto obtido foi separado por filtração a vácuo utilizando-se membranas de nitrato de celulose Sartorius com tamanho de poros de 0,45  $\mu\text{m}$  e lavado diversas vezes com água desionizada até que a água de lavagem apresentasse pH em torno de 7. Finalmente, o produto foi seco por 12 h em estufa a 120 °C e então submetido a um novo tratamento no micro-ondas por 10 min a 140 °C com 24 mL de solução de hidróxido de lítio com concentração de 0,10 mol L<sup>-1</sup>. Essa etapa de otimização nomeado de troca iônica é importante para reduzir o teor de potássio no espinélio e enriquecê-lo com lítio. É importante lembrar que o potássio provém do permanganato de potássio utilizado na síntese como fonte de manganês.



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® utilizados na etapa de síntese dos espinélios e de troca iônica; e do (c) interior do micro-ondas convencional e do (d) reator utilizados na etapa de tratamento térmico dos espinélios (Fonte: A autora).

O material obtido foi então filtrado a vácuo e seco a 120 °C por 12 h e submetido a tratamento térmico em micro-ondas convencional. Para isso, foi montado em seu interior (FIGURA 3.1 c) um reator de material refratário constituído de óxido de alumínio (80%) e zircônia (20%) (procedência Zircar Ceramics). A cavidade desse reator foi revestida com placas de carbeto de silício, material que apresenta grande susceptibilidade à radiação de micro-ondas (SILVA, 2015) (FIGURA 3.1 d). Para realização do tratamento térmico o cadinho de porcelana contendo o material foi submetido à radiação por 4 min com potência máxima (800 W); encerrado o tempo de irradiação, a porta do forno foi aberta para que o sistema resfriasse naturalmente. Importante ressaltar que a temperatura média alcançada na cavidade do reator foi de aproximadamente  $750 \pm 20$  °C. Essa etapa é importante para que as nanopartículas de espinélio apresentem resposta eletroquímica (VELÁSQUEZ et al., 2018). As etapas de síntese e otimização do espinélio não dopado estão sumarizadas na FIGURA 3.2.

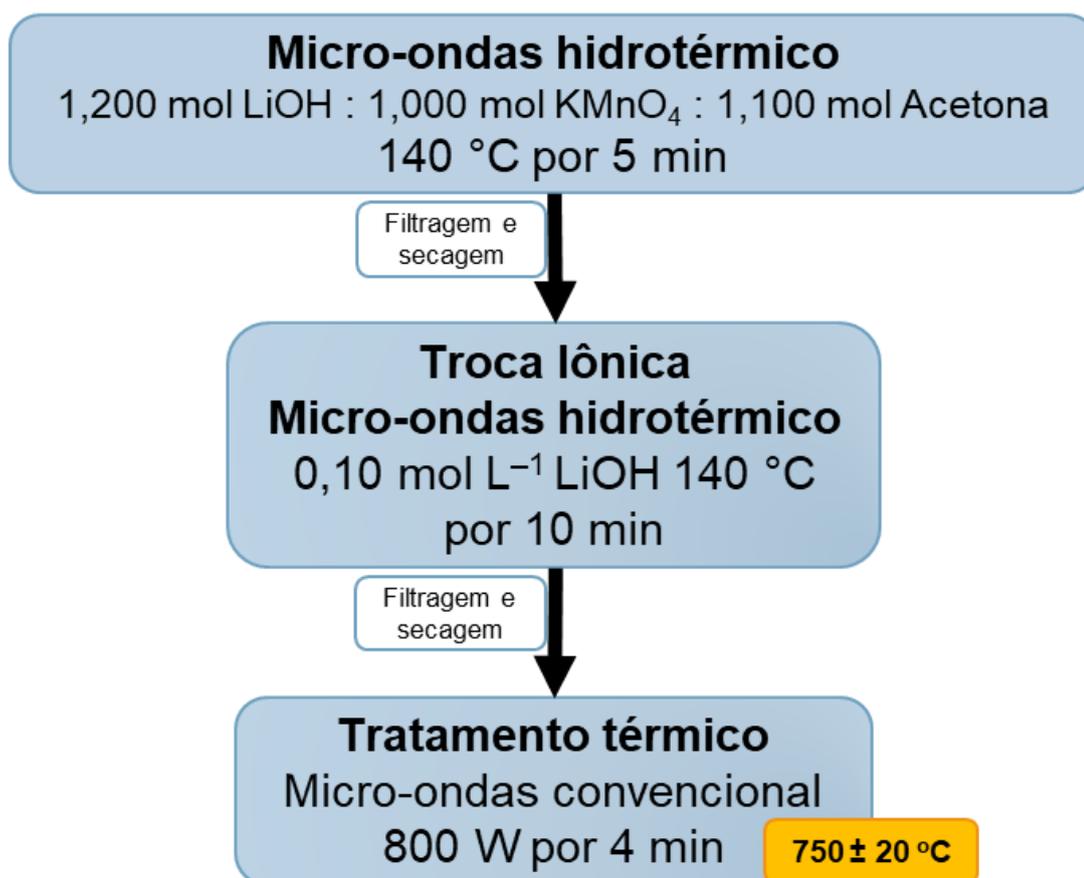


FIGURA 3.2 - Fluxograma do processo otimizado de síntese do espinélio não dopado. (Fonte: A autora).

### 3.2 Síntese do Espinélio Dopado com Alumínio

Foi sintetizado espinélio dopado com alumínio pelo método hidrotérmico aquecido por micro-ondas, segundo metodologia de dopagem com alumínio desenvolvida no mestrado da autora (FALQUETO, 2018). Brevemente, dentre as diversas rotas investigadas para síntese do espinélio dopado com alumínio, selecionou-se aquela que emprega as mesmas condições de síntese do espinélio não dopado (descrito na seção 3.1) com a diferença da inclusão de nitrato de alumínio [ $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  Sigma-Aldrich, 98%] como precursor do cátion dopante na proporção em mol de 0,050 Al : 1,000 Mn. As etapas de produção do espinélio dopado com alumínio estão sumarizadas na FIGURA 3.3.

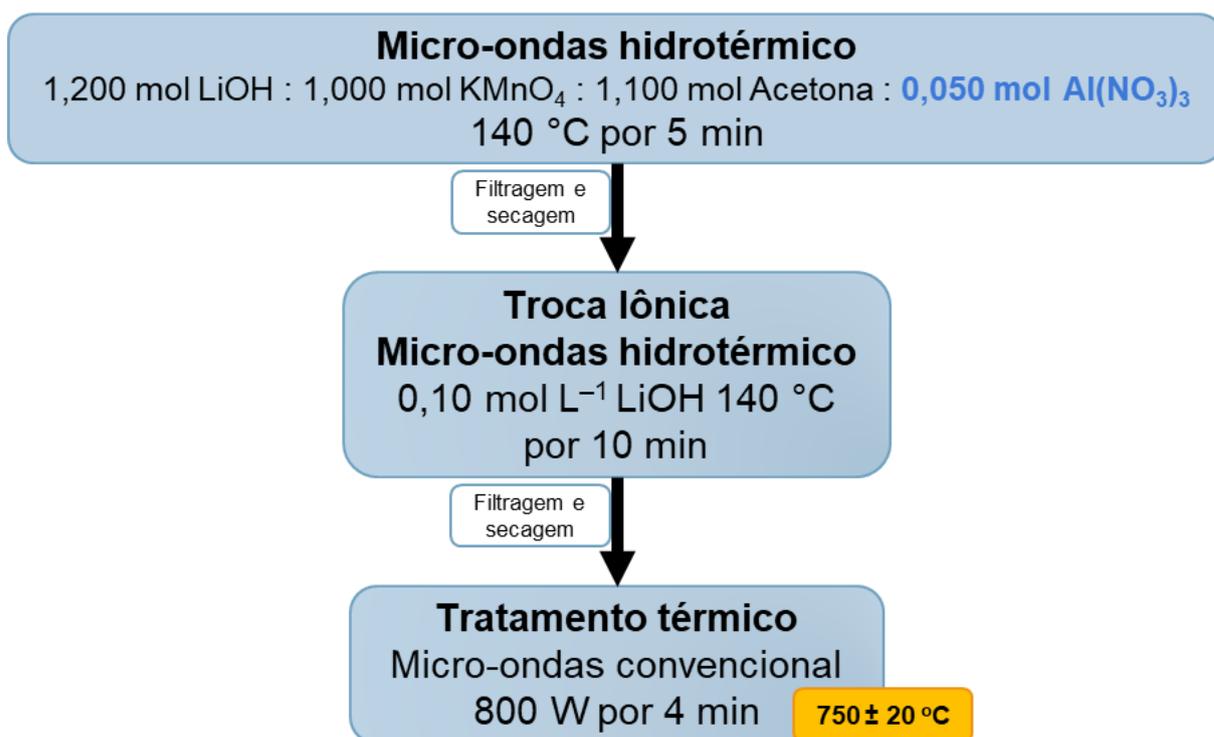


FIGURA 3.3 - Fluxograma do processo de síntese do espinélio dopado com alumínio. (Fonte: A autora).

### 3.3 Síntese dos Espinélios Dopados com Cobalto ou Níquel

Os espinélios dopados, separadamente, com cobalto e níquel também foram sintetizados pelo método hidrotérmico aquecido por micro-ondas, segundo a mesma metodologia de dopagem com alumínio desenvolvida no mestrado (FALQUETO, 2018). Todos os precursores utilizados são completamente solúveis em água, a saber: permanganato de potássio ( $\text{KMnO}_4$  Sigma-Aldrich, 99%) como fonte de Mn, hidróxido de lítio ( $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$  Sigma-Aldrich, 99%) como fonte de Li, acetona (Sigma-Aldrich, PA) como agente redutor do manganês (VII); como precursor dos dopantes foram utilizados nitrato de cobalto [ $\text{Co}(\text{NO}_3)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$  Sigma-Aldrich, 99,0%] e nitrato de níquel [ $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$  Sigma-Aldrich, 98,5%]. A proporção em mol utilizada entre Mn : Li : acetona foi de 1,000  $\text{KMnO}_4$  : 1,200  $\text{LiOH}$  : 1,100 acetona. Para efeito de comparação, foram estudadas:

- três proporções iniciais entre o reagente limitante ( $\text{KMnO}_4$ ) e o dopante, bem como
- duas ordens de adição dos reagentes, utilizando-se a melhor proporção inicial.

Dentre as três proporções entre os reagentes limitante e dopante, a primeira proporção estudada foi de 1,000  $\text{KMnO}_4$  : 0,075  $\text{M}^{2+}$  ( $\text{M}^{2+} = \text{Co}^{2+}$  ou  $\text{Ni}^{2+}$ ) baseada no trabalho de (GUO et al., 2013), que sintetizaram espinélios de manganês e lítio dopados com alumínio e/ou flúor pela rota puramente hidrotérmica, utilizando uma elevada proporção em mol do dopante em relação ao manganês, a fim de garantir dopagem de ~1% tanto de alumínio quanto de flúor. Outras proporções estudadas neste trabalho foram: 1,000  $\text{KMnO}_4$  : 0,025  $\text{M}^{2+}$  e 1,000  $\text{KMnO}_4$  : 0,010  $\text{M}^{2+}$  ( $\text{M}^{2+} = \text{Co}^{2+}$  ou  $\text{Ni}^{2+}$ ).

Utilizando a melhor proporção, os reagentes limitante e dopante foram adicionados em um vaso reacional de boro-silicato com capacidade de 30 mL nas seguintes ordens de adição:

**Rota 1)** primeiro os precursores de manganês e do cátion dopante, em seguida o precursor de lítio e por último a acetona;

**Rota 2)** primeiro os precursores de manganês e de lítio e depois o precursor do cátion dopante dissolvido em acetona.

Para a síntese, o vaso reacional com os precursores foi rapidamente fechado com tampa de encaixe feita de PEEK (poliéter-éter-cetona) e septo de silicone revestido com Teflon® e devidamente condicionado no interior de um 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. O aquecimento do sistema foi realizado com a maior potência do equipamento (maior taxa de aquecimento) até 140 °C, mantido nessa temperatura por 5 min e, por fim, o sistema foi resfriado na maior taxa permitida pelo equipamento até 55 °C. Durante todo o processo, o sistema foi mantido sob agitação magnética em 600 rpm.

O produto obtido foi lavado diversas vezes com água desionizada até que a água de lavagem apresentasse pH em torno de 7 e separado por filtração a vácuo utilizando membranas de nitrato de celulose Sartorius com tamanho de poros de 0,45 µm. O produto depois de seco por 12 h em estufa a 120 °C foi submetido a um novo tratamento no micro-ondas por 10 min a 140 °C com 24 mL de solução de hidróxido de lítio com concentração de 0,10 mol L<sup>-1</sup> para remoção do excesso de íons potássio proveniente do permanganato de potássio e enriquecimento do espinélio com lítio.

Por fim, o produto seco foi submetido a um tratamento térmico em forno de micro-ondas convencional por 4 min com potência máxima (800 W). Para isso, o material foi colocado em um cadinho dentro de um reator refratário constituído de óxido de alumínio (80 % *m/m*) e zircônia (20 % *m/m*) e revestido com placas de carbetto de silício que é susceptível à radiação de micro-ondas (FIGUEIRA et al., 2008). Essa etapa é importante para que as nanopartículas de espinélio apresentem resposta eletroquímica (GUO et al., 2013).

As etapas descritas acima estão sumarizadas na FIGURA 3.4, que ilustra dois fluxogramas das sínteses do espinélios dopados com cobalto e níquel, separadamente, variando a proporção em mol entre os reagentes limitante e dopante e a ordem de adição dos reagentes.

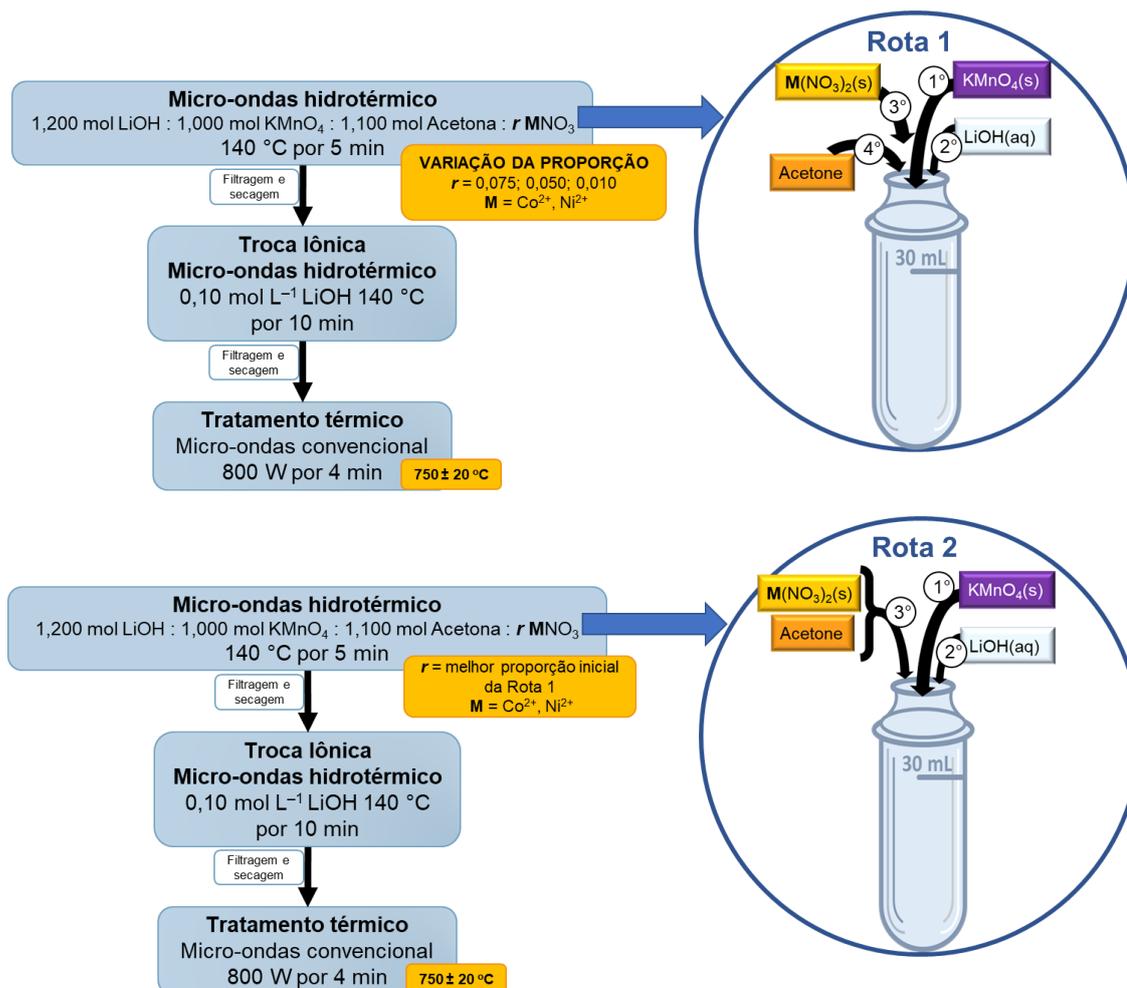


FIGURA 3.4 - Fluxograma da síntese de espinélios dopados com cobalto e níquel, separadamente, variando a proporção em mol entre os reagentes limitante e dopante e a ordem de adição dos reagentes. (Fonte: A autora).

Tendo em conta os resultados de caracterizações obtidos para os espinélios dopados com cobalto e níquel, separadamente, e que serão discutidos posteriormente, uma amostra de cada espinélio foi selecionado para ser submetido a testes prolongados de carregamento/descarregamento e caracterizações antes e após diferentes estágios de ciclagem.

O processo de síntese de cada espinélio foi repetido várias vezes até se obter uma quantidade suficiente (~3 g) do material para realizar todos os ensaios. Ao final, foram obtidos, via síntese hidrotérmica aquecida por micro-ondas, espinélios não dopado e dopados com Al, Co ou Ni. A denominação e código de cores utilizados para os espinélios daqui por diante são: não dopado (preto), Al-dopado (azul), Co-dopado (vermelho) e Ni-dopado (verde).

### **3.4 Caracterizações Químicas e Físicas *Ex-situ* Antes e Após Diferentes Estágios de Ciclagem**

#### **3.4.1 Caracterização Química por Espectroscopia de Emissão Atômica/Óptica por Plasma Indutivamente Acoplado**

Amostras dos espinélios sintetizados foram submetidas à medidas de espectroscopia de emissão atômica em plasma indutivamente acoplado (ICP-AES) antes da ciclagem e espectroscopia de emissão óptica em plasma indutivamente acoplado (ICP-OES) após longos ciclos de carregamento e descarregamento.

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

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

A curva de calibração multielementar foi construída com padrões de concentração de 1000 ppm dos cátions analisados e o modo de detecção utilizado foi o modo axial e os comprimentos de onda ( $\lambda$ ) escolhidos foram 260,5 nm para o Mn<sup>2+</sup>;

460,2 nm para o  $\text{Li}^+$ , 309,2 nm para  $\text{Al}^{3+}$ , 238,9 nm para  $\text{Co}^{2+}$ , 231,6 nm para  $\text{Ni}^{2+}$  e 766,4 nm para o  $\text{K}^+$ . É importante ressaltar que foi adicionado o mesmo volume de 2,00 mL de  $\text{HNO}_3$  para a preparação das amostras dos espinélios, o que é importante para assegurar o mesmo pH na leitura da curva de calibração e das amostras.

Além disso, a espectrometria de emissão óptica por plasma acoplado indutivamente (ICP-OES, Spectro Arcos) também foi usada para determinar a quantidade de  $\text{Mn}^{2+}$  dissolvido no eletrólito e depositado no eletrodo negativo de lítio metálico após 200 ciclos de carregamento e descarregamento dos eletrodos preparados a partir de amostras de espinélio. Para a preparação dessas medidas, as amostras, brancos da amostra e a curva de calibração foram preparadas de maneira similar ao já descrito anteriormente com algumas modificações: os separadores de fibra de vidro ciclados foram lavados com 1,00 mL de carbonato de dimetileno (DMC Aldrich, PA). Posteriormente, essas soluções de DMC e os eletrodos negativos de lítio metálico ciclados foram dissolvidos em 3,00 mL de água ultrapura e 840,0  $\mu\text{L}$  de  $\text{HNO}_3$  concentrado. A solução transparente resultante foi diluída com água ultrapura antes de ser submetida às análises de ICP-OES.

### **3.4.2 Caracterizações Morfológicas por Microscopia Eletrônica de Varredura e Química por Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios X**

A morfologia e o tamanho médio das partículas dos espinélios dopados e não dopado foram analisados por microscopia eletrônica de varredura (MEV) em um microscópio FEI modelo Inspect F50, operando com um feixe de elétrons de 10 kV, acoplado a um espectrômetro EDX da marca EDAX operando com feixe de elétrons de 30 kV, sendo possível a análise da composição química e o mapeamento dos elementos manganês, potássio, cobalto e níquel na superfície das amostras, afim de se verificar a homogeneidade da distribuição destes elementos. Para as análises de MEV cada amostra de espinélio foi dispersa em isopropanol com o auxílio de um banho ultrassônico durante 15 min e, posteriormente, a dispersão foi gotejada em substrato de silício. Logo após a evaporação do isopropanol as amostras foram inseridas no microscópio para análise utilizando detector de elétrons secundários. Para processamento das imagens foi utilizado o programa ImageJ 1.5i.

### 3.4.3 Caracterização Estrutural por Difractometria de Raios X utilizando Radiação de Anodo de Cu

A identificação da fase cristalina dos produtos das sínteses foi determinada a partir de padrões de difração obtidos com o difratômetro Siemens, modelo D5000 com radiação do tipo Cu  $K\alpha$  com comprimento de onda de 1,54056 Å e monocromador de grafite. A velocidade de varredura foi de 1° min<sup>-1</sup> em um intervalo de 5° a 75°. Os difratogramas obtidos, além de fornecerem informações sobre a estrutura cristalina do material, foram utilizados para monitorar possíveis fases secundárias advindas principalmente dos cátions dopantes. As medidas de DRX foram realizadas no Instituto de Física de São Carlos da Universidade de São Paulo, utilizando os pós dos materiais sintetizados.

### 3.4.4 Caracterização Estrutural por Espalhamento de Raios X a Baixo Ângulo

Os tamanhos médios das partículas dos espinélios que apresentaram os melhores resultados quanto à ausência de fases secundárias e menor teor do cátion dopante foram confirmados por espalhamento de raios X a baixo ângulo (*small-angle X-ray scattering*, SAXS). As medidas foram conduzidas usando um instrumento MOUSE (*Methodology Optimization for Ultrafine Structure Exploration*), no qual os raios X são gerados a partir de tubos de microfoco, seguidos por ótica de multicamadas para paralelizar e monocromatizar os feixes de raios X com comprimentos de onda de Cu  $K\alpha$  ( $\lambda = 0,154$  nm) e Mo  $K\alpha$  ( $\lambda = 0,711$  nm). A radiação espalhada é detectada em um detector de vácuo Eiger 1M (Dectris, Suíça), que foi colocado a várias distâncias da amostra (entre 55 e 2507 mm). O espaço entre o início da colimação até o detector compreende um vácuo contínuo e ininterrupto para reduzir ruídos de fundo.

As amostras em pó foram montadas em porta amostras planos entre dois pedaços de fita mágica adesiva Scotch da 3M®. Usando ambas as energias de fótons, uma faixa muito ampla de espalhamento pode ser coberta e a fluorescência das amostras pode ser evitada. Os dados resultantes foram processados para intensidade

absoluta usando o pacote do programa DAWN em uma correção 2D pipeline completa e padronizada com propagação de incerteza (PAUW et al., 2017; FILIK et al., 2017). Os dados de SAXS resultantes foram ajustados e analisados usando o programa McSAS que é um método de análise por Monte Carlo para extrair distribuições de tamanho livres de formas (BRESSLER et al., 2015). As análises gráficas foram feitas utilizando o programa Origin.

### **3.4.5 Caracterização Estrutural por Difratomia de Raios X utilizando Radiação Síncrotron e Espectroscopia de Absorção de Raios X Mole e Duro**

Os espinélios que apresentaram os melhores resultados quanto à ausência de fases secundárias e menor teor do cátion dopante foram selecionados para testes de longa ciclagem em baterias de lítio, caracterizações utilizando radiação síncrotron e por SAXS. As amostras após síntese e após diferentes estágios de ciclagem foram caracterizadas utilizando a infraestrutura do Síncrotron Swiss Light Source (SLS) na Suíça, usando DRX e espectroscopia de absorção de raios X (XAS, *X-ray absorption spectroscopy*) mole e duro. Todas as análises gráficas dessas caracterizações foram feitas utilizando o programa Origin.

A caracterização estrutural por DRX dos materiais obtidos foi utilizada para identificar fases e determinar os parâmetros de rede cristalina por meio de refinamento Rietveld dos espinélios antes e após diferentes estágios de ciclagem. Já a caracterização estrutural por XAS dos materiais obtidos foi utilizada para determinar o estado de oxidação no interior (duro) e na superfície (mole) das nanopartículas e comprimentos de ligação na primeira e segunda esferas de coordenação do Mn, Co e Ni na estrutura dos espinélios antes e após diferentes estados de ciclagem. Essas caracterizações são importantes para entender a evolução da estrutura do espinélio com diferentes dopantes.

A aquisição dos espectros de XAS na borda L do Co e do Ni foi realizada na linha de luz SIM do SLS nos modos de rendimento total de elétrons (*total electron yield*, TEY) e de rendimento de fluorescência total (*total fluorescence yield*, TFY) com profundidade de análise de aproximadamente 10 nm da superfície usando raios X

mole na faixa de 500 a 900 eV com fluxo de  $\sim 10^{14}$  fótons/s em um campo de 25  $\mu\text{m}$ . Os elétrons secundários emitidos pela amostra em função da energia do fóton foram coletados medindo a corrente do elétron por meio de um picoamperímetro (Keithley 6517B).

A aquisição dos difratogramas de raios X foi realizada na linha de luz MS do SLS, usando o detector de *microstrip* de silício de estado sólido MYTHEN (Microstrip sYstem for Time-rEsolved experimeNts) e comprimentos de onda de 0,5642403 nm e 0,5643284 nm (mantendo o coeficiente de absorção  $\mu\text{R}$  abaixo de 1) na faixa de  $5^\circ$  -  $60^\circ$  (WILLMOTT et al., 2013). Os refinamentos de Rietveld foram realizados com o pacote de software TOPAS (COELHO, 2018).

A aquisição dos espectros de XAS nas bordas K do Co e do Ni foi realizada na linha de luz SuperXAS do SLS utilizando um *superbending magnet* de 2,9 T como fonte (MÜLLER et al., 2016). O feixe resultante foi colimado usando um espelho revestido de Si a 2,9 mrad e subsequentemente monocromatizado usando um cristal de Si 111 com canal cortado. O feixe de luz foi focado no capilar contendo a amostra para um tamanho de ponto de 1,0 mm x 0,2 mm (HxV) usando um espelho toroidal de dupla focagem revestido de Rh. Os espectros na borda K do Co e do Ni foram coletados no modo de detecção de fluorescência de varredura em etapas, usando um detector SDD de 5 elementos, já os espectros na borda K do Mn no modo de transmissão com varredura rápida usando câmaras de íons preenchidas com  $\text{N}_2$  a 1 bar. Os dados de XAS duro foram processados usando o programa ProQEXAFS para calibração de energia, normalização e média de dados (CLARK et al., 2020). A calibração de energia foi realizada usando folhas de Co, Ni e Fe, respectivamente.

## 3.5 Caracterizações Eletroquímicas

### 3.5.1 Preparação dos Eletrodos de Trabalho

Os eletrodos positivos foram preparados a partir dos espinélios  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  sintetizados via síntese hidrotérmica aquecida por micro-ondas e partir do espinélio micrométrico comercial da BASF (denominado " $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  micrométrico" com cor rosa), usado como material de referência. Para a obtenção de eletrodos, primeiramente foi

preparado o material compósito a base de espinélio (material ativo), usando um agente aglutinante (fluoreto de polivinilideno – PVDF, Aldrich) e um agente condutor (negro de acetileno, Super-C 65, Imerys) na proporção em massa de 80 %, 10 % e 10 %, respectivamente. Em seguida, o material compósito foi disperso em N-metil-2-pirrolidona (NMP, Alfa Aeser), formando uma suspensão do material de eletrodo que, por sua vez, foi submetida à agitação vigorosa até obtenção de uma tinta homogênea. Esta tinta foi aplicada sobre um coletor de corrente de alumínio (espessura de ~16  $\mu\text{m}$ ), utilizando um *Doctor Blade* e secas a vácuo dinâmico a 80 °C por 12 h. Eletrodos com um diâmetro de 13 mm foram cortados, utilizando um equipamento de perfuração. Um aquecimento adicional a 120 °C a vácuo dinâmico foi realizado para remover a água restante antes de inserir os eletrodos em atmosfera de argônio com umidade controlada em uma câmara seca onde foram acomodados até a preparação das células. A massa de material ativo por área dos eletrodos positivos foi de ~4 mg  $\text{cm}^{-2}$ .

### 3.5.2 Célula Eletroquímica

A célula eletroquímica utilizada é visualizada na FIGURA 3.5 tendo sido desenvolvida pelo grupo de pesquisas em energia liderado pelo Prof. Dr. Petr Novak no PSI, Suíça. Foram preparadas meia células compostas por: eletrodo positivo contendo o material ativo sobre o coletor de corrente de alumínio e um disco de lítio metálico de 13 mm de diâmetro como eletrodo de negativo e, entre eles, um separador de fibra de vidro no meio de dois separadores Celgard 2400, todos com 17,0 mm de diâmetro embebido no eletrólito. O eletrólito usado foi o LP30 comercial [500  $\mu\text{L}$  de  $\text{LiPF}_6$  1 mol  $\text{L}^{-1}$  dissolvido em uma mistura de carbonato de etileno (EC) e carbonato de dimetileno (DMC) na proporção de 1:1 ( $\text{V/V}$ ), Gotion].



FIGURA 3.5 - Foto ilustrativa da célula eletroquímica utilizada nas caracterizações eletroquímicas.

### 3.5.3 Testes Eletroquímicos

Importante ressaltar que os testes eletroquímicos foram realizados sempre à temperatura ambiente. Todos os potenciais relatados aqui posteriormente são sempre dados com relação ao eletrodo de referência de  $\text{Li}^+/\text{Li}$ . As análises gráficas foram feitas utilizando o programa Origin.

As voltametrias cíclicas foram realizadas utilizando-se um potenciostato/galvanostato VPM3 multicanal, BioLogic Science Instruments nos intervalos de potenciais de 3,3 a 4,3 V e de 2,0 a 4,3 V com velocidade de varredura de  $0,1 \text{ mV s}^{-1}$ .

Os espectros de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS) foram obtidos usando um equipamento multicanal (VPM3, BioLogic Science Instruments) em uma faixa de frequência de 300 kHz a 5 mHz com uma amplitude de 10 mV RMS (raiz quadrada média) para o sinal sinusoidal. O processamento de dados foi feito utilizando o programa EC-Lab, disponibilizado pelo próprio equipamento. Os espectros foram coletados *in-situ* no potencial de circuito aberto (*open circuit potential*, OCP) antes e após 350 ciclos + 12 h em OCP no intervalo de 3,3 V a 4,3 V.

Os testes galvanostáticos de carregamento e descarregamento foram realizados utilizando taxas  $C/n$ , isto é, correntes necessárias para carregar ou descarregar um eletrodo de capacidade específica teórica  $C$  ( $\text{mA h g}^{-1}$ ) em  $n$  horas. Os valores dessa corrente são calculados a partir do valor de capacidade específica teórica do espinélio (Equação 1.4).

$$148 \text{ mA h g}^{-1} \times \frac{1}{n \text{ (h)}} \times m_{\text{material ativo}} \text{ (g)} = I \text{ (mA)} \quad (1.4)$$

Esses testes foram realizados de maneira sistemática sempre preparando e programando no mínimo duas células eletroquímicas por condição experimental, e, além disso, cada condição foi repetida de três a quatro vezes (mínimo) em diferentes épocas do ano. Para os testes foi utilizado um sistema BAT-SMALL (Astrol Electronic com capacidade de 100 canais) nas seguintes condições experimentais:

- No intervalo de potenciais de 3,3 a 4,3 V (assumindo um valor de capacidade específica teórica de 148 mA h g<sup>-1</sup> para esse intervalo de potencial):
  - (i) testes de longa ciclagem a uma taxa constante de C/10 e;
  - (ii) testes em taxas variando de C/10 até 5C para avaliação de *rate capability*.
- No intervalo de potenciais de 2,0 a 4,3 V (assumindo um valor de capacidade específica teórica de 296 mA h g<sup>-1</sup> para esse intervalo de potencial):
  - (iii) testes de longa ciclagem a uma taxa constante de C/20.
- Ciclos sucessivos em dois intervalos de potenciais: 2 ciclos de 2,0 a 4,3 V a uma taxa C/20 seguido de 30 ciclos entre 3,3 e 4,3 V a uma taxa C/5 e assim sucessivamente até ultrapassar 250 ciclos totais.

Essa última condição experimental descrita corresponde ao programa de ciclagem proposto para se obter uma performance superior dos eletrodos preparados a partir de espinélio nanométrico não dopado.

### **3.6 Preparação de Amostras do Material de Eletrodo Após os Testes de Ciclagem em Diferentes Estágios**

Primeiramente, para as medidas após ciclagem, as células eletroquímicas foram desligadas em diferentes potenciais de corte e, em seguida, imediatamente desmontadas em atmosfera de argônio com umidade controlada em uma câmara seca. Importante ressaltar que, para alguns experimentos mencionados a seguir, as células ficaram em repouso por 12 h ou 5 min em OCP antes da sua desmontagem. Para as células que ficaram em repouso por 5 min em OCP, esse tempo foi necessário para se obter um valor de potencial estável em entorno de 2,9 V. Os materiais catódicos foram sistematicamente analisados em distintos estágios de ciclagem em dois intervalos de potencial conforme indicado a seguir. Vale lembrar que o carregamento está relacionado a delitiação e o descarregamento a litiação do material de eletrodo:

- No intervalo de 3,3 V a 4,3 V:
  - (i) 1º carregamento até 4,3 V;
  - (ii) 1º descarregamento até 3,3 V;
  - (iii) 1º descarregamento até 3,3 V + 12 h em OCP;
  - (iv) 200 ciclos + 12 h em OCP; e
  - (v) 350 ciclos + 12 h em OCP.
- No intervalo de 2.0 V e 4.3 V:
  - (vi) 2º carregamento a 4,3 V; e
  - (vii) 11º carregamento a 4,3 V.

É importante ressaltar ainda que para os testes longos de ciclagem (200 e 350 ciclos) foram interrompidos após completar o descarregamento em 3,3 V. Os eletrodos positivos extraídos das células foram primeiramente lavados com DMC para remoção do eletrólito residual e depois divididos em três partes. Uma parte do eletrodo foi montada em suportes de amostras adequados para análises XAS mole (borda L). As outras partes restantes foram removidas do coletor de corrente de Al sendo uma parte transferida diretamente para um capilar de quartzo de 0,3 mm de diâmetro para medições de DRX e a outra parte misturada inicialmente com celulose na proporção em massa de 4:50 para análise de Mn na borda K e de 25:50 para análises de Co e Ni na borda K; na sequência, essa mistura foi transferida para um capilar de quartzo de 1,0 mm de diâmetro para as medidas de XAS duro.

## **3.7 Caracterizações *Operando***

### **3.7.1 *Operando* XAS**

Os eletrodos de trabalho foram preparados da mesma forma que aquela descrita na seção 3.5.1. Meias células com janelas de Kapton em ambos os lados (FIGURA 3.6) foram montadas, usando Li metálico (Alfa Aesar, 0,20 mm de espessura) como contra eletrodo e polipropileno (PE) como separador embebido em eletrólito LP30 comercial (120  $\mu$ L de solução de  $\text{LiPF}_6$  1 mol  $\text{L}^{-1}$  dissolvido em uma mistura de EC e DMC na proporção de 1:1 ( $V/V$ ), Gotion).

Nos experimentos realizados a corrente constante foi monitorado o 1º ciclo e o 2º carregamento em dois intervalos de potenciais:

- (i) 3,3 V a 4,3 V em uma taxa C/10 e;
- (ii) 2,0 V a 4,3 V em uma taxa C/20.

Os experimentos de *operando* XAS foram realizados à temperatura ambiente na linha de luz SuperXAS do SLS. Os espectros de Mn na borda K foram coletados no modo de transmissão, usando câmaras de íons de 1 bar de N<sub>2</sub> e folha de Fe para calibração de energia. Os espectros de XAS foram realizados em varredura rápida de 2 espectros a cada 1 segundo de medida.

O feixe foi focado para um tamanho de ponto na amostra de 2,0 mm x 0,4 mm usando um espelho de dupla focagem toroidal revestido com Rh. Para limitar um potencial dano do feixe com a célula, foi usado um filtro de Al de 80 µm, reduzindo o fluxo de raios X em 75%. *Scripts* (conjunto de instruções para a execução de determinada tarefa em um programa computacional) permitiu que experimentos fossem executados automaticamente de maneira remota durante os processos de carregamento e descarregamento. O processamento de dados foi feito ao mesmo tempo que a aquisição de dados usando o programa ProQEXAFS-GUI (MÜLLER et al., 2016; CLARK et al., 2020) para EXAFS de varredura rápida e os programas de análise de dados utilizados foram ProQEXAFS-GUI e Athena com análise gráfica feita no programa Origin.

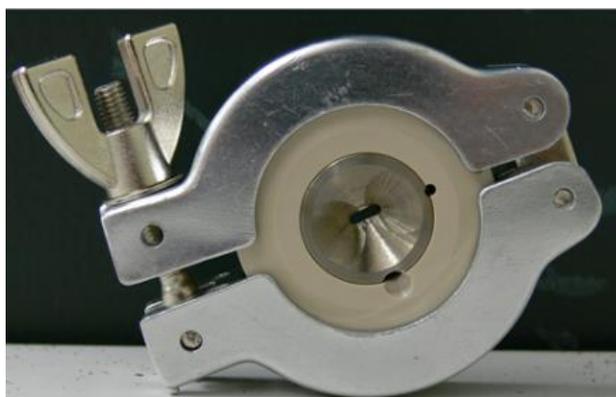


FIGURA 3.6 - Célula eletroquímica utilizada nas medidas de *operando* XAS. (Fonte: A autora).

### 3.7.2 Operando DRX

Os eletrodos de trabalho foram preparados da mesma forma que aquela descrita na seção 3.5.1 com a diferença de que foi utilizada uma folha de Al de 2  $\mu\text{m}$  de espessura como coletor de corrente. Meias células com janela de Be no lado do eletrodo positivo foram montadas usando Li metálico (Alfa Aesar, 0,20 mm de espessura) como contra eletrodo e fibra de vidro como separador embebida em eletrólito LP30 comercial (120  $\mu\text{L}$  de solução de  $\text{LiPF}_6$  1 mol  $\text{L}^{-1}$  dissolvido em uma mistura de EC e DMC na proporção de 1:1 (v/v), Gotion). Nos experimentos realizados a corrente constante a uma taxa C/20 foi monitorado o 1º ciclo e o 2º carregamento no intervalo de potencial de 2,0 V a 4,3 V.

Os experimentos de *operando* DRX foram conduzidos à temperatura ambiente usando um ciclador Astrol e um difratômetro PANalytical Empyrean equipado com uma fonte Cu  $K\alpha$  na faixa de 15° a 50° e passo de 0,01667° (FIGURA 3.7). *Scripts* permitiram que experimentos fossem executados automaticamente de maneira remota durante os processos de carregamento e descarregamento. A calibração da posição do eletrodo em relação à geometria do difratômetro foi feita comparando o padrão *in-situ* inicial com os dados de DRX *ex-situ* de um eletrodo idêntico e pó das amostras de espinélio. O processamento e análise de dados foram feitos utilizando o programa Origin. Foi utilizada também a lista de base de estruturas inorgânicas disponibilizada pelo FIZ Karlsruhe (ICSD - *Inorganic Crystal Structure Database*) e acessada pelo portal de CAPES para análise dos difratogramas e acessos das informações dos padrões de referência.

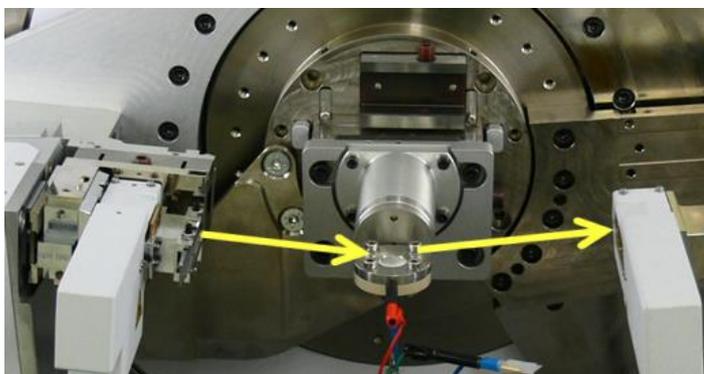


FIGURA 3.7 - Célula eletroquímica utilizada nas medidas de *operando* DRX. As setas indicam o caminho de raios X entre a fonte e a célula e entre a célula e o detector. (Fonte a Autora).

## 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo, a descrição dos resultados está dividida em subcapítulos diretamente relacionados com cada um dos objetivos; ao final de cada um deles são formuladas conclusões parciais a partir dos resultados apresentados e discutidos, a fim de facilitar a compreensão do presente trabalho. Assim, no primeiro subcapítulo serão apresentados e discutidos os resultados referentes ao primeiro objetivo do trabalho que é a obtenção de nanopartículas de espinélios dopados com cobalto e níquel, separadamente. No segundo subcapítulo serão apresentados e discutidos os resultados referentes à preparação de eletrodos dos materiais sintetizados para avaliar suas performances eletroquímicas em ciclagens prolongadas, utilizando a janela eletroquímica de 3,3 V até 4,3 V, que é a janela mais amplamente usada para o espinélio  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ . No terceiro subcapítulo serão apresentados e discutidos os resultados das medidas *operando* XAS e DRX, realizadas para se obter uma maior compreensão do mecanismo de carregamento e descarregamento quando variado o tamanho de partícula do espinélio; nesse subcapítulo também será apresentada a performance eletroquímica do espinélio em uma janela eletroquímica de 2,0 V até 4,3 V, que é uma janela menos usada e investigada para esse material. Por fim, um quarto subcapítulo dedicado a apresentação de um programa de ciclagem proposto para se obter um melhor desempenho do espinélio de tamanho nanométrico e enriquecido com lítio. Ressalta-se que esse último subcapítulo é um resultado extra quanto aos objetivos do trabalho.

#### **4.1 Obtenção de nanopartículas de espinélios dopados com Co ou Ni em uma única etapa rápida, fácil e eficiente pela rota hidrotérmica aquecida por micro-ondas**

Como descrito anteriormente, foram obtidos espinélios dopados com cobalto e níquel, separadamente, pelo método hidrotérmico aquecido por micro-ondas com diferentes teores dos cátions dopantes, variando-se a ordem de adição dos reagentes e a proporção em mol do cátion dopante em relação ao manganês. Em todas as discussões, os resultados obtidos para o espinélio não dopado (SILVA et al., 2022) serão utilizados como referência para comparação com os resultados obtidos para os espinélios dopados com cobalto e níquel. Também serão utilizados como comparação os resultados obtidos para o espinélio dopado com alumínio na proporção de 0,050 Al: 1,000 Mn, sintetizado durante o mestrado da autora (FALQUETO, 2018).

Primeiramente serão apresentados e discutidos os resultados obtidos com os espinélios sintetizados, variando-se a proporção em mol dos cátions dopante em relação ao manganês e, na sequência, os resultados obtidos com os espinélios sintetizados variando-se a ordem de adição dos reagentes precursores.

Duas etapas comuns a todos os espinélios sintetizados foram as etapas de troca iônica, realizada em condição hidrotérmica aquecida por micro-ondas, e de tratamento térmico, realizada em micro-ondas convencional doméstico. A etapa de troca iônica é importante para reduzir o teor de potássio (advindo do precursor permanganato de potássio) no espinélio e enriquecê-lo com lítio. Já a etapa de tratamento térmico é importante, pois leva ao crescimento do tamanho de partículas para uma melhor resposta eletroquímica. Como publicado pelo nosso grupo de pesquisa (VELÁSQUEZ et al., 2018), sem a etapa de tratamento térmico, o espinélio sintetizado via rota hidrotérmica aquecida por micro-ondas não apresenta atividade eletroquímica.

Um exemplo representativo dos perfis de temperatura, pressão e potência em função do tempo para a uma síntese do espinélio pode ser observado na FIGURA 4.1. Um importante dado observado em todas as sínteses realizadas foi a manutenção do valor da pressão do vaso reacional, independente do dopante usado e da sua quantidade, durante todo o intervalo no qual a temperatura permaneceu

constante em 140 °C. Observa-se que durante esse intervalo, a potência aplicada pelo equipamento foi bem baixa, sendo inferior a 50 W. Esse dado é importante, pois indica que as sínteses ocorreram em sistema fechado nas mesmas condições experimentais, garantindo homogeneidade e reprodutibilidade. Em todas as sínteses realizadas, 80% do volume útil do vaso reacional foram preenchidos com a adição dos reagentes na seguinte ordem: primeiro os precursores de manganês e do cátion dopante, em seguida, o precursor de lítio e, por último, a acetona.

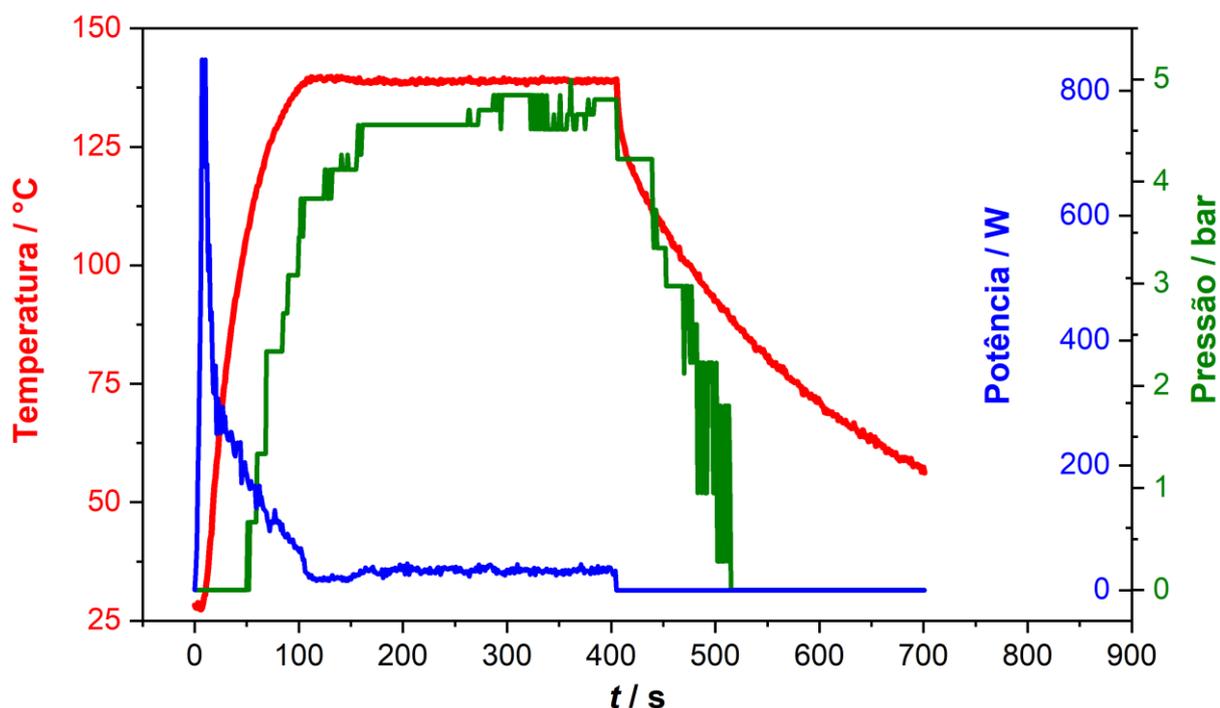


FIGURA 4.1 - Perfis representativos de temperatura, pressão e potência em função do tempo para a síntese dos espinélios.

#### 4.1.1 Síntese dos Espinélios Dopados com Co ou Ni Variando a Proporção dos Cátions Dopantes

Para efeito de comparação, foram estudadas três proporções iniciais em mol entre o reagente  $\text{KMnO}_4$  (limitante) da reação e o cátion dopante, conforme sumarizado na TABELA 4.1.

TABELA 4.1- Proporção em mol entre os reagentes limitante e dopante e sua denominação utilizada nas sínteses dos espinélios dopados com cobalto e níquel, separadamente.

Proporção	Denominação
1,000 $\text{KMnO}_4$ : 0,075 $\text{Co}^{2+}$	<b>LMO-Co75</b>
1,000 $\text{KMnO}_4$ : 0,025 $\text{Co}^{2+}$	<b>LMO-Co25</b>
1,000 $\text{KMnO}_4$ : 0,010 $\text{Co}^{2+}$	<b>LMO-Co10</b>
1,000 $\text{KMnO}_4$ : 0,075 $\text{Ni}^{2+}$	<b>LMO-Ni75</b>
1,000 $\text{KMnO}_4$ : 0,025 $\text{Ni}^{2+}$	<b>LMO-Ni25</b>
1,000 $\text{KMnO}_4$ : 0,010 $\text{Ni}^{2+}$	<b>LMO-Ni10</b>

Os produtos obtidos em todas as sínteses realizadas apresentaram a mesma coloração preta intensa característica do espinélio, com exceção do material LMO-Ni75 que também apresentou um produto de coloração diferente como pode ser visto em destaque na imagem da FIGURA 4.2. Esse resultado foi o primeiro indicativo da possível formação de outras fases além da fase do espinélio na síntese denominada LMO-Ni75.



FIGURA 4.2 - Imagem vista de cima do vaso reacional aberto com os produtos da síntese do material LMO-Ni75; em destaque o produto de coloração diferente.

Os padrões de difração de raios X obtidos para todos os produtos sintetizados apresentaram os picos referente ao espinélio  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  de fase cúbica pertencente ao grupo espacial  $Fd3m$  concordantes com os da ficha cristalográfica ICSD - 88644. Tanto para os espinélios dopados com cobalto (FIGURA 4.3a) quanto para os dopados com níquel (FIGURA 4.3b) foram observados picos intensos e bem definidos indicando que os produtos apresentam alta cristalinidade.

Em relação aos espinélios dopados com cobalto, além dos picos referentes ao espinélio, também foram identificados em todas as sínteses, picos característicos da birnessita de potássio  $\text{K}_{0,5}\text{Mn}_2\text{O}_{4,3}(\text{OH})_{0,5}$  (ICSD - 83236). O aparecimento desta fase pode estar relacionado com a formação de uma fase sólida (possivelmente um hidróxido ou oxihidróxido do metal dopante) durante a mistura dos precursores devido o meio reacional ser fortemente básico (pH 14), uma vez que se utiliza uma solução de  $\text{LiOH}$   $0,10 \text{ mol L}^{-1}$  como precursor de lítio. O mesmo comportamento ocorreu nos espinélios dopados com níquel. Para o material denominado LMO-Ni75, que foi preparado utilizando a maior proporção do cátion dopante, foram observados picos ainda não identificados. Esse resultado corrobora com o resultado visual descrito anteriormente na FIGURA 4.2.

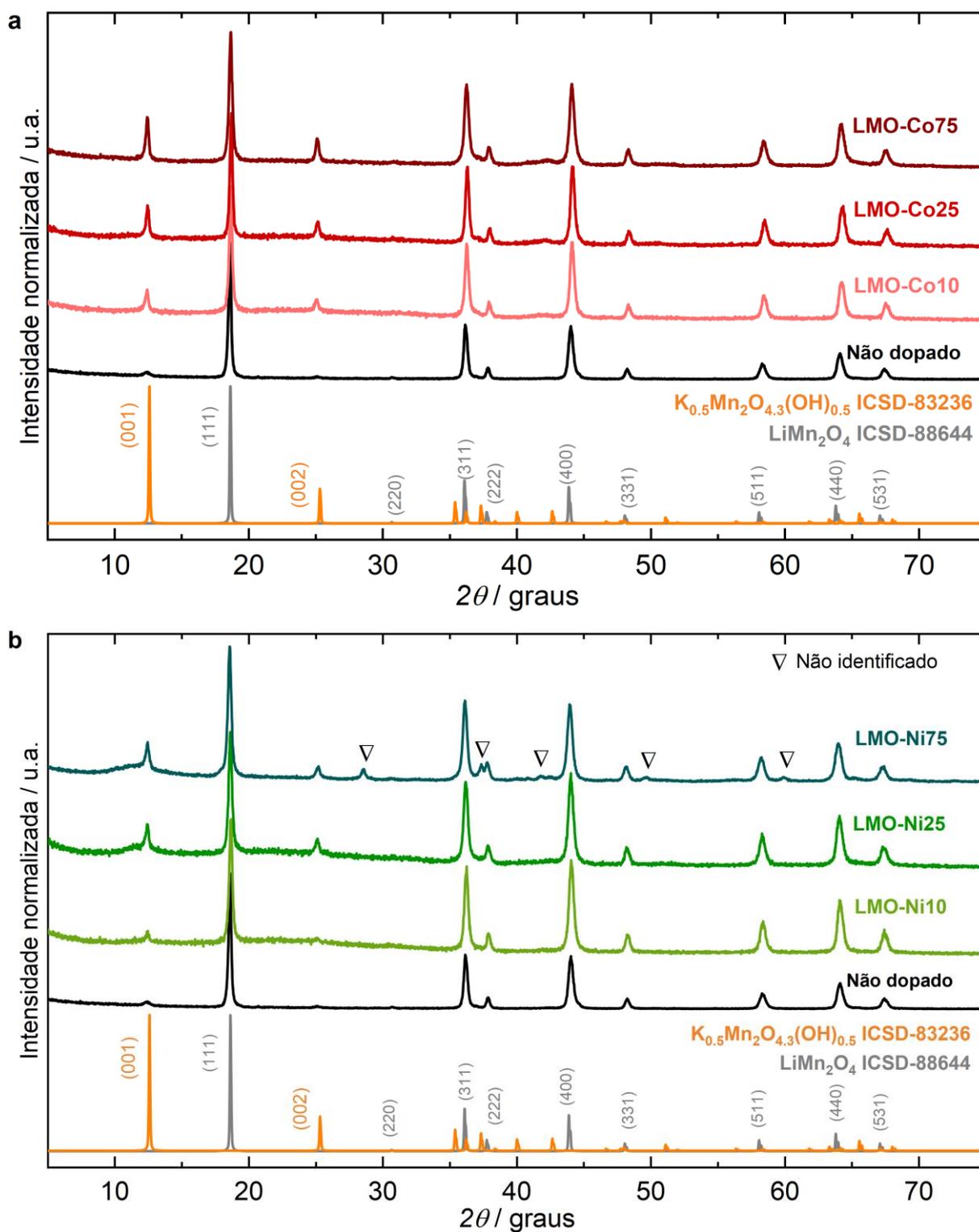


FIGURA 4.3 - Difratoogramas de raios X obtidos a  $1^\circ \text{ min}^{-1}$  para os espinélio não dopado e dopados com (a) cobalto e (b) níquel, variando-se a proporção do cátion dopante. Padrões de difração de raios X das fixas cristalográficas ICSD dos materiais do tipo espinélio  $LiMn_2O_4$  com fase cúbica e do tipo birnessita  $K_{0.5}Mn_2O_{4.3} \cdot 0.5H_2O$  com estrutura monoclinica.

Além da identificação da fase cristalina, nos padrões de difração também foi observado o deslocamento do pico de maior intensidade referente ao plano (111) para maiores valores de ângulo  $2\theta$ . Esse deslocamento para ângulos maiores pode ser explicado pela substituição parcial do  $Mn^{3+}$  com raio iônico de 0,65 Å por íons dos cátions dopantes de menor raio iônico na estrutura cristalina, a saber: 0,61 Å para  $Co^{3+}$  e 0,57 Å para  $Ni^{3+}$ . Esse resultado é o primeiro indicativo de dopagem. Na TABELA 4.2 são apresentados os valores de ângulo  $2\theta$  para os espinélios dopados com cobalto e níquel, separadamente, bem como para o espinélio não dopado.

O único material que não apresentou deslocamento do ângulo  $2\theta$  foi o espinélio LMO-Ni75. Isso pode ser um indicativo de que nesse material não ocorreu a substituição parcial significativa do  $Mn^{3+}$  pelo níquel e que, ainda, os picos não identificados no difratograma podem ser de uma fase rica em níquel que segregou durante a síntese do material.

TABELA 4.2 - Valores de ângulo  $2\theta$  para os espinélios dopados com cobalto e níquel, separadamente, obtidos em diferentes proporções.

Amostra	Ângulo $2\theta$ (graus) para o pico (111)
Não dopado	18,58
LMO-Co75	18,65
LMO-Co25	18,69
LMO-Co10	18,65
LMO-Ni75	18,58
LMO-Ni25	18,62
LMO-Ni10	18,65

Pelas imagens de MEV apresentadas na FIGURA 4.4, pode-se analisar morfologicamente os espinélios dopados sintetizados. Em todos os materiais foram observados a predominância de estruturas facetadas, também observado por GUO e colaboradores (2013).

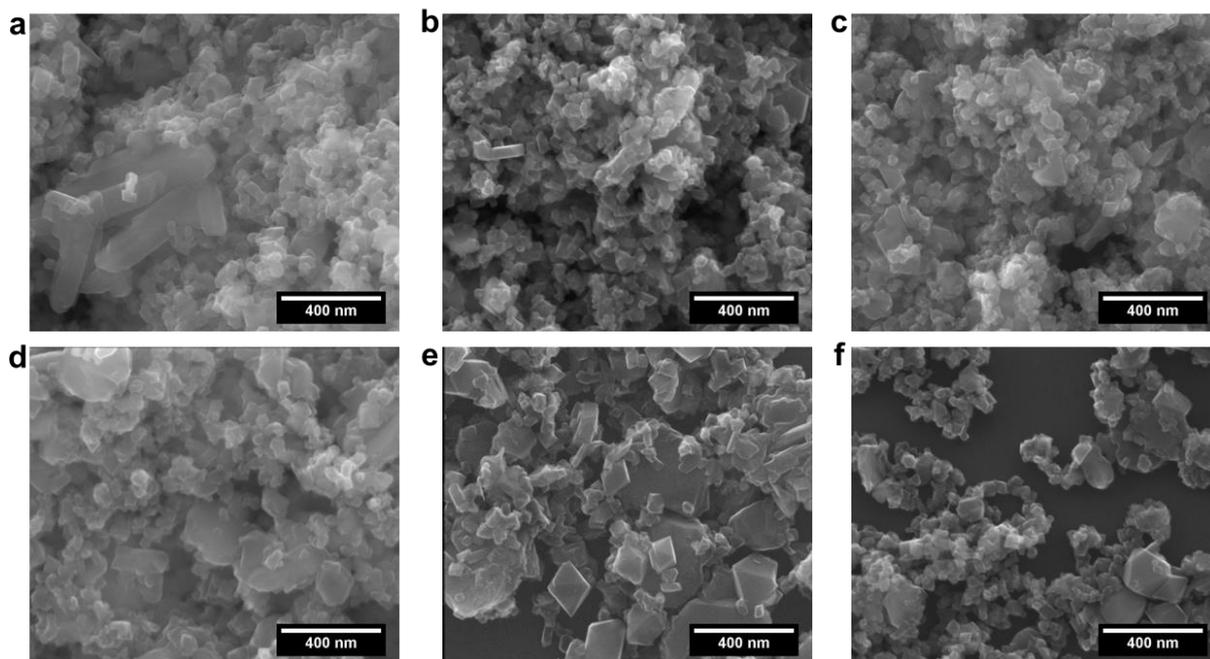


FIGURA 4.4 - Micrografias de MEV obtidas para os espinélios dopados: **(a)** LMO-Ni75, **(b)** LMO-Ni25, **(c)** LMO-Ni10, **(d)** LMO-Co75, **(e)** LMO-Co25 e **(f)** LMO-Co10.

Em todas as imagens dos materiais dopados sintetizados foram observadas partículas maiores não octaédricas, possivelmente referente à fase birnessita de potássio  $K_{0,5}Mn_2O_{4,3}(OH)_{0,5}$  (ICSD - 83236). Ainda, analisando de maneira qualitativa, a frequência com que são observadas as partículas maiores não octaédricas diminui com a diminuição da proporção do reagente do cátion dopante em relação ao reagente limitante. Esses são importantes resultados e corroboram com os de difração de raios X, nos quais também foram identificados essa fase.

Outra característica observada nas imagens de MEV do material LMO-Ni75 foi a presença de partículas alongadas na forma de bastões de aproximadamente 600 nm de comprimento. Essas partículas alongadas podem estar relacionadas com os picos não identificados no difratograma desse material (FIGURA 4.3b). Pela medida de EDX foi possível avaliar semiquantitativamente a composição química dos elementos na superfície dessa amostra (FIGURA 4.5). O que pode ser observado foi que o elemento níquel está distribuídos de maneira homogênea, inclusive nas superfícies das partículas alongadas.

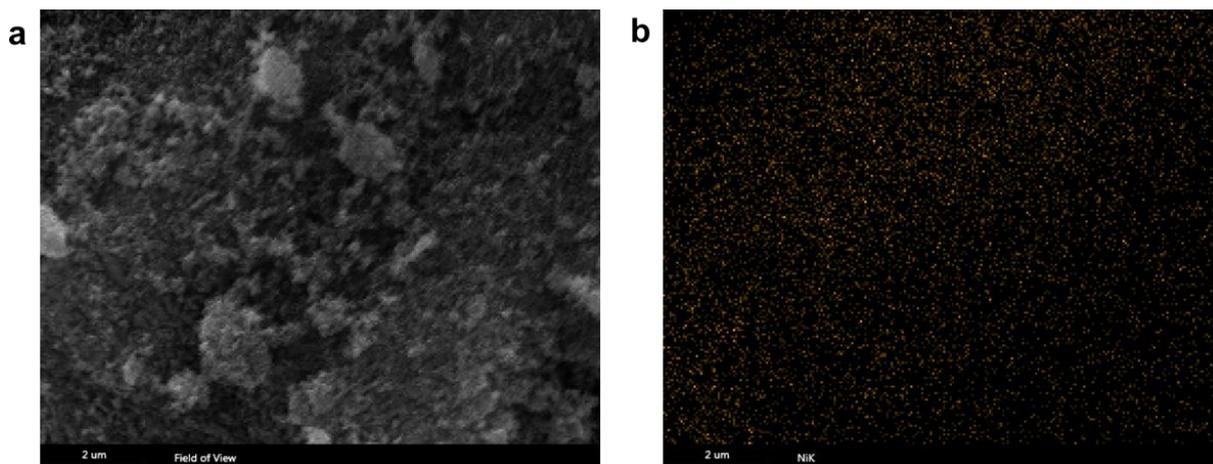


FIGURA 4.5 - **(a)** Micrografia de MEV e **(b)** mapeamento do elemento níquel obtido por EDX para o espinélio dopado LMO-Ni75.

A presença de outras fases além da do espinélio pode levar à uma diminuição significativa no valor de capacidade específica do material, uma vez que essas outras fases não participariam das reações de oxirredução. A fim de entender o surgimento de novas fases durante a síntese do espinélio dopado com cobalto e níquel, o que não ocorreu no caso do espinélio dopado com alumínio, realizou-se um teste qualitativo de bancada (FIGURA 4.6), adicionando a solução dos precursores dos dopantes separadamente, a saber: nitrato de alumínio, nitrato de cobalto e nitrato de níquel, na solução de  $\text{LiOH}$   $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ ; foram utilizados os mesmos volumes e a maior proporção do reagente do cátion dopante ( $1,000 \text{ KMnO}_4 : 0,075 \text{ M}^{2+}$ ;  $\text{M}^{2+} = \text{Co}^{2+}$  ou  $\text{Ni}^{2+}$ ). Em todos os casos foi observado que as soluções se tornaram turvas, o que indica a presença de partículas sólidas no meio reacional antes da reação de síntese do espinélio; no caso do alumínio a turbidez foi muito menor do que para níquel e cobalto.

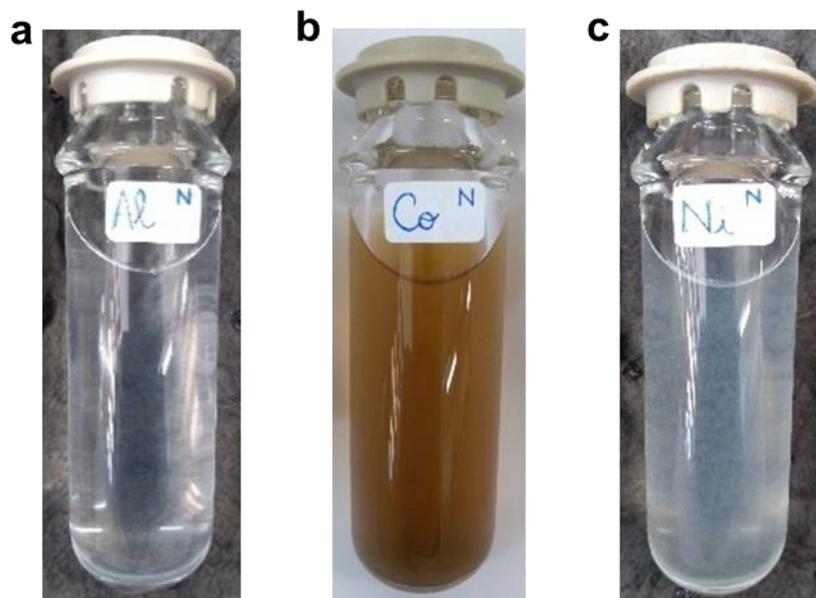


FIGURA 4.6 - Foto dos vasos reacionais após a mistura das soluções dos metais precursores dos dopantes **(a)** nitrato de alumínio, **(b)** nitrato de cobalto e **(c)** nitrato de níquel com a solução de  $\text{LiOH } 0,1 \text{ mol L}^{-1}$ , utilizando a proporção mais elevada do reagente do cátion dopante de  $1,000 \text{ KMnO}_4 : 0,075 \text{ M}^{2+}$  ( $\text{M}^{2+} = \text{Co}^{2+}$  ou  $\text{Ni}^{2+}$ ).

A presença de partículas sólidas no meio reacional pode ser uma possível explicação para a observação de outras fases nos difratogramas e nas imagens de MEV para o caso de espinélios dopados com cobalto e níquel. Além disso, com esse teste qualitativo simples foi possível elucidar a diminuição dos picos da birnessita de potássio quando a proporção do reagente do cátion dopante é diminuída. A fim de se obter um meio reacional de síntese com precursores totalmente solúveis, passou-se a utilizar a menor proporção em mol do reagente do cátion dopante em relação ao reagente limitante ( $1,000 \text{ KMnO}_4 : 0,010 \text{ M}^{2+}$ ,  $\text{M}^{2+} = \text{Co}^{2+}$  ou  $\text{Ni}^{2+}$ ) e investigou-se também a influência da ordem de adição de reagentes na formação ou não de fases indesejáveis.

#### 4.1.2 Síntese dos Espinélios Dopados com Co ou Ni Variando a Ordem de Adição dos Reagentes

A fim de não influenciar fortemente os valores de capacidade específica dos materiais sintetizados através da diminuição do teor de manganês e também do teor da fase espinélio no material sintetizado, foi estudada outra ordem de adição de reagentes utilizando a menor proporção em mol dos reagentes do cátion dopante e do limitante (materiais LMO-Co10 e LMO-Ni10). Tendo em mente que a reação de síntese do espinélio é iniciada pela adição de acetona ao meio reacional contendo  $\text{KMnO}_4$  dissolvido em solução de  $\text{LiOH}$   $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ , inicialmente realizou-se um teste qualitativo a fim de saber se nitrato de cobalto e nitrato de níquel são solúveis em acetona (FIGURA 4.7). Para isso, colocou separadamente em eppendorfs  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$  e  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$  com acetona nas mesmas proporções da síntese otimizada.

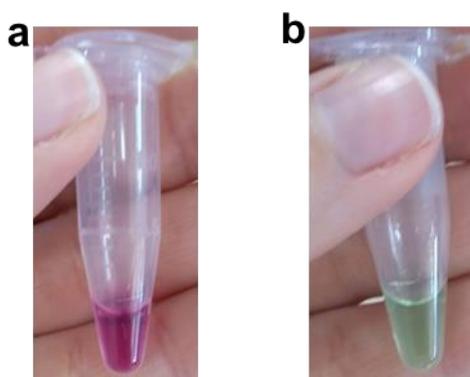


FIGURA 4.7 - Teste qualitativo de solubilidade do **(a)** nitrato de cobalto e **(b)** nitrato de níquel em acetona.

Com o teste positivo de solubilidade dos precursores dopantes, foi realizada a síntese na seguinte ordem de adição no reator: primeiro os precursores de manganês e lítio e, em seguida, o precursor dopante dissolvido em acetona. Na TABELA 4.3 estão sumarizados e denominados os materiais sintetizados e os materiais que serão usados como comparação (sintetizados anteriormente) nessa seção.

TABELA 4.3 - Ordem dos reagentes utilizadas e sua denominação nas sínteses dos espinélios dopados com cobalto e níquel, separadamente.

	<b>Ordem de adição dos reagentes</b>	<b>Denominação</b>
Rota 2	Precusores de manganês e lítio e, após, o precursor do dopante dissolvido em acetona	<b>Co-dopado</b>
		<b>Ni-dopado</b>
Rota 1	Precusores de manganês e do dopante seguido do precursor de lítio e, por último, a acetona	<b>LMO-Co10</b>
		<b>LMO-Ni10</b>

Os padrões de difração de raios X (FIGURA 4.8) obtidos para todos os produtos sintetizados apresentaram os picos referente ao espinélio  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  de fase cúbica pertencente ao grupo espacial  $Fd3m$  concordantes com os da ficha cristalográfica JCPDS 35-0782. Para ambos os dopantes, foram observados picos intensos e bem definidos, indicando que os produtos apresentam alta cristalinidade. Comparando-se os difratogramas, percebe-se que ocorreu uma diminuição significativa dos picos referentes à fase birnessita de potássio  $\text{K}_{0,5}\text{Mn}_2\text{O}_{4,3}(\text{OH})_{0,5}$  (ICSD - 83236) para o produto da síntese denominada Ni-dopado em relação àquela denominada LMO-Ni10; para o da Co-dopado não foi identificadas outras fases. Esses são resultados importantes, já que evidenciam que a ordem de adição dos reagentes pode influenciar no produto de síntese.

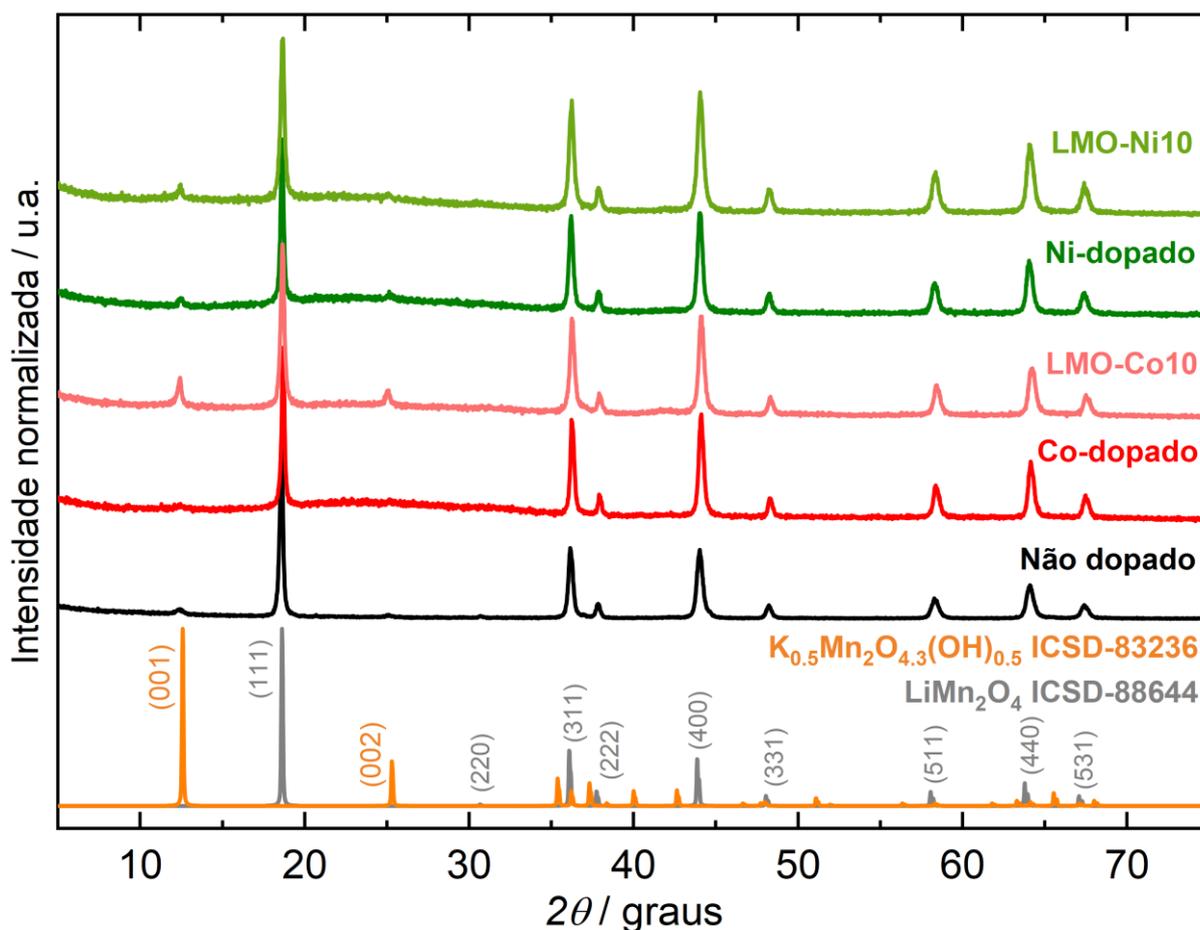


FIGURA 4.8 - Difrátogramas de raios X obtidos a  $1^\circ \text{ min}^{-1}$  para os espinélios não dopado e dopados com cobalto e níquel, separadamente, variando-se a ordem de adição de reagentes e utilizando a menor proporção em mol dos reagentes dopante e limitante de  $0,010 \text{ Co}^{2+}$  ou  $\text{Ni}^{2+} : 1,000 \text{ Mn}$ . Padrões de difração de raios X das fixas cristalográficas ICSD dos materiais do tipo espinélio  $LiMn_2O_4$  com fase cúbica e do tipo birnessita  $K_{0.5}Mn_2O_{4.3} \cdot 0.5H_2O$  com estrutura monoclinica.

Para todos os espinélios dopados ocorreu deslocamento do pico referente ao plano (111) para maiores valores do ângulo  $2\theta$  (TABELA 4.4), indicando a substituição parcial do  $Mn^{3+}$  por cobalto ou níquel na estrutura cristalina do espinélio.

TABELA 4.4 - Valores do ângulo  $2\theta$  para os espinélios dopados com cobalto e níquel, separadamente, obtidos variando-se a ordem de adição dos reagentes e utilizando a menor proporção em mol dos reagentes dopante e limitante de  $0,010 \text{ Co}^{2+}$  ou  $\text{Ni}^{2+}$  :  $1,000 \text{ Mn}$ .

Amostra	Ângulo $2\theta$ (graus) para o pico (111)
Não dopado	18,58
LMO-Co10	18,65
Co-dopado	18,68
LMO-Ni10	18,65
Ni-dopado	18,63

Nas micrografias obtidas por MEV, realizadas para verificação do formato e do tamanho das partículas dos espinélios dopados, observam-se que os materiais apresentam tamanhos nanométricos e uniformidade morfológica, pois tanto no espinélio não dopado quanto nos dopados ocorre a predominância de estruturas facetadas no formato de cristais octaédricos, como pode ser visto em detalhes na FIGURA 4.9. O mesmo tipo de morfologia também foi observado por GUO e colaboradores (2013) para amostras de espinélio obtidas por reação em estado sólido em duas etapas,  $500 \text{ }^\circ\text{C}$  por 6 h e  $900 \text{ }^\circ\text{C}$  por 15 h na presença de ar atmosférico.

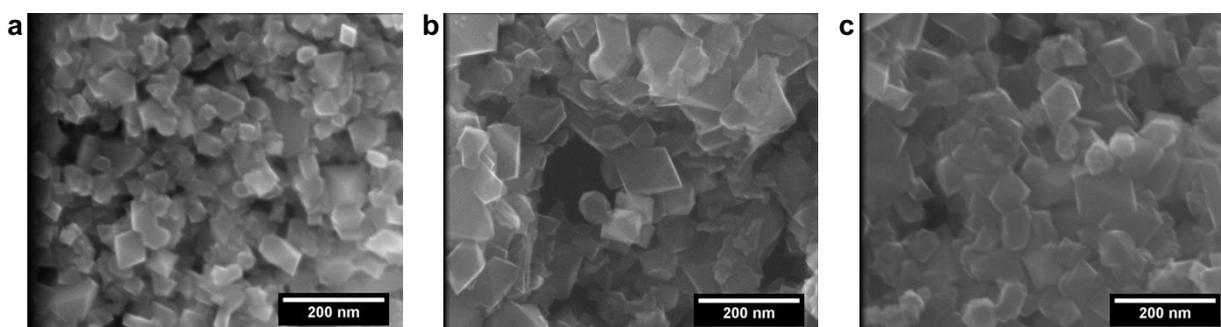


FIGURA 4.9 - Micrografias de MEV para os espinélios (a) não dopado e dopados, sendo (b) Co-dopado e (c) Ni-dopado.

A partir das análises de DRX e MEV, optou-se por investigar, eletroquimicamente, na etapa seguinte deste trabalho os eletrodos preparados a partir dos materiais obtidos com a menor proporção em mol dos reagentes dopante e limitante, empregando-se a rota 2 de adição dos reagentes, na qual o precursor do cátion dopante é dissolvido em acetona. Isto porque foram obtidos espinélios dopados com alta cristalinidade e sem ou com menor segregação de fase. Assim, para as próximas etapas deste trabalho foram investigados eletrodos preparados a partir dos materiais denominados Co-dopado e Ni-dopado.

### 4.1.3 Conclusões Parciais

- (i) Os difratogramas obtidos para todos os materiais sintetizados correspondem à do espinélio  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  com fase cúbica;
- (ii) A presença de outras fases associadas aos dopantes Co ou Ni e seu impacto na cristalização não foi detectada;
- (iii) A posição do pico do plano (111) nos difratogramas mostrou deslocamentos para valores maiores do ângulo de Bragg  $2\theta$ , indicando a substituição de  $\text{Mn}^{3+}$  por cátions de Co ou Ni de menor raio iônico;
- (iv) Todas as amostras apresentaram morfologia octaédrica bem desenvolvida com fases bem definidas e tamanho nanométrico;
- (v) Espinélios dopados com cátions de Co ou Ni foram obtidos em diferentes proporções dos reagentes dopante e limitante e, também, em diferentes ordens de adição dos reagentes;
- (vi) A melhor condição de síntese, na qual foram obtidos espinélios dopados com alta cristalinidade e menor teor de fases secundárias, foi alcançada quando o precursor do cátion dopante foi dissolvido em acetona usando a menor proporção em mol dos reagentes;
- (vii) Espinélios de manganês e lítio dopados com Co e Ni foram sintetizados com sucesso, usando uma metodologia hidrotérmica aquecida por micro-ondas fácil, rápida e eficiente. Foram utilizados baixos valores tanto de temperatura (140 °C) quanto de tempo (5 min) na síntese.

## 4.2 Preparação dos Eletrodos de Nanopartículas de Espinélios Dopados que Apresentam Elevados Valores de Capacidade Específica e sua Manutenção em Ciclagem Prolongadas

Como descrito anteriormente, foram obtidos com sucesso espinélios dopados com alumínio, cobalto e níquel, separadamente, pelo método hidrotérmico aquecido por micro-ondas com diferentes teores dos cátions dopantes, variando-se a ordem de adição dos reagentes e a proporção em mol do cátion dopante em relação ao manganês, conforme ilustrado na FIGURA 4.10. Também foi obtido o espinélio não dopado utilizando a mesma rota de síntese.

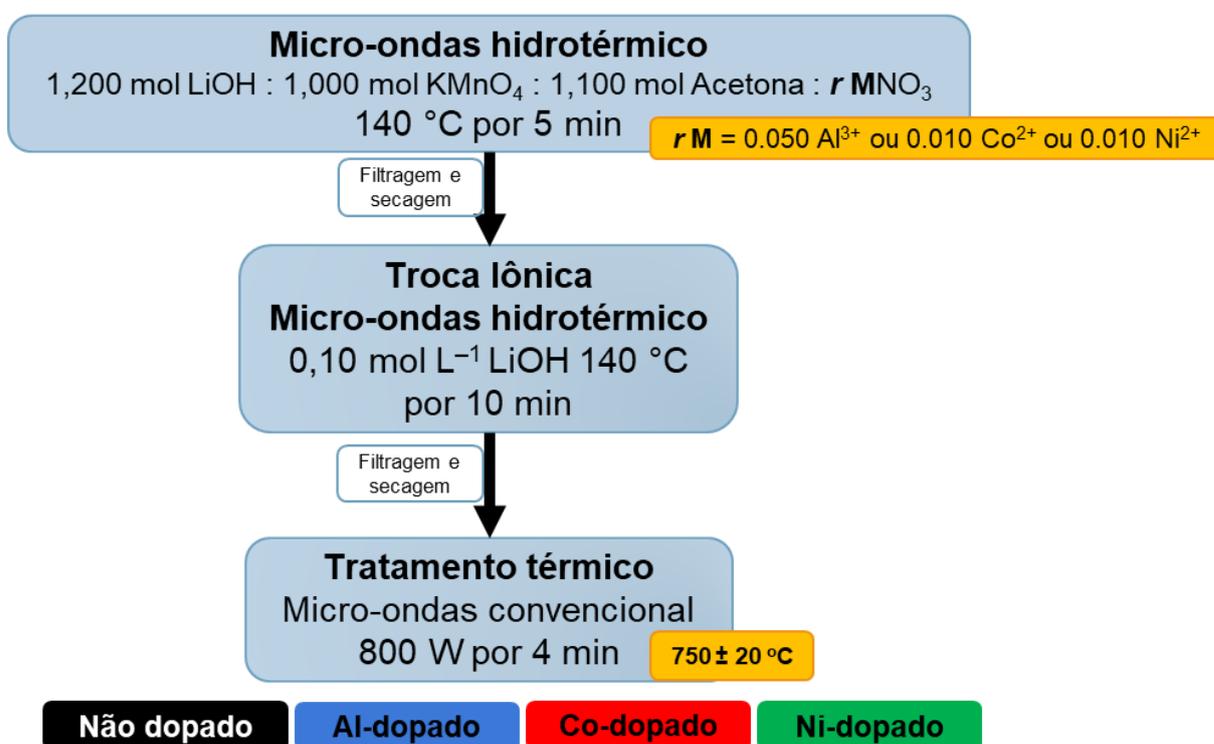


FIGURA 4.10 - Fluxograma do processo de produção dos espinélios não dopado e dopado com alumínio, cobalto e níquel. (Fonte: A autora).

#### 4.2.1 Composição, Morfologia e Estrutura dos Espinélios Sintetizados

Em todas as discussões, os resultados obtidos para o espinélio não dopado (SILVA et al., 2022) serão utilizados como referência para comparação com os resultados obtidos para os espinélios dopados. Também serão utilizados como comparação os resultados obtidos para o espinélio micrométrico  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ . Na FIGURA 4.11 é visualizado os difratogramas experimentais de raios X utilizando radiação síncrotron obtidos para os materiais sintetizados via rota hidrotérmica aquecida por micro-onda. Como mostrado nesta figura, os padrões de difração de raios X obtidos para todos os produtos sintetizados apresentam picos intensos, revelando que os materiais obtidos são altamente cristalinos.

Os produtos sintetizados apresentam picos referente ao espinélio  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  de fase cúbica pertencente ao grupo espacial  $Fd3m$  concordantes com os da ficha cristalográfica ICSD-88644 (OIKAWA et al., 1999). Não foi detectada a presença de outras fases associadas aos dopantes Al, Co ou Ni e nem seu impacto na cristalização dos espinélios. No entanto, as amostras apresentaram uma quantidade significativa da fase birnessita de potássio  $\text{K}_{0.5}\text{Mn}_2\text{O}_{4.3} \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$  que apresenta estrutura monoclinica e grupo espacial  $C12/m1$  (ICSD-83236) (HOLLAND e WALKER, 1996). A fase lamelar de birnessita é descrita por Hao e colaboradores (2012) como sendo um intermediário de reação na síntese do  $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{2-x}\text{O}_{4-\delta}$  enriquecido com lítio via rota puramente hidrotérmica a 200 °C por 5 h em atmosfera de  $\text{N}_2$  ou  $\text{O}_2$  com subsequente etapa de tratamento térmico a 500 °C por 4 h.

É importante mencionar que foram empregados os mesmos lotes de materiais sintetizados tanto nas medidas de DRX apresentadas na FIGURA 4.3 e FIGURA 4.8, onde foram utilizados fonte de raios X de  $\text{Cu K}\alpha$ , e na FIGURA 4.11 onde foi utilizado fonte de raios X síncrotron.

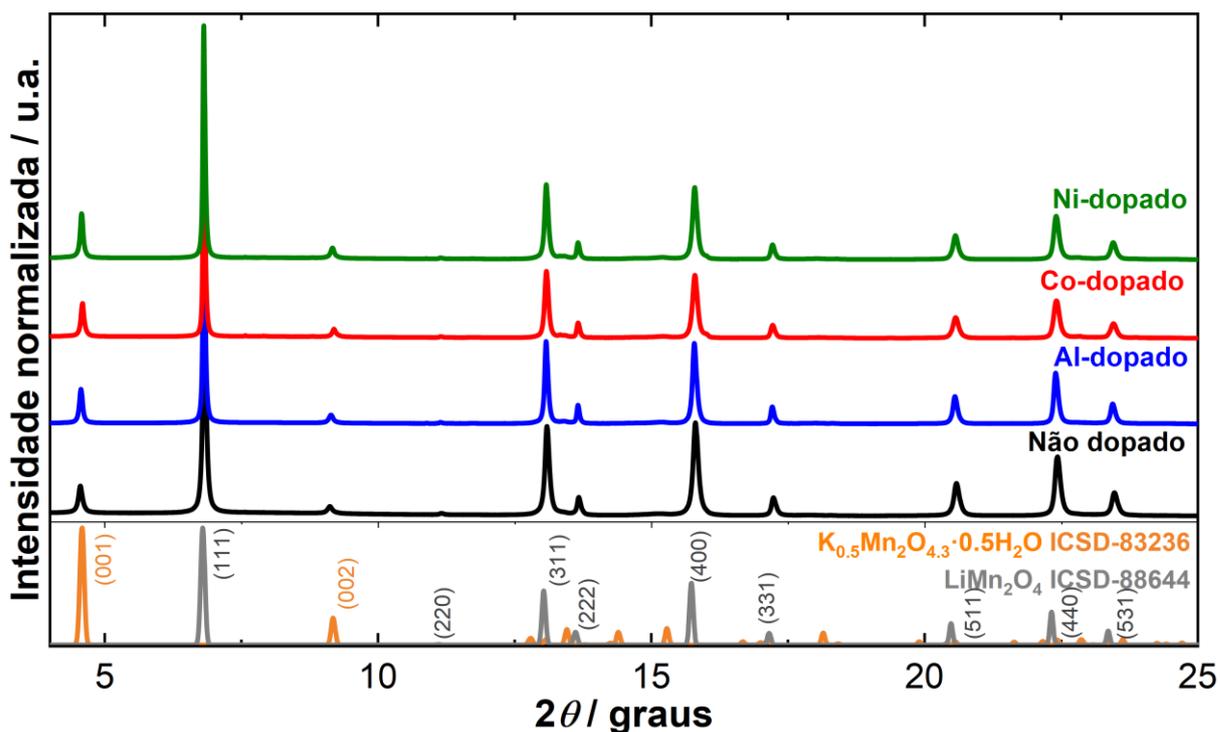


FIGURA 4.11 - Difractogramas experimentais de raios X realizados na linha de feixe de luz síncrotron MS do SLS obtidos a partir de fonte de radiação síncrotron para os espinélios não dopado e dopados com Al, Co ou Ni sintetizados via rota hidrotérmica aquecida por micro-ondas. Padrões de difração de raios X das fixas cristalográficas ICSD dos materiais do tipo espinélio  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  com fase cúbica e do tipo birnessita  $\text{K}_{0.5}\text{Mn}_2\text{O}_{4.3}\cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$  com estrutura monoclinica.

A posição da banda de espectroscopia de absorção de raios X perto da estrutura da borda (*X-ray absorption near edge structure*, XANES) é normalmente usada para determinar o estado de oxidação do elemento de estudo no composto. No caso do Mn, o estado de oxidação médio foi determinado com base na posição dos espectros de XANES da borda K do Mn (FIGURA 4.12a) comparando com materiais de referência de Mn que apresentam estados de oxidação conhecidos (FIGURA 4.12b). As posições para o ajuste linear foram tomadas onde as duas referências para  $\text{Mn}^{3+}$  e as duas referências para  $\text{Mn}^{4+}$  se cruzam, representada pela seta preta na FIGURA 4.12a. Os espectros da borda K do Mn foram comparados diretamente com os seguintes materiais padrões de referência para o Mn:  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  [ $\text{Mn}^{3+}$ ],  $\text{Li}_2\text{Mn}_2\text{O}_3$  [ $\text{Mn}^{3+}$ ],  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  [ $\text{Mn}^{3.5+}$ ],  $\alpha\text{-Mn}_2\text{O}_4$  [ $\text{Mn}^{4+}$ ] e  $\beta\text{-Mn}_2\text{O}_4$  [ $\text{Mn}^{4+}$ ].

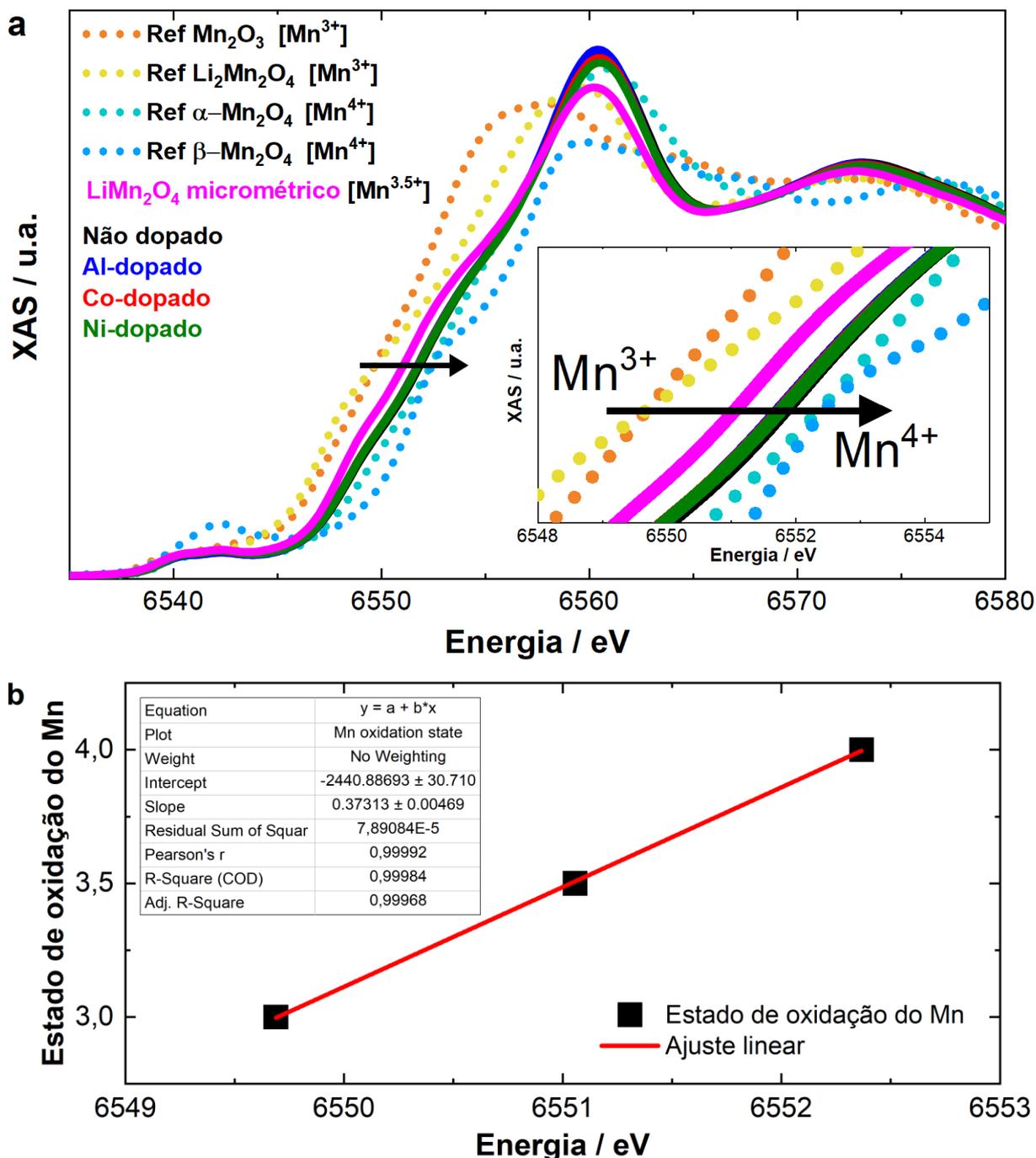


FIGURA 4.12 - **(a)** Espectros da borda K do Mn registrado no modo de transmissão na linha de feixe de luz SuperXAS (SLS) para materiais padrões de referência e para amostras de espinélios sintetizados. Cada estado de oxidação do Mn foi determinado com base na posição a altura  $y = 0,563$  onde as duas referências para  $\text{Mn}^{3+}$  e  $\text{Mn}^{4+}$  se cruzam, representadas pela seta preta horizontal. **(b)** Ajuste linear dos estados de oxidação dos materiais padrões de referência:  $\text{Li}_2\text{Mn}_2\text{O}_4$  e  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  para  $\text{Mn}^{3+}$ ,  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  para  $\text{Mn}^{3,5+}$  e  $\alpha\text{-Mn}_2\text{O}_4$  e  $\beta\text{-Mn}_2\text{O}_4$  para  $\text{Mn}^{4+}$  usados para a determinação do estado de oxidação do Mn das amostras de espinélios  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ .

Os estados de oxidação médios do Co e Ni nos espinélios sintetizados foram determinados a partir da comparação das bordas K de XANES do Co e do Ni com as de materiais padrões de referência, sendo os estados de oxidação estimados como sendo  $\sim 2,7+$  e  $\sim 2,0+$ , respectivamente; mais adiante estes resultados serão discutidos com mais detalhes na sessão 4.2.3 na FIGURA 4.17).

A composição química das amostras sintetizadas foi determinada com precisão com a quantificação de Li, K, Mn, Al, Co e Ni, usando ICP-AES como mostrado na TABELA 4.5. O valor de estado de oxidação para o elemento O foi estimado com base nos dados de ICP-AES e o estado de oxidação dos cátions extraídos dos resultados de XAS duro, acima descrito (mais detalhes visualizados no Apêndice A). Para Li, K e Al, os estados de oxidação foram fixados em  $1+$ ,  $1+$  e  $3+$ , respectivamente. Na TABELA 4.5 são listados: (i) a proporção em mol entre Mn e o cátion dopante usado na síntese, (ii) as formulas estequiométricas determinadas por ICP-AES, (iii) os estados de oxidação médio extraídos a partir da posição da banda em altura  $y = 0,563$  dos espectros da borda K do Mn (FIGURA 4.12a), (iv) tamanho médio de partícula e (v) largura da distribuição das curvas derivadas dos ajustes de Monte Carlo a partir dos dados de SAXS visualizados na FIGURA 8.1 do Apêndice para os espinélios sintetizados, e (vi) parâmetro de célula unitária  $a$  obtido a partir do refinamento de Rietveld dos dados de DRX (FIGURA 8.2 do Apêndice).

Os resultados de ICP confirmaram que a dopagem das espinélios sintetizadas é de aproximadamente 1% para Co e Ni e 2% para Al. Além disso, analisando os dados de ICP, todas as amostras apresentaram excesso de lítio, o que é favorável para o espinélio  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ , pois pode contribuir para a manutenção dos valores de capacidade durante ciclagens (TARASCON et al., 1995; CHAN et al., 2003). Esse excesso de lítio foi estudado com mais detalhe através da análise de refinamento Rietveld dos difratogramas de DRX obtidos para as amostras sintetizadas. Os resultados dos ajustes podem ser visualizados na FIGURA 8.2 do Apêndice.

Os refinamentos de Rietveld dos padrões de DRX obtidos nos espinélios sintetizados revelaram subocupação de Mn e um parâmetro de célula unitária menor do que para uma estrutura cúbica de espinélio perfeita ( $a = 8,241 \text{ \AA}$  para  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  estequiométrico da fixa cristalográfica de referência ICSD-88644). Esse resultado é um indicativo de substituição do Mn por outros cátions na estrutura. Esses cátions

podem ser do dopante e, também, de Li devido ao seu excesso no material, como revelaram os dados de ICP. Para esclarecer isso, foram feitas duas simulações de modelos para o refinamento Rietveld: (i) a primeira supondo uma estrutura estequiométrica de espinélio cúbico perfeita (com ou sem a birnessita de potássio) e; (ii) a segunda supondo uma fase espinélio não estequiométrica rica em Li e deficiente em Mn, na qual o Li estaria substituindo parcialmente o Mn na sua posição 16d. Os resultados numéricos do refinamento, tais como parâmetros de célula unitária, ocupações atômicas e valores dos fatores R para amostras dos espinélios sintetizados são apresentados nas TABELA 8.1 a 8.4 do Apêndice.

Embora o Li seja quase invisível para as técnicas de raios X duro devido à sua baixa densidade eletrônica, a simulação realizada supondo uma fase espinélio não estequiométrica rica em Li e deficiente em Mn resultou em menores valores dos fatores R, o que indicam quão bom é o ajuste de dados. Todas as amostras sintetizadas apresentaram um excesso de Li que substitui o Mn no seu sítio 16d na estrutura do espinélio. Para o espinélio não dopado sintetizado foi determinado uma ocupação de 94,1(2)% de Mn do sítio 16d. Já para amostras dopadas com Al-, Co- e Ni- foram obtidos 95,7(4)%, 95,5(3)% e 96,4(3)%, respectivamente.

A substituição do Mn por Li na estrutura do espinélio aumenta o estado de oxidação médio do Mn devido à compensação de carga (XIAO et al., 2018), como indicado pelos resultados de XANES na TABELA 4.5. Além disso, essa substituição também quebra parcialmente a simetria do material, pois o Li que está substituindo o Mn atua como um pilar estrutural suportando efetivamente possíveis alterações nos parâmetros célula. Esse efeito é visto como benéfico, pois pode inibir transições de fase irreversíveis, como a distorção Jahn-Teller e, conseqüentemente, a queda dos valores de capacidade (LIU et al., 2019).

TABELA 4.5 - Resumo da proporção em mol entre Mn e o cátion dopante usados nas sínteses, fórmulas estequiométricas dos materiais obtidos, estado de oxidação médio do Mn determinados a partir dos espectros de XANES e tamanho médio de partícula, largura da curva de distribuição (derivado do ajuste de Monte Carlo dos dados SAXS visualizados na FIGURA 8.1 do Apêndice) e parâmetro de célula unitária *a* obtido a partir do refinamento de Rietveld dos dados de DRX da FIGURA 8.2 do Apêndice para o espinélio de LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> como sintetizados.

Espinélio	Proporção em mol entre Mn e o cátion dopante	Fórmulas estequiométricas por ICP-AES	Estado de oxidação médio por XANES	Tamanho médio de partícula por SAXS / nm	Largura da curva de distribuição por SAXS / nm	Parâmetro de célula unitária <i>a</i> por Rietveld / Å
<b>Não dopado</b>	-	Li <sub>1,15</sub> K <sub>0,05</sub> Mn <sub>1,79</sub> O <sub>4,00</sub>	3,80 ± 0,05	61,2 ± 0,6	37,46	8,2022(1)
<b>Al-dopado</b>	1,000 KMnO <sub>4</sub> : 0,050 Al(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	Li <sub>1,37</sub> K <sub>0,05</sub> Al <sub>0,04</sub> Mn <sub>1,75</sub> O <sub>4,00</sub>	3,76 ± 0,05	92,0 ± 0,8	44,26	8,2148(4)
<b>Co- dopado</b>	1,000 KMnO <sub>4</sub> : 0,010 Co(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	Li <sub>1,31</sub> K <sub>0,07</sub> Co <sub>0,02</sub> Mn <sub>1,78</sub> O <sub>4,00</sub>	3,77 ± 0,05	107,0 ± 0,6	50,74	8,2095(2)
<b>Ni- dopado</b>	1,000 KMnO <sub>4</sub> : 0,010 Ni(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	Li <sub>1,22</sub> K <sub>0,09</sub> Ni <sub>0,02</sub> Mn <sub>1,76</sub> O <sub>4,00</sub>	3,78 ± 0,05	86 ± 1	41,54	8,2108(2)

Como o tamanho de partícula e a morfologia da superfície são fatores importantes para o desempenho do material durante ciclagens, os espinélio sintetizados foram analisados por SAXS e SEM, respectivamente. Os resultados de SAXS confirmaram o tamanho nanométrico das amostras do tipo espinélio  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ , conforme mostrado na TABELA 4.5 e na FIGURA 4.13C. A morfologia das partículas permaneceu a mesma como observada por MEV, mesmo com a introdução de precursores dopantes durante as sínteses; para efeito de comparação, a microscopia obtida para o espinélio micrométrico é também mostrada na FIGURA 4.13F. Todas as amostras sintetizadas apresentaram morfologia octaédrica bem desenvolvida com facetadas bem definidas, o que indica planos (111) bem desenvolvidos (WU et al., 2006; JIANG et al., 2017). Portanto, pode-se notar que partículas bem facetadas de espinélio foram obtidas em condições de síntese hidrotérmica aquecida por micro-ondas. Em geral, a morfologia das amostras sintetizadas é muito semelhante àquelas observadas por outros autores (JIANG et al., 2017; KIM et al., 2012; LI et al., 2019; CAI et al., 2015; XU et al., 2021; CAI et al., 2020), embora muito diferente da morfologia indefinida do espinélio  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  micrométrico.

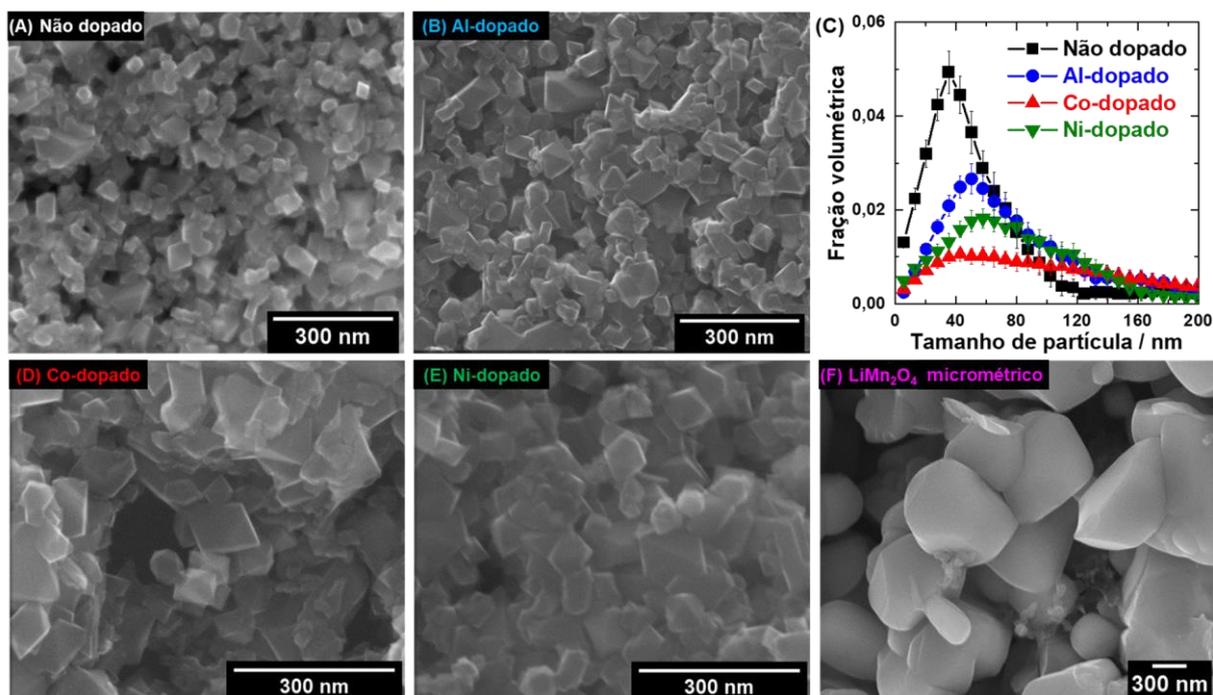


FIGURA 4.13 - Micrografias de MEV obtidas para os espinélio enriquecidos com Li **(A)** não dopado, **(B)** Al-dopado, **(D)** Co-dopado e **(E)** Ni-dopado sintetizados pela rota hidrotérmica aquecida por micro-ondas e para o **(F)** espinélio LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> micrométrico. Em **(C)** estão ilustrados os valores de fração volumétrica em função do tamanho de partícula determinado por SAXS.

Os resultados de SAXS indicam que o processo de dopagem catiônica aumenta o tamanho de partícula do espinélio. Comparando os valores do tamanho médio de partícula (TABELA 4.5) e sua distribuição (FIGURA 4.13C) de todas as amostras sintetizadas, o espinélio não dopado apresenta o menor valor de tamanho de partícula (61,2 nm) e a distribuição de tamanho de partícula mais estreita, enquanto que o Co-dopado apresenta o maior valor de tamanho de partícula (107,0 nm) e a mais ampla distribuição de tamanho de partícula. Os espinélios dopados com Al e Ni apresentam valores de tamanho de partícula em torno de 90 nm e distribuições de tamanho de partícula comparáveis. Os resultados obtidos na análise SAXS complementam os resultados obtidos por SEM. Além do maior tamanho médio de partícula das amostras dopadas, nenhuma mudança significativa foi observada entre as quatro amostras sintetizadas, indicando que o baixo teor de dopante (menos de 2,5%) não teve efeito na morfologia da superfície das nanopartículas de espinélio sintetizadas pela metodologia hidrotérmica aquecida por micro-ondas.

## 4.2.2 Performance Eletroquímica no Intervalo de Potenciais de 3,3 V a 4,3 V

Com o objetivo de avaliar a influência dos dopantes catiônicos e do tamanho de partícula nas propriedades eletroquímicas de eletrodos preparados a partir de espinélios nanométricos não dopado e dopados, enriquecidos com Li, foram realizadas medidas de voltametria cíclica, testes galvanostáticos e impedância eletroquímica. Para efeito de comparação, também foram preparados e testados eletrodos com o espinélio  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  de tamanho micrométrico. Os perfis voltamétricos obtidos para os eletrodos preparados a partir de todas as amostras de espinélio  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  são visualizados na FIGURA 4.14a.

Os perfis voltamétricos apresentam quatro picos entre 3,3 e 4,3 V típicos do  $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ , sendo: (i) dois picos anódicos atribuídos ao processo de oxidação do  $\text{Mn}^{3+}$  a  $\text{Mn}^{4+}$  e, conseqüentemente, a desintercalação de íons  $\text{Li}^+$  da estrutura do espinélio ( $0 \leq x \leq 1$ ) para manter a eletroneutralidade do material; (ii) dois picos catódicos associados à redução de  $\text{Mn}^{4+}$  para  $\text{Mn}^{3+}$  e a conseqüente intercalação de íons  $\text{Li}^+$  na estrutura. Ambos os processos de oxidação e redução do Mn ocorrem em duas etapas devido a uma distribuição de inserção e extração de íons  $\text{Li}^+$  nos sítios tetraédricos do  $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ , sendo a primeira para  $0 \leq x < 0,5$  e a segunda para  $0,5 \leq x \leq 1$  (KANOH et al., 1995; LIU et al., 2016).

Comparando os perfis voltamétricos obtidos para eletrodos preparados a partir dos espinélios micrométrico e nanométricos (não dopado e dopados), o primeiro revela picos de oxidação e redução mais definidos em 4,04 e 4,17 V e 4,10 e 3,97 V, respectivamente. Os eletrodos preparados a partir de materiais nanométricos também apresentam dois pares de picos redox reversíveis separados; dentre os eletrodos preparados a partir de espinélios dopados, os preparados a partir do Al-dopado apresentam picos mais definidos em 4,07 e 4,18 V para o processo de oxidação em 4,10 e 3,96 V para o processo de redução. Eletrodos preparados a partir dos espinélios não dopado e dopados com Co e Ni revelam um comportamento semelhante.

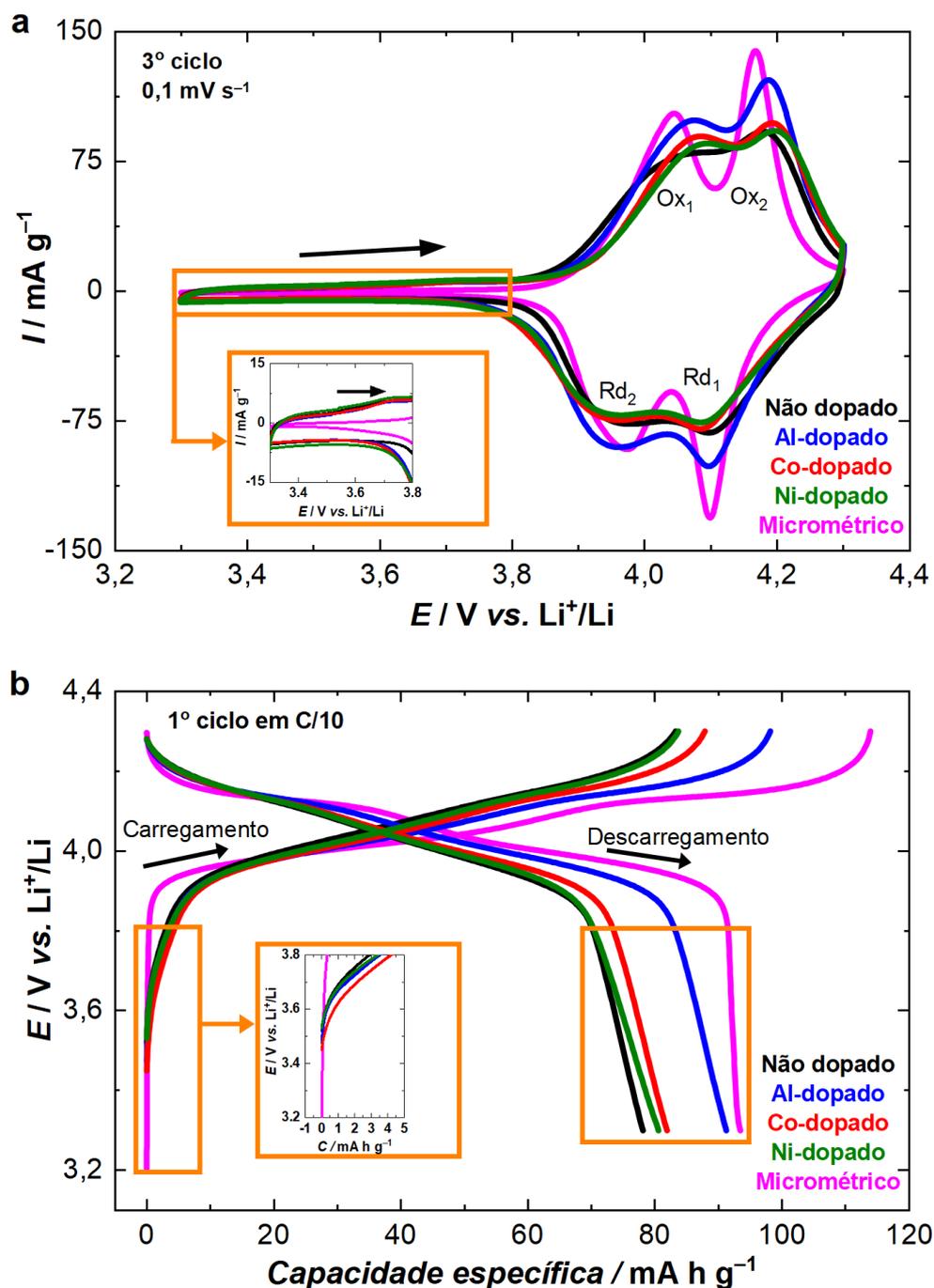


FIGURA 4.14 - Caracterizações eletroquímicas obtidas em meia célula e em solução de  $\text{LiPF}_6$   $1 \text{ mol L}^{-1}$  em EC e DMC 1:1 ( $v/v$ ) para eletrodos preparados a partir de espinélios nanométricos não dopado e dopados, enriquecidos com Li, sintetizados pela rota hidrotérmica aquecida por micro-ondas e a partir de uma amostra de espinélio micrométrico em solução  $\text{LiPF}_6$   $1 \text{ mol L}^{-1}$  em uma mistura de EC:DMC 1:1 ( $v/v$ ). **(a)** 3º ciclo das voltametrias cíclicas obtidas a  $0,1 \text{ mV s}^{-1}$  **(b)** 1º ciclo de carregamento e descarregamento galvanostático uma taxa lenta de C/10. Os picos associados aos processos de oxidação e redução de Mn são marcados com Ox e Rd, respectivamente.

Os testes galvanostáticos realizados a uma taxa lenta de C/10 para os mesmos eletrodos são apresentados na FIGURA 4.14b. Também são observados perfis típicos com dois patamares associados aos mesmos processos de oxidação (desintercalação de íons  $\text{Li}^+$ ) e redução (intercalação de íons  $\text{Li}^+$ ) durante o carregamento e o descarregamento, respectivamente. Como destacado nas regiões ampliadas das voltametrias cíclicas e dos perfis galvanostáticos da FIGURA 4.14, no intervalo de 3,0 a 3,8 V não há nenhum processo redox significativo. Claramente, no primeiro ciclo, os eletrodos preparados a partir dos espinélios nanométricos sintetizados armazenam e fornecem capacidade específica inferior àquele preparado a partir do espinélio micrométrico.

A relativa baixa capacidade específica fornecida pelos eletrodos preparados a partir dos espinélios não dopado e dopados está parcialmente relacionada à presença da fase eletroquímica inativa de birnessita de potássio  $\text{K}_{0.5}\text{Mn}_2\text{O}_{4.3} \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$  nos materiais sintetizados levando a uma superestimação da massa ativa dos espinélios no material de eletrodo. A massa ativa dos espinélios  $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$  sintetizados de tamanho nanométricos usada nos eletrodos ciclados foi quantificada a partir do refinamento de Rietveld dos dados de DRX (FIGURA 8.2) e relatada na TABELA 4.6 juntamente com a capacidade específica corrigida após remover a contribuição da massa de birnessita de potássio. A diferença nos valores de capacidade específica entre os espinélios  $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$  sintetizados e o espinélio  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  micrométrico é menos significativa após a correção de massa ativa. Vale ressaltar que a fase birnessita não foi mais observada nos difratogramas de DRX obtidos experimentalmente depois que os eletrodos de  $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$  não dopado e dopados foram submetidos a ciclos de carregamento e descarregamento, o que será discutido mais adiante na sessão 4.2.3 com base nos resultados apresentados na FIGURA 4.19. Acredita-se que isso seja devido à dissolução da fase de birnessita de potássio no eletrólito.

O efeito dos íons  $\text{K}^+$ , originário da dissolução da birnessita de potássio no eletrólito, na superfície do material ativo do eletrodo pode ser considerado desprezível devido à sua baixa concentração na célula eletroquímica, conforme demonstrado na TABELA 8.5 do Apêndice. Nota-se que a concentração dos íons  $\text{Li}^+$  no eletrólito ( $1 \text{ mol L}^{-1}$ ) é muito maior que a dos íons  $\text{K}^+$ . Este efeito desprezível dos íons  $\text{K}^+$  é confirmado pela ausência de modificações nos perfis típicos obtidos por voltametria cíclica e testes galvanostáticos de carregamento e descarregamento

mostrados na FIGURA 4.14. Além disso, o raio iônico do  $K^+$  é significativamente maior que o do  $Li^+$  (1,38 Å vs. 0,76 Å) (SHANNON, 1976), o que resulta em condições de energia de (des)intercalação desfavoráveis para a acomodação dos íons  $K^+$  na estrutura do espinélio.

TABELA 4.6 - Resumo da porcentagem em massa de espinélio nos materiais sintetizados, capacidades específicas e eficiências coulômbicas para o 1º e o 380º ciclos antes e depois da correção de massa devido a presença de birnessita (quantificada por refinamento de Rietveld a partir de dados de DRX) e retenção de capacidade para os espinélios  $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$  sintetizados e  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  micrométrico.

Espinélio	Porcentagem de espinélio / % (m/m)	Capacidade específica antes da correção / mA h g <sup>-1</sup>				Capacidade específica após a remoção da contribuição da birnessita / mA h g <sup>-1</sup>				Eficiência coulômbica / %		Retenção de capacidade após 380 ciclos / %
		1º CH	1º DC	380º CH	380º DC	1º CH	1º DC	380º CH.	380º DC.	1º ciclo	380º ciclo	
<b>Não dopado</b>	90.83(5)	81	76	70	69	89	<b>84</b>	77	76	94	99	91
<b>Al-dopado</b>	89.0(9)	94	88	77	76	105	<b>99</b>	86	85	94	99	86
<b>Co- dopado</b>	87.52(1)	85	80	73	72	97	<b>91</b>	83	82	94	99	90
<b>Ni- dopado</b>	85.7(9)	85	81	70	69	99	<b>94</b>	82	80	95	99	85
<b>Micrométrico</b>	-	114	<b>94</b>	72	70	-	-	-	-	82	97	74

\* CH = carregamento, DC = descarregamento

Como pode ser visto na FIGURA 4.14b e relatado na TABELA 4.6, apesar de fornecerem menores valores de capacidade específica, os eletrodos de espinélio  $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$  de tamanho nanométrico sintetizados apresentam uma maior eficiência coulômbica no 1º ciclo na faixa de 94% em comparação com os 82% para o espinélio  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  micrométrico. Além disso, os resultados de eficiência coulômbica alcançados pelos espinélios sintetizados são superiores aos valores obtidos (~80%) por outros autores para o 1º ciclo (ABOU-RJEILY et al., 2020; IDEMOTO et al., 2019; CAI et al., 2020). A FIGURA 4.15 mostra o desempenho eletroquímico dos eletrodos de  $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$  após a remoção da contribuição da massa de birnessita de potássio; o desempenho eletroquímico dos eletrodos ciclados antes da correção da contribuição da massa de birnessita é apresentado na FIGURA 8.4 do Apêndice). A FIGURA 4.15a ilustra os valores de capacidade específica de descarregamento e eficiência coulômbica obtidos durante mais de 380 ciclos de carregamento e descarregamento para eletrodos preparados a partir de amostras de espinélio  $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$  dopados e não dopado de tamanho nanométrico, enriquecidos com lítio e a partir do espinélio  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  micrométrico. Os valores dessas grandezas físicas são comparáveis aos obtidos por outros autores na mesma taxa de C/10 (ABOU-RJEILY et al., 2020; IDEMOTO et al., 2019; CAI et al., 2020; CHEN et al., 2018). O eletrodo preparado a partir do espinélio micrométrico apresenta um valor de capacidade específica inicial de 94  $\text{mA h g}^{-1}$  e uma rápida queda à medida que o número de ciclos aumenta, atingindo uma retenção de capacidade de 74% após 380 ciclos. Além disso, a eficiência coulômbica é baixa no primeiro ciclo para este material (82%), atinge um valor máximo de 98% e diminui lentamente para 97% após 380 ciclos. O eletrodo preparado a partir de espinélio não dopado nanométrico apresenta o menor valor de capacidade de descarregamento inicial de 84  $\text{mA h g}^{-1}$ , porém apresenta excelente estabilidade (capacidade de retenção de 91%) e eficiência coulômbica de 99% após 380 ciclos, conforme relatado na TABELA 4.6. Eletrodos preparados a partir dos espinélios dopados com Co e Ni apresentam pequenas melhorias na capacidade específica em comparação com aqueles preparados a partir do espinélio não dopado. Em termos de valores de capacidade específica de descarregamento inicial, o espinélio  $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$  dopado com Al forneceu o valor mais alto de 99  $\text{mA h g}^{-1}$ . Todas os espinélios sintetizados apresentaram eficiência coulômbica de 99% após 380 ciclos e retenção de capacidade superior a 86%, sendo o melhor resultado de 91% obtido para o espinélio  $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$  nanométrico não dopado.

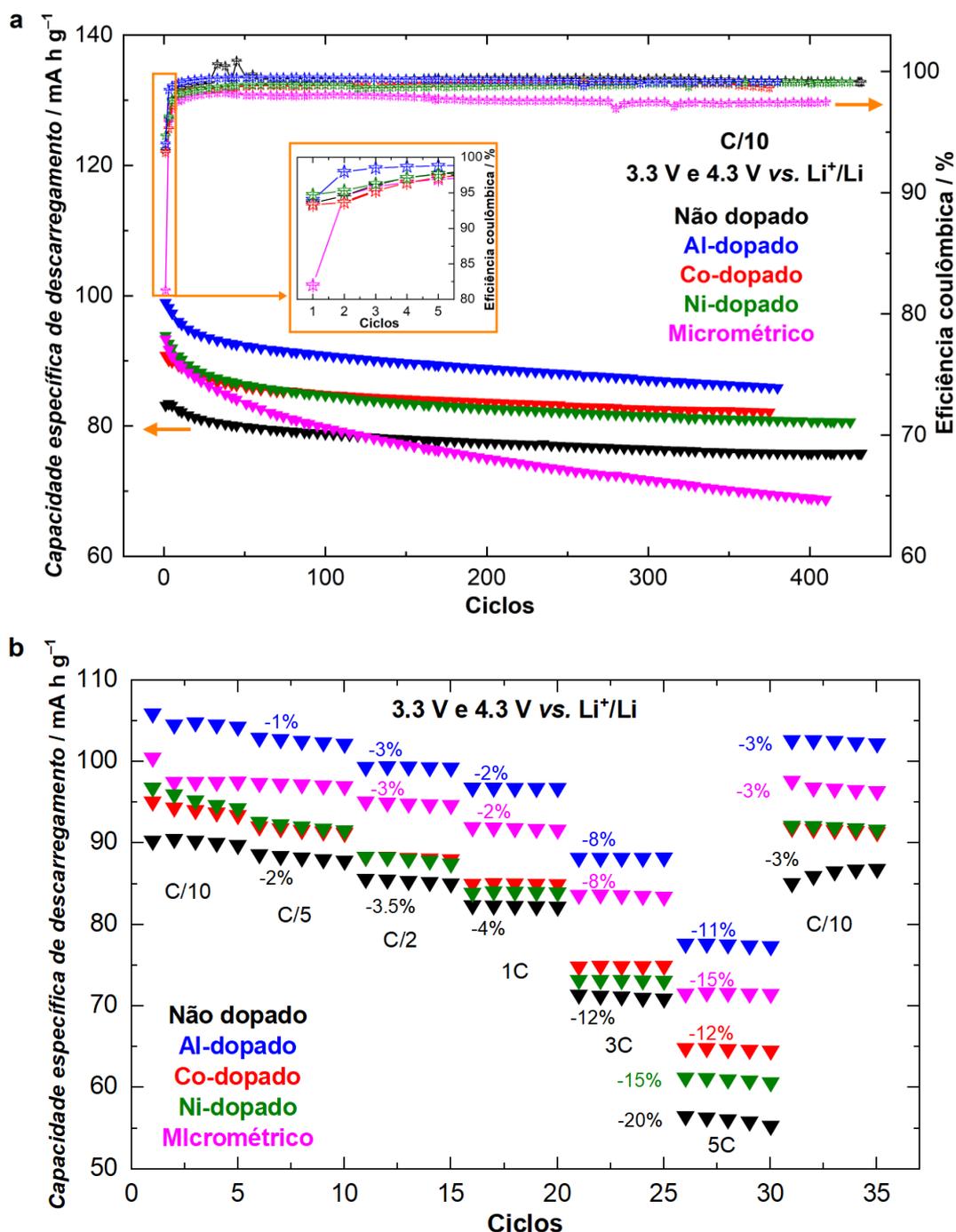


FIGURA 4.15 - Desempenho eletroquímico em solução de LiPF<sub>6</sub> 1 mol L<sup>-1</sup> em EC e DMC 1:1 (V/V) no intervalo de potenciais de 3,3 a 4,3 V, após correção da massa de birnessita de potássio, de eletrodos preparados a partir de espinélios nanométricos Li<sub>1+x</sub>Mn<sub>2-x</sub>O<sub>4</sub> não dopado e dopados, enriquecidos com lítio, sintetizados pela rota hidrotérmica aquecida por micro-ondas e a partir de espinélio LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> micrométrico em: **(a)** ciclagens prolongadas a uma taxa de C/10 e **(b)** em diferentes taxas denominada de teste de *rate capability*.

A FIGURA 4.15b mostra o teste de *rate capability*, no qual são variadas as taxas de carregamento/descarregamento, iniciando com uma taxa lenta, aumentando com o número de ciclos e retornando, ao final, com a mesma taxa lenta comparando os valores de capacidade no início e ao final do teste. O carregamento em diferentes taxas C fornece informações sobre a capacidade de ciclagem do material catódico sintetizado em regimes rápidos por alguns ciclos. A FIGURA 4.16 apresenta os perfis de carregamento e descarregamento obtidos no 1º ciclo em cada taxa. Conforme observado, a capacidade específica diminui à medida que as taxas aumentam. Para todos os eletrodos, não há diferença significativa na capacidade específica nas taxas C/10 e C/5. Ao aumentar a taxa, os eletrodos preparados a partir de espinélios Al-dopado e micrométrico mostraram a mesma perda percentual de capacidade (indicado na FIGURA 4.15b), sendo um pouco menor quando comparada com aquelas apresentadas pelos eletrodos não dopado, Co-dopado e Ni-dopado. A uma taxa rápida de 5C, o eletrodo de espinélio  $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$  Al-dopado apresentou a menor perda de capacidade de 11%, seguido pelo eletrodo Co-dopado com 12%. Os espinélios não dopado, Ni-dopado e micrométrico apresentaram perdas de capacidade de 20%, 15% e 15%, respectivamente. Além disso, a uma taxa rápida de 5C, os eletrodos preparados a partir de espinélios dopados com Al, Co e Ni apresentaram excelentes valores de capacidade específica de descarregamento de 78, 65 e 61  $\text{mA h g}^{-1}$ , respectivamente. Esses resultados são superiores aos normalmente alcançados ( $\sim 60 \text{ mA h g}^{-1}$ ) nas mesmas condições experimentais (ABOU-RJEILY et al., 2020; CAI et al., 2020). Ademais, comparando-se os valores de capacidade específica inicial e final em taxas de C/10, pode-se inferir que todos os eletrodos preparados a partir dos espinélios  $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$  nanométricos sintetizados pelo método hidrotérmico aquecido por micro-ondas possuem excelente *rate capability*, apresentando apenas 3% de perda de capacidade.

Os resultados de performance eletroquímica corroboram com os resultados de ICP e DRX (TABELA 8.1 a 8.4), uma vez que os espinélios dopados com cátions e enriquecidos com Li contém defeitos estruturais que podem suprimir as transformações de fase durante ciclagens e, como resultado, uma melhora na estabilidade estrutural do material do eletrodo positivo. Neste trabalho, os espinélios nanométricos sintetizados apresentaram uma excelente estabilidade durante longas ciclagens em comparação com o espinélio micrométrico.

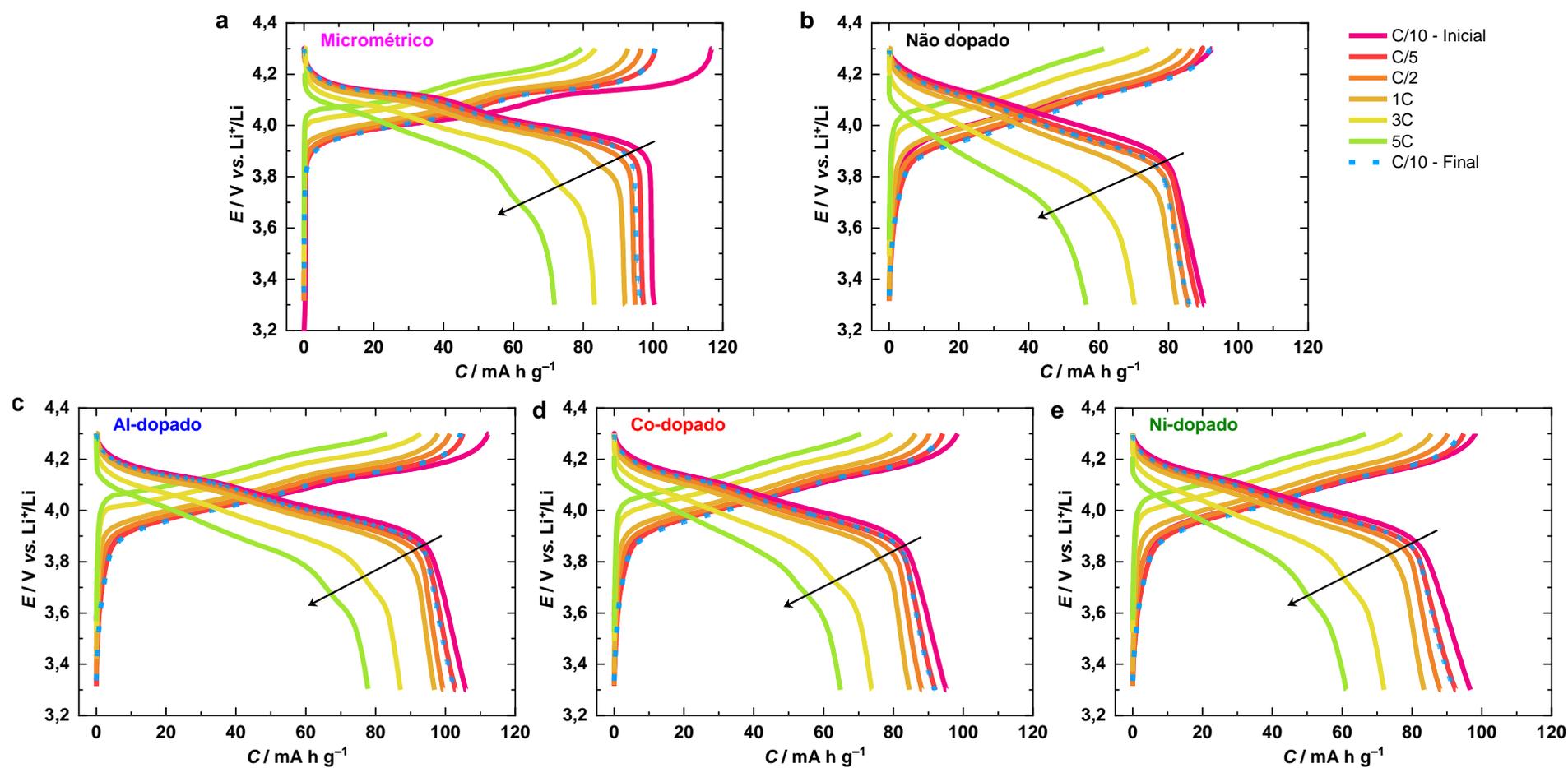


FIGURA 4.16 - Perfis de carregamento e descarregamento em meia célula e em solução de  $\text{LiPF}_6$  1 mol  $\text{L}^{-1}$  em EC e DMC 1:1 ( $v/v$ ) obtidos no 1º ciclo em cada taxa para eletrodos preparados a partir de espinélios nanométricos  $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$  não dopado e dopados, enriquecidos com lítio, sintetizados pela rota hidrotérmica aquecida por micro-ondas e a partir do espinélio  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  micrométrico (indicados na figura).

### 4.2.3 *Ex-situ* XAS Duro e Mole e DRX Antes e Após Diferentes Estágios de Ciclagem

A fim de obter um melhor entendimento sobre o desempenho dos eletrodos durante ciclagens, caracterizações de DRX e XAS mole e duro foram realizadas nos materiais de eletrodos em diferentes estágios de ciclagem. O estado de oxidação do Co e Ni em suas respectivas amostras dos espinélios  $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$  sintetizadas e sua possível participação nos processos de oxirredução durante (des)litação foram avaliados por meio de XAS duro realizado em modo fluorescência coletando na borda K do Co e do Ni, o que permitiu monitorar a evolução de Co e Ni no interior das nanopartículas. Por outro lado, XAS mole realizado no modo TEY e TFY coletando na borda L do Co e do Ni foi realizado a fim de monitorar as mudanças de estado de oxidação do Co e do Ni na superfície das partículas. Os estados de oxidação médios de Co e Ni foram determinados comparando os espectros obtidos com materiais padrões de referência, a saber:  $\text{Co}_3\text{O}_4$  que apresenta uma mistura de estados oxidação de Co de 2+ e 3+ (resultando em um estado de oxidação de ~2,7+) e NiO para estado de oxidação de Ni de 2+.

A partir da análise de ambas as bordas L e K, os estados de oxidação do Co e do Ni nos respectivos espinélios dopados antes da ciclagem são ~2,7+ e ~2,0+, respectivamente. O estado de oxidação do Co e do Ni não mudaram após ciclagem nem na superfície (FIGURA 4.17a,d e FIGURA 8.5 do Apêndice) nem no interior das partículas (FIGURA 4.17b,e). Logo, Co e Ni não contribuem na compensação de cargas e, portanto, não contribuem para os valores de capacidade específica. Além disso, as transformadas de Fourier dos espectros XAS duro estendida (FIGURA 4.17c,f), indicam que potencialmente Co e Ni estão na estrutura dos espinélios  $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$  devido às distâncias metal-metal mais curtas do que as respectivas distâncias que os óxidos metálicos apresentam (materiais padrões de referência de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  e NiO).

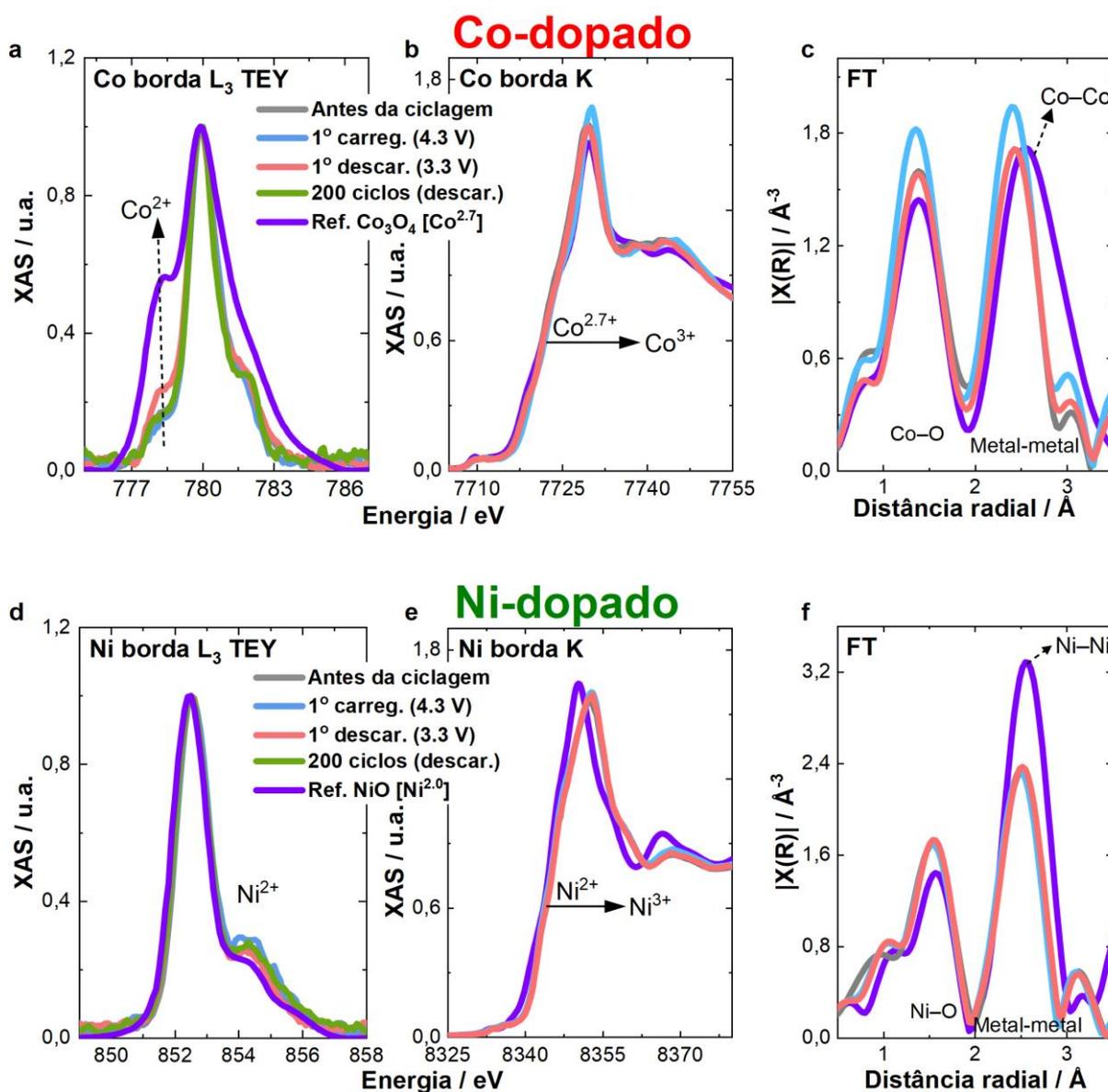


FIGURA 4.17 - Resultados de medidas de XAS obtidos para os espinélio  $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$  dopados com Co e Ni antes e após diferentes estágios de ciclagem a uma taxa de C/10: 1º carregamento a 4,3 V, 1º descarregamento a 3,3 V e após 200 ciclos (após descarregamento) e para os materiais padrões de referência  $\text{Co}_3\text{O}_4$  e NiO. **(a)** Borda L do Co no modo TEY, **(b)** borda K do Co no modo de fluorescência e **(c)** transformada de Fourier (FT) resultante da borda K do Co; **(d)** Borda L do Ni no modo TEY, **(e)** borda K do Ni no modo de fluorescência e **(f)** transformada de Fourier resultante da borda K do Ni.

A análise da estrutura fina estendida de absorção de raios X (*extended X-ray absorption fine structure*, EXAFS), que é a parte pós borda em um espectro, revela informações com respeito às primeiras esferas de coordenação do átomo central de estudo em uma estrutura.

Para verificar se o Ni está dentro da estrutura do respectivo espinélio Ni-dopado sintetizado, foi realizado ajustes dos espectros de EXAFS da borda K do Ni (FIGURA 8.6 do Apêndice), simulando duas condições para a distância da segunda esfera de coordenação: (i) Ni coordenado por átomos de Mn (condição Ni–Mn) e; (ii) Ni coordenado por átomos de Ni (condição Ni–Ni). A partir dos resultados do ajuste da segunda esfera de coordenação visualizados na TABELA 4.7 (os resultados para a primeira esfera de coordenação são relatados na TABELA 8.6 do Apêndice), a melhor condição é alcançada quando o Ni é coordenado por átomos de Mn ao invés de átomos de Ni; isso pode ser inferido a partir do valor do fator R do ajuste Ni–Mn, que foi menos da metade do que o valor do ajuste Ni–Ni.

Este último resultado é ainda complementado, considerando-se a distância de ligação Ni-metal ajustada. Para o ajuste Ni-Mn, a distância determinada experimentalmente de 2,92 Å que está em forte concordância com a distância relacionada à substituição de Mn por Ni em um sítio e com o número de coordenação de aproximadamente 6 associado ao sítio de Mn na estrutura do espinélio. No entanto, simular um ajuste da borda K do Ni como sendo um par Ni–Ni resulta em uma distância de 2,89 Å, que é significativamente menor que os 2,95 Å de referência para o NiO. Uma vez confirmado que o Ni está substituindo o Mn na estrutura do espinélio, para as condições do 1º carregamento e do 1º descarregamento, os ajustes foram realizados simulando uma condição Ni–Mn para a distância da segunda esfera de coordenação. Interessante ressaltar que a atividade redox relacionada ao Ni não é observada no espinélio dopado com Ni, pois, segundo o trabalho do grupo de pesquisa de Manthiram, os processos ocorrem em potenciais mais elevados (em torno de 4,7 V) do que o potencial de corte superior empregado neste trabalho, que foi de 4,3 V (LI et al., 2017).

O mesmo procedimento foi realizado para verificar se o Co está dentro da estrutura do espinélio. Foram feitas simulações com condições para a distância da segunda esfera de coordenação Co–Mn ou Co–Co (FIGURA 8.7 do Apêndice). Para o espinélio Co-dopado, o número de coordenação foi fixado em 6 já que ambas as

estruturas têm um número de coordenação Co-metal de 6. Os resultados do ajuste da segunda esfera de coordenação podem ser vistos na TABELA 4.7 (os resultados para a primeira esfera de coordenação estão na TABELA 8.6 do Apêndice). Um ajuste de dados com qualidade insuficiente foi alcançado na condição de Co–Co de coordenação associada a uma estrutura  $\text{Co}_3\text{O}_4$  devido à distância de ligação do metal significativamente menor. Consequentemente, a melhor condição para o Co é alcançada quando ele é coordenado por átomos de Mn em vez de átomos de Co na segunda esfera de coordenação.

TABELA 4.7 - Resultados dos ajustes da **segunda** esfera de coordenação da borda K dos espectros de EXAFS do Ni e Co obtidos para as amostras de espinélio dopados com Ni e com Co antes e após diferentes estágios de ciclagem a uma taxa de C/10, respectivamente. Para as amostras sintetizadas, dois ajustes da segunda esfera de coordenação foram realizados sendo a distância Ni–Mn ou Ni–Ni para a borda K do Ni e Co–Mn ou Co–Co para Co.  $R_{\text{ref}}$  indica a distância esperada da estrutura de referência e  $R_{\text{exp}}$  os valores ajustados.

	Segunda esfera modelo	Espalhamento	Número de coordenação	$\sigma^2$ (Å <sup>2</sup> )	R-fator	$R_{\text{ref}}$ (Å)	$R_{\text{exp}}$ (Å)
Ni-dopado	Como sintetizado / Ni–Mn	Ni–Mn	5.9 ± 0.6	0.002	0.01990	2.92	2.92 ± 0.01
	Como sintetizado / Ni–Ni	Ni–Ni	5.5 ± 0.8	0.002	0.04262	2.95	2.89 ± 0.01
	1º carregam. / Ni–Mn	Ni–Mn	5.8 ± 0.7	0.002	0.01842	2.92	2.90 ± 0.01
	1º descarreg. / Ni–Mn	Ni–Mn	6.0 ± 1.0	0.002	0.02003	2.92	2.92 ± 0.01
Co-dopado	Como sintetizado / Co–Mn	Co–Mn	6	0.004 ± 0.002	0.00513	2.92	2.86 ± 0.01
	1º carregam. / Co–Mn	Co–Mn	6	0.003 ± 0.002	0.00522	2.92	2.83 ± 0.01
	1º descarreg. / Co–Mn	Co–Mn	6	0.004 ± 0.002	0.00623	2.92	2.87 ± 0.01

A fim de avaliar as mudanças no estado de oxidação do Mn no interior das partículas durante a ciclagem, foram coletados espectros da borda K do Mn no modo de transmissão. A borda K do Mn nos espinélios após diferentes estágios de ciclagem são apresentados na FIGURA 4.18 (mais detalhes são apresentados na FIGURA 8.8 e TABELA 8.7 do Apêndice). Cada estado de oxidação do Mn foi determinado com base na posição a altura  $y = 0,563$  dos espectros na borda K do Mn. Os espectros da borda K do Mn foram comparados diretamente com materiais

padrões de referência para o Mn, a saber:  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  (Mn com estado de oxidação 3+),  $\text{Li}_2\text{Mn}_2\text{O}_4$  (Mn com estado de oxidação 3+),  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  (Mn com estado de oxidação 3,5+),  $\alpha\text{-Mn}_2\text{O}_4$  (Mn com estado de oxidação 4+) e  $\beta\text{-Mn}_2\text{O}_4$  (Mn com estado de oxidação 4+). Como pode ser visto na FIGURA 4.18e, comparando os valores dos estados de oxidação de Mn calculados para os espinélios antes da ciclagem (nomeado no gráfico *as-synthesized*), observa-se que os espinélios  $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$  de tamanho nanométrico têm um elevado estado de oxidação para o Mn de ~3,8+ em vez de 3,5+ como esperado para espinélio  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  estequiométrico. Conforme discutido anteriormente na sessão 4.2.2, esse resultado pode ser entendido pela presença de  $\text{Mn}^{+4}$  inativo originário da fase birnessita de potássio  $\text{K}_{0,5}\text{Mn}_2\text{O}_{4,3}(\text{H}_2\text{O})_{0,5}$  e pela presença de excesso de  $\text{Li}^+$  que substitui o  $\text{Mn}^{3+}$  na estrutura espinélio.

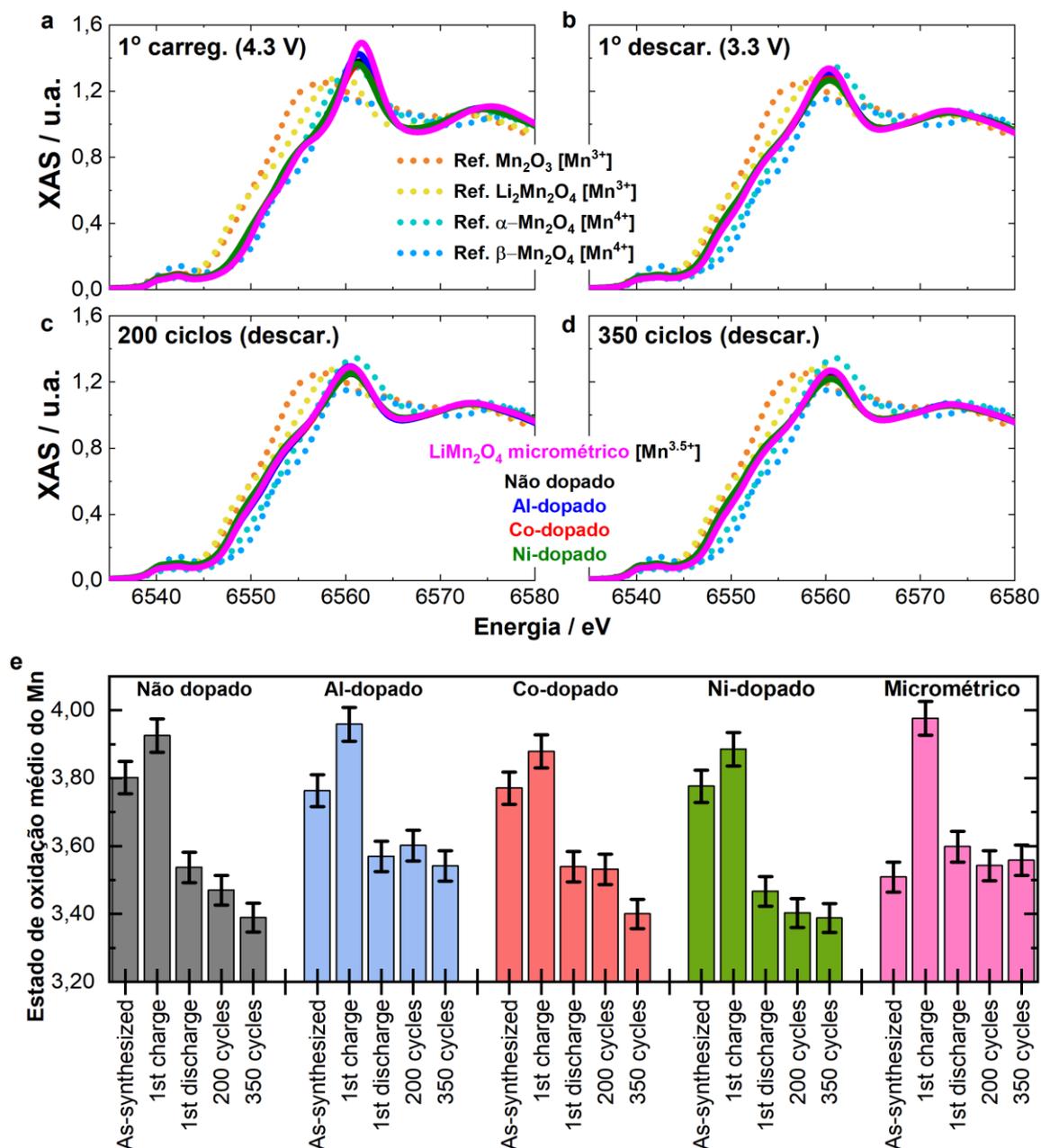


FIGURA 4.18 - **(a-d)** Espectros da borda K do Mn registrados na linha de feixe de luz SuperXAS do SLS e **(e)** resultados do estado de oxidação médio do Mn obtidos para os espinélios não dopado e dopados com Al, Co e Ni, separadamente, e para o espinélio micrométrico em diferentes estágios de ciclagem a uma taxa de C/10: 1º carregamento a 4,3 V, 1º descarregamento a 3,3 V e após 200 e 350 ciclos (após descarregamento) + 12 h de OCP (3,5 V). Cada estado de oxidação foi determinado com base na posição a altura  $y = 0,563$  onde as duas referências para  $Mn^{3+}$  e  $Mn^{4+}$  se cruzam (mais detalhes são apresentados na FIGURA 8.8 do Apêndice). Os espectros da borda K do Mn foram comparados diretamente com materiais padrões de referência para o Mn:  $Mn_2O_3$  [ $Mn^{3+}$ ],  $Li_2Mn_2O_4$  [ $Mn^{3+}$ ],  $LiMn_2O_4$  [ $Mn^{3.5+}$ ],  $\alpha$ - $Mn_2O_4$  [ $Mn^{4+}$ ] e  $\beta$ - $Mn_2O_4$  [ $Mn^{4+}$ ].

Para o 1º carregamento (nomeado na FIGURA 4.18 como *1st charge*), o Mn no espinélio  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  micrométrico alcançou um estado de oxidação de 3,98+, que é ligeiramente superior aos dos espinélios  $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$  nanométrico ( $\sim 3,9+$ , TABELA 4.8), corroborando com o maior valor de capacidade específica fornecido por esse material micrométrico (TABELA 4.6). Ao comparar o estado de oxidação do Mn e a capacidade específica fornecida pelos diferentes espinélios nanométricos sintetizados, o dopado com Al destaca-se, mais uma vez, sendo mais promissor para facilitar a extração de íons  $\text{Li}^+$  da estrutura, suportada pela maior capacidade específica fornecida e com o maior estado de oxidação do Mn alcançado de 3,96+.

Para o 1º descarregamento (nomeado na FIGURA 4.18 como *1st discharge*), o estado de oxidação do Mn no espinélio micrométrico é  $\sim 3,6+$ , superior ao valor de 3,5+ medido antes da ciclagem (TABELA 4.8). Este resultado corrobora com a menor eficiência coulômbica de 82% alcançada durante o 1º ciclo para esse eletrodo e pode indicar que existe uma certa dificuldade de reinserção dos íons  $\text{Li}^+$  extraídos da estrutura do  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ . Por outro lado, o estado de oxidação do Mn nos eletrodos de espinélios  $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$  nanométricos é mais baixo, medido entre 3,5+ (o mais baixo para dopado com Ni) e 3,55+ (o mais alto para o dopado com Al). Este resultado é importante pois confirma, em primeiro lugar, que a fase inativa de birnessita de potássio  $\text{K}_{0.5}\text{Mn}_2\text{O}_{4.3}(\text{H}_2\text{O})_{0.5}$  é parcialmente ou completamente dissolvida no eletrólito e, em segundo lugar, que a inserção dos íons  $\text{Li}^+$  é mais fácil nas nanopartículas em comparação com as partículas micrométricas, o que é corroborado pela maior eficiência coulômbica de  $\sim 94\%$  alcançada pelas nanopartículas no 1º ciclo.

Para longas ciclagens (200 e 350 ciclos) e depois do completo descarregamento (material litiado), nota-se do que ocorre a formação de excesso de  $\text{Mn}^{3+}$  para os espinélios não dopado, Co-dopado e Ni-dopado, apresentando estado de oxidação sequencialmente decrescente abaixo de uma média de 3,5+ à medida que o número de ciclos aumenta. Medidas de DRX utilizando radiação síncrotron no material de eletrodo após 200 ciclos e no estado descarregado foi realizada para investigar se esse excesso de  $\text{Mn}^{3+}$  poderia ser um sinal de distorção Jahn-Teller. Na FIGURA 4.19 isto será discutido com mais detalhes.

TABELA 4.8 - Resumo do estado de oxidação médio do Mn para os eletrodos de espinélio antes da ciclagem, após o 1º carregamento a 4,3 V e o 1º descarregamento a 3,3 V e após 200 e 350 ciclos.

Espinélio	Estado de oxidação médio do Mn obtidos por XANES				
	Antes da ciclagem	1º carreg.	1º descar.	Após 200 ciclos	Após 350 ciclos
Não dopado	3.80 ± 0.05	3.92 ± 0.05	3.54 ± 0.04	3.47 ± 0.04	3.39 ± 0.04
Al-dopado	3.76 ± 0.05	3.96 ± 0.05	3.57 ± 0.04	3.60 ± 0.05	3.54 ± 0.04
Co- dopado	3.77 ± 0.05	3.88 ± 0.05	3.54 ± 0.04	3.53 ± 0.04	3.40 ± 0.04
Ni- dopado	3.78 ± 0.05	3.89 ± 0.05	3.47 ± 0.04	3.40 ± 0.04	3.39 ± 0.04
Micrométrico	3.51 ± 0.04	3.98 ± 0.05	3.60 ± 0.05	3.54 ± 0.04	3.56 ± 0.04

A evolução estrutural dos espinélios durante ciclagens foi investigada por DRX usando radiação síncrotron. Os difratogramas dos eletrodos de espinélio  $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$  não dopado e dopados com Al, Co e Ni em diferentes estágios de ciclagem na taxa de C/10 (FIGURA 4.19) são semelhantes entre si, com picos de difração correspondentes ao espinélio cúbico com grupo espacial  $Fd3m$  (ICSD-88644). Os padrões de DRX da FIGURA 4.19a correspondem ao estado carregado/delitiado em 4,3 V e os da FIGURA 4.19b,c correspondem aos estados descarregado/litiado em 3,3 e 3,5 V do material de eletrodo, respectivamente. Observa-se que ocorre um deslocamento dos picos de difração para maiores ângulos  $2\theta$  quando os materiais estão carregados em comparação aos estados descarregados (região ampliada da FIGURA 4.19). Isso implica que ocorre uma diminuição do valor de célula unitária dos materiais quando carregados, o que já era esperado, uma vez que os materiais estão delitiados. Além disso, para as condições em estados descarregados, principalmente após longa ciclagem de 200 ciclos, não foram observados picos associados à formação da fase espinélio distorcida tetragonal,  $\text{Li}_2\text{Mn}_2\text{O}_4$  com o grupo espacial  $I41/amd$  (ICSD-40486) (MOSBAH et al., 1983). Esse resultado indica que não ocorreu formação significativa da fase cristalina distorcida associada ao efeito Jahn-Teller nos nanomateriais. No entanto, a partir dos resultados de DRX não se pode excluir que a fase distorcida de Jahn-Teller não esteja presente.

Interessantemente, os picos relacionados à fase birnessita de potássio (ICSD-83236), que foram identificados nos difratogramas dos espinélios sintetizados (FIGURA 4.11), não foram mais observados nos difratogramas obtidos para os eletrodos preparados a partir destes materiais após diferentes estágios de ciclagem. Esse importante resultado corrobora com as análises de XAS duro, ICP e performance eletroquímica e confirma nossa afirmação, na qual acredita-se que a ausência dos picos da birnessita se deva à dissolução dessa fase no eletrólito.

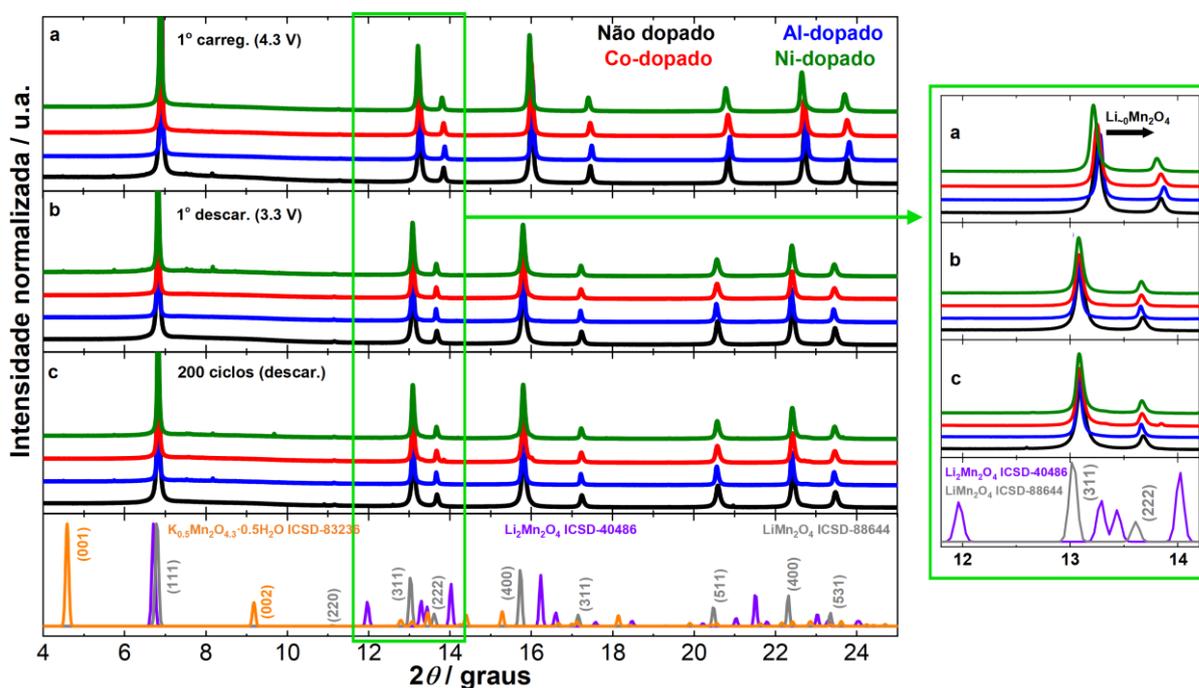


FIGURA 4.19 - Padrões experimentais de difração de raios X coletados usando fonte de radiação síncrotron na linha de luz MS no SLS para espinélios  $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$  não dopado e dopados com Al, Co e Ni, separadamente, enriquecidos com Li, em diferentes estágios de ciclagem a uma taxa de C/10: **(a)** 1º carregamento a 4,3 V, **(b)** 1º descarregamento a 3,3 V e; **(c)** após 200 ciclos (após descarregamento). No inserte é mostrado uma ampliação na região de  $11,8^\circ$  a  $14,2^\circ$  em que não foi detectada nenhuma formação significativa da fase de espinélio distorcida ( $\text{Li}_2\text{Mn}_2\text{O}_4$  ICSD-40486).

Foram também realizadas análises de refinamento Rietveld dos materiais de eletrodo após diferentes estágios de ciclagem (FIGURA 8.3 do Apêndice), simulando duas condições: (i) a primeira supondo uma estrutura estequiométrica e (ii) a segunda supondo uma fase espinélio não estequiométrica rica em Li e deficiente em Mn. Os resultados numéricos do refinamento tais como parâmetros de célula unitária, ocupações atômicas e valores do fator R para amostras dos espinélios sintetizados são apresentados nas TABELA 8.1 a 8.4 do Apêndice. Mesmo após ciclagens, todas as amostras do espinélio continuam a apresentar um excesso de Li que substitui o Mn no seu sítio 16d da estrutura do espinélio.

A variação do parâmetro de rede  $a$  antes e após diferentes estágios da ciclagem para os espinélios  $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$  nanométricos pode ser vista na FIGURA 4.20. No 1º carregamento (delitiação), o parâmetro de rede contrai enquanto no 1º descarregamento (litação) se expande, voltando ao valor inicial. Após 200 ciclos e no estado descarregado, nenhuma mudança significativa no parâmetro de rede foi observada. O espinélio dopado com Al foi a amostra que apresentou a maior diferença nos valores de parâmetro de rede entre os estados delitiado e litiado, o que corrobora com o resultado de desempenho eletroquímico no intervalo de potencial de 3.3 V a 4.3 V. Interessantemente, os espinélios nanométricos sintetizados pela rota hidrotérmica aquecida por micro-ondas apresentam, após ciclagem, uma estabilidade aprimorada com relação aos valores médios do parâmetro de rede cristalina.

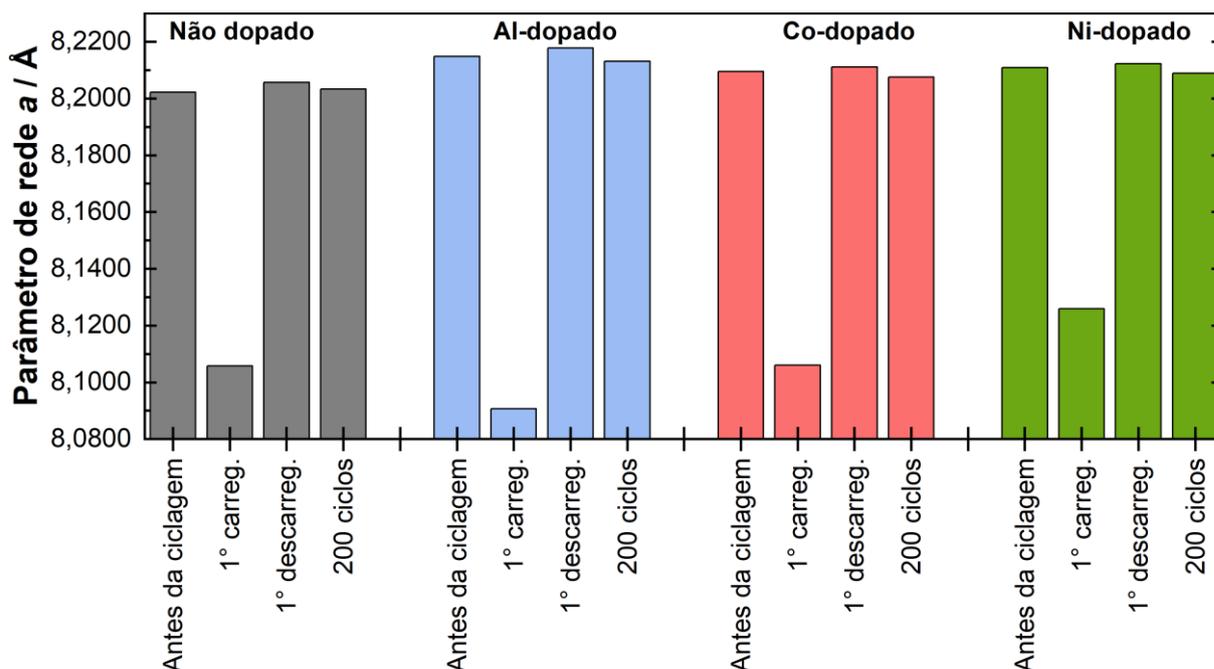


FIGURA 4.20 - Evolução dos valores médio do parâmetro de rede  $a$  dos espinélios  $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$  nanométricos não dopado e dopado com Al, Co e Ni, separadamente, enriquecidos com Li, antes e após diferentes estágios de ciclagem a uma taxa de C/10: 1º carregamento a 4,3 V, 1º descarregamento a 3,3 V e após 200 ciclos no estado descarregado + 12 h de OCP (3,5 V). Os valores médios do parâmetro de rede foram calculados por refinamentos de Rietveld dos difratogramas registrados usando radiação síncrotron.

Com relação à variação do estado de oxidação do Mn durante ciclos de carregamento e descarregamento, espectros da borda L do Mn foram coletados no modo de detecção TEY para avaliar as mudanças na superfície das partículas dos espinélios  $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$  nanométricos sintetizados. Os resultados adquiridos da borda L do Mn coletados para as amostras antes e após ciclagem são apresentados na FIGURA 4.21. Materiais de referência foram usados para identificar as características dos estados de oxidação do Mn, a saber  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  (Mn em estado de oxidação 3+ e 4+),  $\text{Li}_2\text{Mn}_2\text{O}_4$  (Mn em estado de oxidação 3+) e  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  micrométrico totalmente delitiado a 4,3 V representando Mn em estado de oxidação 4+ (FIGURA 4.21f). As duas bandas em ~642 eV e ~639,7 eV estão associados à  $\text{Mn}^{3+}$  em  $\text{Li}_2\text{Mn}_2\text{O}_4$ , e as em ~643 eV e ~640,5 eV estão associados à  $\text{Mn}^{4+}$  em  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  delitiado.

Antes da ciclagem (FIGURA 4.21a), as bandas relacionadas ao  $Mn^{3+}$  e ao  $Mn^{4+}$  foram detectadas. Qualitativamente, o estado de oxidação do Mn na superfície do espinélio micrométrico é observado, sendo ligeiramente mais reduzido em comparação com os materiais sintetizados nanométricos. Isso é visualizado pelo aumento na intensidade da banda relacionada à  $Mn^{3+}$  em aproximadamente 642 eV para o  $LiMn_2O_4$  micrométrico. Este comportamento é novamente interpretado sendo causado pela presença da fase de birnessita de potássio  $K_{0.5}Mn_2O_{4.3}(H_2O)_{0.5}$  nos espinélios  $Li_{1+x}Mn_{2-x}O_4$  nanométricos sintetizados, o que leva a um aumento do estado de oxidação médio do Mn na superfície, corroborando com os resultados das análises de XAS duro da FIGURA 4.18 e da TABELA 4.8. Após o 1º carregamento (delitiação), o Mn no  $LiMn_2O_4$  micrométrico mostra-se mais oxidado em comparação com os espinélios  $Li_{1+x}Mn_{2-x}O_4$  nanométricos não dopado e dopados, para os quais as bandas referentes ao  $Mn^{3+}$  ainda são visíveis (FIGURA 4.21b).

Após o 1º descarregamento (litiação), o estado de oxidação do Mn na superfície de todos os espinélios retornaram a uma mistura quase equivalente de 4+ e 3+ (FIGURA 4.21c), sendo que a amostra micrométrica mostra o maior grau de formação de  $Mn^{3+}$ . Após o 200º e o 350º ciclos (FIGURA 4.21d,e), a composição da superfície não evolui muito, apresentando a mesma razão entre  $Mn^{3+}$  e  $Mn^{4+}$  em comparação com o 1º descarregamento.

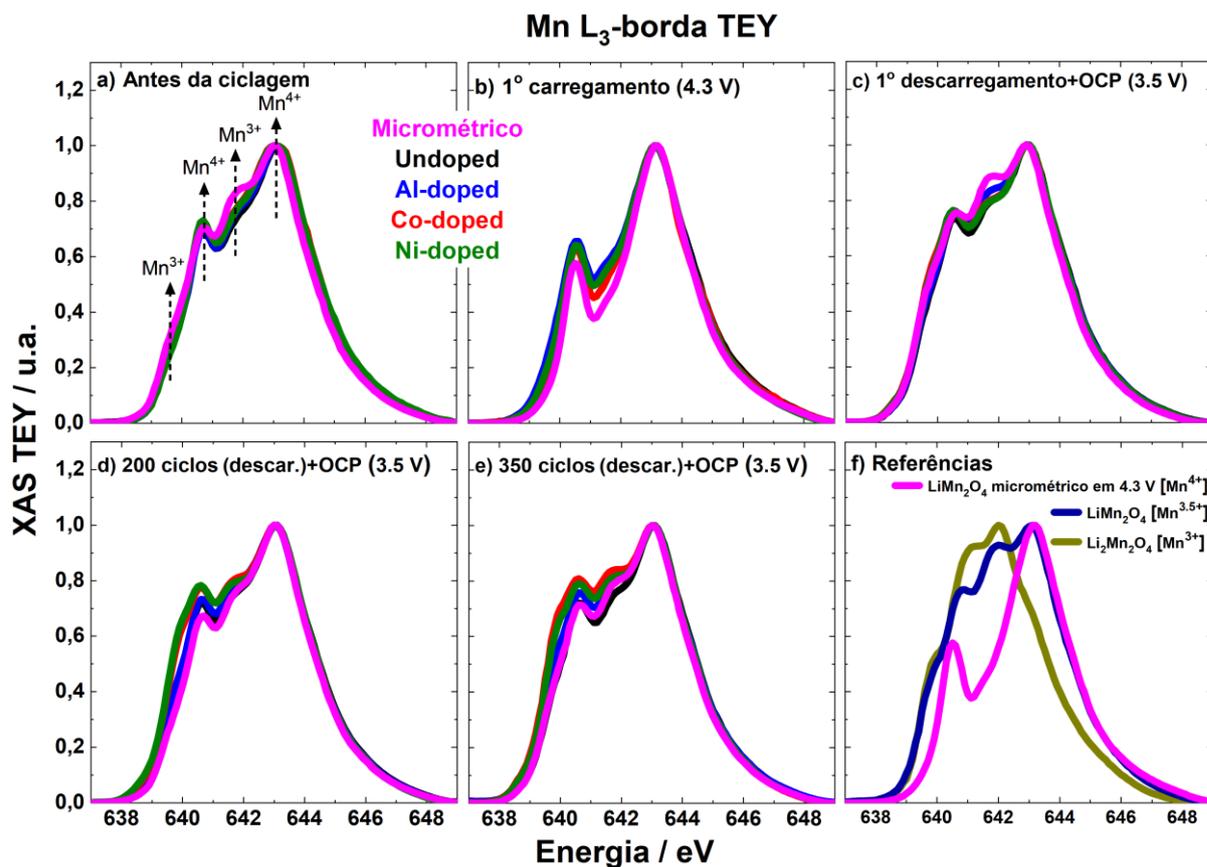


FIGURA 4.21 - Espectros da borda L do Mn registrada no modo TEY na linha de feixe de luz SIM do SLS, obtidos para os espinélios  $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$  não dopado e dopados com Al, Co e Ni, separadamente, e para o espinélio  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  micrométrico **(a)** antes e em diferentes estágios de ciclagem a uma taxa de C/10: **(b)** 1º carregamento a 4,3 V, **(c)** 1º descarregamento a 3,3 V + 12 h de OCP (3,5 V) e após **(d)** 200 e **(e)** 350 ciclos (após descarregamento) + 12 h de OCP (3,5 V). **(f)** Materiais padrões de referência:  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  (Mn em estados de oxidação 3+ e 4+),  $\text{Li}_2\text{Mn}_2\text{O}_4$  (Mn em estado de oxidação 3+) e  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  micrométrico totalmente delitiado a 4,3 V representando Mn no estado de oxidação 4+.

Surpreendentemente, o espinélio micrométrico mostrou menor grau de  $\text{Mn}^{3+}$  na superfície após o 1º descarregamento e longas ciclagens, o que está em desacordo com o estado de oxidação no interior das partículas obtido pela análise de XAS duro, onde o Mn apresentou um maior estado de oxidação de  $\sim 3,6+$  (FIGURA 4.18). O mesmo comportamento de contraste entre os estados de oxidação na superfície e no interior da partícula também foi observado para o espinélio

nanométrico não dopado, para o qual a superfície parece estar mais oxidada e o interior da partícula mais reduzida.

Essas observações demonstram que o estado de oxidação do Mn na superfície nem sempre segue aquele do interior das partículas, em particular para o estado descarregado. Este comportamento é bem conhecido em materiais catódicos que operam em elevados potenciais, especialmente em partículas micrométricas de  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ , onde é mais provável que ocorra a reconstrução estrutural da superfície devido ao processo de dissolução do metal de transição (LEANZA et al., 2019). Interessantemente, a dopagem catiônica parece favorecer nesse contexto, uma vez a composição da superfície da partícula parece seguir a mesma do seu interior para os espinélios nanométricos dopados com Al, Co e Ni.

#### **4.2.4 Dissolução do Mn e Resistência à Transferência de Carga dos Espinélios Após Longa Ciclagem**

Para investigar o grau de dissolução de Mn nos espinélios  $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$  nanométricos não dopado e dopados com Al, Co e Ni, separadamente, enriquecidos com Li, ICP-OES foi usado para quantificar o Mn dissolvido no eletrólito e depositado no eletrodo negativo de Li metálico após 200 ciclos (TABELA 4.9). A concentração de Mn obtida para o espinélio não dopado nanométrico é de  $1,21 \text{ mg L}^{-1}$  enquanto para o Al-dopado, Co-dopado e Ni-dopado as quantidades de Mn dissolvidos são menores, sendo  $0,616$ ,  $0,651$  e  $0,804 \text{ mg L}^{-1}$ , respectivamente. Portanto, pode-se inferir que a dopagem catiônica do espinélio ajuda a mitigar a dissolução de Mn do espinélio nanométrico mesmo após a dissolução da birnessita de potássio presente nos espinélios  $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$  nanométricos sintetizados. Isto é confirmado quando se correlaciona as concentrações de Mn dissolvido e as porcentagens da fase birnessita de potássio nos espinélios sintetizados, conforme mostrado na FIGURA 4.22; nota-se que o espinélio não dopado apresenta um dos menores percentuais da fase birnessita de potássio [ $9,16(5)\% \text{ } m/m$ ] e o maior valor de concentração de Mn dissolvido no eletrólito e depositado no eletrodo negativo de Li metálico após 200 ciclos.

TABELA 4.9 - Resultados de ICP-OES obtidos para diferentes materiais de eletrodo positivo para a quantificação de Mn dissolvido no eletrólito e depositado no eletrodo negativo de Li metálico após 200 ciclos.

Eletrodo positivo	Concentração de Mn / mg L <sup>-1</sup>
Não dopado	1,21
Al-dopado	0,616
Co- dopado	0,651
Ni- dopado	0,804
Micrométrico	0,463

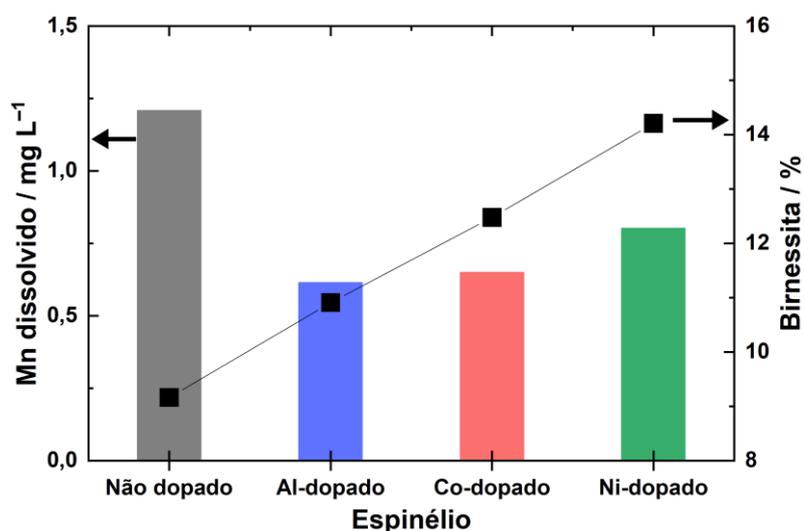


FIGURA 4.22 - Correlação entre a porcentagem de birnessita de potássio nos materiais sintetizados via rota hidrotérmica aquecida por micro-ondas e a concentração de Mn dissolvido no eletrólito e depositado no eletrodo negativo de Li metálico após 200 ciclos de carregamento e descarregamento a uma taxa de C/10.

Para estudar ainda mais o comportamento eletroquímico dos espinélios, medidas de EIS foram realizadas em eletrodos preparados a partir dos espinélios  $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$  nanométricos sintetizados não dopado e dopados e do espinélio  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  micrométrico. As medidas foram realizadas em OCP antes e após 350 ciclos a uma taxa de C/10 no estado descarregado (FIGURA 4.23). Em geral, todos os espectros consistem em um único ou dois semicírculos achatados nas regiões de alta a média frequências e uma linha quase reta na região de baixa frequência em boa concordância com o que é discutido por Wood e colaboradores em seu artigo recente

de revisão sobre o uso da impedância eletroquímica e suas características espectroscópicas quando aplicada para o estudo de baterias (IURILLI et al., 2021).

A partir da extrapolação dos dados ao eixo de impedância real na região de domínio de altas frequências, obtém-se os valores de resistência do eletrólito. Baixos valores dessa grandeza física foram observados tanto antes quanto após a ciclagem devido à geometria da célula empregada nas medidas de EIS. De acordo com o trabalho do grupo de pesquisa de Wood, a região de domínio de frequência médias está relacionada com os processos de transferência de carga, tanto do eletrólito para a superfície do eletrodo quanto da superfície do eletrodo para interior do material do eletrodo. Os processos de transferência de carga (ou resistência à transferência de carga, *conse*) fornece informações sobre a cinética do transporte de íons no material. Já a região de domínio de frequências baixas representa os processos de difusão dos íons  $\text{Li}^+$  nos eletrodos (IURILLI et al., 2021).

Como visualizado na FIGURA 4.23a, os espectros obtidos para os eletrodos de espinélio apresentam um semicírculo achatado antes da ciclagem. Os eletrodos preparados a partir dos espinélios  $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$  nanométricos apresentam semicírculos menores do que aquele preparado a partir do espinélio  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  micrométrico.

Após 350 ciclos e no estado de descarregado, o eletrodo preparado a partir do espinélio micrométrico apresenta claramente dois semicírculos achatados sendo o primeiro mais definido e com seu centro em torno de  $100 \Omega$  e o segundo com o centro em torno de  $300 \Omega$  (FIGURA 4.23b). Comparando os espectros obtidos, o primeiro semicírculo achatado observado para o espinélio micrométrico é mais de duas vezes maior do que aqueles verificados para os espinélios  $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$  nanométricos. A partir destes resultados, pode-se inferir que o valor de  $R_{CT}$  é maior para o espinélio  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  micrométrico do que para os espinélios  $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$  nanométricos enriquecidos com Li não dopado e dopados com Al, Co e Ni, separadamente, sintetizados via rota hidrotérmica aquecida por micro-ondas. É importante notar que, embora os espectros de impedância tenham sido adquiridos em distintos valores de OCP (TABELA 4.10), eles ainda podem ser comparados, pois todos os valores de OCP estão na faixa de 3,0 a 3,8 V, na qual não há processos redox significativos, como mostrado nas regiões ampliadas das voltametrias cíclicas e dos perfis de carregamento e descarregamento da FIGURA 4.14.

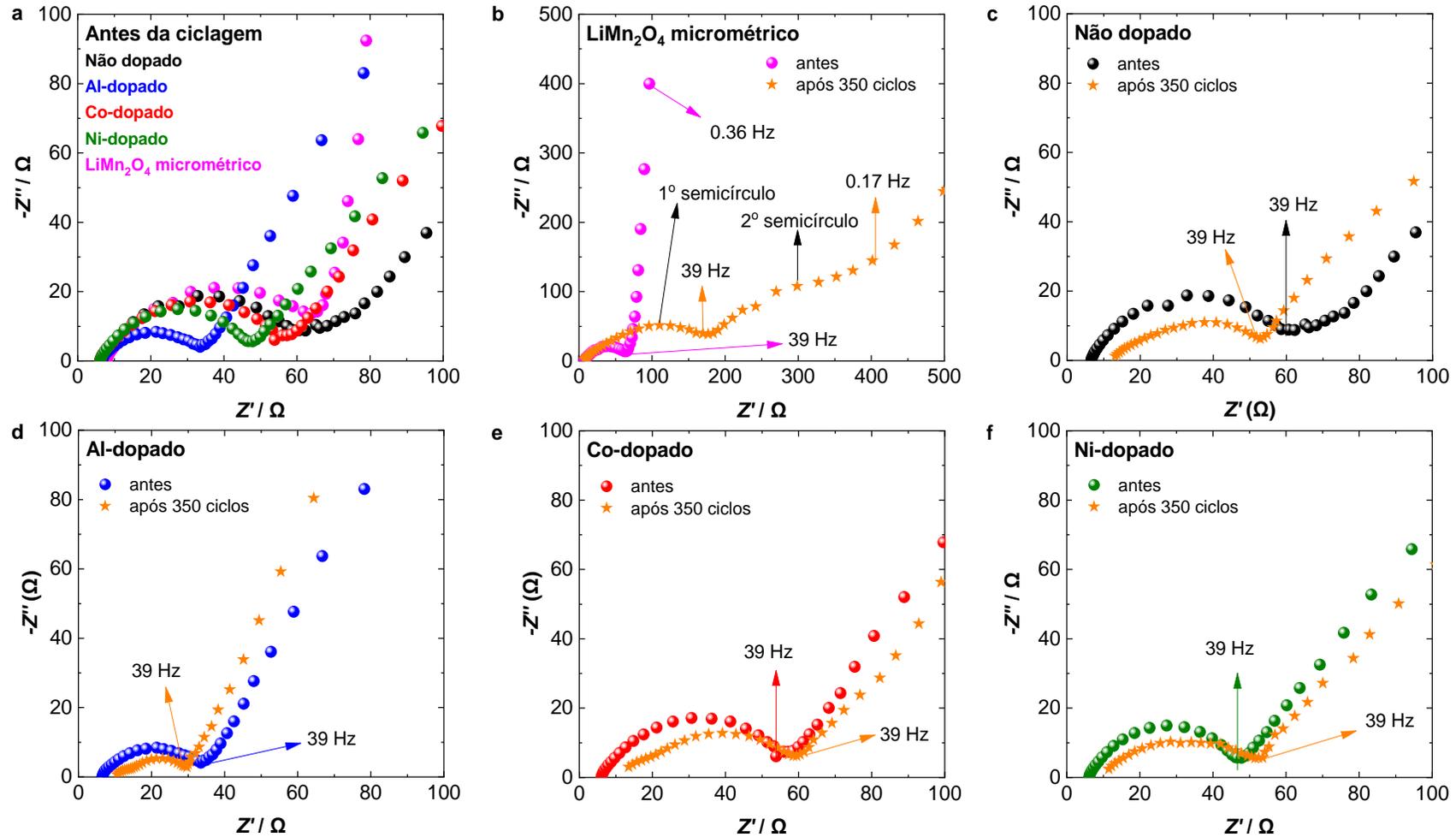


FIGURA 4.23 - Espectros de impedância adquiridos no OCP antes (esfera) e após 350 ciclos (estrela) entre 3,3 V e 4,3 V a uma taxa de C/10 na faixa de frequência de 300 kHz a 5 mHz com uma amplitude senoidal de 10 mV (rms) para eletrodos preparados a partir dos espinélios  $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$  nanométricos não dopado e dopados e do espinélio  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  micrométrico (indicado na figura) .

TABELA 4.10 - Resumo dos valores médios de OCP para eletrodos preparados a partir dos diferentes espinélios antes da ciclagem e após 350 ciclos (depois do descarregamento até potencial de corte de 3,3 V).

<b>Eletrodo positivo</b>	<b>OCP antes da ciclagem / V *</b>	<b>OCP após 350 ciclos / V **</b>
<b>Não dopado</b>	3,50 ± 0,02	3,56
<b>Al-dopado</b>	3,48 ± 0,02	3,64
<b>Co- dopado</b>	3,52 ± 0,02	3,58
<b>Ni- dopado</b>	3,53 ± 0,02	3,66
<b>Micrométrico</b>	3,02 ± 0,03	3,82

\* calculado a partir de valores medidos em oito a dez células

\*\* medido em uma única célula

Levando em conta a estimativa dos valores de  $R_{CT}$ , os resultados da impedância corroboram com aqueles obtidos a partir dos testes de ciclagem prolongada (FIGURA 4.15a). Os espinélios nanométricos  $Li_{1+x}Mn_{2-x}O_4$  sintetizados pela rota hidrotérmica aquecida por micro-ondas apresentam melhor manutenção dos valores de capacidade específica do que o espinélio  $LiMn_2O_4$  micrométrico em longas ciclagens. A nanocristalinidade e a dopagem catiônica desempenham um papel importante na melhoria da resistência à transferência de carga.

#### 4.2.5 Conclusões Parciais

- (i) A nanocristalinidade e a dopagem catiônica mostraram desempenhar um papel importante na melhoria do desempenho eletroquímico de espinélios em termos de manutenção dos valores de capacidade específica, eficiência coulômbica e resistência à transferência de carga;
- (ii) Medidas de SAXS e MEV confirmaram o tamanho médio das partículas dos espinélios não dopado e dopados com Al, Co e Ni, separadamente, entre 60 e 100 nm;
- (iii) As imagens de MEV revelaram que a morfologia das partículas dos espinélios sintetizados permaneceu a mesma mesmo com a introdução de cátions dopantes nas suas sínteses;
- (iv) Os resultados de ICP confirmaram dopagem de aproximadamente 1% para os espinélios dopados com Co e Ni e 2% para o espinélio dopado com Al, além de revelarem excesso de Li em todos os espinélios sintetizados;
- (v) Medidas DRX utilizando radiação síncrotron validaram a formação da fase espinélio de fase cúbica altamente cristalina e não detectaram a presença de outras fases associadas aos dopantes Al, Co ou Ni e nem seu impacto na cristalização dos espinélios, mas revelaram uma quantidade significativa da fase birnessita de potássio  $K_{0.5}Mn_2O_{4.3} \cdot 0.5H_2O$ ;
- (vi) O refinamento Rietveld dos padrões de DRX revelaram que foram sintetizados espinélios não estequiométricos ricos em Li e deficientes em Mn, sendo o Mn substituído pelo Li na estrutura dos espinélios;
- (vii) Os eletrodos preparados a partir dos espinélios nanométricos  $Li_{1+x}Mn_{2-x}O_4$  sintetizados apresentaram redução significativamente da resistência à transferência de carga, maior eficiência coulômbica de 94%

no primeiro ciclo e retenção de capacidade específica entre 85 e 90% após 380 ciclos com excelente eficiência coulômbica de ~99% e sem comprometer a capacidade específica liberada em uma alta taxa de 5C;

- (viii) A análise de XAS nas bordas K e L do Co e Ni revelaram que os cátions dopantes destes elementos dopantes substituem o Mn na estrutura do espinélio  $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$  e não participam dos processos de oxirredução durante ciclagem seja no interior ou na superfície das nanopartículas;
- (ix) As medidas de ICP realizadas após 200 ciclos indicaram que a dopagem catiônica dos espinélios nanométricos ajuda a mitigar a dissolução de Mn para o eletrólito;
- (x) O espinélio dopado com Al se mostrou promissor para aplicação em baterias de íons lítio devido ao seu excelente desempenho eletroquímico, atingindo um valor de capacidade específica inicial de 99  $\text{mA h g}^{-1}$ , retenção de carga de 86% e eficiência coulômbica de 99% após 380 ciclos a taxa de C/10.

### **4.3 Obtendo Maior Compreensão do Mecanismo de Armazenamento/Liberação de Carga do Espinélio Usando Medidas Operando**

Nas últimas décadas, grande progresso foi feito no desenvolvimento de baterias recarregáveis à base de lítio como, por exemplo, o desenvolvimento de novos materiais de eletrodo, bem como novos mecanismos de armazenamento de energia. Em particular, o *design* de materiais nanométricos surgiu como uma solução promissora para resolver alguns problemas fundamentais em materiais de eletrodo para baterias. Aliado a isso, o aperfeiçoamento de medidas *operando* também ajudou de maneira significativa no desenvolvimento das baterias. Neste capítulo, será discutido as diferenças no mecanismo de armazenamento/liberação de carga entre eletrodos preparados a partir do espinélio  $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$  nanométrico não dopado sintetizado via rota hidrotérmica aquecida por micro-ondas e o espinélio  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  micrométrico, utilizando caracterização por XAS e DRX *operando*. Importante ressaltar que o tamanho médio de partículas do espinélio nanométrico é de  $61,2 \pm 0,6$  nm enquanto que o do espinélio micrométrico é de  $\sim 600$   $\mu\text{m}$  (FIGURA 4.13).

#### **4.3.1 Investigação do Mecanismo de Armazenamento/Liberação de Carga por Medidas de XAS Operando**

Para entender como o estado de oxidação médio e o ambiente químico do Mn nos espinélios se relacionam com as diferenças dependentes do tamanho das partículas do material de eletrodo durante ciclagens, medidas de XAS *operando* em alta resolução foram realizadas em eletrodos preparados a partir do espinélio  $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$  nanométrico não dopado, sintetizado via rota hidrotérmica aquecida por micro-ondas, e do espinélio  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  micrométrico para o primeiro ciclo e o segundo carregamento entre 3,3 e 4,3 V a uma taxa de C/10, conforme mostrado na FIGURA 4.24. Devido ao grande volume de dados (18144 e 13104 espectros coletados para eletrodos de espinélios micro e nanométrico, respectivamente), a Resolução de Curva Multivariada (*Multivariate Curve Resolution*, MCR) foi usada nos conjuntos de dados para obter as assinaturas espectroscópicas das espécies de Mn, aqui nomeadas de componentes espectrais representativas do sistema investigado. Os componentes

espectrais refletem o estado de oxidação do Mn, que, por sua vez, está relacionado com o teor de Li intercalado na estrutura do espinélio. Foram encontrados os componentes espectrais para as espécies  $\text{Li}_{-0}\text{Mn}_2\text{O}_4$ ,  $\text{Li}_{0.5}\text{Mn}_2\text{O}_4$  e  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ .

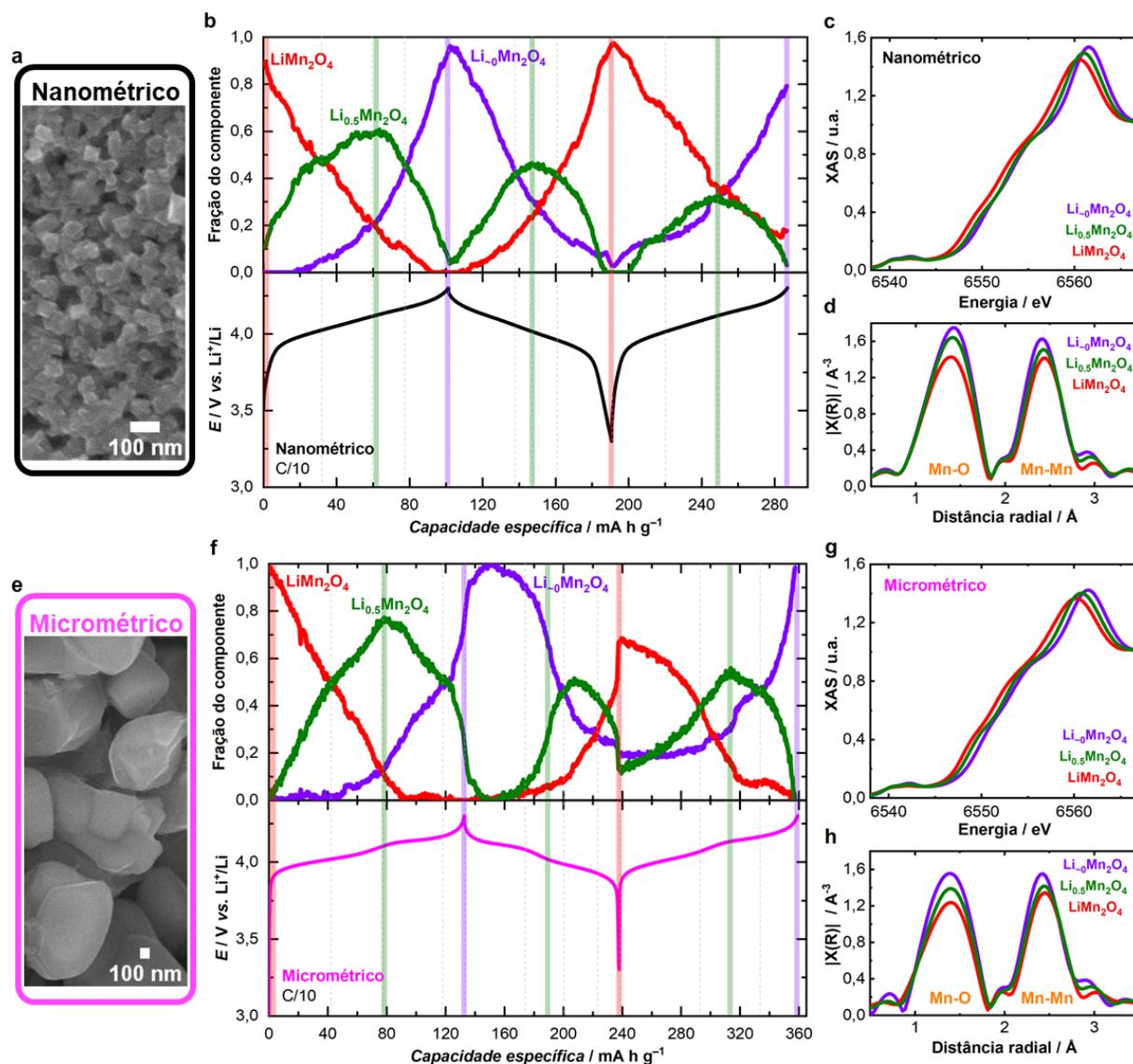


FIGURA 4.24 - Medidas de XAS *operando* a fim de rastrear a evolução do estado de oxidação do Mn e sua geometria local relacionada às diferenças dependentes do tamanho das partículas durante o 1<sup>o</sup> ciclo e o 2<sup>o</sup> carregamento de eletrodos preparados a partir de espinélios micro e nanométrico. **(a,e)** Micrografias de MEV obtidas para os espinélios nanométrico não dopado e micrométrico. **(b,f)** Evolução da fração dos componentes espectrais  $\text{Li}_{-0}\text{Mn}_2\text{O}_4$ ,  $\text{Li}_{0.5}\text{Mn}_2\text{O}_4$  e  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  (painéis superiores) durante ciclagens (painéis inferiores). As linhas verticais coloridas indicam inflexões/espécies majoritárias de Mn ou inversões da polaridade do eletrodo. **(c,g)** Componentes espectrais obtidos por MCR e **(d,h)** suas respectivas transformadas de Fourier.

Para o eletrodo de espinélio nanométrico, cujos resultados estão apresentados na FIGURA 4.24a-d, a fração da espécie mais litiada ( $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ , curva vermelha) diminui, enquanto a fração da espécie  $\text{Li}_{0.5}\text{Mn}_2\text{O}_4$  aumenta (curva verde) no início do primeiro carregamento. Em um potencial de  $\sim 4,1$  V, a fração da espécie  $\text{Li}_{0.5}\text{Mn}_2\text{O}_4$  atinge um máximo antes de diminuir. Ao mesmo tempo, a fração da espécie mais deslitiada aumenta ( $\text{Li}_{-0}\text{Mn}_2\text{O}_4$ , linha roxa), atingindo um máximo no potencial de corte de 4,3 V ao final do primeiro carregamento. Para o eletrodo de espinélio nanométrico, os componentes espectrais extraídos e os seus perfis de fração correlacionam bem com os dados eletroquímicos. Uma observação semelhante pode ser vista para o eletrodo de espinélio micrométrico (FIGURA 4.24f). Observa-se para esse eletrodo que a fração da espécie mais deslitiada ( $\text{Li}_{-0}\text{Mn}_2\text{O}_4$ ) atinge um máximo após o primeiro carregamento em 4,3 V (início do primeiro descarregamento) e então começa a diminuir.

No descarregamento, o estado de oxidação do Mn é reduzido de 4+ para 3+ e, concomitantemente, os íons  $\text{Li}^+$  são intercalados na estrutura. Assim, no início do primeiro descarregamento (FIGURA 4.24a), a fração da espécie  $\text{Li}_{-0}\text{Mn}_2\text{O}_4$  diminui enquanto aquela da espécie  $\text{Li}_{0.5}\text{Mn}_2\text{O}_4$  aumenta atingindo um máximo no potencial de  $\sim 4,1$  V. Na sequência, a fração da espécie mais litiada ( $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ ) começa a crescer e apresenta um máximo em 3,3 V ao final do primeiro descarregamento. Comparando as frações dos componentes espectrais antes e após o primeiro ciclo (em 3,3 V), o eletrodo de espinélio nanométrico apresenta, após o descarregamento, um estado de oxidação para o Mn mais reduzido do que aquele antes da ciclagem. Essa observação sugere que no espinélio nanométrico, a intercalação de íons  $\text{Li}^+$  (que está atrelada com a redução do Mn) é mais fácil do que a sua extração da estrutura (atrelado com a oxidação do Mn). Em contrapartida, o eletrodo de espinélio micrométrico (FIGURA 4.24f) apresenta um estado de oxidação para o Mn mais reduzido antes da ciclagem do que após o primeiro ciclo, apresentando 20% e 12% de  $\text{Li}_{-0}\text{Mn}_2\text{O}_4$  e  $\text{Li}_{0.5}\text{Mn}_2\text{O}_4$  no final do primeiro descarregamento em 3,3 V, respectivamente. Este resultado sugere que, ao contrário do espinélio nanométrico, a inserção de íons  $\text{Li}^+$  na estrutura do espinélio micrométrico apresenta um certo impedimento. Este comportamento também foi observado por Okubo e colaboradores (OKUBO et al., 2010) no estudo sobre o efeito do tamanho de partícula nas propriedades eletroquímicas do espinélio  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ . Os autores afirmam que partículas grandes (nomeadas *bulk* no trabalho) não conseguem ser totalmente litiadas à espinélio tetragonal  $\text{Li}_2\text{Mn}_2\text{O}_4$  devido a sua

pequena área superficial, já partículas menores do que 43 nm podem acomodar uma quantidade quase estequiométrica de íon  $\text{Li}^+$ .

No final do segundo carregamento em 4,3 V, nota-se que o eletrodo de espinélio nanométrico não retorna ao estado totalmente oxidado como no primeiro carregamento, apresentando uma parte remanescente de componentes de Mn mais reduzidos (18% de  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  e 3% de  $\text{Li}_{0,5}\text{Mn}_2\text{O}_4$ ). Por outro lado, o eletrodo de espinélio micrométrico apresenta predominantemente o componente de Mn mais oxidado ( $\text{Li}_{-0}\text{Mn}_2\text{O}_4$ ) ao final do segundo carregamento em 4,3 V. Esse interessante resultado corrobora com o que foi acima assinalado ao final do primeiro ciclo, de que a extração de íons  $\text{Li}^+$  no espinélio nanométrico apresenta um certo impedimento, enquanto no micrométrico, esse impedimento é insignificante ou inexistente.

Estas observações indicam que a mobilidade dos íons  $\text{Li}^+$  é diferente em espinélios de tamanho nano e micrométrico. O que se observa é que parece ser mais difícil extrair do que inserir os íons  $\text{Li}^+$  no espinélio nanométrico, enquanto para o espinélio micrométrico é mais difícil inserir do que íons  $\text{Li}^+$ . Esse resultado corrobora com as diferenças notáveis de eficiência coulômbica obtidas para esses eletrodos durante o primeiro ciclo. Enquanto o eletrodo de espinélio nanométrico apresentou uma eficiência coulômbica de 90%, o eletrodo de espinélio micrométrico teve uma eficiência coulômbica de apenas 70%.

Interessantemente, esse comportamento também foi observado quando foi comparado, nas mesmas condições, os espectros coletados em modo *operando* para eletrodos preparados com o espinélio  $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$  nanométrico Al-dopado (tamanho médio de partícula de  $92,0 \pm 0,8$  nm) sintetizado via rota hidrotérmica aquecida por micro-ondas e com o espinélio  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  micrométrico para o primeiro ciclo e o segundo carregamento entre 3,3 e 4,3 V a uma taxa de C/10, conforme visualizado e discutido na FIGURA 8.9 do Apêndice.

A baixa eficiência coulômbica e, conseqüentemente, a perda de capacidade durante a ciclagem do espinélio micrométrico tem sido reportada como sendo resultado da dissolução lenta do manganês na interface eletrodo/solução devido à uma reação de desproporcionamento e da formação de fases irreversíveis durante ciclos de carregamento/descarregamento, causada pelo efeito Jahn-Teller. Como já discutido, neste efeito ocorre a mudança irreversível da fase cúbica para a tetragonal do espinélio  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  (DOU, 2015; NITTA et al., 2015).

O espinélio cúbico  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  possui uma simetria perfeitamente simétrica com octaedros de manganês  $[\text{MnO}_6]$  formados por seis distâncias equivalentes de Mn–O, que por sua vez estão ligados por seis átomos de manganês equidistantes em octaedros de compartilhamento de arestas vizinhas. A distorção de Jahn-Teller no material  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  ocorre no descarregamento quando mais  $\text{Mn}^{3+}$  é formado e se manifesta por um aumento das distâncias de ligação entre Mn–O na posição axial dos octaedros  $\text{MnO}_6$  (AMMUNDSEN et al., 1996). Essas distâncias mais longas de Mn–O resultam em uma mudança de simetria de cúbica para tetragonal proposta como sendo irreversível, explica, portanto, a queda dos valores de capacidade específica do espinélio durante ciclagens (LIU et al., 2019; LIU et al., 2016).

A partir do gráfico da transformada de Fourier (FIGURA 4.24d,h) gerado a partir dos componentes espectrais, a mudança de simetria de cúbica para tetragonal não é observada. Embora a intensidade dos picos das transformadas de Fourier diminuam para as espécies majoritárias em menores valores de potencial, indicando um aumento da desordem estrutural concomitante com a intercalação de íons  $\text{Li}^+$  no espinélio, uma mudança de simetria levaria à uma divisão nas distâncias Mn–O e Mn–Mn devido à distorção axial do  $[\text{MnO}_6]$  octaédrico. Aqui, a assinatura espectroscópica para a distorção Jahn-Teller não é claramente evidenciada para os eletrodos de espinélios submetidos ao primeiro ciclo na faixa de potencial de 3,3 a 4,3 V a uma taxa de C/10.

Para obter a assinatura espectroscópica da distorção de Jahn-Teller no material  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ , os eletrodos positivos preparados a partir dos espinélios nanométrico não dopado e micrométrico foram ciclados (um ciclo e meio em modo *operando*) em um amplo intervalo de potenciais de 2,0 a 4,3 V para reduzir a maior fração possível do Mn ao estado de oxidação 3+, uma vez que o  $\text{Mn}^{3+}$  é a espécie que apresenta o efeito Jahn-Teller. O desempenho eletroquímico dos eletrodos de espinélio e suas respostas espectroscópicas da borda K do Mn são apresentados na FIGURA 4.25. Quando o eletrodo de espinélio  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  é descarregado até 2,0 V, um segundo íon  $\text{Li}^+$  intercala na estrutura, indicado pelo patamar de potencial em ~2,9 V no perfil galvanostático.

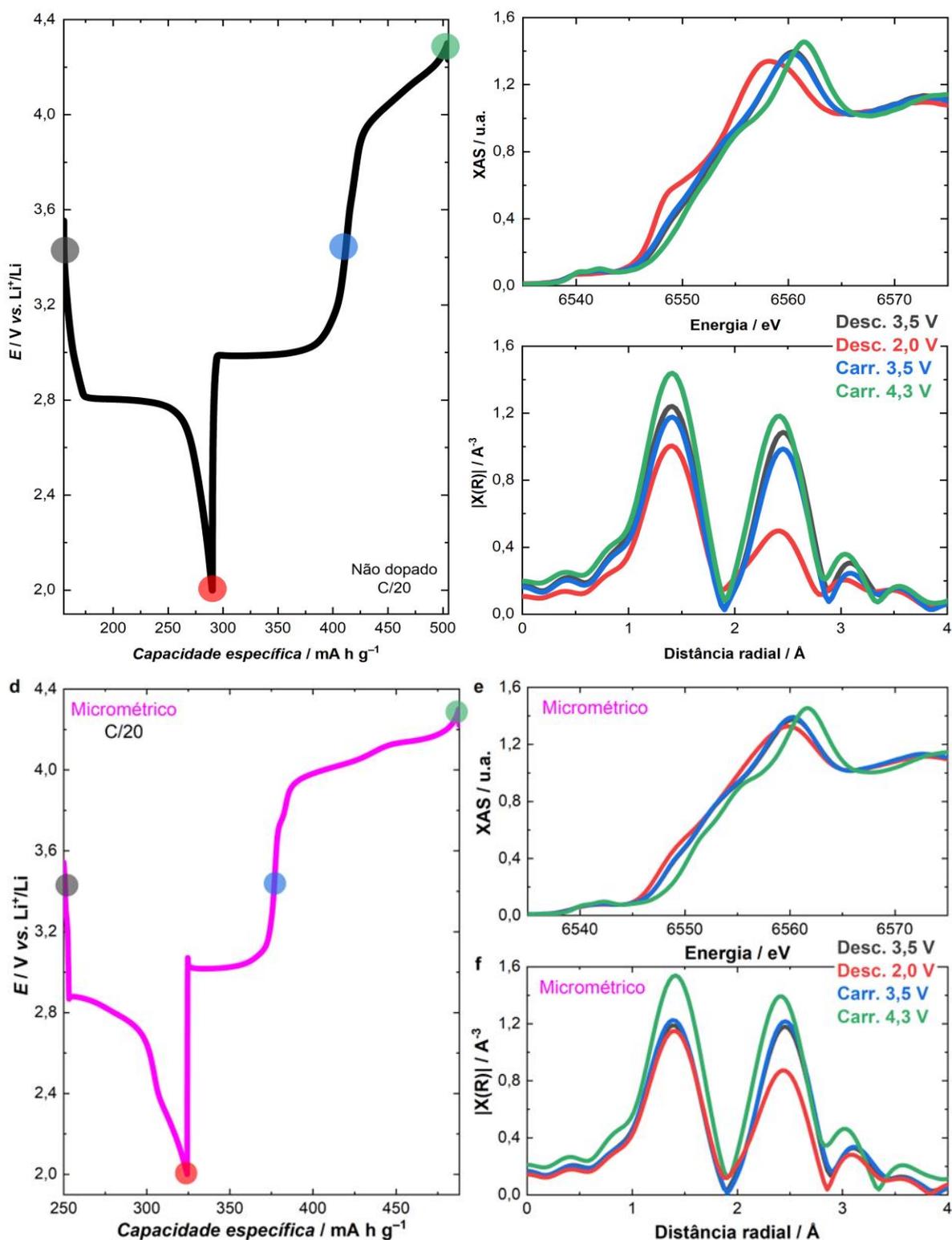


FIGURA 4.25 - Medidas de XAS *operando* a fim de obter a assinatura espectroscópica do efeito Jahn-Teller para eletrodos preparados a partir dos espinélios nanométrico não dopado e micrométrico durante o **(a,d)** 1º descarregamento até 2,0 V e 2º carregamento até 4,3 V. **(b,e)** Espectros e suas respectivas **(c,f)** transformadas de Fourier obtidos. Os círculos cheios e coloridos em (a) e (d) indicam a posição no perfil galvanostático onde foram extraídos os espectros do conjunto de dados.

Para o eletrodo de espinélio nanométrico não dopado, o espectro da borda K do Mn coletado em 2,0 V é claramente representativo de uma redução efetiva e significativa do Mn à 3+; nota-se que a posição da borda muda para valores de energia menores com o surgimento de um ombro bem pronunciado (FIGURA 4.25b). Além disso, na respectiva transformada de Fourier é visualizado, na região após o primeiro pico, um leve aumento na intensidade em direção à distância radial mais alta correlacionada com a distorção axial do octaedro [MnO<sub>6</sub>]. É ainda mais notável a redução significativa da intensidade do segundo pico e seu alargamento pronunciado referente às distâncias Mn–Mn (FIGURA 4.25c). Essas características espectroscópicas marcam a mudança de simetria cúbica para tetragonal, uma clara evidência da distorção de Jahn-Teller para no eletrodo de espinélio Li<sub>1+x</sub>Mn<sub>2-x</sub>O<sub>4</sub> nanométrico não dopado, sintetizado via rota hidrotérmica aquecida por micro-ondas. Interessantemente, para efeito de comparação, o espinélio nanométrico dopado com Al, também apresentou, nas mesmas condições, de forma mais evidente a assinatura espectroscópica do efeito Jahn-Teller como pode ser visualizado na FIGURA 8.10 do Apêndice. Somado ao que foi observado para o espinélio nanométrico não dopado, para o eletrodo de espinélio Al-dopado ocorreu também uma divisão do segundo pico na transformada de Fourier representando o maior alongamento das distâncias Mn–Mn.

Para o espinélio micrométrico a assinatura espectroscópica do efeito Jahn-Teller não é tão evidente como nos materiais nanométricos não dopado e Al-dopado. Além disso, nota-se que o eletrodo de espinélio micrométrico apresenta estados de oxidação para o Mn menos reduzido em potencial de 2,0 V e mais oxidado em potencial de 4,3 V, respectivamente. Este resultado é o oposto do que foi observado para o eletrodo de espinélio nanométrico, corroborando com o que foi discutido anteriormente nos resultados de XAS *operando* no intervalo de potenciais de 3,3 V a 4,3 V. Parece ser mais difícil extrair do que inserir íons Li<sup>+</sup> no espinélio nanométrico, enquanto que para o espinélio micrométrico é mais difícil inserir do que extrair íons Li<sup>+</sup>; por isso, as discrepâncias observadas nesses materiais para o estado de oxidação do Mn.

A assinatura espectroscópica da distorção de Jahn-Teller do Mn<sup>3+</sup> no espinélio foi confirmada por medidas de DRX *operando* realizadas usando as mesmas condições das medidas de XAS *operando*. Para ambos os eletrodos de espinélios micro e nanométricos, os difratogramas coletados só apresentaram os picos

associados à fase tetragonal ( $\text{Li}_2\text{Mn}_2\text{O}_4$ , grupo espacial  $I41/amd$ ) para valores de potências menores do que 3,3 V. A seguir, as medidas de DRX *operando* serão discutidas com mais detalhes.

### **4.3.2 Investigação do Mecanismo de Armazenamento/Liberação de Carga por Medidas de DRX *Operando***

Medidas de DRX *operando* foram realizadas para monitorar diretamente a evolução estrutural dos espinélios nano e micrométrico no eletrodo positivo durante um ciclo e meio de carregamento até 4,3 V e descarregamento profundo até 2,0 V a taxa lenta de C/20. Os resultados obtidos para ambos os eletrodos são apresentados na FIGURA 4.26 como gráfico de contorno e correlacionam bem com os resultados eletroquímicos, mas apresentam também discrepâncias quanto à evolução estrutural dos materiais. Para o eletrodo de espinélio micrométrico foi observado que parte do material ativo está eletronicamente inativo (~22%), resultado de alguns problemas durante a preparação desses eletrodos de trabalho. Assim, as intensidades de pico apresentadas na FIGURA 4.26b foram corrigidas subtraindo o padrão de difração coletado antes da ciclagem em OCP (utilizado como referência) dos subsequentes padrões de difração coletados durante a ciclagem. O gráfico de contorno com os padrões de difração antes de corrigir as intensidades é apresentado na FIGURA 8.11 do Apêndice.

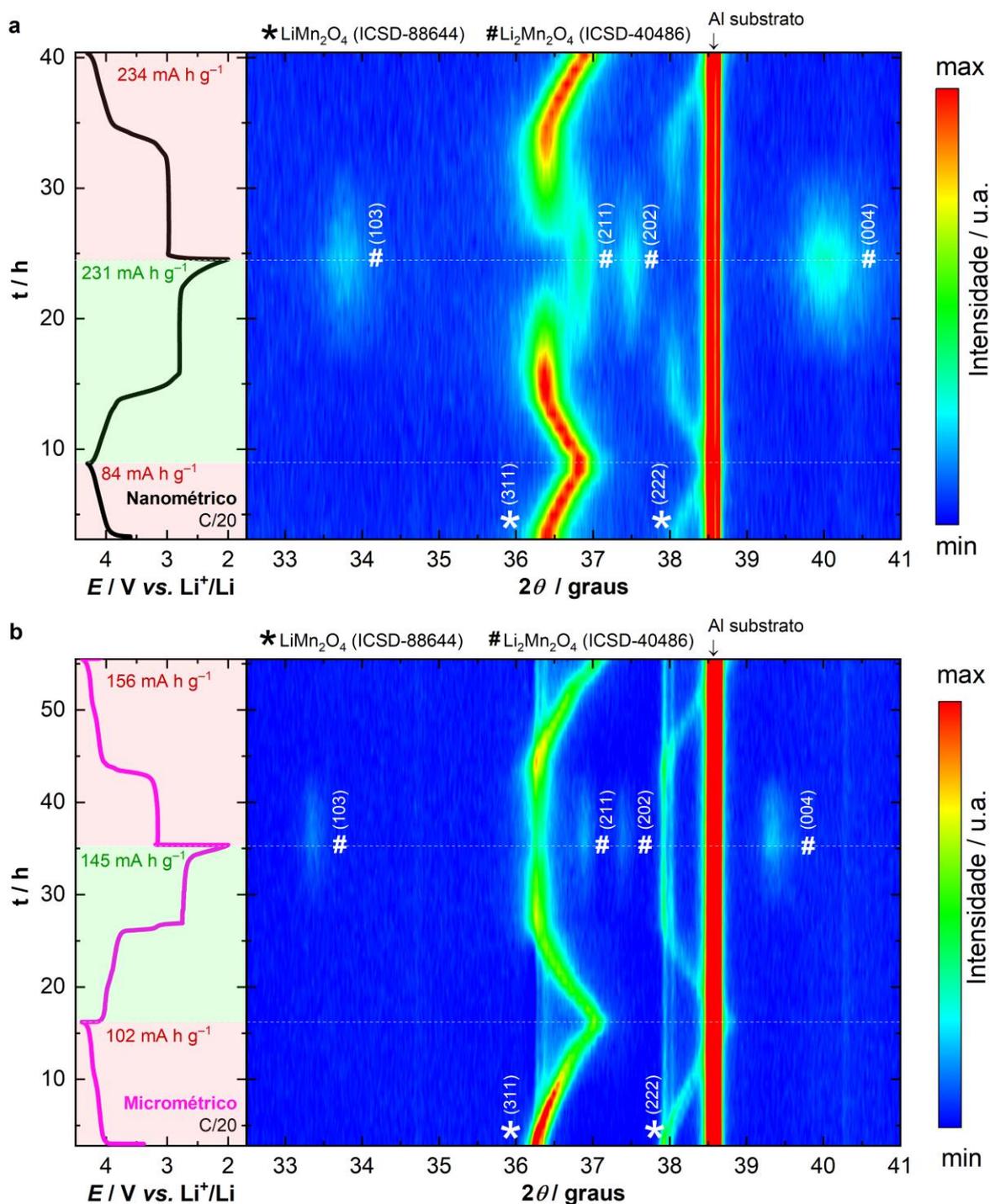


FIGURA 4.26 - Medidas de DRX *operando* a fim de monitorar a evolução das estruturas dos eletrodos de espinélio nano e micrométrico e o surgimento de novas fases durante o 1º ciclo e o 2º carregamento. Gráficos de contorno (painéis a direita) com os difratogramas obtidos por DRX *operando* e perfil de carregamento e descarregamento correspondentes (painéis a esquerda) para o eletrodo de espinélio **(a)** Li<sub>1+x</sub>Mn<sub>2-x</sub>O<sub>4</sub> nanométrico não dopado e **(b)** LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> micrométrico (após a correção da intensidade dos padrões de difração; o gráfico antes da correção pode ser visualizado na FIGURA 8.11 do Apêndice).

Para ambos os eletrodos, na primeira etapa antes da ciclagem, foram observados picos relacionados apenas com o  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  do tipo espinélio com estrutura cúbica (grupo espacial  $Fd3m$ , ICSD-88644). Com o aumento do potencial durante o primeiro carregamento, os íons  $\text{Li}^+$  são extraídos da estrutura e, conseqüentemente, o parâmetro de rede diminui, o que gera um deslocamento dos picos de difração para maiores valores do ângulo  $2\theta$ . Com a intercalação do primeiro íon  $\text{Li}^+$  de volta na estrutura durante o descarregamento, a rede se expande e os picos retornam às posições iniciais em ângulos de difração  $2\theta$  menores.

Para ambos os casos, até os eletrodos atingirem 3,3 V no descarregamento (que foi o potencial de corte utilizado nas primeiras medidas de XAS *operando* apresentado na FIGURA 4.24) não foram detectados picos relacionados à fase de espinélio tetragonal ( $\text{Li}_2\text{Mn}_2\text{O}_4$ , grupo espacial  $I41/amd$ ) associada à distorção Jahn-Teller. Curiosamente, os picos relacionados à fase tetragonal aparecem apenas após a intercalação do segundo íon  $\text{Li}^+$  na estrutura, representado pelo patamar de potencial abaixo de 3,0 V na curva de descarregamento. Após completar cerca de 50% deste patamar, é possível distinguir a coexistência das duas fases de espinélio, a cúbica e a tetragonal em ambas as amostras.

Para o eletrodo de espinélio nanométrico, desde o final do patamar em 2,75 V no descarregamento até o início do patamar em 2,97 V no segundo carregamento, foram detectados exclusivamente picos relacionados à fase tetragonal (FIGURA 4.27). Para o eletrodo de espinélio micrométrico foi observado comportamento semelhante (FIGURA 8.12 do Apêndice). Essa observação é um resultado importante, pois confirma que as características espectroscópicas observadas nas medidas de XAS *operando* realizadas em um amplo intervalo de potenciais (FIGURA 4.25) é a assinatura da distorção de Jahn-Teller do  $\text{Mn}^{3+}$  no material  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  do tipo espinélio.

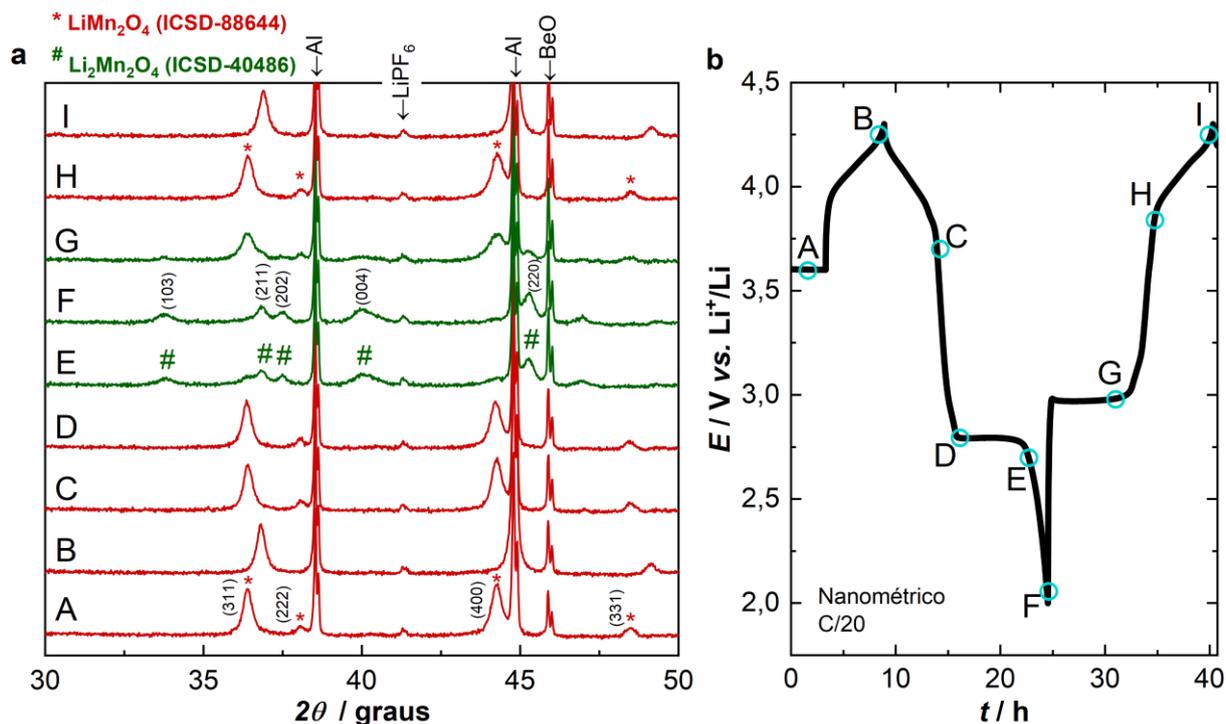


FIGURA 4.27 - Padrões de DRX *operando* (a) coletados em diferentes estados da ciclagem (b) para o eletrodo de espinélio  $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_2\text{-xO}_4$  não dopado enriquecido com Li nanométrico.

Para o espinélio nanométrico, durante a extração do segundo íon  $\text{Li}^+$  da estrutura, representado pelo patamar em 2,97 V no segundo carregamento, ocorre simultaneamente o enfraquecimento da intensidade dos picos da fase tetragonal e o aparecimento dos picos da fase cúbica do espinélio. Interessantemente, uma vez concluída a extração do segundo íon  $\text{Li}^+$  da estrutura, representada pelo final do patamar em 2,97 V, não foram detectados picos associados à fase do espinélio tetragonal. Ademais, ao final do segundo carregamento em 4,3 V foram observados apenas os picos correspondentes à fase cúbica. Essa observação indica que grande parte do espinélio de fase tetragonal formado durante o descarregamento até 2,0 V, retornou para a fase cúbica inicial durante o carregamento posterior, o que sugere que a mudança de fase tetragonal para cúbica não é completamente irreversível em certa extensão para o material nanométrico. Até onde se sabe, isso não está reportado na literatura.

### 4.3.3 Desempenho Eletroquímico dos Eletrodos de Espinélios Nano e Micrométrico em Um Amplo Intervalo de Potenciais

Com o objetivo de avaliar a influência do tamanho de partículas nas propriedades eletroquímicas dos eletrodos preparados a partir do espinélio  $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$  enriquecido com Li nanométrico não dopado, estes foram submetidos a testes galvanostáticos de longa duração em um amplo intervalo de potenciais de 2,0 a 4,3 V. Para efeito de comparação, também foram preparados e testados eletrodos com o espinélio  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  micrométrico.

Como mostra a FIGURA 4.28, os eletrodos preparados a partir de amostras de espinélio nano e micrométrico mostraram diferenças notáveis nos seus desempenhos durante ciclagens em uma ampla faixa de potenciais de 2,0 a 4,3 V. Para o primeiro descarregamento em taxa lenta de C/20, ambos os eletrodos preparados a partir de amostras de espinélio de tamanho micro e nano exibiram desempenho eletroquímico semelhante: capacidade específica em torno de  $200 \text{ mA h g}^{-1}$  e eficiência coulômbica de  $\sim 99,5\%$ . No segundo descarregamento, a capacidade específica alcançada pelo eletrodo preparado a partir do espinélio micrométrico diminuiu significativamente para  $160 \text{ mA h g}^{-1}$ , enquanto que o preparado a partir de espinélio nanométrico, a queda foi menor, alcançando  $192 \text{ mA h g}^{-1}$ .

À medida que o número de ciclos aumenta, os valores de capacidade específica continuaram diminuindo rapidamente, principalmente nos primeiros 10 ciclos. Após o 55º ciclo, o eletrodo preparado a partir de espinélio micrométrico apresentou uma retenção capacidade de 31,5%, liberando uma capacidade específica de  $63 \text{ mA h g}^{-1}$  e diminuindo continuamente. Para o eletrodo preparado a partir do espinélio nanométrico, o decaimento foi menos pronunciado atingindo, após completar o 55º ciclo, valores superiores de retenção capacidade e capacidade específica de 53,5% e  $108 \text{ mA h g}^{-1}$ , respectivamente.

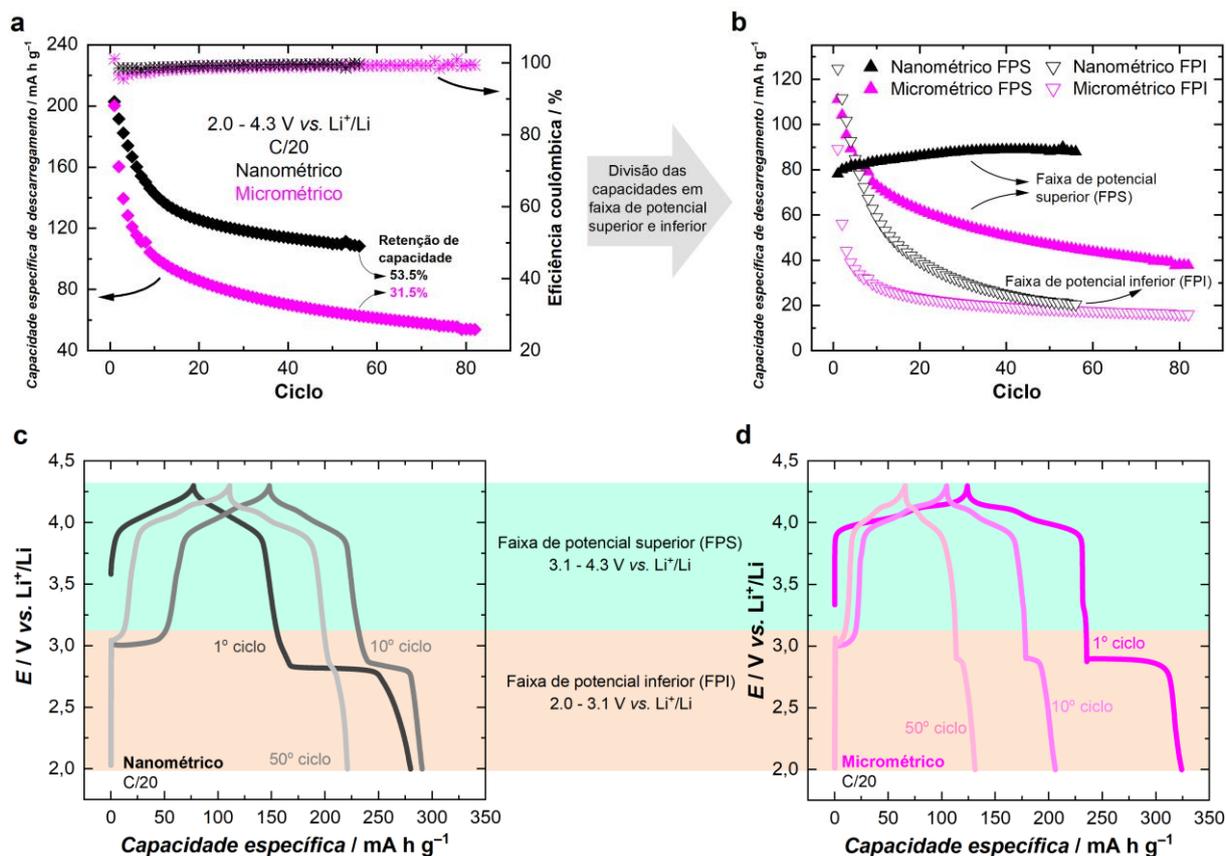


FIGURA 4.28 - Desempenho eletroquímico em meia célula e em solução de LiPF<sub>6</sub> 1 mol L<sup>-1</sup> em EC e DMC 1:1 (V/V) obtido na faixa de potencial de 2,0 a 4,3 V a uma taxa de C/20 para eletrodos preparados a partir de amostras de espinélio de tamanho nano e micrométrico. **(a)** Capacidades específicas de descarregamento a (esquerda) e eficiências coulômbicas (direita). **(b)** Capacidades específicas de descarregamento em faixa de potencial superior (FPS) e faixa de potencial inferior (FPI) após a divisão dos valores de capacidade obtidos na ampla faixa de potencial de 2,0 a 4,3 V visualizados em “a”. Perfis galvanostáticos de carregamento e descarregamento do 1º, 5º e 50º ciclos obtidos para eletrodos preparados a partir do espinélio **(c)** Li<sub>1+x</sub>Mn<sub>2-x</sub>O<sub>4</sub> nanométrico não dopado e **(d)** LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> micrométrico.

Para entender melhor a influência do tamanho de partículas na (des)intercalação de íons Li<sup>+</sup> em diferentes faixas de potenciais, que está relacionada com a ocupação de Li<sup>+</sup> em diferentes sítios do espinélio, os valores de capacidade específica obtidos de 2,0 a 4,3 V foram divididos em duas faixas de potenciais (FIGURA 4.28c-d): (i) superior (FPS), na qual ocorre a ocupação de sítios menores tetraédricos e; (ii) inferior (FPI) com a ocupação de sítios maiores octaédricos. Como

pode ser visto na FIGURA 4.28b, a contribuição dos valores de capacidade específica na FPI decai mais rapidamente para o eletrodo de espinélio micrométrico em comparação com aquele nanométrico. Além disso, os valores de capacidade específica de ambos os eletrodos parecem estabilizar em um valor mínimo de  $\sim 20 \text{ mA h g}^{-1}$  com a diferença da rapidez com esse valor mínimo é atingido. O eletrodo de espinélio micrométrico atingiu esse valor mínimo ao completar o 20º ciclo, que é mais duas vezes mais rápido do que para o espinélio nanométrico (50º ciclo).

Por outro lado, o comportamento de ambos os eletrodos é oposto na FPS; enquanto o eletrodo preparado a partir de espinélio micrométrico apresentou um decaimento rápido, o de espinélio nanométrico aumentou lentamente os valores de capacidade específica ao longo da ciclagem. Os valores inicial e final de capacidade específica (após o 55º ciclo) liberados pelo eletrodo de espinélio nanométrico foram de  $78 \text{ mA h g}^{-1}$  e  $88 \text{ mA h g}^{-1}$ , respectivamente, o que representa um aumento de 12,8%.

Para entender o desempenho eletroquímico do eletrodo preparado a partir do espinélio nanométrico na ampla faixa de potencial, curvas galvanostáticas em diferentes ciclos (1º, 10º e 50º) foram analisadas e comparadas com aquelas obtidas para o eletrodo preparado a partir de espinélio micrométrico. As FIGURA 4.28c e d revelam que as curvas de carregamento/descarregamento para ambos os eletrodos preparados são bastante diferentes. O eletrodo de espinélio micrométrico apresenta dois patamares de potenciais bem definidos na FPS em ambas as curvas de carregamento e de descarregamento e, também, ao longo dos ciclos (FIGURA 4.28d). Por outro lado, o eletrodo espinélio nanométrico (FIGURA 4.28c) apresenta inclinações acentuadas ao invés de patamares de potenciais ao longo dos primeiros ciclos; somente por volta do 50º ciclo, os dois patamares de potenciais tornam-se bem definidos. Os patamares na FPS correspondem aos processos reversíveis de extração/intercalação de um  $\text{Li}^+$  por célula unitária nos sítios tetraédricos do espinélio.

Esses processos de extração/intercalação ocorrem em duas etapas devido às interações repulsivas entre os íons  $\text{Li}^+$  ocupando sítios tetraédricos vizinhos mais próximos (8a) na estrutura do espinélio  $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$  para  $x \geq 0,5$  (KANO et al., 1995). Assim, na FPS pode-se inferir que o espinélio  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  possui dois valores distintos de energia para ocupação de seus sítios tetraédricos pelos íons  $\text{Li}^+$ . O fato de aparecerem inclinações ao invés de patamares de potenciais para o eletrodo de

espinélio nanométrico nos primeiros ciclos (FIGURA 4.28c) indica uma dispersão da energia de repulsão entre os sítios tetraédricos ocupados pelos íons  $\text{Li}^+$ . Isto sugere que as nanopartículas de espinélio apresentam, nos primeiros ciclos de carregamento/descarregamento, uma estrutura desordenada que parece se restaurar tornando-se mais ordenada à medida que o número de ciclos aumenta, principalmente com descarregamentos mais profundos até 2 V, onde a fase de espinélio tetragonal é formada. Com isso, são observados os dois patamares de potenciais bem definidos e, também, um aumento nos valores de capacidade específica na FPS (FIGURA 4.28b). Isso é confirmado pelo resultado *ex-situ* de XAS apresentado na FIGURA 4.29, na qual apresenta os espectros foram coletados após o 2º e 11º de carregamento em 4,3 V depois de terem sido ciclados em uma ampla faixa de potenciais de 2,0 a 4,3 V. O aumento das intensidades dos picos observados no gráfico de transformada de Fourier (FIGURA 4.29b) ocorrido do 2º para o 11º carregamento em 4,3 V para o eletrodo de espinélio nanométrico indica uma mudança para uma estrutura mais ordenada com a ciclagem em uma ampla faixa de potencial. O oposto foi observado para o eletrodo de espinélio micrométrico; do 2º para o 11º carregamento, um aumento significativo da desordem do sistema é observado no estado carregado.

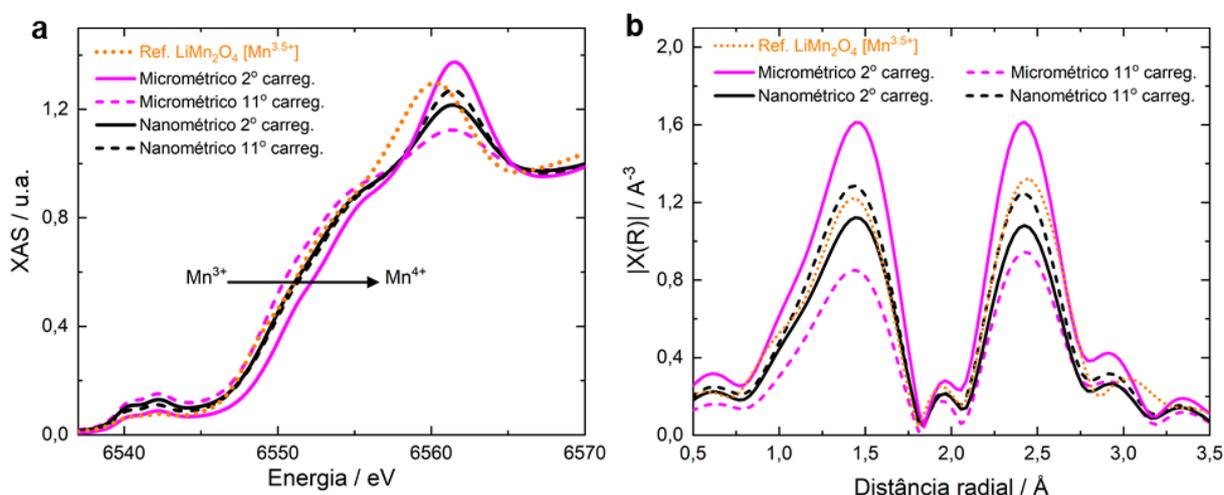


FIGURA 4.29 - Resultados de *ex-situ* XAS (a) espectros da borda K do Mn (XANES) e (b) transformada de Fourier de eletrodos preparados a partir de amostras de espinélios nanométrico e micrométrico em diferentes estados de ciclagem em 2,0 a 4,3 V a C/20: após na 2º e 11º descarregamento.

Na FPI, ambos os materiais perderam significativamente o patamar de potencial na região de 3 V, o que está associado ao efeito Jahn-Teller fortemente presente nesta faixa de potencial por conter mais  $Mn^{3+}$ . Neste efeito ocorre uma mudança de fase do espinélio cúbico para tetragonal quando os eletrodos são descarregados até 2 V. Esta mudança de fase é acompanhada por um aumento de 6,5% do volume da célula unitária do material (LIU et al., 2016), o que pode levar à formação de trincas (LIU et al., 2019) e, conseqüentemente, desconexão elétrica de partes do material ativo do eletrodo positivo com o coletor de corrente. Assim, menos material ativo participa dos processos de oxirredução com o aumento do número de ciclos, levando à uma queda dos valores de capacidade específica.

No entanto, os resultados obtidos em uma ampla faixa de potenciais indicam, de certa forma, que o espinélio nanométrico suportaria melhor as mudanças estruturais causadas pela transição de fase e o aumento do volume, uma vez que o desaparecimento do patamar de potencial na FPI é muito mais lento para o eletrodo de espinélio nanométrico do que para o micrométrico (FIGURA 4.28c,d). Porém, o que é mais interessante é que, ao mesmo tempo em que um descarregamento profundo até 2,0 V leva a uma queda significativa nos valores da capacidade específica total (FIGURA 4.28a), o eletrodo de espinélio nanométrico parece ter sua estrutura melhorada para ser ciclado na FPS, como confirmado pelos resultados *ex-situ* de XAS (FIGURA 4.29b), o que corrobora com os resultados de aumento dos valores de capacidade específica (FIGURA 4.28b) e da definição dos patamares de potencial (FIGURA 4.28c) nesta faixa de potencial. Assim, a questão aqui é se poderíamos utilizar o efeito Jahn-Teller a nosso favor para melhorar o desempenho eletroquímico do espinélio  $Li_{1+x}Mn_{2-x}O_4$  enriquecido com Li nanométrico não dopado. O tamanho das partículas poderia ser uma possível razão para tal comportamento. Partículas menores suportariam melhor as mudanças estruturais e tensões na rede do que partículas maiores (LIDDLE et al., 2010; OKUBO et al., 2010). Outra possível razão para o melhor desempenho do eletrodo de espinélio nanométrico pode estar relacionada à saturação de  $Li^+$  no material que quebra parcialmente a simetria da estrutura do espinélio e atua como pilar estrutural para suportar efetivamente as alterações dos parâmetros de rede, o que é benéfico para melhorar a estabilidade estrutural do material (XIAO et al., 2018; LIU et al., 2019).

#### 4.3.4 Conclusões Parciais

- (i) A partir de medidas de XAS *operando* realizadas no intervalo de potenciais de 3,3 a 4,3 V foi observado ser mais difícil extrair do que inserir íons  $\text{Li}^+$  no espinélio nanométrico não dopado, enquanto que para o espinélio micrométrico é mais difícil inserir do que extrair íons  $\text{Li}^+$ , o que corrobora com as diferenças notáveis de eficiência coulômbica alcançadas para esses eletrodos durante o primeiro ciclo de carregamento/descarregamento, sendo 90% e 70% para os espinélios nano e micrométrico, respectivamente;
- (ii) Medidas de DRX *operando* não detectaram os picos associados à fase de espinélio tetragonal distorcida nos eletrodos de espinélios ciclados no intervalo de potenciais de 3,3 a 4,3 V a uma taxa de C/10 e, portanto, a assinatura espectroscópica para a distorção Jahn-Teller não foi observada neste intervalo de potenciais por medidas de XAS *operando*;
- (iii) A assinatura espectroscópica da distorção de Jahn-Teller em torno do  $\text{Mn}^{3+}$  foi detectada pela primeira vez e confirmada por medidas de DRX *operando* para eletrodos de espinélio  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  submetidos a um descarregamento profundo até 2,0 V nas ciclagens;
- (iv) Os resultados obtidos por DRX e XAS *operando* sugerem que a mudança da fase tetragonal para cúbica não é completamente irreversível para o eletrodo de espinélio nanométrico;
- (v) Os eletrodos de espinélios nano e micrométrico apresentaram diferenças notáveis de desempenho durante ciclagens em uma ampla faixa de potencial de 2,0 a 4,3 V;
- (vi) Os eletrodos de espinélios nano e micrométrico mostraram tendência similar de queda de capacidade específica na faixa de potenciais inferior. Na faixa de potenciais superior apresentam comportamento oposto; enquanto os valores de capacidade específica diminuem para o eletrodo de espinélio micrométrico,

estes valores aumentam 12,8% para o eletrodo de espinélio nanométrico após o 55º ciclo de carregamento e descarregamento;

- (vii) Ao mesmo tempo em que um descarregamento profundo até 2,0 V leva à uma queda significativa nos valores da capacidade específica total, o eletrodo de espinélio nanométrico parece ter sua estrutura melhorada para ser ciclado na faixa de potenciais superior, como confirmado pelos resultados *ex-situ* de XAS.

#### 4.4 Proposição de Um Programa de Ciclagem para Desempenho Eletroquímico Superior do Espinélio $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ Nanométrico

Levando em consideração os resultados eletroquímicos descritos anteriormente para o eletrodo preparado a partir do espinélio nanométrico, um programa específico de ciclagem foi preparado e testado para melhorar o seu desempenho eletroquímico. Este programa inclui carregar e descarregar o eletrodo positivo em duas faixas de potenciais diferentes, conforme ilustrado na FIGURA 4.30a. A partir do OCP, o eletrodo é carregado até 4,3 V e descarregado até 2,0 V ambos a uma taxa de C/20; então, este ciclo de carregamento e descarregamento é repetido mais uma vez. Depois, o eletrodo é carregado e descarregado entre 3,3 e 4,3 V a uma taxa de C/5 por 30 ciclos. Após, o seguinte programa é repetido quantas vezes for desejado: 2 ciclos na ampla faixa de potenciais a uma taxa de C/20, seguidos de 30 ciclos entre 3,3 e 4,3 V a uma taxa de C/5.

Na FIGURA 4.30b-c é visualizado o desempenho eletroquímico para ambos os eletrodos preparados a partir de amostras de espinélio nanométrico e micrométrico usando esse programa de ciclagem específico. A FIGURA 4.30b exibe os valores de capacidade específica de descarregamento obtidos ao longo dos ciclos no intervalo de potenciais de 2,0 a 4,3 V a uma taxa de C/20. Ambos os eletrodos apresentam um decaimento dos valores iniciais da capacidade específica à medida que o número de ciclos aumenta, sendo menos pronunciado para o espinélio nanométrico do que para o micrométrico.

Já a FIGURA 4.30c exibe os valores de capacidade específica de descarregamento e eficiência coulômbica obtidos ao longo dos ciclos no intervalo de potenciais de 3,3 a 4,3 V a uma taxa de C/5. Claramente, o eletrodo preparado a partir do espinélio micrométrico apresenta um rápido decaimento da capacidade específica inicial à medida que o número do ciclo aumenta, atingindo uma retenção de capacidade de 45% após o 256º ciclo. Por outro lado, o eletrodo preparado a partir do espinélio nanométrico apresenta excelente ciclabilidade; em primeiro lugar, esse eletrodo recupera seu valor inicial de capacidade específica de descarregamento após ser ciclado duas vezes na ampla faixa de potencial e, em segundo lugar, melhora seus valores de capacidade específica e também sua estabilidade com uma eficiência coulômbica superior a 99%. Do 3º ao 32º ciclo, o valor da capacidade específica de

descarregamento diminui de 83 para 80 mA h g<sup>-1</sup>, o que representa uma queda de 3,6%. Após dois ciclos na faixa de potencial de 2,0 a 4,3 V a uma taxa de C/20 (33<sup>o</sup> e 34<sup>o</sup> ciclos), seguido de apenas um ciclo entre 3,3 e 4,3 V a uma taxa de C/5 (35<sup>o</sup> ciclo), o valor da capacidade específica de descarregamento é novamente 83 mA h g<sup>-1</sup>, indicando que o eletrodo recuperou sua capacidade perdida. À medida que o número de ciclos aumenta, o eletrodo de espinélio nanométrico continua recuperando sua capacidade perdida ao final de cada 32 ciclos de carregamento/descarregamento, atingindo 101,5% de retenção de capacidade após o 256<sup>o</sup> ciclo. Além disso, o eletrodo também melhora sua estabilidade ao longo dos 30 ciclos periódicos; enquanto a capacidade perdida foi de 3,6% do 3<sup>o</sup> para o 32<sup>o</sup> ciclo, foi de apenas 1,5% do 227<sup>o</sup> para o 256<sup>o</sup> ciclo.

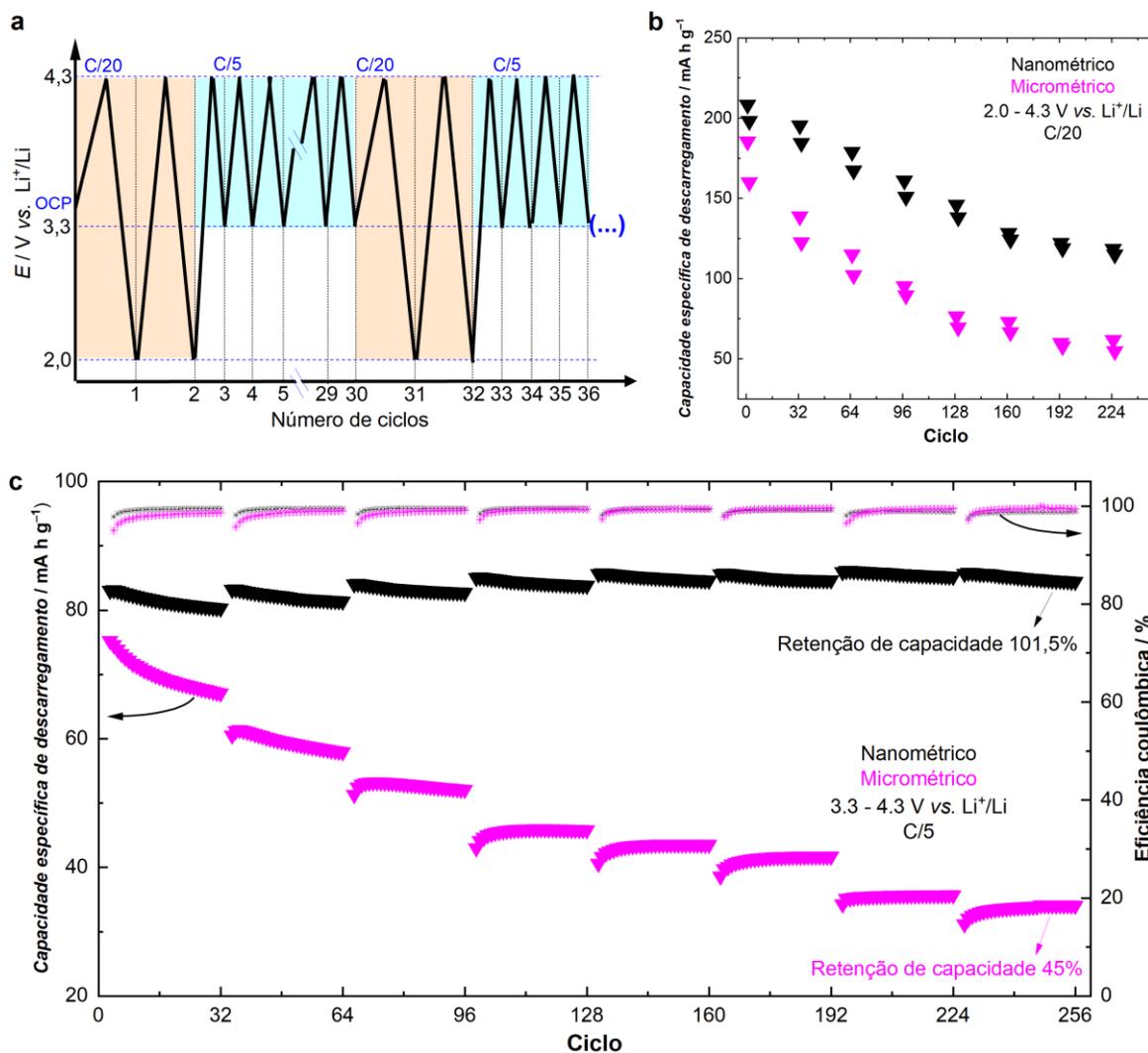


FIGURA 4.30 - Desempenho eletroquímico obtido para eletrodos positivos preparados a partir do espinélio nanométrico e micrométrico usando o programa de ciclagem esquematizado em (a). (b) Valores de capacidade específica de descarregamento obtidos em duplicata ao final de cada 32 ciclos. (c) Valores de capacidade específica de descarregamento e eficiência coulômbica obtidos ao longo de todos os ciclos até o 256º ciclo.

O 2º e o 226º perfis de carregamento/descarregamento registrados a uma taxa de C/20 na faixa de potenciais de 2,0 a 4,3 V e o 5º e o 256º perfis registrados a uma taxa de C/5 na faixa de potenciais de 3,3 a 4,3 V para eletrodos preparados a partir dos espinélios nano e micrométrico são ilustrados na FIGURA 4.31. Como pode ser visto nesta figura, o patamar de potencial em ~3,0 V diminui significativamente para ambos os eletrodos de espinélio. Por outro lado, na faixa de potenciais entre 3,3 e 4,3 V (FIGURA 4.31b), enquanto o eletrodo de espinélio micrométrico apresenta uma forte diminuição nos valores de capacidade específica, o eletrodo de espinélio

nanométrico apresenta um aumento nos valores de capacidade específica e, também, patamares de potenciais bem mais definidos após longa ciclagem. Até onde se sabe, tais fenômenos de recuperação de capacidade perdida e melhoramento nos valores de capacidade específica não foram descritos anteriormente na literatura. Como apontado anteriormente, parece que o eletrodo preparado a partir do espinélio nanométrico tem sua estrutura mais organizada após alguns ciclos de carregamento/descarregamento em uma ampla faixa de potencial. Parece que o efeito Jahn-Teller, com a formação da fase tetragonal, está contribuindo, de alguma forma, para melhorar a estrutura do espinélio nanométrico.

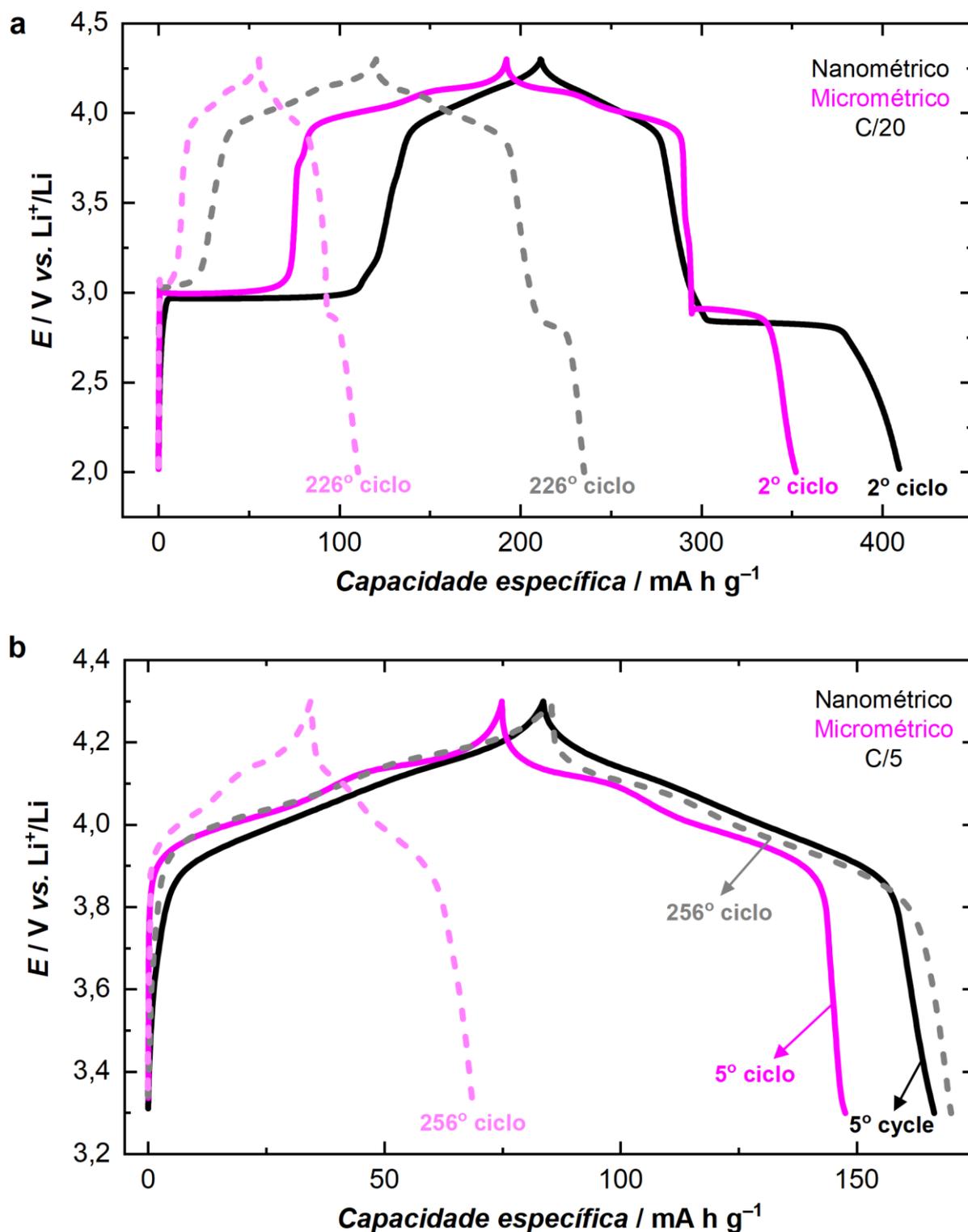


FIGURA 4.31 - Perfis de carregamento e descarregamento registrados para eletrodos positivos preparados a partir dos espinélio nanométrico e micrométrico usando o programa de ciclagem proposto: **(a)** 2° e 226° perfis de carregamento e descarregamento na ampla faixa de potenciais de 2,0 a 4,3 V a uma taxa de C/20 para ambos os eletrodos; **(b)** 5° e 256° perfis de carregamento e descarregamento obtidos no intervalo de potenciais de 3,3 a 4,3 V a uma taxa de C/5.

#### 4.4.1 Conclusões Parciais

Utilizando o programa de ciclagem proposto, eletrodos preparados a partir do espinélio  $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$  nanométrico enriquecido com Li e não dopado:

- (i) apresentaram excelente ciclabilidade no intervalo de potenciais de 3,3 a 4,3 V a uma taxa de C/5, recuperando seu valor inicial de capacidade específica após ter sido ciclado apenas duas vezes numa ampla faixa de potenciais;
- (ii) melhoraram seus valores de capacidade específica no intervalo de potenciais de 3,3 a 4,3 V e também sua estabilidade, tendo revelado uma eficiência coulômbica superior a 99% e uma melhor definição dos patamares de potenciais nos perfis de carregamento/descarregamento;
- (iii) apresentaram uma retenção de capacidade de 101,5% após o 256º ciclo de carregamento/descarregamento no intervalo de potenciais de 3,3 a 4,3 V a uma taxa de C/5.

## 5 CONCLUSÕES

Espinélios  $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$  nanométricos enriquecidos com Li e dopados com Al, Co e Ni, separadamente e em pequenas quantidades (~1%), foram sintetizados usando uma rota fácil, rápida e eficiente: a metodologia hidrotérmica aquecida por micro-ondas. Uma baixa temperatura de 140 °C e um curto tempo de reação de 5 min foram empregados na síntese. É importante ressaltar que, para a otimização da síntese, os espinélios dopados com os cátions metálicos foram obtidos em diferentes proporções entre os reagentes dopante limitante e, também, em diferentes ordens de adição dos reagentes. Utilizando-se a menor proporção do reagente dopante de Co e Ni e adicionando-se primeiro os precursores de manganês e lítio e, em seguida, o precursor do cátion metálico dopante dissolvido em acetona, obteve-se espinélios dopados com alta cristalinidade e menor teor de fases secundárias.

A nanocristalinidade e a dopagem catiônica mostraram desempenhar um papel importante na melhoria do desempenho eletroquímico dos espinélios sintetizados em termos de manutenção dos valores de capacidade, eficiência coulômbica e resistência à transferência de carga. Os eletrodos preparados a partir dos espinélios  $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$  nanométricos apresentaram: redução significativa da resistência à transferência de carga, maior eficiência coulômbica de 94% no primeiro ciclo, retenção de capacidade entre 85 e 90% após 380 ciclos com excelente eficiência coulômbica próxima de 99% e sem comprometer a capacidade específica liberada em alta taxa de descarregamento (5C). Em especial, a dopagem catiônica contribuiu para mitigar a dissolução de Mn no eletrólito;

O uso de medidas XAS e DRX *operando* possibilitou uma maior compreensão do mecanismo de armazenamento/liberação de carga dos eletrodos preparados a partir do espinélio  $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$  nanométrico enriquecido com Li e não dopado. A assinatura espectroscópica da distorção Jahn-Teller em torno do  $\text{Mn}^{3+}$  daquele espinélio foi obtida e confirmada pela primeira vez por medidas de DRX *operando* quando os eletrodos foram submetidos a descarregamentos profundos até 2,0 V. Ao mesmo tempo em que um descarregamento profundo até 2,0 V levou a uma queda significativa nos valores da capacidade específica total, o eletrodo de espinélio nanométrico parece ter tido sua estrutura melhorada para ser ciclado na faixa de

potencial de 3,3 a 4,3 V, o que foi confirmado por resultados *ex-situ* de XAS, corroborando com os resultados de aumento dos valores de capacidade específica e da definição dos patamares de potencial na região de 4V.

Utilizando o programa de ciclagem proposto neste trabalho foi possível obter um desempenho eletroquímico superior para eletrodos preparados a partir do espinélio  $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$  nanométrico enriquecido com Li e não dopado. Estes apresentaram excelente ciclabilidade no intervalo de potenciais de 3,3 a 4,3 V a uma taxa de C/5, recuperando seu valor inicial de capacidade específica após ter sido ciclado apenas duas vezes na ampla faixa de potenciais. Além disso, apresentaram uma retenção de capacidade de 101,5% após o 256º ciclo de carregamento/descarregamento no intervalo de potenciais de 3,3 a 4,3 V a uma taxa de C/5.

Por fim, vale ressaltar que a rota hidrotérmica aquecida por micro-ondas desenvolvida nesse trabalho é promissora, tendo produzido espinélios enriquecidos com Li e dopados com cátions de alta cristalinidade e tamanho nanométrico, características estas que indicam grande potencial para aplicação desses como material de eletrodo positivo de baterias de íons lítio.

## 6 TRABALHOS FUTUROS

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

- (i) Analisar as matrizes de dados de XAS *operando* utilizando análise de Monte Carlo, a fim de obter informações referentes à reversibilidade dos sistemas estudados;
- (ii) Sintetizar espinélios dopados com ânions utilizando o mesmo método de dopagem via rota hidrotérmica aquecida por micro-ondas e investigar a performance eletroquímica em longas ciclagens de eletrodos preparados a partir dos materiais sintetizados;
- (iii) Sintetizar espinélios não dopados com diferentes tamanhos, mantendo-se a escala nanométrica e utilizando a rota hidrotérmica aquecida por micro-ondas e investigar a performance eletroquímica em longas ciclagens de eletrodos preparados a partir dos materiais sintetizados nas faixas de potencial de 3,3 V a 4,3 V e de 2,0 a 4,3 V, utilizando o programa de ciclagem proposto neste trabalho;
- (iv) Sintetizar espinélios dopados com cátions utilizando  $\text{LiMnO}_4$  como reagente precursor de Mn, o mesmo método de dopagem via rota hidrotérmica aquecida por micro-ondas e investigar a performance eletroquímica em longas ciclagens de eletrodos preparados a partir dos materiais sintetizados.

## 7 REFERÊNCIAS

ABOU-RJEILY, J., BEZZA, I., LAZIZ, N.A., AUTRET-LAMBERT, C., SOUGRATI, M.T., & GHAMOUSS, F. "High-rate cyclability and stability of  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  cathode materials for lithium-ion batteries from low-cost natural  $\beta\text{-MnO}_2$ ". *J. Power Sources*, **26** : 423, 2020.

ALIAS, N. & MOHAMAD, A.A. "Advances of aqueous rechargeable lithium-ion battery: A review". *J. Power Sources*, **274** : 237, 2015.

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

AMMUNDSEN, B., JONES, D.J., ROZIÈRE, J., & BURNS, G.R. "Effect of Chemical Extraction of Lithium on the Local Structure of Spinel Lithium Manganese Oxides Determined by X-ray Absorption Spectroscopy". *Chem. Mater.*, **8** (12): 2799, 1996.

AN, S.J., LI, J., DANIEL, C., MOHANTY, D., NAGPURE, S., & WOOD, D.L. "The state of understanding of the lithium-ion-battery graphite solid electrolyte interphase (SEI) and its relationship to formation cycling". *Carbon*, **105** : 52, 2016.

ARAI, N., TANAKA, T., & OHTA, K. "Year 2000 R&D status of large-scale lithium ion secondary batteries in the national project of Japan". *J. Power Sources*, **97/98** : 2, 2001.

ARMSTRONG, M.J., O'DWYER, C., MACKLIN, W.J., & HOLMES, J.D. "Evaluating the performance of nanostructured materials as lithium-ion battery electrodes". *Nano Res.*, **7** (1): 1, 2014.

BAK, S.-M., SHADIKE, Z., LIN, R., YU, X., & YANG, X.-Q. "In situ/operando synchrotron-based X-ray techniques for lithium-ion battery research". *NPG Asia Mater.*, **10** (7): 563, 2018.

BILECKA, I. & NIEDERBERGER, M. "Microwave chemistry for inorganic nanomaterials synthesis". *Nanoscale*, **2** (8): 1358, 2010.

BILLAUD, J., SHEPTYAKOV, D., SALLARD, S., LEANZA, D., TALIANKER, M., GRINBLAT, J., SCLAR, H., AURBACH, D., NOVÁK, P., & VILLEVIEILLE, C. "Li/Fe

substitution in Li-rich Ni, Co, Mn oxides for enhanced electrochemical performance as cathode materials". *J. Mater. Chem. A*, 7 (25): 15215, 2019.

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

BOCCHI, N., BIAGGIO, S.R., & ROCHA-FILHO, R.C. "Prêmio Nobel de Química de 2019 Láurea pelo Desenvolvimento das Baterias de Íons Lítio". *Quim. Nova Escola*, 41 (4): 320, 2019.

BRUCE, P.G. "Energy storage beyond the horizon: Rechargeable lithium batteries". *Solid State Ionics*, 179 (21–26): 752, 2008.

BULUT, E., CAN, M., ÖZACAR, M., & AKBULUT, H. "Electrochemical Characterization Doped Spinel Cathode Active Nanoparticles for Li-Ion Batteries". *Acta Phys. Pol. A*, 129 (4): 3, 2016.

CAI, Y., HUANG, Y., WANG, X., JIA, D., PANG, W., GUO, Z., DU, Y., & TANG, X. "Facile synthesis of  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  octahedral nanoparticles as cathode materials for high capacity lithium ion batteries with long cycle life". *J. Power Sources*, 278 : 574, 2015.

CAI, Z., MA, Y., HUANG, X., YAN, X., YU, Z., ZHANG, S., SONG, G., XU, Y., WEN, C., & YANG, W. "High electrochemical stability Al-doped spinel  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  cathode material for Li-ion batteries". *J. Energy Storage*, 27 : 101036, 2020.

CAO, Y., LI, M., LU, J., LIU, J., & AMINE, K. "Bridging the academic and industrial metrics for next-generation practical batteries.". *Nat. Nanotechnol.*, 14 (3): 200, 2019.

CHAN, H.W., DUH, J.G., & SHEEN, S.R. " $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  cathode doped with excess lithium and synthesized by co-precipitation for Li-ion batteries". *J. Power Sources*, 115 (1): 110, 2003.

CHEN, B., BEN, L., YU, H., CHEN, Y., & HUANG, X. "Understanding Surface Structural Stabilization of the High- Temperature and High-Voltage Cycling Performance of Al  $3+$  -Modified  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  Cathode Material". *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 10 : 550, 2018.

CHEN, K., DONAHOE, A.C., NOH, Y.D., LI, K., KOMARNENI, S., & XUE, D. "Conventional- and microwave-hydrothermal synthesis of  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ : Effect of synthesis on electrochemical energy storage performances". *Ceram. Int.*, 40 (2): 3155, 2014.

CHEN, R., ZHAO, T., ZHANG, X., LI, L., & WU, F. "Advanced cathode materials for lithium-ion batteries using nanoarchitectonics". *Nanoscale Horiz.*, 1 (6): 417, 2016.

CLARK, A.H., IMBAO, J., FRAHM, R., & NACHTEGAAL, M. "ProQEXAFS : a highly optimized parallelized rapid processing software for QEXAFS data". *J. Synchrotron Radiat.*, 27 (2): 551, 2020.

COELHO, A.A. "*TOPAS* and *TOPAS-Academic*: an optimization program integrating computer algebra and crystallographic objects written in C++". *J. Appl. Crystallogr.*, 51 (1): 210, 2018.

CROY, J.R., GUTIERREZ, A., HE, M., YONEMOTO, B.T., LEE, E., & THACKERAY, M.M. "Development of manganese-rich cathodes as alternatives to nickel-rich chemistries". *J. Power Sources*, **434** : 226706, 2019.

DENG, D. "Li-ion batteries: Basics, progress, and challenges". *Energy Sci. Eng.*, 3 (5): 385, 2015.

DING, Y., CANO, Z.P., YU, A., LU, J., & CHEN, Z. "Automotive Li-Ion Batteries: Current Status and Future Perspectives". *Electrochem. Energy Reviews*, 2 (1): 1, 2019.

DŁUGOSZ, O. & BANACH, M. "Continuous synthesis of metal and metal oxide nanoparticles in microwave reactor". *Colloids Surf. A Physicochem. Eng. Asp.*, **606** : 125453, 2020.

DOU, S. "Review and prospects of Mn-based spinel compounds as cathode materials for lithium-ion batteries". *Ionics*, 21 (11): 3001, 2015.

DOUGHTY, D. & ROTH, P. "A General Discussion of Li Ion Battery Safety". *Electrochem. Soc. Interface.*, **Summer** : 37, 2012.

DZIDO, G., MARKOWSKI, P., MAŁACHOWSKA-JUTSZ, A., PRUSIK, K., & JARZĘBSKI, A.B. "Rapid continuous microwave-assisted synthesis of silver nanoparticles to achieve very high productivity and full yield: from mechanistic study to optimal fabrication strategy". *J Nanopart Res*, 17 (1): 1, 2015.

EFTEKHARI, A. "Lithium-Ion Batteries with High Rate Capabilities". *ACS Sustain. Chem. Eng.* **5** : 2799, 2017.

ELLIS, B.L., LEE, K.T., & NAZAR, L.F. "Positive Electrode Materials for Li-Ion and Li-Batteries". *Chem. Mater.*, **22** : 691, 2010.

FALQUETO, J.B. Desenvolvimento de uma nova rota de síntese hidrotermal assistida por micro-ondas para a obtenção de nanopartículas de espinélio de manganês e lítio dopados com alumínio para aplicação em baterias de íons lítio. Programa de Pós Graduação em Química - UFSCar. Dissertação de Mestrado, 2018. 85 p.

FANG, D.-L., LI, J.-C., LIU, X., HUANG, P.-F., XU, T.-R., QIAN, M.-C., & ZHENG, C.-H. "Synthesis of a Co–Ni doped  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  spinel cathode material for high-power Li-ion batteries by a sol-gel mediated solid-state route". *J. Alloys Compd.*, **640** : 82, 2015.

FIGUEIRA, B.A.M., ANGÉLICA, R.S., & SCHELLER, T. "Síntese e caracterização de óxido hidróxido de manganês do tipo manganita ( $\gamma\text{-MnOOH}$  )". *Ceramica*, **54** : 193, 2008.

FROOD, A. Riddle of "Baghdad's batteries." **BBC News**, 2003. Acesso em: 17 de Janeiro de 2018.

GLASNOV, T.N. & KAPPE, C.O. "Microwave-assisted synthesis under continuous-flow conditions". *Macromol. Rapid Commun.*, 28 (4): 395, 2007.

GOODENOUGH, J.B. & KIM, Y. "Challenges for rechargeable Li batteries". *Chem. Mater.*, 22 (3): 587, 2010.

GOODENOUGH, J.B. & PARK, K. "The Li-Ion Rechargeable Battery: A Perspective". *J. Am. Chem. Soc.*, **135** : 1167, 2013.

GREY, C.P. & TARASCON, J.M. "Sustainability and in situ monitoring in battery development". *Nat. Mater.*, 16 (1): 45, 2017.

GUMMOW, R.J., DE KOCK, A., & THACKERAY, M.M. "Improved capacity retention in rechargeable 4 V lithium/lithium-manganese oxide (spinel) cells". *Ionics*, 69 (1): 59, 1994.

GUO, D., CHANG, Z., LI, B., TANG, H., YUAN, X., & WANG, H. "Synthesis and properties of  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  from hydrazine hydrate reduced electrolytic manganese dioxide". *Solid State Ion.*, **237** : 34, 2013.

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 (4): 1578, 2012.

HARKS, P.P.R.M.L., MULDER, F.M., & NOTTEN, P.H.L. "In situ methods for Li-ion battery research: A review of recent developments". *J. Power Sources*, **288** : 92, 2015.

HE, X., LI, J., CAI, Y., JIANG, C., & WAN, C. "Preparation of spherical spinel  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  cathode material for Li-ion batteries". *Mater. Chem. Phys.*, **95** : 105, 2006.

HOLLAND, K.L. & WALKER, J.R. "Crystal Structure Modeling of a Highly Disordered Potassium Birnessite". *Clays Clay Miner*, 44 (6): 744, 1996.

IDEMOTO, Y., TEJIMA, F., ISHIDA, N., & KITAMURA, N. "Average, electronic, and local structures of  $\text{LiMn}_{2-x}\text{Al}_x\text{O}_4$  in charge-discharge process by neutron and synchrotron X-ray". *J. Power Sources*, **410–411** : 38, 2019.

IURILLI, P., BRIVIO, C., & WOOD, V. "On the use of electrochemical impedance spectroscopy to characterize and model the aging phenomena of lithium-ion batteries: a critical review". *J. Power Sources*, **505** : 229860, 2021.

JIANG, C., TANG, Z., WANG, S., & ZHANG, Z. "A truncated octahedral spinel  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  as high-performance cathode material for ultrafast and long-life lithium-ion batteries". *J. Power Sources*, **357** : 144, 2017.

KANAMURA, K., HOSHIKAWA, W., & UMEGAKI, T. "Electrochemical characteristics of  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$  cathodes with Ti or Al current collectors". *J. Electrochem. Soc.*, **149** : 339, 2002.

KANOH, H., FENG, Q., MIYAI, Y., & OOI, K. "Kinetic Properties of a Pt/ $\lambda$ - $\text{MnO}_2$  Electrode for the Electroinsertion of Lithium Ions in an Aqueous Phase". *J. Electrochem. Soc.*, 142 (3): 702, 1995.

KIM, J.-S., KIM, K., CHO, W., SHIN, W.H., KANNO, R., & CHOI, J.W. "A Truncated Manganese Spinel Cathode for Excellent Power and Lifetime in Lithium-Ion Batteries". *Nano Letters*, 12 (12): 6358, 2012.

LARCHER, D. & TARASCON, J.-M. "Towards greener and more sustainable batteries for electrical energy storage". *Nat. Chem.*, 7 (1): 19, 2014.

LEANZA, D., VAZ, C.A.F., MELINTE, G., MU, X., NOVÁK, P., & EL KAZZI, M. "Revealing the Dual Surface Reactions on a HE-NCM Li-Ion Battery Cathode and Their Impact on the Surface Chemistry of the Counter Electrode". *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 11 (6): 6054, 2019.

LEE, H.R., LEE, B., CHUNG, K.Y., CHO, B.W., LEE, K.Y., & OH, S.H. "Scalable synthesis and electrochemical investigations of fluorine-doped lithium manganese spinel oxide". *Electrochim. Acta*, **136** : 396, 2014.

LEE, H.R., SEO, H.R., LEE, B., CHO, B.W., LEE, K.-Y., & OH, S.H. "Spinel-structured surface layers for facile Li ion transport and improved chemical stability of lithium manganese oxide spinel". *Appl. Surf. Sci.*, **392** : 448, 2017.

LEE, Y., KUMADA, N., & YOSHIO, M. "Synthesis and characterization of lithium aluminum doped spinel  $\text{LiAl}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$  for lithium secondary battery". *J. Power Sources*, **96** : 376, 2001.

LI, Q., ZHANG, J., GONG, C., GUO, J., YU, L., & ZHANG, J. "Spinel  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  cathode materials for lithium storage: The regulation of exposed facets and surface coating". *Ceram. Int.*, 45 (10): 13198, 2019.

LI, W., SONG, B., & MANTHIRAM, A. "High-voltage positive electrode materials for lithium-ion batteries". *Chem. Soc. Rev.*, 46 (10): 3006, 2017.

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

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". *Energy Environ. Sci.*, 3 (9): 1339, 2010.

LIN, F., LIU, Y., YU, X., CHENG, L., SINGER, A., SHPYRKO, O.G., XIN, H.L., TAMURA, N., TIAN, C., WENG, T.-C., YANG, X.-Q., MENG, Y.S., NORDLUND, D., YANG, W., & DOEFF, M.M. "Synchrotron X-ray Analytical Techniques for Studying Materials Electrochemistry in Rechargeable Batteries". *Chem. Rev.* 117 (21): 13123, 2017.

LINDEN, D. & REDDY, T.D. *Handbook of Batteries*. 3a ed. Nova Iorque, McGraw-Hill, 2002. cap 22.

LIU, C., NEALE, Z.G., & CAO, G. "Understanding electrochemical potentials of cathode materials in rechargeable batteries". *Mater. Today*, 19 (2): 109, 2016.

LIU, D., SHADIKE, Z., LIN, R., QIAN, K., LI, H., LI, K., WANG, S., YU, Q., LIU, M., GANAPATHY, S., QIN, X., YANG, Q., WAGEMAKER, M., KANG, F., YANG, X., & LI, B. "Review of Recent Development of In Situ/Operando Characterization Techniques for Lithium Battery Research". *Adv. Mater.*, 31 (28): 1806620, 2019.

LIU, T., DAI, A., LU, J., YUAN, Y., XIAO, Y., YU, L., LI, M., GIM, J., MA, L., LIU, J., ZHAN, C., LI, L., ZHENG, J., REN, Y., WU, T., SHAHBAZIAN-YASSAR, R., WEN, J., PAN, F., & AMINE, K. "Correlation between manganese dissolution and dynamic phase stability in spinel-based lithium-ion battery". *Nat. Commun.*, 10 (1): 4721, 2019.

LU, J., WU, T., & AMINE, K. "State-of-the-art characterization techniques for advanced lithium-ion batteries". *Nat. Energy*, 2 (3)2017.

LU, Z., LU, X., DING, J., ZHOU, T., GE, T., YANG, G., YIN, F., & WU, M. "Enhanced electrochemical performance of  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  by constructing a stable  $\text{Mn}^{2+}$ -rich interface". *Appl. Surf. Sci.*, **426** : 19, 2017.

MANTHIRAM, A. "Materials aspects: an overview". IN: *Lithium Batteries Science and Technology*. NARZI, G.A. & PISTOIA, G. (Eds.). Nova Iorque, Springer, 2009. p. 1–41.

MASSÉ, R.C., LIU, C., LI, Y., MAI, L., & CAO, G. "Energy storage through intercalation reactions: Electrodes for rechargeable batteries". *Natl. Sci. Rev.*, 4 (1): 26, 2017.

MENG, L., USHAKOVA, E. v., ZHOU, Z., LIU, E., LI, D., ZHOU, D., TAN, Z., QU, S., & ROGACH, A.L. "Microwave-assisted *in situ* large scale synthesis of a carbon dots@g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> composite phosphor for white light-emitting devices". *Mater. Chem. Front.*, 4 (2): 517, 2020.

MENG, L.-Y., WANG, B., MA, M.-G., & LIN, K.-L. "The progress of microwave-assisted hydrothermal method in the synthesis of functional nanomaterials". *Mater. Today Chem.*, **1–2** : 63, 2016.

MIRANDA, D., COSTA, C.M., & LANCEROS-MENDEZ, S. "Lithium ion rechargeable batteries: State of the art and future needs of microscopic theoretical models and simulations". *J. Electroanal. Chem.*, **739** : 97, 2015.

MISRA, S., LIU, N., NELSON, J., HONG, S.S., CUI, Y., & TONEY, M.F. "In situ X-ray diffraction studies of (de)lithiation mechanism in silicon nanowire anodes". *ACS Nano*, 6 (6): 5465, 2012.

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.

MOSBAH, A., VERBAERE, A., & TOURNOUX, M. "Phases  $\text{Li}_x\text{MnO}_2$  rattachees au type spinelle". *Mater. Res. Bull.*, 18 (11): 1375, 1983.

MOTTELAY, P.F. *Bibliographical History of Electricity and Magnetism*. London, Read Books, 2008. p. 247

MYUNG, S.T., KOMABA, S., & KUMAGAI, N. "Enhanced structural stability and cyclability of Al-doped  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  spinel synthesized by the emulsion drying method". *J. Electrochem. Soc.*, 148 (5): A482, 2001.

MYUNG, S.-T., HITOSHI, Y., & SUN, Y.-K. "Electrochemical behavior and passivation of current collectors in lithium-ion batteries". *J. Mater. Chem.* 21 (27): 9891, 2011.

NITTA, N., WU, F., LEE, J.T., & YUSHIN, G. "Li-ion battery materials: Present and future". *Mater. Today*, 18 (5): 252, 2015.

OIKAWA, K., KAMIYAMA, T., IZUMI, F., NAKAZATO, D., IKUTA, H., & WAKIHARA, M. "Neutron and X-Ray Powder Diffraction Studies of  $\text{LiMn}_{2-y}\text{Cr}_y\text{O}_4$ ". *J. Solid State Chem.*, 146 (2): 322, 1999.

OKUBO, M., MIZUNO, Y., YAMADA, H., KIM, J., HOSONO, E., ZHOU, H., KUDO, T., & HONMA, I. "Fast Li-ion insertion into nanosized  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  without domain boundaries". *ACS Nano*, 4 (2): 741, 2010.

OKUMURA, T., FUKUTSUKA, T., MATSUMOTO, K., ORIKASA, Y., ARAI, H., OGUMI, Z., & UCHIMOTO, Y. "Role of Local and Electronic Structural Changes with Partially Anion substitution Lithium Manganese Spinel Oxides on Their Electrochemical Properties: X-ray Absorption Spectroscopy Study". *Dalton Trans.*, 40 (38): 9752, 2011.

OLDHAM, K.B., MYLAND, J.C., & BOND, A.M. "Electrochemical power". IN: *ELECTROCHEMICAL SCIENCE AND TECHNOLOGY Fundamentals and Applications*. OLDHAM, K.B., MYLAND, J.C., & BOND, A.M. (Eds.). Peterborough, Ontario, Canada, John Wiley & Sons, Ltd, 2013. p. 405.

ORIKASA, Y., MAEDA, T., KOYAMA, Y., MURAYAMA, H., FUKUDA, K., TANIDA, H., ARAI, H., MATSUBARA, E., UCHIMOTO, Y., & OGUMI, Z. "Direct observation of a metastable crystal phase of  $\text{Li}_x\text{FePO}_4$  under electrochemical phase transition". *J. Am. Chem. Soc.*, 135 (15): 5497, 2013.

RAGUPATHY, P., VASAN, H.N., & MUNICHANDRAIAH, N. "Microwave driven hydrothermal synthesis of  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  nanoparticles as cathode material for Li-ion batteries". *Mater. Chem. Phys.*, 124 (1): 870, 2010.

RAJA, M.W., MAHANTY, S., & BASU, R.N. "Influence of S and Ni co-doping on structure, band gap and electrochemical properties of lithium manganese oxide synthesized by soft chemical method". *J. Power Sources*, 192 (2): 618, 2009.

SCHANICHE, J.-S. "Microwave synthesis solutions from personal chemistry". *Mol. Divers.*, 7 (2–4): 291, 2003.

SHANNON, R.D. "Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides". *Acta Crystallogr. A*, 32 (5): 751, 1976.

SILVA, D.P.B., FALQUETO, J.B., BOCCHI, N., BIAGGIO, S.R., & ROCHA-FILHO, R.C. "A new strategy to quickly synthesize true nanoparticles of the spinel  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  by using a microwave-assisted hydrothermal route". *J. Alloys Compd.*, **911** : 164856, 2022.

SILVA, J.P. Síntese Assistida por Micro-ondas e Caracterização de Óxidos de Manganês para Aplicação em Dispositivos de Armazenamento de Energia. São Carlos, Programa de Pós Graduação em Química - UFSCar. Tese de Doutorado, 2015. 233 p.

SUO, L., OH, D., LIN, Y., ZHUO, Z., BORODIN, O., GAO, T., WANG, F., KUSHIMA, A., WANG, Z., KIM, H.-C., QI, Y., YANG, W., PAN, F., LI, J., XU, K., & WANG, C. "How Solid-Electrolyte Interphase Forms in Aqueous Electrolytes". *J. Am. Chem. Soc.*, **139** : 18670, 2017.

TADDEI, M., STEITZ, D.A., VAN BOKHOVEN, J.A., & RANOCCHIARI, M. "Continuous-Flow Microwave Synthesis of Metal-Organic Frameworks: A Highly Efficient Method for Large-Scale Production". *Eur. J. Chem.*, 22 (10): 3245, 2016.

TARASCON, J.M., COOWAR, F., AMATUCI, G., SHOKOOHI, F.K., & GUYOMARD, D.G. "The  $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_2\text{O}_4\text{C}$  system materials and electrochemical aspects". *J. Power Sources*, 54 (1): 103, 1995.

THACKERAY, M.M. & AMINE, K. "Layered Li–Ni–Mn–Co oxide cathodes". *Nat. Energy* 6 (9): 933, 2021.

THACKERAY, M.M., DAVID, W.I.F., BRUCE, P.G., & GOODENOUGH, J.B. "Lithium insertion into manganese spinels". *Mater. Res. Bull.*, 18 (4): 461, 1983.

THE ROYAL SWEDISH ACADEMY OF SCIENCES 2019 "They developed the world's most powerful battery". (accessed in November 11<sup>th</sup>, 2019)

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

VELÁSQUEZ, E.A., SILVA, D.P.B., FALQUETO, J.B., MEJÍA-LÓPEZ, J., BOCCHI, N., DEL RIO, R., MAZO-ZULUAGA, J., ROCHA-FILHO, R.C., & BIAGGIO, S.R. "Understanding the loss of electrochemical activity of nanosized  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  particles: a combined experimental and *ab initio* DFT study". J. Mater. Chem. A, 6 (30): 14967, 2018.

WILLMOTT, P.R., MEISTER, D., LEAKE, S.J., LANGE, M., BERGAMASCHI, A., BÖGE, M., CALVI, M., CANCELLIERI, C., CASATI, N., CERVELLINO, A., CHEN, Q., DAVID, C., FLECHSIG, U., GOZZO, F., HENRICH, B., JÄGGI-SPIELMANN, S., JAKOB, B., KALICHAHA, I., KARVINEN, P., KREMPASKY, J., LÜDEKE, A., LÜSCHER, R., MAAG, S., QUITMANN, C., REINLE-SCHMITT, M.L., SCHMIDT, T., SCHMITT, B., STREUN, A., VARTIAINEN, I., VITINS, M., WANG, X., & WULLSCHLEGER, R. "The Materials Science beamline upgrade at the Swiss Light Source". J. Synchrotron Radiat., 20 (5): 667, 2013.

WU, H.M., TU, J.P., YUAN, Y.F., CHEN, X.T., XIANG, J.Y., ZHAO, X.B., & CAO, G.S. "One-step synthesis  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  cathode by a hydrothermal method". J. Power Sources, 161 (2): 1260, 2006.

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

XIAO, W., XIN, C., LI, S., JIE, J., GU, Y., ZHENG, J., & PAN, F. "Insight into fast Li diffusion in Li-excess spinel lithium manganese oxide". J. Mater. Chem. A, 6 (21): 9893, 2018.

XU, W., ZHENG, Y., LIN, L., LEI, W., WANG, Z., SONG, H., CHENG, Y., QI, R., PENG, H., LIN, H., YANG, Z., & HUANG, R. "Atomic insights into surface orientations and oxygen vacancies in the  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  cathode for lithium storage". J. Alloys Compd., **870** : 159387, 2021.

YAN, H., HUANG, X., & CHEN, L. "Microwave synthesis of  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  cathode materials". J. Power Sources, **81** : 647, 1999.

YOON, W.-S., GREY, C.P., BALASUBRAMANIAN, M., YANG, X.-Q., & MCBREEN, J. "In Situ X-ray Absorption Spectroscopic Study on  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$  Cathode Material during Electrochemical Cycling". *Chem. Mater.*, 15 (16): 3161, 2003.

YUAN, A., TIAN, L., XU, W., & WANG, Y. "Al-doped spinel  $\text{LiAl}_{0.1}\text{Mn}_{1.9}\text{O}_4$  with improved high-rate cyclability in aqueous electrolyte". *J. Power Sources*, 195 (15): 5032, 2010.

ZENG, X., LI, M., ABD EL-HADY, D., ALSHITARI, W., AL-BOGAMI, A.S., LU, J., & AMINE, K. "Commercialization of Lithium Battery Technologies for Electric Vehicles". *Adv. Energy Mater.*, 9 (27): 1900161, 2019.

ZHU, Y.-J. & CHEN, F. "Microwave-Assisted Preparation of Inorganic Nanostructures in Liquid Phase". *Chem. Rev.*, **114** : 6462, 2014.

ZHUO, Z., OLALDE-VELASCO, Paul., CHIN, T., BATTAGLIA, V., HARRIS, S.J., PAN, F., & YANG, W. "Effect of excess lithium in  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  and  $\text{Li}_{1.15}\text{Mn}_{1.85}\text{O}_4$  electrodes revealed by quantitative analysis of soft X-ray absorption spectroscopy". *Appl. Phys. Lett.*, 110 (9): 093902, 2017.

## 8 APÊNDICE

### A - CÁLCULO DAS FÓRMULAS ESTEQUIOMÉTRICAS DOS ESPINÉLIOS

Para o material espinélio Co-dopado:

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

$$\frac{n_{Al}}{n_{Mn}} = \frac{N_{Co}}{N_{Mn}} = \frac{1,04 \times 10^{-6} \text{ mol } Al}{6,96 \times 10^{-5} \text{ mol } Mn} = 1,49 \times 10^{-2} \frac{Al}{Mn}$$

A relação obtida sugere que para cada átomo de Mn no composto, existem  $1,49 \times 10^{-2}$  átomos de Co. Como na fórmula do espinélio estequiométrico existe 2 átomos de Mn, a relação encontrada foi multiplicada por  $\frac{2}{2}$ .

$$\frac{2N_{Al}}{2N_{Mn}} = \frac{1,49 \times 10^{-3} Co}{Mn} \left( \frac{2}{2} \right) = \frac{0,03 Co}{2 Mn}$$

Para os elementos K, Li, Al e Ni os cálculos foram feitos de maneira análoga.

$$\frac{n_K}{n_{Mn}} = \frac{N_K}{N_{Mn}} = \frac{0,08 K}{2 Mn}$$

$$\frac{n_{Li}}{n_{Mn}} = \frac{N_{Li}}{N_{Mn}} = \frac{1,50 Li}{2 Mn}$$

$$\frac{n_{Al}}{n_{Mn}} = \frac{N_{Al}}{N_{Mn}} = 0 Al$$

$$\frac{n_{Ni}}{n_{Mn}} = \frac{N_{Ni}}{N_{Mn}} = 0 Ni$$

Para determinar a quantidade de átomos de oxigênio na fórmula estequiométrica foi calculado a quantidade de carga positiva total somando os valores resultante da multiplicação da valência média de cada cátion (sendo:  $K^+$ ,  $Li^+$ ,  $Al^{3+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Co^{2,67+}$  e  $Mn$  que variava de material para material de acordo com o que foi calculado por XAS duro) pela sua quantidade de átomos; ao final, o somatório foi dividido pela valência do oxigênio.

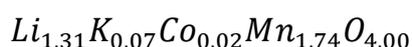
$$Total\ de\ carga\ positivas = Mn_{2,00}^{3,77+} + Co_{0,03}^{2,67+} + K_{0,08}^{1+} + Li_{1,50}^{1+} + Al_0^{3+} + Ni_0^{3+} = 9,20$$

$$N_o = \frac{Total\ de\ cargas\ positivas}{Valência\ do\ oxigênio} = \frac{9,20}{(2-)} = 4,60$$

Como deseja-se obter uma fórmula estequiométrica com 4 átomos de O, as relações encontradas foram multiplicadas por  $\frac{4}{N_o}$ :

$$Fórmula\ estequiométrica = Li_{\frac{1,50*4}{4,60}} K_{\frac{0,08*4}{4,60}} Co_{\frac{0,03*4}{4,60}} Mn_{\frac{2,00*4}{4,60}} O_{\frac{4,60*4}{4,60}}$$

resultando na fórmula estequiométrica média (resultado das triplicatas) para o espinélio Co-dopado:



Para o material os materiais espinélio não dopado, Al-dopado e Ni-dopado, os cálculos foram feitos de maneira análoga.

## B - JUSTE DE MONTE CARLO DOS DADOS DE SAXS

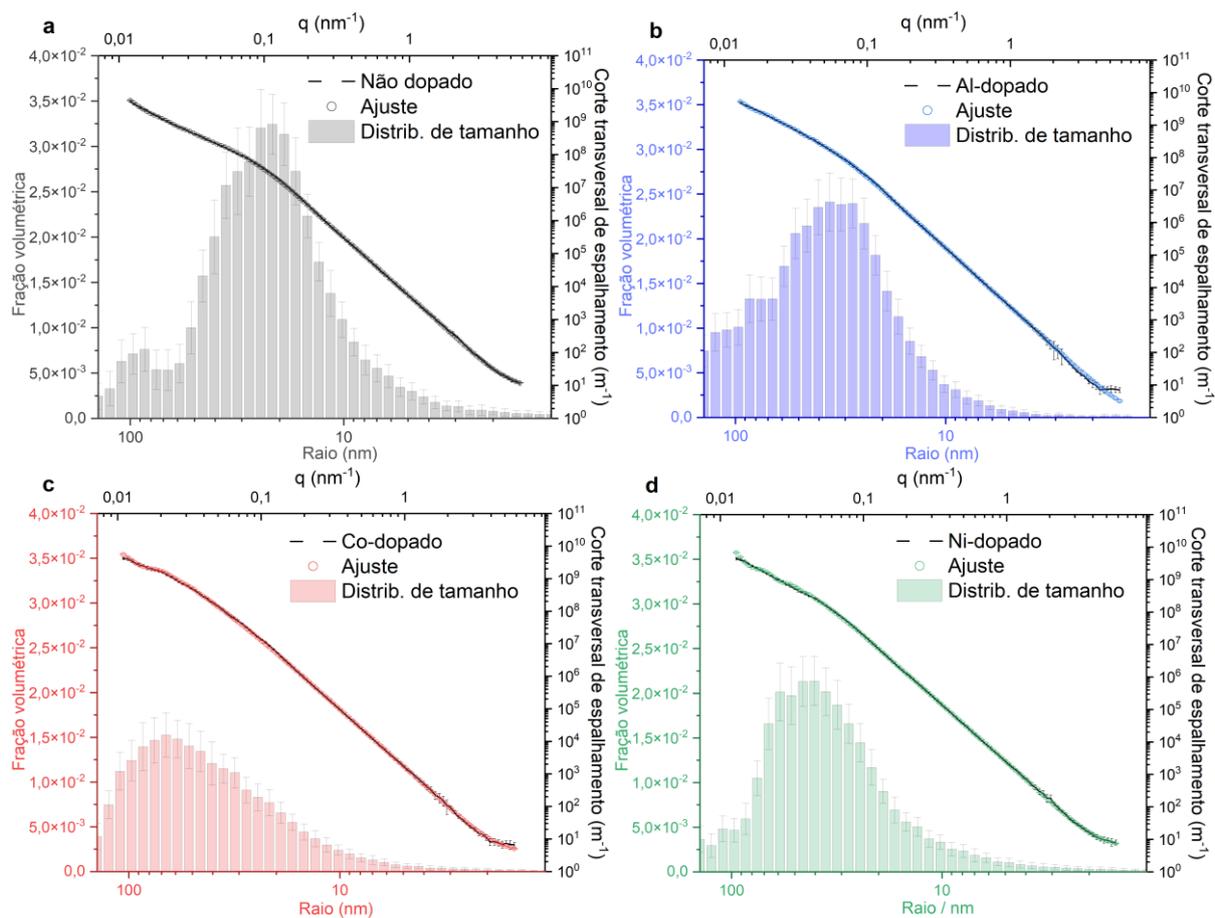


FIGURA 8.1 - Ajuste de Monte Carlo dos dados de SAXS para as amostras de espinélios  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  sintetizados: **(a)** não dopado, **(b)** dopado com Al, **(c)** dopado com Co e **(d)** dopado com Ni.

## C - REFINAMENTO RIETVELD DOS DADOS DE DRX DOS ESPINÉLIO SINTETIZADOS ANTES DA CICLAGEM

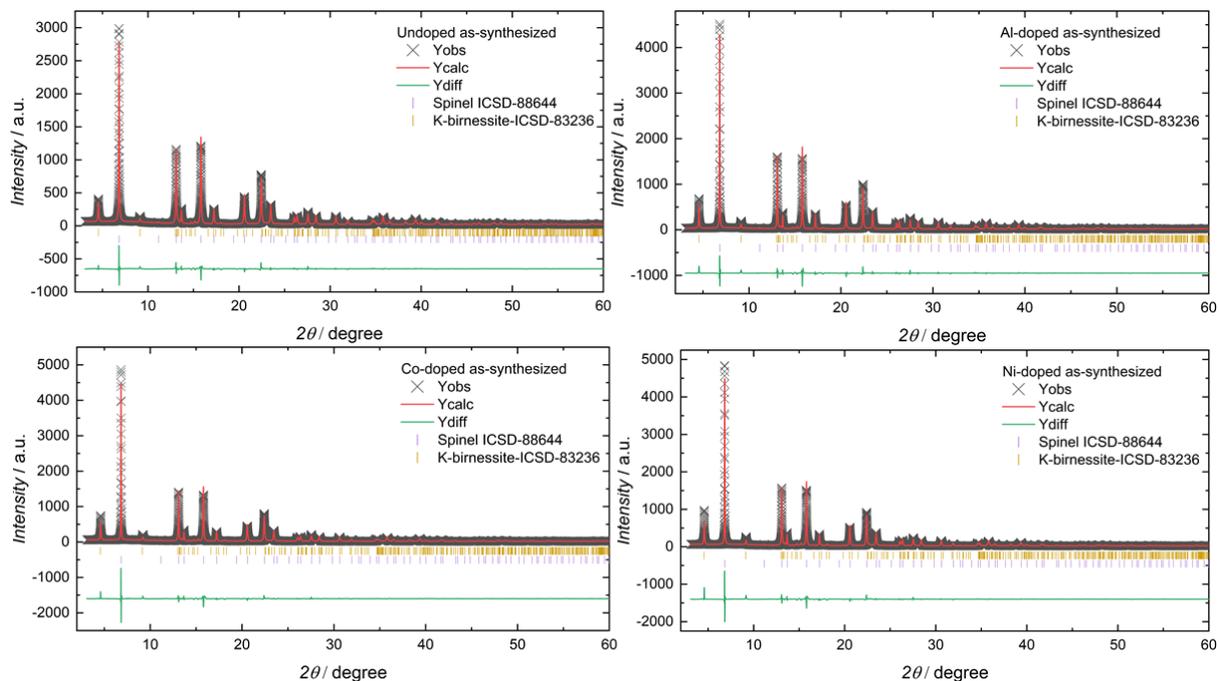


FIGURA 8.2 - Ajuste por refinamento Rietveld de dados de DRX usando fonte de radiação síncrotron para amostras de espinélio não dopadas, dopadas com Al, Co e Ni. A cruz preta, a linha vermelha e a linha verde representam os dados observados, os dados calculados e a diferença entre os dados observados e calculados, respectivamente. Os resultados do refinamento são apresentados com mais detalhes nas TABELA 8.1 a 8.4.

## **D - REFINAMENTO RIETVELD DOS DADOS DE DRX DOS ESPINÉLIO APÓS DIFERENTES PONTOS DE CICLAGEM**

A análise dos dados de DRX em pó foi realizada usando os pacotes de software acadêmico TOPAS. Foram realizadas duas simulações para o refinamento, um simulando uma estrutura estequiométrica de espinélio cúbico perfeito (com ou sem a fase birnessita de potássio) e outro simulando uma fase espinélio não estequiométrica rica em Li e deficiente em Mn. Os resultados de refinamento de Rietveld como parâmetros de célula unitária, ocupações atômicas e valores de fator R para amostras de espinélios sintetizados e em diferentes estados de ciclagem em taxa C/10 são apresentados na TABELA 8.1 a 8.4. A partir dos resultados de refinamentos, a melhor condição para os espinélios sintetizados é alcançada quando é espinélio é rico em Li em vez de fase estequiométrica perfeita com Li e Mn ocupando respectivamente o sítio 8a e 16d 100%, isso pode ser inferido a partir dos menores valores do fator R do modelo de espinélio rico em Li em comparação com a estrutura de espinélio perfeita.

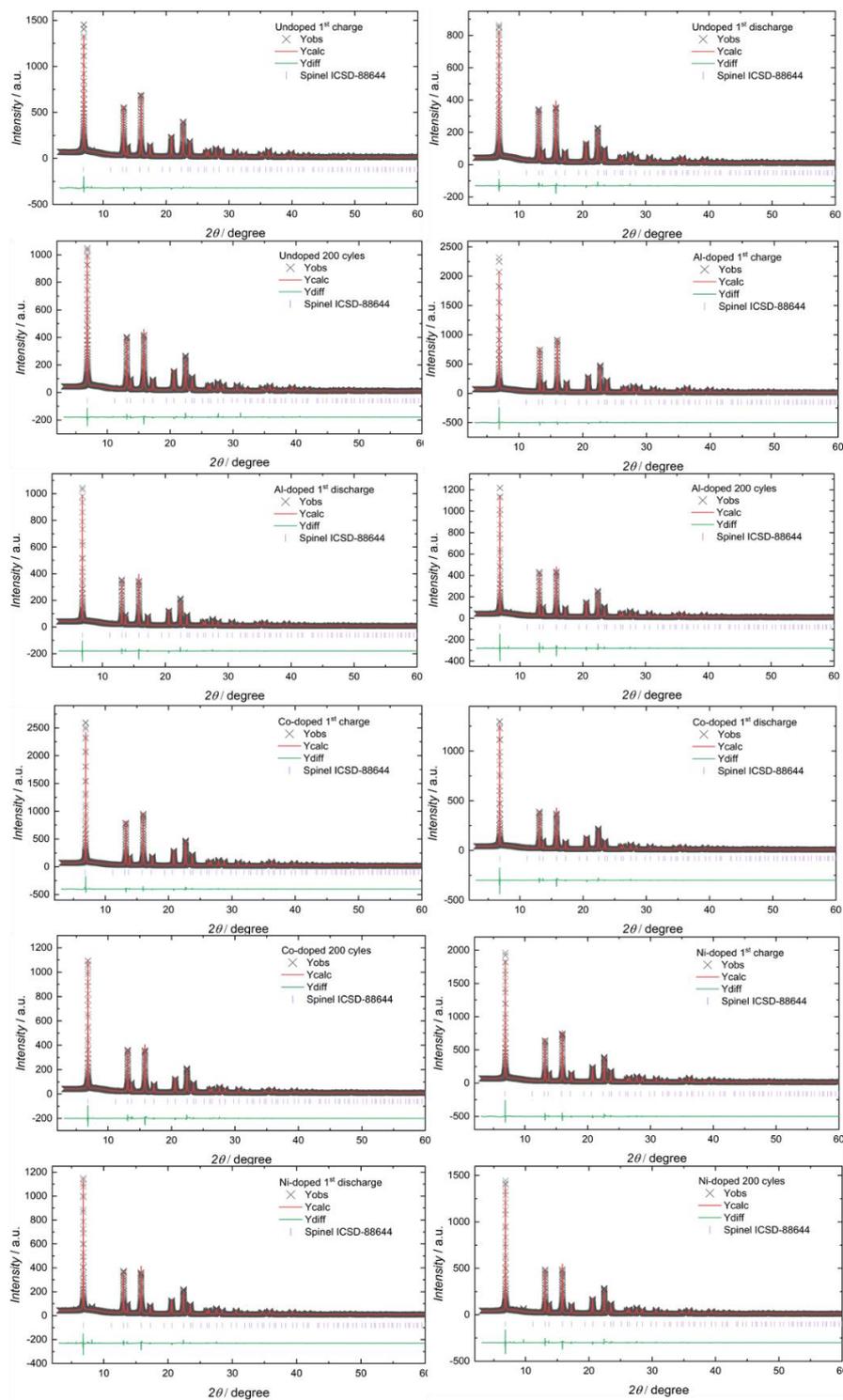


FIGURA 8.3 - Ajuste por refinamento Rietveld de dados de DRX usando fonte de radiação síncrotron para amostras de espinélio não dopadas, dopadas com Al, Co e Ni em diferentes estados de ciclagem na taxa C/10: 1° carregamento a 4,3, 1° descarregamento a 3,3 V, 200 ciclos no estado descarregado + 12 h de OCP (3,5 V) (indicado na figura escrita em língua inglesa). Os resultados do refinamento são apresentados nas TABELA 8.1 a 8.4.

TABELA 8.1 - Resultados do refinamento Rietveld dos dados de DRX para o espinélio não dopado

Amostra	Modelo	a / Å	Birnessita / %	Elemento	Sítio	Li @ Mn ocupação	R <sub>w</sub>	R <sub>wp</sub>	R <sub>exp</sub>			
<b>Não dopado</b>	Antes da ciclagem	Estrutura de espinélio cúbico perfeito	8.2022(18)	9.78(5)	Li1	8a	N/A	3.92137591	4.96552376	0.749395813		
					Mn1	16d						
					O1	32e						
	Espinélio rico em Li (Li@Mn)	8.2022(18)	9.16(5)	Li2	16d	0.059(2) Li	0.941(2) Mn	3.8533424	4.87864251	0.749380283		
	1º carregamento	Estrutura de espinélio cúbico perfeito	8.1057(8)	N/A	Li1	8a	N/A	2.18428966	2.75653751	0.888147028		
					Mn1	16d						
					O1	32e						
	Espinélio rico em Li (Li@Mn)	8.1057(8)	N/A	Li2	16d	0.065(1) Li	0.935(1) Mn	2.10522211	2.62250314	0.888128625		
1º descarregamento	Estrutura de espinélio cúbico perfeito	8.2056(31)	N/A	Li1	8a	N/A	2.36617993	3.19580805	0.926382925			
				Mn1	16d							
				O1	32e							
Espinélio rico em Li (Li@Mn)	8.2057(29)	N/A	Li2	16d	0.062(2) Li	0.938(2) Mn	2.30561862	3.09098586	0.926353604			
200 ciclos	Estrutura de espinélio cúbico perfeito	8.2039(42)	N/A	Li1	8a	N/A	2.67205853	4.05935776	0.894054341			
				Mn1	16d							
				O1	32e							
Espinélio rico em Li (Li@Mn)	8.2033(35)	N/A	Li2	16d	0.033(2) Li	0.967(2) Mn	2.56587727	3.86753219	0.894026044			

TABELA 8.2 - Resultados do refinamento Rietveld dos dados de DRX para o espinélio dopado com alumínio

Amostra	Modelo	a / Å	Birnessita / %	Elemento	Sítio	Li @ Mn ocupação	R <sub>w</sub>	R <sub>wp</sub>	R <sub>exp</sub>	
<b>Al-dopado</b>	Antes da ciclagem	Estrutura de espinélio cúbico perfeito	8.2147(41)	11.86(7)	Li1	8a	N/A	5.95295457	8.00637536	0.708472708
					Mn1	16d				
					O1	32e				
	1º carregamento	Estrutura de espinélio cúbico perfeito	8.0906(8)	N/A	Li1	8a	N/A	2.46203762	2.78972325	0.904845127
					Mn1	16d				
					O1	32e				
	1º descarregamento	Estrutura de espinélio cúbico perfeito	8.2177(28)	N/A	Li1	8a	N/A	2.52484182	3.42450931	1.02660608
					Mn1	16d				
					O1	32e				
	200 ciclos	Estrutura de espinélio cúbico perfeito	8.2130 (30)	N/A	Li1	8a	N/A	3.39902189	4.66353955	0.989733638
					Mn1	16d				
					O1	32e				
Antes da ciclagem	Espinélio rico em Li (Li@Mn)	8.2148(40)	10.9(1)	Li2	16d	0.043(4) Li	5.80915283	7.85403561	0.708338132	
						0.957(4) Mn				
1º carregamento	Espinélio rico em Li (Li@Mn)	8.0906(8)	N/A	Li2	16d	0.047(1) Li	2.41019722	2.7217667	0.904826378	
						0.953(1) Mn				
1º descarregamento	Espinélio rico em Li (Li@Mn)	8.2178(25)	N/A	Li2	16d	0.046(2) Li	2.50757371	3.38762663	1.02657359	
						0.954(2) Mn				
200 ciclos	Espinélio rico em Li (Li@Mn)	8.2130 (31)	N/A	Li2	16d	0.047(3) Li	3.37056814	4.63003519	0.989702313	
						0.953(3) Mn				

TABELA 8.3 - Resultados do refinamento Rietveld dos dados de DRX para o espinélio dopado com cobalto

Amostra	Modelo	a / Å	Birnessita / %	Elemento	Sítio	Li @ Mn ocupação	R <sub>w</sub>	R <sub>wp</sub>	R <sub>exp</sub>	
<b>Co-dopado</b>	Antes da ciclagem	Estrutura de espinélio cúbico perfeito	8.2094(28)	13.18(7)	Li1	8a	N/A	5.30464053	6.72393645	0.75605208
					Mn1	16d				
					O1	32e				
	Espinélio rico em Li (Li@Mn)	8.2095(28)	12.47(9)	Li2	16d	0.045(3) Li	5.27812195	6.68680834	0.756036409	
						0.955(3) Mn				
	1º carregamento	Estrutura de espinélio cúbico perfeito	8.1060(13)	N/A	Li1	8a	N/A	2.79998492	3.52880748	0.84778145
					Mn1	16d				
					O1	32e				
	Espinélio rico em Li (Li@Mn)	8.1060(13)	N/A	Li2	16d	0.049(2) Li	2.72840463	3.46208819	0.847763884	
						0.951(2) Mn				
	1º descarregamento	Estrutura de espinélio cúbico perfeito	8.2111(35)	N/A	Li1	8a	N/A	3.15966022	4.26785515	0.952296901
					Mn1	16d				
O1					32e					
Espinélio rico em Li (Li@Mn)	8.2111(35)	N/A	Li2	16d	0.046(3) Li	3.12902514	4.22871534	0.952266761		
					0.954(3) Mn					
200 ciclos	Estrutura de espinélio cúbico perfeito	8.2075(51)	N/A	Li1	8a	N/A	3.19127226	4.87963248	0.960733623	
				Mn1	16d					
				O1	32e					
Espinélio rico em Li (Li@Mn)	8.2075(52)	N/A	Li2	16d	0.037(3) Li	3.1646557	4.85679371	0.960703216		
					0.963(3) Mn					

TABELA 8.4 - Resultados do refinamento Rietveld dos dados de DRX para o espinélio dopado com níquel

Amostra	Modelo	a / Å	Birnessita / %	Elemento	Sítio	Li @ Mn ocupação	R <sub>w</sub>	R <sub>wp</sub>	R <sub>exp</sub>			
<b>Ni-dopado</b>	Antes da ciclagem	Estrutura de espinélio cúbico perfeito	8.2107(26)	14.78(7)	Li1	8a	N/A	5.47099126	6.98744311	0.719234124		
					Mn1	16d						
					O1	32e						
	Espinélio rico em Li (Li@Mn)	8.2108(25)	14.2(1)	Li2	16d	0.036(3) Li	0.964(3) Mn	5.15824115	6.72684404	0.719159597		
	1º carregamento	Estrutura de espinélio cúbico perfeito	8.1261(15)	N/A	Li1	8a	N/A	2.92131617	3.84236742	0.889606856		
					Mn1	16d						
					O1	32e						
	Espinélio rico em Li (Li@Mn)	8.1259(14)	N/A	Li2	16d	0.052(2) Li	0.948(2) Mn	2.92509297	3.80076725	0.889588423		
1º descarregamento	Estrutura de espinélio cúbico perfeito	8.2122(38)	N/A	Li1	8a	N/A	3.10567292	4.20774631	0.949749997			
				Mn1	16d							
				O1	32e							
Espinélio rico em Li (Li@Mn)	8.2122(37)	N/A	Li2	16d	0.048(3) Li	0.952(3) Mn	3.0730933	4.16640245	0.949719937			
200 ciclos	Estrutura de espinélio cúbico perfeito	8.2087(44)	N/A	Li1	8a	N/A	3.72531865	5.36477818	0.904557513			
				Mn1	16d							
				O1	32e							
Espinélio rico em Li (Li@Mn)	8.2088(46)	N/A	Li2	16d	0.046(3) Li	0.954(3) Mn	3.68650759	5.32905615	0.904528883			

## E - CONCENTRAÇÃO DE ÍONS K<sup>+</sup> NO ELETRÓLITO

A concentração de íons K<sup>+</sup> no eletrólito para o eletrodo espinélio dopado com Ni (a amostra que possui a maior quantidade de fase birnessita de potássio) pode ser calculada por:

$$[K^+] = \frac{m_{material\ ativa} * \frac{1}{MW_{birnessita}} * \frac{0.5\ mol_{K^+}}{1\ mol_{birnessita}}}{V_{eletrólito}} * \%_{birnessita}$$

$$[K^+] = \frac{4.06\ mg_{material\ ativa} * \frac{1\ mol_{birnessita}}{207.23\ g_{birnessita}} * \frac{0.5\ mol_{K^+}}{1\ mol_{birnessita}} * \frac{14.21\ g_{birnessita}}{100\ g_{material\ ativa}}}{500\ mL}$$

$$[K^+] = 2.78 * 10^{-3}\ mol\ L^{-1}$$

Os valores da concentração de íons K<sup>+</sup> para todas as amostras são relatadas na TABELA 8.5. A concentração de íons K<sup>+</sup> no eletrólito para os eletrodos de espinélio sintetizados é muito menor do que a concentração de íons Li<sup>+</sup>. A concentração do eletrólito nas células foi de 1 mol L<sup>-1</sup>.

TABELA 8.5 - Concentração de íons K<sup>+</sup> no eletrólito para os eletrodos de espinélio

Espinélio	[K <sup>+</sup> ] / mol L <sup>-1</sup>
Não dopado	1.76 10 <sup>-3</sup>
Al-dopado	1.88 10 <sup>-3</sup>
Co- dopado	2.57 10 <sup>-3</sup>
Ni- dopado	2.78 10 <sup>-3</sup>

F - PERFORMANCE ELETROQUÍMICA EM JANELA DE 3.3 V A 4.3 V ANTES DE REMOVER A CONTRIBUIÇÃO DA BIRNESSITA

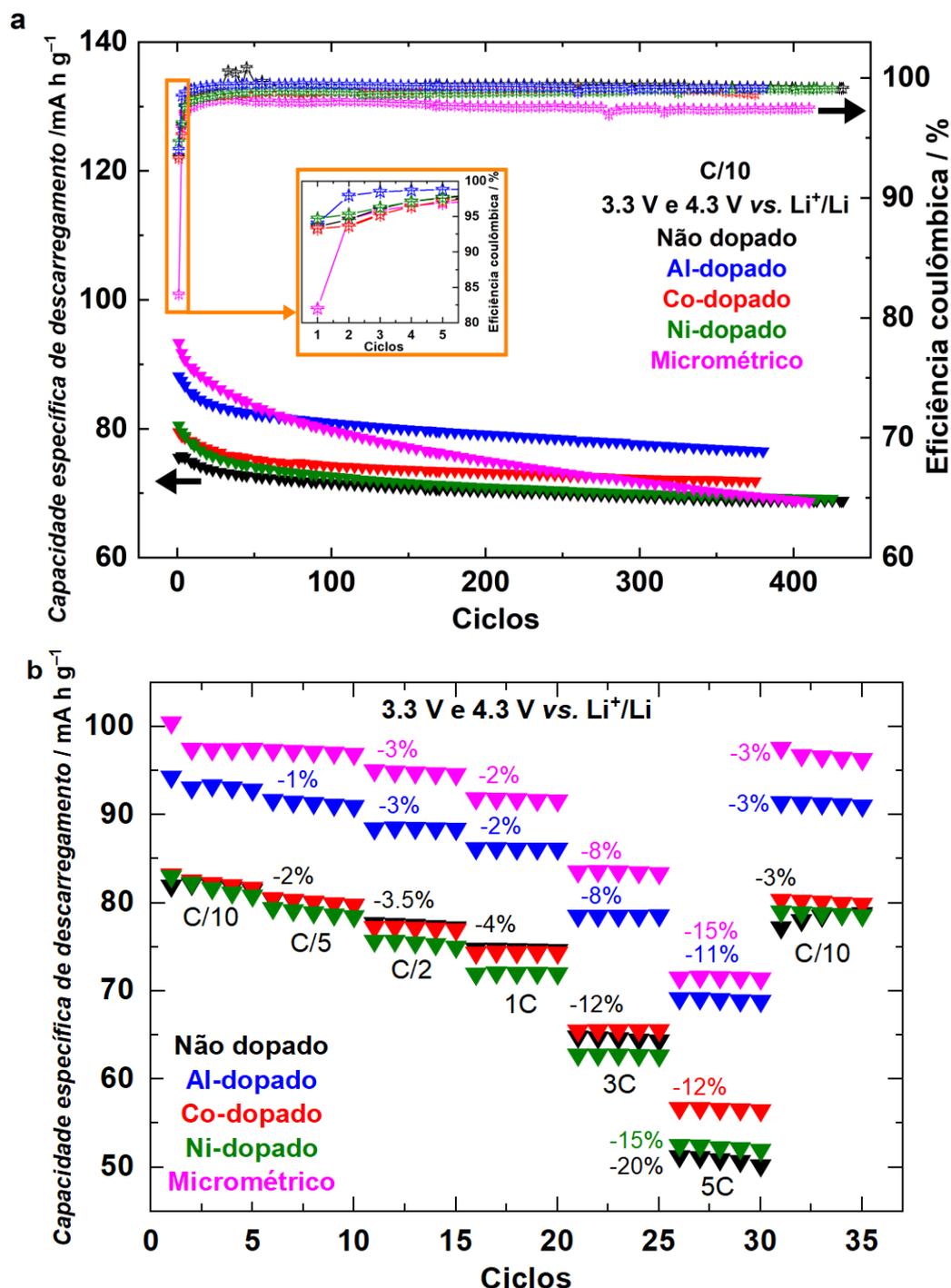


FIGURA 8.4 - Desempenho eletroquímico em janela de 3,3 a 4,3 V, antes de remover a contribuição da massa de birnessita de potássio, de eletrodos preparados a partir de espinélio  $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$  nanométricos não dopados e dopados, enriquecidos com lítio, sintetizados pela rota hidrotérmica aquecida por micro-ondas e de espinélio  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  micrométrico a ciclagem **(a)** de longo prazo a taxa C/10 e **(b)** em diferentes taxas C denominado *rate capability test*.

## G - MEDIDAS E ANÁLISES DAS BORDAS L E K DO Co E Ni

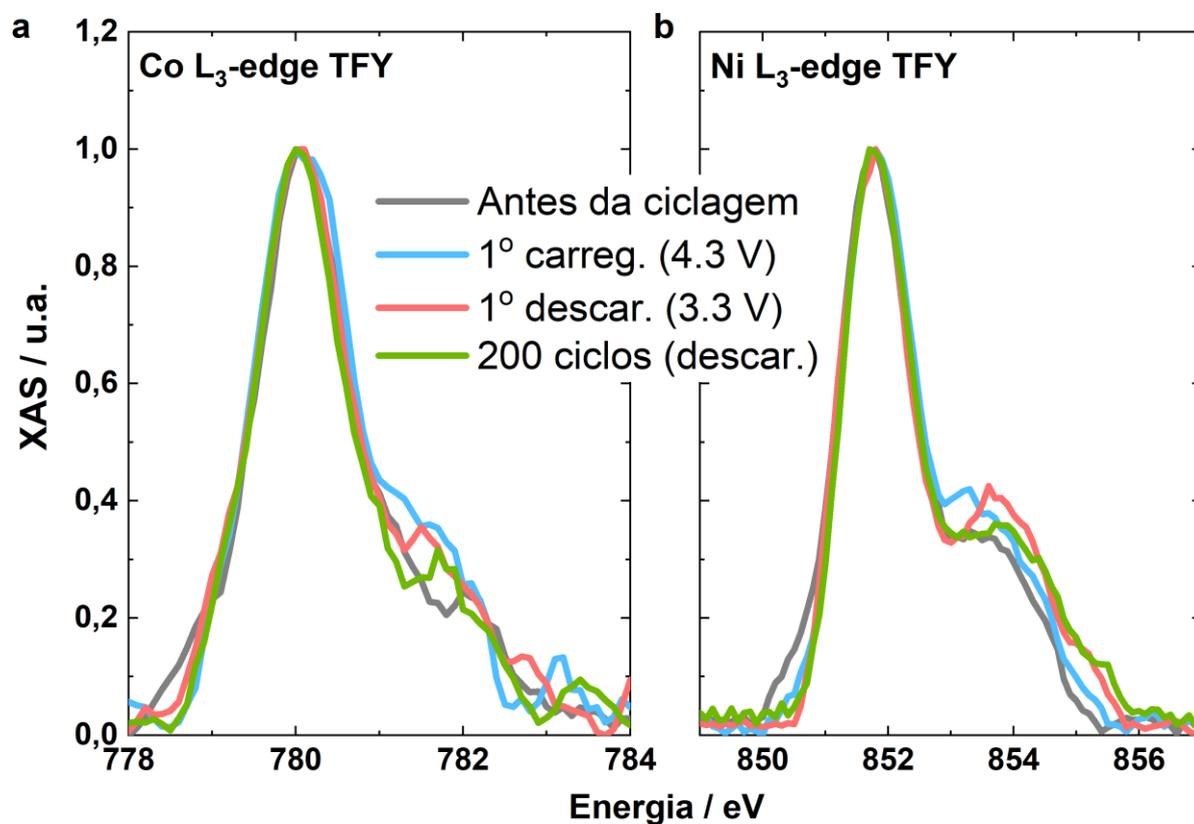


FIGURA 8.5 - Bordas L do (a) Co e do (b) Ni no modo TFY obtidas para eletrodos de espinélio dopados com Co e Ni, antes e após diferentes estados de ciclagem a C/10: no 1° carregamento a 4,3 V, 1° descarregamento a 3,3 V e após 200 ciclos (após descarregamento).

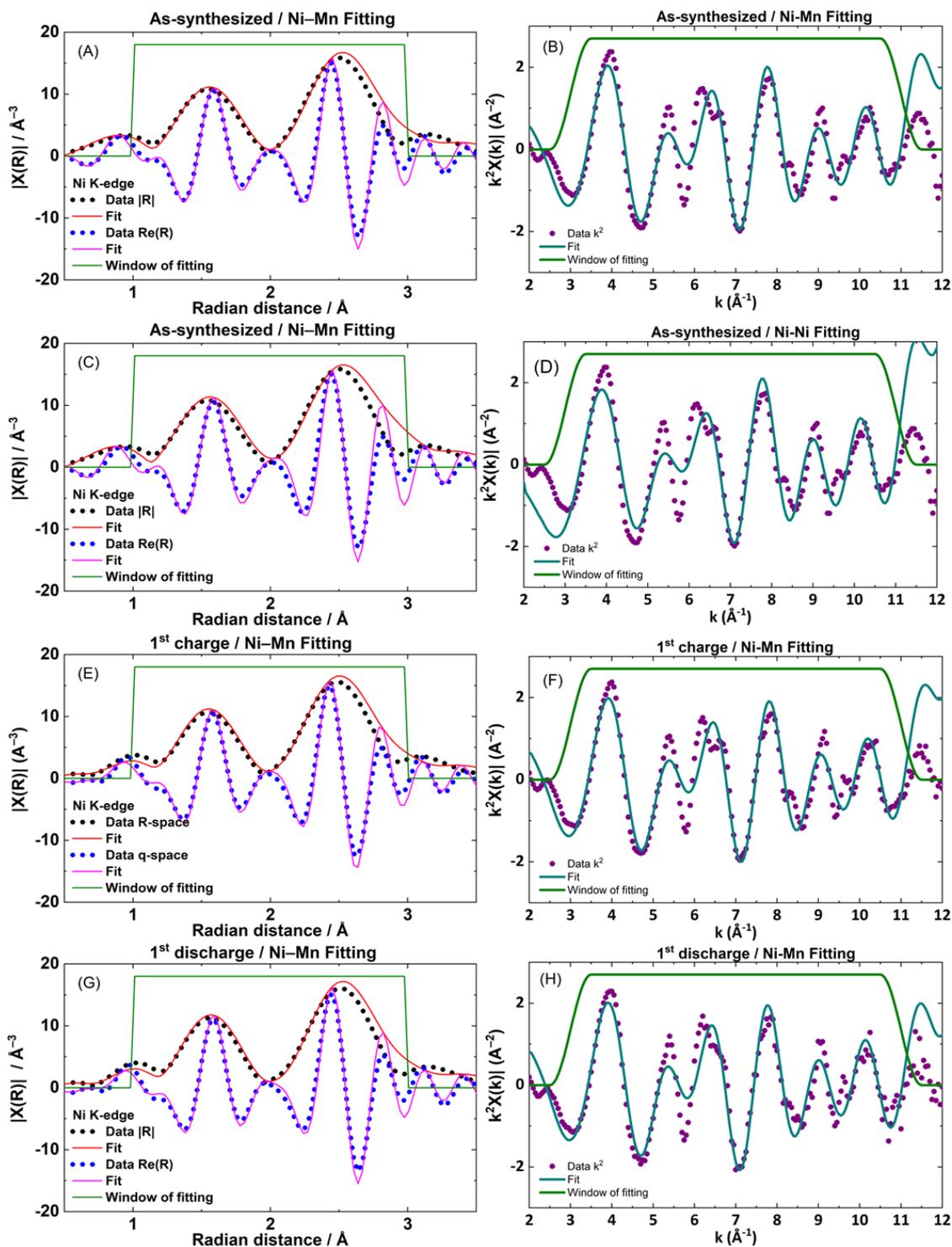


FIGURA 8.6 - Ajustes da borda K EXAFS do Ni para o espinélio dopado com Ni antes da ciclagem (nomeado *as-synthesized*) simulando duas condições para a distância da segunda esfera de coordenação: **(A,B)** Ni–Mn e **(C,D)** Ni–Ni. Uma vez que o melhor resultado da simulação para espinélio sintetizado é a distância Ni–Mn, foi simulada essa condição de ajuste para o espinélio em diferentes estados de ciclagem: **(E,F)** 1<sup>o</sup> carregamento a 4,3 V e **(G e H)** 1<sup>o</sup> descarregamento a 3,3 V (figura escrita em língua inglesa).

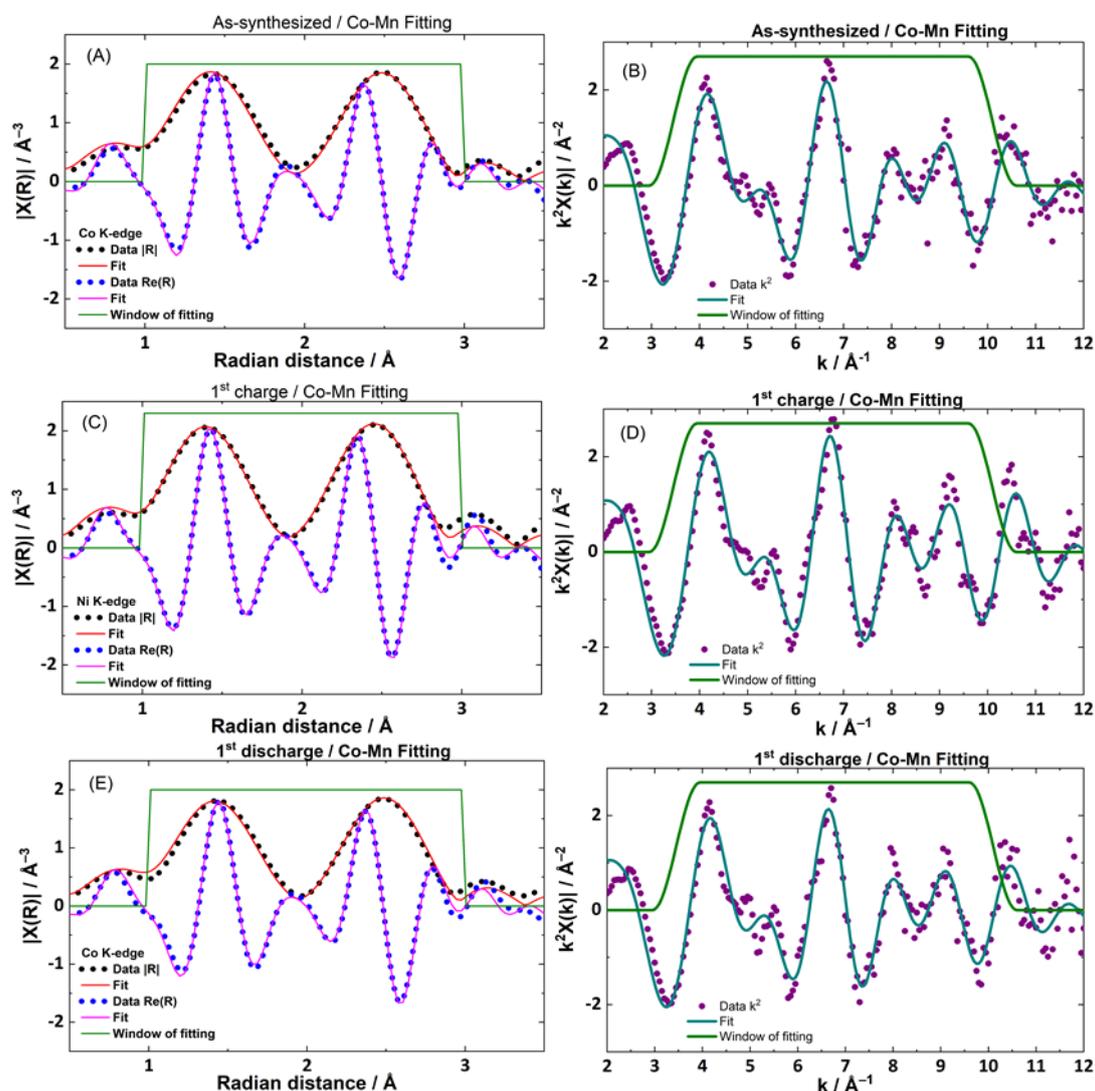


FIGURA 8.7 - Ajustes da borda K EXAFS do Co para o espinélio dopado com Co simulando Co–Mn (A,B) antes da ciclagem (nomeado *as-synthesized*) e para o espinélio em diferentes estados de ciclagem: (C,D) 1<sup>o</sup> carregamento a 4,3 V e (E,F) 1<sup>o</sup> descarregamento a 3,3 V (figura escrita em língua inglesa).

TABELA 8.6 - Resultados dos ajustes da **primeira** esfera de coordenação (Ni–O ou Co–O) da borda K EXAFS do Ni e do Co obtidos, respectivamente, para as amostras de espinélio dopados com Ni e com Co antes e após diferentes pontos da ciclagem à taxa C/10. Para as amostras sintetizadas, dois ajustes da segunda esfera de coordenação foram realizados sendo a distância Ni–Mn ou Ni–Ni para a borda K do Ni e Co–Mn ou Co–Co para Co.  $R_{ref}$  indica a distância esperada da estrutura de referência e  $R_{exp}$  os valores ajustados experimentalmente.

	Segunda esfera modelo	Espalhamento	Número de coordenação	$\sigma^2$ (Å <sup>2</sup> )	R-factor	$R_{ref}$ (Å)	$R_{exp}$ (Å)
<b>Ni-dopado</b>	Sintetizado / Ni–Mn	Ni–O	5.9 ± 0.6	0.002	0.01990	2.09	2.04 ± 0.01
	Sintetizado / Ni–Ni	Ni–O	5.5 ± 0.8	0.002	0.04262	2.09	2.04 ± 0.01
	1 <sup>o</sup> carregam. / Ni–Mn	Ni–O	5.8 ± 0.7	0.003	0.01842	2.09	2.03 ± 0.01
	1 <sup>o</sup> descarreg. / Ni–Mn	Ni–O	6.0 ± 1.0	0.002	0.02003	2.09	2.04 ± 0.01
<b>Co-dopado</b>	As-synthesized / Co–Mn	Co–O	6	0.003 ± 0.002	0.00513	1.96	1.90 ± 0.01
	1 <sup>o</sup> carregam. / Co–Mn	Co–O	6	0.002 ± 0.002	0.00522	1.96	1.89 ± 0.01
	1 <sup>o</sup> descarreg. / Co–Mn	Co–O	6	0.003 ± 0.002	0.00623	1.96	1.91 ± 0.01

## H - MEDIDAS E ANÁLISES DAS BORDAS K E L DO Mn NOS ESPINÉLIOS

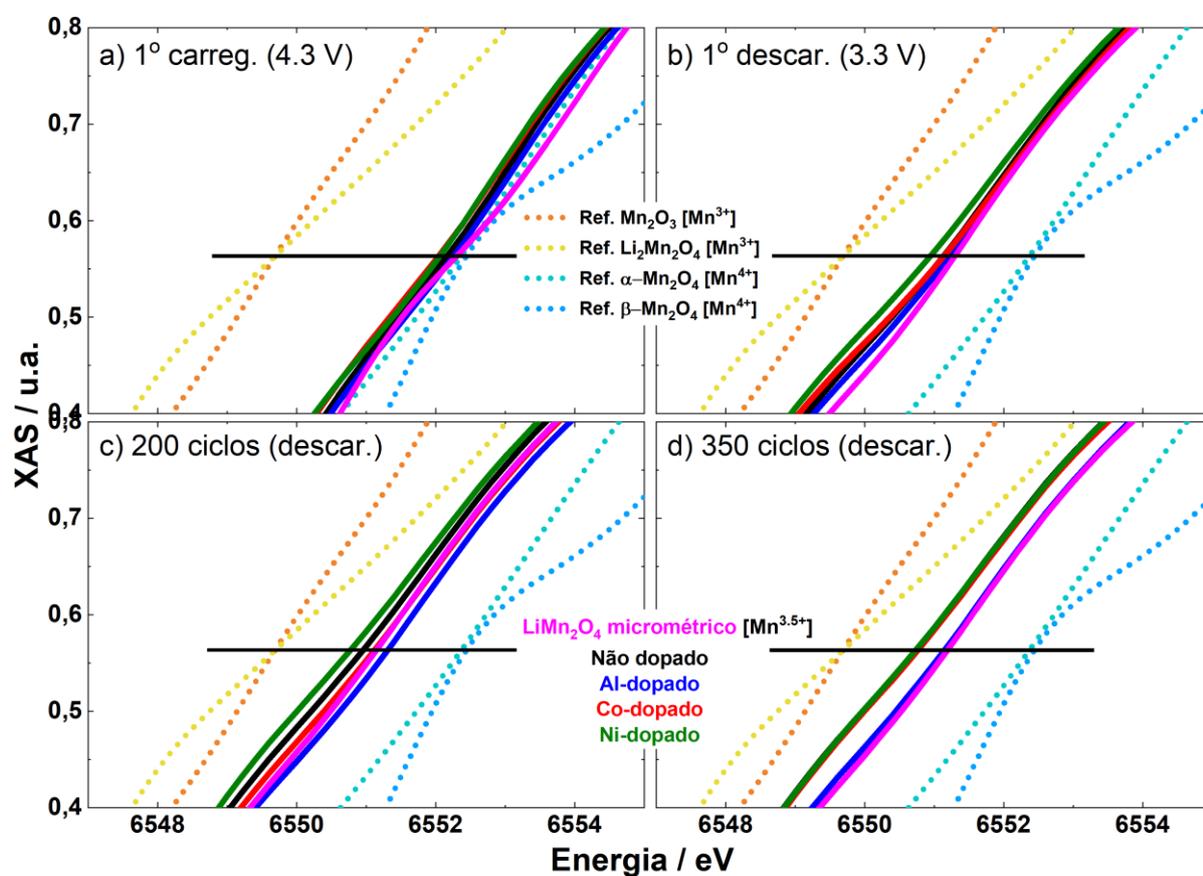


FIGURA 8.8 - Detalhes dos espectros na posição da borda K do Mn registrados na linha de feixe de luz SuperXAS do SLS obtidos para os espinélios não dopado e dopados com Al, Co e Ni, separadamente, e para o espinélio micrométrico em diferentes estados de ciclagem a uma taxa C/10: **(a)** 1<sup>o</sup> carregamento a 4,3 V, **(b)** 1<sup>o</sup> descarregamento a 3,3 V, e após **(c)** 200 e **(d)** 350 ciclos (após descarregamento) + 12 h de OCP (3,5 V). Cada estado de oxidação foi determinado com base na posição a altura  $y = 0,563$  onde as duas referências  $Mn^{3+}$  e  $Mn^{4+}$  se cruzam. Os espectros de borda K do Mn foram comparados diretamente com materiais padrão de referência para o Mn:  $Mn_2O_3 [Mn^{3+}]$ ,  $Li_2Mn_2O_3 [Mn^{3+}]$ ,  $LiMn_2O_4 [Mn^{3.5+}]$ ,  $\alpha\text{-}Mn_2O_4 [Mn^{4+}]$  e  $\beta\text{-}Mn_2O_4 [Mn^{4+}]$ .

TABELA 8.7 - Posição da borda K do Mn e estado de oxidação do Mn de espinélios não dopado, dopado com Al, Co e Ni, separadamente, e espinélio micrométrico antes e após diferentes estados de ciclagem na taxa C/10: 1º carregamento a 4,3 V, 1º descarregamento a 3,3 V e após 200 e 350 ciclos no estado descarregado + 12 h de OCP (3,5 V).

	Espinélio	Posição da borda K do Mn em Y = 0.5632	Estado de oxidação do Mn
Antes da ciclagem	Não dopado	6551.84	3.80 ± 0.05
	Al-dopado	6551.74	3.76 ± 0.05
	Co-dopado	6551.76	3.77 ± 0.05
	Ni-dopado	6551.77	3.78 ± 0.05
1º carregam.	Não dopado	6552.17	3.92 ± 0.05
	Al-dopado	6552.26	3.96 ± 0.05
	Co-dopado	6552.05	3.88 ± 0.05
	Ni-dopado	6552.06	3.89 ± 0.05
	Micrométrico	6552.31	3.98 ± 0.05
1º descarreg.	Não dopado	6551.13	3.54 ± 0.04
	Al-dopado	6551.22	3.57 ± 0.04
	Co-dopado	6551.14	3.54 ± 0.04
	Ni-dopado	6550.94	3.47 ± 0.04
	Micrométrico	6551.30	3.60 ± 0.05
200 ciclos (descarregado)	Não dopado	6550.95	3.47 ± 0.04
	Al-dopado	6551.30	3.60 ± 0.05
	Co-dopado	6551.12	3.53 ± 0.04
	Ni-dopado	6550.77	3.40 ± 0.04
	Micrométrico	6551.15	3.54 ± 0.04
350 ciclos (descarregado)	Não dopado	6550.74	3.39 ± 0.04
	Al-dopado	6551.14	3.54 ± 0.04
	Co-dopado	6550.77	3.40 ± 0.04
	Ni-dopado	6550.73	3.39 ± 0.04
	Micrométrico	6551.19	3.56 ± 0.04

## I - RESULTADOS E DISCUSSÃO DAS MEDIDAS *OPERANDO* XAS PARA ELETRODOS PREPARADOS COM O ESPINÉLIO Al-DOPADO E MICROMÉTRICO

Os espectros de XAS da borda K do Mn extraído do conjunto de dados das medidas *operando* para o primeiro ciclo em janela eletroquímica de 3,3 a 4,3 V para os eletrodos de espinélios  $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$  nanométrico Al-dopado e  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  micrométrico são apresentados na FIGURA 8.9. Para uma mesma fase, o estado de oxidação do Mn pode ser estimado analisando a posição da borda. Para uma fase com Mn mais reduzido, a posição da borda se desloca para energias menores do que para a mesma fase com Mn mais oxidado.

Comparando os espectros antes da ciclagem coletados em OCP e após o primeiro ciclo para espinélio dopado com Al, é notável que o estado de oxidação do Mn é ligeiramente mais reduzido após o primeiro ciclo. Este resultado sugere que é, de certa forma, fácil intercalar íons  $\text{Li}^+$  na estrutura das nanopartículas de espinélio dopadas com Al. Fazendo a mesma comparação com o espinélio micrométrico, após o primeiro ciclo, o estado de oxidação é ligeiramente mais oxidado do que o estado inicial, o que sugere que é comparativamente mais difícil intercalar íons  $\text{Li}^+$  nas micropartículas de  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  micrométrico. Esses resultados corroboram o desempenho eletroquímico (FIGURA 4.15), o espinélio nanométrico Al-dopado apresenta maior eficiência coulômbica do que o  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  micrométrico, sendo 83% e 70%, respectivamente, para o primeiro ciclo.

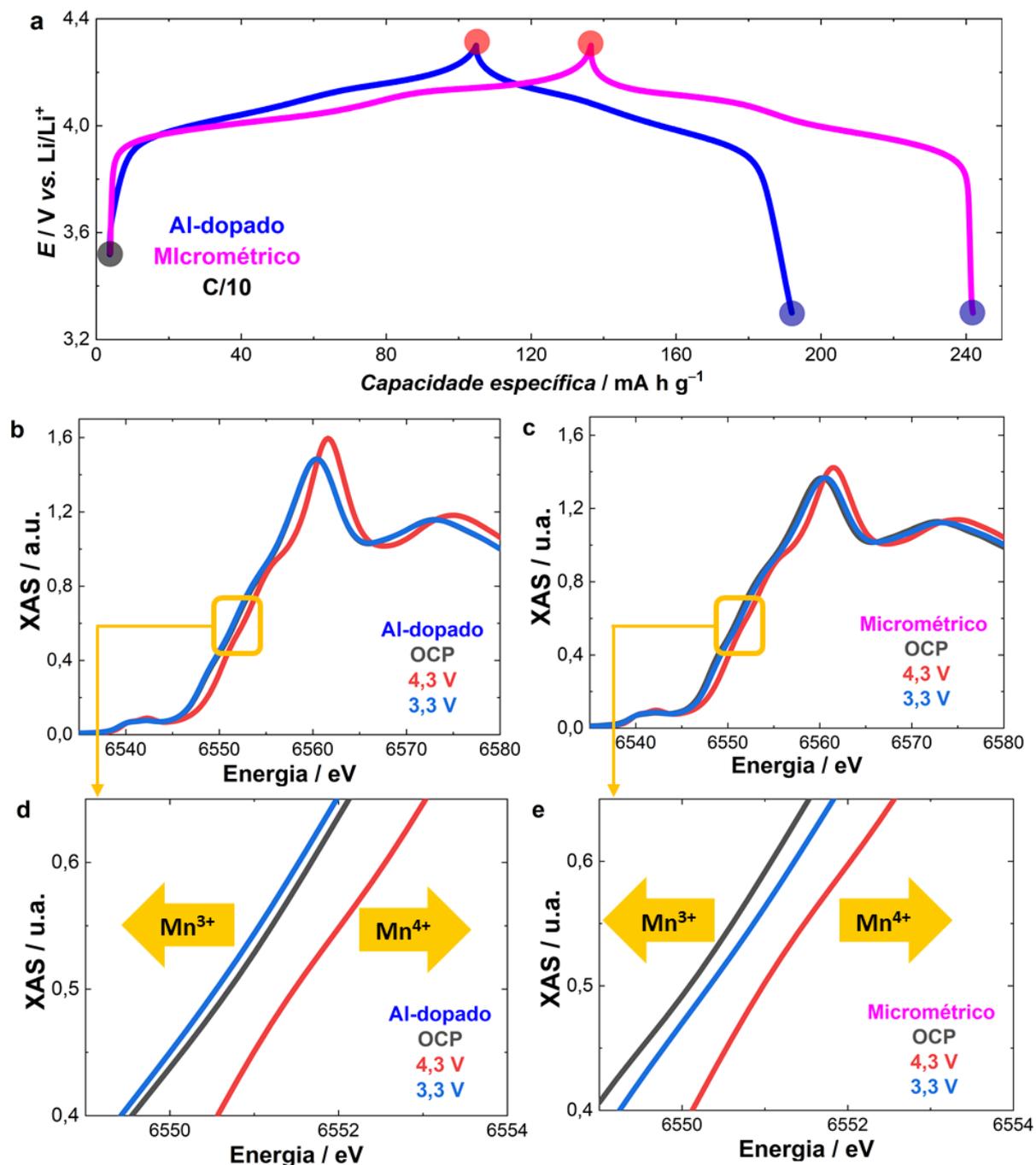


FIGURA 8.9 - Resultados das medidas de *operando* XAS obtidos para eletrodos de espinélio  $Li_{1+x}Mn_{2-x}O_4$  nanométrico Al-dopado e  $LiMn_2O_4$  micrométrico. **(a)** Perfis eletroquímicos do primeiro ciclo obtidos a taxa C/10 com os pontos de coleta dos espectros assinalados por círculos. Espectros da borda K do Mn coletados em diferentes pontos da ciclagem indicados na figura para o eletrodo de espinélio **(b)** Al-dopado e **(c)** micrométrico. **(d,e)** Aproximação na região do início da borda dos espectros obtidos em b e c, as setas indicam como a posição da borda muda de acordo com o estado de oxidação do Mn.

## J - RESULTADOS E DISCUSSÃO DAS MEDIDAS OPERANDO PARA O ESPINÉLIO NANOMÉTRICO Al-DOPADO

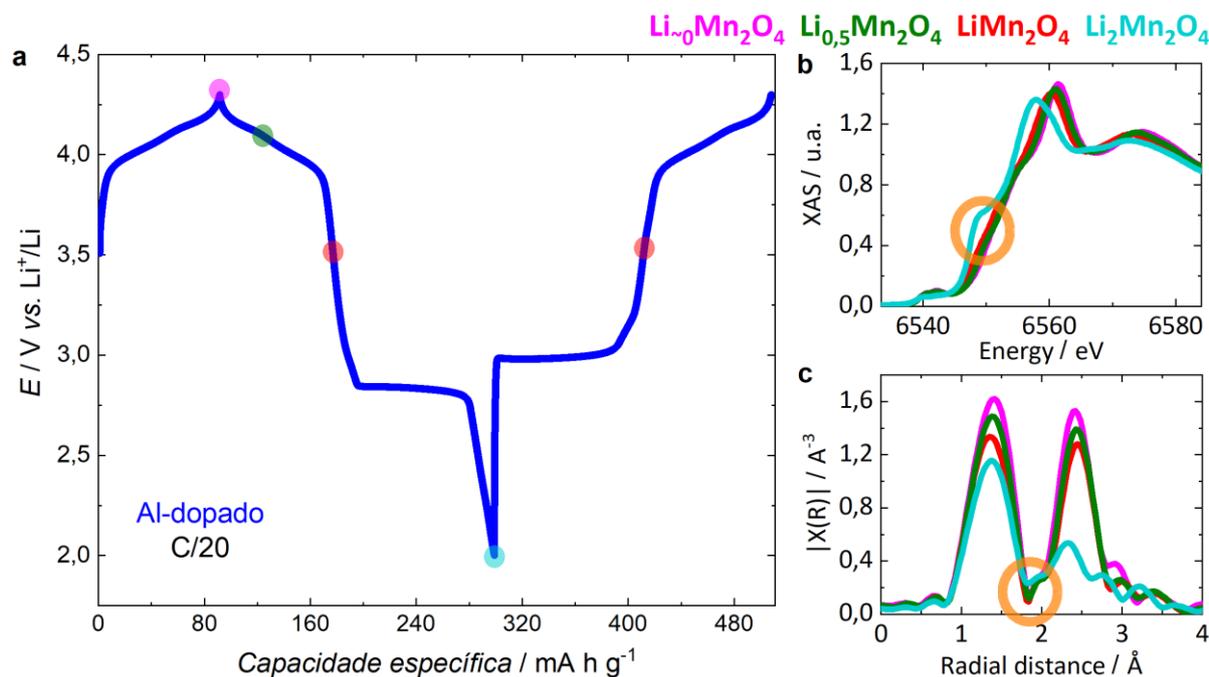


FIGURA 8.10 - Resultados de *operando* XAS obtidos para eletrodo  $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$  nanométrico Al-dopado no (a) primeiro ciclo e segundo carregamento a C/20 entre 2,0 e 4,3 V. Componentes (b) espectrais e suas respectivas (c) transformadas de Fourier obtidos por MCR a partir do conjunto de dados dos espectros. O MCR extrai as assinaturas espectrais das diferentes espécies de Mn [ $\text{Mn}_2\text{O}_4$  (linha rosa),  $\text{Li}_{0,5}\text{Mn}_2\text{O}_4$  (linha verde),  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  (linha vermelha) e  $\text{Li}_2\text{Mn}_2\text{O}_4$  (linha azul clara)] presentes durante a medida de *operando* XAS. Os círculos coloridos apresentados no perfil galvanostático indicam a posição onde a contribuição da espécie de Mn correspondente é a maior. Os círculos laranja em b e c indicam a longa distância de ligação Mn–O associada à distorção de Jahn-Teller.

## H - RESULTADOS E DISCUSSÃO DAS MEDIDAS OPERANDO DRX PARA ELETRODOS PREPARADOS COM ESPINÉLIO MICROMÉTRICO

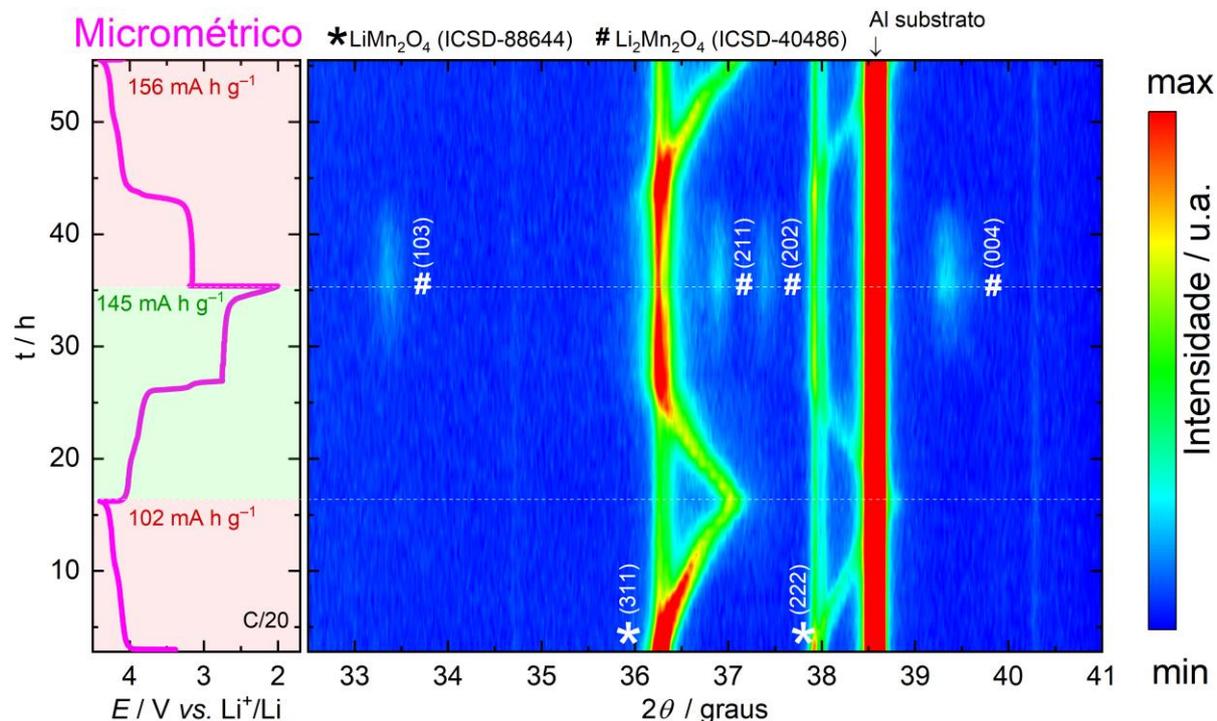


FIGURA 8.11 - Resultados de *operando* DRX antes da correção da intensidade dos padrões de difração do eletrodo de espinélio  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  micrométrico.

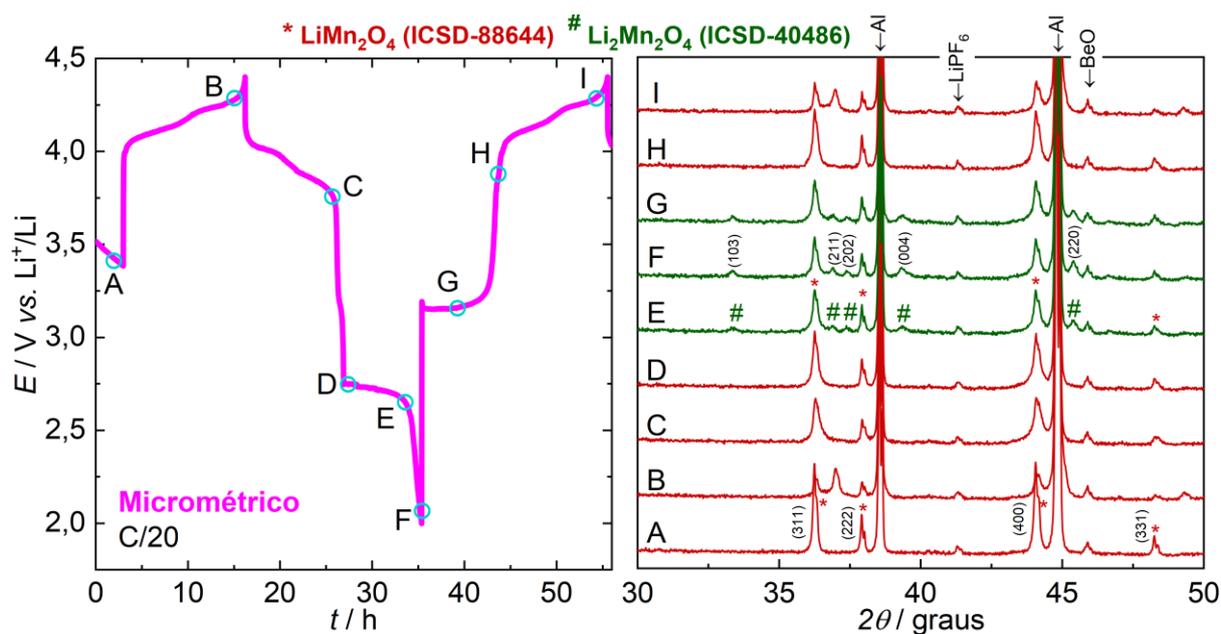


FIGURA 8.12 - Padrões de DRX *operando* coletados em diferentes estados da ciclagem para o eletrodo de espinélio  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  micrométrico.